

졸-겔법으로 증착된 ZnO 나노막대를 이용한 고감도 이산화질소 가스 센서 제작 및 특성 연구

박소정[†] · 곽준혁 · 박종혁 · 이홍열 · 문승언 · 박강호 · 김종대 · 김규태*

The highly sensitive NO₂ gas sensor using ZnO nanorods grown by the sol-gel method

S. J. Park[†], J. H. Kwak, J. Park, H. Y. Lee, S. E. Moon, K. H. Park, J. Kim, and G. T. Kim*

Abstract

Multiple ZnO nanorod device detecting NO₂ gas was fabricated by sol-gel growth method and gas response characteristics were measured as a chemical gas sensor. The device is mainly composed of sensing electrode and sensing nano material. To acquire high sensitivity of the device for NO₂ gas it was heated by a heat chuck up to 400°C. The sensing part was easily made using the CMOS compatible process, for example, the large area and low temperature nano material growth process, etc. The sensors were successfully demonstrated and showed high sensitive response for NO₂ gas sensing.

Key Words : ZnO nanorod, the sol-gel method, NO₂ gas sensing

1. 서 론

나노 소재는 고집적도와 고감도, 고선택성의 장점을 가져 성장이나 배열 기술에 대한 연구가 활발하게 진행 중이고 또한 간단한 구조로 소자 구현이 가능하여 많은 응용 분야에서 연구되고 있다.

특히 체적에 대한 큰 표면적 비를 가지므로 작은 감지 면적으로도 고감도 특성이 기대되어 초소형 저전력 가스 센서의 구현에 유리하여 환경오염 문제와 웰빙 문화에 따른 가스 센서 응용 부분에 대해 많은 연구가 되고 있다^{1,2}. 여러 방식 중 반도체식 가스센서 기술은 구조가 간단하여 공정이 용이하고 크기가 작아 개인 휴대형 단말기에 장착될 수 있는 유용한 기술이다^{3,4}.

본 연구에서는 대면적 저온 공정이 가능한 졸-겔 성장법(sol-gel growth method)⁶으로 비교적 쉽게 ZnO 나노 막대(nanorod)를 감지 전극에 증착할 수 있었다.

이를 이용하여 이산화질소 가스 감지 소자를 제작하여 가스 반응 특성을 확인하였고 이 결과와 함께 고감도 반도체식 초소형 가스 센서의 양산 가능성을 논의하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 나노 소재 제작

나노 소재는 이미 잘 알려진 졸-겔 성장법에 따라 같은 몰농도의 Zinc nitrate (Zinc nitrate hexahydrate, 98 %, Aldrich) 수용액(Milli Q, 18.2 MΩ) 250 ml와 Methenamine (Hexamethylentetramin, 99 %, Aldrich) 수용액 250 ml를 섞어 기판을 담근 후 오븐에서 95 °C로 3시간 동안 유지하였다⁶. 그림 1은 이와 같은 과정을 통해 얻어진 나노 막대이다. 그림 1은 Zinc nitrate 수용액과 Methenamine 수용액의 몰농도를 0.005 M, 0.1 M, 0.2 M로 증가시켜 반응을 진행했을 때 얻어진 ZnO 나노막대의 SEM 사진이다. 반응하는 물질의 몰농도가 증가함에 따라 평균 300 nm, 500 nm, 800 nm로 나노막대의 두께가 굵어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 몰농도가 높아질수록 같은 시간 동안 반응하

한국전자통신연구원 IT융합부품연구소 IT-NT그룹 나노융합센서팀(IT Convergence Component Lab., ETRI)

*고려대학교(Korea University)

[†]Corresponding author: demi213@etri.re.kr

(Received : December 31, 2007, Accepted : January 29, 2008)

