

ZnO를 기반으로한 에탄올 가스 센서

최동한

ZnO-based Ethanol Gas Sensor

Dong-Han Choi*

Abstract

ZnO-based ethanol gas sensors were fabricated by the painting method and their electrical and ethanol gas sensing characteristics were investigated. The ZnO-Pt (1 wt.%) film heat treated at 400°C, for 2 hrs. in air showed the highest sensitivity to ethanol gas in air at an operating temperature of 250°C. The sensitivity of the gas sensors to 1000 ppm ethanol in air at 250°C was 8.7 and rising time and falling time of the gas sensors were 3.12 minutes and 25 minutes, respectively.

Keywords : Gas sensors, Oxide semiconductors, ZnO, Ethanol gas

1. 서론

지금의 분석화학기술은 단 하나의 분자도 감지할 수 있는 분석기기를 갖고 있다[1]. 그러나 그러한 기기는 매우 민감하고 고정되어 있고(stationary) 값이 비싸다. 또한 복잡하고 시간이 소요되는 시료준비가 필요하다는 단점이 있다. 이에 반해 반도체 가스센서는 그 크기가 작고 값이 싸며 집적회로(IC) 제조공정에 적용이 용이하다는 장점을 가지고 있어 지난 수 십년간 많은 연구가 이루어져왔다. 특히 환경감시와 화학공정제어에 중요한 역할을 해왔다. 금속 산화물 반도체 중ZnO는 여기자의 결합 에너지(exciton binding energy)가 60 eV로 크고 밴드 갭 에너지가 3.37 eV로 큰 n형 반도체이다[2]. 전도전자의 이동도가 크고 열적, 전기화학적으로 안정하다[3, 4]. ZnO 가스 센서는 가스에 대한 감도가 높고 값이 싸며 휴대성이 좋다. 그러나 아직 상세한 가스 감지 기구는 불명한 점이 많이 남아 있다[5]. ZnO 가스센서의 가스 감지 특성은 감지막 표면의 미세 구조(입자의 크기[6], 다공성, 막 두께[7] 등)에 크게 의존한다. 세라믹형이나[8], 박막형보다 후막형의 감도가 높다. 감지막의 비

표면적이 클수록 가스와 감지 막 사이의 상호작용이 많아져 감도가 높아진다. 그래서 최근에는 나노 와이어, 나노 튜브, 나노 로드, 나노 스페어 등에 대한 보고가 이어지고 있다.

본 연구에서는, ZnO 가스센서의 에탄올 가스에 대한 선택성을 높이고 응답속도를 빠르게 하고 더 낮은 동작온도에서 더 높은 감도를 얻기 위해, ZnO 나노분말에 Pt블랙을 미량 첨가하였다. 알루미늄 기판 위에 가스 감지 막을 페인팅법에 의해 제조하고, 전기적 특성과 에탄올 가스에 대한 감도 및 응답속도 등을 조사하였다. 제조된 후막의 표면 형상을 FE-SEM으로 관찰하였으며, 가스 감지 기구에 대해 논하였다.

2. 실험

본 연구에서 감지막 제조에 사용한 ZnO분말(일본, Shinyo Pure Chemicals)의 결정구조를 X선 회절로 조사하였다. 이때 사용된 기기는 독일 브루커사의 D8 디스커버였다. 파장이 1.5418 Å인 CuK α 단색광을 이용하여 2 θ 에서 90도까지 분석하였다. 또한, 제조된 후막의 표면 미세구조(입자의 형상, 다공성, 입자 크기 등)를 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다. 이때 사용한 기기는 독일 칼짜이쓰사의 IEO 1350이었다. 측정 전 백금 박막을 코팅한 후 표면을 관찰하였다. 배율은 2만 배였다.

Fig. 1은 후막의 제조과정을 나타낸 것이다. ZnO 나노분말에 Pt블랙(알드리치, 99.99%)을 0.1~10 wt% 첨가하여 마노 유발(mortar)로 섞은 후, 400°C에서 1시간 동안 하소하였다. 이를 다시

청주대학교 이공대학 반도체공학과(Dept. of Semiconductor Engineering, Cheongju University)
360-764, 298, Daeseongro, Sangdang-gu, Cheongju, Chungbuk, Korea

*Corresponding author : dhchoi@cju.ac.kr

(Received : Oct. 29, 2013, Revised : Nov. 15, 2013, Accepted : Nov. 19, 2013)

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.

