

## 다공질 ZnO의 전기적 특성, 환원성 가스 감응 특성 및 습도의 영향

윤당혁 · 최경만

포항공과대학교 재료금속공학과  
(1995년 7월 28일 접수)

### Electrical Conductivity, Flammable Gas Response and Humidity Effect of Porous ZnO

Dang Hyok Yoon and Gyeong Man Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Science and Tech.  
(Received July 28, 1995)

#### 요 약

고온에서 쉽게 타서 없어지는 corn starch를 5 wt% 첨가하여 다공질 ZnO를 제조한 후, 전기전도도와 환원성 가스 감응 특성 및 이들에 대한 수분의존도를 살펴보았다. 다공질 ZnO는 건조공기에서 승온시 시편에 흡착된 수분의 탈착에 의해 200~350°C 구간에서 전기전도도가 급격히 감소하였으나, 강온시에는 이와 상이한 거동을 보였다. Starch를 첨가한 ZnO의 CO가스 감도는 starch를 첨가하지 않은 ZnO에 비해 대체로 높은 값을 보여주었다. Starch를 첨가한 시편의 경우, 수분을 함유한 분위기에서의 전기전도도는 air 하에서는 증가하였으나, CO 하에서는 감소하여, 수분의 존재는 CO에 대한 감도를 낮춤을 관찰하였다. 건조공기하에서 다공질 ZnO의 CO 200 ppm에 대한 최대감도는 100 정도이었고, 상대습도 23%에서는 15 정도로 나타났다.

#### ABSTRACT

The electrical conductivity, flammable gas response and their humidity effect of porous ZnO, added with 5 wt% corn starch as the fugitive phase, were examined. Porous ZnO showed different conductivity curves during increasing and decreasing temperature, and its electrical conductivity decreased rapidly by desorption of OH<sup>-</sup> between 200°C and 350°C when the temperature increased in dry air. The CO gas sensitivity of starch-added ZnO samples was higher than that of ZnO without starch addition. The sensitivity of porous, starch-added ZnO to 200 ppm CO gas was much less in humid atmosphere than in dry atmosphere since water vapor increased the conductivity of porous ZnO in air, but decreased the conductivity in CO. Maximum sensitivity to 200 ppm CO gas balanced by air was about 100 in dry atmosphere and about 15 in RH 23% atmosphere

*Key words: ZnO, Electrical conductivity, Gas sensitivity, Humidity effect*

#### 1. 서 론

세라믹 반도체 표면이 환원성 가스에 노출되었을 때 가스의 종류와 농도에 따라서 세라믹 반도체의 물성이 변하게 된다. 이러한 물성변화는 저항, 유전율, 반응열에 의한 온도 변화 등이 있으며, 화학흡착된 가스반응도 산화, 비산화반응으로 구분된다. CO, H<sub>2</sub> 등의 환원성 가스는 ZnO, SnO<sub>2</sub> 등의 표면에서 산화되어, 이 결과 전자의 전이가 일어나서 세라믹의 전기전도도가 변하게 된다<sup>1)</sup>.

대부분의 가스센서는 공기분위기에서 사용되어지며,

센서의 표면에는 표면에너지 감소를 위하여 산소가 흡착되어 있는 상태이다<sup>2)</sup>. 흡착된 산소의 이온상태는 온도에 의하여 결정되며, 온도의 증가에 따라서 다음과 같은 이온상태를 거친다고 알려져 있다<sup>3-5)</sup>.



특정 산소 이온이 안정한 온도는 보고결과에 다소간 차이가 있으나, 100°C 이하에서는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>가, 100~300°C 사이에서는 O<sup>-</sup>가, 300°C 이상에서는 O<sup>2-</sup>가 안정하다는 보고가 일반적이다<sup>3)</sup>.

ZnO, SnO<sub>2</sub> 등 n형 세라믹 반도체의 환원성 가스 감지

경우를 예로 들어보면, 세라믹 표면에 흡착된 산소와 다음의 반응을 일으킨다<sup>2)</sup>. 편의상 산소의 이온상태를  $O^-$ 로 두었다.



이 결과 n형 세라믹 반도체의 전자수가 증가하게 되고, 이로 인해 일어난 전기전도도의 증가로 환원성 가스의 유입을 감지하게 되는 것이다. 가스의 종류와 온도에 따른 위 반응상수의 차이 및 화학흡착된 산소의 농도 등이 감응특성에 영향을 줄 수 있다.

비표면적을 크게 하기 위하여 박막 및 후막을 만드는 방법 등<sup>6,7)</sup> 시편의 물리적인 성질을 변화시켜 감응특성을 좋게 하기 위한 여러 가지 방법이 시도되고 있는데, 본 실험에서는 환원성 가스와 ZnO 시편이 접촉할 수 있는 면적을 크게 하기 위하여 다공질 ZnO를 제조하는 방법을 택하였다. 접촉면적이 크다는 것은 시편 표면에 환원성 가스의 산화가 일어날 수 있는 자리가 많다는 것을 의미한다. 이 결과 환원성 가스 유입시 접촉면적이 작은 시편보다는 전기전도도의 변화량이 커서 좋은 가스 감응 특성을 기대할 수 있다. 다공질 ZnO를 제조하는 방법으로는 저온에서 소결하는 방법과 소결시 고온에서 타서 없어지는 물질의 첨가 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 저온 소결과 함께 소결과정중 타서 없어지는 첨가제로서 corn starch를 사용하여 시편을 제조하였다.

