

## 방온도에서 ZnO재료의 NH<sub>3</sub>수감특성에 미치는 첨가제의 영향

리 춘 국

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 지적하시였다.

《새 재료부문을 발전시키지 않고서는 전자공업을 주체적으로 발전시킬수 없고 기계공업의 현대화를 실현할수 없으며 최신과학기술을 전반적으로 발전시킬수 없습니다.》

(《김정일선집》 제15권 증보판 487페이지)

ZnO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 반도체기체수감소자들은 우월한 특징을 가지고있어 큰 주목을 끌고있는데 그가운데서 ZnO가 유용한 재료로 리용되고있다.

그러나 화학적으로 안정한 몇가지 기체에 대한 ZnO에 기초한 재료들의 동작온도는 비교적 높다. 선행연구들[1-3]에서는 소자의 동작온도와 감도를 높이기 위하여 희유금속, 과도금속산화물, 주족금속산화물을 첨가하였다.

우리는 ZnO에 초기저항조절제로 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을, 촉매제로 Pd, Fe, Ru를 첨가하여 방온도에서 NH<sub>3</sub>에 대한 수감특성을 고찰하였다.

### 실험 방법

ZnO분말은 수산화암모늄용액에 SbCl<sub>3</sub>과 ZnCl<sub>2</sub>을 천천히 반응시켜 준비하였다.

이 방법으로 얻어진 겔을 려과하고 세척하여 600°C에서 5h동안 소둔하였다.

첨가된 ZnO분말은 소결한 ZnO를 Pd, Fe, Ru염화물의 0.1질량% 수용액속에 넣어 침지시켜 얻었다. 다음 그것을 세척하고 공기중에서 2h동안 600°C에서 소결하였다.

수감소자는 이 분말들을 개별적으로 채취하고 적당한 량의 탈이온수를 첨가하여 파스트로 만들고 알루미늄판우에 미리 인쇄한 은전극을 사이에 두고 도포한 다음 150°C에서 건조시켜 ZnO, Pd-ZnO, Fe-ZnO, Ru-ZnO 등 네가지 수감소자를 만들었다.

방온도((25±5)°C)에서 NH<sub>3</sub>의 농도를 변화시키면서 감도와 응답특성을 측정하였다.

NH<sub>3</sub>에 대한 감도( $S$ )는 다음과 같이 정의한다.

$$S = R_a / R_g$$

여기서  $R_a$ 는 공기중에서 소자의 저항,  $R_g$ 는 기체속에서 소자의 저항이다.

### 결과 및 고찰

소결된 ZnO에서 첨가제의 수정방법은 후막결면우에서의 촉매분포특성과 활성에 영향을 준다.

수감재료의 특성에 주는 소결온도의 영향을 정량적으로 해석하기 위한 시차열분석결과를 그림 1과 같다.

분석결과 0~800°C의 온도구간에서 흡열, 발열과정을 거쳐 산화물이 형성되며 650°C의 근방에서 재료의 결정화가 이루어졌다는것을 알수 있다.

각이한 온도에서 소결한 시편의 주사전자현미경사진은 그림 2와 같다.

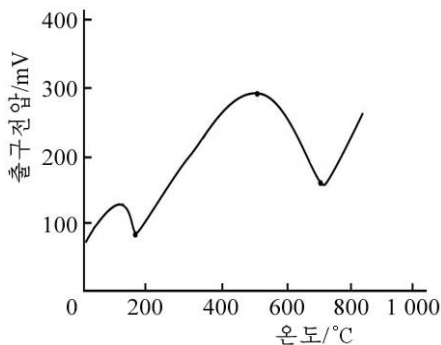


그림 1. 시차열분석곡선

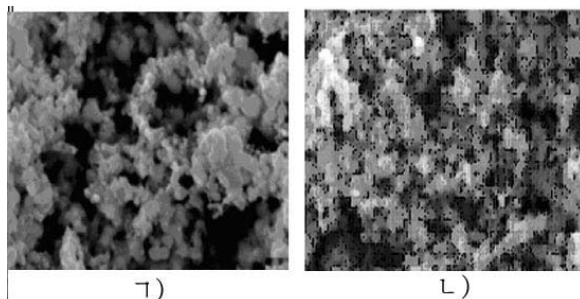


그림 2. 소결한 시편의 주사전자현미경사진  
Γ) 600°C, L) 700°C

그림 2에서 보는바와 같이 알갱이의 균일성은 비교적 좋다. 이것은 립자응집이 없이 균일하기때문이라고 설명할수 있다.

셸러공식에 의하여 계산한 분말립자크기의 결과는 현미경사진결과와 일치하였다. 즉 600°C 온도에서 소결한 시편의 최소립도는 20~30nm이며 700°C에서 소결한 시편의 최소립도는 35~45nm였다.

$Sb_2O_3$ 첨가량과 저항과의 관계는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 첨가량이 증가함에 따라 처음에는 저항이 감소하다가 6 질량%에서 최소값을 가지며 그이상에서는 다시 증가하였다.

