다이아프램 구조를 이용한 탄소나노튜브 가스 센서의 가스감응특성

김성운*, 한재천**, 조우성***, 주병권***, 조현섭**, 김영조**,
*서울시립대학교 전자전기컴퓨터공학부
**청운대학교 디지털 방송공학과
***고려대학교 전자공학과
e-mail : epazet@hanmail.net

Gassensing characteristics of carbon nanotube gas sensor using a diaphragm structure

Sung-Woon kim*, Chun-Jae Han**, Woo-Sung Cho***,
Byeong-Kwon Ju***, Hyun-Seob Cho** and Young-Cho Kim **
*Dept of Electronic & Electrical & Computer,
University of Seoul
**Dept of Digital Broadcasting & Electronics Engineering,
Chungwoon University
***Dept of Electronic Engineering, Korea University

Abstract

The sensor consists of a heater, an insulating layer, a pair of contact electrodes, and CNT-sensing film on a micromachined diaphragm. The heater plays a role in the temperature change to modify sensor operation. Gas sensor responses of CNT-film to NO_2 at room temperature are reported. The sensor exhibits a reversible response with a time constant of a few minutes at thermal treatment temperature of 130℃.

Key word : Gas sensor (가스 센서), Carbon nanotube (CNT, 탄소나노튜브), Nitrogen dioxide (NO_2, 이산화질소), Recovery (회복).

1. 서론

최근, 탄소나노튜브를 기본으로 하는 가스 센서[1-8]들은 넓은 표면적, 화학적 안정성, 상온에서의 가스 흡착성, 나노 크기의 직경 등의 탄소나노튜브의 특성에 의해서 주목받고 있다. 기존 연구에서 알려진 가스 센서로써 탄소나노튜브의 응용 가능성은 하나의 단일벽 탄소나노튜브와 단일벽 탄소나노튜브로 이루어진 매트 형태로 나누어져있다[1]. 하나의 단일벽 탄소나노튜브를 소자에 적용하기 위한 제작 공정에는 어려움이 많고, 탄소나노튜브의 특성에 크게 영향을 받아 재현성이 떨어지기 때문에, 단일 탄소나노튜브에 크게 영향을 받지 않는 탄소나노튜브로 이루어진 매트 형태에 대한 관심이 모아지고 있다. 이러한 결과로부터 수-ppm 농도의 이산화질소(NO_2), 오존(O_3), 일산화탄소(CO)와 같은 산화 가스

들을 검출하기 위한 가스 센서로써 탄소나노튜브의 응용성을 이끌어냈다. 그러나 탄소나노튜브는 가스 흡착 후 탈착에 의한 초기값으로 돌아오는 회복 시간이 어떠한 처리없이 상온 상태에서 수십 시간(~12시간)이 걸릴 정도로 매우 길다는 문제점을 가지고 있다[9]. 이러한 까닭에 가스 센서에 적용하기 위해선 탄소나노튜브의 완전한 가스 탈착이 이루어지는 시간을 줄이고 동시에 일정한 회복 특성을 갖도록 하는 것이 중요하다.

이에 본 논문에서는 센서의 흡탈착 특성을 개선시키기 위해, 다이아프램[10,11] 위에 히터, 접촉 전극쌍과 열 화학기상증착법[12]으로 선택적 수직 성장된 탄소나노튜브 감지막이 통합되어 있는 센서를 제작하였다. 통합된 구조와 탄소나노튜브 성장 공정을 다룬 후에, 이산화질소에 노출되었을 때 센서의 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 가스 센서 성능 시험 테스트

센서를 밀폐된 챔버에 넣고, 건조한 공기 속에 이산화질소 농도가 10, 50, 100ppm으로 혼합된 혼합가스를 사용하여 센서의 저항 변화를 측정하였다. 그림 1은 제작된 가스 센서의 측정 시스템을 보여주고 있다. 이산화질소를 측정하기 위한 주챔버, 이산화질소를 주챔버에 주입하기 전에 가스를 모아두는 보조 챔버, 챔버 안의 이산화질소를 제거해주기 위한 진공펌프, 센서의 저항 변화를 측정하는 Keithley 2400 series source measure meter, 저항 데이터를 모으기 위한 컴퓨터, 마이크로 히터에 전압을 인가할 전압원으로 구성되어 있다. 측정 전에 30분 동안 챔버 안의 가스를 배출하고, 탄소나노튜브 안에 화학적 분자들을 제거하기 위해서 크롬(Cr) 히터를 사용하여 3분 동안 130℃온도를 유지하였다. 상온에서 산소, 일산화탄소, 질소, 습기 등과의 다른 가스 분자의 흡착에 의한 센서의 영향을 제거하고, 측정한 이산화질소를 배출하기 위해서, 챔버 내부의 분위기를 진공 상태에서 이산화질소 분위기로, 이산화질소 분위기에서 진공 상태로 변화시키면서 센서의 저항 변화를 측정하였다.

