

나노선 형상의 산화아연 박막의 수소 가스 감지 특성

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

Hydrogen Gas Sensing Characteristics of ZnO Wire-like Thin Films

Nguyen Le Hung, Eunseong Ahn, SeongYong Park, Hoonchul Jung, Hyojin Kim[†] and Dojin Kim
Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(2009년 6월 30일 접수 : 2009년 7월 27일 최종수정 : 2009년 8월 4일 채택)

Abstract ZnO wire-like thin films were synthesized through thermal oxidation of sputtered Zn metal films in dry air. Their nanostructure was confirmed by SEM, revealing a wire-like structure with a width of less than 100 nm and a length of several microns. The gas sensors using ZnO wire-like films were found to exhibit excellent H₂ gas sensing properties. In particular, the observed high sensitivity and fast response to H₂ gas at a comparatively low temperature of 200 °C would lead to a reduction in the optimal operating temperature of ZnO-based H₂ gas sensors. These features, together with the simple synthesis process, demonstrate that ZnO wire-like films are promising for fabrication of low-cost and high-performance H₂ gas sensors operable at low temperatures. The relationship between the sensor sensitivity and H₂ gas concentration suggests that the adsorbed oxygen species at the surface is O⁻.

Key words ZnO gas sensor, ZnO wire-like film, ZnO nanostructure.

1. 서 론

가스센서(gas sensor)는 주위 가스 환경에 혼재되어 있는 특정 가스의 존재 여부와 농도 등의 정보를 제공하는 감지소자를 총칭한다. 통상적으로 가스센서는 가스 환경의 변화를 포착하는 감지체(sensing material)와 얻어진 정보를 유용한 신호로 변환하는 트랜스듀서(transducer)라는 신호전달 체계로 구성된다. 감지체는 검출하고자 하는 외부 환경의 대상 정보에 적절한 소재를 선정함으로써 최적화된다. 최근 환경오염에 대한 조기 경보와 유해 가스 및 폭발성 가스에 의한 사고를 미연에 방지할 필요성 때문에 가스센서의 사용량이 급증하고 있는 추세이다. 또한 가스센서는 보일러나 자동차의 배기가스 성분을 검출하는 데 사용되고, 연소 제어가 가능하여 에너지 절약 측면에서도 중요한 역할을 담당한다.

1962년 세이야마(Seiyama) 등¹⁾이 산화아연(ZnO) 박막에서 가스 감지 효과를 처음으로 발견한 이래로 반도체 금속 산화물은 가스센서용 감지체로 널리 사용되어 왔다. 반도체 금속 산화물을 기반으로 하는 가스센서는 감지 대상 가스의 흡착과 탈착에 의해 반도체 금속 산화물의 전기 전도도가 변화하는 현상에 바탕을 두고 있다. 그것들

은 작은 크기와 저비용, 저전력 소모, 미세공정 적합성 등과 같은 유리한 측면에도 불구하고, 여전히 300-500 °C에 이르는 높은 작동온도와 불충분한 가스 선택성, 낮은 최대감도 등과 같은 한계를 지니고 있다.^{2,3)}

