

ZnO 산화물의 열적 전기적 특성

박보석 · 홍광준 · 신동찬 · 이우선 · 김호기* · 박진성†

조선대학교 신소재공학과

*한국과학기술원 재료공학과

(2003년 4월 2일 접수; 2003년 4월 30일 승인)

Thermal and Electrical Properties of ZnO Oxides

Bo-Seok Park, Kwang-Joon Hong, Dong-Chan Shin, Woo-Sun Lee, Ho-Gi Kim,* and Jin-Seoung Park†

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*Department of Materials Engineering, KAIST, DaeJeon 305-701, Korea

(Received April 2, 2003; Accepted April 30, 2003)

초 록

ZnO 미세 분말을 sol-gel법으로 제조하였다. Gel 분말의 형상은 하소 열 처리 온도에 따라 판상, 침상, 그리고 구형으로 변화하였고, 700°C 이하 하소 온도에서는 온도에 따른 입자 성장 속도가 낮았지만, 700°C 이상의 온도부터 급격한 입자 성장 속도를 나타내었다. 입자 사이즈가 커질수록 결정화 정도는 더 커졌고, gel 분말의 유기 화합물들은 300°C 이하 온도에서 휘발되었다. 열 처리 온도에 따른 ZnO 분말은 S자형(sigmoidal shape)의 전기전도성 거동을 보였고, gel 분말의 열 처리 온도가 감소할수록 일정한 전도성이 일정한 온도 구간이 좁게(narrow) 나타났다. 최적의 CO 기체 센싱 특성은 500°C의 하소 열처리한 시편에서 나타났고, 열처리 온도가 올라갈수록 센싱 특성은 감소하였다.

ABSTRACT

Fine powders of ZnO were synthesized by the sol-gel method. The shape of gel powders with calcination temperatures changed into the sheet structure, the needle shape, and the spherical grain. The growth rate of grain size was slow to 700°C but high above 700°C. The bigger the grain size is, the higher the degree of crystallization is. The organic element in gel powders evaporated below 300°C. Temperature dependence of conductances showed the sigmoidal shape, but the temperature range of the constant conductances narrowed with the decrement of the calcination temperature of gel powders. The optimum sensing property for CO gas were observed with the specimen calcined at 500°C and degraded with the increment of calcination temperature.

Key words : ZnO oxides, Sensing, Grain size, Sigmoidal shape

1. 서 론

고온에서 높은 전도도 특성과 저온에서 절연체 특성을 갖는 무기화합물의 전기적 특성과 그 재료들이 최근에 큰 관심분야로 대두되고 있다.¹⁾ 이러한 재료로서, SnO₂, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ 그리고 ZrO₂와 같은 산화물 반도체들은 가스 센서, 바리스터, 써미스터, 전극으로 전기·전자적 재료로 여러 분야에 응용되고 있다.²⁻⁶⁾ 특히, SnO₂, Fe₂O₃, TiO₂ 그리고 ZnO 같은 n-type 반도체는 CO, CH₄, 알코올과 같은 환원성 가스를 감지하는데 널리 이용되고 있다.^{7,8)} ZnO는 낮은 온도 800°C에서 높은 소결밀도를 갖기 때문에 varistor와 같은 전자 세라믹스 재료로 매우 잘 알려져 있

지만, bulk와 같은 큰 표면적, 작은 입자 사이즈 분포 그리고, 다공성 구조를 요하는 가스센서로는 단점을 갖고 있다.⁹⁾ SnO₂-ZnO의 이중 구조^{7,9,10)}를 갖는 CO 기체의 센싱 연구가 계속 되고 있지만, ZnO 산화물은 높은 밀도와 빠른 입자 성장 때문에 순수한 ZnO 산화물의 CO 가스센서에 미치는 영향을 찾기는 어렵다.