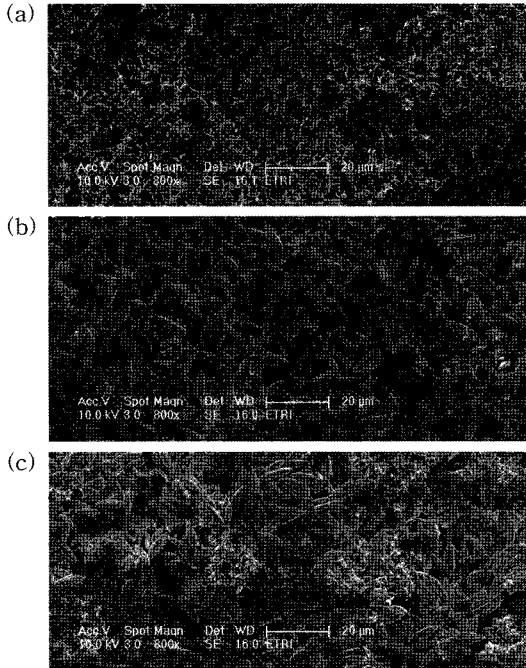


그림 1. 졸-겔 성장법을 이용하여 (a) 0.005 M (b) 0.01 M, (c) 0.02 M의 농도로 성장시킨 ZnO 나노막대
Fig. 1. ZnO nanorods grown by sol-gel growth method with concentration of (a) 0.005 M, (b) 0.01 M and (c) 0.02 M.

는 물질의 양이 많아져서 ZnO 막대가 커지는 양상을 보여주는 것으로 작은 막대 모양이 뭉쳐서 큰 막대가 되어 가는 졸-겔 성장의 양상을 나타내는 것이라고 할 수 있다⁷⁾. 그림 2는 그 중 가장 안정되고 빠른 응답 속도를 보여준 0.01M의 농도로 성장된 ZnO 나노막대를 HRTEM (high resolution transmission electron microscope), EDX, XRD (X-ray Diffraction)의 방법을 통해 분석한 결과로 그림 2.(b)의 EDX 분석 결과를 통해 센서 물질이 Zn와 O로 이루어졌음을 확인하였다. 그리고 그림 2.(a)의 왼쪽 위 그림과 그림 2.(c)의 XRD data에서 볼 수 있듯이 일정한 방향의 결정성을 가진 ZnO 나노막대가 얻어졌음을 확인하여 졸-겔 성장법을 통해 단결정성을 가진 ZnO 나노막대를 얻었음을 알 수 있었다.

2.2. 가스 센서 제작 및 특성평가

Si₃N₄ 기판 위에 포토리소그래피(photo lithography) 공정을 이용하여 interdigital 모양의 전극을 제작하였고 전극 물질은 고온에서 안정적으로 작동하는 백금을 사용하였다.

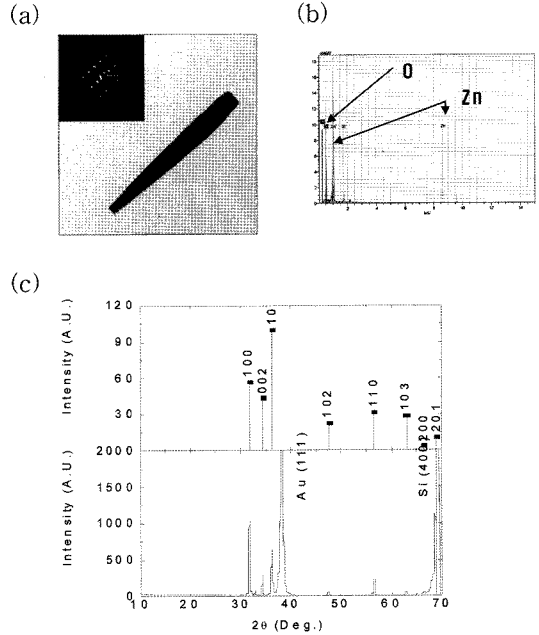


그림 2. 0.01 M의 Zinc nitrate 수용액과 Methenamine 수용액으로 성장된 ZnO 나노막대의 (a) TEM 이미지, (b) EDX, (c) XRD 데이터
Fig. 2. (a) The TEM image, (b) the EDX data and (c) the XRD data of grown ZnO nanorods with equimolar (0.1M) aqueous solution of zinc nitrate and methenamine.

이렇게 완성된 기판 위에 앞서 설명한 졸-겔 성장법을 이용하여 ZnO 나노 막대를 감지물질로 증착하였다. 그리고 전극과 센서 물질 사이의 접합 상태를 향상시키기 위하여 500°C에서 2분간 RTA (rapid thermal annealing)를 이용하여 열처리를 하였다.