산화아연은 상온에서 띠틈격(band gap)이 3.37 eV인 넓은 띠틈격 *n*-형 반도체로⁴⁾ 암모니아(NH₃), 이산화질소(NO₂), 일산화탄소(CO), 수소(H₂) 가스와 에탄올 증기와 같이 다양한 가스에 대한 검출 특성이 광범위하게 연구되어왔다.^{2,3,5-16)} 최근에, 우주선과 고체산화물 연료전지에서의 연소가스 검출을 포함하여 몇 가지 중요한 응용성 덕분에 산화아연계 수소가스센서가 많은 주목을 받고 있다.^{11,12,16)} 산화아연계 가스센서의 성능이 감지체 소재인 산화아연의 미세구조와 표면 상태에 크게 의존한다는 사실은 잘 알려져 있다.⁷⁾ 이런 점에서, 나노선⁸⁾과 나노벨트,¹⁰⁾ 나노막대,^{11-13,15)} 나노복합체^{14,16)}와 같은 나노구조 형상의 산화아연이 표면 대 체적 비가 크기 때문에 가스 감지특성을 향상시키는 데 매우 유망하다. ZnO 나노구조체를 합성하는 여러 방법이 보고되었는데, 열증발(thermal evaporation)법⁸⁾과 때려내기(sputtering)법,¹⁰⁾ 분자선 켄썬기(molecular beam epitaxy)법,^{11,12)} 수열(hydrothermal)법,¹³⁾ 졸겔(sol-gel)법¹⁴⁾ 등이 있다. 여기에서 우리는, 때려내기 방법으로 균질한 금속 Zn 박막이 쉽게 그리고 넓게 증착된다는 사실¹⁷⁻¹⁹⁾을 이용하여 보다 단순한 방법으로 나노구조 형상의 ZnO를 합성하고자 시도하였다.

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

이 논문에서는, 때려내기 방법으로 증착한 나노선 형상의 금속 Zn 박막을 열산화(thermal oxidation)시켜 합성한 나노선 형상의 ZnO 박막의 수소 가스 감지 특성을 보고하고자 한다. 나노선 형상의 ZnO 박막 센서는 200 °C만큼 낮은 작동온도에서 수소 가스에 대해 높은 감도와 가역적인 빠른 반응을 나타냄을 보여줄 것이다. 그 결과, 나노선 형상의 ZnO 박막이 저비용 고성능 수소 가스 센서용 소재로서 유망하다는 점을 예증할 것이다.

2. 실험 방법

가스 감지를 위한 기본 구조를 제작하기 위해, Si (100) 웨이퍼를 열산화시켜 얻은 Si/SiO₂(1000 Å) 기판 위에 그림자 가리개(shadow mask)를 사용하여 때려내기 방법으로 한 쌍의 Pt/Ti 전극 구조를 먼저 증착하였다. 그 위에 다른 그림자 가리개를 사용하여 나노선 형상의 ZnO 박막 구조를 형성하였다. 따라서, 다른 논문²⁰⁾에서 그림으로 나타낸 것처럼, 가스센서의 구조는 Pt/Ti 병렬 전극이 파본된 ZnO계 활성층(active layer)로 구성되었다.

나노선 형상의 ZnO 박막은 두 단계를 거쳐 제조되었다. 먼저, 압력이 5 mTorr인 Ar 분위기에서 rf 때려내기 방법을 사용하여 Pt/Ti 전극 구조가 형성된 Si/SiO₂ 기판 위에 나노선 형상의 금속 Zn 박막을 성장시켰다. 기판 온도는 100 °C로 유지하였고, 기판에서 Zn 과녁(target)까지의 거리는 12 cm로 설정하였다. 그 다음에, 금속 열처리(rapid thermal annealing) 장치를 사용하여 400 °C에서 10시간 동안 건조한 공기 분위기에서 증착된 Zn 박막을 그대로 열산화시켜 나노선 형상의 ZnO 박막을 합성하였다. 열처리 온도의 증가 속도는 400 °C에 이르기 전에 분당 20 °C로 유지하였다.

나노선 형상의 ZnO 박막의 결정구조는 Cu K_α 선을 이용한 X선 회절(XRD)을 통해 조사하였다. 박막의 미세구조는 주사전자현미경(SEM)을 통하여 확인하였다. 나노선 형상의 ZnO 박막의 수소가스 감지 특성은 자체 제작한 가스 감지 특성평가 장치를 사용하여 측정하였다. 전류-전압(I-I) 특성 측정을 위해, 직류 전압은 2 V에 고정하여 시간에 따른 전류 변화를 기록하였다. 감지 특성을 측정하는 동안, 건조 공기 속 수소가스의 농도는 총 흐름속도를 1000 sccm으로 유지하는 상태에서 200 ppm에서 1000 ppm까지 변화되었고, 감지체의 작동온도는 150 °C에서 300 °C까지 정확하게 조절되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 나노선 형상의 ZnO 박막에 대한 X선 회절 실험 결과를 보여주는데, Fig. 1(b)에 나타난 SEM 사진에서 보는 것처럼, 나노선 형상은 대개 지름이 100 nm

