

## 초음파 처리에 의해 합성된 ZnO 나노로드 센서의 일산화질소 가스에 대한 감응 특성

박순민 · 장샤오린\* · 허중수\*,\*\*†

경북대학교 나노과학기술학과

\*경북대학교 센서 및 디스플레이공학과, \*\*경북대학교 금속신소재공학과

## NO Sensing Characteristics of ZnO Nanorod Prepared by Ultrasound Radiation Method

Sun-Min Park, Shao-Lin Zhang\* and Jeung-Soo Huh\*,\*\*†

Department of Nano-Science & Technology, Kyungpook National University

\*Department of sensor & display engineering, Kyungpook National University

\*\*Department of Materials Science & Metallurgy, Kyungpook National University

(2007년 7월 26일 접수 : 2008년 7월 4일 최종수정 : 2008년 7월 7일 채택)

**Abstract** ZnO nanorod gas sensors were prepared by an ultrasound radiation method and their gas sensing properties were investigated for NO gas. For this procedure, 0.01, 0.005 and 0.001M of zinc nitrate hydrate  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  and hexamethyleneteramine  $[C_6H_{12}N_4]$  aqueous solutions were prepared and then the solution was irradiated with high intensity ultrasound for 1 h. The lengths of ZnO nanorods ranged from 200 nm to 500 nm with diameters ranging from 40 nm to 80 nm. The size of the ZnO nanorods could be controlled by the concentration of solution. The sensing characteristics of these nanostructures were investigated for three kinds of sensor. The properties of the sensors were influenced by the morphology of the nanorods.

**Key words** ZnO nanorods, ultrasound radiation, gas sensor, NO.

### 1. 서 론

현대의 생활환경에는 대단히 많은 종류의 위험한 가스가 존재하고 있어 일반가정과 지하 공간 등에서의 폭발 사고 및 차량의 연소 배출가스에 의한 대기오염의 문제가 심각하다. 이에 대해 환경오염을 방지하려는 노력과 대책이 전 세계적으로 추진되고 있는 시점에서 특히 대기오염의 주범인 환경 가스에 대한 고성능 센서의 개발은 필수 불가결하다.<sup>1)</sup> 그리하여 물질의 물리적, 화학적 성질을 이용한 가스센서가 개발되어 가스의 누설감지, 농도의 측정 기록, 경보 등에 사용되고 있다. 이러한 가스 센서는 가스를 안정되고 신뢰성 있게 감지하는 것이 중요하다. 가스센서는 감지 방식에 따라 반도체식 센서, 고체 전해질식 센서, 접촉 연소식 센서, 전기화학식 센서 및 비 분산 적외선 센서 등으로 분류되는데 이 중에서 반도체식 가스센서는 가스에 대한 감도가 높고 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지며 주로 반도체의 성질을 가진 산

화물을 사용하여 산화물 표면에서 일어나는 각종 가스의 흡착 및 탈리에 의한 산화물 표면의 전기 전도도의 변화를 이용하고 있다. 가스 센서용 산화물 반도체 재료로 가장 많이 이용되고 있는 SnO<sub>2</sub><sup>2)</sup>를 비롯하여, ZnO,<sup>3)</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>4,5)</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>6,7)</sup> In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>8,9)</sup> 등이 개발 연구되어오고 있다. 특히, ZnO와 SnO<sub>2</sub>는 다양한 가연성 및 유독가스 감지가 뛰어나 가스센서로 널리 쓰이고 있다.<sup>10-12)</sup> 기존에는 산화물 반도체 센서 막을 후막으로 제조해서 감응 특성을 연구해 왔으나, 최근에는 박막 센서, 나노 구조 센서 등의 활발한 연구가 진행되고 있다. 나노 구조물은 고집적도와 고감도, 고 선택성의 장점을 가져 성장이나 배열 기술에 대한 연구가 활발하게 진행 중이고 또한 간단한 구조로 소자 구현이 가능하여 많은 응용 분야에서 연구되고 있다. 나노 구조물을 가스센서에 이용하게 되면 체적에 대한 큰 표면적 비를 가지므로 작은 감지 면적으로도 고감도 특성이 기대되어 초소형 저전력 가스 센서의 구현에 유리하여 환경오염 문제에 따른 가스 센서 응용 부분에 대해 많은 연구가 되고 있다.<sup>13)</sup>

