

# 열처리에 따른 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 NO<sub>x</sub> 가스 검출 특성

김현수<sup>1</sup>, 장경욱<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 청강문화산업대학교 스마트미디어전공

<sup>2</sup> 가천대학교 전기공학과

## The Detection Characterization of NO<sub>x</sub> Gas Using the MWCNT/ZnO Composite Film Gas Sensors by Heat Treatment

Hyun-Soo Kim<sup>1</sup> and Kyung-Uk Jang<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Smart Media, Chungkang College of Cultural Industries, Icheon 17390, Korea

<sup>2</sup> Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received August 6, 2018; Revised August 27, 2018; Accepted August 29, 2018)

**Abstract:** In particular, gas sensors require characteristics such as high speed, sensitivity, and selectivity. In this study, we fabricated a NO<sub>x</sub> gas sensor by using a multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/zinc oxide (ZnO) composite film. The fabricated MWCNT/ZnO gas sensor was then treated by a 450°C temperature process to increase its detection sensitivity for NO<sub>x</sub> gas. We compared the detection characteristics of a ZnO film gas sensor, MWCNT film gas sensor, and the MWCNT/ZnO composited film gas sensor with and without the heat-treatment process. The fabricated gas sensors were used to detect NO<sub>x</sub> gas at different concentrations. The gas sensor absorbed NO<sub>x</sub> gas molecules, exhibiting increased sensitivity. The sensitivity of the gas sensor was increased by increasing the gas concentration. Additionally, while changing the temperature inside the chamber for the MWCNT/ZnO composite film gas sensor, we obtained its sensitivity for detecting NO<sub>x</sub> gas. Compared with ZnO, the MWCNT film gas sensor is excellent for detecting NO<sub>x</sub> gas. From the experimental results, we confirmed the enhanced gas sensor sensing mechanism. The increased effect by electronic interaction between the MWCNT and ZnO films contributes to the improved sensor performance.

**Keywords:** MWCNT/ZnO composite film gas sensor, Detection mechanism, Heat treatment, Carrier concentrations

### 1. 서론

현대 사회는 항공기, 자동차 등 화석연료를 사용하는 수송기계의 발달로 인하여 인간의 편리성과 더불어 그러한 수송기계의 수요는 증가하는 추세이다. 하지만

수송기계의 배기관으로부터 배출되는 가스는 대기 오염 물질과 인체 건강에 끼치는 악영향 등은 여전히 해결해야 할 문제로 남아 있다. 특히, 자동차 배출가스의 주 원인인 질소 산화물(nitrogen oxide, NO<sub>x</sub>)은 일산화질소(nitric oxide, NO), 이산화질소(nitrogen dioxide, NO<sub>2</sub>), 일산화이질소(dinitrogen monoxide, N<sub>2</sub>O) 등 질소와 산소의 화합물로서 자동차 배기관에 고온 연소 시 산화되어 생성된다. 이러한 질소 산화물은 대기 오염을 유발하며, 광화학 스모그와 산성비를 발생의 원인뿐 아니라, 인간이 흡입 시 유발되는 질병으로는 호흡 곤란,

a. Corresponding author; [kujang@gachon.ac.kr](mailto: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.

기관지염 등 호흡기 질병의 원인이 된다. 이와 같은 문제로 인하여 대기 중의 오염 물질을 검출하거나 차량의 배기관을 통해 배출되는 오염 물질을 검출할 수 있는 가스센서에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다 [1,2].