환원성 가스 감응 물질로 사용되는 단결정 또는 다결정  $ZnO^{1,10,11)}$ ,  $SnO_2^9)$  및  $\alpha-Fe_2O_3^{10)}$  등은 그 전기적 특성과 가스 감도에 있어서 수분의 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 특히 다공질 시편에는 많은 기공들이 존재하고, 이 기공은 수분의 흡착이 일어나기 쉽기 때문에 단결정이나 박막시편 혹은 밀도가 높은 시편에 비하여 전기전도도의 수분의존도가 높다<sup>1)</sup>. 소결밀도가 50~60%인 다공질성  $SnO_2$ 의 경우, 시편질량의 0.2 wt%가 실온에서 흡착수분에 의한 것이며, 이 수분의 흡탈착에 의한 전기전도도의 변화가 있다는 보고가 있다<sup>8)</sup>. 본 실험에서 사용한 시편도 다공질이므로, 주위의 상대습도에 의해 전기전도도 및 가스 감응 특성이 민감하게 변함을 예측할 수 있다. 본 실험에서는 corn starch 첨가 유무에 따라 두 종류의 다공질 ZnO 시편을 제조하였으며, 건조분위기 및 수분의 존재하에서 전기적 특성 및 환원성 가스 감응 특성을 corn starch가 첨가된 시편을 위주로 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

환원성 가스와 시편의 접촉면적을 크게 하기 위하여 ZnO(Aldrich, 99.9%)에 첨가제로 5 wt%(분말 충전 후 tapping을 하여 측정하면 약 7 vol%)의 corn starch(풍진 화학)를 넣어 24시간 습식 볼밀 후, 직경 10 mm의 원형 die에서 약 150 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 등전형태로 성형하였다. ZnO 소결에 끼치는 corn starch의 영향을 보기 위하여 동일종류의 corn starch가 첨가되지 않은, 순수한 ZnO를 같은 방법으로 성형하였다. 소결온도는 승강온도를 3°C/min으로 하여 600, 700, 800, 900°C에서 각각 3시간동안 공기중에서 소결함으로써 다양한 분포의 밀도를 가지는 시편을 제조하였다. 소결시편의 표면을 연마지(#1200)로 연마한 후, 증류수에서 5시간동안 끓여서 아르키메데스방법으로 밀도를 측정하였다. Ohmic 전극을 형성하기 위하여 In호일(Aldrich, 99.99%)을 사용하였다. In의 녹는점은 156.6°C이므로 Ag plate를 시편의 양면에 대어 전극이 흘러내리는 것을 방지하였다. 시편들의 두께는 5 mm 정도로 액체 In이 시편의 양면 부위에만 분포함을 확인하였으며, 참고로 In의 휘발온도는 2075°C이므로 전극으로써 사용이 가능하였다<sup>3)</sup>.

### 2.2. 측정조건

온도에 따른 전기전도도 및 환원성 가스 감응 특성을 살펴보기 위하여 4개의 시편을 시편홀더에 동시에 장착하여 hinge furnace에 설치하였다. 시편들의 사이에는 알루미늄 블록을 놓아서 4개의 시편들이 서로 절연상태를 유지하도록 하였으며, 블록과 시편 사이에 silver wire가 위치하여 전극과 접촉이 되도록 하였다.

측정조건은 승강온시 3°C/min의 속도로 70°C부터 530°C까지 30~50°C 간격으로 측정온도를 설정하였다. 각 온도 건조공기 분위기에서 시편의 저항이 거의 일정해지는 시간인 90분동안 유지시킨 후 저항을 측정하였으며, 이어서 같은 온도에서 환원성 가스를 30분간 흘려준 후 저항을 측정하여 환원성 가스에 대한 감도를 구하였다. 실험에 사용된 가스는  $N_2$ 와  $O_2$ 가 미리 혼합된 건조공기(KBOC, 99.9%)를 carrier 가스로 사용하였고, 환원성 가스(Union Gas)는 건조공기와 미리 혼합되어 정량분석된 200 ppm의 CO,  $H_2$  및  $C_3H_8$ 이었다. 본 실험에서 환원성 가스에 대한 반응의 정도는 감도(Sensitivity)로 나타내었는데, 감도의 정의는 환원성 가스하에서 측정된 전류의 세기와 건조공기하에서 측정된 전류의 세기의 비( $I_{\text{환원성 가스}}/I_{\text{공기}}$ )로 하였다.

저항의 측정은 High Voltage Source/Measure Unit (Keithley, Model 237)을 사용한 직류 2단자법으로 -25 ~ +25 V 범위에서 5 V 간격으로 인가전압을 2초간 걸

어준 뒤 전류를 측정함으로써 이뤄졌다. 가스분위기는 100 cc/min으로 질량유량계(Mass Flow Controller, UNIT, Model 1500a)를 통하여 유지시켰다. 이러한 일련의 반복적인 측정들은 furnace, 측정기기, 그리고 질량유량계를 자체 고안된 프로그램을 사용하여 자동화하였으므로 정확성을 기할 수 있었다.