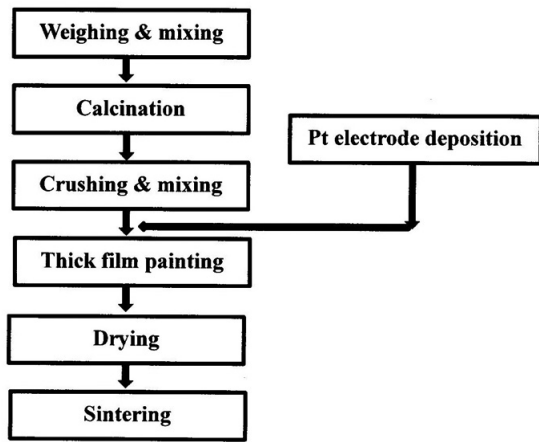


Fig. 1. Process sequence for the device.

마노 유발로 분쇄하고, 탈 이온 수(deionized water)로 슬러리를 만들었다. 백금 전극이 형성되어 있는 알루미늄 기판 위에 소형 붓으로 페인팅하여 Pt가 미량 첨가된 ZnO 후막을 형성하였다. 이를 공기 중 94°C에서 24시간 동안 건조시킨 다음, 400°C에서 2시간 동안 열처리 하였다. 전극으로는 기판 온도 450°C에서 RF 마그네트론 스퍼터링으로 두께 6000 Å의 백금 박막을 형성하였다.

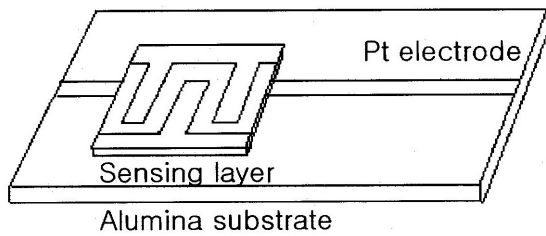


Fig. 2. Structure of the device.

Fig. 2는 제조한 소자의 구조를 나타낸 것이다. 두께가 0.5 mm이고, 가로, 세로가 각각 7 mm, 10 mm인 알루미늄 기판 위에 두께 6000 Å인 백금 전극이 RF 마그네트론 스퍼터링으로 형성되었고, 그 위에 가로, 세로, 두께가 각각 3 mm, 5 mm, 20 μm인 후막이 형성되었다.

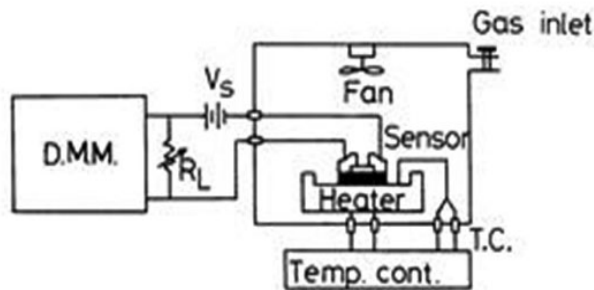


Fig. 3. Schematic diagram for the measurement.

Fig. 3은 소자의 특성 측정 장치도를 나타낸 것이다. 스테인레스 측정 박스 내에 소형 열판을 설치하고 히터 표면에 열전대를 접촉시켜 히터의 온도를 온도조절기로 피드백시켰다. 소자에 직렬로 부하 저항 R_L 을 연결하고 직류 전압 V_S 를 인가한 다음, 부하저항 양단의 전압강하 V_L 을 디지털 멀티미터로 측정하였다. V_S , R_L , V_L 값으로부터 소자의 저항을 계산하였다. 용기 상단에는 소형 팬을 설치하여 주입된 가스가 고루 잘 섞이도록 하였다. 용기 상단의 가스 주입구를 통해 소형 주사기로 피검 가스를 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 본 연구에서 후막 제조에 사용된 ZnO 분말의 결정구조를 X선 회절로 조사한 XRD 패턴이다. 이때 사용한 기기는 독일 브루카사의 D8디스커버였다. 파장이 1.5418 Å인 CuKα 단색광을 이용하여 26도에서 90도까지 분석하였다. 그 결과 JCPDS card No. 36-1451의 피크와 일치해 wurtzite ZnO임을 알 수가 있었다.

