

P형 4H-SiC 기판에 형성된 ZnO 박막/나노선 가스 센서의 300°C에서 CO 가스 감지 특성

김익주¹, 오병훈¹, 이정호¹, 구상모^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

CO Gas Sensing Characteristic of ZnO Thin Film/Nanowire Based on p-type 4H-SiC Substrate at 300°C

Ik-Ju Kim¹, Byung-Hoon Oh¹, Jung-Ho Lee¹, and Sang-Mo Koo¹

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received January 19, 2012; Revised January 24, 2012; Accepted January 24, 2012)

Abstract: ZnO thin films were deposited on p-type 4H-SiC substrate by pulsed laser deposition. ZnO nanowires were formed on p-type 4H-SiC substrate by furnace. Ti/Au electrodes were deposited on ZnO thin film/SiC and ZnO nanowire/SiC structures, respectively. Structural and crystallographical properties of the fabricated ZnO thin film/SiC and ZnO nanowire/SiC structures were investigated by field emission scanning electron microscope and X-ray diffraction. In this work, resistance and sensitivity of ZnO thin film/SiC gas sensor and ZnO nanowire/SiC gas sensor were measured at 300°C with various CO gas concentrations (0%, 90%, 70%, and 50%). Resistance of gas sensor decreases at CO gas atmosphere. Sensitivity of ZnO nanowire/SiC gas sensor is twice as big as sensitivity of ZnO thin film/SiC gas sensor.

Keywords: Silicon carbide, Zinc oxide, Nanowire, CO gas sensor

1. 서 론

산업의 발달과 함께 화석연료의 사용으로 CO, CO₂, NO_x, SO_x 등의 가스 발생량이 점차 증가하고 있다 [1]. 이런 가스들은 대기오염의 원인이 되며, 특히 CO 가스는 무색, 무취의 독성 가스로서 미량을 흡수해도 사망에 이를 수 있다 [2]. 이런 독성을 가진 CO 가스를 감지하기 위해 금속 산화물인 ZnO는 CO 가스 센서에 많이 이용된다 [3].

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 직접전이형 밴드갭과 60 meV의 결합 에너지를 가지는 물질로써 light emitting diode, laser, 태양전지, 압전 센서, 가스 센

서 등 여러 분야에 응용 가능하다 [4-6]. 또한 ZnO 나노입자 (nanoparticle), ZnO 나노선 (nanowire) 등의 ZnO 나노구조들은 박막보다 넓은 표면적 때문에 광 센서와 가스 센서에 많이 응용된다 [7].

4H-SiC는 3.2 eV의 고에너지갭 반도체로써 높은 화학적 안정성을 가지고 고온에서도 반도체 성질을 잃지 않기 때문에 극악한 환경에서 동작해야 하는 가스 센서에 응용할 수 있다. SiC를 기판으로 한 CO 가스 센서는 A. Lloyd Spetz 그룹이 Pt를 촉매물질로 사용한 MISiC (metal-insulator-silicon carbide) 구조 CO 가스센서를 연구해왔다 [8,13-15].

본 연구에서는 4H-SiC를 기판으로 한 ZnO 가스 센서와 ZnO 나노선 가스센서를 제작하여 300°C에서

CO 가스 농도에 대한 감도를 측정하였다.

2. 실험 방법

그림 1(a)는 ZnO 박막/SiC 가스 센서의 모식도이다. p형 4H-SiC 기판에 ZnO 박막을 형성하기 전 SiC 기판을 세척하였다. 이때의 세척은 아세톤, 메탄올, 탈이온수, SPM (sulfuric acid peroxide mixture), 탈이온수, BOE (buffered oxide etchant), 탈이온수 과정이다. PLD (pulsed laser deposition)의 초기 진공을 5×10^{-5} Torr로 형성하고, 산소 분압을 20 mTorr, 기판의 온도를 400°C로 고정하고, ZnO를 10분 동안 증착하여 두께 150 nm의 ZnO 박막을 형성하였다. 그 후 Ti ~50 nm 층과 Au ~50 nm 전극 층을 E-beam 증착 공정으로 형성하였다.