초음파 조사법은 최근에 활발히 연구되고 있는 화학적 합성법으로, 그것의 특징은 용매 증기방울의 생성, 팽창,

†Corresponding author

E-Mail : jshuh@knu.ac.kr (J. S. Huh)

폭발에 의해 나타난다. 이 방법은 상온, 상압에서 이루어지게 되어 빠르고 쉽게 나노 구조물을 합성시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 고감도 센서 제작을 위해 상온, 상압에서 초음파 조사법을 이용하여 나노로드를 합성하였다. 그리고 다른 3가지 농도에서 제조된 금속 Zn 용액과 초음파 반응 시간에 의해 합성된 ZnO 나노로드의 결정 구조와 표면 상태를 X-선 회절장치 및 전자 현미경으로 관찰하였다.

합성된 나노로드를 감지막으로 이용한 센서의 일산화 질소에 대한 감지 특성을 살펴보고, 측정 가스에 대한 장기안정도를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

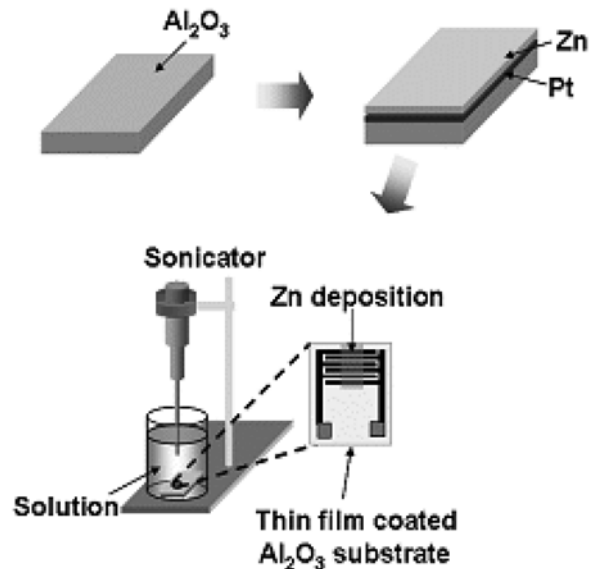
소자는 감지막의 전극 및 히터를 형성하는 부분과 감지막인 모물질을 스크린 인쇄법으로 형성하는 부분으로 제작되었다. 기판 재료로는  $8 \times 10 \times 0.65 \text{ mm}^3$  크기의 알루미늄 기판을 사용하였다. 히터를 형성하기 위해 알루미늄 기판의 뒷면에 Pt 페이스트를 스크린 프린팅하고,  $100^\circ\text{C}$ 에서 10분 건조 후  $850^\circ\text{C}$ 에서 10분간 소성하여 제작하였다. 그리고 앞면에는 IDT (interdigit)형으로 감지막의 전극을 히터 제작공정과 같이 Pt 페이스트를 이용하여 전극을 제작하였다.

Zn박막과 기판사이에 adhesion을 좋게 해주기 위해 알루미늄 기판 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  area,  $250 \mu\text{m}$  thick) 위에 Pt박막을 이온 코팅기를 이용해  $80 \text{ \AA}$  두께로 올린 후 열 증착기로 금속 Zn 0.1 g을 seed layer로써 약  $1,000 \text{ \AA}$  두께로 Pt박막 위에 증착시킨다.

