Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 31, No. 3, pp. 188-192 March 2018
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.3.188
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

NO_X 가스 검출 특성을 이용한 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스 센서의 메커니즘 분석

손주형, 김현수, 박용서, 장경욱[a]
가천대학교 전기공학과

The Analysis of Mechanism for the Gas Sensor of MWCNT/ZnO Composites Film Using the NO_X Gas Detection Characteristics

Ju-Hyung Son, Hyun-Soo Kim, Yong-Seo Park, and Kyung-Uk Jang[a]
Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received December 13, 2017; Revised December 27, 2017; Accepted December 27, 2017)

Abstract: In this study, we fabricated an NO_X gas sensor using a composite film of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)/zinc oxide (ZnO). Carbon nanotubes (CNTs) show good electronic conductivity and chemical-stability, and zinc oxide (ZnO) is a wide band gap semiconductor with a large exciton binding energy. Gas sensors require characteristics such as high speed, sensitivity, and selectivity. The fabricated gas sensor was used to detect NO_X gas at different NO_X concentrations. The sensitivity of the gas sensor increased with increasing gas concentrations. Additionally, while changing the temperature inside the chamber containing the MWCNT/ZnO gas sensor, we obtained the sensitivity and normalized responses for detecting NO_X gas in comparison to ZnO and MWCNT film gas sensors. From the experimental results, we confirmed that the gas sensor sensing mechanism was enhanced in the composite-film gas-sensor and that the electronic interaction between MWCNT and ZnO contributed to the improved sensor performance.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube, Zinc oxide, Detection mechanism, MWCNT/ZnO composite film gas sensor

1. 서 론

오늘날 현대 사회에서는 교통 산업의 발전과 자동차 제조 기술 및 편리성으로 인하여 자동차 수요가 해마다 증가하는 추세이다. 반면에 자동차로부터 배출되는 대기오염 물질의 발생 증가로 인한 지구 온난화, 인간의 건강에 끼치는 악영향 등은 해결해야 할 문제로 남아 있다. 특히 자동차에서 사용하는 화석연료는 고온(1,300℃ 이상)에서 연소 과정 시 산소와 결합되어 질소 산화물을 발생하는데, 이는 인간이 흡입하게 되면 호흡 곤란, 두통 등의 호흡기 장애를 유발하며, 대기 환경에서는 태양 자외선, 매연 등과 반응하여 광화학 스모그를 유발하거나 산성비의 원인이 되기도 한다.

이와 같은 문제로 인해 각종 휘발성 연료를 사용하는 운송수단이 배출하는 배기가스를 감지하는 등의 환경 모니터링 도구의 일환으로 가스 센서는 꾸준히 연구되고 있으며 그 필요성 또한 부각되고 있다 [1].

하지만 기존의 가스 센서는 금속산화물(metal oxide)을 이용한 반도체식・광학식 및 화학식 등의 가스 센서를 사용해 왔지만, 검출 가스를 감지하기 위해서 고 농도의 오염 가스를 요구하며, 높은 온도(약 200℃)에서 유해 가스 감지가 이루어지기 때문에 높은 소비전력을 요구한다. 이에 따라 다수의 연구진들로부터 상온에서

a. Corresponding author; kujang@gachon.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 오염 가스 감지 및 저 농도에서의 환경에서도 오염 가스를 감지할 수 있는 가스 센서를 제작하기 위한 많은 관심과 연구 개발이 이루어지고 있다 [2-6].

이에 따라 본 연구에서는 우수한 전도 특성과 화학적 안정성을 지녔으며 소형화 및 대량 생산이 가능한 카본 나노 튜브(carbon nanotubes, CNT)를 열적 화학 기상 성장법(thermal chemical vapor deposition)을 통해 제조된 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)와 산화아연(zinc oxide, ZnO)을 이용하여 간단한 제작 공정을 통해 MWCNT/ZnO 복합체 필름을 제작하였으며, 상온 및 온도 변화에 따른 NO_X 가스 검출 특성을 산화아연 가스 센서와 비교 분석하였다. 또한, 챔버 내 NO_X 가스 농도에 따른 가스 센서의 검출 특성을 실험하였다 [7-16].

2. 실험 방법

본 실험에서는 Thermal CVD법에 의해 제조된 MWCNT 분말을 사용하였으며, MWCNT의 물성으로는 직경 20 ㎚, 순도가 95% 이상이며, 비표면적은 105~200 ㎡/g 등의 물성 특성을 보였다. 기판 위에 MWCNT층을 증착하기 위하여 4 ㎎의 MWCNT 분말과 20 ㎖의 에탄올 용제를 혼합하여 분산체를 제작하였다.

