

SnO₂ 반도체 나노선 네트워크 구조를 이용한 NO₂ 가스센서 소자 구현

김정연 · 김병국 · 최시혁 · 박재관* · 박재환[†]

충주대학교 전자공학과, *한국과학기술연구원 나노재료센터

SnO₂ Semiconducting Nanowires Network and Its NO₂ Gas Sensor Application

Jeong-Yeon Kim, Byeong-Guk Kim, Si-Hyuk Choi, Jae-Gwan Park* and Jae-Hwan Park[†]

Department of Electronic Engineering, Chungju National University, 308-702, Chungju, Korea

*Nano-Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Republic of Korea

(2010년 3월 25일 접수 : 2010년 4월 14일 최종수정 : 2010년 4월 19일 채택)

Abstract Recently, one-dimensional semiconducting nanomaterials have attracted considerable interest for their potential as building blocks for fabricating various nanodevices. Among these semiconducting nanomaterials, SnO₂ nanostructures including nanowires, nanorods, nanobelts, and nanotubes were successfully synthesized and their electrochemical properties were evaluated. Although SnO₂ nanowires and nanobelts exhibit fascinating gas sensing characteristics, there are still significant difficulties in using them for device applications. The crucial problem is the alignment of the nanowires. Each nanowire should be attached on each die using arduous e-beam or photolithography, which is quite an undesirable process in terms of mass production in the current semiconductor industry. In this study, a simple process for making sensitive SnO₂ nanowire-based gas sensors by using a standard semiconducting fabrication process was studied. The nanowires were aligned in-situ during nanowire synthesis by thermal CVD process and a nanowire network structure between the electrodes was obtained. The SnO₂ nanowire network was floated upon the Si substrate by separating an Au catalyst between the electrodes. As the electric current is transported along the networks of the nanowires, not along the surface layer on the substrate, the gas sensitivities could be maximized in this networked and floated structure. By varying the nanowire density and the distance between the electrodes, several types of nanowire network were fabricated. The NO₂ gas sensitivity was 30~200 when the NO₂ concentration was 5~20ppm. The response time was ca. 30~110 sec.

Key words nanowires, SnO₂, gas sensor, NO₂.

1. 서 론

최근 10여 년 동안 양자점 (0D) 및 나노선 (1D)을 중심으로 한 저차원 나노재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 양자 제한 효과 (quantum confinement effect)로 대표되는 여러 새로운 현상들이 관찰되었고, 이러한 신기능을 이용하여 새로운 나노소자를 구현하기 위한 노력이 경주되어 왔다.¹⁻³⁾ 그러나 나노구조체를 이용하여 전자소자를 구현하기 위해서는 나노 구성체 (building block)를 전극상에 정렬 (alignment)시켜야 하는 어려운 문제점이 대두된다. 반도체 나노선의 경우 전자소자로 구현하기 위해서 전자빔 리소그라피, 습식법 등 여러 가지 정렬 방법들이 사용되고 있으나 대부분 반도체 양산공

정에서 적용하기 어려운 공정 방법들이다.¹⁾ 반도체 나노선 연구가 오랜 기간 동안 지속되고 있으나 전자소자로 실제 양산 적용된 사례는 극히 드물며 그 주요 이유 중에 한 가지는 반도체 표준공정에 적용하기 어려운 정렬 기법에 있다.

본 연구에서는 반도체 나노선의 합성과 정렬이 동시에 이루어짐으로서 반도체 표준공정을 이용하여 나노선을 전자소자로 할 수 있는 사례를 제시하고자 한다. SnO₂ 반도체 나노선을 CVD 공정으로 합성하는 공정과정에서 양쪽 전극 사이에 나노선이 네트워크 구조로 연결되는 전극 구조 및 합성방법을 적용함으로써 나노선의 정렬 과정이 없이 바로 전자소자로 할 수 있게 된다.