박막이 형성된 알루미늄 기판을 세 가지 다른 농도의 수용액 zinc nitrate hydrate (50 ml,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Sigma-Aldrich)와 hexamethyleneteramine (50 ml, HMT,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , 99%, Sigma-Aldrich)에 넣고 500 W 세기의 초음파(frequency of ultrasonic wave 20 KHz)로 각각의 센서를 제조하였다. 각각의 다른 용액의 농도는 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Concentration of solution for ZnO nanorod

Sensors	Concentration of solution	
	Zinc nitrate hydrate [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ]	Hexamethyleneteramin e [ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ]
(A)	0.01 M	0.01 M
(B)	0.005 M	0.005 M
(C)	0.001 M	0.001 M

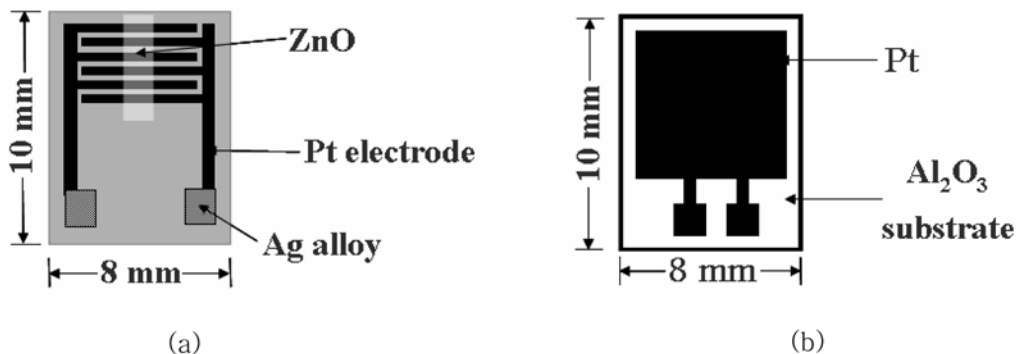


**Fig. 1.** Process sequence for a ZnO nanorod sensor.

Fig. 1은 나노 로드 ZnO 센서의 제조 공정을 모식화한 것이다.

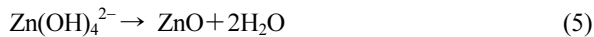
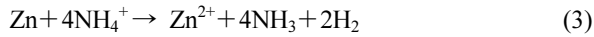
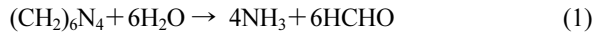
제작된 소자의 구조는 Fig. 2에 나타내었다.

초음파 처리를 하게 되면, 마이크로 크기의 공기방울이 생성되며, 시간이 지남에 따라 진동 에너지로 인하여 점점 공기 방울이 수축과 팽창을 반복하며 성장하게 되고 결국엔 고온 고압상태의 공기 방울이 폭발하게 된다.<sup>14)</sup> 수용액이 둘러싸고 있는 가운데 일어난 폭발이므로 국소 부위에만 영향을 미치게 되어 전체적으로는 저온 상태에



**Fig. 2.** Structure of the sensing device : (a) front side and (b) back side.

서 강한 화학반응 효과를 얻을 수 있다. 이 반응으로 수용액상의 Zn과 물 분자 속의 산소가 만나 박막의 Zn 위에 ZnO를 나노로드 형태로 성장시키게 된다. 이러한 화학반응이 연속적으로 진행되어 나노로드가 성장한다. 초음파 처리 시 일어나는 화학반응은 아래와 같다.



ZnO 나노로드 센서의 제조 공정은 Fig. 3에 나타내었다. 제작된 소자의 가스 감지 특성을 조사하기 위하여 후면에 스크린 된 Pt 히터에 인가되는 전압을 조절하여 온도 변화를 주었으며, 센서 기판의 온도에 대한 안정성 평가를 위해, 측정 전 400°C에서 24시간 동안 안정화 후에 가스와 반응특성을 알아보았다. 본 연구에서 사용한 측정 장비의 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. 순환이 가능한 원통형 용기 내에 센서가 위치하게 되고 일정한 공기의 유량이 흐르고, MFC를 이용하여 농도가 조절된 시험 가스를 주입하여 센서와의 반응특성을 컴퓨터를 통해서 받아들였다.

