

산화주석 나노선을 이용한 VOCs 센서

황인성 · 김선중 · 김윤성 · 주병권* · 이종훈†

VOCs(Volatile Organic Compounds) sensor using SnO₂ nanowires

In-Sung Hwang, Sun-Jung Kim, Yoon-Sung Kim, Byeong-Kwon Ju*, and Jong-Heun Lee†

Abstract

VOCs (Volatile Organic Compound) sensors were fabricated using SnO₂ nanowires-based thin films and its gas sensing behaviors were studied. The SnO₂ nanowires synthesized from a thermal evaporation process were dispersed in a solution and the sensor film was prepared by dropping the slurry on the substrate with the electrodes and an embedded heater. The gas response (R_a/R_g , R_a : resistance in air, R_g : resistance in gas) to 30~40 ppm Benzene, Ethyl Benzene, o-xylene were in the range of 39~42, which were significantly higher than those to 50 ppm of CO, CH₄ and C₃H₈ (12~19).

Key Words : SnO₂, nanowires, VOCs(Volatile Organic Compound)

1. 서 론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 실내 및 산업 현장에 자주 검출되는 유해물질이다. 대부분 증기압이 높아 휘발이 잘되고 '새집증후군' 등과 같이 인체에 나쁜 영향을 준다. 또 대기 중에 질소산화물과 광화학 반응을 일으켜 오존을 생성한다. 이미 미국, 일본, EU 등의 선진국에서는 VOCs 가스의 배출 기준을 엄격히 적용하여 그 배출량을 줄이는데 노력하고 있다. VOCs 가스를 검출하기 위해 폴리머, ZnO 및 WO₃ 등의 산화물 반도체의 후막이나 박막이 연구된 바 있지만,^{1,4)} nanowires 및 nanobelts 등 1차원 나노 구조체로 이용하여 VOCs 를 검출하는 연구는 거의 없다.

일반적인 가스 감응 반응은 입자의 표면에서 일어나므로 입자의 크기가 작아지면 표면적이 증가하므로 감도가 증가한다. 특히 입자의 크기가 전자 공핍층(Electron depletion layer) 두께의 2배 정도에 근접하거나 그 이하가 되면 가스 감도가 급격히 증가하는 "나노 크기 효과(Nano-size effect)"를 나타내는 것으로 알

려져 있다⁵⁾. 그러나 전자 공핍층 두께 수준인 수~수십 nm까지 입자 크기가 줄어들 경우, Van der Waals 결합력이 증가하여 입자 입자간 응집이 용이하게 생길 수 있다. 나노미터 크기의 입자가 심하게 응집될 경우 가스 확산이 늦어지므로, 응답 속도가 늦어지는 문제가 부가적으로 발생한다⁶⁾. 또한 입자가 수 nm 크기일 경우 400 °C 정도의 센서 동작 온도에서 입성장(grain growth)이 일어나기 쉬우며, 이에 따라 센서의 공기 중 저항값과 감도가 변화되는 문제가 발생한다⁷⁾. 나노선을 가스 센서로 응용하면 우수한 결정성, 큰 표면적/부피비(Surface-to-volume ratio), 또한 용매등의 분산성이 좋기 때문에 가스센서 제작시 제작이 용이하고 가스 감응 특성 및 장기안정성이 향상될 것이라 기대된다.

본 실험에서는 SnO₂ 나노선을 합성한 다음 나노선이 네트워크 된 얇은 박막을 제조하여 Benzene, Ethyl Benzene, o-xylene 등의 VOCs 가스뿐만 아니라 CO, CH₄, C₃H₈에 대해서도 가스 감응성을 평가하였다.