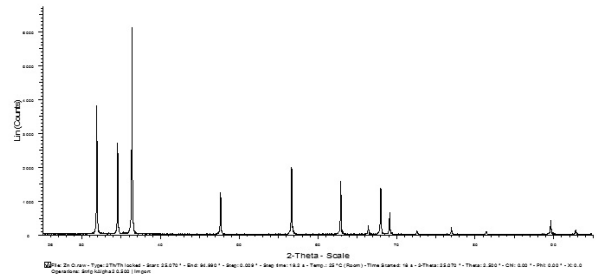


Fig. 4. XRD pattern of the ZnO powder.

제조된 소자의 에탄올 가스에 대한 감도(S)를 조사해 보았다. 여기서 가스에 대한 감도(S)는 공기 중에서의 소자 저항값 (R_{air})을 에탄올 가스를 주입한 후의 소자 저항값 (R_{gas})으로 나눈 것으로 정의 하였다.

즉, $S=R_{air}/R_{gas}$ 이다.

400°C부터 700°C까지의 온도에서 2시간 동안 열처리한 후막에 대해 에탄올 가스 농도 대 감도 특성을 조사해 보았다. 이때 소자의 동작온도는 150°C부터 350°C까지 변화시켜 보았다. 그 결과, 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 소자의 열처리 온도는 400°C였다. 열처리 온도가 높을수록 가스에 대한 감도는 저하되었다. 그리고 에탄올 가스의 농도가 750 ppm 이상이면 감도는 포화되는 경향을 나타내었다.

Fig. 5는 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 열처리 온도인 400°C에서 2시간동안 열처리한 (a) ZnO막과 (b) ZnO-Pt(1 wt.%) 막의 표면형상을 FE-SEM으로 조사한 것이다. 입자 모양은 구형(spherical)이었으며 최소 입자 크기가 수십 nm 인 다공질 막

임을 알 수 있다. 두 막은 거의 유사하였으며 별다른 차이는 발견할 수 없었다. ZnO 막의 경우, 400°C에서 700°C까지의 열처리 온도에서는 열처리 온도가 높을수록 입자성장이 진행되고 다공성이 저하되는 것을 선행연구에서 확인한 바 있다[9]. 400°C에서 700°C 사이의 열처리 온도에서는 열처리 온도가 낮을수록 기체에 대한 감도가 높았다. 그 이유는 열처리 온도가 높을수록 입자성장이 진행되어 가스 감지막의 비표면적이 감소하고 그 결과 에탄올 기체와 반응하는 유효면적이 줄기 때문인 것으로 설명할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5. FE-SEM images of the sensing layer; (a) ZnO and (b) ZnO-Pt(1 wt.%).

Fig. 6은 에탄올 기체에 대해 최대 감도를 나타내는 열처리 온도인 400°C에서 2시간동안 열처리한 소자의 동작온도에 따른 감도를 나타낸 것이다. 이때 에탄올 기체의 농도는 1000 ppm이었다. ZnO 소자에 비해 Pt를 1 wt.% 첨가한 ZnO 후막의 감도가 더 높았다. Pt의 첨가량이 1 wt.% 이상이 되면 감도는 오히려 낮아졌다. 이 소자의 최적 동작온도는 250°C였으며 이 온도에서 8.7의 감도를 나타내었다. 순수한 ZnO 소자에서는 ZnO 자체가 에탄올 산화의 촉매로 작용한다. 에탄올 기체가 ZnO 표면의 흡착산소 O⁻와 반응하여 아세트 알데히드로 바뀐 뒤, 추가 산화돼 CO₂와 H₂O로 바뀌는 과