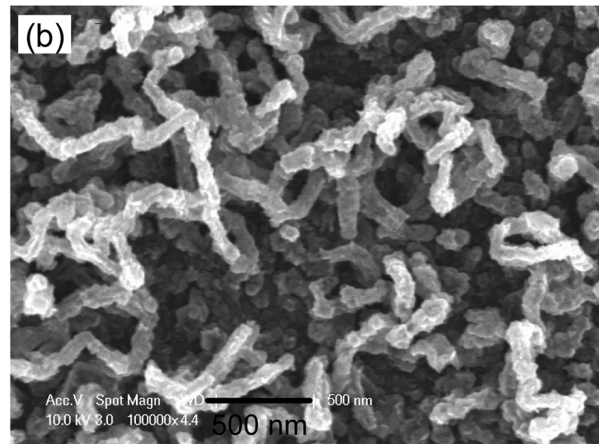
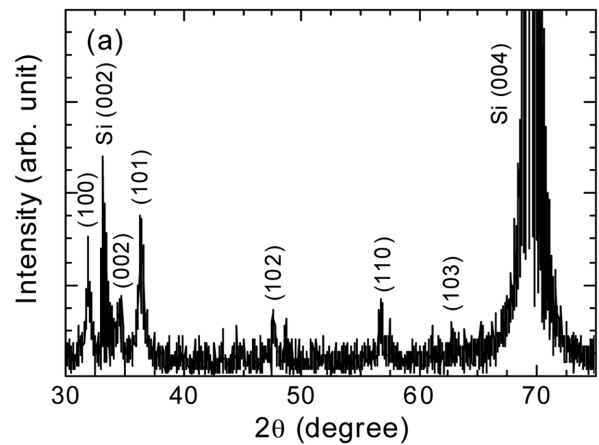


Fig. 1. (a) Typical XRD pattern and (b) SEM micrograph of the ZnO wire-like film. In (a), the diffraction peaks could be indexed according to the hexagonal wurtzite structure of ZnO.

이하이고 길이는 수 마이크로 정도이다. 기판에서 비롯된 Si (002) 회절선과 Si (004) 회절선을 제외하고, 나머지 유의미한 회절 피크들은 격자상수 $a=0.325$ nm와 $c=0.521$ nm인 육방 우르자이트(wurtzite) ZnO 상에서 비롯된 것으로 분석되었다. Zn 금속 상에 해당하는 회절 피크들은 관찰되지 않는데, 이는 먼저 증착된 Zn 금속 박막이 400 °C라는 비교적 낮은 열처리 온도에서도 완전히 산화되었음을 시사한다. ZnO (100) 회절 피크를 사용하여 쉐러(Scherrer) 공식²¹⁾으로 추정된 ZnO 평균 알갱이 크기(grain size)는 대략 15 nm였다. 여기서, XRD 결과에서 추정된 알갱이 크기가 SEM 사진에서 관찰되는 나노선 크기에 비해 상대적으로 작다는 점을 주목해야 하는데, 이 점은 ZnO 나노선이 실제적으로 여러 작은 알갱이들의 고리로 이루어져 있음을 의미한다. ZnO계 가스센서의 가스 감도가 주로 ZnO 활성층의 미세구조에 의존한다는 사실⁷⁾을 감안하면, 활성 표면적이 큰 구조를 지닌 이런 종류의 ZnO 나노구조는 높은 가스 감도와 낮은 작동온도를 나타낼 수 있으리라 기대된다.