2. 실험 방법

SnO₂ 나노선은 가열 증착법(Thermal evaporation process)을 이용하여 합성하였다. SnO₂ 나노선 합성 공정의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. Sn (325 mesh, 99.8 % purity, Acros Organics) 금속 분말을 알루미늄

고려대학교 신소재공학부(Department of Materials Science & Engineering, Korea University)

*고려대학교 전기전자전파 공학부(School of Electrical Engineering, Korea University)

†Corresponding author: jongheun@korea.ac.kr

(Received : December 13, 2007, Accepted : December 28, 2007)

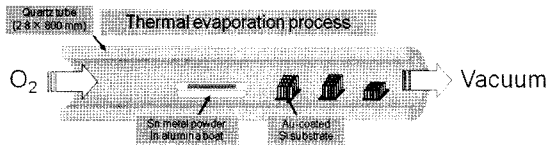


그림 1. 나노선의 반응 장치도
Fig. 1. Schematic drawing of the reaction system.

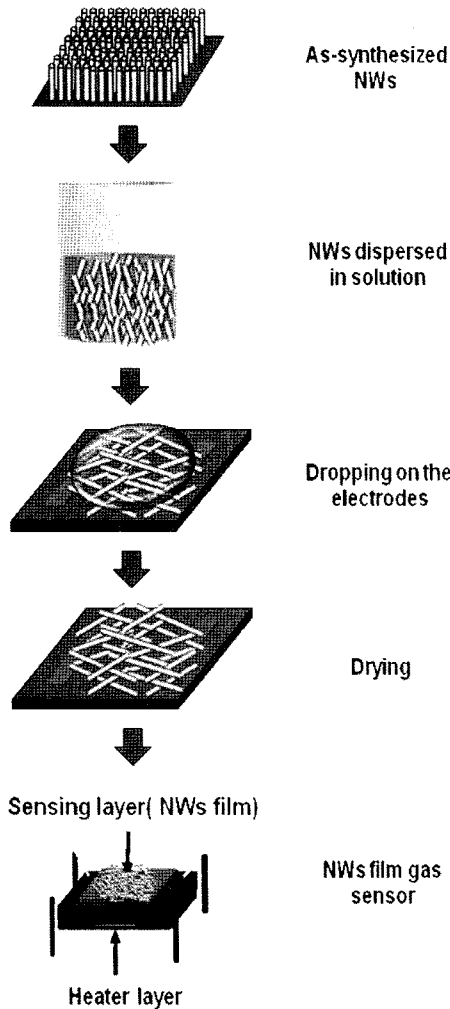


그림 2. 가스센서 제작 공정 과정
Fig. 2. Experimental procedure to fabricate the gas sensor device.

보트에 넣은 다음 반응 튜브로 중앙에 위치시켰다. Si wafer는 ion sputtering 방법을 이용하여 미리 Au층을 20~30 Å로 증착시킨 후 알루미늄 보트 뒤에 위치시켰다. 반응관 내부의 압력은 1~10 Torr 정도로 만들어주었다. 반응로의 내부온도는 700~800 °C 사이로 조절된 후 O₂ 가스를 0.5~10 sccm 흘려 주면서 20분 간 반

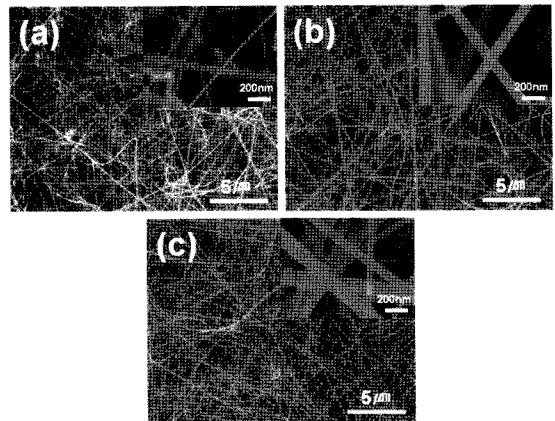


그림 3. 온도에 따른 SnO₂ 나노선의 SEM 사진 (a)700 °C (b)750 °C and (c)800 °C
Fig. 3. SEM image of the as-synthesized SnO₂ nanowires as a function of working temperature. (a)700 °C (b)750 °C and (c)800 °C. Inset figure is a high resolution SEM image.

