나노 Indium을 부착한 ZnO:In 가스센서의 제작 및 특성

정종훈 · 유윤식* · 유일†

동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소, *동의대학교 방사선학과

Characteristics and Preparation of Gas Sensor Using Nano Indium Coated ZnO:In

Jong-Hun Jung, Yun-Sik Yu* and Il Yu†

Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

*Radiological Science Department, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan,
Busan 614-714, Korea

(2011년 7월 4일 접수 : 2011년 8월 10일 최종수정 : 2011년 8월 10일 채택)

Abstract Nano-indium-coated ZnO:In thick films were prepared by a hydrothermal method. ZnO:In gas sensors were fabricated by a screen printing method on alumina substrates. The gas sensing properties of the gas sensors were investigated for hydrocarbon gas. The effects of the indium concentration of the ZnO:In gas sensors on the structural and morphological properties were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. XRD patterns revealed that the ZnO:In with wurtzite structure was grown with (1 0 0), (0 0 2), and (1 0 1) peaks. The quantity of In coating on the ZnO surface increased with increasing In concentration. The sensitivity of the ZnO:In sensors was measured for 5 ppm CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas at room temperature by comparing the resistance in air with that in target gases. The highest sensitivity to CH₄ gas and CH₃CH₂CH₃ gas of the ZnO:In sensors was observed at the In 6 wt%. The response and recovery times of the 6 wt% indium-coated ZnO:In gas sensors were 19 s and 12 s, respectively.

Key words ZnO, In doping, CH₄, CH₃CH₂CH₃.

1. 서 론

최근 주변 환경에는 많은 종류의 위험한 가스가 존재하고, 이들로 인한 폭발 사고 및 대기오염의 문제가 심각하다. 이에 따라 일산화탄소, NO_x 등의 유독가스나 LPG, LNG 등의 폭발성가스의 누출을 조기에 감지하여 화재 및 사고의 위험을 미리 예방할 수 있는 가스센서의 개발이 필요하다.¹⁾

가스센서는 감지 방식에 따라 반도체 센서, 고체 전해질 센서, 접촉 연 소식 센서, 전기화학적 센서, 비 분산 적외선 센서 등으로 분류가 된다. 그중 반도체식 가스센서는 주로 반도체의 성질을 가진 산화물을 사용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종 가스의 흡착 및 탈착에 의한 산화물 표면의 전기 전도도의 변화를 이용한 센서로 감도가 높고 응답 속도 및 회복특성이 빠르며 적당한 첨가물을 사용할 경우 가스에 대한 선택성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.²⁾

가스센서의 감지 물질로는 SnO₂, WO₃, TiO₂, In₂O₃, ZnO 등이 연구되어지고 있다. 특히 ZnO와 SnO₂는 가연성 및 유독가스의 감지가 뛰어나 가스센서로 광범위하게 활용되어지고 있다.^{3,4)}

최근에는 ZnO 물질에 Ga, Al, In 을 도핑 시켜 제조한 나노 및 마이크로 감지물질을 소자에 응용하기 위한 연구가 시도되고 있다.⁵⁾ 특히 In은 Ga, Al 등에 비해 증기압이 비교적 높은 물질이고 대기압에서도 쉽게 나노구조로 성장시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.^{6,7)} ZnO에 나노 In을 도핑 시킨 나노 구조물은 소수 연구 그룹에 의해 보고 되었지만 아직 소자 적용 가능성 및 탄화 수소계 가스에 대한 반응 특성은 보고된 바는 없다. 따라서 본 연구에서는 후막 공정을 통하여 나노 In을 부착시킨 ZnO:In을 감지물질로 한 가스센서를 제조하여 메탄, 프로판 가스에 대한 반응 및 감도 특성을 고찰 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1 은 감지막 및 센서제조의 개략적인 공정도를 나

†Corresponding author
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu)

Fig. 1. Fabrication process for ZnO:In.

Fig. 2. Sensor structure and electrode pattern on alumina substrate.

