산화아연-단일벽탄소나노튜브복합체의 일산화질소 감지 특성

장동미 · 안세용 · 정혁 · 김도진[†]

충남대학교 공과대학 재료공학과

NO Gas Sensing Properties of ZnO-SWCNT Composites

Dong Mi Jang, Se Yong Ahn, Hyuck Jung and Dojin Kim[†]

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

(2010년 9월 7일 접수 : 2010년 10월 24일 최종수정 : 2010년 11월 4일 채택)

Abstract Semiconducting metal oxides have been frequently used as gas sensing materials. While zinc oxide is a popular material for such applications, structures such as nanowires, nanorods and nanotubes, due to their large surface area, are natural candidates for use as gas sensors of higher sensitivity. The compound ZnO has been studied, due to its chemical and thermal stability, for use as an n-type semiconducting gas sensor. ZnO has a large exciton binding energy and a large bandgap energy at room temperature. Also, ZnO is sensitive to toxic and combustible gases. The NO gas properties of zinc oxide-single wall carbon nanotube (ZnO-SWCNT) composites were investigated. Fabrication includes the deposition of porous SWCNTs on thermally oxidized SiO₂ substrates followed by sputter deposition of Zn and thermal oxidation at 400°C in oxygen. The Zn films were controlled to 50 nm thicknesses. The effects of microstructure and gas sensing properties were studied for process optimization through comparison of ZnO-SWCNT composites with ZnO film. The basic sensor response behavior to 10 ppm NO gas were checked at different operation temperatures in the range of 150-300°C. The highest sensor responses were observed at 300°C in ZnO film and 250°C in ZnO-SWCNT composites. The ZnO-SWCNT composite sensor showed a sensor response (~1300%) five times higher than that of pure ZnO thin film sensors at an operation temperature of 250°C.

Key words Zinc oxide, carbon nanotube, composite, NO gas sensor.

1. 서 론

가스센서는 주위가스환경에 혼재되어있는 특정가스의 존재여부와 농도 등의 정보를 제공하는 감지소자를 총칭한다. 1962년 세이야마(Seiyama)¹⁾에 의해 산화아연 박막에서 가스감지 효과를 처음으로 발견한 이래로 반도체 금속산화물은 가스센서용 감지체로 널리 사용되어 왔다. 반도체 금속산화물을 기반으로 하는 가스센서는 감지 대상 가스의 흡착과 탈착에 의한 감지체 표면의 전기전도도 변화를 측정한다. 하지만, 저비용, 저전력 소모, 미세공정의 적합성등과 같은 유리한 측면에도 불구하고 여전히 300°C - 500°C 의 높은 작동온도와 낮은 가스 선택성, 낮은 감도를 가지는 한계를 보이고 있다.²⁾

산화아연(ZnO)은 상온에서 밴드갭이 3.37 eV인 n형 반도체로 암모니아(NH₃), 이산화질소(NO₂), 일산화탄소(CO) 수소가스(H₂)와 같이 유독가스 및 폭발성 가스의 검출용으로 널리 연구 되고 있다. 이러한 응용성 덕분에 산화아연(ZnO)계 센서가 많은 주목을 받고 있다. 산화아연계

가스센서의 성능이 감지체 소재인 산화아연의 미세구조와 표면상태에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있다. 이런 점에서 나노선(nanorod)과 나노벨트(nanobelt), 나노복합체(nanocomposite)와 같은 나노구조 형상의 산화아연이 표면 대 체적비가 크기 때문에 가스감지특성을 향상시키는 데 매우 중요하다.^{3,4)} ZnO 나노구조체를 합성하는 여러 방법이 보고되었는데, 열 증발법(thermal evaporation), 스퍼터링법(sputtering), 분자선커쌍기법(molecular beam epitaxy), 수열(hydrothermal)법, 졸-겔(sol-gel)법 등이 있다.