응시켰다. SEM (Scanning electron microscopy, Hitachi S-3200, 20 kV)과 XRD (X-ray diffraction, Bruker D8, Cu K radiation, λ=1.5406 Å)을 사용하여 합성된 나노선의 형상 및 결정성을 측정하였으며, 보다 자세한 나노선의 결정 구조 및 화학적 조성을 확인하기 위하여 TEM (Transmission electron microscopy, JEOL JEM-4010, 200 kV)과 EDS (Energy dispersive spectra) 분석을 시행하였다.

센서의 제조 공정을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 나노선이 성장된 기판을 수용액 속에 넣고 몇 초간 초음파 처리하여 나노선을 기판으로부터 분리시켰다. 나노선이 분산된 수용액을 제조한 후, 센서 기판 위에 마이크로 피펫을 이용하여 충분한 양을 적정하였다. 가스센서의 측정은 고순도 Air 500 sccm을 흘려 기저 저항을 정한 후 Benzene과 Ethyl Benzene, o-xylene 같은 VOCs 가스 이외의 CO, CH₄, C₃H₈ 가스의 유입에 따른 저항 변화를 측정하였다. 이때 Air에서 기저 저항을 R_a, 측정 가스에서의 저항을 R_b라고 할 때 감도 (S, response)는 R_a/R_b로 나타내었다. 반응 및 회복 시간은 초기 저항(R_a)에서 반응 후 저항(R_b) 값을 뺀 90 % 지점에서의 시간 범위로 계산하여 나타내었다^[8]. 히터 전압은 0.8 V로 일정하게 인가해 주었다.

4. 결과 및 고찰

합성된 SnO₂ 나노선은 합성온도에 따라 지름이 50~200 nm 정도이고 길이는 10 µm 이상이였다. XRD

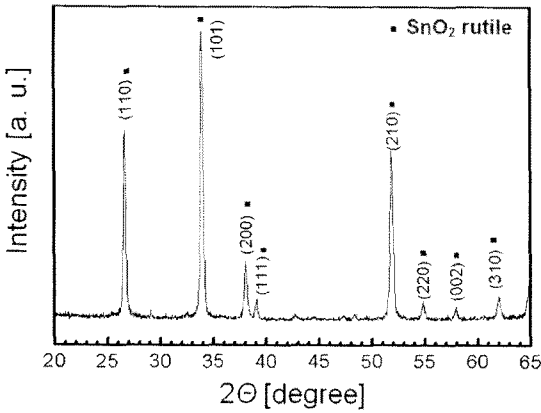


그림 4. SnO₂나노선의 X-선 회절 패턴
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the as-synthesized SnO₂ nanowires.

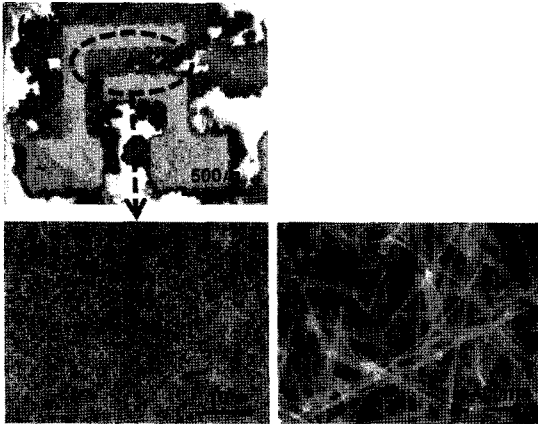
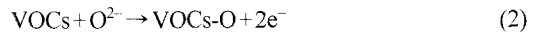
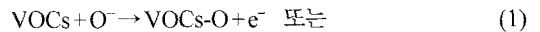


그림 5. 가스센서 소자의 전자현미경 사진
Fig. 5. SEM images of gas sensor devices. (a) screen printed Au electrodes on alumina substrate. (b) SnO₂ nanowires suspended between the electrodes. and (c) high resolution SEM image of this devices.

및 TEM 분석 결과 rutile 상을 가지는 결정성이 좋은 단결정임을 알 수 있다^{9,10}. 이러한 나노선을 수용액 분산시켜 센서 기판 위에 적정하면 Fig. 5처럼 Au전극이 스크린 프린트된 알루미나 센서 기판 위에 나노선이 밀도 높게 네트워크된 막을 형성되었음을 알 수 있다.