그림 1(b)는 ZnO 나노선/SiC 가스 센서의 모식도이다. p형 4H-SiC 기판을 세척하는 과정은 ZnO 박막/SiC 가스 센서의 경우와 같이 아세톤, 메탄올, 탈이온수, SPM, 탈이온수, BOE, 탈이온수 과정이다. 세척 후 Au ~10 nm를 E-beam 증착 공정으로 증착하고 1,200°C인 전기로에서 소스 비율이 ZnO : Graphite = 1 mg : 1 mg인 소스를 60분 동안 기판에 증착하여 ZnO 나노선을 형성하였다. 그 후 Ti ~50 nm 층과 Au ~50 nm 전극 층을 E-beam 증착 공정으로 형성하였다.

형성된 ZnO 박막과 ZnO 나노선의 결정 구조 및 형태는 X선 회절기 (x-ray diffraction, XRD)와 전계방출형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하여 측정하였다.

가스 센서의 저항은 그림 2와 같은 가스 센서 측정 장치를 이용하여 가스 센서에 1 μ A의 고정 전류를 흘려 주고 기판 온도가 300°C인 상태에서 공기와 CO 가스의 배합 비율을 1:9, 3:7, 5:5로 일정하게 유지하여 20분 씩 측정하고 각각의 농도 측정 후 10분 동안 공기 100% 환경에서 가스 센서의 저항을 측정하였다. 시간에 따른 공기와 CO 가스 농도를 표 1에 더 자세히 정리했다.

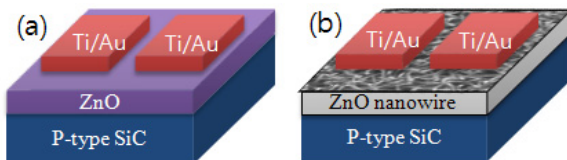


Fig. 1. Schematic diagram (a) ZnO thin film/SiC gas sensor (b) ZnO nanowire/SiC gas sensor.

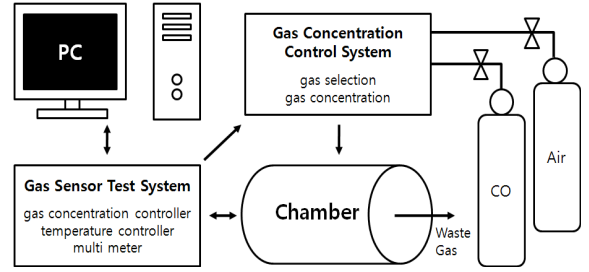


Fig. 2. Schematic diagram of gas sensor measurement system.

Table 1. Time table of CO gas concentration.

Time (min)	Air : CO
0 ~ 20	10 : 0
20 ~ 40	1 : 9
40 ~ 50	10 : 0
50 ~ 70	3 : 7
70 ~ 80	10 : 0
80 ~ 100	5 : 5
100 ~ 110	10 : 0

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 ZnO 박막/SiC의 XRD 패턴과 SEM 사진이고, (b)는 ZnO 나노선/SiC의 XRD 패턴과 SEM 사진이다. SEM 사진으로 ZnO 박막과 ZnO 나노선이 형성된 것을 확인할 수 있다. ZnO 박막/SiC의 XRD 패턴에서 ZnO의 (0002)면과 4H-SiC의 (0004)면의 회절피크가 관찰되었다. 이는 ZnO 박막의 결정이 4H-SiC 기판의 c-축을 따라 성장했다는 것을 보여준다 [9]. ZnO 나노선/SiC의 XRD 패턴에서 ZnO의 (0002)면, (0004)면, (2 $\bar{1}$ 10)면, (2 $\bar{1}$ 13)면, (2 $\bar{1}$ 16)면, (2 $\bar{1}$ 19)면과 4H-SiC (0004)면의 회절피크가 관찰되었다.