따라서, 본 연구는 sol-gel법^{2,11,12)}으로 미세하고 균질한 ZnO 분말의 최적상태와 하소온도에 따른 물성 변화 그리고 이에 관련된 전기적 성질로 CO 가스에 대한 센싱 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

ZnO sol을 합성하기 위하여 zinc acetate dihydrate (Junsei, 99.0%)를 ethyl alcohol(Merck, 99.5%)과 acetylaceton(Adrich, 99.0%)를 혼합하여 1시간동안 60°C로 온도

†Corresponding author : Jin-Seoung Park

E-mail : jsepark@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7193 Fax : +82-62-232-9218

를 높이면서 교반하여 용해하였다. 140°C에서 48시간 동안 건조한 겔 분말을 300°C에서 900°C까지 4시간 동안 열처리 하였다.

알루미나 기판위에 빗 모양의 Au 전극을 인쇄 한 후, Pt wire를 Au 패드위에 연결하였다. 다공성 구조와 가스 분위기에서의 활발한 반응을 증가시키기 위해 스핀 코팅 방법으로 기판위에 도포하여 전기적 특성을 위한 센서 특성을 측정하였다. 도포 후 450°C에서 30분 동안 어닐링 한 다음 전기적 특성을 측정하였다. MFC (Mass Flow Controller-MR500)로 CO 기체 농도를 조절하였고, 전기적 특성과 센싱 특성은 2 단자법을 사용하였다. 그리고, 측정된 데이터의 기록과 표시, 전기적 측정을 위하여 HP34401A multimeter를 연결하여 컴퓨터에 자동 저장되는 시스템을 사용하였다.

제조된 분말은 TGA, DTA를 사용하여 열적 특성을 XRD로 상 분석, 그리고 미세구조와 입자 특성을 SEM으로 각각 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Sol-gel법으로 제조한 ZnO 분말의 열 처리 온도에 따른 입자 모양과 크기를 Fig. 1 나타냈다. 140°C에서 48시간 건조한 겔 분말은 수십 μm 크기의 거대한 판상들이 겹쳐있는 형태이다. 거대한 판상구조를 300°C에서 4시간 동안 하소하면 중첩 되었던 거대 판상 구조는 개별 판들로

박리 혹은 분해되며 μm 혹은 sub- μm 크기의 침상 모양으로 변한다. 300°C에서는 판상 혹은 침상들은 준 안정 상태로 시간 증가에 따라 판상의 박리 및 분해는 지속적으로 발생하였다. 500°C에서 4시간 하소 열처리로 300°C에서 나타났던 침상 입자들은 완전히 사라지고, 평균 약 80 nm 크기의 구형입자가 관찰되었다. 구형입자로의 발달은 침상보다는 구형이 표면적이 적어서 열역학적으로 안정한 방향으로 진행된 결과이다. 700°C 열처리로 구형입자는 약 140 nm 크기로 성장하였고, 900°C 열처리로 평균입자는 약 800 nm 크기로 급격하게 성장하였고, 면 방

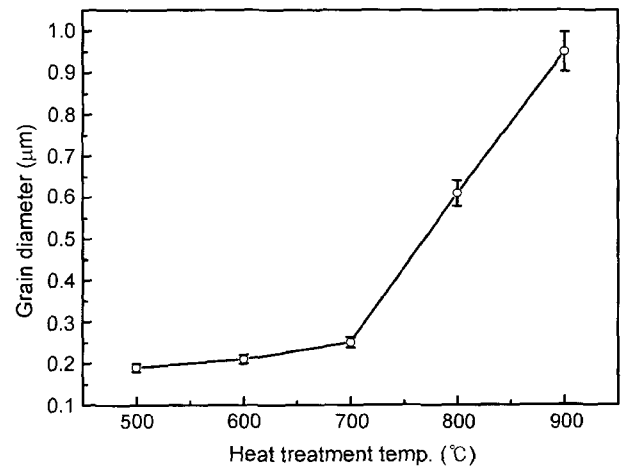


Fig. 2. Grain size variation with calcination temperature.