Table 1에 가스감도, 90% 반응시간, 및 90% 회복 시간을 정리하였다. 300 °C 이하에서는 기저저항이 너무 높아 측정 범위를 벗어나 가스 감응성을 측정하지 못했지만 참고 논문으로부터 350~400 °C에서 VOCs 가스들의 확산이 용이하기 때문에 감지체들의 표면에 감응하여 높은 감응 특성을 나타내었다^{12,3}. 따라서 본 실험에서는 히터 전압이 0.8 V일 때 약 400 °C에서 40 ppm Benzene(C₆H₆), 30 ppm Ethyl Benzene(C₈H₁₀), 40 ppm o-xylene(C₈H₁₀)에 대해서 각각 39, 42, 35의 높은 감도를 얻었고 50 ppm CO, CH₄, C₃H₈에 대해서는 12~19의 감도를 나타내었다. 또한 측정된 VOCs 가스는 benzene (C₆H₆)을 바탕으로 한 치환반응에 의해서 합성되었으므로 가스들간에 특별한 선택성은 없어 보인다. 센서의 선택성을 향상 시키기 위해 센서의 작동 온도나 귀금속의 촉매를 첨가하여 그 선택성을 향상시키고 있다. 나노선의 경우에서도 Ag, Pt 과 Pd 등의 귀금속등을 나노선 표면에 증착하여 CO, C₂H₅OH과 NO₂등의 가스에 대해서 감응 및 선택성을 향상 시키고 있지만 VOCs에 대해서 보고가 된 경우가 없다. 따라서 촉매를 이용하여 나노선 표면에 증착하여 여러 VOCs 가스에 대해서 선택성을 부여하는 연구가 차후에 진행할 것이다. 전체적으로 90% 반응시간이 2 초 내외로 매우 빠른 것을 알 수 있다. 40 ppm Benzene, 30 ppm Ethyl Benzene, 40 ppm o-xylene의 경우 90% 회복시간은 각각 85, 200, 400초로 나타났는데, 이는 50 ppm CO, CH₄과 C₃H₈의 30~90초에 비해 비교적 길었다.

금속산화물 반도체의 표면에서 감응하는 VOCs 가스는 다음과 같이 과정에 의하여 이루어진다.



즉 VOCs 가스는 감지막 표면에서 산화반응을 일으키고, 이에 따라 SnO₂ 반도체의 전기 전도도가 증가하게 된다. 따라서 SnO₂ 나노선 표면에 음전하를 띤 흡착산소(O⁻, O²⁻)가 얼마나 많이 흡착되어 있느냐가 감도에 영향을 미친다고 할 수 있다. 본 연구에서 제작한

표 1. 동작온도 400 °C에서 SnO₂ 나노선 필름의 여러 VOCs 가스 감응 특성

Table 1. Gas Sensing Properties of SnO₂ Nanowires-based Thin Films for Various Gases at a Working Temperature of 400 °C

	40 ppm Benzene	30 ppm Ethyl Benzene	40 ppm o-xylene	50 ppm CO	50 ppm CH ₄	50 ppm C ₃ H ₈
S=(R _s /R _g)	~39	~42	~35	~19	~12	~19
t _{90,res}	~2 sec	~2 sec	~2 sec	~2 sec	~2 sec	~2 sec
t _{90,rec}	~85 sec	~220 sec	~400 sec	~30 sec	~90 sec	~60 sec

