산화아연과 단중벽 탄소나노튜브 복합체의 수소가스 감응 특성

정진연 · 송혜진 · 강영진 · 오동훈 · 정 혁 · 조유석 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과

Hydrogen Sensing Properties of ZnO-SWNTs Composite

Jinyeun Jung, Hyejin Song, Youngjin Kang, Donghoon Oh, Hyuk Jung, Yousuk Cho and Dojin Kim[†]

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 Korea

(2008년 9월 26일 접수 : 2008년 10월 6일 최종수정 : 2008년 10월 7일 채택)

Abstract The hydrogen gas sensing properties of a zinc oxide nanowire structure were studied. Porous zinc oxide nanowire structures were fabricated by oxidizing zinc deposited on a single-wall carbon nanotube (SWNT) template. This revealed a porous ZnO-SWNT composite due to the porosity in the SWNT film. The gas sensing properties were compared with those of zinc oxide thin films deposited on SiO₂/Si substrates in sensitivity and operating temperature. The composite structure showed higher sensitivity and lower operating temperature than the zinc oxide film. It showed a response even at room temperature while the film structure did not.

Key words Zinc oxide, Single wall carbon nanotube, Composite, Hydrogen sensor.

1. 서 론

최근 환경오염과 화석에너지 고갈 문제로 인해 저공해 대체에너지에 대한 관심이 증가하고 있으며, 수소를 연료 전지 및 다양한 발전 시스템, 자동차 산업 분야 등에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.¹⁾ 그러나 수소 가스의 경우 대기 중에서 자연 발화 및 폭발의 가능성이 있기 때문에 수소의 생산, 보관 및 이용 시 수소 가스 누출을 감지할 수 있는 수소 가스 센서 또한 그 관심이 커지고 있고 이에 대한 연구 개발이 현재 진행 중에 있다.²⁾ 수소 가스센서로는 기체와 감지막 사이의 상호 작용으로 인한 가스의 흡착 및 탈착에 따른 저항변화를 이용하는 반도체식 가스센서에 관한 연구가 주를 이루고 있으며,^{3,4)} 감지막으로는 주로 산소 이온이 결핍되어 도핑 효과를 보이는 반도체적 특성이 발현되는 금속산화물 반도체가 주로 이용되고 있다.

이러한 금속산화물 반도체 중 산화아연은 직접 천이형 밴드구조(direct transition band gap)를 갖는 화합물 반도체로서 3.4 eV의 넓은 에너지 밴드갭으로 인해 고온에서 안정한 동작 특성을 보인다. 그리고 산화아연 표면에 산소 이온이 흡착/탈착 함에 따라 반도체 내 운반 전하의 변화가 유도되며 이는 표면의 공핍층(depletion layer)의 두께 변화를 유발함에 따라 전기적 특성이 변화한다. 환

원성 가스인 수소의 경우에도 산화 아연 표면의 산소 이온의 농도를 변화시켜 전기 전도도 변화를 일으킨다.^{2,5,6)} 현재 가스 감응력을 높이기 위해 Pt, Pd 과 같은 촉매 금속 입자를 이용하여 활성화 된 수소 이온의 비율을 높여 가스 센서의 감도를 증가시키고자 하는 연구 또한 시도 되고 있으며,^{5,6,8)} 기존의 박막 및 후막형 금속산화물 가스센서의 단점을 극복하기 위하여 다양한 nanotube, nanorod, nanowire와 같은 비표면적이 매우 넓은 나노구조를 가스 센서의 감지체로 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행 되고 있다.^{2,5,6,9)} 더불어, 탄소나노튜브와 대표적인 금속산화물인 SnO₂를 복합체로 이용한 연구도 진행 중이다.⁷⁾

본 연구에서는 산화 아연 수소 가스 감지체의 특성을 향상 시키기 위해 비표면적이 매우 큰 단일벽 탄소나노튜브 표면에 산화 아연 입자를 증착하여 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체를 제작하였으며 기존 박막형 산화아연 가스 센서의 수소 가스 검출 특성을 비교 분석하여 산화아연 및 단일벽 탄소나노튜브 복합체의 수소 가스 검출 소자로서의 활용 가능성을 분석하였다.