SnO₂는 n-type의 와이드밴드갭 ($E_g = 3.6\text{eV}$ at 300K) 반도체로서 투명전극, 가스센서, 바리스터 등의 광전소자 구현을 위한 반도체 재료로 활용된 바 있다.⁴⁻⁷⁾ SnO₂를 가스센서에 적용한 경우는 CO 및 NO_x 가스에 대한 우

[†]Corresponding author
E-Mail : pjh@cjnu.ac.kr (J. -H. Park)

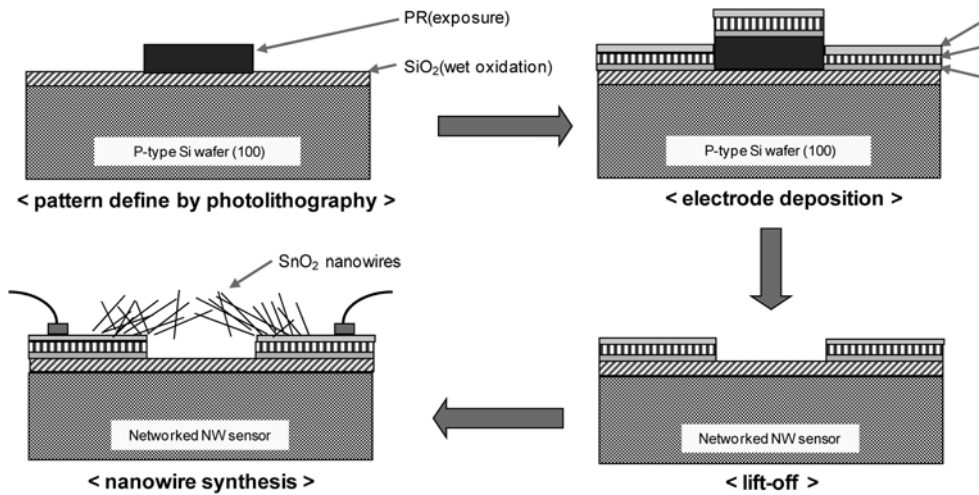


Fig. 1. An experimental procedure for the gas sensor fabrication.

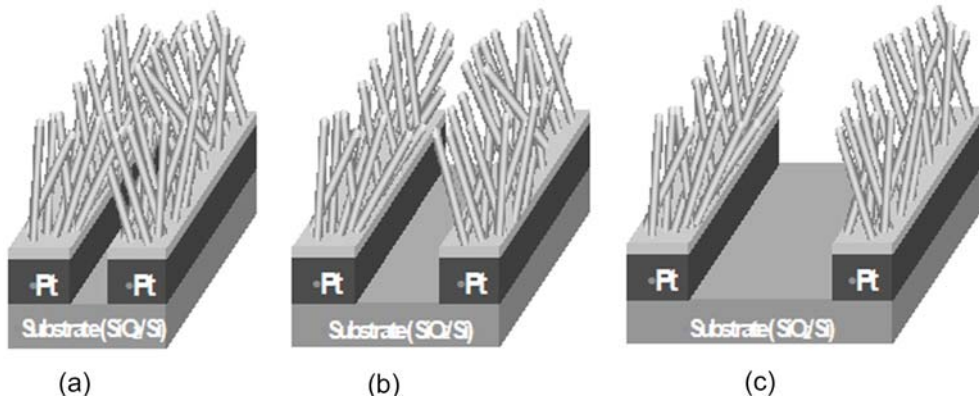


Fig. 2. Effect of the distance between the electrodes on the network structure of SnO₂ nanowires. (a) Distance range ~10 μm. (b) 10-40 μm and (c) >40 μm.

수한 감응성을 나타낸 바 있다.⁸⁻¹⁰⁾ SnO₂ 반도체는 나노선 형태로 합성된 바 있으며, 수 ppm의 NO_x 가스를 검지하는 등 우수한 감도를 나타낸 바 있다.¹¹⁻¹²⁾ 나노선 형태의 1차원 반도체는 벌크형태의 3차원 구조에 비하여 가스흡착에 의한 표면의 전기전도도가 변화가 크게 되므로 가스센서로 구현할 경우 보다 큰 감도를 나타내게 된다. 그러나 지금까지 연구된 나노선 기반의 가스센서의 경우 대부분 단일 나노선에 대한 전자빔 리소그래피에 의해 전극을 형성하고 측정된 경우가 대부분이다. 본 연구에서는 양 전극상에 Au 촉매층을 형성하고 전극구조를 적절하게 설계함으로써 나노선의 합성과 동시에 전극 사이에 정렬되게 하는 구조를 채택하였으며, 시험가스로서 NO₂ 가스 감응성을 평가하였다.