한편, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 구조적으로 표면 대 체적의 비(surface-to-volume ratio)가 크기 때문에 가스 표면 반응의 유효면적이 넓고 따라서 가스 감지체로서 유망하다고 기대되었다. 지금까지의 연구결과에 따르면, 탄소나노튜브계 가스센서는 상온에서 뛰어난 감도를 나타내지만 가스반응이 불안정하고 비가역적이며 제작공정이 복잡한 점 등의 해결해야 될 문제점들이 많다.^{5,6)} 따라서 탄소나노튜브를 활용하여 재료의 가스감지특성을 향상시키는 데 활용하고자 하는 다양한 연구들이 시도되었다.

본 실험에서는 스퍼터링(sputtering)방법으로 균일한 금

[†]Corresponding author
E-Mail : dojin@cnu.ac.kr (D. Kim)

속 Zn박막을 다공성의 SWCNT에 증착한 후 산화공정(rheotaxial growth and thermal oxidation, RGTO)을 통해 ZnO-SWCNT 복합체를 제작하여 NO 가스의 감지 특성을 보았다. 또한, 나노구조 박막과 복합체 나노구조의 감지특성을 비교 분석하여 ZnO-SWCNT 복합체의 고성능 NO 가스센서용 소자로서 활용가능성을 알아보고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두께가 300 nm인 SiO₂ 절연층이 형성된 5 mm × 5 mm 크기의 p형 Si 기판 위에 가스센서를 제작하였다. Fig. 1 에서 보는 바와 같이 전극은 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 막대형의 백금(Pt) 전극을 형성하였다. 그 후에 기판을 아크방전 챔버 내의 음극부에 위치시켜 합성과 동시에 기판에 SWCNT 가 증착 되도록 하였다. 촉매금속(Ni, Fe, Mo)을 채운 흑연봉을 소스로 하여 450 torr H₂의 수소분위기에서 150 A/cm²의 아크방전 전류로 합성하였고, 함께 증착된 비정질의 탄소는 정제과정을 통해 제거 하였다.⁷⁾ 아연 박막의 증착은 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 아연 금속막을 50 nm 두께로 증착 하였다. 99.999%의 순도를 가진 아연 타겟을 이용하였으며, 공전 전 압력을 2×10^{-6} torr로 유지시킨 후 증착 공정을 수행하였다. 스퍼터링 공정은 아르곤 분위기에서 이루어졌다. 증착 후 전기로를 사용하여 RGTO (rheotaxial growth and thermal oxidation) 방식으로 400°C에서 N₂와 O₂의 혼합가스 분위기에서 산화시켜 산화아연 금속막(ZnO thin film)과 산화아연-단일벽탄소나노튜브 복합체(ZnO-SWCNT composite)를 제작하였다. 탄소나노튜브 증착과 열 산화공정에 따른 박막과 복합체의 미세구조는 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FESEM)을 이용하여 관찰하였고, 결정구조는 X-선 회절분석(X-ray diffraction), 라만 분석(Raman spectroscopy)을 하여 조사하였다.

제작된 복합체의 감도특성은 반응가스 노출에 따른 저항변화를 통하여 알아보았다. 저항변화는 KEITHLY 2400 (DC bias voltage source current measure application)을

이용하여 건조공기(dry air) 분위기에서 측정하였다. 전체 유량을 500 sccm 으로 일정하게 유지시키고 150°C, 200°C, 250°C, 300°C의 온도변화를 주어 단일벽탄소나노튜브, 산화아연박막, 산화아연-단일벽탄소나노튜브 복합체의 NO 가스에 대한 감도를 측정하였으며 결과를 비교하였다. 센서 감도(sensor response, S)는 가스반응 후 저항(R_g)과 가스반응 전 저항(R_o)의 변화에 대한 퍼센트 비(%)로 나타내었으며, 그 식은 다음과 같다.⁸⁾

$$S(\%) = \frac{R_g - R_o}{R_o} \times 100 \quad (1)$$

또한, 응답시간(response time)과 회복시간(recovery time)은 주어진 조건에서 포화 저항의 90%에 도달할 때까지의 시간으로 정의하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 복합체의 구조 분석