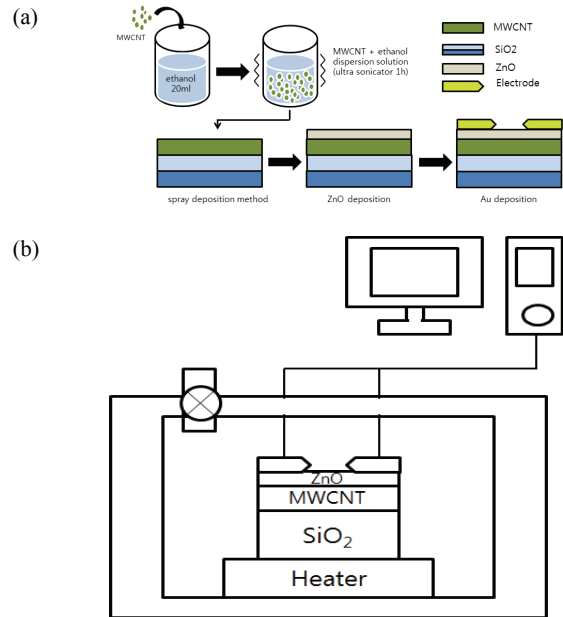
기존 가스센서는 산화아연(ZnO), 산화주석(SnO)과 같은 금속 산화물을 이용하여 반도체식 가스센서를 제작되어 왔다. 반도체식 가스센서는 높은 감도 특성과 물리적으로 안정적인 특징이 있다. 하지만 반도체식 가스센서는 오염 가스를 검출하기 위해 고농도의 오염 가스가 필요하며, 가스 검출을 위하여 고온의 환경을 필요하기 때문에 높은 소비 전력(약 200~400°C)이 요구되기에 많은 연구자들이 저농도 및 실온에서의 오염 가스를 검출하는 가스센서 제조 개발이 이루어지고 있다 [3-5].

이에 따라 본 연구에서는 우수한 전기 전도성과 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 제작하였다. 제작된 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서는 상온 조건에서 NO<sub>x</sub> 가스 검출 특성을 산화아연, MWCNT 가스센서와 비교 분석하였으며, 복합체 필름의 열처리 시그에 따른 특성 가스 검출 특성을 분석하기 위하여 450°C로 복합체 필름을 열처리하였다 [6-15].

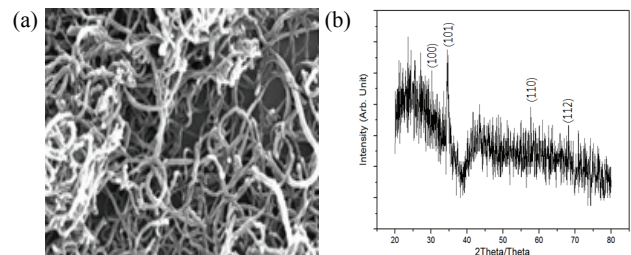
## 2. 실험 방법

본 실험에서는 CVD법에 의해 제조된 MWCNT 분말을 사용하여 간단한 제조 공정으로 분산체를 제작하였으며 제작된 분산체는 실리콘 기판 위에 스프레이 기법으로 MWCNT층을 증착하였다. MWCNT의 물성으로는 직경 20 nm, 순도가 >95% 이상이며, 비표면적은 105~200 m<sup>2</sup>/g 등의 물성 특성을 보였으며, 분산체는 4 mg의 MWCNT 분말과 20 mL의 에탄올 용제를 혼합하여 제작하였다. 또한, 스프레이된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150°C의 핫플레이트 위에서 열처리하였다 [16].

그 후 대향 타겟 스퍼터(facing targets sputtering, FTS)를 이용하여 MWCNT 필름 위에 ZnO를 증착하였다 [17,20]. 제작된 복합체 필름의 두께는 MWCNT 3



**Fig. 1.** (a) Block diagram of the processes in the fabrication of the NO<sub>x</sub> gas sensor and (b) sensor measurement system.



**Fig. 2.** (a) SEM of MWCNT nanostructure and (b) XRD pattern of ZnO film.

μm, ZnO 100 nm (Alpha-step D-100, KLA-Tencor, Korea)으로 증착하였다.