2. 실험 방법

수소가스 센서를 제작하기 위한 기판으로 SiO₂ 절연층이 300 nm 두께로 성장된 p-Si 기판을 사용하였다. 전극은 DC 마크네트론 스퍼터를 이용하여 새도우마스크를 통하여 백금을 스퍼터링함으로써 막대형의 백금(Pt) 전극

[†]Corresponding author

E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. J. Kim)

을 증착하였다. 백금 전극 증착 후에 기판을 아크 방전 챔버 내의 음극부에 위치시켜 합성되는 탄소나노튜브가 직접 증착되도록 하였다. 촉매금속(Ni, Fe, Mo)을 채운 흑연봉을 소오스로 하여 합성된 단일벽 탄소나노튜브는 합성과 동시에 기판 위로 날라가 증착 되는데 기공이 많은 다공질 구조를 보인다. 탄소나노튜브와 같이 합성되는 비정질 탄소는 400°C, N₂/O₂ 혼합 가스 분위기에서 3시간 동안 제거하는 공정을 수행하였다.

DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 두 가지 종류의 아연 금속막을 성장하였다. 첫 번째는 아연 금속막을 탄소나노튜브 표면 50 nm 두께로 증착 하였으며, 두 번째는 백금 전극 위에 같은 두께의 필름 형태로 증착 하였다. 증착 후 전기로를 사용하여 RGTO (Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation)^{10,11)} 방식으로 400°C, N₂와 O₂의 혼합 가스 분위기에서 1시간 동안 산화 공정을 실시하여 아연산화막으로 변환 하였다. 제작된 산화아연의 결정성 분석을 위해 X-선 회절(X-ray diffraction: XRD), 라만분석(Raman spectroscopy)을 수행하였으며, 가스 감응 특성은 Fig. 1의 센서 모듈에 의해 측정하였다. 제작된 두 종류의 가스센서를 챔버 내에 위치시키고, Au wire를 이용하여 전극과 측정장비를 연결하였다. Dry air에 의해 농도가 조절된 0.5 vol.% 수소가스를 챔버 내에 주입하여 반응 특성을 관찰하였으며, 일정 시간 경과 후 초기상태로 회복시키기 위해 수소 가스 제거 후 dry air를 챔버에 주입하였다. 또한 복합체의 감응력과 비교하기 위해 탄소나노튜브, 산화아연 박막, 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체 각각의 수소 감응력을 조사 비교하였다. 수소 노출에 대한 가스센서의 전기적 반응 특성은 Keithely 2400 (DC Bias Voltage Source, Current Measure Application)를 이용하여 측정하였으며, 측정된 센서의 감응력(Sensitivity)은 $S = R_g/R_a$ 에 의해 계산하였다. 여기서 R_a와 R_g는 각각 공기중의 센서 저항과 수소가스 반응시의 센서저항을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1. Schematic of the gas sensor device structure.

3.1 복합체의 표면형상

아크 방전 시 촉매금속이 포함된 고체상의 흑연은 고온의 아크 플라즈마 열원에 의해 기화되어 가스상태가 된다. 가스상의 탄소와 촉매금속 원자들은 분위기 가스인 수소와 충돌하게 되고 냉각 및 응축되어 탄소나노튜브로 합성 된다. Fig. 2(a)는 아크방전법을 이용하여 기판 위에 합착된 탄소나노튜브의 주사전자현미경 사진이다. 아크 방전법에 의해서 합성된 탄소나노튜브는 매우 넓은 비표적을 보이며, 나노튜브 사이에 매우 큰 기공을 보유하고 있

Fig. 2. The SEM image of (a) the SWNTs synthesized by the arc-discharge method, (b) the Zn thin film deposited on planar substrate by the DC magnetron sputtering method, and (c) the Zn-SWNTs composite.

Fig. 3. The SEM image of the ZnO thin film [(a) Top view and (b) cross-sectional view] and (c) the ZnO-SWNTs composite formed by oxidation at 400°C for 1 hour.

다. 이러한 통기성 구조에서는 가스의 흡착 및 탈착 반응이 매우 빠르게 이루어질 것으로 예측되며, 이러한 구조 및 표면 형상이 가스 센서의 동작 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 합성된 탄소나노튜브의 라만분석에서 결정성 흑연 구조를 나타내는 G-line peak가 주된 피크로 나타나 결정성이 우수한 나노튜브임을 확인 할 수 있었다(Fig. 4(a)).

