Sol-Gel법에 의한 ZnO 분말의 CO 센서 특성

CO Sensor Characteristics of ZnO powders by Sol-Gel methods

박보석, 박진성, 노효섭
(Bo-Seok Park, Jin-Seoung Park, Whyo-Sub Noh)

Abstract

ZnO thick films by Sol-Gel processing were investigated electrics, optics and the sensing characteristics of CO gas. Using the znic acetate dihydrate and acetylaceton (AcAc) as a chelating agent, stable ZnO sol was synthesized. ZnO phase was crystallized through the heat-treatment at 70 0℃ for 4hrs and influenced the sensing characteristics of the electrics and CO gas by uniform particle distributions not related particle size. The samples on the alumina substrate by thick films were investigated the properties of electrics and the effect of sensing. The sensitivity was so excellent in the sample of the heat-treatment at 600℃ for 12hrs and good in the heat-treatment for 1hrs generally. Crystallization and volatilization of organic materials according to the change of heating treatment temperature of thick films were analyzed by TG-DTA, XRD and mirostructure of thick films were observed by SEM.

Key words : CO resistance, Sensitivity, Conductivity

1. 서 론

반도성 금속산화물 재료를 이용한 가스센서는 주로 가연성 또는 독성 가스를 조기에 감지하여 신속한 대응을 하기 위한 센서소자로써 그 동안 여러 가지 검출 방법을 이용한 수많은 가스 센서가 연구 개발되었다. 가스 센서용 산화물 반도체 소자로서 ZnO는 wurtzite 형 결정구조를 갖는 n-type반도체로서[1] 그 응용범위가 상당히 넓은 물질로 알려져 있고, 특히 다공성 ZnO는 환원성 가스센서로서의 응용 가능성이 매우 높은 물질이며 일반적으로 CO, 알코올, n-C_4H_{10}, C_3H_6 등 환원성 가스를 검지 하는데 사용된다[2],[3].

산화물 반도체 가스센서는 낮은 감도, 잡가스의 간섭현상, 시간 응답 특성등 문제점들이 지적되면서 감응 특성 향상을 위한 연구가 진행되고 있다[4]. 또한 높은 감도를 얻기 위해 표면반응과 미세구조 제어, 귀금속 촉매제를 첨가하여 가스의 반응을 촉진시켜 감도를 높힌 방법이 있다[5].

그러므로 본 연구에서는 졸-겔법으로 미세구조를 제어함으로써 열처리 온도에 따라 후막의 광학, CO 감지 특성, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

조선대학교 금속·재료공학과
(광주광역시 동구 서석동 375)
Fax : 062-232-2474
E-mail : jsepark@chosun.ac.kr

2. 실험 방법

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$(Junsei,99.0%)를 C_2H_5OH (Merck, 99.5%)에 용해하여 대기중에서 안정한 ZnO 솔을 합성하기 위하여 AcAc(Adrich, 99.0%)의 5㎖와 에탄올(114㎖)을 첨가하여 1시간 동안 60℃로 열을 가열하면서 교반하였다. 140℃에서 2일

동안 건조 시켜 겔 분말을 얻었고, 건조된 겔 분말을 각각 600℃, 700℃, 그리고 800℃에서 1hr, 4hrs, 12hrs, 24hrs 동안 각각 열처리하여 분말을 얻었다.

시편은 스크린 프린팅을 이용하여 알루미나 기판 위에 제조하였고, 열처리하여 얻은 분말은 1-heptanol과 혼합하여 기판에 인쇄한 후 600℃에 10분 동안 하소하였다. 후막 분말은 열처리 온도에 따라 TG-DTA, XRD로 분석하였고, 미세구조의 변화는 SEM으로 관찰하였다. 전도도 측정은 100~600℃구간에서 5℃/min속도로 승온 시키면서 측정하였으며, 기체의 유량은 MFC(Mass Flow Controller-MR500)로 조절하였고, 전기적 분석은 HP34401A Multimeter를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열 분석

ZnO 졸을 이틀동안 건조시켜 얻은 겔 분말의 열 특성을 DTA와 TGA로 나타냈다. DTA 열 분석 결과를 Fig.1에 나타냈다. 320℃ 부근까지는 겔 분말내에 포함되어 있는 수분 및 흡착수의 탈수에 의한 흡열 피크가 나타났으며, 특히 250℃ 부근에서는 과잉 알코올의 증발에 의한 peak로 생각된다.