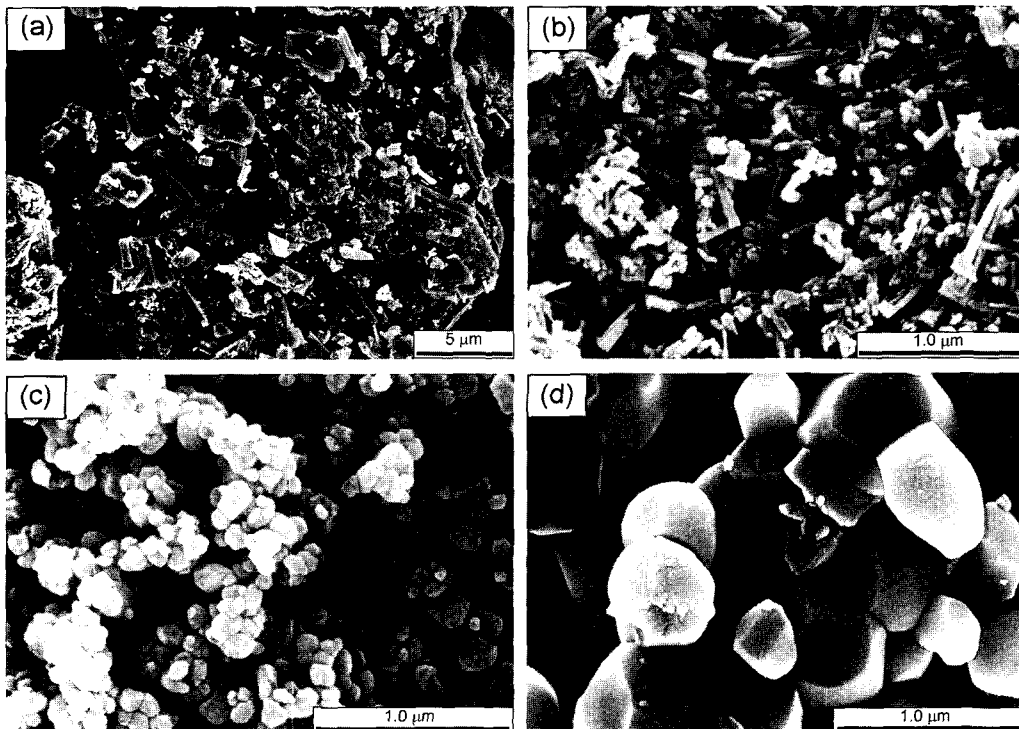


Fig. 1. SEM images of ZnO particles dried at (a) 140°C/48 h, and calcined for 4 h at (b) 300°C, (c) 500°C, and (d) 900°C.