타낸 것이다. 감지물질은 이미 잘 알려진 수열합성법(Hydro-thermal method)을 이용하여 0.4 M 농도의 Zinc nitrate hexahydrate (Shinyo Pure Chemicals, 98%)와 Hexamethyl-enetetramine (HMT, Wako Pure Chemical, 99%) 을 증류수 250 ml에 각 각 용해시켜 5분간 교반 후, 95°C 의 일정한 온도에서 7h 성장시켰다. 성장이 끝난 ZnO 분말은 남아 있는 미 반응물을 제거하기 위하여 DI-Water로 3회 세척한 후 오븐에서 건조 하여 로드 형태의 ZnO를 제조하였다. 나노 In이 부착된 ZnO:In은 증류수 200 ml에 ZnO 무게 대비로 In의 농도를 2~10 wt% 변화시켜 ZnO에 첨가한 후, In이 용해되어 있는 용액에 암모니아 2~3 방울 떨어뜨려 실온에서 5분간 교반 하여 제조 하였다. 제조된 분말은 80°C에서 8시간 동안 오븐에서 건조 한 후, 150°C에서 30분 열처리 하여 ZnO:In 분말을 얻었으

며, ZnO:In 가스센서의 감도 측정을 위해 Pt와 Ag가 혼합된 전극 paste를 알루미나 기판(15 mm × 15 mm × 0.1 mm) 윗면에 스크린 프린팅 한 후, 80°C에서 3시간 동안 건조하여 준비 하였다.

Fig. 2는 알루미나 기판위에 스크린 프린팅 된 전극과 센서 구조를 나타낸 것이다. 기판위의 전극은 0.2 mm 간격으로 패턴된 전극 마스크로 3분 30초 동안 노광하고, Na₂CO₃ 수용액으로 세척 한 후, 550°C에서 8시간 열처리 하여 제작하였다. 가스센서는 ZnO:In 분말과 유기 바인더를 6:4 비율로 혼합하여 paste를 만들고 스크린 프린팅 하여 제작하였다.

가스센서용 ZnO:In의 결정구조 및 형태는 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD RIGAKU 社) 와 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Gun Scanning Electron Microscope System, FE-SEM)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 나노 In이 부착된 ZnO:In 의 X선 회절 패턴을 보인 것이다. 그림에서와 같이 JCPDS의 비교에서 부착된 In의 양에 상관없이 ZnO의 (100), (002), (101) 방향의 피크는 기존의 연구 결과와 동일한 육방정계 wurtzite 구조의 ZnO 상이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이 같은 결과는 ZnO에 비해 In의 농도가 비교적 적어 In의 peak이 관찰되지 않은 것으로 생각되어 진다.

Fig. 4는 로드 형태 ZnO 물질에 나노 In 이 부착된 형

Fig. 3. XRD patterns of ZnO:In for various In concentration.

Fig. 4. SEM images of ZnO:In with respect to In concentration; (a) at In 6 wt%, (b) In 2 wt%, (c) In 4 wt%, (d) In 6 wt%, (e) In 8 wt% and (f) In 10 wt%.

상을 EDS, FE-SEM을 통해 관찰한 이미지이다. 그림(a)는 ZnO:In의 EDS Spectrum 결과를 나타낸 것이다. 측정 결과, ZnO:In은 Zn, O, In 으로 구성되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 그림(b~f)는 In의 농도 변화에 따른 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 ZnO 표면에 부착된 나노사이즈 In은 In의 농도가 증가함에 따라 서로 응집되었고, 또한 ZnO 입자 표면을 감싸는 것으로 판단되어진다.

Fig. 5는 In의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:In 가스센서의 CH₄ 가스 5ppm에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. 센서특성은 식(1)과 (2)로 계산하였다. 센서 저항은 1000 MΩ의 가변저항(R_i)을 센서와 직렬로 연결하여 구하였다. 여기서 V는 5 volt의 기전력이며, V_R은 전위차이다.

$$R = \left(\frac{V}{V_R} - 1 \right) R_i \quad (1)$$

측정은 Mass Flow Controller (MFC)를 이용하여 가스의 농도를 5 ppm으로 고정하고 상온에서 캐리어 가스로 질소를 사용하였으며, 감도는 아래의 식을 이용하여 얻었다.

$$S = \frac{R_s}{R_a} \quad (2)$$

여기서 R_a는 가스 주입 전의 센서의 저항이며, R_s는 가스 주입 후의 센서 저항이다.

그림에서와 같이 CH₄ 가스에 대한 ZnO:In 후막센서의 감도는 나노 In의 농도가 증가함에 따라 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, In의 농도가 6 wt% 일 때 ZnO:In 센서의 감도는 최대로 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이 같은 결과는 감지물질인 ZnO에 촉매로 In이 첨가됨에 따라 보다 넓은 비표면적을 가지게 되어 산소의 흡,탈착량을 증가시킴으로써 감지하고자 하는 가스가 들어오면 산소와 가스간의 반응 확률을 높여 감도 특성이 증가한 것으로 생각된다. 이 실험 결과에서 In의 역할은 단순히 대기 중에 존재하는 산소에 대한 활성화 뿐만 아니라 측정가스에 대해서도 표면반응을 활성화 시켜서 감도를 향상시켰다고 생각된다. 하지만 In의 농도가 6 wt% 이상에서는 감도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이 같은 결과는 앞의 SEM 결과에서와 같이 In 6 wt% 이상에서 ZnO 표면의 나노 In입자들은 서로 응집되는 현상을 보였으며, 이에 따른 표면 반응 및 반응 가스에 대한 비표면적이 감소하여 감도가 감소한 것으로 판단하였다.