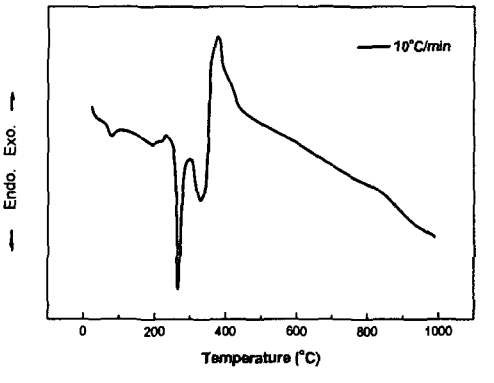


그림 1. 겔 분말의 DTA 곡선.

Fig. 1. DTA curves of gel powders.

350℃ 부근에서는 에톡시기 및 acetylaceton과 같은 잔류 유기물의 연소에 의한 발열 피크가 무게 감소와 함께 나타나면서 ZnO의 결정화가 생성되기 시작했다. 그리고, 400℃이상에서는 ZnO 산화물로 전이되면서 질량변화는 거의 없었다.

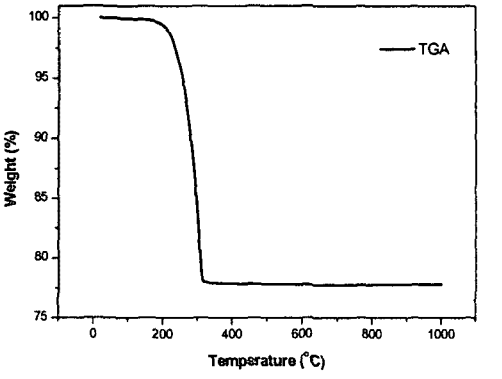


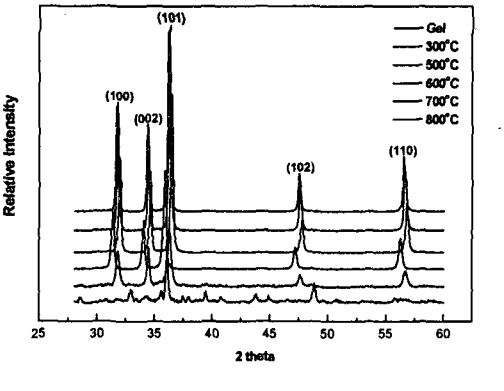
그림. 2. 겔 분말의 TGA 곡선.

Fig. 2. TGA curves of gel powders.

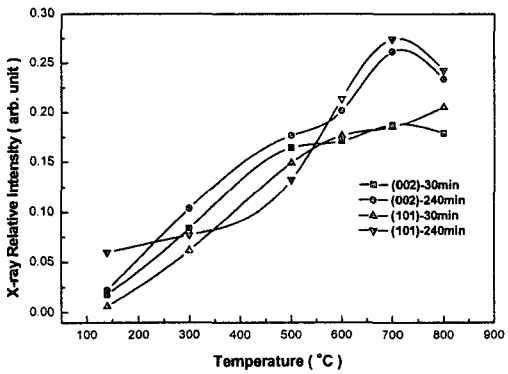
Fig.2의 TGA 분석결과는 상온에서 200℃까지는 물리적 결합된 수분 및 탄화물의 증발에 의한 것이고, 200-300℃는 과잉 알코올의 증발과 잔류 유기물의 연소에 의한 질량감소가 크게 일어났으며, 그 이상의 온도에서는 더 이상의 질량 감소를 보이지 않는 것으로 보아 그 이전의 온도에서 거의 모든 유기물이 제거되었음을 알 수 있다.

3.2 상 분석

이틀동안 140℃에서 건조한 겔 분말을 4시간동안 각각 열처리한 상 변화 과정을 Fig.3에 도시했다. 겔 분말 상태에서도 ZnO의 결정이 생성됨을 알 수 있고, 열처리 온도가 증가함에 따라 결정상 생성이 증가함을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 3. ZnO 분말의 (a) X-ray 변화 곡선과 (b) 30분과 4시간 소성한 X-ray 강도 변화 곡선.

Fig. 3. (a) X-ray variation and (b) intensity of ZnO powders fired for 30min and 4hrs.