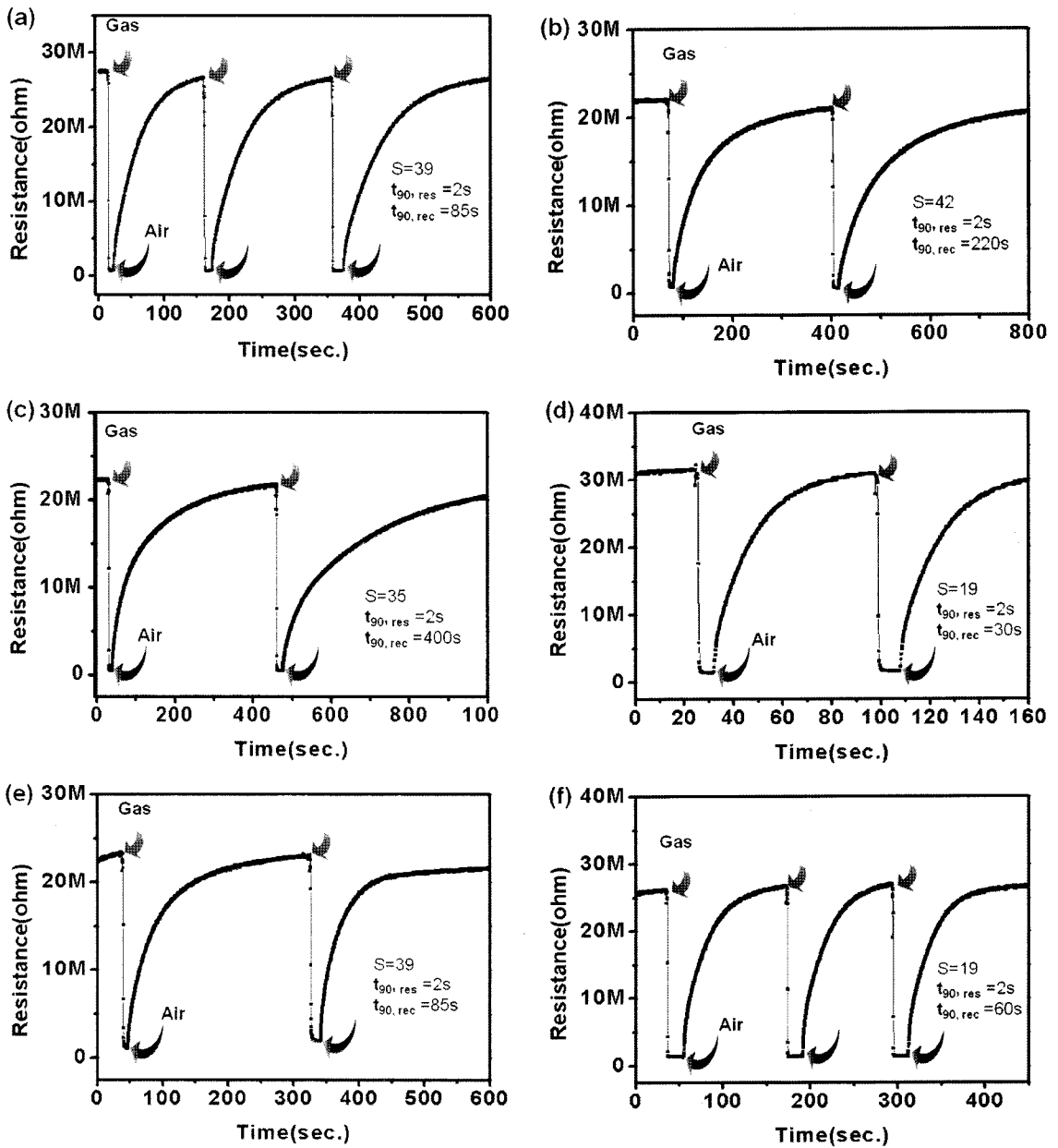


그림 6. 동작온도 400 °C 에서 VOCc 가스의 감응-회복 특성

Fig. 6. Response-recovery characteristics for VOCs gases at a working temperature of 400 °C. (a) 40 ppm Benzene (b) 30 ppm Ethyl Benzene (c) 40 ppm o-xylene (d) 50 ppm CO (e) 50 ppm CH₄ and (f) 50 ppm C₃H₈.