또한, MWCNT/ZnO 복합체 필름을 가스센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au 전극을 증착하였으며, 증착된 드레인-소스 전극 간극은 30 μm로 제작하였다. 복합체 필름의 계면 특성을 확인하기 위하여 퍼니스를 이용하여 열처리를 진행하였다.

그림 1(a)는 가스센서의 제작 순서를 모식도로 나타내고 있으며, 1(b)는 Elvis 장비를 이용하여 NO<sub>x</sub> 가스 주입에 따른 가스센서 데이터를 기록하는 시스템을 보이고 있다. 구조적 분석을 위하여 그림 2의 (a)는 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 MWCNT의 미세구조를 보이고 있으며, (b)는 ZnO의 XRD (X-ray diffraction) 패

턴을 나타내고 있다. 제작된 가스센서는 온도(20~60°C) 및 NO<sub>x</sub> 가스 농도에 따른 가스센서의 민감도를 측정하였다 [18,19].

또한 제작된 MWCNT/ZnO 복합체 필름의 가스 검출 특성을 관찰하기 위하여 ZnO 가스센서, MWCNT 가스센서와 함께 실험을 진행하였다 [20].

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 챔버 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT/ZnO 가스센서, ZnO 가스센서, MWCNT 가스센서를 장착하였다.

NO<sub>x</sub> 가스를 주입 후 가스센서의 검출 특성을 분석하였으며, 챔버 내 온도는 상온 시 NO<sub>x</sub> 가스를 8 ppm씩 총 32 ppm까지 단계별로 주입에 따른 가스센서의 민감도를 관찰하였다 [21,22].

그림 3(a)는 챔버 내 온도를 상온 조건으로 하여 MWCNT/ZnO 가스센서와 MWCNT 가스센서, ZnO

가스센서의 NO<sub>x</sub> 가스 16 ppm 주입 시 가스센서 민감도를 나타내고 있으며, 다음 검출 특성식 (1)을 이용하여 나타내었다 [23].

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

R<sub>0</sub>: 가스센서의 초기 저항 [kΩ]

R<sub>g</sub>: NO<sub>x</sub> 주입 후 가스센서의 저항 [kΩ]

가스센서의 민감도 변화는 가스 감지 메커니즘으로 설명할 수 있다. 공기 중에 노출된 센서의 감지체 표면은 산소 분자들이 흡착하게 되는데, 표면에 흡착된 산소 분자들은 감지체 표면의 전도 밴드(conduction band, CB)에서 전자를 포집 후 표면에 이온층(O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup> 및 O<sup>2-</sup>) 이 형성을 하게 된다. 챔버에 감지(NO<sub>x</sub>) 가스 주입 시 산소이온과 결합을 하여 이온의 전자는 가스센서 표면에 환원을 하게 되면서 반응을 나타나게 된다.

이러한 메커니즘을 생각하게 되면 ZnO 가스센서는 상온에서의 표면에 산소이온 형성이 낮은 것으로 생각된다 [20,24].

이에 반해 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 가스 민감도는 MWCNT, ZnO 단일 필름 가스센서의 민감도보다 우수한 것을 확인할 수 있었는데, 그 이유는 서로 다른 n, p형 반도체를 합성하게 되면 각 필름들의 다수 캐리어 농도의 영향이 생긴 것으로 판단된다. 따라서 반도체의 캐리어 농도의 증가에 따른 센서 필름의 표면에는 전자 밀도가 증가하여 가스센서 감지체 표면의 산소이온이 증가되어 민감도를 향상시키는 결과로 판단된다 [24,29].

