

산화아연-탄소나노튜브 복합체의 일산화질소 가스 감지 특성

박성용 · 정훈철 · 안은성 · 웬래홍 · 강영진 · 김효진[†] · 김도진
충남대학교 공과대학 나노공학부

NO Gas Sensing Properties of ZnO-Carbon Nanotube Composites

SeongYong Park, Hoonchul Jung, Eunseong Ahn, Le Hung Nguyen,
Youngjin Kang, Hyojin Kim[†], Dojin Kim

School of Nano Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

2008년 9월 29일 접수 : 2008년 11월 4일 최종수정 : 2008년 11월 27일 채택

Abstract The NO gas sensing properties of ZnO-carbon nanotube (ZnO-CNT) composites fabricated by the coaxial coating of single-walled CNTs with ZnO were investigated using pulsed laser deposition. Upon examination, the morphology and crystallinity of the ZnO-CNT composites showed that CNTs were uniformly coated with polycrystalline ZnO with a grain size as small as 5-10 nm. Gas sensing measurements clearly indicated a remarkable enhancement of the sensitivity of ZnO-CNT composites for NO gas compared to that of ZnO films while maintaining the strong sensing stability of the composites, properties that CNT-based sensing materials do not have. The enhanced gas sensing properties of the ZnO-CNT composites are attributed to an increase in the surface adsorption area of the ZnO layer via the coating by CNTs of a high surface-to-volume ratio structure. These results suggest that the ZnO-CNT composite is a promising template for novel solid-state semiconducting gas sensors.

Key words ZnO gas sensor, carbon nanotube, ZnO-CNT composite

1. 서 론

생물은 시각, 청각, 후각, 미각, 촉각을 담당하는 감각 기관을 통해 외부 환경의 정보를 획득하여 삶을 영위한다. 현재 기계장치나 자동화시스템에서 생물의 감각 기관과 유사하게 감각 기능을 담당하고 있는 부품을 센서(sensor) 혹은 감지소자라고 한다. 대체로 센서는 “측정 대상의 물리량이나 화학량을 선택적으로 포착하여 유용한 신호로 변환, 출력하는 장치”로 정의된다. 통상적으로 센서는 환경의 변화를 포착하는 감지체(sensing material)와 얻어진 정보를 유용한 신호로 변환하는 트랜스듀서(transducer)라는 신호전달 체계로 구성되는데, 감지체는 검출하고자 하는 외부 환경의 대상 정보에 적절한 소재를 선정함으로써 최적화된다.

가스 센서는 주위 가스 환경에 혼재되어 있는 특정 가스의 존재 여부와 농도 등의 정보를 제공하는 감지소자를 총칭한다. 최근 환경오염에 대한 조기 경보와 유해 가스 및 폭발성 가스에 의한 사고를 미연에 방지할 필요성 때문에 가스 센서의 사용량이 급증하고 있는 추세이

다. 또한 가스 센서는 보일러나 자동차의 배기가스 성분을 검출하는 데 사용되고, 연소 제어가 가능하여 에너지 절약 측면에서도 중요한 역할을 담당한다.

대체로 가스 센서는 대상 가스의 검출 방식에 따라 반도체식 가스 센서, 접촉 연소식 가스 센서, 고체 전해질식 가스 센서와 전기 화학식 가스 센서로 대별된다. 반도체식 가스 센서는 감지체로서 반도체 금속산화물을 사용하며, 감지체가 가스에 노출되었을 때 전기 저항이 변하는 현상을 이용한다. 특히 반도체 금속산화물의 일종인 산화아연(ZnO)은 SnO₂와 함께 가스 감지체로서 가장 널리 활용되어왔다.¹⁾ ZnO는 여러 종류의 가스에 민감하고 만족할만한 반응 안정성(stability)을 나타낸다. 하지만 ZnO는 가스 선택성(selectivity)이 좋지 못하고, 작동온도(operating temperature)가 보통 400-500 °C로 비교적 높다는 문제점이 있다. 가스 선택성은 불순물이나 촉매를 첨가함으로써 향상될 수 있다고 알려져 있다.²⁾ 최근에는 가스 감도(sensitivity)를 향상시키고 작동온도를 낮추기 위해 나노알갱이, 나노막대 그리고 나노선 등의 나노 구조 ZnO를 비롯한 새로운 구조의 ZnO 감지체에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.³⁻⁶⁾

탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 부피 대 표면의 비가 크기 때문에 당연히 가스 감지체로서 유용하리

[†]Corresponding author
E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr(H. J. Kim)

라 기대되었다. 2000년 Kong 등⁷⁾과 Collins 등⁸⁾이 반도체 단벽 CNT가 가스에 노출되었을 때 전기저항이 극적으로 변하는 현상을 발견함으로써 CNT계 화학센서의 가능성을 제시한 이래로 가스 감지체로서 CNT 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 특히 CNT계 화학센서는 상온에서 뛰어난 감도를 보인다. 하지만, CNT 자체는 좋은 가스 감지체가 아닌 것으로 밝혀졌는데, 그 까닭은 그것이 여러 가스에 대해 안정하면서 가역적인 화학적 흡착성을 나타내지 못하기 때문이다.⁹⁾ 게다가 긴 회복시간(recovery time)과 센서 구조의 복잡한 제작공정도 해결되어야 할 문제점이다.

한편, 탄소나노튜브는 다른 방식으로 여타 재료의 가스감지 특성을 향상시키는 데 활용될 수 있다. 예컨대, 솔-겔 공정으로 SnO₂ 박막을 제조하는 도중에 CNT를 첨가함으로써 SnO₂-CNT 복합체를 형성하거나⁹⁾ CNT와 함께 피롤 모노머(pyrrrole monomer)를 고분자로 만듦으로써 polypyrrole-CNT 복합체를 형성하여 가스 감도를 향상시킬 수 있다.¹⁰⁾ 최근에, Ikuno 등¹¹⁾은 펄스레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD)을 사용하여 CNT를 ZnO_x와 AlO_x를 비롯한 여러 금속산화물로 코팅하여 균질한 층상 복합체 구조를 구현할 수 있음을 보였다.

이 논문에서 우리는 Ikuno 등의 방법을 채용하여 층상구조 ZnO-CNT 복합체를 제조하고, 그것의 일산화질소(NO) 가스에 대한 감지 특성을 CNT 및 ZnO 박막과 비교하여 조사하였다. 그 결과, ZnO 박막 감지체에 비하여, ZnO-CNT 복합체의 NO 가스 감도가 눈에 띄게 향상되고 작동온도가 상당히 낮아질 수 있다는 점을 보여줄 것이다. 또한 ZnO-CNT 복합체는 CNT 감지체와 달리 재현가능하고 안정적인 반응 특성을 나타냄을 예측할 것이다.

2. 실험 방법

가스 감지를 위한 기본 구조를 제작하기 위해, Fig. 1에 나타난 것과 같이 Si 웨이퍼를 열산화시킨 Si/SiO₂(1000Å) 기판 위에 백금(Pt) 전극 구조를 먼저 증착하고 그 위에 산화아연-탄소나노튜브(ZnO-CNT) 복합체를 형성하였다. 단벽 CNT는 아크 방전법(arc discharge)을 사용하여 아크 방전 전류가 80 A, 가스 압력이 500 torr인 수소 분위기에서 합성되었다. 탄소의 증발원인 양극 전극으로서 흑연막대 속에 철(Fe), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo)을 촉매 금속으로 넣었다. CNT 합성에 관한 실험과정은 Kang 등에 의해 자세하게 기술되었다.¹²⁾

ZnO로 코팅하기 전에 합성된 CNT를 알코올 처리와 열처리 과정을 통해 정제하고 촉매제로 넣었던 금속을 제거하였다. 그 다음에, 펄스 레이저 증착법(PLD)을 사용하여 CNT가 부착된 기판에 ZnO를 증착함으로써 CNT

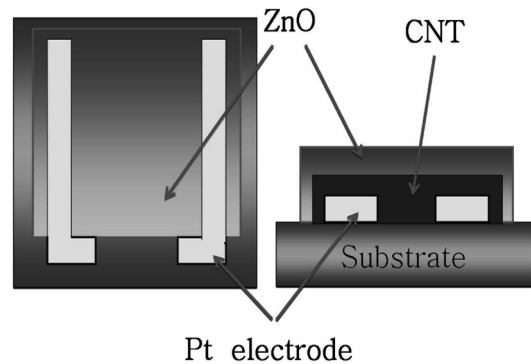


Fig. 1. The schematic diagram of the ZnO-CNT composite gas sensing element.