정에서 흡착산소 O⁻가 잡고 있던 전자를 ZnO의 전도대로 되돌려 주어 소자의 저항이 낮아진다. 순수한 ZnO 소자가 동작온도 250°C에서 7의 감도를 보인데 비해 Pt를 1 wt.% 첨가한 소자의 감도가 8.7로 더 높은 것은 Pt의 촉매 효과 때문이라고 할 수 있다. 즉, 에탄올 기체는 더 낮은 동작온도에서도 Pt에 먼저 흡착할 수 있으며, 에탄올 기체는 Pt에 먼저 흡착한 후 그 아래에 있는 표면 흡착 산소 O⁻와 반응하여 산화되는 과정에서 흡착 산소가 잡고 있던 전자를 ZnO의 전도대로 되돌려주어 소자의 저항을 낮추어준다. 250°C보다 더 낮은 동작온도에서도 에탄올 산화과정의 Pt의 촉매작용으로 (ZnO막 표면과 에탄올 기체 사이의 화학 반응이 촉진돼) 감도가 증진되었다. 또한, 이 소자는 응답속도도 개선되었는데, 그 이유는 에탄올이 Pt에 먼저 흡착한 뒤 빠르게 분해돼 ZnO 표면으로 확산되는 스프일-오버 현상 때문인 것으로 설명할 수 있다. Patil [10] 등은 가스 분자가 먼저 Pt에 흡착된 뒤 빠르게 분해돼 ZnO로 확산되어 ZnO 표면 흡착산소와 반응해 산화되어 CO₂와 H₂O로 변한다고 보고한 바 있다. ZnO는 염기성 산화물이므로 에탄올은 ZnO 표면에서 (1)식과 같은 탈 수소반응을 일으킨다[11].

즉, CH₃CH₂OH→CH₃CHO+H₂(탈 수소반응) (1)이다. Tamaki [12] 등은 이 아세트 알데히드(CH₃CHO)로 인해 SnO₂의 에탄올에 대한 감도가 높아진다는 보고를 한 바 있다. 하지만 ZnO에서 이런 효과가 있는지에 대해서는 아직까지 불명하며 이에 대해서는 앞으로 더 많은 조사가 필요하다. ZnO에 Pt를 첨가한 후막은 에탄올 기체에 대한 감도도 높아졌고 응답속도 또한 빨라졌다. 그리고 250°C보다 낮은 동작온도에서도 감도가 높아져 Pt의 첨가효과를 확인할 수 있었다.

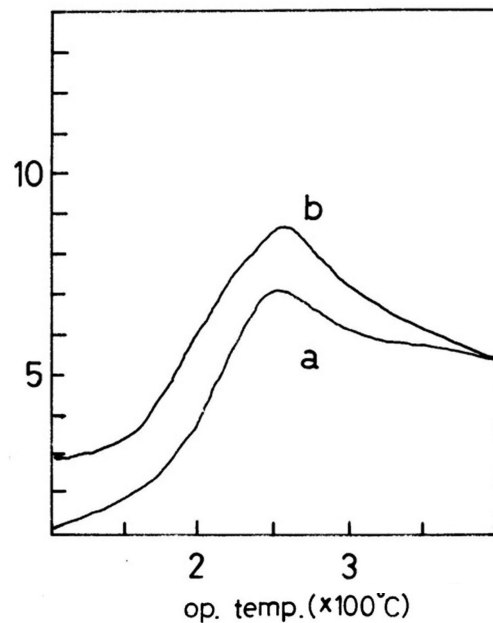


Fig. 6. Sensitivity to 1000ppm ethanol gas in air vs. operating temperature; (a) ZnO film and (b) ZnO-Pt (1 wt.%) film.