제작된 분산체를 2 ㎏f/㎠의 압력으로 스프레이 기법을 이용하여 유리 기판 위에 성막을 하였으며, 스프레이 된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150℃의 핫플레이트 위에서 열처리하였다 [17]. 그 후 대향 타깃 스퍼터(facing targets sputtering, FTS)를 이용하여 MWCNT 필름 위에 ZnO를 증착하였다 [18,19]. 제작된 복합체 필름의 두께는 MWCNT 3 ㎛, ZnO 100 ㎚ (Alpha-step D-100, KLA-Tencor, Korea)으로 증착하였다.

또한, MWCNT/ZnO 복합체 필름을 가스 센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au 전극을 증착하였으며, 증착된 드레인-소스 전극 간극은 30 ㎛로 제작하였다. 그림 1(a)는 가스 센서의 제작 순서를 모식도로 나타내고 있으며, 1(b)는 Elvis 장비를 이용하여 NO_X 가스 주입에 따른 가스 센서 데이터를 기록하는 시스템을 보이고 있다.

구조적 분석을 위하여 그림 2(a)는 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 MWCNT의 미세구조를 보이고 있으며, 2(b)는 ZnO 의 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 나타내고 있다.

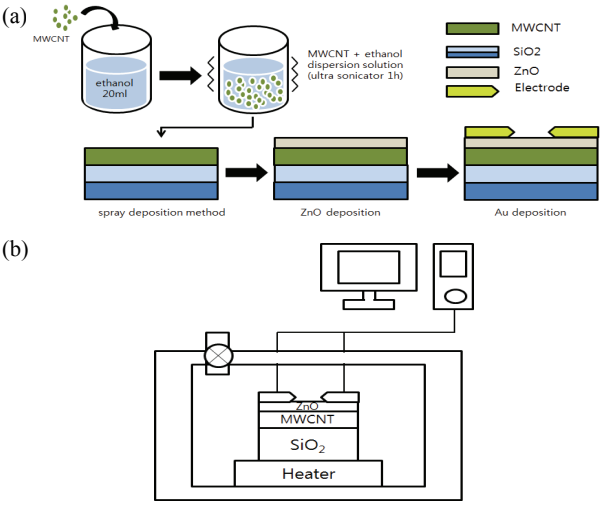

Fig. 1. (a) Schematic structure of the processes in the fabrication of the NO_X gas sensor, and (b) gas sensor measurement system using the Elvis device.

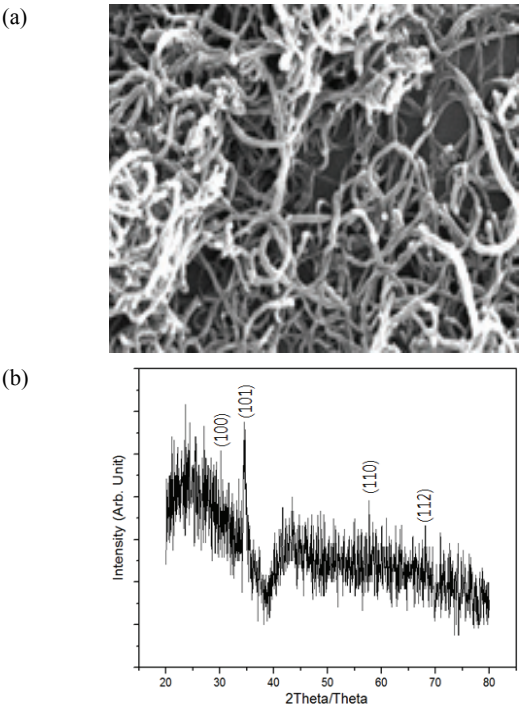

Fig. 2. (a) SEM image of MWCNT nanostructure and (b) raman spectra of MWCNT nanostructure.

제작된 가스 센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도(20~60℃) 및 NO_X 가스 농도에 따른 가스 센서의 민감도를 측정하였다 [20,21].

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 챔버 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT/ZnO 가스 센서를 장착하였다. 온도별 NO_X 가스 20 ppm을 주입 후 가스 센서의 검출 특성을 분석하였으며, 챔버 내 온도 변화 시(60℃) NO_X 가스를 8 ppm씩 총 80 ppm까지 단계별로 주입에 따른 가스 센서의 민감도를 관찰하였다 [22,23].