또 다공질성 시편의 전기전도도가 수분에 의해 변화되기 쉬운점을 고려하여, 전기전도도 및 환원성 가스 감도를 25°C 대비 상대습도 0, 10, 50, 90%에서 살펴보았다. 상대습도의 조절은 증류수를 넣은 bubbler와 2개의 질량유량계를 사용하여 조절하였으며, 습도가 다공질 ZnO의 전기전도도와 환원성 가스 감도에 영향을 있음을 관찰한 후에는 MgCl<sub>2</sub>를 이용한 포화염에 의한 습도 조절 방법으로써 상대습도를 25°C에서 약 23%로 고정된 후 측정을 계속하였다. 포화염에 의한 습도 조절 방법은 각종 염류의 포화 수용액과 평형에 있는 기체의 상대 습도는 염의 종류와 온도만으로 결정된다는 점을 이용한 것이다. 이 방법은 간이 항습 발생 방법으로 사용되어지고 있다<sup>9)</sup>. 이러한 설정습도는 상업용 습도계(Thunder Scientific, Model HS1CHDT2A)를 이용하여 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ZnO 시편의 입도 및 개기공을

순수한 ZnO와 corn starch 5 wt%를 넣어서 소결한 ZnO 시편들의 XRD 결과, 주어진 소결온도에서 첨가한 corn starch는 소결과정중 타서 없어짐을 관찰할 수 있었다. 편의상 600°C에서 3시간동안 소결한 순수한 ZnO 시편을 600ZnO, 5 wt%의 corn starch를 넣어 600°C에서 3시간동안 소결한 시편은 600ZnOs5 등으로 표기하였다. 첨가한 corn starch는 주사전자현미경으로 살펴 본 결과 지름이 5~15 μm 범위의 대략적인 구형을 하고 있었다.

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 시편들의 주사전자현미경 사진이 나타나 있으며, Fig. 2에는 Fig. 1을 이용하여 linear intercept 방법으로 계산한 입자크기가 나타나있다. 모든 소결온도에서 corn starch의 첨가로 인해 입경이 감소하였으며, 고온으로 갈수록 입경감소효과는 더욱 현저하였다. Fig. 3에는 시편들의 상대밀도가 나타나 있다. Corn starch 5 wt%를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편의 입자크기와 밀도를 비교하여 볼 때, corn starch가 ZnO 시편의 소결을 방해하여 입자크기를 작게 하고 이로 인해 밀도는 작아짐을 알 수 있다. Corn starch의 첨가로

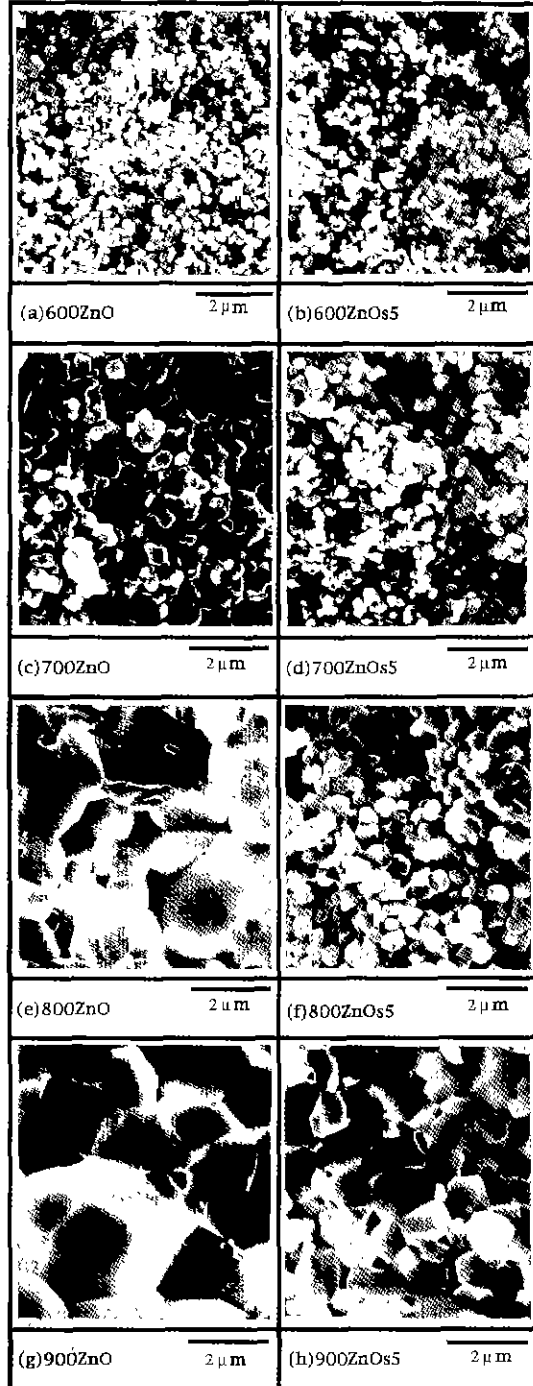


Fig. 1. SEM micrographs of ZnO samples sintered at various temperatures for 3 hours. (a) 600ZnO, (b) 600ZnOs5, (c) 700ZnO, (d) 700ZnOs5, (e) 800ZnO, (f) 800ZnOs5. (g) 900ZnO, (h) 900ZnOs5.

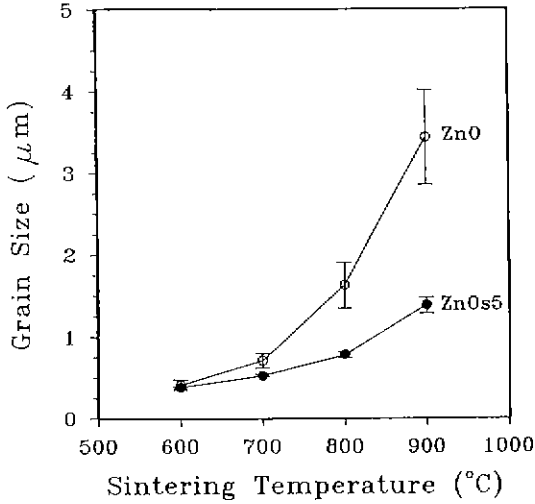


Fig. 2. Grain size of ZnO samples sintered at various temperatures for 3 hours with and without corn starch addition.