그림 3(b)는 농도별 NO<sub>x</sub> 가스 주입에 따른 가스센서의 민감도를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 복합체 필름 가스센서가 단일 필름 가스센서보다 민감도 차이를 나타내고 있다. 그림 4는 MWCNT/ZnO 감지체를 0°C, 450°C 열처리 후 NO<sub>x</sub> 가스 농도에 따른 가스센서의 민감도를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 고온으로 열처리된 가스센서의 민감도가 증가되는 것으로 확인되는데, 이는 가스센서 감지체 표면에 불순물 제거와 산화아연과 MWCNT 두 반도체의 계면에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

특히 열처리 과정을 하게 되면 서로 다른 반도체의 계면 간 접촉이 활발히 이뤄져 캐리어 농도 증가를 하게 되어 가스센서의 산소이온 형성이 증가되는 것으로 생각된다 [24].

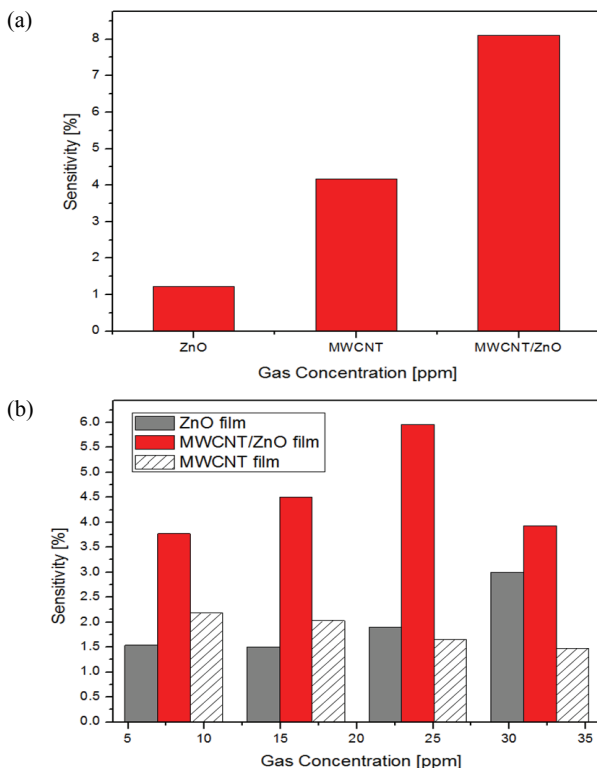
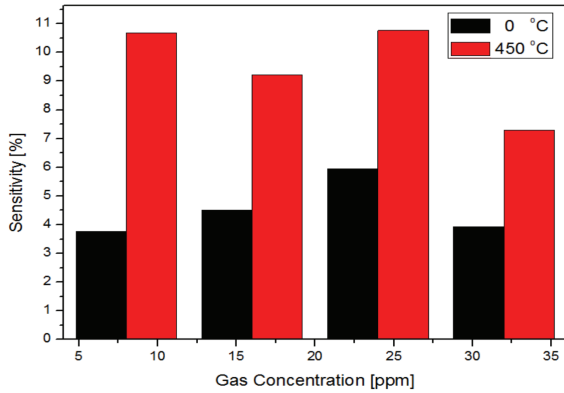
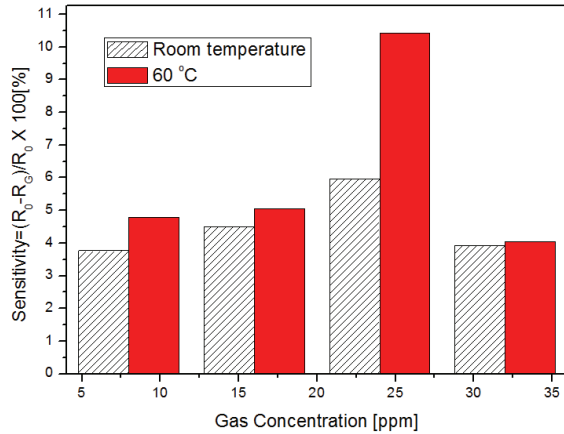


Fig. 3. (a) Sensitivity of sensor for NO<sub>x</sub> gas in the ZnO, MWCNT film and MWCNT/ZnO film, and (b) study of comparison from the variation of NO<sub>x</sub> gas concentrations.