그림 3(a)는 챔버 내 온도를 상온 조건으로 하여 MWCNT/ZnO 가스 센서와 MWCNT 가스 센서, ZnO 가스 센서의 NO_X 가스 16 ppm 주입 시 가스 센서의 검출 특성을 식 (1)을 이용하여 나타내었다 [24].

$$\text{Sensitivity} = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100\,\% \quad (1)$$

R_0: 가스 센서의 초기 저항 [kΩ]

R_g: NO_X 주입 후 가스 센서의 저항 [kΩ]

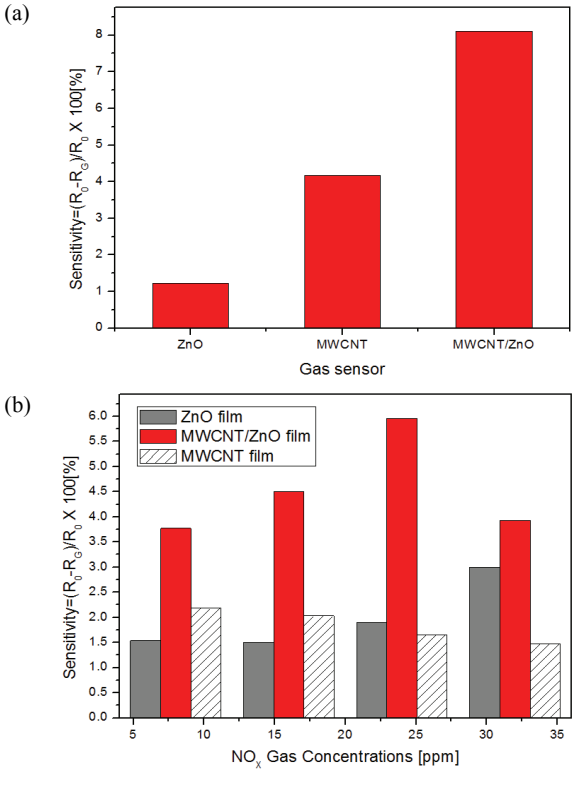

Fig. 3. (a) Sensitivity of gas sensor for NO_X gas 16 ppm as the ZnO, MWCNT fim and MWCNT/ZnO film and (b) analysis of comparison from the variation of NO_X gas concentrations.

MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스 센서의 가스 민감도는 MWCNT, ZnO 단일 필름 가스 센서의 민감도보다 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 서로 다른 n, p형 반도체를 합성하게 되면 각 필름들의 다수 캐리어 농도의 영향이 생긴 것으로 판단된다. 따라서 캐리어 농도의 증가에 따른 센서 필름의 표면에는 전자 밀도가 증가하여 민감도를 향상시키는 결과로 판단된다.

그림 3(b)는 농도별 NO_X 가스 주입에 따른 가스 센서의 민감도를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 복합체 필름 가스 센서가 단일 필름 가스 센서보다 민감도 차이를 나타내고 있다.

그림 4는 식 (2)를 이용하여 가스 센서의 NO_X 가스 검출에 따른 normalized-response 분석을 나타내고 있다.

$$\text{Norm. response} = \frac{R_0 - R_g}{R_g} \times 100\,\% \quad (2)$$

R_0: 가스 센서의 초기 저항 [kΩ]

R_g: NO_X 주입 후 가스 센서의 저항 [kΩ]

그림에서 확인하였듯이 복합체 필름 가스 센서의 곡선의 변동 폭이 가장 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 가스 센서의 저항 변화가 큰 것을 의미하며, 이는 NO_X 가스 검출 능력이 우수한 것을 증명하고 있다. 또한, 가스 농도가 증가할수록 곡선의 기울기는 감소하고 있는데, 이는 양 전극 간극 사이에 가스 흡착이 증가되어 가스 센서의 흡착 량이 줄어드는 것을 뜻한다.

그림 5는 MWCNT/ZnO 복합 필름 가스 센서의 온도 변화에 따른 민감도를 보이고 있다. 사선 그래프는 챔버의 온도가 상온일 때 가스 센서 민감도이며, 빨간

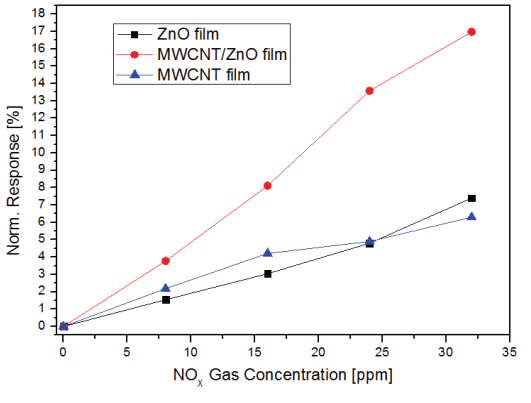

Fig. 4. Normalized response of gas sensor by NO_X gas detections.