2. 실험 방법

SnO₂ 나노선을 이용한 가스센서 소자 구현과정을 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 Si 기판의 표면을 산화시켜 SiO₂

(3000Å) 층을 형성하였고, 표준 포토리소그래피 공정을 사용하여 전극 사이 공간에 대해 PR 패턴이 남도록 하였다. 그 후 Ti (300Å) 층과 Pt (3000Å) 전극 층을 DC 스퍼터링공정으로 순차적으로 증착하고, 그 이후에 나노선 성장을 유도하기 위한 촉매로서 Au (30Å) 층을 thermal evaporator에 의하여 형성하였다. 리프트 오프 공정을 적용하여 전극 사이에 PR 패턴이 남아 있는 부위를 제거하고 나면 양쪽 전극이 좌우로 분리되게 된다.

이러한 전극구조를 합성로에 넣고 SnO₂ 나노선이 양쪽 전극 위에 증착된 Au 촉매층으로부터 성장되어 전극 사이에 네트워크 구조로 연결되게 하였다. 나노선 합성은 Sn 금속원료의 thermal evaporation 공정방법에 의하여 구현하였다. Sn (325 mesh, 99.8%, Acros Organics) 분말을 알루미늄이나 보트에 넣은 다음 반응 튜브로 중앙에 위치시켰다. 반응가스로서 O₂를 0.5~10 sccm 흘려 주면서 압력 1 torr, 합성온도 650~800°C 범위에서 20 분간 반응시켰다.

합성된 SnO₂ 나노선은 FESEM (Field Emission Scanning

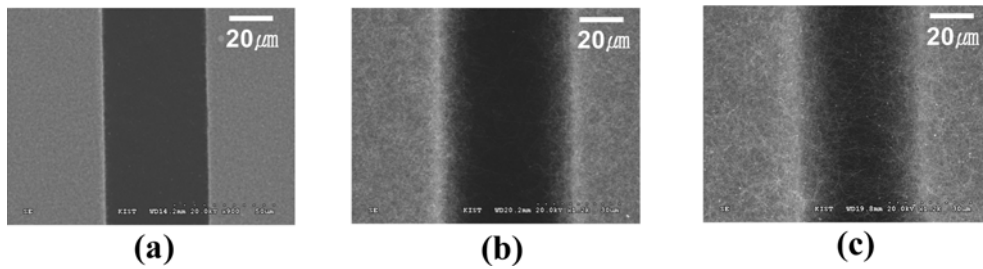


Fig. 3. Effect of the processing temperature on the nanowire density. (a) 650°C, (b) 750°C and (c) 800°C.

electron microscopy, JEOL, JSM-6700F)과 XRD (Bruker D8)를 사용하여 나노선의 형상 및 결정성을 확인하였다. 센서의 NO₂ 가스 감응성은 측정용 튜브로를 이용하여 100~200°C의 온도범위에서 공기분위기에서의 저항값과 NO₂의 유입에 따른 저항 값을 변화를 측정하였다. 공기 중에서의 저항을 R_a, NO₂ 분위기에서의 저항을 R_g라고 할 때 감도 (S)는 R_g/R_a로 나타내었으며 반응속도는 초기 저항(R_a)에서 가스노출 후 안정화 저항값 (R_g)의 90% 지점에 도달하는 시간으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 나타난 바와 같이 본 연구에서는 가스센서 소자의 양 전극 위에 Au 촉매를 증착하고 양 전극 사이의 간격을 적절하게 제어 함으로서 나노선이 양 전극 사이에서 합성과 동시에 네트워크 구조를 이루게 하는 방법을 사용하였다. SnO₂ 나노선의 길이는 통상 10~50 μm 정도이므로 전극사이의 간격 역시 그 정도의 범위에서 조절하였다. Fig. 2에 나노선 네트워크 구조를 구현하는 개념도를 나타내었다. Fig. 2(a)의 경우처럼 양 전극 사이의 간격이 10 μm 이하로 작은 경우는 전극 간에 매우 많은 나노선 연결이 이루어지게 된다. Fig. 2(b)와 같이 전극 사이 간격이 10~20 μm 정도인 경우는 약간의 나노선 연결이 이루어지게 되고 (a) 경우에 비해 나노선이 다중으로 직렬연결 형태로 양 전극 사이에서 연결될 가능성이 커진다. Fig. 2(c)와 같이 양 전극 사이의 거리가 50 μm 이상으로 지나치게 먼 경우는 전극 사이의 나노선 연결이 어려워지게 된다.