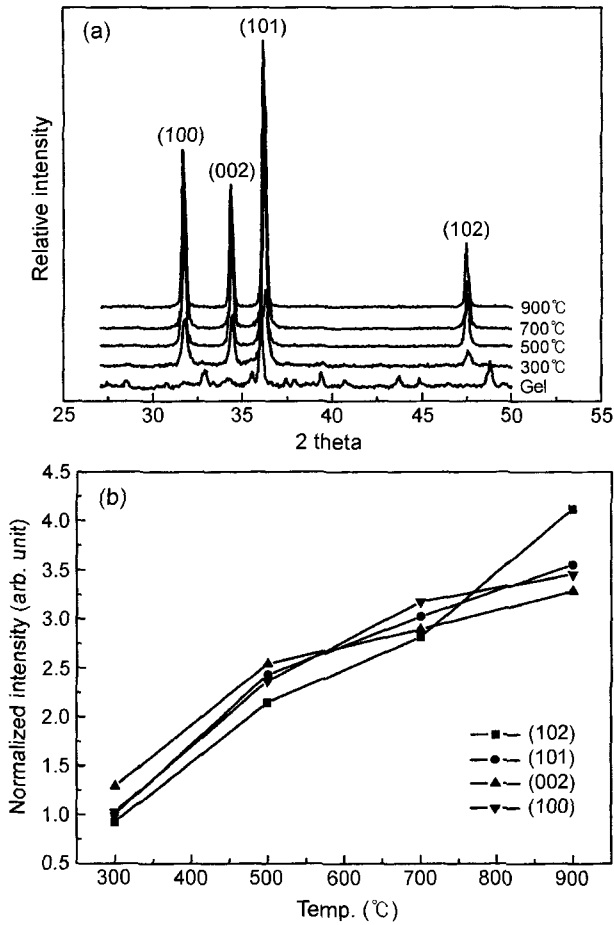


Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) normalized intensity of respective peaks for sol-gel derived powders with temperature.

향도 뚜렷하게 구분되며 전형적인 ZnO 입자 모양을 보여주고 있다.

온도에 따른 입자크기 변화를 Fig. 2에 도시했다. 700°C까지는 입자 성장속도 변화가 미미하나 700°C 이상의 하소로 입자 크기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 산화물 반도체 가스센서는 감지물과 환원성 가스의 표면반응을 주 반응으로 하는 것으로 표면반응을 향상시키기 위해서는 표면적이 큰 미세 입자가 필수 요소의 하나이므로 소결 온도는 700°C 이하로 유지하여 급격한 입자 성장을 억제하여야 한다.

열처리 온도에 따른 XRD 상 분석 결과는 Fig. 3(a)에 도시했고, 300°C 이상의 온도에서 각 면지수의 피크 강도를 표준화(normalization) 해서 Fig. 3(b)에 나타냈다. 표준화한 강도 값은 특정 피크 세기 강도 값을 모든 피크 강도 세기 값의 합으로 나눈 값으로 계산하였다. 140°C에서 48시간 건조한 겔 분말에서는 유기화합물로 추정되는 여러 상들이 관찰되었으나, 300°C 4시간 열 처리한 경우는 이러한 상들의 피크는 사라지고 작지만 전형적인 ZnO 상

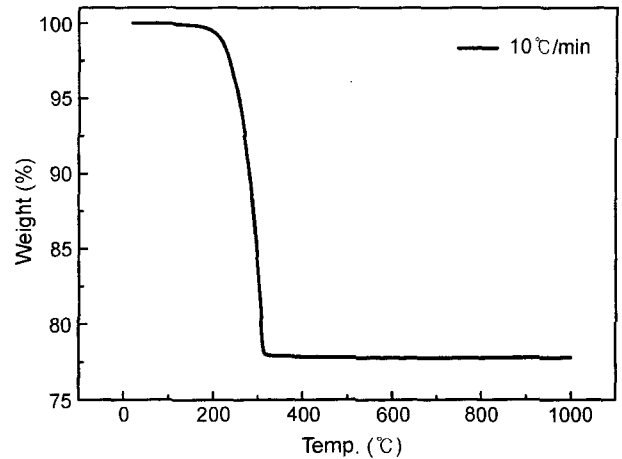


Fig. 4. TGA curve of gel powder.

을 확인할 수 있다. 계속되는 열 처리로 각 면의 피크들의 세기가 커지면서 결정화가 진행됨을 알 수 있다. Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 상이 완전히 형성되기 전인 500°C 이하에서는 (002)면의 피크가 강하지만, 상이 완전히 형성되어 입자성장이 급격히 진행되는 900°C에서는 (102)면의 피크가 가장 크게 나타나 입자 성장으로 방향성이 변함을 알 수 있다.