**Fig. 4.** Study of comparison from the variation of NO<sub>x</sub> gas concentrations at different calcination temperature.



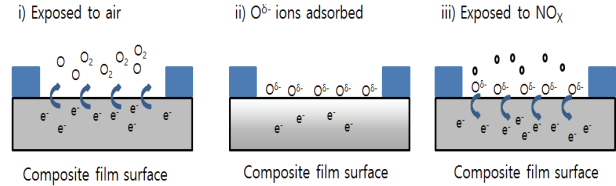
**Fig. 5.** Sensitivity of MWCNT/ZnO composite film gas sensor.

그림 5는 MWCNT/ZnO 복합 필름 가스센서(not calcination)의 온도 변화에 따른 민감도를 보이고 있다. 사선 그래프는 챔버의 온도가 상온일 때 가스센서 민감도이며, 빨간색 그래프는 챔버 내 온도가 60°C일 때의 가스센서 민감도를 나타내고 있다 [30].

챔버 내 온도 변화에 따른 가스센서의 가스 검출 특성에 있어 다음 메커니즘과 관련 있다. 온도 변화에 따른 가스센서의 민감도 상승은 다음의 두 가지 사실로 가스센서에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

첫 번째 요인은 온도가 증가할수록 챔버 내 NO<sub>x</sub> 가스의 확산이 활발히 진행되어 가스센서에 보다 많은 가스 분자의 물리적인 흡착이 이루어져 가스센서의 민감도에 영향을 끼친다.

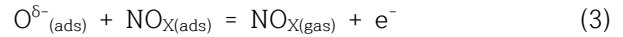
두 번째로는 온도 상승 시 센서 필름에 전달되는 에너지 또한 증가되어 ZnO 필름의 가전자대(valence band,



**Fig. 6.** A schematic illustration of sensing mechanism.

VB)에서 전도대(conduction band, CB)로 전자의 이동이 증가되기 때문에 가스센서의 표면에 전자들의 이동이 상온 조건보다 활발히 이루어져 민감도에 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

MWCNT/ZnO 복합체 가스센서의 메커니즘은 식 (2)과 (3)에 나타내었다.



이처럼 온도 증가 시 센서 표면의 전자밀도 및 챔버 내 압력이 증가되어 챔버 내 산소(O)의 확산과 결합이 활발히 이루어져 가스센서 표면에는 O<sup>δ-</sup> 이온들이 상온보다 많이 형성되어 있다. 이때 NO<sub>x</sub> 가스 주입에 따른 감지체 표면에 흡착 시 센서 표면의 산소 음이온 질소산화물 가스와 결합하여 음이온으로부터 붙어 있던 전자들을 가스센서로 환원하게 되고 이는 가스센서의 민감도에 영향을 끼치게 된다. 이처럼 챔버 내 온도가 상승하면 센서 표면에 형성된 음이온들이 증가하기 때문에 그림 5에서 보는 바와 같이 민감도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다 [24,29].

그림 6은 앞서 설명한 가스센서의 민감도 메커니즘을 나타낸 도식도이다. 이처럼 가스센서의 메커니즘을 생각하면 그림 3(b)의 단일 필름 가스센서보다 복합필름 가스센서의 민감도는 가스센서 감지체(센서의 표면)의 다수 캐리어 농도가 증가되어 낮은 NO<sub>x</sub> 가스 농도에서도 좋은 민감도를 나타낸 것으로 판단된다 [24-28].

그림 7은 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 농도(8, 16, 24 ppm) 주입에 따른 연속 반응 특성 곡선 그래프를 나타내었다.

반응 시간은 120 sec이며, 가스센서 회복 조건은 핫플레이트에서 200°C 조건에서 약 600 sec 정도의 회복 시간을 가졌다. 연속 반응 특성에서 보는 바와 같이 제작된 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 재현성은 우수하게 나타났다.