를 ZnO로 코팅하였다. PLD용 ZnO 타겟은 99.999%의 고순도 ZnO 분말을 출발 물질로 사용하여 고상반응법을 통해 제조하였다. 사용된 펄스 레이저는 파장이 248 nm 인 엑시머 KrF 레이저로서 증착할 동안 레이저 에너지를 3.0 J에 고정하였다. 증착 용기의 기본 압력은 3.0×10^{-6} torr였고, 산소 분위기에서 작동 압력은 5.0×10^{-5} torr로 유지하였다. 증착 온도는 열이 CNT에 가하는 손상을 최소화하기 위해 200 °C로 낮추었고, 또한 레이저로 인한 손상을 줄이기 위해 10 Hz의 반복 속도로 5분간 증착을 하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 8 cm로 고정하였다. 한편, ZnO-CNT 복합체의 가스감지 특성을 제대로 이해하기 위해 앞에서 서술한 PLD 증착 조건에서 ZnO 박막을 제조하여 그 특성을 비교하였다.

제조된 감지체들의 상과 결정구조는 Cu K_α 선을 이용한 X-선 회절(XRD)을 통해 조사하였고 그것들의 두께와 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 통하여 확인하였다. CNT와 ZnO 박막과 함께 ZnO-CNT 복합체의 가스 감지 특성은 일산화질소(NO) 가스를 사용하여 규명되었다. 감지 특성을 측정하는 동안, NO 가스 농도는 유량계로 조절되었고, 감지체의 저항 변화는 Keithley 2400 소스 측정 유닛을 사용하여 전류-전압(I-V) 특성을 기록함으로써 측정되었다. 감지체의 온도는 50 °C에서 250 °C까지 정확하게 조절되었으며, NO 가스의 농도는 2 ppm에서 30 ppm까지 변화되었다. 감지 특성의 안정성과 재현성을 조사하기 위해, 감지체를 200 °C에서 주기적으로 20 ppm의 NO 가스에 노출시켰다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ZnO-CNT 복합체에 대한 X-선 회절 실험 결과를 보여준다. 관찰된 모든 회절 피크들은 육방 우르자이트(wurtzite) 결정구조의 ZnO와 Pt 그리고 Pt-Zn 합금 상에서 비롯한 것으로 분석되었다. 먼저 ZnO 상에 귀속

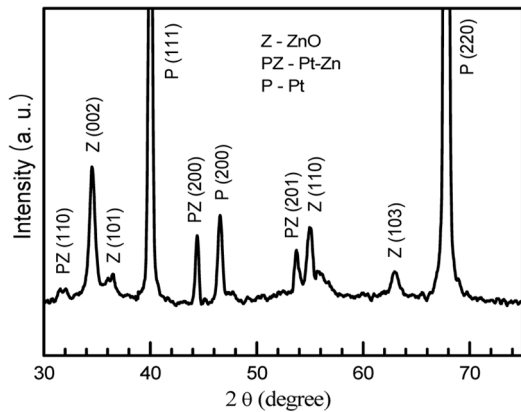


Fig. 2. The X-ray diffraction pattern of a ZnO-CNT composite, fabricated by pulsed laser deposition.