또한, 500℃-700℃사이에서는 (002) peak 와 (101) peak는 급격히 증가하면서 ZnO 결정구조를 갖는 경향을 보이고 있으며, 700℃ 이상에서는 오히려 감소했다. 그리고, 30분 소결한 분말은 (002) peak는 700℃에서 감소했으나 (101) peak는 증가함을 알 수 있었다. 이는 oxygen 격자의 결합의 증가 때문인 것으로 생각되며 이러한 결함의 증가로 인하여 전기적 전도도가 높아지는 것으로 판단된다.

3.3 미세구조

Zinc acetate dihydrate를 출발물질로 하여 제조한 분말의 열처리 온도에 따른 분말 특성을 Fig.4에 나타냈다. 140℃에서 2일 동안 건조시킨 겔 분말은 판상 모양으로 형성되었으며, 온도가 증가할수록 그 모양은 기둥모양으로 변해가면서 열역학적으로 안정한 구형모양으로 변하려는 경향이 있었다.

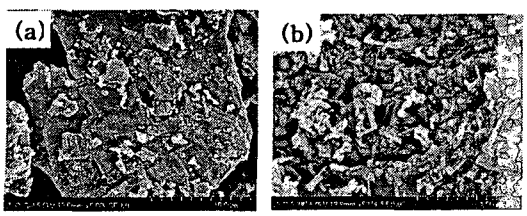


그림 4. (a) Gel 분말과 (b) 300℃ 소성한 SEM사진.

Fig. 4. SEM images of (a) Gel powders and (b) firing at 300℃.

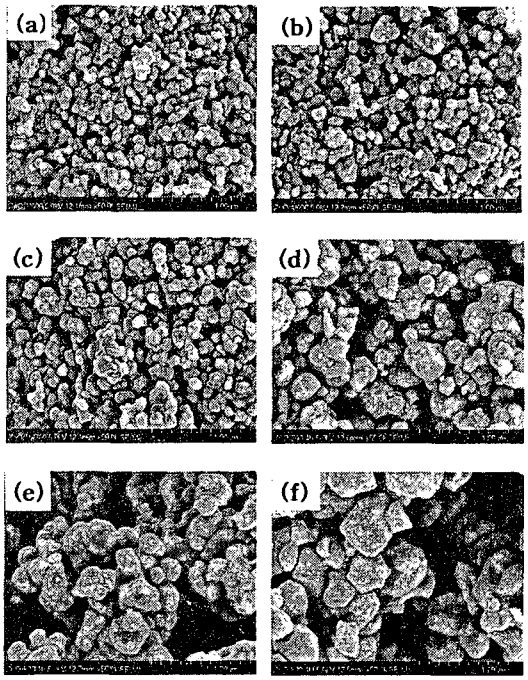


그림 5. Gel powders를 (a) 600℃/1hr, (b) 4hrs, (c) 700℃/1hr, (d) 4hrs, (e) 800℃/1hr, (d) 4hrs 소성한 SEM 사진.

Fig. 5. SEM imagines of Gel powers fired (a) 600℃/1hr, (b) 4hrs, (c) 700℃/1hr, (d) 4hrs, (e) 800℃/1hr and (f) 4hrs, respectively.

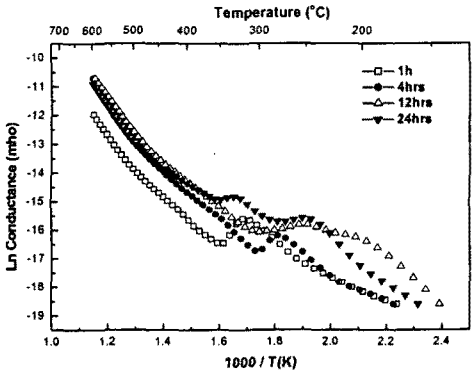
특히, TG-DTA의 열 분석에서 알 수 있듯이 200-300℃부근에서 과잉 알코올과 유기물이 연소되면서 큰 흡열 peak가 나타났다. 그러므로, 판상 모양에서 기둥모양으로 변해감에 따라 이와 같은 현상이 발생하면서 큰 중량감소가 나타난 것으로 생각된다.