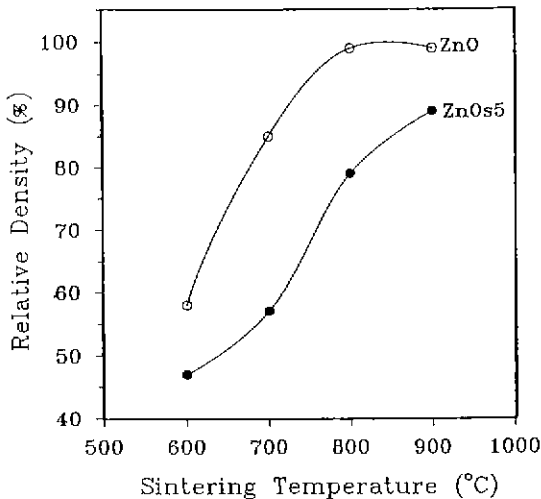


Fig. 3. Relative density of ZnO samples with and without corn starch addition.

600~800°C의 소결에도 불구하고, 입경을 submicron으로 유지할 수 있었다. Starch를 첨가하지 않은 ZnO의 경우, 소결온도가 800°C 이상이 되면 소결이 크게 진행되므로 가스 감응은 없을 것으로 예상된다. 산화물의 환원성 가스 검출은 표면전류의 변화량에서 기인하므로, 개기공율이 크고 입도가 작다는 것은 환원성 가스 유입시, 전기전도도 변화의 폭이 크다는 것을 의미하므로 입자를 작게 함으로써 환원성 가스 감응 특성을 좋게 한다는

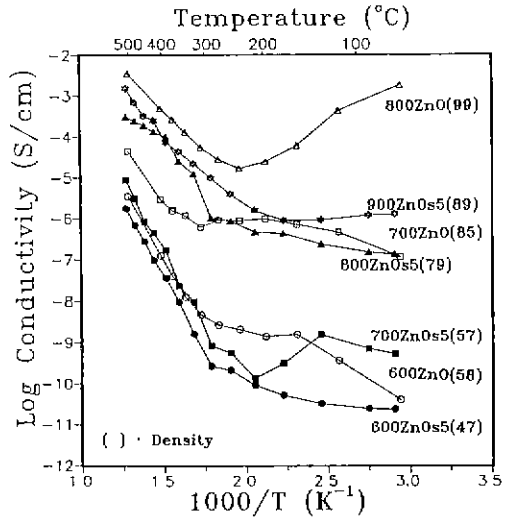


Fig. 4. Electrical conductivity of various ZnO specimens measured during temperature decrease in dry air.

것을 의미한다. 동일온도에서 소결시 입자크기 및 개기공율을 고려할 때, 소결조제로써 corn starch를 넣는 것은 효과적이라고 볼 수 있겠다. 또 동일한 밀도 및 개기공율을 가지는 시편을 만들고자 할 때 corn starch를 넣음으로써 소결온도는 높아지게 되는데, 이로 인해 corn starch를 첨가한 시편이, 첨가하지 않은 시편에 비해 기계적 강도 및 열역학적으로 안정한 상태에 있다는 것을 예측할 수 있다. 그리고 시편이 높은 온도를 거침으로써 센서소자가 200~400°C에서 사용시, 추가 소결로 인한 경시변화현상을 줄일 수 있을 것으로 예측된다.

### 3.2. 건조공기하에서의 전기적 특성 및 환원성 가스 감응 특성

Fig. 4에 건조공기하에서 강온시 측정된 여러 ZnO 시편들의 온도에 따른 전기 전도 변화 곡선이 나타나 있다. 전체적인 전기 전도 변화 양상은 corn starch 첨가 여부에 관계없이 소결온도가 높을수록 즉, 상대밀도가 클수록 전기전도도의 증가현상을 보여준다. 같은 소결온도에서는 corn starch의 첨가로 전기전도도는 감소하는데, 고온소결일수록 그 감소효과는 컸으며 낮은 측정온도에서 더 큰 값의 변화를 보여주고 있다. 강온시 전기 전도 변화 거동은 특정한 형태를 취하지 않고 여러 가지 방법으로 감소됨을 보여주고 있다. 다음에서 설명되겠지만, 이는 다공질 ZnO의 전기전도에 몇가지 요인들이 복합적으로 영향을 미친 결과로 생각된다.

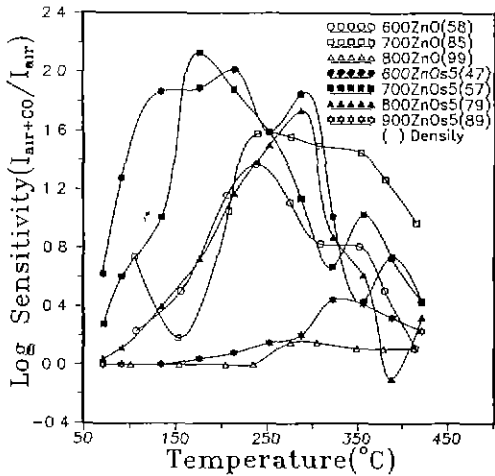


Fig. 5. Sensitivity in log scale of various ZnO specimens to 200 ppm CO gas obtained during temperature decrease in dry atmosphere.