나노선 형상의 ZnO 박막의 수소가스 감지 특성을 다

양한 수소가스 농도와 작동온도에 대하여 측정하였다. Fig. 2(a)는 작동온도 200 °C에서 건조 공기 속 가스 농도가 200-1000 ppm인 수소가스에 노출된 나노선 형상의 ZnO 박막 센서의 저항 반응곡선을 보여준다. 센서의 초기 저항은 높고 일정한 반면에 수소가스에 노출되었을 때는 저항이 갑자기 감소한다. 저항 변화의 크기, 이른바 감도는 수소가스의 농도가 증가함에 따라 커지는 것으로 관찰된다. Fig. 2(b)는 세 가지 작동온도 200 °C와 250 °C, 300 °C에서 수소 농도 200 ppm에 대한 센서의 반응곡선을 보여준다. 센서의 반응특성이 작동온도에 의존함을 알 수 있다. 예상대로, 온도가 높아짐에 따라 초기 저항이 낮아지는 현상은 ZnO의 반도체 특성에서 기인하는 것으로 여겨진다.

대부분의 반도체 금속 산화물 센서의 가스 감지 메커니즘은 감지체 표면에서의 가스 흡착과 탈착으로 인한 전기 저항 혹은 전도도의 변화에 기반을 두고 있다. ZnO계 센서가 공기에 노출되었을 때, 대기 중의 산소가 ZnO의 노출 표면에 흡착하여 ZnO 전도띠(conduction band)로부터 전도 전자를 포획함으로써 O^- , O^{2-} 혹은 O_2^- 이

온을 형성한다.²²⁾ 여기서, 불순물을 첨가하지 않은 ZnO이 고유하게 *n*-형이라는 점을 고려하면, 나노선 형상의 ZnO 박막은 공기 중에서 꽤 높은 저항을 나타내야만 한다. ZnO 센서가 수소가스와 같은 환원성 가스에 노출되었을 때, 수소가스는 흡착된 산소 이온과 반응하여 H₂O 분자를 생성하면서 전자를 전도띠로 돌려준다. 이것이 전도도의 증가를 일으키고, 따라서 Fig. 2에서 관찰한 대로, 나노선 형상의 ZnO 박막의 저항이 감소한다.

환원가스의 경우에, 반도체 금속 산화물 가스센서의 감도 S_g 는 일반적으로 건조 공기에서의 전도도 G_a 에 대하여 센서가 건조 공기 속 검출대상 가스에 노출되었을 때의 전도도 변화($\Delta G = G_g - G_a$)의 비로 정의된다: $S_g = \Delta G / G_a = (R_a - R_g) / R_g$.²³⁾ 여기서, R_a 와 R_g 는 각각 건조 공기에서의 전기 저항과 검출대상 가스에 노출되었을 때의 전기 저항이다. Fig. 3(a)는 나노선 형상의 ZnO 박막 센서가 건조 공기 속 200 ppm의 수소 가스에 노출되었을 때 작동온도에 따른 감도 변화를 보여준다. 감도가 200 °C에서 최대값 216%를 나타냄을 분명히 볼 수 있다. 이 값은 약 350 °C에서 작동하는 ZnO 박막³⁾과 300 °C에서 ZnO 나노벨트¹⁰⁾가 나타내는 감도보다 더 크지만, 250 °C에서 작동하는 지름이 100 nm 이하인 ZnO 나노막대¹³⁾의 감도보다는 꽤 작다. 나노선 형상 ZnO 박막의 최적 작동온도 200 °C는 보통 300 °C에서 400 °C 사이에서 작동하는 통상적인 ZnO계 수소 가스센서에 비해 상대적으로 낮은 점은 주목할 만하다.