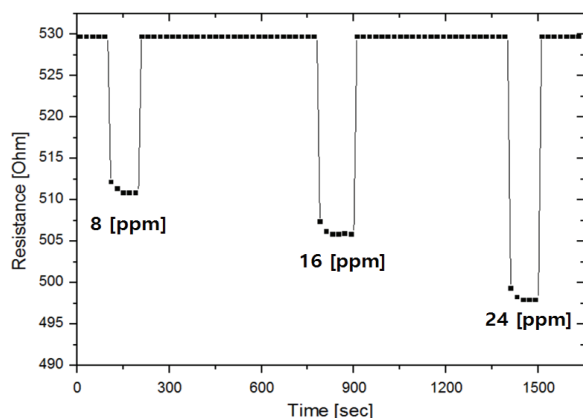


Fig. 7. Sensor response properties on the gas concentration.

#### 4. 결론

물성적으로 안정되고, 낮은 전기 저항률을 지닌 다중 벽 탄소 나노 튜브와 높은 문턱 에너지를 지닌 산화아연을 이용하여 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서를 제작하였고, 가스 검출 감도를 증가시키기 위해서 열처리 공정을 통하여 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 ZnO, MWCNT 단일 필름 가스센서와의 NO<sub>x</sub> 가스 검출을 통해 비교 분석과 복합체 필름의 계면 활성화를 통하여 가스 검출 실험을 하였다.

NO<sub>x</sub> 가스 농도에 대해서 분석된 민감도를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

NO<sub>x</sub> 가스 주입 시 열처리 공정을 통하여 제작된 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서에서 열처리를 하지 않은 가스센서보다 우수한 검출 특성을 지니고 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 감지체 필름의 다수 캐리어 농도를 더욱 증가시켜 기존의 열처리 공정 없이 제작된 반도체식 센서인 ZnO, MWCNT 단일 필름의 가스센서보다 계면의 활성도를 증가시켜 높은 민감도를 얻을 수 있는 것으로 생각되었다.

이는 제작된 가스센서에 열처리 공정을 추가하면 낮은 NO<sub>x</sub> 가스 농도에서도 높은 민감도 특성을 보이고 있기 때문에 자동차 배기가스인 NO<sub>x</sub> 가스를 초기에 검출할 수 있는 센서로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

이처럼 MWCNT/ZnO 복합체 필름에 대해서 후 열처리 공정을 추가함으로써 제작된 가스센서는 기존의 MWCNT/ZnO 복합체 필름 가스센서의 성능을 한층 더 향상시켰으며, 그에 따른 가스센서의 메커니즘을 화학식을 통하여 제시하였다.

#### 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. Wiegand and J. Heitbaum, *Sens. Actuators, B*, **17**, 93 (1994). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87035-7](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](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. Hare, *Sens. Actuators, B*, **114**, 943 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.043>]
- [12] S. Ji, H. Wang, T. Wang, and D. Yan, *Adv. Mater.*, **25**, 1755 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201204134>]
- [13] 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>]
- [14] 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>]
- [15] K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 589 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.9.589>]
- [16] 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>]
- [17] 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>]
- [18] J. O. Lee, *KIC News*, **12**, 13 (2009).
- [19] 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>]
- [20] J. H. Son, H. S. Kim, Y. S. Park, and K. U. Jang, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 188 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.3.188>]
- [21] 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>]
- [22] E. S. Ahn, H. C. Jung, N. L. Hung, 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>]
- [23] 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>]
- [24] 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>]
- [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>]
- [29] Z. Song, Z. Wei, B. Wang, Z. Luo, S. Xu, W. Zhang, H. Yu, M. Li, Z. Huang, J. Zang, F. Yi, and H. Liu, *Chem. Mater.*, **28**, 1205 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04850>]
- [30] H. S. Kim, K. U. Jang, and T. W. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, **68**, 797 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.68.797>]