Fig. 4는 140°C에서 48시간 건조한 분말의 TGA 분석 결과이다. 약 200°C에서부터 급격한 질량 감소가 시작되어 300°C 정도에서 질량감소는 완결되고, 이후는 질량감소가 나타나지 않았다. 300°C 이하의 질량감소는 Fig. 1(a), (b)에서 알 수 있듯이 거대한 판상이 침상구조로 변화하면서 sol-gel 반응에 관련된 유기물의 휘발로 설명할 수 있다. 300°C 이상의 계속된 열 처리로 미소한 입자 성장 및 700°C 이상의 급격한 입자 성장은 분말의 휘발성분과는 관계없고, 입자의 물질 이동을 통한 입자성장임을 TGA 결과는 보여주고 있다. 또한 Fig. 5의 DTA 실험에서 흡

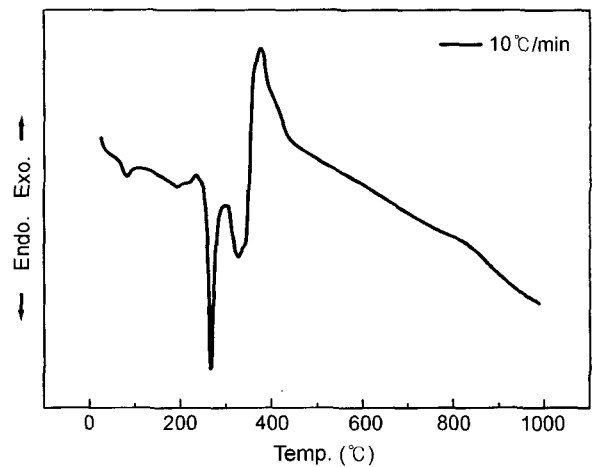


Fig. 5. DTA curve of gel powder.

열-발열 피크들은 약 450°C까지 나타남을 확인했다. 따라서 Fig. 1(a)에서 (b)로의 거대한 판상 입자의 박리는 유기물의 휘발에 의한 것으로 추정할 수 있고, 침상 입자의 구형입자로의 변형 및 계속된 입자 성장은 질량변화와 관계없는 에너지 변화와 관련된 반응임을 알 수 있다.

ZnO 산화물 반도체는 Zn^{2+} 와 O^{2-} 가 서로 공유하고 있는 wurtzite(zinc blende) 결정 구조로서, $Zn_{(g)}=Zn_i^+ + e^-$ 와 같이 Zn 이온이 침입자리를 차지하고 있는 n-type 반도체이다.¹⁾ 전도성의 온도 의존성을 Fig. 6에 나타냈다. 순수한 SnO₂와 유사하게 ZnO도 전형적인 S자형(sigmodial shape)의 전기전도성 거동을 보여주고 있다. 전도도 곡선은 3가지 영역으로 나타났다. 외인성(extrinsic) 영역은 낮은 온도에서, 중간 온도에서는 일정한 전도도 영역, 그리고 300°C 이상에서는 진성(intrinsic) 영역으로 분류되어 나타났다. 중간 온도 구간을 제외한 ZnO 전도성은 온도가 증가할수록 전형적인 산화물 반도체의 외인성 및 진성 거동을 보였다. 300°C 이하의 전도도와 중간 온도 구간에서

의 일정한 전도도 영역은 열 처리 온도 증가와 함께 증가하였다. Yamazoe 등은 SnO₂ 산화물 반도체 표면에 산소가 흡착되고 O⁻와 O²⁻로 이온화된다고 보고하고 있다. 따라서, ZnO 산화물 반도체도 SnO₂의 표면 흡탈착 기구를 이용할 수 있다. 일정한 작동온도 영역의 높은 산소분압 조건에서 ZnO 표면에 산소가 흡착되고 화학적으로 흡착된 산소는 ZnO 격자내의 전도운동자(conduction carrier)와 서로 트랩(trap)이 발생하여 일정한 전도도 영역이 존재할 수 있을 것으로 추정할 수 있다. Fig. 1에서 나타나 있듯이 열 처리온도가 증가할 수록 입자 크기가 커져 단위 체적 당 표면에 흡착된 산소가 감소하기 때문에 ZnO 표면에 트랩된 산소나 흡착된 산소 농도가 낮아서 열 처리 온도가 증가 할수록 전도도가 증가하는 현상이 나타난 것으로 추정된다. 그러나, 일정한 온도 구간이 증가하는 것은 표면에 산소가 흡착하고 이온화되는 에너지가 각각의 열 처리된 시편에 따라 다르기 때문으로 생각된다. 즉, Figs. 1과 3에서는 보는 바와 같이 표면 상태, 표면적, 입자크기 그리고 결정도가 하소 열처리 온도에 따라 각