스퍼터를 이용한 박막 증착 방식은 다른 박막 제조 방식과 비교할 때 재현성이 높고, 두께균일도가 좋으며, 기판에 대한 접착력이 좋은 장점이 있다. 그러나 스퍼터링

Fig. 4. Raman Spectroscopy of (a) the SWNTs and (b) the ZnO-SWNTs composite.

을 이용하여 증착한 박막으로 가스센서를 제작할 경우, 조밀한 구조로 인해 감도가 낮다는 단점이 있다. 이에 비해 통기성 구조를 갖는 탄소나노튜브를 템플레이트로 이용할 경우, 박막형 아연산화물 입자의 치밀한 구조가 갖는 약점을 극복할 수 있다. RGTO 방식은 보통 박막 증착 후 금속의 용점 이상의 온도에서 산화 공정을 수행하여 금속 산화물 입자를 형성하는 방법을 말한다.^{10,11)} Fig. 5는 SiO₂ 기판 위에 증착시킨 아연 박막에 RGTO 공정을 수행한 후 XRD 분석한 내용이다. 이를 통해 산화아연 박막 형성 되었음을 확인 할 수 있었다. 본 연구에서는 탄소나노튜브 템플레이트 위에 아연을 스퍼터로 50 nm 정도 증착한 후 산화시킴으로써 탄소나노튜브 표면에 아연산화물을 형성시킬 수 있었다. Fig. 2(c)는 이렇게 탄소나노튜브를 템플레이트로 이용하여 형성된 아연산화물 입자 형상을 보여주고 있다. 이는 SiO₂를 기판으로 하여 동일한 두께의 아연을 증착시킨 후 산화시켜 만든 아연산화물 박막에서의 입자 크기나 형상과 비교 했을 때(Fig. 2(b)) 두 경우의 입자의 크기는 비슷한 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2(c)에서 탄소나노튜브의 네트워크를 따라 산화물 입자들이 선형으로 배열하고 있으며, 이들 사이에 많은 공간이 있음을 알 수 있다. 따라서 전체적으로 표면적이 증가한 산화아연-탄소나노튜브 복합체의 형상을 확인할 수 있다. 400°C에서 1시간 열산화 공정을 거친 복합체 표면의 형상은 Fig. 3(c)에서 보듯이 열처리 전과 유사해 보인다. 비록 아연산화물 입자가 서로 떨어져 있더라도 탄소나노튜브에 의해서 전하의 이동이 이루어질 수 있기 때문에 복합체의 전기적 특성을 측정 할 수 있다. Fig. 4에는 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체와 탄소나노튜브의 결정 구조를 라만분광을 통해 관찰한 결과를 비교하여 나타내었다. 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체의 경우 라만 분석 시 탄소나노튜브의 D-line peak이

증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 비정질탄소 등 결합이 있는 구조에 대한 피크로써 복합체 형성 과정 중 산화아연 원자들이 탄소나노튜브에 결합으로 작용한 결과로 추측된다. Fig. 6은 탄소나노튜브와 산화아연의 전기적 접합 특성을 측정한 그래프이다. 일반적으로 n-type 특성을 갖는 산화아연은 탄소나노튜브와 접합 저항이 낮고 선형의 전압-전류 관계를 보이는 옴릭(ohmic) 접합을 형성하였다.

3.2 가스 감응 특성

산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체의 수소가스에 대한 감응력을 실험하기 위해 dry air 분위기에서 수소를 일정시간 동안 노출시켰다. 복합체의 감응력은 순수한 탄소나노튜브 센서 및 산화아연 박막 형태의 센서의 감응력과 비교 조사하였다. 탄소나노튜브는 가스센서로 응용할 경우 가스분자와 나노튜브 사이의 전하이동(charge transfer)으로 인해 전기전도도의 변화를 가져와 CO₂, O₂, O₃, CH₄, H₂, NO, 에탄올 등 다양한 가스를 검출할 수 있다는 보고가 있다.^{12,13)} 그러나 수소가스 검출을 위해 탄소나노튜브를 활용하여 가스센서를 제작할 경우 자체 만으로는 감도가 낮기 때문에 촉매를 사용하거나 표면을 다른 물질로 코팅하는 등 표면기능화를 통하여 감응력을 증대시키는 연구가 수행되고 있다.⁵⁾ 본 실험에서 확인한 바에 따르면 아크방전으로 합성한 탄소나노튜브의 수소가스에 대한 감응력은 ~0.7 정도로 산화아연 박막이나 산화아연-탄소나노튜브 복합체에 비해 매우 낮음을 확인할 수 있었다.