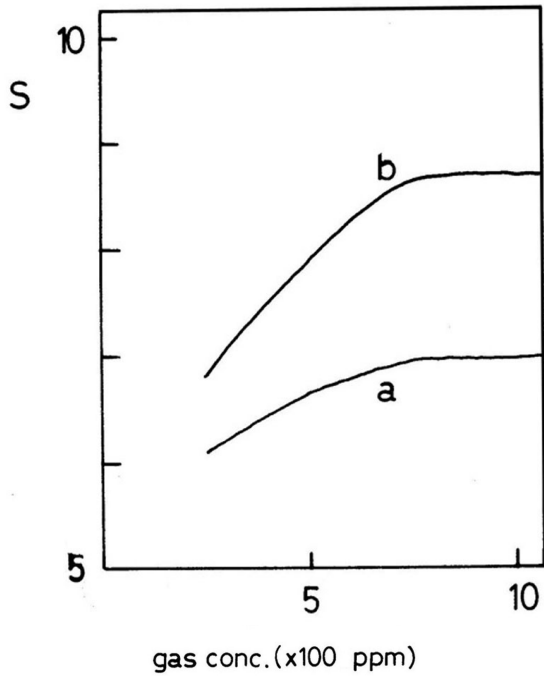


Fig. 7. Sensitivity vs. ethanol gas concentration at an operating temperature of 250°C; (a) ZnO film and (b) ZnO-Pt(1 wt.%) film.

Fig. 7은 250°C의 최적 동작온도에서 에탄올 가스의 농도에 따른 감도를 조사한 것이다. 750 ppm 이하의 저 농도에서는 감도가 선형적으로 증가하지만 750 ppm 이상의 농도에서는 점차 포화되는 경향을 나타내었다. 소자의 최적 동작온도인 250°C에서 ZnO-Pt 표면의 주된 흡착 산소 종류는 $O^-(ad)$ 이다[13]. 에탄올 가스는 다음의 (2)식과 같이 ZnO-Pt의 표면 흡착 산소 $O^-(ad)$ 와 반응해 ZnO-Pt 표면에 흡착되어 $-$ 로 이온화된 아세트 알데히드 기 $C_2H_4O^-(ad)$ 로 변환된다.

즉, $2C_2H_5OH_{(ad)} + 2O \rightarrow 2C_2H_4O^-(ad) + 2H_2O$ (2)이다. 그 이후, (3)식과 같이 변환되면서 ZnO의 전도대로 전자를 되돌려주어 소자의 저항이 낮아지게 된다. 이를 Xu 등이 가스 크로마토 그래프로 확인한 바 있다[5].

즉, $C_2H_4O^-(ad) \rightarrow CH_3CHO_{(ad)} + e^-$ (3)이다.

Fig. 8은 400°C에서 열처리한 ZnO-Pt (1 wt.%) 막의 에탄올 가스에 대한 선택성을 조사한 것이다. 이때 소자의 동작온도는 250°C였고 각 가스의 농도는 1000 ppm이었다. 부탄가스에 4.255 정도의 감도를 보였으며 메탄가스에는 전혀 감도를 보이지 않아 에탄올 가스에 대한 선택성이 매우 우수함을 알 수가 있다.

Pt의 첨가량에 따른 동작온도 250°C에서의 소자 저항을 조사해 보았다. 0~10 wt.% 사이에서는 Pt의 첨가량이 많을수록 소자의 저항이 커졌다. Patil 등은 Pt의 첨가량이 많을수록 ZnO의 Zn과 O의 비율이 화학양론 조성에서 더 많이 벌어져 산소 결핍이 심해지는 것을 EDAX로 확인한 바 있다[10]. ZnO표면의 Pt는 소자의 최적

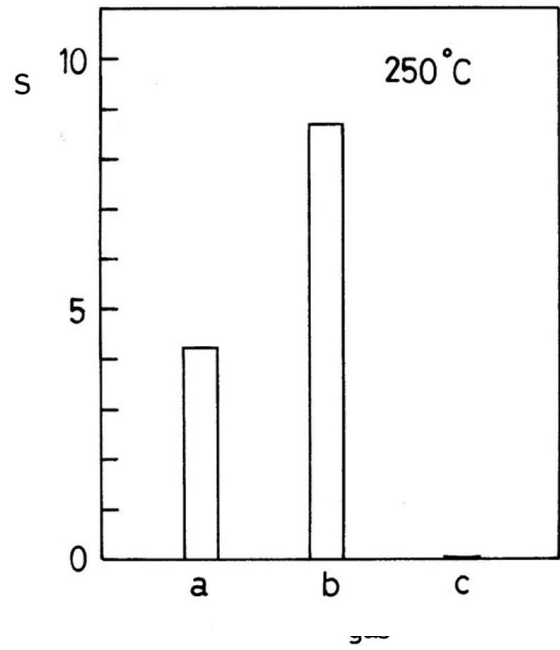


Fig. 8. Selectivity characteristics at an operating temperature of 250°C; (a) Butane, (b) ethanol, and (c) methane.