한편, 전극 사이의 거리가 동일하다 해도 나노선의 밀도를 높게 하거나 낮게 할 경우 전극 사이의 나노선의 연결 형태는 차이가 있게 된다. Fig. 3에서는 나노선 합성온도를 650°C로부터 800°C로 증가시킴에 따른 나노선 밀도 변화를 나타내었다. Fig. 3(a)의 경우 나노선이 거의 합성되지 않아 양 전극사이에 나노선 네트워크 구조는 전혀 발생하지 않았다. Fig. 3(b)의 경우는 나노선 밀도가 낮은 경우로서, 각각의 전극 상에서 나노선 합성이 이루어 지지만 양쪽 전극 사이에 나노선 네트워크 연결은

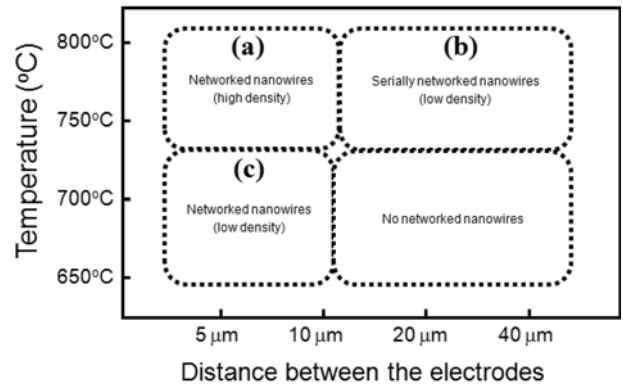


Fig. 4. Effect of the processing temperature and the distance between the electrodes on the networking mode of SnO₂ nanowires. (a) Fabrication temperature 800°C/electrode distance 10 μm, (b) 800°C/40 μm and (c) 700°C/10 μm.

잘 이루어지지 않는 상태이다. 그러나 Fig. 3(c)의 경우에는 합성온도가 상승하여 Sn 원료의 공급과 나노선의 합성이 활발해 지면서 나노선의 밀도가 한층 증가한 상황을 나타낸다. 이 경우는 양쪽 전극 사이에 나노선들의 연결이 더욱 활발하게 형성된다. 한편, 전극이 아닌 Si 기판 부위에서는 SnO₂ 나노선이 성장하지 않는 것을 볼 수 있는데 이는 나노선의 성장을 V-L-S 기구에 의해 유도하는 Au 촉매층이 양쪽 전극 위에만 증착되어 있기 때문이다.¹⁾

Fig. 4에는 양 전극 사이의 거리 및 합성온도에 따른 나노선 연결 형태를 구분하여 나타내었다. 양 전극 사이의 거리가 가까울수록, 합성온도가 높을수록 나노선의 밀도가 높아지고 나노선의 연결도 더 많아지게 된다. Fig. 4에서 나노선 네트워크가 형성되는 경우는 (a), (b), (c)로 표시한 공정조건이며 나노선 센서의 감도 및 반응속도는 각 조건별로 다소 다른 양상을 나타낸다. 합성온도가 750°C 이하인 경우에는 나노선의 밀도가 낮아지기 때문에 양 전극간 거리가 가까운 경우에만 전극간 나노선 네트워크가 형성될 수 있다. 합성온도가 높은 경우에는 나노선의 밀도가 높아지게 된다. 전극간 거리가 가까운 상황에서는 나노선이 양쪽 전극에서 성장하여 중간 지점에서 단일 연결되는 형태가 주를 이루게 된다. 그러나