만들어진 소자를 이용하여 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm의 이산화질소 가스에 대한 반응성을 측정하였다. 이산화질소 가스의 농도는 질소 가스와 이산화질소 가스의 양을 MFC (mass flow controller)로 조절하여 맞추었다. 실험을 위해 제작한 챔버 안에는 히터를

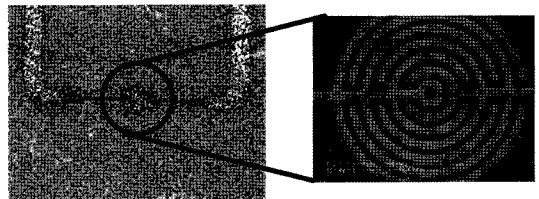


그림 3. 감지 전극 위에 ZnO 나노막대를 증착시켜 완성한 소자
Fig. 3. The completed device by depositing ZnO nanorods on the sensing electrodes.

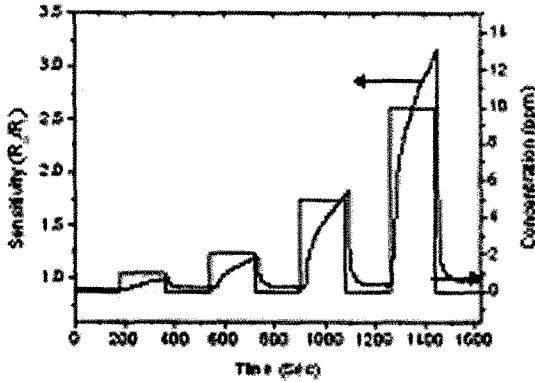


그림 4. 측정된 이산화질소 가스 감지 특성
Fig. 4. The measured NO₂ gas response.

설치하여 센서 소자의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. ZnO 나노막대는 침입형(interstitial) Zn원자나 O원자의 공공(vacancy)에 의해 자유전자의 생성으로 n형 반도체의 거동을 보인다. n형 반도체인 ZnO 나노막대는 산화성 이산화질소 가스에 반응하여 전도전자수가 감소하여 저항이 증가하는 양상을 보인다^[8]. 상온에서도 이와 같은 가스 감지 특성을 보였지만, 높은 온도에서 반응 가스의 탈착이 잘 이루어졌으므로 상대적으로 높은 온도에서 실험을 진행하였고 이에 따라 보다 안정적인 고재현성 있게 동작하는 센서 소자의 반응 특성을 얻을 수 있었다. 그림 4에서의 결과는 0.01 M의 농도로 성장시킨 ZnO 나노막대를 이용한 센서 소자를 약 400°C에서 측정된 것으로 이산화질소 가스와 질소 가스를 3분간 센서소자에 흘려준 후 3분간 다시 질소 가스만 흘려주어 이산화질소 가스의 탈착을 유도하였다. 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm 농도의 이산화질소 가스를 센서 소자에 흘려주었을 때 약 1.3, 1.8, 2.2, 4 정도의 감도(R_0/R_g , R_g : 이산화질소를 흘려주었을 때의 저항 값, R_0 : 질소를 흘려주었을 때의 저항 값)를 보여주었다. 이러한 결과를 통하여 대면적 공정이 가능한 저온 성장법인 졸-겔 성장법으로 얻은 ZnO 나노막대를 이용하여 안정적인 이산화질소 가스 감지가 가능함을 알 수 있었다.

3. 결 론

본 연구에서는 졸-겔 성장법을 이용하여 만든 ZnO 나노막대의 이산화질소 가스 감지 특성을 살펴보았다.

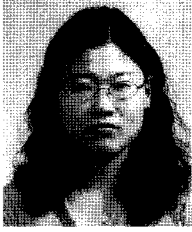
졸-겔 합성법을 이용하여 단결정질의 ZnO 나노막대를 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 1~10 ppm 농도의 이산화 질소 가스 감지 특성을 확인할 수 있었다. 저온 공정인 졸-겔 합성법은 또한 대면적 공정도 용이하므로 이를 이용하여 유비쿼터스 휴대 단말용이나 USN 서비스 등을 위한 환경 센서의 상용화 가능성이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT 신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음. [2006-S006-02, 유비쿼터스 단말용 부품/모듈]