동작온도인 250°C에서 공기 중의 산소 흡착을 증진시켜 소자 저항을 더욱 높인다. ZnO-Pt (1 wt.%) 후막의 저항은, 상온에서 350°C까지, 온도 증가에 따라 저항이 감소하는 부정저항특성(NTC)을 나타내었으며 소자의 최적 동작온도인 250°C에서 공기 중 저항이 88 MΩ였다. 이 소자는 에탄올 가스 1000 ppm에 노출되었을 때 10.115 MΩ이 되어 8.7의 최고 감도를 나타내었다.

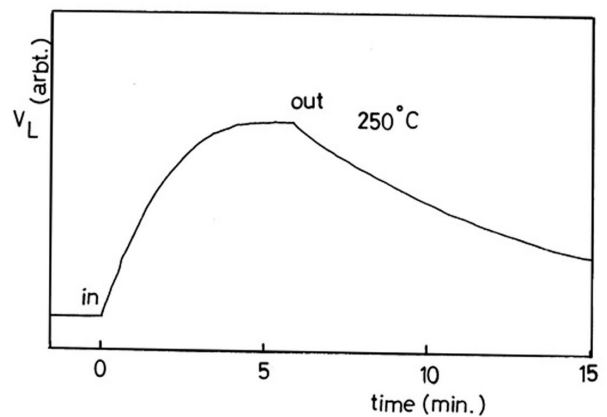


Fig. 9. Response characteristics of the ZnO-Pt (1 wt.%) device to 1000 ppm ethanol gas in air at an operating temperature of 250°C.

Fig. 9는 400°C에서 열처리한 ZnO-Pt (1 wt.%) 후막의 응답특성을 나타낸 것이다. 이때 소자의 동작온도는 250°C이었고 에탄올

가스의 농도는 1000 ppm이었다. 가스 주입 즉시 반응하여 4분 후에 포화치에 도달하였고 가스 배기 후 원래의 저항값으로 되돌아오는 데는 25분 이상 소요되었다. 최종값의 10%에서 90%까지 도달하는 상승시간은 3.12분이었으며 하강시간은 25분이었다. ZnO에 Pt를 첨가하지 않은 순수 ZnO 후막의 경우, 포화되는 데 7분이 소요된 것에 비해 응답속도가 개선되어 Pt의 스페일-오버 효과를 확인할 수 있었다. 응답속도는 소자의 동작온도가 300°C일때는 더욱 빨랐는데 이는 에탄올의 산화과정이 온도가 높을수록 빠르기 때문이다. 그러나 동작온도가 250°C보다 높으면 탈착도 빨라져 감도는 더 높아지지 않는 것으로 설명할 수가 있다.

Fig. 10은 400°C에서 열처리한 ZnO-Pt (1 wt.%) 후막의 장기 안정도 특성을 조사한 것이다. 60일간의 연속 동작에서도 소자의 저항변동이 없어 장기 안정도 특성이 매우 우수함을 알 수가 있다.

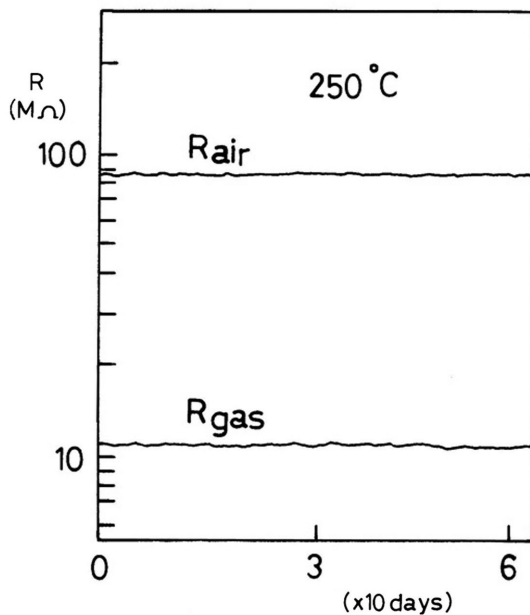


Fig. 10. Long-term stability characteristics.