Pd첨가량에 따르는 수감감도를 보면 첨가량이 Pd 5질량%근방에서 제일 크다는것을 알수 있다.(그림 4)

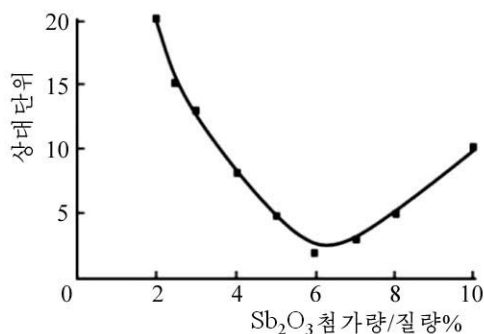


그림 3.  $Sb_2O_3$ 첨가량과 저항과의 관계  
온도가 300K인 경우

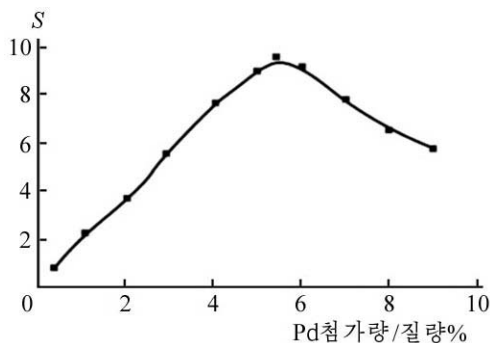


그림 4. Pd첨가량에 따르는  
수감감도

몇가지 기체들에 대해 보면  $NH_3$ 의 농도가 증가함에 따라 감도가 증가한다.(그림 5)

그림 5에서 보는바와 같이 Pd-ZnO가 제일 큰 감도를 나타낸다는것을 알수 있다.

또한 Pd분산된 ZnO의  $NH_3$ 에 대한 감도가 다른것들보다 더 크다.

방온도에서  $30 \cdot 10^{-4}$ 의  $NH_3$ 에 대한 이 소자들의 응답시간을 측정한 결과 Pd-ZnO소자의 응답시간은 5s로서 다른 소자들에 비하여 대단히 빠르다. 다른 소자들이  $NH_3$ 에 대한 응답이 느린것은 촉매활성이 낮기때문이다.

NH<sub>3</sub>에 대하여 이 소자들에서 수산기가 크게 감소되었는데 이것은 물리적으로 흡착된 H<sub>2</sub>O와 NH<sub>3</sub>의 결면반응에 의한것으로 볼수 있다.

다른 기체에 대한 감도를 측정해본 결과 이러한 동작온도에서 모든 수감소자들은 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 같은 다른 기체들에 대하여 일정한 감도를 가지지만 NH<sub>3</sub>기체에 대한 선택성이 높다는것을 알수 있다.(그림 6)

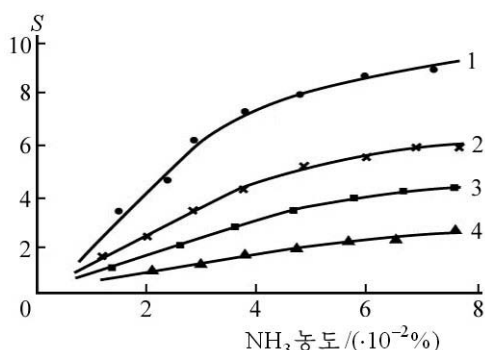


그림 5. NH<sub>3</sub>에 대한 감도  
1-Pd-ZnO, 2-ZnO, 3-Fe-ZnO,  
4-Ru-ZnO, 300K

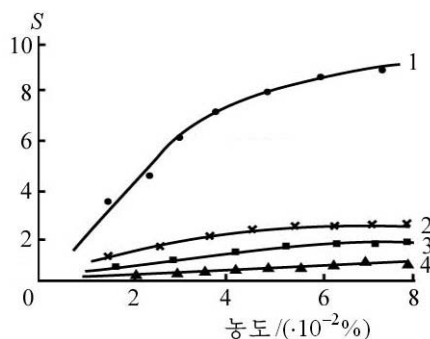


그림 6. 몇가지 기체들의 농도에  
따르는 감도  
1-4는 NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>, CO 인  
경우, 300K

## 맺 는 말

- 1) Pd분산된 ZnO의 NH<sub>3</sub>에 대한 감도가 ZnO, Fe-ZnO, Ru-ZnO보다 더 크다.
- 2) 몇가지 기체들에 대하여 보면 NH<sub>3</sub>의 농도가 증가함에 따라 감도가 증가한다.

## 참 고 문 헌

- [1] U. S. Choi; Sens and Actuators, B 98, 166, 2004.
- [2] K. Luongo et al.; Sens and Actuators, B 111, 125, 2008.
- [3] M. Stankova et al.; Sens and Actuators, B 105, 271, 2007.

주제103(2014)년 5월 5일 원고접수

## Influence of Dopants on NH<sub>3</sub> Sensitivity Characteristics of ZnO Materials in the Room Temperature

Ri Chun Guk

We considered sensitivity characteristics on NH<sub>3</sub> in the room temperature by adding Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to ZnO as early resistance regulation and Pd, Fe, Ru as catalyzer.

The sensitiveness of Pd dispersed ZnO to NH<sub>3</sub> is higher than ZnO, Fe-ZnO, Ru-ZnO, and when increasing the concentration of NH<sub>3</sub> the sensitiveness increases.

Key words: ZnO, NH<sub>3</sub> sensor