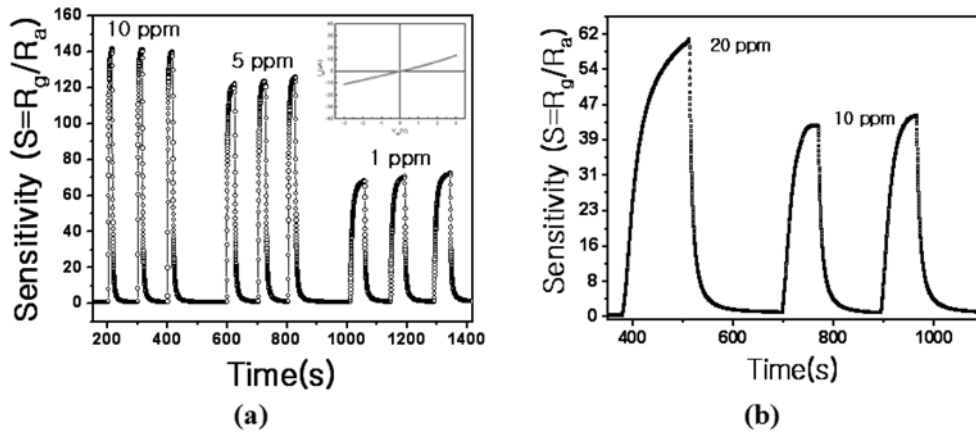


Fig. 5. NO₂ gas sensing characteristics of SnO₂ nanowire sensor. (a) Measuring temperature 200°C and (b) 100°C. (Nanowire synthesis : fabrication 800°C, electrode distance 10 μm)

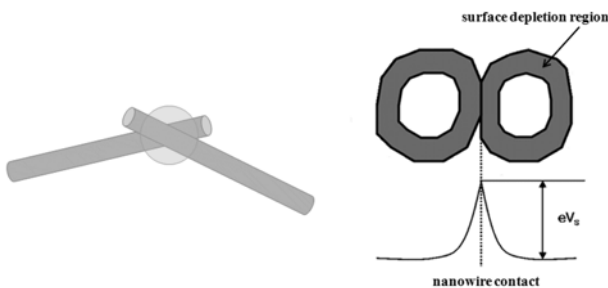


Fig. 6. A schematic illustration of the serial connection of nanowires.

전극간의 거리가 멀어지면 양쪽 전극위에서 성장한 나노선이 중간지점에서 연결되는 기본적 형태이외에, 나노선의 중간지점에서 또 다른 나노선이 성장하기 시작하여 연결됨으로서 3개 이상의 나노선이 전극사이에 직렬로 연결되는 형태도 발생하게 된다. 이러한 나노선의 연결형태에 따라 가스 감응특성도 약간의 차이점을 나타내게 된다. Fig. 4에서 (a)-(c) 영역의 합성조건에서 얻어진 나노선 센서의 NO₂ 가스 감응특성에 대해 표 1에 정리하여 나타내었으며, 이 중에 공정조건 (a)로 표시한 영역에서 제작된 샘플의 감응특성 사례를 Fig. 5에 예시하여 나타내었다.

Fig. 5에 나타내었듯이 측정온도가 높은 경우 높은 감도 및 빠른 응답속도를 나타낸다. 이는 높은 온도에서 반도체 표면에서의 가스흡착량과 반응속도가 모두 증가하기 때문이다. Fig. 5(a)를 보면 200°C 측정온도에서 NO₂ 가스 농도별로 가스감도는 상당히 재현성 있게 나타나고 있으며 이는 가스 흡탈착이 가역적으로 이루어지고 있음을 나타낸다. 또한 Fig. 5(a)의 삽도로 제시되었듯이 나노선 센서의 I-V 특성은 선형적인 거동을 나타내고 있으며 이를 통해 나노선과 전극간에 오믹(ohmic) 접촉 특성이 나타나고 있음을 알 수 있다.

Table 1에 나타내었듯이 센서의 양 전극간격이 넓은 경

Table 1. Effect of the sensor structure on the NO₂ gas sensing characteristics of SnO₂ nanowires. (a) At temperature 200°C. (b) At temperature 100°C.