ZnO의 (0002)면, (0004)면과 4H-SiC의 (0004)면이 관찰된 것으로 ZnO 나노선의 결정이 4H-SiC 기판의 c-축을 따라 성장했다는 것을 보여준다. (2 $\bar{1}$ 10)면, (2 $\bar{1}$ 13)면, (2 $\bar{1}$ 16)면, (2 $\bar{1}$ 19)면의 회절 피크는 ZnO 나노선 구조에 의해 ZnO의 c-축 방향이 아닌 결정면이 드러난 것이다 [10].

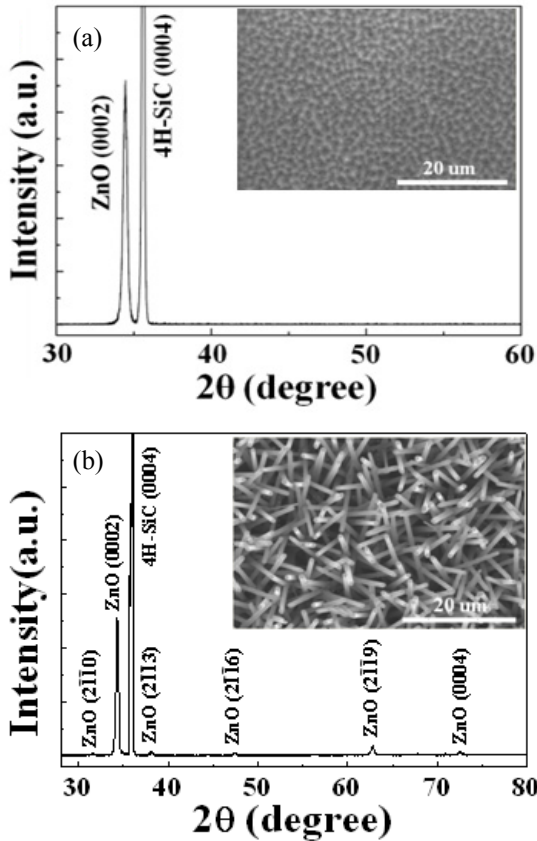


Fig. 3. XRD pattern and SEM image (inset) (a) ZnO thin film/SiC, (b) ZnO nanowire/SiC.

그림 4는 300°C에서 가스센서에 1 μ A의 고정전류를 흘려주면서 CO 가스의 농도가 0%, 90%, 70%, 50%인 경우 ZnO 박막/SiC 가스 센서의 저항과 ZnO 나노선/SiC 가스 센서의 저항을 측정한 결과이다. 공기 환경에서 CO 가스 환경으로 변화하면 가스 센서의 저항이 감소하다가 일정한 저항값을 가진다. CO 가스 농도가 높을수록 가스 센서의 저항이 감소한다. CO 가스 농도에 따른 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 저항변화가 ZnO 박막/SiC 가스센서의 저항변화보다 크다. 이는 공기 환경에서 산소가 ZnO 표면에 흡착되어 가스 센서의 저항이 증가하고, CO 가스 환경에서 ZnO 표면의 산소가 CO 가스와 반응하여 ZnO 표면에서 탈착되어 가스 센서의 저항이 감소하기 때문에 공기 환경에서 CO 환경으로 변하면 시간에 따라 가스 센서의 저항이 감소하고, CO 환경에서 공기 환경으로 변하면 시간에 따라 가스 센서의 저항이 증가한다. 공기 중 산소와 CO 양에 따라 ZnO 표면에 흡착/