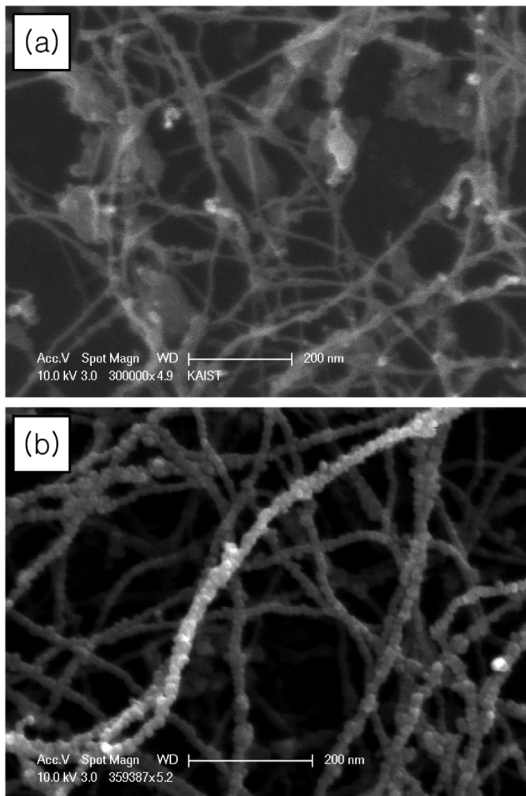


Fig. 3. The SEM images of the CNT structures, synthesized by arc discharge, (a) before and (b) after coating with ZnO by pulsed laser deposition.

되는 피크들을 살펴보면, ZnO가 CNT 위에서 어떤 특정한 면 방향으로 우선 성장한 것이 아니라 모든 방향으로, 즉 다결정 구조로 성장함을 알 수 있다. 이 점은, Fig. 3(b)에서 보게 되듯이, ZnO가 CNT를 둘러싸며 성장하는 양상을 감안하면 당연한 귀결로 여겨진다. 물론 Pt 피크들은 Pt 전극으로부터 회절된 것이다. 여기서 Pt-Zn 합금 상의 형성은 Pt 전극 구조 위에 합성된 CNT

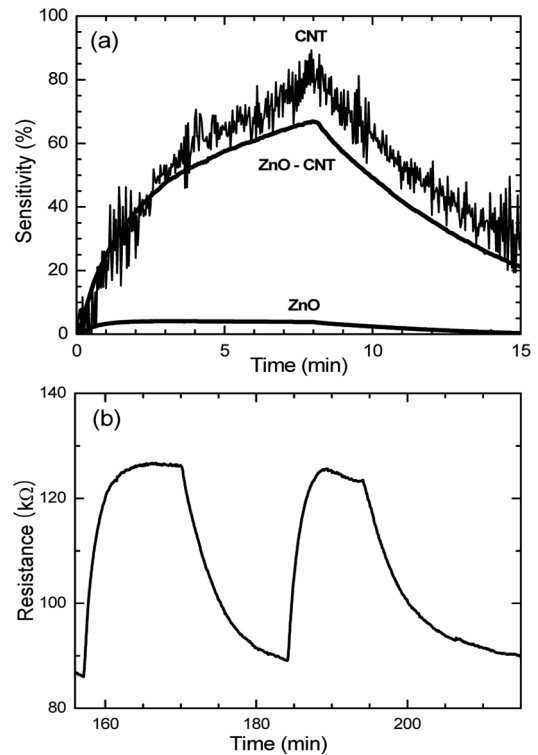


Fig. 4. (a) The dynamic responses of the ZnO thin film, CNT and ZnO-CNT composite gas sensing elements, and (b) the cyclic behavior of the ZnO-CNT composite element to 20 ppm NO gas at an operating temperature of 200 °C.

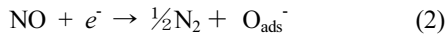
의 네트워크 미세구조(Fig. 3(a) 참조)와 Zn와 Pt의 강한 반응성¹³⁾ 그리고 PLD 과정을 고려하면 충분히 해명될 수 있다. PLD 증착 과정의 특성상, ZnO 타겟에 레이저를 때리면 ZnO의 결합이 깨어져 Zn와 O가 이온화 상태로 퍼지고, 그 다음에 기판에서 재결합하여 ZnO로 증착되는데,¹⁴⁾ 이 때 Zn 이온 일부가 Pt과 결합하면서 Pt-Zn 합금 상을 형성한 것으로 사료된다.