아크방전법으로 합성과 동시에 기판에 증착된 단일벽탄소나노튜브는 비정질 탄소와 함께 촉매금속을 포함하게 된다. 이는 탄소나노튜브를 템플레이트(template)로 이용할 경우 불순물로 작용하기 때문에 정제과정이 필수적이다. Fig. 2(a)는 합성 후 산소분위기에서 열 정제를 하여 비정질 탄소를 제거한 탄소나노튜브의 형상을 나타낸 것이다. 정제된 탄소나노튜브는 다공성을 보이며, 매우 넓은 비표면적을 가짐을 알 수 있다. 이는 가스표면반응의 유효면적을 증가시켜 가스감지 템플레이트로서 뛰어난 성능을 기대할 수 있다. 한편, Fig. 2(b)는 아연금속을 증착한 후 RGTO방식으로 제작된 산화아연박막으로 산화아연 입자들이 조밀하고 균일하게 증착되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 다공성의 구조를 갖는 탄소나노튜브를 템플레이트로 이용한 ZnO-SWCNT 복합체의 경우, 그들의 네트워크를 따라 산화알갱이가 고르게 배열되어 있었다. 이는 산화아연 입자의 조밀한 구조가 갖는 약점을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 산화아연 계 가스센서의 가스감도가 주로 활성층의 미세구조에 의존한다는 사실에 근거하였을 때 표면적의 증가로 상대적으로 높은 가스감도와 낮은 작동온도를 나타낼 수 있을 것이라 기대할 수 있다(Fig. 2(c)).

Fig. 3은 스퍼터로 증착한 아연금속 막(a)과 산화아연 박막(b), 그리고 탄소나노튜브와의 복합체(c)의 X-선 회절 분석과 라만 분석(d)을 나타낸 것이다. 관찰된 모든 X-선 회절 피크들은 격자상수 $a = 0.325$ nm와 $c = 0.521$ nm 인 육방 wurtzite ZnO상에서 비롯된 것으로 분석되었다(Fig. 3(b)). 또한, Fig. 3(a)에서 금속상에 해당하는 회절 피크들이 Fig. 3(b)에서는 관찰되지 않고 있다. 이는 먼저 증착

Fig. 1. Schematic diagram of sensor device.

된 아연금속박막이 400°C에서 산화되었음을 의미한다. 그러나 복합체의 경우 관련피크가 확연히 나타나지 않고 있다(Fig. 3(c)). Fig 3(d)에는 탄소나노튜브와 산화아연 박막, 산화아연-단일벽탄소나노튜브 복합체의 라만 분석결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 합성된 탄소나노튜브는 G-band가 우세한 고품질의 단일벽탄소나노튜브임을 확인할 수 있다. 그러나 ZnO-SWCNT 복합체

의 라만분석에 나타난 D-band 피크의 증가는 산화아연 증착에 따라 탄소나노튜브 표면에 많은 결함이 형성되어 복합체의 결정성을 떨어뜨리는 것으로 분석되었다.

3.2 가스감응 특성

대부분의 금속 산화물을 기반으로 하는 반도체센서는 감지체 표면에서의 가스흡착과 탈착으로 인한 전기전도도 또는 전기저항의 변화에 의해 측정된다. 산화아연은 전형적인 n형 반도체성을 띄고 공기 중에 노출되었을 때 대기중의 산소가 표면에 흡착하여 전도대로 붙어 전도전자를 포획함으로써 O^- , O^{2-} , O_2^- 와 같은 이온을 형성하게 된다. NO 와 같은 산화성 가스에 노출되었을 때, 감지체 표면에서는 다음과 같은 흡착과 탈착 반응을 통하여 가스를 교환한다.⁹⁻¹¹⁾

여기서, O_{ads}^- , NO_{ads} 는 감지체 표면에 흡착되는 산소

Fig. 2. The surface morphologies of (a) thermally purified porous SWCNT, (b) ZnO thin film and (c) ZnO-SWCNT composites oxidized at 400°C.

Fig. 3. XRD patterns of (a) Zn metal, (b) ZnO thin film and (c) ZnO-SWCNT composite oxidized at 400°C. (d) Raman spectroscopy of SWCNT, ZnO film and ZnO-SWCNT composites.