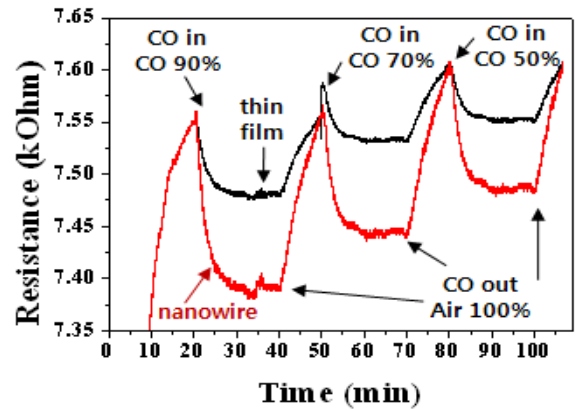


Fig. 4. CO gas sensing characteristics of ZnO thin film/SiC gas sensor and ZnO nanowire/SiC gas sensor.

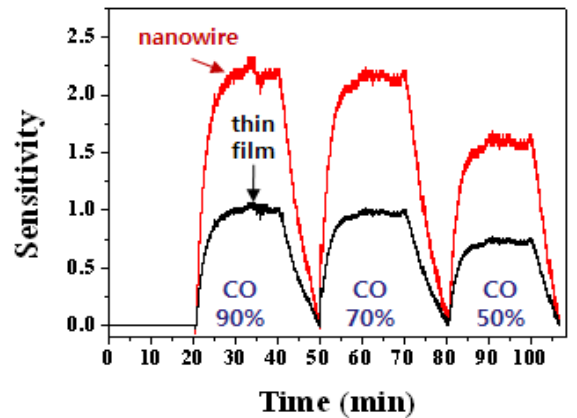


Fig. 5. Sensitivity of gas sensor at 300°C with various CO gas concentration (0%, 90%, 70% and 50%).

Table 2. Resistance of ZnO/SiC gas sensor at 300°C with various CO gas concentration (0%, 90%, 70% and 50%).

CO gas concentration	0% (Air)	90%	70%	50%
ZnO thin film (k Ω)	7.6	7.48	7.53	7.55
ZnO nanowire (k Ω)	7.6	7.39	7.45	7.49

탈착되는 산소의 양이 다르기 때문에 일정한 CO 가스 농도 환경에서 충분한 시간이 지나면 가스 센서의 저항은 일정한 값을 가진다. ZnO 표면에서 흡착/탈착되어야 하는 산소의 양이 많을수록 가스센서가 일정한

Table 3. Sensitivity of ZnO/SiC gas sensor at 300°C with various CO gas concentration (0%, 90%, 70% and 50%).

CO gas concentration	90%	70%	50%
ZnO thin film	1.05	1.0	0.7
ZnO nanowire	2.2	2.1	1.5

저항값을 가지기까지 시간이 많이 필요하다 [1-3,11]. 300°C에서 CO 가스 농도 (0%, 90%, 70%, 50%)에 따른 ZnO 박막/SiC 가스 센서의 저항과 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 저항을 표 2에 더 자세히 정리했다.

그림 5는 300°C에서 CO 가스 농도에 따른 ZnO 박막/SiC 가스센서와 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 감도이다. 가스 센서 감도를 구하는 식은 식 (1)에 나타내었다 [12].

$$(\text{Sensitivity}) = \frac{|R_{Air} - R_{CO}|}{R_{Air}} \times 100 \quad (1)$$

R_{Air} 는 공기 환경에서 가스 센서의 저항이고, R_{CO} 는 CO 가스 환경에서 가스 센서의 저항이고, (sensitivity)는 감도이다.

그림 5를 보면 CO 가스 농도가 높을수록 감도가 높고, 동일한 CO 가스 농도 환경에서 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 감도가 ZnO 박막/SiC 가스센서의 감도 보다 약 2배가량 높다. 300°C에서 CO 가스 농도 (90%, 70%, 50%)에 따른 ZnO 박막/SiC 가스센서와 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 감도를 표 3에 더 자세히 정리했다.