Fig. 5에는 건조분위하에서 강온시 측정된 ZnO 시편들의 CO 200 ppm에 대한 감도가 나타나 있다. Curves들이 복잡하게 얽혀 있으나 그 주요 특징은 다음과 같다. 즉 온도에 따른 감도 곡선이 단순하게 증가하지 않으며, 저온측정으로 말미암아 data의 상당한 실험편차가 보이고 있다. 또 측정 시편들중 상대밀도가 85% 이하가 되는 시편들은 대체로 150~300°C 구간에서 최대 감도 25에서 약 100까지를 보여주고 있다. 상대밀도가 90%를 전후한 시편들은 300~400°C 구간에서 최대 감도 2.5 이하의 낮은 감도를 보여주고 있다. 다공질 ZnO 시편들의 CO 200 ppm에 대한 감도 거동은 corn starch가 첨가됨으로써 600ZnOs5와 700ZnOs5 시편들의 최대 감도가 100 정도로 나타나, corn starch를 첨가하지 않은 600ZnO, 700ZnO에 비해 훨씬 크게 나타났다. 이는 직경 5~15 μm의 corn starch가 소결중 타서 없어지면서 만든 큰 기공들로 인하여 일정 시간내에 CO 가스가 보다 많은 ZnO 표면적에 도달하여 산화반응을 일으킨 결과로 생각된다. 여기에 나타나 있지는 않지만 저배율(X2,000) 주사전자현미경 사진을 보면 많은 수의 지름 5~15 μm 정도의 큰 원반모양의 기공들이 corn starch를 첨가한 시편들의 경우에 존재하는 것을 볼 수 있었다. 300°C에서 800ZnOs5의 CO 200 ppm에 대한 감도는 70으로 나타났는데, 감도의 시간에 따른 변화를 살펴보면 감도 35(=50%)는 약 5분후에, 63(=90%)은 약 12분후에 도달하였으며, 다른 시편들 역시 이와 비슷한 추세를 보였다.

건조공기하에서 600ZnOs5와 900ZnOs5의 승강온시

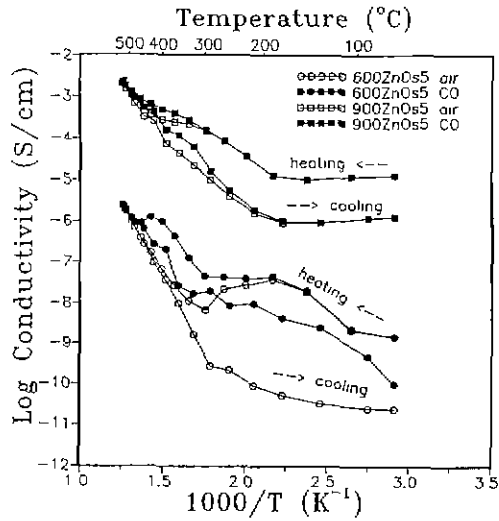


Fig. 6. Electrical conductivity of 600ZnOs5 and 900ZnOs5 as a function of reciprocal temperature. Gas atmospheres are dry air and 200 ppm CO balanced by dry air.

전기전도도 변화 곡선이 Fig. 6에 나타나 있다. 이러한 전기전도도의 거동은 ZnO<sup>12)</sup>와 다공질 SnO<sub>2</sub><sup>13)</sup> 등에서 보고되었으며, 이러한 전기 전도 변화 현상을 보여주는 요인들로는 온도에 따른 산소의 흡탈착, 산소의 이온가 변화, 그리고 수분의 흡탈착등을 꼽고 있다. Chandra 등<sup>13)</sup>은 온도의 증가에 따른 산소이온의 탈착으로 인한 전기전도도의 증가, 흡착된 산소이온과 Zn<sub>2</sub>의 반응에 의한 전기전도도의 감소, 그리고 고온 bulk에 의한 전기전도도의 증가로써 ZnO의 온도에 따른 전기 전도 현상을 설명하고 있다.

McAleer 등은 대기중에서 수분을 흡착하고 있는 다공질 SnO<sub>2</sub>의 전기 전도 거동을, 승온시 처음에는 흡착된 산소이온인 O<sub>2</sub><sup>-</sup>의 부분적인 탈착으로 인한 전기전도도의 증가, 다음은 흡착된 OH<sup>-</sup>기의 탈착으로 인한 전기전도도의 감소, 다시 O<sub>2</sub><sup>-</sup>의 탈착에 의한 전기전도도 증가를 보여주며, 그리고 강온시의 고온에서는 산소이온의 이온가가 O<sup>2-</sup>에서 O<sup>-</sup>로의 변화에 의한 기울기의 변화, 그리고 저온에서는 산소이온의 흡착으로 인한 전기전도도의 감소로써 설명하고 있다.

Fig. 6의 47%의 상대밀도를 갖는 600ZnOs5의 건조공기하에서 전기전도도의 변화를 살펴보면, 초기 승온시는 200~350°C 부근에서 산소 및 수분의 탈착에 의한 전기전도도의 증감이 나타나지만, 강온시는 이러한 큰 폭의 전기전도도의 변화가 나타나지 않는다. 따라서 건조공

기하에서 승온시 전기전도도의 변화는 시편이 대기에 노출되어 보관됨에 따라 미리 흡착된 수분에 의해 크게 영향을 받으며, 강온시는 주로 ZnO 표면에 흡착된 산소이온에 의해 영향을 받는다고 볼 수 있다. 반면 상대 습도가 89%로 높은 900ZnOs5의 경우는 입자가 크고, 비표면적이 작아서 표면 흡착 수분의 영향이 크지 않으리라는 생각을 할 수 있다. 따라서 600ZnOs5와 같은 다공질 시편과는 다르게, 승온시 200~350°C 구간에서 수분에 의한 전기전도도의 급격한 증감현상이 나타나지 않으며, 단지 승온시의 전기전도도가 강온시의 경우보다 약간 크게 나타나고 있다. 이러한 현상의 원인으로서는 승강온시 ZnO 표면에서의 산소이온의 비정상적(non-steady state)인 반응을 생각할 수 있겠다.