Fig. 6은 In의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:In 가스센서의 5ppm CH₃CH₂CH₃ 가스에 대한 감도 변화를 나타낸 것이다. CH₄ 가스와 비슷하게 In의 농도가 증가함에 따라 6 wt% 일때 감도는 최대를 나타내었으며 그 이상 첨가 된 경우 감도는 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 In의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:In 가스센

Fig. 5. Sensitivity of ZnO:In sensor at 5 ppm CH₄ gas for various In concentration.

Fig. 6. Sensitivity of ZnO:In sensor at 5 ppm CH₃CH₂CH₃ gas for various In concentration.

서의 CH₄ 가스 5ppm에 대한 반응시간 및 회복특성을 나타낸 것이다. 반응시간 및 회복시간은 전압변화치가 90% 도달까지 걸린 시간으로 정의 하였으며, 2회 주기로 측정하였다. 측정결과, CH₄ 가스 주입 후 반응시간은 22초였으며, 회복시간은 25초로 나타났다.

Fig. 8은 In의 농도변화에 따라 제작된 ZnO:In 가스센

Fig. 7. Reproducibility of ZnO:In sensor for 5 ppm CH₄.

Fig. 8. Reproducibility of ZnO:In sensor for 5 ppm CH₃CH₂CH₃.

서의 CH₃CH₂CH₃ 가스 5ppm에 대한 반응시간 및 회복특성을 나타낸 것이다. CH₃CH₂CH₃ 가스 주입 후 반응시간은 29초였으며, 회복시간은 16초로 나타났다. 이 결과로 부터 ZnO:In 가스센서에서 반응시간은 CH₄ 가스가 CH₃CH₂CH₃ 가스보다 빠른 것을 관찰할 수 있었으나, 회복시간은 CH₃CH₂CH₃에 비해 느린 것을 확인하였다. 이 같은 반응시간과 회복시간의 차이는 가스 주입 전과 후 측정가스마다 센서와 반응하는 가스분자들의 반응성 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

후막 공정을 통하여 나노 In을 부착한 ZnO:In 가스센서를 제작하여 메탄, 프로판 가스에 대한 반응 특성 및 감도 특성을 고찰 하였다. XRD 결과, In 농도와 관계없이 ZnO는 기존의 연구 결과와 동일한 육방정계 wurtzite 구조가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 SEM을 통하여 나노사이즈 In은 ZnO 입자표면에 붙어 있는 것을 관찰 할 수 있었다. 가스측정 결과, ZnO:In 가스센서에서 반응시간은 CH₄ 가스가 CH₃CH₂CH₃ 가스보다 빠른 것을 관찰할 수 있었으나, 회복시간은 CH₃CH₂CH₃에 비해 느린 것을 확인하였다. CH₄ 가스에 대해 CH₃CH₂CH₃ 가스보다 반응시간은 빠른 것을 관찰할 수 있었으나, 회복시간은 느린 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부(정보통신연구진흥원), 부산광역시 및 동의대학교의 지원을 받아 수행된 결과임(08-기반-13, IT특화연구소: “부산IT융합부품연구소” 설립 및 운영).

참 고 문 헌

1. W. Gopel and K. D. Schierbaum, Sensor. Actuator. B Chem., **26**, 1 (1995).
2. H. S. Moon, S. H. Park, S. E. Kim and Y. S. Yu, J. Kor. Sensor. Soc., **19**, 462 (2010) (in Korean).
3. I. Yu and J. Y. Lee, Kor. J. Mater. Res., **20**(8), 408 (2010) (in Korean).
4. I. Yu and J. Y. Lee, Kor. J. Mater. Res., **21**(4), 207 (2011) (in Korean).
5. J. Jie, G. Wang, X. Han and J. G. Hou, J. Phys. Chem. B, **108**, 17027 (2004).
6. J. Zhong, S. Muthukumar, Y. Chen, Y. Lu, H. M. Ng, W. Jiang and E. L. Garfunkel, Appl. Phys. Lett., **83**, 3401 (2003).
7. X. Y. Xue, L. M. Li, H. C. Yu, Y. J. Chen, Y. G. Wang and T. H. Wang, Appl. Phys. Lett., **89**, 043118 (2006).