참고 문헌

- [1] W. Gopel and K.D. Schierbaum, "SnO₂ sensors: current status and future prospects", *Sens. Actuators B*, vol. 26, pp. 1-12, 1995.
- [2] R.W.J. Scott, S.M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D.E. Williams, and G.A. Ozin, "Tin dioxide opals and inverted opals: near-ideal microstructures for gas sensors", *Adv. Mater.*, vol. 13, pp. 1468-1472, 2001.
- [3] 김승렬, 윤동현, 홍형기, 권철한, 이규정, "산화물 반도체형 후막 가스 센서의 이산화질소 감지 특성", *센서학회지*, 제6권, 제6호, pp. 451-457, 1997.
- [4] 최무희, 마대영, "진공증착법으로 제조한 In₂O₃ 나노벨트막의 NO 가스 감지 특성", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 406-410, 2006.
- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, and H. J. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *Science*, vol. 287, pp. 622-625, Jan. 2000.
- [6] L.Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, "Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented Microrod-array of ZnO", *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 3350-3352, 2001.
- [7] Q. Li, V. Kumar, Y. Li, H. Zhang, T. J. Marks, and R. P. H. Chang, "Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions", *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 1001-1006, 2005.
- [8] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, "Residual native shallow donor in ZnO", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2552-2555.



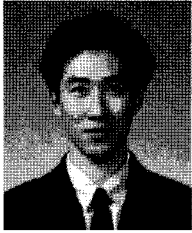
박 소 정

- 2005년 고려대학교 전기전자전파공학부 졸업(공학사)
- 2007년 고려대학교 전기공학과 졸업(공학석사)
- 2007년~현재 ETRI IT융 합부품연구소 연구원
- 주관심분야 : 나노 재료, 가스 센서



광 준 혁

- 2003년 경운대학교 전자공학과 졸업(공학사)
- 2008년 경북대학교 전자공학과 졸업예정(공학석사)
- 2007년~현재 ETRI IT융 합부품연구소 연구원
- 주관심분야 : 가스센서, 마이크로 센서, 기능성 나노 재료



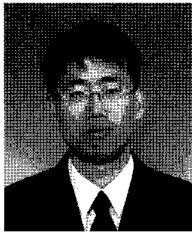
박 종 혁

- 1993년 서울대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1995년 서울대학교 물리학과 대학원 석사과정 졸업(이학석사)
- 2001년 서울대학교 물리학과 대학원 박사과정 졸업(이학박사)
- 2001년~현재 ETRI IT융합부품연구소 연구원
- 주관심분야 : 나노/마이크로 공정 및 신소재 연구



이 흥 열

- 1999년 충북대학교 전파공학과 졸업(공학사)
- 2001년 충북대학교 전파공학과 공학석사
- 2005년 충북대학교 전파공학과 공학박사
- 2000년~현재 ETRI 선임연구원
- 주관심분야 : 센서 구조 설계, 히터 구조 설계 및 제작



문 승 언

- 1990년 서울대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1994년 서울대학교 물리학과 졸업(이학석사)
- 2000년 서울대학교 물리학과 졸업(이학박사)
- 2007년~현재 ETRI IT융합부품연구소 선임연구원
- 주관심분야 : 마이크로 센서, 기능성 나노 재료



박 강 호

- 1987년 서울대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1989년 서울대학교 물리학과 이학석사
- 1993년 동경대학교 고체물리연구소 방문연구원
- 1994년 서울대학교 물리학과 이학박사
- 1994년~현재 ETRI 나노융합센서팀장(책임연구원)
- 주관심분야 : 대기 환경 센서, 오감 센서



김 종 대

- 1982년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사)
- 1984년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
- 1994년 University of New Mexico 전기 및 컴퓨터공학과 졸업(공학박사)
- 1984~현재 ETRI IT-NT그룹 그룹장
- 주관심분야 : 대기 환경 센서 및 서비스



김 규 태

- 1992년 서울대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1996년 서울대학교 물리학과 졸업(이학석사)
- 2000년 서울대학교 물리학과 졸업(이학박사)
- 2000년 LG 전자기술원 연구원
- 2000~2002년 독일 막스플랑크 고체물리연구소 방문연구원
- 2002년~현재 고려대학교 전기공학과 교수
- 주관심분야 : 단일 나노선 FET, 스마트 소자