4. 결론

본 연구에서는 p형 4H-SiC 기판에 형성된 ZnO 박막 가스 센서와 p형 4H-SiC 기판에 형성된 ZnO 나노선 가스 센서의 CO 가스 농도별 감지 특성을 300°C 에서 조사하였다. FE-SEM을 통해 ZnO 박막과 ZnO 나노선이 형성된 것을 확인하였다. XRD 분석을 통해 p형 4H-SiC 기판에 형성된 ZnO 박막의 결정과 ZnO 나노선의 결정은 기판의 결정면 방향인 c-축으

로 성장한 것을 확인하였다. ZnO 나노선은 나노선 구조에 의해 ZnO의 c-축 방향이 아닌 결정면이 드러난 것을 확인하였다. 온도가 300°C이고 CO 가스 농도가 0%, 90%, 70%, 50%인 경우 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 저항은 7.6, 7.39, 7.45, 7.49 kΩ, ZnO 박막/SiC 가스 센서의 저항은 7.6, 7.48, 7.53, 7.55 kΩ이다. CO 가스 농도가 증가할수록 가스센서의 저항이 크게 감소하고 동일한 CO 가스 농도에서 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 저항 변화가 ZnO 박막/SiC 가스센서의 저항 변화보다 크다. 온도가 300°C이고 CO 가스 농도가 90%, 70%, 50%인 경우 ZnO 나노선/SiC 가스센서의 감도는 2.2, 2.1, 1.5, ZnO 박막/SiC 가스센서의 감도는 1.05, 1.0, 0.7로 CO 가스 농도가 증가할수록 가스 센서의 감도가 증가하고, ZnO 나노선/SiC 가스 센서의 감도가 ZnO 박막/SiC 가스 센서의 감도보다 2배가량 높다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지원 (2011-0017942, 2011-0003298) 및 광운대학교의 지원을 받아 수행된 결과임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] D. D. Lee and D. S. Lee, *IEEE SENSORS J.*, **1**, 214 (2001).
- [2] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siritwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, and S. Phanichphant, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **160**, 580 (2011).
- [3] Nguyen Le Hung, Hyojin Kim, S. K. Hong, and D. J. Kim, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **151**, 127 (2010).
- [4] C. Y. Liu, C. F. Chen, and J. P. Leu, *J. Electrochem. Soc.*, **1**, J16 (2009).
- [5] D. Caletania, M. Zha, R. Mosca, A. Zappettini, M. C. Carotta, V. Di Natale, and L. Zanotti, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **144**, 472 (2010).
- [6] C. Liangyuan, L. Zhiyong, B. Shouli, Z. Kewei, L. Dianqing, C. Aifan, and C. C. Liu, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **143**, 620 (2010).
- [7] K. W. Kim, Y. W. Song, S. P. Chang, I. H. Kim, S. S. Kim, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **518**, 1190 (2009).

- [8] C. Bur, P. Reimann, A. Schütze, M. Andersson, and A. L. Spetz, (*IEEE Sensors Conference*, 2010) p. 1267.
- [9] K. Zhu, W. Wang, X. Chen, J. Liu, B. Song, L. Jiang, J. Guo, and J. Cheng, *J. Alloys Comp.*, **509**, 6942 (2011).
- [10] P. G. Li, Q. R. Hu, and W. H. Tang, *J. Alloys Comp.*, **509**, 2776 (2011).
- [11] H. Gong, J. Q. Hu, J. H. Wang, C. H. Ong, and F. R. Zhu, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **115**, 247 (2006).
- [12] A. Wei, L. Pan, and W. Huang, *Mater. Sci. Eng.*, **B176**, 1409 (2011).
- [13] S. Nakagomi, A. L. Spetz, I. Lundström, and P. Tobias, *IEEE Sensors J.*, **2**, 379 (2002).
- [14] M. Andersson, H. Wingbrant, and A. L. Spetz, *IEEE*, 105 (2005).
- [15] E. Becker, M. Skoglundh, M. Andersson, and A. L. Spetz (*IEEE Sensors Conference*, 2008) p. 1309.