Fig. 4. Response to 10 ppm NO gas at 250°C for the SWCNT, ZnO thin film oxidized at 400°C, and ZnO-SWCNT composites oxidized at 400°C.

이온과 NO_{ads} 을 나타낸다. 따라서 가스 반응 시 산화 표면에 흡착되는 산소이온이 증가하게 됨으로써 저항이 증가하게 된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브는 전형적인 p형 반도체성을 가지고 산화가스와의 반응 시 저항이 감소하고, 반대로 산화아연 박막은 n형 반도체성을 가지고 저항이 증가한다. 여기서 ZnO-CNT 복합체 센서의 경우 실제로 탄소나노튜브 템플레이트(template) 위의 산화아연 입자는 NO 가스에 대해 n형 반도체성을 띄며 감지제로 작동함을 확인할 수 있다.¹¹⁾ 또한, 이것은 저항관계로 설명할 수 있다. 대기 중에서 산화아연 박막은 표면에 산소가 흡착되어 일정한 공핍층을 형성하여 일반적으로 높은 저항을 갖게 된다. 여기에 SWCNT를 템플레이트로 이용하여 다공성의 ZnO-SWCNT 복합체를 제작하였을 경우 SWCNT네트워크를 따라 산화아연이 입자 형태로 증착 되어 지고, 이것이 미세구조에 의한 공핍층의 증가로 이어져 결과적으로 필름 형태보다 저항이

증가하게 되는 것이다.

한편, SWCNT는 복합체 상에서 그 특성을 계속 유지하게 되는데⁷⁾ 그림에도 불구하고 복합체의 저항이 높게 나타남을 관찰할 수 있다. 이는 상대적으로 산화아연 박막보다 입자의 연속성이 감소하는 비드(bead) 형태특성과 p형의 탄소나노튜브와 n형의 산화아연의 p-n 접합(p-n junction) 형성에 따른 전도 면적의 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

ZnO-SWCNT 복합체의 NO 가스 감지 특성은 다양한 작동온도와 농도에서 측정되었다. Fig. 5(a)는 150°C, 200°C, 250°C, 300°C의 네 가지의 작동온도 범위에서의 10 ppm의 NO 가스농도에서 저항 변화특성을 보여준다. 각 온도에서 센서의 초기저항은 10^9 – 10^{10} Ω으로 높고 일정한 반면에, NO 가스가 노출되었을 때에는 저항이 갑자기 증가하는데 이는 n형 반도체가 산화성 가스를 감지하는 메커니즘과 같다. 작동온도가 높아짐에 따라 센서의 저항이 낮아지는 현상은 산화아연의 반도체 특성에 기인한다. 그런데 200°C와 250°C에서의 센서 저항은 이러한 반도체의 온도에 따른 변화경향을 따르지 않고 있다. 이것은 실험오차일 가능성을 배제할 수 없으나, 제작된 산화아연의 건조 공기 분위기에서의 온도에 따른 표면 흡착 산소 이온 종의 변화 가능성도 배제 할 수 없다.¹⁰⁾ Fig. 5(b)에서는 단일벽탄소나노튜브, 산화아연 박막 그리고 복합체의 10 ppm NO 가스농도에 대한 감도특성을 보여준다. 그림에서 보는 것과 같이 단일벽탄소나노튜브는 온도가 증가할수록 감도는 감소 하는 반면에 박막은 온도가 증가할수록 증가하는 양상을 보였다. 하지만 복합체의 경우 최적 작동온도는 250°C로 1300%의 감도를 보이며 박막(260%)과 비교하여 5 배 감도가 향상되었음을 확인할 수 있었다. 산화아연 박막에서 300°C까지 최대 감도에 다다르지 않는 것과 비교하여 볼 때, ZnO-SWCNT 복합체는 작동온도를 낮출 수 있다는 점에서 의미하는 바가 크다.