Fig. 3(a)와 3(b)는 각각 ZnO가 증착되기 이전과 이후의 CNT 구조를 보여주는데, 둘 다 네트워크 구조임을 명료하게 알 수 있다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이, 아크 방전에 의해 생성된, 정제 이전의 CNT 구조는 주로 단벽 CNT로 이루어져 있고 촉매금속으로 첨가되었던 금속들이 일부 CNT에 붙어있다. 한편, Fig. 3(b)는 PLD를 사용하여 200 °C에서 CNT를 알갱이 형상의 ZnO로 균질하게 코팅할 수 있음을 분명히 보여준다. 여기서 ZnO 알갱이 크기는 5-10 nm 정도로 매우 작았다. 일반적으로, ZnO는 매우 낮은 온도에서도 다양한 기판 위에서 쉽게 결정화되는 경향이 있다고 잘 알려져 있는데, 이는 Zn와 O의 높은 친화성 덕분인 것 같다.¹⁵⁾ ZnO-CNT 복합체의 관찰된 미세구조로부터 CNT를 코팅한 ZnO층의 두께는 기껏해야 10 nm 정도로 추산된다.

NO 가스에 대한 CNT, ZnO 그리고 ZnO-CNT 감지체의 저항 반응을 Fig. 4에 나타내었다. 감지체의 온도는 200 °C였고, NO 가스의 농도는 20 ppm이었다. ZnO 박막의 두께는 대략 60 nm였다. 가스 감도 S 는 다음과 같이 정의되는데,

$$S(\%) = |R_g - R_0|/R_0 \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_g 는 감지 가스에 의해 영향을 받은 감지체 저항이고, R_0 는 대기 중에서 측정된 감지체 저항이다. 감지 가스와 감지체 사이의 흡착 반응기구에 따라 감지체 저항이 증가하기도 감소하기도 하는 점을 감안하여 가스 감도는 저항 변화의 절대값을 취해 산정된다. NO 가스는 산화성 가스이고, 그래서 흡착 반응 동안 감지체로부터의 전자가 소비된다.¹⁶⁾ NO 가스에 대한 반응은 다음과 같은 흡착 반응으로 설명될 수 있는데,



여기서 O_{ads} 는 감지체 표면에 흡착되는 산소를 말한다. 따라서, NO 가스에 노출되었을 때, n 형 반도체인 ZnO 감지체는 저항이 상승하고, p 형 반도체인 CNT 감지체는 저항이 감소하는 것으로 관찰되었다. ZnO-CNT 감지체의 경우에는 실질적으로 CNT를 코팅한 ZnO 층이 주요 감지체이기 때문에, Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이, 당연히 저항이 증가한다. CNT, ZnO 그리고 ZnO-CNT 감지체의 NO 가스 노출 전 초기 저항은 각각 25 MΩ, 8.0 kΩ, 그리고 86 kΩ이었다.

Fig. 4(a)가 분명히 보여주는 대로, NO 가스에 대한 감도가 ZnO의 경우(4%)에 비해 ZnO-CNT의 경우(67%)에서 현저하게 향상되었음을 알 수 있다. CNT 감지체는 대체로 가장 높은 감도(~78%)를 나타내지만 저항의 요동이 극심하여 매우 불안정한 반응 특성을 보인다. 이에 반하여, Fig. 4(b)에서도 확인되듯이, ZnO-CNT 감지체는, CNT에 비견할만한 감도를 유지하면서, 매우 안정된 반응 특성을 나타낸다. ZnO-CNT 복합체가 ZnO 박막보다 훨씬 높은 감도를 나타내는 점은 부피 대 표면의 비가 매우 큰 CNT를 ZnO가 감싸면서 박막 형태일 때보다 더 넓은 유효반응 면적을 가지게 된 덕분으로 여겨지고, ZnO-CNT 복합체가 CNT의 반응 불안정성을 극복한 까닭은 실질적으로 ZnO 층이 감지체로서 기능하기 때문이라고 사료된다. 그 결과, ZnO-CNT 복합체는 ZnO 박막과 CNT 감지체의 가스 감지 특성 가운데 장점을 취한 것으로 볼 수 있다. 게다가, Fig. 4(b)에서 분명히 볼 수 있듯이, ZnO-CNT 복합체의 반응 특성의 반복성과 재현성도 상당히 우수하다. ZnO-CNT 감지체의 경우에, 가스 감지 반응 특성이 포화되는데 걸리는 반응시간(response time)은 3분 정도로 짧았으며 대략 20분만 지나면 감도가 완전히 회복되었다.