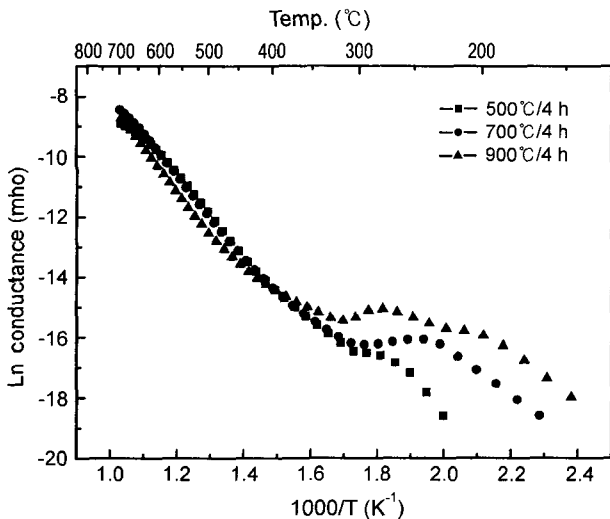


Fig. 6. Temperature dependence of conductance with calcination treatment.

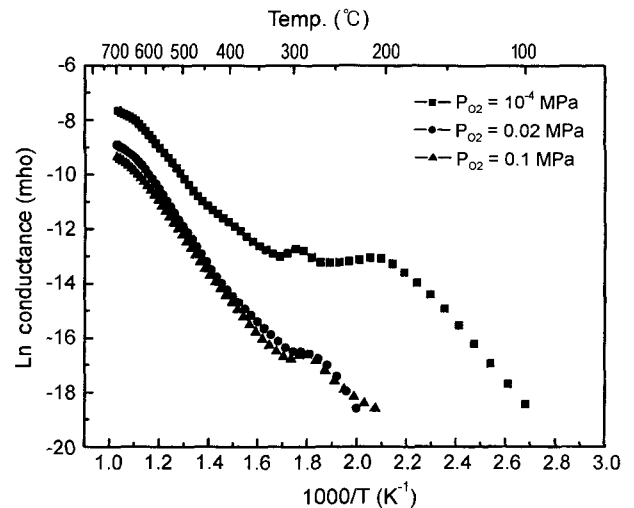


Fig. 7. Temperature dependence of conductance with partial pressure of oxygen for the specimens calcined at 500°C.

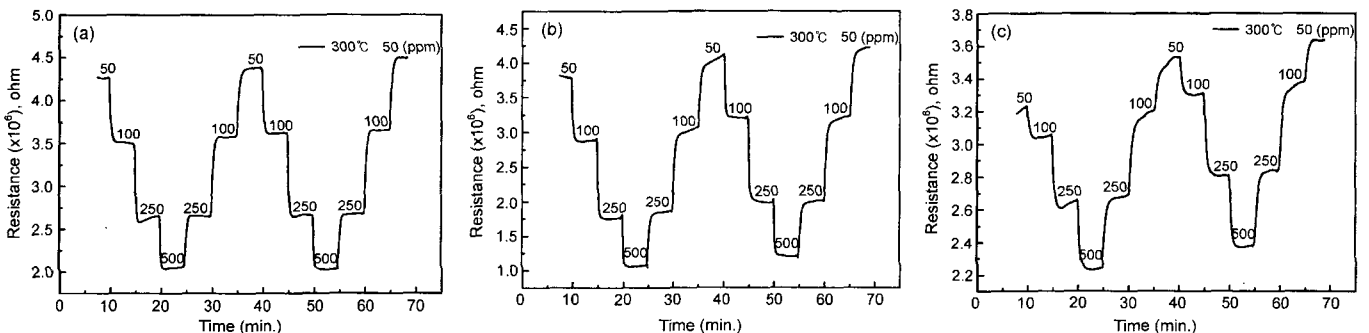


Fig. 8. Resistance variation of the thick film specimens measured at 300°C with time and CO concentration; (a) 500°C/4 h, (b) 700°C/4 h, and (c) 900°C/4 h.