Fig. 5. (a) Sensor response behaviors of ZnO-SWCNT composites oxidized at 400°C at different operation temperatures and (b) summary of the response to 10 ppm NO gas with varying the operation temperature for SWCNTs, ZnO thin film, and ZnO-SWCNT composites oxidized at 400°C.

Fig. 6. Sensor response of ZnO-SWCNT composites oxidized at 400°C at the operation temperature 250°C showing (a) linearity with concentration and (b) reproducibility measured at 10 ppm NO gas.

ZnO-SWCNT 복합체센서에 대한 NO 가스 농도에 따른 감도특성과 반복특성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에서는 최적 작동온도 250°C에서의 NO 가스 농도에 따른 감도변화를 보여준다. 농도가 증가함에 따라 가스의 흡착 반응성 또한 증대되어 센서의 감도가 향상되고 선형관계를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 최적 작동온도에서 10 ppm NO 가스의 반복 특성을 Fig. 6(b)에 나타내었다. 5회에 걸친 반복 테스트 결과 1300%의 비교적 안정된 감도를 보이며 센서의 우수한 반복 특성 및 안정성을 확인할 수가 있었다. 또한, 복합체 센서는 최대감도 온도에서 11초의 빠른 반응시간과 비교적 느린 회복시간(240초)을 보였다. 이는 복합체의 구조적인 특성에서 비롯된 높은 면적 대 체적 비에서 기인하는 것으로 상대적으로 더 많은 양의 산화 흡착 때문 일 가능성이 높다.

금속산화물 가스센서의 가스감지 특성은 감지체 표면에서 일어나는 흡착산소와 검출 대상 가스 사이의 표면반응의 세기에 달려있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. ZnO-SWCNT 복합체 센서가 보다 넓은 유효 표면반응 면적을 가짐으로써 통상적 구조인 박막 센서보다 높은 감도와 낮은 작동온도 특성을 나타내 NO 가스에 대한 감지 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 아크방전법으로 합성된 SWCNT 템플레이트 위에 DC 마그네트론 스퍼터링법과 산화공정을 통하여 ZnO-SWCNT 복합체를 제작하여 NO 가스에 대한 건조공기 분위기에서의 가스감지특성을 조사하였다. 특히, 작동온도 250°C에서 산화이연 박막과 비교하여 5배 높은 감도로 상대적으로 낮은 작동온도, 높은 감도 특성과 더불어 빠른 응답시간을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 단일벽탄소나노튜브를 템플레이트로 활용하여 가스에 대한 유효 표면반응 면적을 증가시킴으로써 센서의 감도가 향

상된 것으로 분석되었다. 또한, 10 ppm의 농도범위에서 1300%의 안정된 반복특성을 보임으로서 낮은 작동온도 범위에서 비교적 안전한 NO 가스 센서제작에 복합체가 유용하게 활용될 수 있음을 직접적으로 시사한다.

감사의 글

본 연구는 한국 과학재단의 국가지정연구실과 세계수준의 연구중심대학(WCU, R32-20026)사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
2. Y. K. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. Wöllenstein and H. Böttner, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **93**, 435 (2003).
3. N. H. Kim and G. J. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**(11), 3914 (2007).
4. N. D. Hoa, N. V. Quy, M. C. An, H. J. Song, Y. J. Kang, Y. S. Cho and D. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**(10), 5586 (2008).
5. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, *Science*, **287**, 1801 (2000).
6. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
7. H. J. Song, Y. S. Cho, M. C. An, Y. J. Kang and D. J. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **53**(4), 2111 (2008). ISSN: 1976-8524.
8. N. D. Hoa, N. V. Quy and D. J. Kim, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **142**, 253 (2009).
9. B. Ruhland, Th. Becker and G. Müller, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **50**, 85 (1998).
10. S. C. Naisbitt, K. F. E. Pratt, D. E. Williams and I. P. Parkin, *Sensor. Actuator. B Chem.*, **114**, 969 (2006).
11. S. Y. Park, H. Jung, E. Ahn, L.H. Nguyen, Y. Kang, H. Kim and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(12), 655 (2008) (in Korean).