식 (6)와 같이 감도 (Sensitivity)는 건조 공기 중에서의 저항 값( $R_a$ )과 측정 가스 주입후의 저항( $R_g$ )의 변화치를 공기 중의 저항 값에 대한 변화율로 계산하였다.

$$S (\%) = [(R_a - R_g) / R_a] \times 100 \quad (6)$$

### 3. 결과 및 고찰

수용액(0.01 M HMT/0.01 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 속에서 500 W 초음파 처리하여 알루미늄 기판 위에 증착된 ZnO 나노로드 센서의 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 반응 시간에 따라 센서의 표면이 변하게 되는 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)는 초음파 처리를 시작한지 20분 후의 표면 사진으로 나노로드의 밀도가 낮고

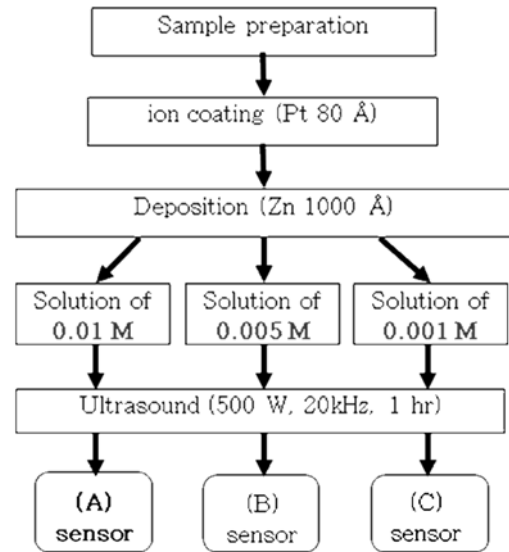


Fig. 3. Schematic diagram of fabrication process of gas sensing materials with different concentration : (a) ZnO nanorods prepared in 0.01 M HMT / 0.01 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , (b) 0.005 M HMT / 0.005 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , (c) 0.001 M HMT / 0.001 M  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