센서가 기존의 센서보다 상대적으로 우수한 성능을 보이는 이유는 다음과 같이 고찰해 볼 수 있다. 1차원 구조를 가지며 결정성이 우수한 나노선은 나노크기의 지름과 수십 마이크로미터의 길이를 가지고 있기 때문에 비교적 표면적/부피비(Surface-to-volume ratio)가 크다. 벌크나 박막보다 반응가스 분자와 반응할 가능성이 높

기 때문에 VOCs 가스에 대해 더 좋은 가스감응 특성을 나타낸다^[11-13]. 또한 표면의 전자 공핍층과 내부의 전도층이 피검 가스에 따라 산화/환원 되어 전도도가 변하는 단일 나노선의 감응 기구뿐만 아니라 각각의 나노선들이 네트워크되면서 추가적인 전위장벽을 형성하게 되어 비교적 직경이 큰 나노선의 경우에도 높은

감도를 얻을 수 있었다.

본 연구의 나노선 센서의 경우 90% 반응 시간이 2초 정도로 매우 짧다. 이는 나노분말의 일반적인 반응 속도인 30~200초에 비해 매우 짧은 값이다. 이는 3차원 나노선 네트워크의 기공성으로 가스확산이 용이해지기 때문으로 해석된다. 위의 결과는 나노선 네트워크 구조가 가스감도, 반응속도를 향상시키는데 매우 효과적임을 말해준다^[14,15]. 일반적으로 반도체형 가스센서에서 회복시간이 반응시간보다 매우 긴데, 이에 대한 정확한 원인은 규명되지 않은 상태이다. 본 연구에서도 90% 회복시간은 반응시간에 비해 15-200배 길게 나타났다. 정확한 원인에 대해서는 체계적인 연구가 필요하지만, 가스센서가 공기에 노출되었을 때 산소가스의 흡착, 산소분자의 산소원자로의 분해, 산소원자와 전자와의 반응을 통한 음전하 산소의 표면생성 등의 표면반응에 장시간이 소요됨을 시사한다. 감응 가스 별로 회복속도가 다른데, 이는 가스의 산화, 반응가스의 탈착에서도 반응속도의 차이가 있는 것을 말해준다.

5. 결 론

가열 증착법을 이용하여 결정성이 우수한 SnO₂ 나노선을 합성하여 전극 위에 나노선들이 네트워크된 가스센서를 제작하여 여러 가지 VOCs 가스에 대한 가스 감응성을 평가하였다. 400 °C에서 40 ppm Benzene, 30 ppm Ethyl Benzene, 40 ppm o-xylene에 대해 각각 39, 42, 35의 높은 감도를 나타내었다. 나노선 센서는 90% 응답시간이 2초 정도로 매우 짧았다. 이상의 고 감도와 빠른 응답속도는 나노선의 높은 표면적/부피비, 피검 가스의 확산 및 표면반응이 용이한 다공질의 나노선 네트워크 구조에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT 신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다 [2007-S-078-02, 나노선 나노튜브를 이용한 환경검지 경보 시스템]. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] G. N. Tchoupo. and A. Guiseppi-Elie, "On pattern recognition dependency of desorption heat, activation energy, and temperature of polymer-based VOC sensors for the electronic NOSE", *Sen. Actu-*

ators B, vol. 110, pp. 81-88, 2005.

[2] K. Kanda and T. Maekawa, "Development of a WO₃ thick-film-based sensor for the detection of VOC", *Sen. Actuators B*, vol. 108, pp. 97-101, 2005.

[3] B. L. Zhu, C. S. Xie, W.Y. Wang, K. J. Huang, and J. H. Hu, "Improvement in gas sensitivity of ZnO thick film to volatile organic compounds (VOCs) by adding TiO₂", *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 624-629, 2004.

[4] 백지흠, 황하룡, 노진규, 허승수, 이덕동, 임정옥, 변형기, "The fabrication and sensing characteristics of conducting polymer sensors for measurement of VOCs(Volatile organic compounds) gas", *센서학회지*, 제10권, 제2호, pp. 40-47, 2001.

[5] N. Yamazoe and N. Miura, in *Chemical Sensor Technology*, vol. 4, edited by S. Yamauchi, Kodansha, Tokyo (1992).

[6] P. T. Moseley and B. C. Tofield (Eds.), *Solid State Gas Sensors*, Adam Hilger, Bristol, 1987.