Gas sensing characteristics		Sensor structure (Fabrication temperature/ Electrode distance)		
		(a) 800°C/ 10 μm	(b) 800°C/ 40 μm	(c) 700°C/ 10 μm
Sensitivity (S=R _g /R _a)	NO ₂ 20ppm	180	190	144
	5ppm	120	135	105
Response time (sec)	20ppm	55	35	41

Gas sensing characteristics		Sensor structure (Fabrication temperature/ Electrode distance)		
		(a) 800°C/ 10 μm	(b) 800°C/ 40 μm	(c) 700°C/ 10 μm
Sensitivity (S=R _g /R _a)	NO ₂ 20ppm	62	65	41
	5ppm	38	39	22
Response time (sec)	20ppm	110	81	102

우가 좀 더 높은 가스감도를 나타내고 있다. 이는 나노선의 연결형태가 다중 직렬 형태를 형성하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 6에 나타내었듯이, 여러 개의 나노선이 직렬로 연결되는 경우 나노선들이 만나는 지점에서 반도체 쇼트키 배리어가 형성되게 된다. 가스 흡탈착이 되는 과정에서 반도체 나노선의 표면에서의 캐리어 농도가 변화되는 것과 함께 쇼트키 배리어에서의 에너지 장벽의 변화도 함께 이루어지므로 결국 전기전도도의 변화는 나노선이 직렬로 연결된 경우 더 크게 증가하게 된다.¹³⁻¹⁵⁾ 따라서 나노선 네트워크가 직렬 연결된

(c) 공정조건에 따라 Table 1에 나타난 바와 같이 감도가 다소 높은 경향성을 나타내고 있다.

가스감응 속도는 전극 사이 간격이 넓은 샘플의 경우가 좀 더 빠른 경향성을 보여주고 있는데 이는 나노선 네트워크의 연결상태가 직렬 형태를 띠고 있고 좀더 오픈된 구조를 하고 있는 것과 관련된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 양 전극 위에 Au 촉매층을 형성하고 전극구조 및 합성조건 적절하게 설계함으로써 SnO₂ 나노선의 합성과정에서 네트워크 센서 구조가 동시에 구현되는 센서 구현 방식을 채택하였으며 NO₂ 가스 감응성을 평가하였다.

전극 사이 간격을 10~40 μm 정도로 하고 나노선 합성온도를 700~800°C 정도로 할 때 효과적인 나노선 네트워크 구조가 제작되었다. 5~20ppm의 NO₂ 가스에 대하여 감도 30~200 정도를 나타내었으며, 반응속도는 30~110초 정도의 범위를 나타내었다.

본 연구에서는 적용한 반도체 나노선의 합성과 정렬이 동시에 이루어지는 방법은 종래에 나노선 소자구현에서 나노선 합성단계 이후에 적용하였던 전자빔 리쏘그래피, 습식법 등의 번거로운 정렬과정을 회피할 수 있는 장점이 있어 나노선 소자의 대량, 고속 생산에 적용할 수 있다는 장점이 있다.

감사의 글

이 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2009-0067359).

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mat.*, **15**, 353 (2003).
2. D. H. Kim, D. H. Kim, H. I. Seo and Y. C. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(3), 137 (2009) (in Korean).
3. J. H. Park, H. J. Choi, Y. J. Choi, S. H. Shon and J. G. Park, *J. Mater. Chem.*, **14**, 35 (2004).
4. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395 (1997).
5. Z. Pan, Z. Dai and Z. L. Wang, *Science*, **291**, 1947 (2001).
6. Q. Liu, D. H. Zhang, S. Han, C. Li, T. Tang, W. Jin, X. L. Liu, B. Lei and C. W. Zhou, *Adv. Mater.*, **15**, 1754 (2003).
7. G. Y. Cha, W. W. Baek, K. Y. Yun, S. T. Lee, N. J. Choi, D. D. Lee and J. S. Huh, *Kor. J. Mater. Res.*, **14**(3), 224 (2004) (in Korean).
8. W. Göpel and K.D. Schierbaum, *Sens. Actuators B* **26**, 1 (1995).
9. H. Ogawa, M. Nishikawa and A. Abe, *J. Appl. Phys.*, **53**, 4448 (1982).
10. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **3**, 147 (1991).
11. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng and M. Moskovits, *Adv. Mater.*, **15**, 997 (2003).
12. M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim and P. D. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2405 (2002).
13. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **3**, 147 (1991).
14. X. Wang, S. S. Yee and W. P. Carey, *Sens. Actuators B*, **24-25**, 454 (1995).
15. G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B*, **80**, 125 (2001).