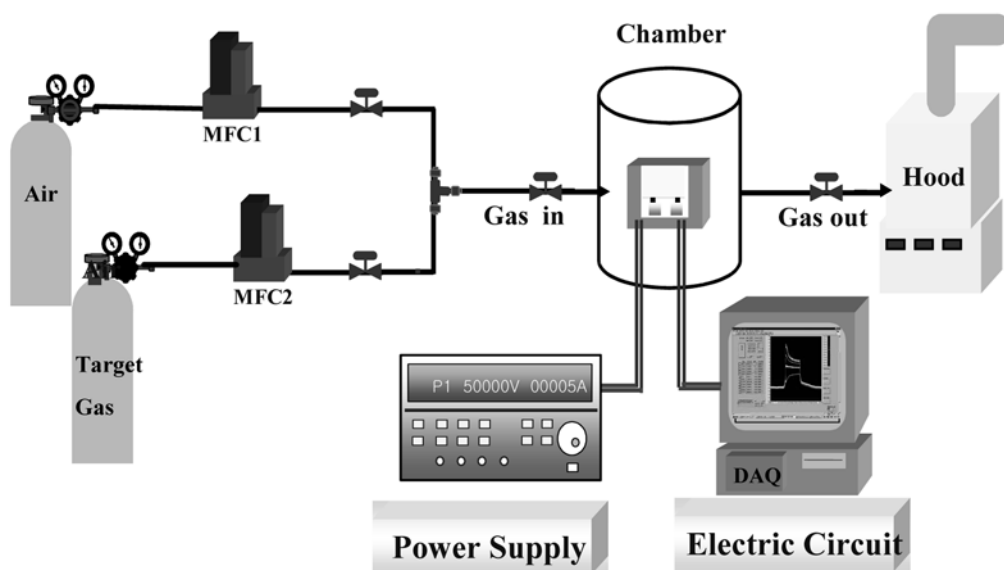
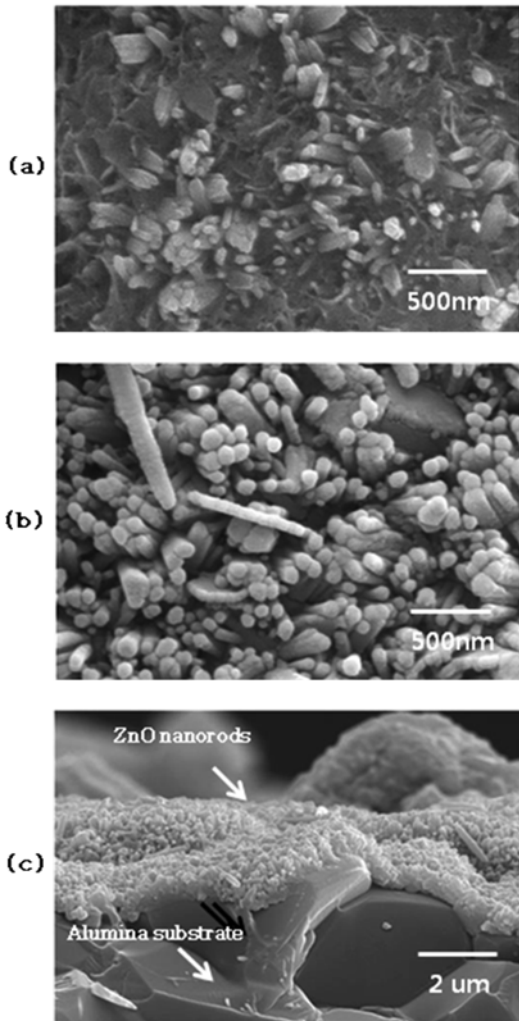


Fig. 4. Schematic of the measurement system.

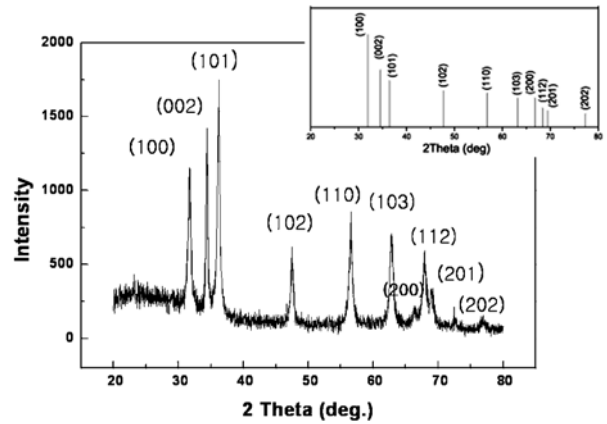


**Fig. 5.** FE-SEM images of ZnO nanorods prepared in 0.01 M HMT/0.01 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with 500 W ultrasonic power for the different time: (a) 20 minutes (surface), (b) 1 hour (surface), and (c) 1 hour (cross-section).

길이와 직경이 일정하지 않다. Fig. 5(b)는 1 시간 후의 표면 사진으로 나노 로드들이 조밀하게 성장하였고 길이와 직경이 충분히 자랐음을 확인할 수 있다. Fig. 5(c)는 1 시간 동안 초음파 처리한 센서의 단면 사진으로 알루미늄 기판 표면을 따라 일정한 두께의 나노 로드 박막이 고르게 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 6는 나노 로드 ZnO의 XRD 분석 결과이다. JCPDS 데이터로부터 대조결과 모든 피크가 ZnO와 일치함을 확인할 수 있었다. XRD 결과에서 보듯이, 아주 우수한 결정성을 나타내고 있으며, 잔류 금속 Zn 없이 ZnO로 존재한다. 특히 (101)방향으로의 나노 로드 성장이 가장 많은 것으로 생각된다.