[7] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, "Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications", *Sens. Actuators B*, vol. 31, pp. 1-8, 1996.

[8] 김강민, 김기원, 조영석, 이종훈, "Hydrazine법에 의한 SnO, SnO₂ 미분말 합성", *센서학회지*, 제14권, 제5호, pp. 297-301, 2005.

[9] I. S. Hwang, Y. J. Choi, J. H. Park, J. G. Park, K.W. Kim, and J. H. Lee, "Synthesis of SnO₂ nanowires and their gas sensing characteristics", *J. Kor. Phys. Soc.*, vol. 49, pp. 1229-1233, 2006.

[10] D. W. Kim, I. S. Hwang, S. J. Kwon, H. Y. Kang, K. S. Park, Y. J. Choi, K. J. Choi, and J. G. Park, "Highly-conductive coaxial SnO₂-In₂O₃ heterostructured nanowires for li-ion battery electrodes", *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 3041-3045, 2007.

[11] A. Kolmakov and M. Moskovits, "Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal oxide nanostructures", *Ann. Rev. Mater. Res.*, vol. 34, pp. 151-180, 2004.

[12] F. Patolsky and C. M. Lieber, "Nanowires nanosensors", *Materials Today*, vol. 8, pp. 20-28, 2005.

[13] J. H. Lee, "Nano-structure semiconductor type gas sensor.", *Seramisu*, vol. 8, pp. 45, 2005.

[14] X. Y. Xue, Y. J. Chen, Y. G. Wang, and T. H. Wang, "Synthesis and ethanol sensing properties of ZnSnO₃ nanowires", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 233101-233103, 2005.

[15] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han,

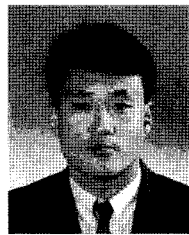
B. Lei, and C. Zhou, "Detection of NO₂ down to ppb levels using individual and multiple In₂O₃

nanowire devices", *Nano Lett.*, vol. 4, pp. 1919-1924, 2004.



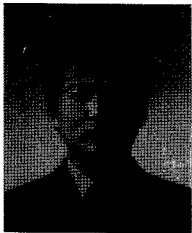
이 종 훈

- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 졸업 (공학사)
- 1989년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학석사)
- 1993년 서울대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(공학박사)
- 1993~1999년 삼성종합기술원 신입연구원
- 1999~2000년 National Institute for Research in Inorganic Materials, Japan, STA fellow
- 2000~2003년 서울대학교 BK21 연구교수
- 2003년~고려대학교 신소재공학부 부교수



주 병 권

- 1962년 12월 2일생
- 1986년 2월 서울시립대학교 공과대학 전자공학과 졸업 (학사)
- 1988년 2월 서울시립대학교 공과대학 전자공학과 졸업 (석사)
- 1995년 고려대학교 공과대학 전자공학과 졸업 (박사)
- 1995년~2005년 2월 한국과학기술연구원 (KIST) 마이크로 시스템 연구 센터 책임연구원
- 2005년 3월~현재 고려대학교 전기공학과 교수
- 주관심분야 : MEMS, 생체진단용 바이오 센서, 나노 소자



황 인 성

- 1978년 7월 6일생
- 2001년 2월 금오공과대학교 재료공학부 졸업(학사)
- 2004년 8월 고려대학교 공과대학 재료공학부 졸업 (석사)
- 2007년 3월~현재 고려대학교 신소재공학부 박사과정
- 주관심분야 : Nanowires, gas sensor, 나노소자



김 선 중

- 1980년 3월 3일생
- 2006년 2월 고려대학교 공과대학 재료공학부 졸업 (학사)
- 2006년 3월~현재 고려대학교 신소재공학부 석사과정
- 주관심분야 : e-nose, 나노 소자



김 윤 성

- 1982년 4월 10일생
- 2007년 2월 고려대학교 공과대학 신소재공학과 졸업 (학사)
- 2007년 3월~현재 고려대학교 신소재공학과 석사과정 수료중
- 주관심분야 : chemical gas sensor