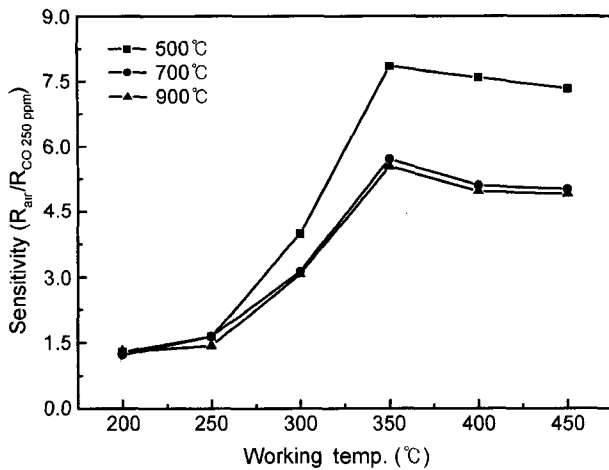


Fig. 9. Sensitivity variation with temperature to 250 ppm CO.

각 다르기 때문에 트랩된 전도도 구간이 변한 것으로 추정된다. 산소 분압에 따른 전도도 곡선을 Fig. 7에 나타냈다. 높은 산소 분압의 전도도는 표면에서의 산소 흡착과 ZnO 격자에서의 전자와의 트랩 현상 때문에 낮은 산소 분압에서의 전도도보다 더 낮게 나타났다. Sol-gel법으로 제조하여 500°C 이상의 온도에서 4시간 열처리한 분말의 CO 기체 농도에 따른 재현성(recovery) 특성을 Fig. 8에 도시했다. 재현성은 500°C, 700°C 그리고 900°C 순서로 온도가 증가할수록 나빠짐을 알 수 있다. 입자크기 및 열 처리 온도 증가로 CO 기체와 반응할 표면적이 변하여 흡착 산소량이 변하고, 내부의 결함 농도가 달라져 재현성이 다르게 나타난 것으로 해석된다. Figs. 1 및 2의 SEM과 XRD 결과로부터 열 처리 온도 증가로 입자성장 및 함께 결정성은 증가하지만, CO 기체에 대한 재현성은 열등해졌다. 500°C, 700°C, 900°C에서 4시간동안 열 처리한 ZnO 분말의 CO 농도 250 ppm에서 온도에 따른 감도를 Fig. 9에 도시했다. 감도는 공기 중의 저항 값과 250 ppm CO 농도에서의 저항 값의 비로 정의했다. 500°C 소결입자의 경우가 감도가 가장 큰 7.6 값이 350°C 작동 온도에서 나타났고, 700°C와 900°C 시편에서도 350°C 작동 온도에서 가장 큰 감도 값은 약 5였다. W. J. Moon⁷⁾ 등은 이른 밀도에 가까운 ZnO 물질은 200 ppm CO 기체에 대한 감도가 100~450°C 온도 구간에서 거의 측정되지 않았다고 보고하였다. 가장 감도가 큰 500°C 열 처리한 시편은 작은 입자 크기와 큰 표면적, 그리고 결함농도가 크기 때문에 감도가 가장 크게 나왔다고 본 실험에서는 설명할 수 있다. 따라서, 재현성 및 감도 결과로부터 ZnO sol-gel 분말의 CO 센서 특성은 결정성이 크거나 입자 크기가 큰 것보다는 입자가 작고 결함 밀도가 큰 입자 표면적에 의해서 지배됨을 알 수 있어서, ZnO 물질을 이용한 CO 센서를 위해서는 보다 미세한 입자 선택이 필요하다.