나노 로드들의 성장은 수용액의 농도에 따라 성장 모습이 다르게 나타난다. Fig. 7은 수용액 농도에 따른 센서 표

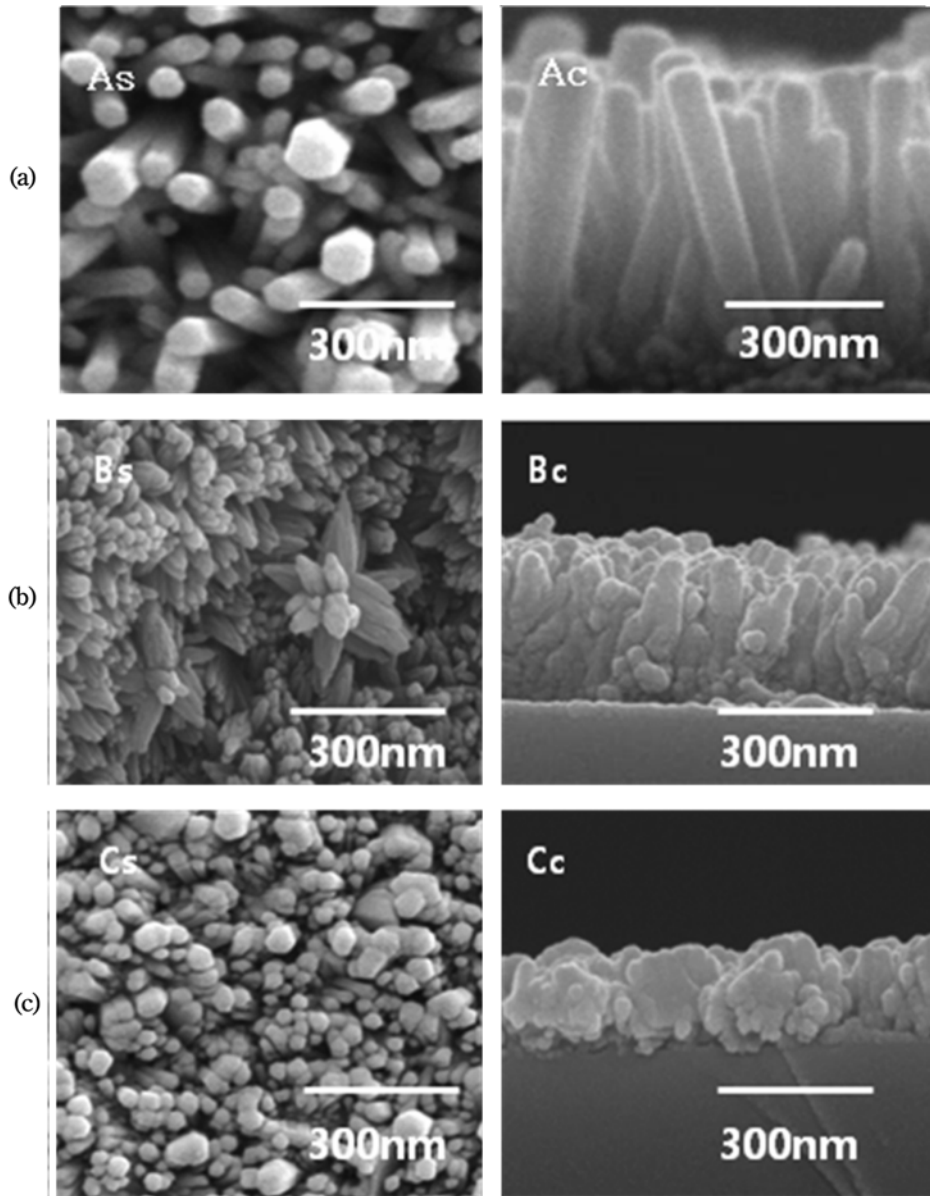


**Fig. 6.** XRD patterns of ZnO nanorods.

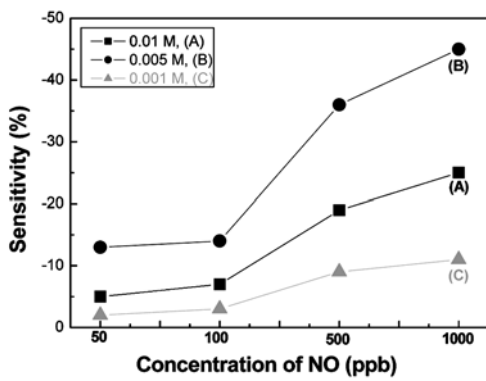
면과 단면을 보여주고 있다. 7(a)는 0.01 M HMT/0.01 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 수용액에서 성장한 (A) 센서의 나노 로드 표면 (As) 과 단면 (Bs) 사진이다. 평균 길이가 약 500 nm, 직경이 약 80 nm로 성장했음을 알 수 있다. 7(b)는 0.005 M HMT/0.005 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 수용액에서 성장한 (B) 센서의 나노 로드 표면 (Bs) 과 단면 (BC) 사진이다. 나노 로드들의 길이와 직경이 각각 400 nm와 60 nm임을 알 수 있다. 한편, 7(c)는 0.001 M HMT/0.001 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 수용액에서 성장한 (C) 센서의 나노 로드 표면 (Cs)과 단면 (Cc) 사진이다. 나노 로드들의 길이와 직경은 각각 200 nm와 40 nm로 관찰 된다. 