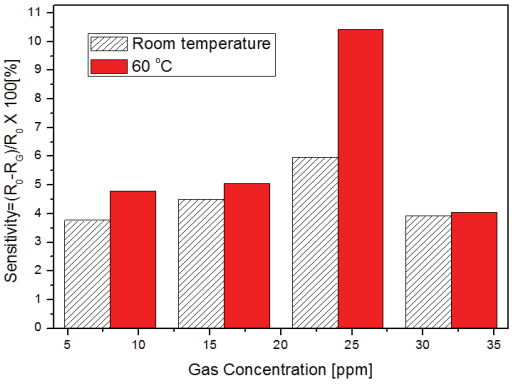

Fig. 5. Sensitivity of MWCNT/ZnO composite film gas sensor (diagonal line is room temperature, red line is chamber temperature at 60℃).

색 그래프는 챔버 내 온도가 60℃일 때의 가스 센서 민감도를 나타내고 있다. 이는 가스 센서의 가스 검출 특성에 있어 중요한 메커니즘을 나타내는데, 온도 변화에 따른 가스 센서의 민감도 상승은 다음의 두 가지 사실로 가스 센서에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

첫 번째 요인은 온도가 증가할수록 챔버 내 NO_X 가스의 확산이 활발히 진행되어 가스 센서에 보다 많은 가스 분자의 흡착이 이루어져 민감도에 영향을 끼친다. 두 번째로는 온도 상승 시 센서 필름에 전달되는 에너지 또한 증가되어 ZnO 필름의 가전자대(valence band, VB)에서 전도대(conduction band, CB)로 전자의 이동이 증가되기 때문에 가스 센서의 표면에 전자들의 이동이 상온 조건보다 활발히 이루어져 민감도에 영향을 끼치는 것으로 판단된다. MWCNT/ZnO 복합체 가스 센서의 메커니즘은 식 (3)과 (4)에 나타내었다.

$$O + e = O^{\delta-} \quad (3)$$

$$O^{\delta-} + NO_X = NO_X + e^- \quad (4)$$

이처럼 온도 증가 시 센서 표면의 전자밀도는 증가되어 챔버 내 산소(O)와 결합하여 가스 센서 표면에는 $O^{\delta-}$ 이온들이 형성되어 있다. 이때 NO_X 가스 흡착 시 센서 표면의 산소 음이온은 질소산화물 가스와 결합하여 음이온으로부터 붙어 있던 전자들을 가스 센서로 환원하게 되고 이는 가스 센서의 민감도에 영향을 끼치게 된다. 이처럼 챔버 내 온도가 상승하면 센서 표면에 형성된 음이온들은 증가하기 때문에 그림 5에서 보는 바와 같이 민감도는 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

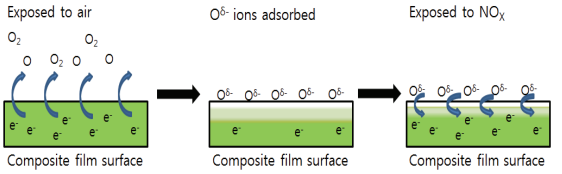

Fig. 6. A schematic illustration for sensing mechanism.

그림 6은 앞서 설명한 가스 센서의 민감도 메커니즘을 나타낸 도식도이다. 이처럼 가스 센서의 메커니즘을 생각하면, 그림 3(b)의 단일 필름 가스 센서보다 복합 필름 가스 센서의 민감도는 가스 센서 감지체(센서의 표면)의 다수 캐리어 농도가 증가되어 낮은 NO_X 가스 농도에서도 좋은 민감도를 나타낸 것으로 판단된다 [25-28].