한편 반도체식 금속산화물을 이용한 가스센서의 경우, 서론에서 언급했듯이 주로 표면에 가스가 접촉하였을 때 일어나는 전기전도도의 변화를 이용하는 것이 대부분이며, 박막 형태의 산화아연은 반도체식 금속산화물 가스센서로 활용할 수 있다. 일반적으로 금속산화물 박막 센서의 경우 산소공공(oxygen vacancy)이 주계(donor)로 작용하여 이온화된다.^{9,14)} 산화아연은 dry air 분위기에서 산소를 흡착하면서 전자를 빼앗기게 되고 $[O_2 + e^- \rightarrow O_2^-(ads)]$ 산화아연 막의 공핍층 두께가 증가하면서 막의 저항은 증가한다. 이렇게 산화아연 표면에 흡착된 산소종 $[O_2^-(ads)]$ 은 수소(H₂)에 대한 oxidation center로 작용할 수 있는데, 산화아연 박막에 수소 가스가 주입되면 수소는 산소와 반응하여 산화되고 표면의 산소종은 탈착된다. 이에 따라 산화아연 막은 빼앗긴 전자를 받고, 공핍층의 두께는 줄어들어 막의 전기전도도는 증가하게 된다 $[2H_2 + O_2^-(ads) = 2H_2O + e^-]$. 본 실험에서 RGTO 방식으로 성장시킨 산화아연 박막 역시 표면에 존재하는 산소 종과 수소원자의 반응으로 그 저항변화를 설명할 수 있다. Fig. 7과 같이 산화아연 박막 센서의 0.5 vol.% 수소에 대한 감응력, 즉 감도는 200°C에서 20 이상으로 가장 우수한 것을

Fig. 5. The XRD pattern of the ZnO thin film.

Fig. 6. Current-voltage characteristics of the ZnO-SWNTs composite measured at (a) room temperature, (b) 100, (c) 200 and (d) 300°C.

알 수 있었다.

이러한 금속 산화물의 가스 흡착 반응을 극대화 시키기 위해서 반응 표면적을 확충한 다공질의 후막 센서를 사용하는데, 본 연구에서는 산화물의 표면적을 증가시키는데 탄소나노튜브의 다공질 구조를 이용하였다. 즉 나노 크기의 탄소나노튜브를 템플레이트로 사용함으로써 나노 크기의 아연산화막을 만들 수 있었고, 탄소나노튜브의 다공성을 유지시킴으로써 통기성 구조의 산화아연 나노 입자 네트워크를 구성하여 가스와 반응할 수 있는 표면적을 극대화시켰다. 산화아연-탄소나노튜브 복합체에 수소가스가 주입되면 주로 표면에 드러난 산화아연이 반응할 것으로 예측되며, 탄소나노튜브와 반응한다 하더라도 앞에서 살펴본 바와 같이 그 감응력은 상대적으로 매우 작다. 따라서 복합체의 수소가스에 대한 반응은 주로 산화아연 나노 구조의 반응에 의한 것이다. 산화아연 표면에 흡착된 수소는 전하 이동 및 공핍층의 확대를 가져오는데, 산화아연 나노선은 수십 nm 규모의 직경으로 가능한 최대

Fig. 7. Comparison between the ZnO thin film and the ZnO-SWNTs composite for the gas sensitivity varying with (a) the operation temperature and (b) hydrogen concentration.

Fig. 8. The sensing property at room temperature for (a) the ZnO thin film and (b) the ZnO-SWNTs composite.

공핍층 두께이기도 하다. 이와 같은 나노선 구조는 전하 공핍에 필요한 가스분자의 수를 극소화시키므로 감응력이 커진다.