전반적으로 나노 로드 성장이 완전히 일어나지 않아 밀도가 낮고 길이가 짧은 것이 특징이다. 이와 같은 결과는, 농도의 증가에 따른 나노 로드들의 길이의 증가를 관찰할 수 있으며 이것은 수용액의 농도에 의해 나노로드들의 길이를 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에서 다른 농도의 일산화질소에 대한 각각의 나노 로드 센서들의 감도 변화를 비교해 보았다. 일산화질소의 농도가 증가함에 따라 센서들의 감도 또한 일정하게 증가하고 있다. (B) 센서의 감도는 (A) 센서의 감도 값에 대해서는 약 2배, (C) 센서의 감도 값에 대해서는 약 5배 더 좋은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 모든 나노 로드 센서가 저 농도에 대한 고감도 센서를 실현하였다는 것을 보여주고 있다. 나노 로드들에 측정 가스들이 흡착했다가 탈착을 하게 되면 그에 따른 전기 저항의 변화가 생기게 되고, 감도 값으로 측정된다. 나노 로드들의 접촉면은 일반적인 박막 센서의 접촉면보다 훨씬 넓기 때문에 저항의 변화 값, 즉 센서의 감도 값이 더 크게 나타난다.

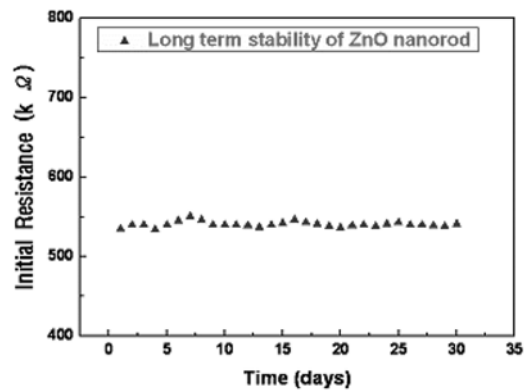
(B) 센서가 가장 높은 감도를 나타내었고, 이것으로 0.005M의 수용액에서 성장한 나노 로드들의 비표면적이 가장 넓을 것으로 예상된다. 나노 로드들의 성장이 완전히 이루어지지 않은 (C) 센서는 낮은 감도를 나타내고 있다.