즉 다공질 ZnO의 전기전도도는 온도에 따른 수분 및 산소이온의 흡탈착과 산소이온의 이온가 변화등에 의해 영향을 받는다고 볼 수 있다. Fig. 6에서도 상대습도가 89%인 900ZnOs5의 CO 200 ppm에 대한 최대감도는 2.5 이하로 낮은 반면, 상대습도가 47%인 600ZnOs5의 최대감도는 100 이상이 나타남을 알 수 있다. 또 승온시와 강온시의 감도의 변화가 일치하지 않는다는 것을 알 수 있다. 습도가 높은 900ZnOs5는 단결정 ZnO<sup>10,11</sup>에서처럼 승강온시 400°C 부근에서 최대감도를 보여준다. 이에 반해 습도가 낮은 600ZnOs5는 승온시는 400°C 부근에서 최대감도를, 강온시는 이보다 낮은 온도인 200~250°C 부근에서 최대감도를 보여주며, 강온시의 최대감도가 승온시의 최대감도값보다 크게 나타나고 있다. 이에 대한 원인으로서는 승강온시 시편에 흡착해 있는 수분의 영향 및 산소이온의 비정상적(non-steady state)인 흡탈착을 생각할 수 있겠다.

이상에서 살펴본 두 시편간의 가장 큰 물리적인 특성은 입도의 차이이다. 즉 환원성 가스 유입시 산화물 표면 전류의 변화량이 감도에 중요한 역할을 하며, 입자의 크기에 따라 전기전도도 변화 저동도 달라짐을 알 수 있다.

### 3.3. 수분하에서의 전기적 특성 및 환원성 가스 감응 특성

대기중에서 수분을 흡착하고 있는 다공질 ZnO의 승강온시 전기전도도 변화에 흡착수분이 중요한 역할을 한다고 앞에서 결론을 내렸다. 여기서는 carrier gas 및 환원성 가스의 상대습도를 0, 10, 50, 90%로 변화시켜 가면서 상대습도 변화에 따른 전기전도도 및 감도의 변화를 살펴본 후, 상대습도를 23%로 고정하여 측정한다. 다공질 ZnO의 전기전도도 변화 및 환원성 가스 감도를

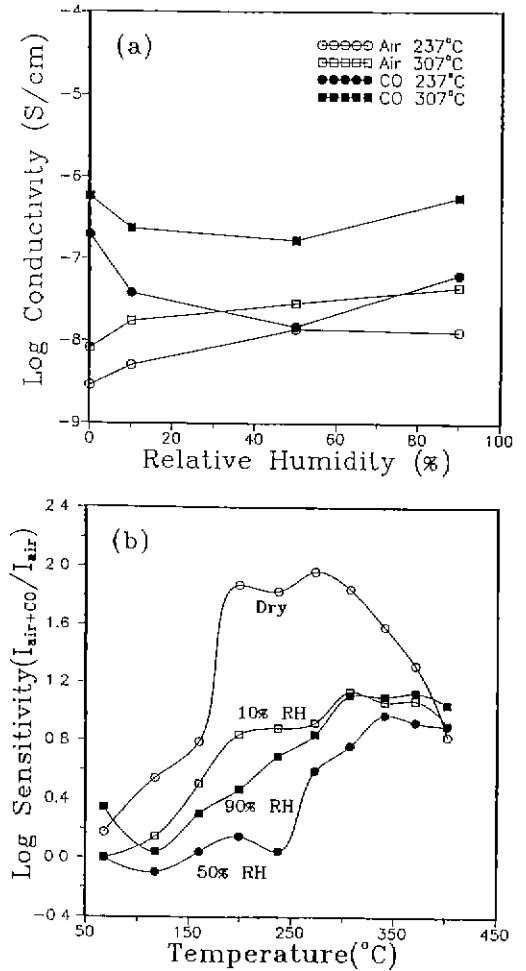


Fig. 7. (a) Electrical conductivity and (b)sensitivity in log scale of the 600ZnOs5 sample measured in dry air and CO 200 ppm balanced by dry air atmospheres as a function of humidity. Electrical conductivity was measured while the temperature was decreased from 500°C.

살펴보도록 하겠다.

Fig. 7(a)는 600ZnOs5 시편을 500°C로 승온후 강온시 키면서 237°C와 307°C에서 실은 상대습도를 0, 10, 50, 90%로 변화시켜가면서 air와 CO 200 ppm 분위기에서 측정된 전기전도도 변화 그래프이다. Fig. 7(a)의 air 분위기에서의 상대습도에 따른 전기전도도의 변화를 살펴보면, 상대습도가 10%만 되어도 건조공기 분위기보다 전기전도도가 증가한다. 즉 수분에 의해 다공질성 ZnO의 전기전도도가 변화함을 알 수 있다. 하지만 상대습도가 10% 이상이 되면, 온도에 따라 다소간의 차이는 있지만,

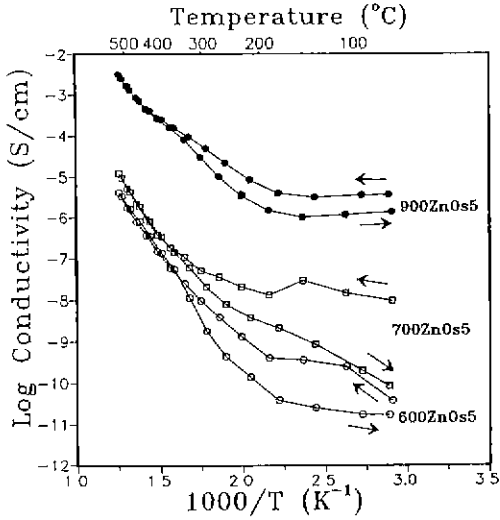


Fig. 8. Electrical conductivity of 600, 700 and 900ZnOs5 as a function of reciprocal temperature in humid air atmosphere. RH=23%.