Fig. 3(b)는 최적 작동온도 200 °C에서 수소 가스농도에 대한 나노선 형상 ZnO 박막 센서의 감도 변화를 보여준다. 예상대로, ZnO 센서의 감도는 수소 가스의 농도가 증가함에 따라 증가한다. 사실상, 반도체 금속산화물 가스센서의 감도는 경험적으로 다음과 같은 식으로 표현된다: $S_g = AP_g^\beta$. 여기서, P_g 는 검출대상 가스의 부분압으로 가스농도에 정비례하고, 감도는 계수 A 와 지수 β 에 의해 규정된다.²³⁾ 지수 β 는, 흡착된 표면 산소 이온과 기초적인 표면 반응의 종류에 의존하여 대개 1 혹은 1/2의 값을 나타낸다.²³⁾ 이 경우에, Fig. 3(b)에서 보여준 것처럼, 수소 농도가 500 ppm 이하의 영역에서 β 의 값이 1로 추정되며, 수소 농도가 1000 ppm에 이르면 측정된 감도가 포화 거동을 나타냄을 알 수 있다. 낮은 수소 농도에서 관찰된 선형 관계($\beta = 1$)는, 나노선 형상 ZnO 박막의 경우에 200 °C에서 흡착된 표면 산소 이온이 주로 O^- 임을 시사한다.²⁴⁾

가스센서의 핵심 특성 중에는 반응시간(t_{rs})과 회복시간(t_{rc})이 있다. 일반적으로, 반응시간은 센서가 검출대상 가스에 노출되었을 때 센서가 포화저항의 90%에 도달하는데 걸리는 시간으로 정의되고, 회복시간은 검출대상 가스를 차단했을 때 초기 저항의 90%로 되돌아가는데 걸리는 시간으로 정의된다.²⁵⁾ 최적 작동온도 200 °C에서 나

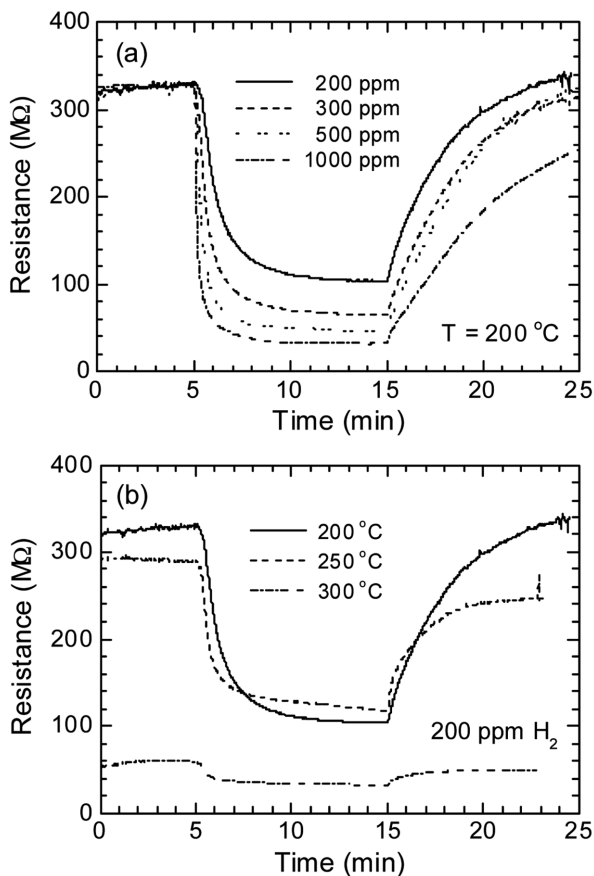


Fig. 2. Resistance response curves of the ZnO wire-like film sensor (a) for various H₂ gas concentrations in dry air at an operating temperature of 200 °C and (b) for a H₂ concentration of 200 ppm at several operating temperatures.