각각의 열처리 온도에 따라 SEM을 Fig.5에 나타냈다. 1시간 동안 열처리 한 시편은 입자가 다른 시편들 보다 작고 조대화 됨을 알 수 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 입자 크기가 커지는 걸 알 수 있으며 그의 따른 센싱 효과에 영향을 미쳤다. 700℃, 800℃에서도 같은 현상이 나타났다. 그러나, 입자 크기가 열 처리 시간이 길어질수록 커지기는 하지만, 그 입자들의 사이즈가 균일한 시편들은 CO 가스에 대한 센싱 특징이 좋아졌다. 즉, 입자들의 불 균일한 분포와 크기로 인해 CO 가스

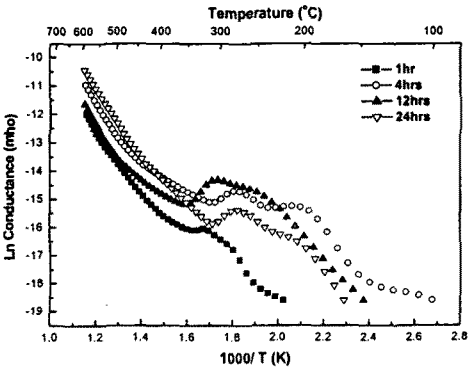
에 대한 반응성과 회복성 및 응답성 즉, 감도에 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

3.4. 전기 전도도

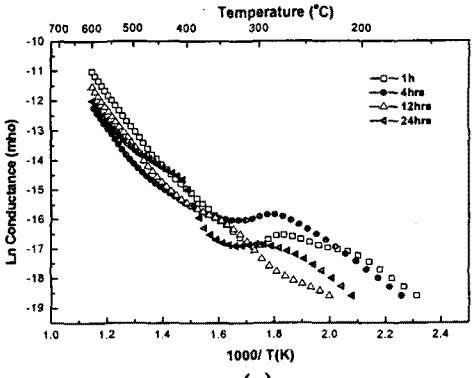
ZnO 겔 분말을 각각 600℃, 700℃, 800℃ 열 처리 한 분말의 전도성의 변화를 Fig.6에 나타냈다. 600℃ 와 700℃에서 각각 열처리 시간을 다르게 한 시편은 각각의 시간에 따라 전기 전도도는 일정하지 않고 무질서하게 나타났다.



(a)



(b)



(c)

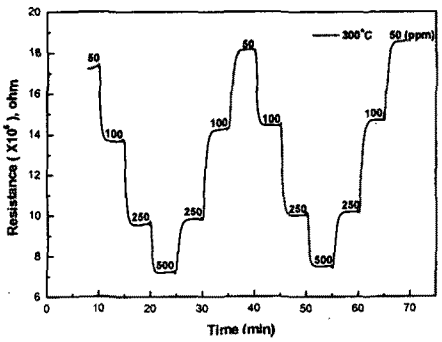
그림 6. 시간에 따른 (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃ 각각 소성한 후막 시편의 전도성변화.

Fig. 6. Conductivity variation of the thick films fired (a) 600℃, (b) 700℃ and (c) 800℃ as time respectively.

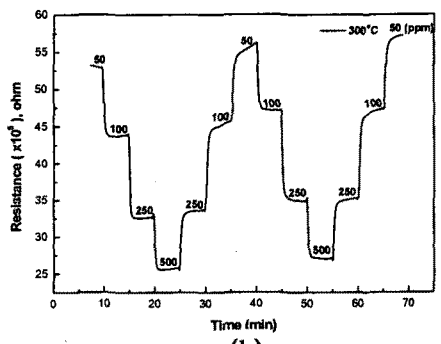
그러나, 800℃에서는 대부분 200-350℃에서의 외인성(extrinsic) 변화가 일어났고 그 이상의 온도에서는 진성(intrinsic) 변화가 나타났다. 이는 상 분석 결과에서 알 수 있듯이 700℃ 이상에서는 oxygen 격자 결함의 증가로 전기 전도도가 다른 열처리 온도들 보다 안정하고 일정한 곡선을 나타낸 것으로 생각된다. 그리고, 700℃까지는 ZnO의 결정화가 계속 진행되기 때문에 Air 분위기에서의 oxygen 전자들의 트랩(trap)여부에 따라 전기 전도도 곡선이 각각 불안정하게 나타났을 거라 생각된다.

3.5. CO 감지 특성

겔 분말을 600℃, 700℃, 800℃로 열처리 한 시편의 CO 농도에 따른 거동을 특정 온도 300℃에서 측정하여 Fig.7에 도시했다.