전기전도도의 증가량은 크지 않다. 여기서 특이한 점은 상대습도가 50%까지는 수분이 CO 분위기하에서의 전기전도도를 감소시킨다는 점이다. 이는 흡착된 수분이 산소나 CO의 반응 site를 줄여서 CO<sub>2</sub>로의 전이를 방해함으로써, n형 반도체인 ZnO의 전기전도도 증가를 억제한다고 볼 수 있다. 하지만 CO 분위기에서의 상대습도가 90%가 되면 상대습도 50%에서의 전기전도도보다 높게 나타나고 있다. Fig. 7(b)는 상대습도를 변화시켜가면서 온도에 따른 CO 200 ppm의 감도변화를 나타내었다. 건조공기에서의 최대감도는 100 근방의 값을 갖지만, 거의 대부분의 온도에서 상대습도 50%까지는 상대습도가 증가할수록 감소하는 경향을 보여준다. 즉 수분에 의한 공기분위기에서의 전기전도도 증가와 CO 분위기에서의 전기전도도 감소의 영향으로, 수분존재시의 감도가 건조공기시의 감도보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 상대습도 90%에서는 상대습도 50%의 경우보다 CO 200 ppm에 대한 감도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 습도에 따른 감도변화의 영향은 약 200~300°C에서 더욱 크게 나타났다.

수분존재하의 전기전도도 및 CO가스 감도를 살펴본 후, 실험에서의 수분의 양을 25°C에서 23%로 고정하여 실험을 계속하였다. Fig. 8은 600, 700, 900ZnOs5의 상대습도 23% air에서의 전기전도도 거동을 나타내었다. Fig. 6의 600ZnOs5의 건조공기하에서의 전기전도도와 비교하여 볼 때, 상대습도 23%에서의 600, 700ZnOs5 시편들은 승온시 200~350°C 사이에 수분의 증발로 인한

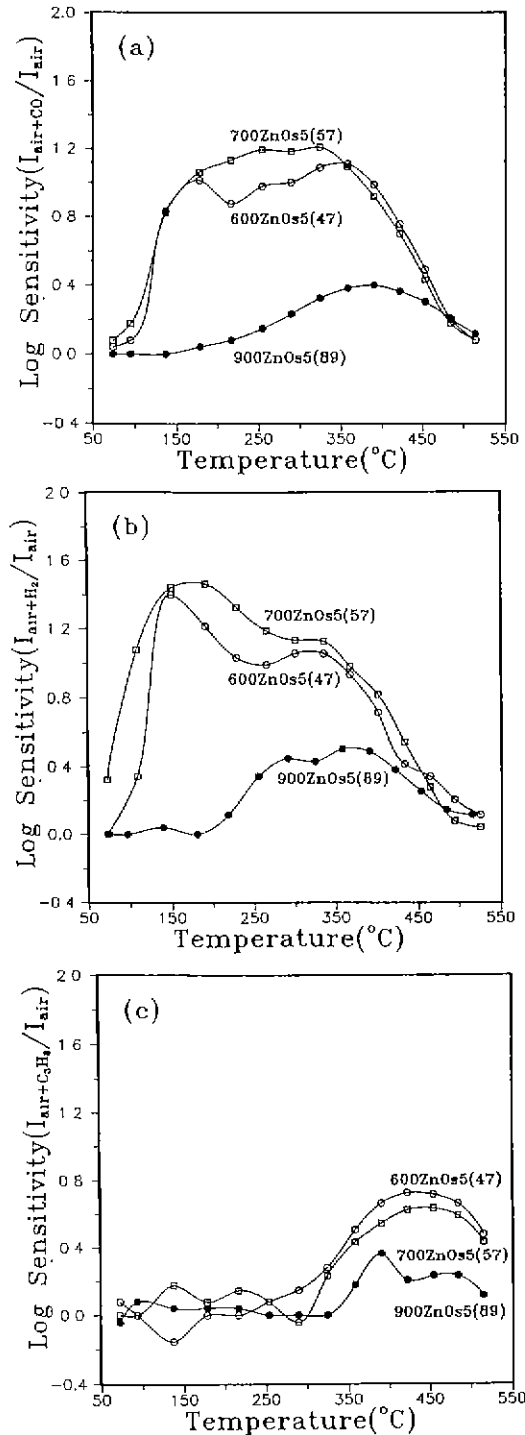


Fig. 9. Sensitivity in log scale of 600, 700 and 900ZnOs5 specimens to 200 ppm (a) CO, (b) H<sub>2</sub> and (c) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas while the temperature was decreased. Relative humidity was fixed at 23%.

전기전도도의 급격한 감소는 볼 수 없다. 즉 승강온시의 전기전도도 차이는 건조공기 분위기에 비해 줄어들음을 알 수 있다. 하지만 저온에서의 승강온시 전기전도도의 차이는 여전히 나타나는 것으로 보아서, 저온에서의 전기전도도는 수분의 영향외에 승강온에 따른 산소이온의 비가역적인 흡탈착 반응이 영향을 줌을 알 수 있다.