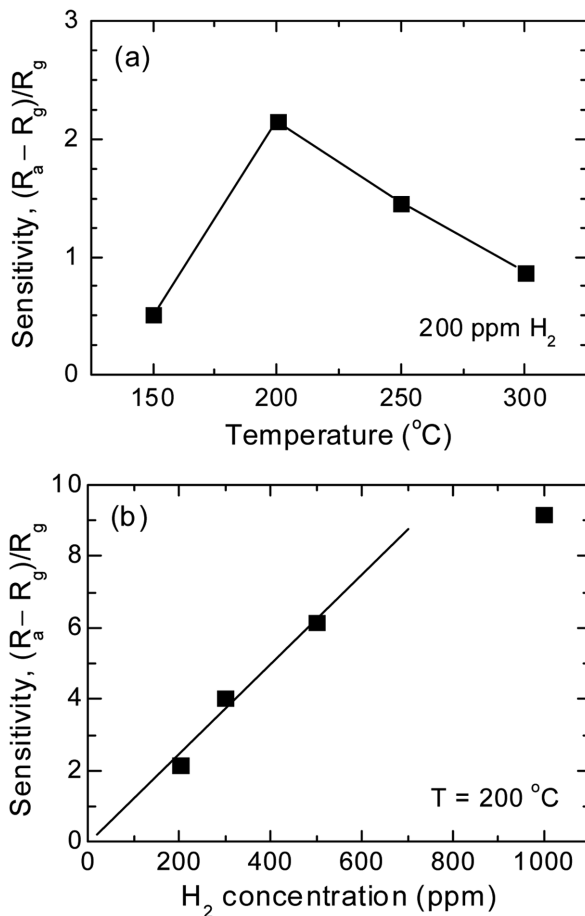


Fig. 3. Variations of the sensitivity (S_g) for the ZnO wire-like film (a) as a function of operating temperature at 200 ppm H_2 exposure in dry air and (b) as a function of H_2 gas concentration (P_g) at the optimal operating temperature of 200 $^{\circ}\text{C}$. In (b), the solid line represents the best fit to $S_g \propto P_g^{\beta}$ with the exponent $\beta = 1$ at low H_2 gas concentration.

노선 형상 ZnO 박막 센서에 대하여 수소 가스농도에 따른 반응시간과 회복시간의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 수소 농도가 증가함에 따라 반응시간이 감소하는(200 ppm과 1000 ppm의 수소에 대하여 반응시간이 각각 ~3분이고 54초이다) 반면에 회복시간은 증가함(200 ppm과 1000 ppm의 수소에 대하여 회복시간이 각각 ~6분이고 ~17분이다)을 분명히 알 수 있다. 이 관찰 현상은 수소 농도가 높아질수록 수소 가스의 흡착 반응 정도가 증진하는 덕분이라고 설명할 수 있다. ZnO 박막과 나노막대에 대한 최근의 연구결과^{9,13)}와 비교해보면, 나노선 형상 ZnO 박막은 ZnO 나노막대만큼 빠른 반응을 나타내고 훨씬 더 빠르게 회복된다. 반면에 통상의 ZnO 박막보다는 훨씬 빠른 반응을 나타내지만 회복시간은 몇 배 느린 것으로 평가된다. 나노선 형상 ZnO 박막에서 관찰된 빠른 반응과 비교적 느린 회복은 나노선 형상 구조와 관련된 높은 면적 대 체적 비에서 기인하는 상대적으로 더 높은 정도

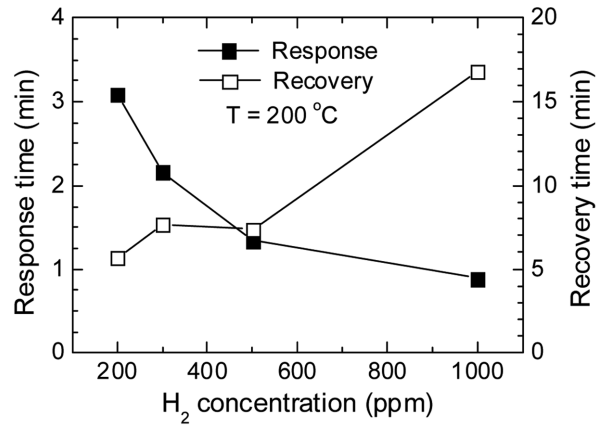


Fig. 4. Variations of the response and recovery times with H_2 gas concentration for the ZnO wire-like film at the optimal operating temperature of 200 $^{\circ}\text{C}$.