ZnO-CNT 감지체의 NO 가스에 대한 감도의 작동 온도에 따른 변화와 NO 가스 농도에 따른 변화를 Fig. 5(a)와 5(b)에 각각 나타내었다. 또한, 비교를 위해, ZnO 박막의 작동 온도에 따른 NO 가스 감도 변화를 Fig. 5(a)에 같이 보였다. Fig. 5(a)의 경우에 NO 가스 농도는 20 ppm으로 고정하였고, Fig. 5(b)의 경우에는 작동 온도를 200 °C로 유지한 채로 측정하였다. Fig. 5(a)에서 보듯이, ZnO-CNT 복합체는 작동 온도 200 °C에서 최대 감도 67%를 나타내며, 100 °C에서도 20%이상의 감도를 지닌다. 그에 반하여, ZnO 박막(60 nm)은 온도가 올라감에 따라 감도가 증가하는 경향을 보이지만, 250 °C에서도 감도가 6% 정도밖에 이르지 못했다. 두께가 140 nm 인 ZnO 박막이 5 ppm의 NO 가스에 대해 350 °C에서 ~8%의 감도를 나타낸다는 보고가 있다.¹⁷⁾ Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이, ZnO-CNT 복합체는 온도 200 °C에서 5 ppm의 NO 가스에 대해 50% 정도의 매우 높은 감도를 나타낸다. 이 사실은 바로 ZnO-CNT 복합체는 ZnO 감지체에 비하여 작동 온도를 상당히 낮출 수 있음을 시사한다. 온도가 높아질수록 감도가 증가하는 현상은 NO 가스의 흡착 반응이 열적으로 용이해지는 덕분이라고 설명할 수 있다. 그런데 ZnO-CNT의 경우, 200 °C 이상에서

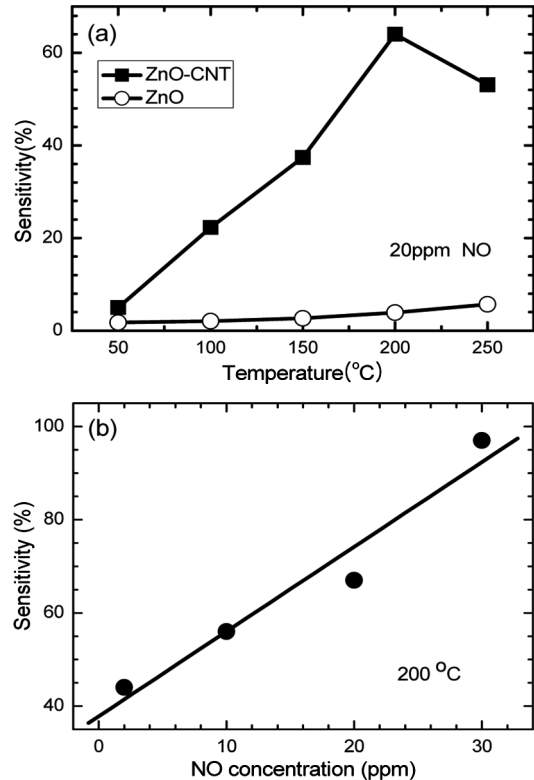


Fig. 5. The change in sensitivity of a ZnO-CNT composite (a) as a function of operating temperature at an NO concentration of 20 ppm and (b) as a function of NO gas concentration at an operating temperature of 200 °C. In (a), for a comparison, the change in sensitivity of a ZnO film is also shown.