(a)



(b)

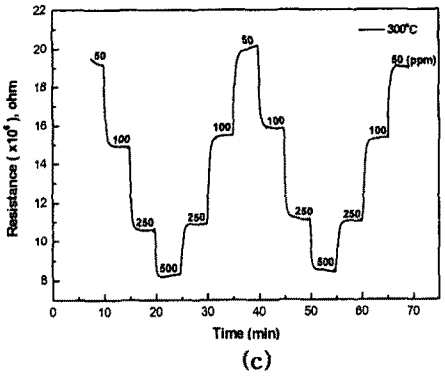


그림 7. 시간과 CO농도에 따라 350℃에서 측정한 저항 변화; (a) 600℃/1hr, (b) 700℃/1hr, (c) 800℃/1hr.

Fig. 7. Resistance variation of the thick film specimens measured at 300oC with time and CO concentration; (a) 600℃/1hr, (b) 700℃/1hr, (c) 800℃/1hr.

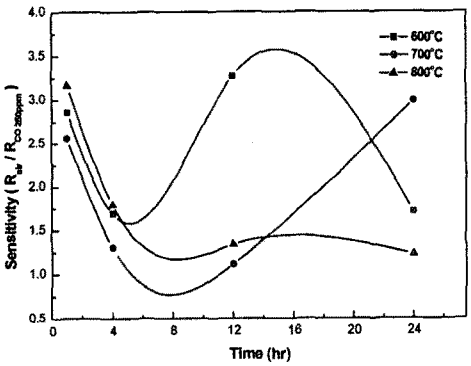


그림 8. 측정온도 300℃에서 열처리 온도와 시간에 따른 감도 변화; CO 농도 : 250 ppm.

Fig. 8. Sensitivity variation as heat-treatment and time ; CO concentration : 250 ppm at 300℃.

600℃/1h 열처리 한 시편은 비 표면적이 다른 시편들보다 크므로 반응성, 회복성 및 응답성이 좋아짐을 알 수 있었고, 800℃/1h 시편은 oxygen 격자 결함의 증가와 일정한 입자 사이즈로 700℃/1h 시편보다 좋은 특성이 나타난 것으로 생각된다.

열 처리 온도와 시간에 따른 감도(sensitivity)를 Fig.8에 나타냈다. 각각의 후막 시편들은 1hr 동안 열 처리 한 시편들이 일반적으로 감도가 높았고, 특히, 600℃/12hrs 열 처리 한 시편이 가장 감도가 좋았다. 입자 사이즈와는 무관하게 각각의 시편은 일정한 입자 크기로 분포되어 있을 때 그 입자의 감도가 좋았고, CO 가스에 대한 센싱 효과도 향상되었다.

4. 결 론

솔-젤법으로 제조한 ZnO 후막의 전기적, 광학적 및 CO 가스에 대한 센싱 특징을 조사하였다. 400℃ 이하에서는 과잉 알코올의 증발과 잔류 유기물의 연소에 의해 질량 감소가 크게 일어났고, 그 이상에서는 질량 변화가 거의 없었다. 800℃에서는 oxygen 격자 결함으로 전기 전도도가 각각의 열 처리 시간에 따라 안정함을 보였으며, 600℃, 700℃에서는 불안정하게 관찰됐다.

후막 시편들은 열 처리 시간의 증가와 열 처리 온도의 향상에 따라 입자 크기가 증가했고, 입자 크기와는 상관없이 일정한 입자 크기를 갖는 후막 시편이 CO 가스에 대한 센싱 효과가 향상됨을 알 수 있었다. 즉, 600℃/12h 열 처리한 시편의 센싱 효과가 가장 향상되었다. 그리고, 각각의 온도에 대해 1시간 동안 열 처리 한 시편들의 감도는 일반적으로 좋았으며, 입자 크기도 균일함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 지원(계약번 M101050 00039-01H0200-12411)으로 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] P. Petrou, R. Singh and D.E. Brodie, "The Use of ZnO in Transparent Type MIS Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 35(12), pp. 930-931, 1979.

[2] S. Satio, M. Miyayama, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Gas Sensing Characteristics of Porous ZnO and Pt/ZnO Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 68[1], pp. 40-43, 1985.

[3] P. Hauptman, Sensors; Principles and Applications, Prentice Hall, Salisbury, UK, pp.115-225, 1991.

[4] W. Gopel, K. D. S., Sens. & Act., B(26-27), 1, 1995.

[5] G. Tournier. Sens. & Act., B(26-27), 24, 1995.