4. 결론

본 연구에서는, ZnO 가스센서의 에탄올 가스에 대한 감도를 증진시키고 응답속도를 개선하기 위하여, ZnO에 Pt를 미량 첨가하여 ZnO를 기반으로 한 에탄올 가스 센서를 페인팅법에 의해 제조하고, 전기적 특성 및 에탄올 감지특성을 조사해보았다. 그 결과, ZnO 가스센서보다 ZnO에 Pt를 1 wt.% 첨가한 ZnO-Pt (1 wt.%) 가스센서의 에탄올 가스에 대한 감도가 더욱 높았으며, 응답속도 또한 개선되었다. 이는 ZnO에 첨가된 Pt의 촉매효과 및 스페일-오버 효과 때문인 것으로 생각된다. 이 센서의 에탄올 가스에 대해 최대 감도를 나타내는 최적 동작온도는 250°C이었다. 400°C에서 2시간

동안 열처리한 소자는 소자의 최적 동작온도인 250°C에서 88 MΩ의 저항 값을 나타내었다. 소자의 최적 열처리온도인 400°C에서 열처리한 ZnO-Pt (1 wt.%) 소자는 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대해 최적 동작온도 250°C에서 8.7의 최대감도를 나타내었으며, 상승시간은 3.12분, 하강시간은 25분이었고, 장기 안정도 특성 또한 우수하여 에탄올 가스 감지에 유용함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012~2014학년도 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음

REFERENCES

- [1] C. Zander, J. E. Enderlein, and R. A. Keller, *Single-molecule detection in solution : Methods and applications*, Wiley-VCH, Hoboken, NJ, 2002.
- [2] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors-a status review", *Thin Solid Films*, Vol. 102, pp. 1-46, 1983.
- [3] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, Vol. 34, pp. 1502-1503, 1962.
- [4] X. M. Wang, J. Zhang, Z. Q. Zhu, and J. Z. Zhou, "Effect of Pd+2 doping on ZnO nanotetrapods ammonia sensor", *Colloid Surf.*, Vol. A276, pp. 59-64, 2006.
- [5] J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, and B. Xie, "Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 132, pp. 334-339, 2008.
- [6] S. Shukla, P. Zhang, H. J. Cho, S. Seal, and L. Ludwig, "Room temperature hydrogen response kinetics of nano-micro-integrated doped tin oxide sensor", *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 120, pp. 573-583, 2007.
- [7] S. Christoulakis, M. Suche, E. Koudoumas, M. Katharakis, N. Katharakis, N. Katsarakis, and G. Kiriakidis, "Thickness influence on surface morphology and ozone sensing properties of nanostructured ZnO transparent thin film grown by

- PLD”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, pp. 5351-5354, 2006.
- [8] I. Kocemba, S. Szafran, J. Rynkowski, and T. Paryiczak, “The properties of strongly pressed tin oxide-based gas sensors” , *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 79, pp. 28-32, 2001.
- [9] D. H. Choi, “ZnO ethanol gas sensor”, *J. Ind. Sci., Cheongju Univ.*, Vol. 27, No. 1, pp. 133-138, 2009.
- [10] L. A. Patil, A. R. Bari, M. D. Shinde, Vinita Deo, and M. P. Kaushik, “Detection of dimethyl phosphonate - a simulant of sarin: The highly toxic chemical warfare - using platinum activated nanocrystalline ZnO thick films”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 161, pp. 372-380, 2012.
- [11] N. Yamazoe, “New approaches for improving semiconductor gas sensors”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 5, pp. 7-15, 1991.
- [12] J. Tamaki, T. Maekawa, N. Miura, and N. Yamazoe, “CuO-SnO₂ element of highly sensitive and selective detection of H₂S”, *Sens. Actuator B-Chem.*, Vol. 9, pp. 197-203, 1992.
- [13] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, “Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors, a status report”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 365, pp. 287-304, 1999.