의 산화 흡착 때문일 가능성이 가장 높다.¹²⁾

4. 결 론

때려내기 방법으로 증착한 Zn 금속 박막을 열산화 과정을 거쳐 합성한 나노선 형상의 ZnO 박막을 감지체로 응용한 가스센서는 건조 공기 분위기에서 뛰어난 수소 가스 감지 특성을 나타내었다. 특히, 200 $^{\circ}\text{C}$ 라는 비교적 낮은 작동온도에서 관찰된 수소 가스에 대한 높은 감도와 빠른 반응은 ZnO계 가스센서의 최적 작동온도를 낮추리라 기대된다. 단순한 합성 공정과 함께 이 특성들은 나노선 형상 박막이 낮은 온도에서 작동 가능한 저비용 고성능 수소 가스센서의 제작에 유망함을 예증한다. 덧붙여, 센서 감도와 수소 가스농도 사이의 관계는 나노선 형상 ZnO 박막의 표면에 흡착된 산소 이온이 주로 O⁻임을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, A. Kato and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
2. M. Aslam, V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, S. R. Sainkar, A. B. Mandale, A. A. Belhekar and K. Vijayamohan, *Sens. Actuators A*, **75**, 162 (1999).
3. Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. Wöllenstein and H. Böttner, *Sens. Actuators B*, **93**, 435 (2003).
4. D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B*, **80**, 383 (2001).
5. S. Basu and A. Dutta, *Mater. Chem. Phys.*, **47**, 93 (1997).
6. N. Koshizaki and T. Oyama, *Sens. Actuators B*, **66**, 119 (2000).

7. J. Xu, Q. Pan, Y. Shun and Z. Tian, *Sens. Actuators B*, **66**, 277 (2000).
8. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3654 (2004).
9. N. Brilis, P. Romesis, D. Tsamakis and M. Kompitsas, *Superlattices Microstruct.*, **38**, 283 (2005).
10. A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh and S. Choopun, *Sensors 2005 IEEE*, 1326 (2005).
11. H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton and J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 243503 (2005).
12. L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun and J. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 222106 (2005).
13. J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres, *Nanotechnology*, **17**, 4995 (2006).
14. H. Tang, M. Yan, H. Zhang, S. Li, X. Ma, M. Wang and D. Yang, *Sens. Actuators B*, **114**, 910 (2006).
15. S.-M. Park, S.-L. Zhang and J. S. Huh, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 367 (2008) (in Korean).
16. J. Jung, H. Song, Y. Kang, D. Oh, H. Jung, Y. Cho and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 529 (2008) (in Korean).
17. S. Cho, J. Ma, Y. Kim, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2761 (1999).
18. Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang and H. H. Hng, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 322 (2003).
19. J. Zhao, L. Hu, Z. Wang, Y. Zhao, X. Liang and M. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **229**, 311 (2004).
20. S. Y. Park, H. Jung, E. Ahn, L. H. Nguyen, Y. Kang, H. Kim and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 574 (2008) (in Korean).
21. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, p. 102, Addison-Wesley, Reading, (1978).
22. M. Che and A. J. Trench, *Adv. Catal.*, **31**, 77 (1982).
23. R. W. J. Scott, S. M. Yang, G. Chabanis, D. E. Williams and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **13**, 1468 (2001).
24. S. C. Naisbitt, K. F. E. Pratt, D. E. Williams and I. P. Parkin, *Sens. Actuators B*, **114**, 969 (2006).
25. D. R. Patil and L. A. Patil, *Sens. Actuators B*, **123**, 546 (2007).