한편, 산화아연-탄소나노튜브 복합체의 경우 150°C 작동온도에서 가장 높은 감도($S = 155$)를 나타내었고 이는 박막형 산화아연의 최적온도 보다 낮은 온도이다(Fig. 7(a)). 극단적으로 Fig. 8에 보인 바와 같이 박막형이 상온에서 감응하지 않는데 반하여, 나노 복합체에서는 상온에서도 감응하고 있어서 나노구조 센서의 상온작동 가능성을 보여준다. 아직 나노구조라는 특성 자체가 가스와의 반응성 향상 또는 작동온도 변화 등에 어떻게 기여할 수 있는지는 확인된 바는 없다. 그러나 나노구조의 큰 비표면적이 센서의 감응력을 향상시킬 것은 분명하며, 이는 Fig. 7(b)에서 확인할 수 있다. 복합체에서 확인된 최적온도의 저하 역시 이러한 큰 비표면적 영향일 가능성이 크다.

수소 가스는 무색, 무취의 가스로 환경오염이 적은 에너지로의 이용이 가능하지만 대기 중에서 4% 이상이면 포화될 경우 폭발할 위험성이 있다.¹⁾ 따라서 수소가스의 안전한 사용을 위해 가스센서의 작동범위를 확인할 필요가 있다. 본 실험에서 제작한 산화아연 박막과 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체 센서의 경우 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 2.5% 범위까지 감지할 수 있음을 조사하였다. 본 실험내용에서는 거론하지 않았으나 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체에 대해 암모니아 60 ppm을 반응시킨 경우, 수소에 대한 측정 결과와 달리 제작된 복합체는 암모니아 가스에 반응하지 않았다. 따라서 제작된 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체는 특정 가스에 대한 선택성이 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 산화아연 박막의 수소가스 감응력을 향상시키고 상온동작이 가능한 가스센서 소자를 제작하기 위해 단층벽 탄소나노튜브의 나노 구조를 템플레이트로 이용하였다. 아크방전법으로 합성한 단층벽 탄소나노튜브는 나노 크기의 다공질 구조로, 그 위에 RGTO 방식으로 형성된 산화아연 나노입자는 큰 비표면적으로 인하여 박막형 산화아연에 비해 높은 감응력과 낮은 작동온도를 보였다. 제작된 산화아연-단일벽 탄소나노튜브 복합체 센서는 150°C에서 수소 가스에 대한 감응력이 $S = 155$ 였다. 또 나노 복합체 구조는 상온에서 적당한 감응을 보여 상온 작동 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국가지정연구실사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. H. Han, D. W. Hong, S. D. Han, J. H. Gwak and K. C. Singh, *Sensors and Actuators B*, **125**, 224 (2007).
2. H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton and J. Lin, *Appl. Phys. A*, **81**, 1117 (2005).
3. A. A. Tomchenko, G. P. Harmer, B. T. Marquis and J. W. Allen, *Sensors and Actuators B*, **93**, 126 (2003).
4. S. Basu and S. Roy, *Encyclopedia of sensor*, 6, p.15-34, C. A. Grimes, E. C. Dickey and M. V. Pishko, ASP, USA (2006).
5. H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton and J. Lin, *Applied Physics Letters*, **86**, 243503 (2005).
6. L. C. Tien, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton and J. Lin, *Electro-Chem. Solid-State Lett.*, **8**, G230 (2005).
7. N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. S. Cho and D. J. Kim, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **204**, 1820 (2007).
8. K. D. Mitzner, J. Sternhagen and D. W. Galipeau, *Sensors and Actuators B*, **93**, 92 (2003).
9. P. Mitra, A.P. Chatterjee and H.S.Maiti, *Mat. Lett.*, **35**, 33 (1998).
10. M. Radecka, J. Przewoznik and K. Zakrzewska, *Thin Solid Films*, **391**, 247 (2001).
11. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppeili, P. Nelli and A. Camanzi, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 1231 (1990).
12. Y. Lu, J. Li, J. Han, H. T. Ng, C. Binder, C. Partridge and M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.*, **391**, 344 (2004).
13. I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M.C. Horrillo, W.K. Maser, A.M. Benito, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, M.T. Martinez and J. Gutierrez, *Synth. Met.*, **148**, 15 (2005).
14. A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 122102 (2005).