감도가 낮아진 까닭은 모재인 CNT가 열적으로 손상을 입었기 때문이라고 여겨진다. 실제로 온도를 더 올리면 기판의 CNT가 일부 사라지기도 하는 등 반응 특성이 불안정해졌다. 한편, NO 가스 농도에 따른 감도 변화를 살펴보면(Fig. 5(b)), 30 ppm까지 거의 선형적으로 감도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 곧 ZnO-CNT 복합체의 NO 가스 감지 반응이 포화하는 NO 가스 포화 농도에 아직 이르지 않았음을 가리킨다.

4. 결 론

펄스 레이저 증착법을 이용하여 탄소나노튜브가 ZnO로 균질하게 코팅된 ZnO-CNT 복합체를 제작할 수 있었다. 잘 결정화된 ZnO 나노 알갱이들이 CNT 표면을 뺏뺏하게 덮음을 관찰하였다. 제작된 ZnO-CNT 복합체의 일산화질소 가스 감지 특성이, ZnO 박막과 CNT 감지체에 비해, 상당히 향상된다는 점을 밝혔다. ZnO-CNT 복합체는 CNT 만큼의 NO 가스 감도를 유지하면서 감지 반응의 우수한 반복성과 재현성을 보여주었고, 그리고 비교적 짧은 반응시간과 회복시간을 나타내었다. 달리 말하면, NO 가스 감지체로서 ZnO-CNT 복합체는 ZnO 박막과 CNT의 장점을 골고루 구현하는 것으로 여겨진다. 게다가 ZnO-CNT 복합체의 온도에 따른 감도 변화에 대한 실험결과는 ZnO에 비해 작동온도를 크게 낮출 수 있다는 결론으로 이끈다. 이 연구결과는 ZnO-CNT 나노 복합체가 참신한 반도체 가스 센서용 감지체로서 활용될 수 있음을 시사한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 국가지정연구실사업 및 BK21 첨단지능형부품소재인력양성사업단의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. G. Eranna, B. C. Joshi, D. P. Runthala and R. P. Gupta, *Crit. Rev. Sol. Sta. Mater. Sci.*, **29**, 111 (2004).
2. N. Barsan, D. Koziej and U. Weimar, *Sensors and Actuators B*, **121**, 18 (2007).
3. J. Xu, Q. Pan, Y. Shun and Z. Tian, *Sensors and Actuators B*, **66**, 277 (2000).
4. T. Gao and T. H. Wang, *Appl. Phys. A*, **80**, 1451 (2005).
5. Z. Fan and J. G. Lu, *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 1561 (2005).
6. A. O. Dikovska, *Sensors and Actuators A*, **140**, 19 (2007).
7. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. C. Chapline, S. Peng, J. Cho and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
8. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, *Science*, **287**, 1801 (2000).
9. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachyanont and P. Singjai, in *Proceedings of the 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (Zhuhai, China, January 2006)*, p.1487.
10. K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **16**, 1005 (2004).
11. T. Ikuno, T. Yasuda, S. Honda, K. Oura, M. Katayama, J.-G. Lee and H. Mori, *J. Appl. Phys.*, **98**, 114305 (2005).
12. Y. Kang, D. Oh, H. Song, J. Jung, H. Jung, Y. Cho and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 253 (2008).
13. S. Ito, Y. Suwa, S. Kondo, S. Kameoka, K. Tomishige and K. Kunimori, *Catal. Commun.*, **4**, 499 (2003).
14. R. Kelly and A. Miotello, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, p.55, ed. D. B. Chrisley and G. K. Hubler, John Wiley & Sons, New York, (1994).
15. N. J. Ianno, L. McConville, N. Shaikh, S. Pittal and P. G. Snyder, *Thin Solid Films*, **220**, 92 (1992).
16. J. L. Solis and V. Lantto, *Sensors and Actuators B*, **48**, 322 (1998).
17. N. Koshizaki and T. Oyama, *Sensors and Actuators B*, **66**, 119 (2000).