**Fig. 7.** Surface and Cross-section FE-SEM images of ZnO nanostructures prepared in (a) 0.01 M solution (Sensor A), (b) 0.005 M (Sensor B), and (c) 0.001 M (sensor C), where subscribe s and c represent for surface and cross-section, respectively.



**Fig. 8.** Sensitivities of sensor (A), (B) and (C) for different concentration (50~1000 ppb) of NO at 350°C.



**Fig. 9.** Long term stability of the ZnO nanorod (B) sensor.

Fig. 9는 ZnO 나노 로드 센서(B)의 시간에 따른 장기 안정도를 측정한 것이다. 30일 동안 350°C에서 센서의 초기 저항의 변화를 측정한 결과 약 540 kΩ으로 일정한 값을 유지한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 제조한 나노 로드 센서의 온도 안정성이 우수함을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

이온코팅과 열증착법으로 Pt 와 금속 Zn을 올린 알루미늄 기판 위에 초음파 처리법으로 수용액(HMT/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)의 농도가 0.01 M 과 0.005 M, 0.001 M로 각기 다른 용액을 이용하여 세 가지 ZnO 나노 로드 센서를 제작하였다. 이들 센서들은 일산화질소 가스에 대해 가스 감응 특성이 조사되었다.

1. 초음파 처리에 사용된 수용액의 농도에 따라 나노 로드의 밀도와 길이, 직경의 차이가 생긴다.
2. (A) 센서의 나노 로드 길이와 직경은 500 nm와 80 nm, (B) 센서의 나노 로드 길이와 직경은 400 nm와 60 nm, (C) 센서의 나노 로드 길이와 직경은 200 nm와 50 nm로 나타난다.
3. 모든 나노 로드 ZnO 센서는 일산화질소 가스에 대해 50~1000 ppb의 저 농도에서도 높은 감응 특성을 나타낸다.
4. 나노 로드 ZnO 센서는 반복성 및 장기 안정성의 특성을 가지고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 IT원

천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다[2006-S-078-03, 나노선 나노튜브를 이용한 환경 검지 경보 시스템]. 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. I. H. Jung, J. S. Kim, S. K. Lee, G. H. Park and J. U. Lee, J. of KIEEME (in Korea), **8**(6), 816 (1995).
2. G. Martinelli and M. C. Carotta, Sens. Actuators B, **7**, 717 (1992).
3. J. D. Choi and G. M. Choi, Sens. Actuators B, **69**, 120 (2000).
4. J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist and V. Lantto, Thin Solid Films, **391**, 255 (2001).
5. D. S. Lee, S. D. Han, J. S. Huh and D. D. Lee, Sens. Actuators B, **60**, 57 (1999).
6. N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. Patton, S. Akbar and P. Dutta, Sens. Actuators B, **79**, 17 (2001).
7. Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S. Moslih, J. Cole, S. Russo and N. Rockelmann, Sens. Actuators B, **83**, 160 (2002).
8. A. Gurlo, M. Ivanovskaya, N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, U. Weimar, W. Gopel and A. Dieguez, Sens. Actuators B, **44**, 327 (1997).
9. H. Yamaura, T. Jinkawa, J. Tamaki, K. Moriya, N. Miura, and N. Yamazoe, Sens. Actuators B, **35**, 325 (1996).
10. N. Yamazoe, Sens. Actuators B, **5**, 7 (1991).
11. W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D. D. Lee and N. Yamazoe, Sens. Actuators B, **46**, 139 (1998).
12. M. Ivanovskaya, A. Gurlo, and P. Bogdanov, Sens. Actuators B, **77**, 264 (2001).
13. R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, N. Coombs, D. E. Williams and G. A. Ozin, Adv. Mater, **13**, 1468 (2001).
14. K. S. Suslick, Science, **247**, 1439 (1990).