4. 결 론

ZnO 미세 분말을 sol-gel법으로 제조하였다. 열처리 온도가 증가 할수록 gel 분말의 형상은 판상, 침상 그리고 구형 입자로 변화하였고, 결정성이 향상되었으며, 입자 크기는 500°C에서 80 nm, 700°C에서 140 nm, 900°C에서 800 nm 정도 커졌다. 입자 성장속도는 700°C 이상의 열처리 온도에서 크게 증가함이 관찰되었다. 온도에 따른 전도도는 S자형(sigmoidal shape)이 나타났고, 전도도구간이 일정한 영역은 하소 열처리 온도와 함께 증가하였고, 산소 분압이 커질수록 전도도는 감소하였다. ZnO 표면에 산소가 흡착되고 화학적으로 흡착된 산소는 ZnO 격자내의 전도운전자(conduction carrier)와 서로 트랩이 발생하여 일정한 전도도 영역이 존재한다. 500°C에서 열처리한 시편이 가장 감도가 좋았고, 표면 상태, 표면적, 입자 크기, 그리고 결정도 특성에서 열 처리온도가 증가할수록 센싱 특성은 감소하였다.

감사의 글

본 논문은 과학재단이 지원한 한국이태리 국제공동연구과제(M10105000039)로 수행되었기에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Kofstad, in "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical conductivity in Binary Metal Oxides," Wiley Interscience, **15** (1972).
2. S. Y. Chu, T. M. Yan, and S. L. Chen, "Analysis of ZnO Varistors Prepared by the Sol-gel Method," *Ceram. Int.*, **26** 733-37 (2000).
3. P. K. Song, B. K. Ryu, and K. H. Kim, "Electrical Properties of Sputtered Gallium-doped Zinc Oxide Films Deposited Using Ne, Ar, or Kr Gas," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 935-42 (2002).
4. C. H. Kim and J. H. Kim, "Effect of Firing Temperature on Microstructure and the Electrical Properties of a ZnO-based Multilayered Chip Type Vairistor(MLV)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 286-93 (2002).
5. Y. P. Wang, W. I. Lee, and T. Y. Tseng, "Degradation Phenomena of Multilayer ZnO-glass Varistors Studied by Deep Level Transient Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **6** [12] 1807-09 (1996).
6. H. J. Lim, K. H. Yoon, and Y. J. Oh, "Preparation of in situ Patterned ZnO Thin Films by Microcontact Printing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [7] 649-56 (2002).
7. W. J. Moon, J. H. Yu, and G. M. Choi, "The CO and H₂ Gas Selectivity of CuO-doped SnO₂-ZnO Composite Gas Sensor," *Sensors and Actuators B*, **87** 464-70 (2002).
8. K. Ihokura and J. Watson, in "The Stannic Oxide Gas Sensor, Principles and Application," (CRC press 1994) p.77.
9. J. H. Yu and G. M. Choi, "Selective CO Gas Detection of

- CuO- and ZnO-doped SnO₂ Gas Sensor," *Sensors and Actuators B*, **75** 56-61 (2001).
10. Y. S. Choi, C. G. Lee, and S. M. Cho, "Preparation of ZnO-doped Thin Film by Sol-gel Process," *Theories and Appl. of Chem. Eng.*, **1** [2] 1389-92 (1995).
 11. S. M. Hyun and K. Hong, "Preparation and Characterization of Al-doped ZnO Transparent Conducting Thin Film by Sol-gel Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **2** 149-54 (1996).
 12. C. Cobianu, C. Savaniu, P. Siciliano, S. Capone, M. Utrianen, and L. Niinisto, "SnO₂ Sol-gel Derived Thin Film for Integrated Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **7** 496-502 (2001).