4. 결 론

화학적으로 안정되고, 높은 전기 전도성을 갖는 다중 벽 탄소 나노 튜브와 높은 밴드 갭 에너지를 지닌 산화아연을 이용하여 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스 센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 ZnO, MWCNT 단일 필름 가스 센서와의 NO_X 가스 검출을 통해 비교 분석을 하였다. NO_X 가스 농도별 주입 시 분석된 민감도를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

NO_X 가스 주입 시 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스 센서에서 단일 필름 가스 센서보다 우수한 검출 특성을 지니고 있음을 확인하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 감지체 필름의 다수 캐리어 농도를 증가시켜 기존의 반도체식 센서인 ZnO, MWCNT 단일 필름의 가스 센서보다 높은 민감도를 얻을 수 있었다. 특히, 간단한 공정을 통해 제작된 복합체 필름 가스 센서를 이용하여 단일 필름 가스 센서보다 향상된 성능은 메커니즘 분석을 통해 확인할 수 있었다.

또한 NO_X 가스의 농도가 낮을 경우 보다 높은 민감도 특성을 보이고 있기 때문에 자동차 배기관에서 분출되는 NO_X 가스를 초기에 검출이 가능할 것으로 기대된다.

이처럼 MWCNT/ZnO 복합체 필름을 이용한 가스 센서는 기존의 반도체식 가스 센서의 한계인 상온에서의 가스 검출 및 저농도에서의 가스 검출을 향상시키고 그에 따른 가스 센서의 메커니즘을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

[1] J. G. Kim, S. C. Kang, E. J. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47 (2012).

[2] P. G. Su and T. T. Pan, *Mater. Chem. Phys.*, **125**, 351 (2001). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.001]

[3] S. H. Lee, J. S. Im, S. C. Kang, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, and Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 191 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.002]

[4] J. G. Park and K. J. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **13**, 38 (2000).

[5] G. Wiegleb and J. Heitbaum, *Sens. Actuators*, *B*, **17**, 93 (1994). [DOI: https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87035-7]

[6] D. E. Williams, *Sens. Actuators, B*, **57**, 1 (1999). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1]

[7] S. Iijima, *Nature*, **38**, 556 (1991).

[8] K. Lee, J. W. Lee, K. Y. Dong, and B. K. Ju, *Sens. Actuators, B*, **135**, 214 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.031]

[9] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, and T. Frauenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5059 (2001). [DOI: https://doi.org/10.1021/ja003751+]

[10] S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, and S. S. Islam, *Sens. Actuators, B*, **194**, 213 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.050]

[11] J. Suehiro, H. Imakiire, S. I. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imsaka, and M. Hara, *Sens. Actuators, B*, **114**, 943 (2006). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.043]

[12] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M.M.C. Cheng, *Sens. Actuators, B*, **157**, 310 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035]

[13] S. Ji, H. Wang, T. Wang, and D. Yan, *Adv. Mater.*, **25**, 1755 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201204134]

[14] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, and E. Llobet, *Thin Solid Films.*, **515**, 8322 (2007). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.017]

[15] T. Ueda, S. Katsuki, N. H. Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 5325 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.009]

[16] K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 589 (2017). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.9.589]

[17] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 325 (2013). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.4.325]

[18] J. S. Yang, H. Y. Seong, M. J. Keum, Y. W. Park, C. H. Ka, and K. H. Kim, *Trans. KIEE.*, **7**, 18 (2001).

[19] H. S. Kim, W. J. Lee, Y. S. Park, and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 312 (2016). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.5.312]

[20] J. O. Lee, *Chem. Eng. Mater.*, **12**, 13 (2009).

[21] H. S. Kim, S. H. Lee, and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 707 (2013). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.9.707]

[22] B. A. Albiss, W. A. Safhaneh, I. Jumah, and I. M. Obaidat, *IEEE Sens. J.*, **10**, 1807 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1109/JSEN.2010.2049739]

[23] E. S. Ahn, H. C. Jung, N. L. Nguyen, D. H. Oh, H. J. Kim, and D. J. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **19**, 631 (2009). [DOI: https://doi.org/10.3740/MRSK.2009.19.11.631]

[24] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 151 (2009). [DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2009.22.2.151]

[25] J. Zhang, S. Wang, Y. Wang, M. Xu, H. Xia, S. Zhang, W. Huang, X. Guo, and S. Wu, *Sens. Actuators, B*, **139**, 411 (2009). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.014]

[26] L. Wang, S. Wang, H. Zhang, Y. Wang, J. Yang, and W. Huang, *New J. Chem.*, **38**, 2530 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1039/c3nj01562a]

[27] A. Abdellah, A. Abdelhalim, F. Loghin, P. Köhler, Z. Ahmad, G. Scarpa, and P. Lugli, *IEEE Sens. J.*, **13**, 4014 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2265775]

[28] L. Wang, S. Wang, M. Xu, X. Hu, H. Zhang, Y. Wang, and W. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 17179 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1039/c3cp52392f]