Fig. 9에는 600, 700, 900ZnOs5의 (a) CO, (b) H<sub>2</sub> 및 (c) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 200 ppm의 상대습도 23%에서의 강온시 감도가 나타나 있다. 상대습도 23%에서의 감도는 승강온시의 감도가 거의 일치하여 강온시의 값만 나타내었다. 이는 건조공기에서의 600ZnOs5의 강온시의 감도가 승온시보다 크게 나타나는 것과 비교된다. CO 200 ppm에 대한 감응을 보면(Fig. 9(a)) 600, 700ZnOs5와 같은 다공질 시편에서는 150~400°C 부근에서의 감도가 10 내외로 온도에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있다. 하지만 같은 종류의 다공질 시편의 건조공기하에서의 CO 200 ppm에 대한 감도가 100 내외인 것을 고려하면, 유입된 수분에 의해 감도의 큰 감소가 있음을 알 수 있다. 시편에 따라서는 상대습도 23%에서의 600, 700ZnOs5의 CO 200 ppm 감도가 150~400°C까지 고른 감도 분포를 나타내지 못하고 단결정 ZnO<sup>10,11</sup>와 같이 400°C 부근에서만 최대감도를 보여주는 경우도 있었다. 이러한 감도의 거동에 대해서는 설명이 어렵다.

Fig. 9(b)는 H<sub>2</sub> 200 ppm에 대한 감도를 나타낸 것이다. CO의 경우와 마찬가지로 다공질성 시편의 감도가 소결 밀도가 높은 시편에 비해서 크게 나타나고 있다. 전체적인 감도의 크기는 CO 200 ppm의 경우보다 약간 크게 나타나고 있어, ZnO 표면의 H<sub>2</sub>에 대한 반응성이 CO보다 좋음을 알 수 있다. 다공질성 시편의 H<sub>2</sub>에 대한 최대감도를 보여주는 온도가 150°C 정도로 낮게 나타나고 있다는 점도 주목할 필요가 있다.

Fig. 9(c)는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 200 ppm에 대한 감도를 보여주고 있는데, 전체적인 감도의 크기는 CO나 H<sub>2</sub>에 비해서 낮게 나타나고 있다. 또한 최대감도를 보여주는 온도도 400~500°C로 높게 나타나고 있다.

#### 4. 결 론

1. 소결시 첨가한 5 wt%의 corn starch는 ZnO의 소결을 방해하여, 입경 및 상대밀도를 감소시켰으며, 이러한 현상은 환원성 가스에 대한 감도를 크게 하였다.

2. Corn starch를 첨가하여 제조한 다공질 ZnO는 corn starch를 첨가하지 않은 ZnO의 미세구조에 비하여 내

부에 환원성 가스가 쉽게 접근할 수 있는 큰 기공들이 존재하였다. 이런 이유로 건조분위기하에서 corn starch를 첨가하여 제조한 다공질 ZnO의 CO 200 ppm에 대한 최대감도는 100 정도로, corn starch를 첨가하지 않은 시편에 비해 대체로 높은 감도를 나타내었다.

3. 상대습도 50%까지 corn starch를 첨가한 다공질 ZnO의 수분 존재시 CO 200 ppm에 대한 감도는 전기전도도가 air 분위기에서는 증가하고, CO 분위기에서는 감소하여 점차 감소하였다. 그러나 90% 상대습도시는 50%에 비해 감도가 다시 약간 증가하였다.

4. Corn starch를 첨가하여 제조한 다공질 ZnO의 상대습도 23%에서의 환원성 가스 200 ppm에 대한 감응 특성은 CO나 H<sub>2</sub>에 대한 선택성은 거의 없으며, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>에 대한 감도는 CO나 H<sub>2</sub>에 비해 매우 낮게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌음.

#### REFERENCES

1. S. R. Morrison, "Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, **2**, 321-341 (1982).
2. A.M. Azad, S.A. Akbar, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld and K.S. Goto, "Solid State Gas Sensors: A Review," *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3690-3704 (1992).
3. M. Takata, D. Tsubone and H. Yanagida, "Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on Degree of Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 4-8 (1975).
4. D. Kohl, "Surface Process in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub> Based Devices," *Sensors and Actuators*, **18**, 71-113 (1989).
5. C.B. Alcock, "Solid State Sensors and Process Control," *Solid State Ionics*, **53-56**, 3-17 (1992).
6. S. Pizzani, N. Butta, D.Narducci and M. Palladino, "Thick Film ZnO Resistive Gas Sensors," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1945-1948 (1989).
7. K.H. Song and S.J. Park, "Factors Determining the Carbon Monoxide Sensing Properties of Tin Oxide Thick Films Calcined at Different Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2935-2939 (1994).
8. J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris and D.E. Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors," *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **83**, 1323-1346 (1987).
9. S.H. Baek, "Sensor Handbook," pp. 458-464, SaeWha, Korea, 1990.



10. A. Jones, T.A. Jones, B. Mann and J.G. Firth, "The Effect of the Physical Form of the Oxide on the Conductivity Changes Produced by CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub>O on ZnO," *Sensors and Actuators*, **5**, 75-88 (1984).
11. B. Bott, T.A. Jones and B. Mann, "The Detection and Measurement of CO Using ZnO Single Crystals," *Sensors and Actuators*, **5**, 65-73 (1984).
12. P. Chandra, U.B. Tare and A.P.B. Sinha, "Effect of Oxygen Chemisorption on the Electrical Conductivity of Zinc Oxide Single Crystal," *Indian J. Pure Appl Phys.*, **5**, 313-317 (1967).
13. C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, "The Influence of Water Vapour on Carbon Monoxide Sensitivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microporous Ceramic Sensors," *Sensors and Actuators B*, **18-19**, 437-442 (1994).