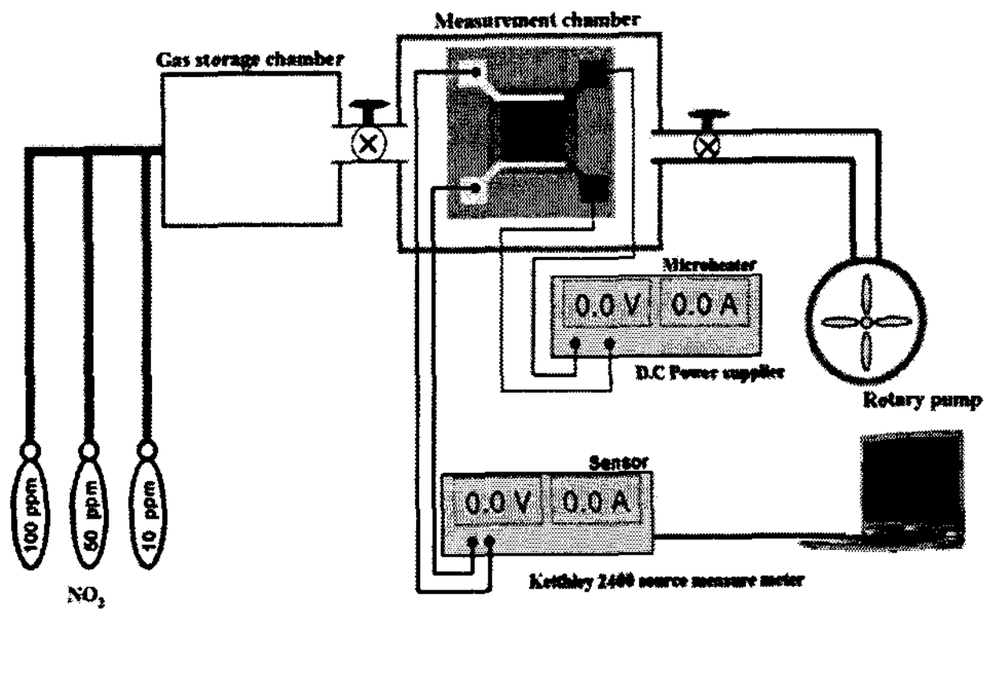

그림 1. 측정 시스템 개략도

챔버 내부 분위기가 이산화질소에서 진공 상태로 변화할 때(센서가 초기값으로 회복될 때) 증착된 탄소나노튜브 감지막에 히터를 사용하여 130℃, 3분 동안 가열하고 다시 상온으로 온도를 내리는 열처리 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 10, 50, 100ppm의 이산화질소에 대한 저항 변화를 보여주고 있다. 초기 저항 R_0는 진공 상태에서 열처리 방법을 적용한 후에 측정된 저항값으로 약 65.25kΩ를 나타내었다. 센서의 저항 변화율 ΔR은 R_0/R로 정의하였다. 여기서 R은 이산화질소에 노출되었을 때의 센서 저항이다. 표 1은 각 농도별 센서의 저항 변화율을 보여주고 있다. 이산화질소 100ppm에서, 센서의 저항은 2분 동안에 65.25~60.84kΩ (ΔR≒1.07)로 감소하였다. 이산화질소에 대한 저항 변화는 p형 반도체 이론에 의해서 설명되어질 수 있다. 전자 억셉터에 노출되었을 때, 전하는 p형 반도체에서 전자 억셉터 쪽으로 이동한다. 그런 까닭에, 이산화탄소와 이산화질소와 같은 전자를 억셉터하는 가스들은 탄소나노튜브의 페르미 레벨을 가전자대쪽으로 이동시키는 결과를 발생시킨다. 따라서 탄소나노튜브 안에 정공 캐리어들이 증가하게 되고 이로 인해 탄소나노튜브의 저항이 감소한다.

그림 3는 챔버로부터 이산화질소가 배출되는 동안 시간 대 저항 변화를 보여주고 있다. 여기서 R_v는 가스 배출 후에 저항 변화를 나타낸다. 내부에 있는 그래프는 다이아프램의 활성 영역 온도 대 히터에 제공되는 인가 전력을 보여주고 있다. 공기 중에서, 활성 영역은 약 0.18℃/mW의 열효율을 나타내었다.

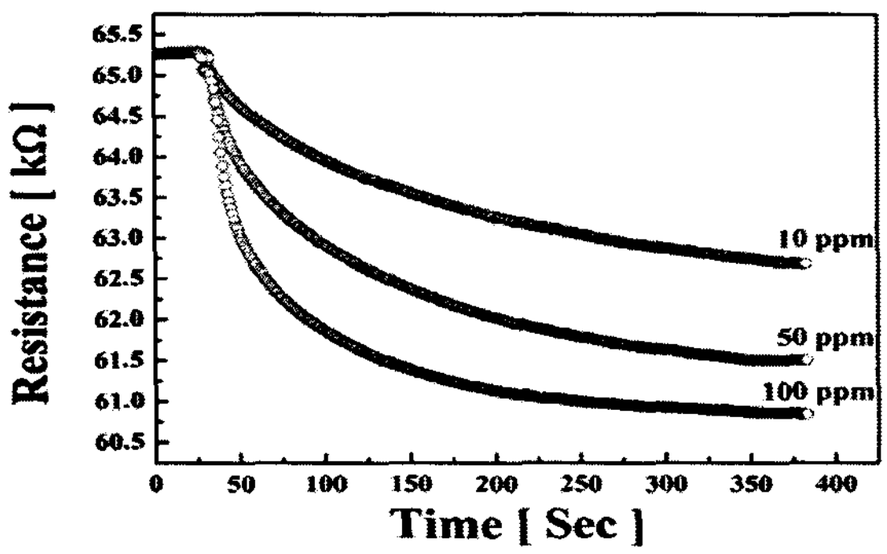

그림 2. 10에서 100ppm 사이의 이산화질소 농도에 대한 센서의 저항 변화

표 1. 농도별 센서 저항 변화율

저항변화율ΔR		
100ppm	50ppm	10ppm
1.04	1.06	1.073

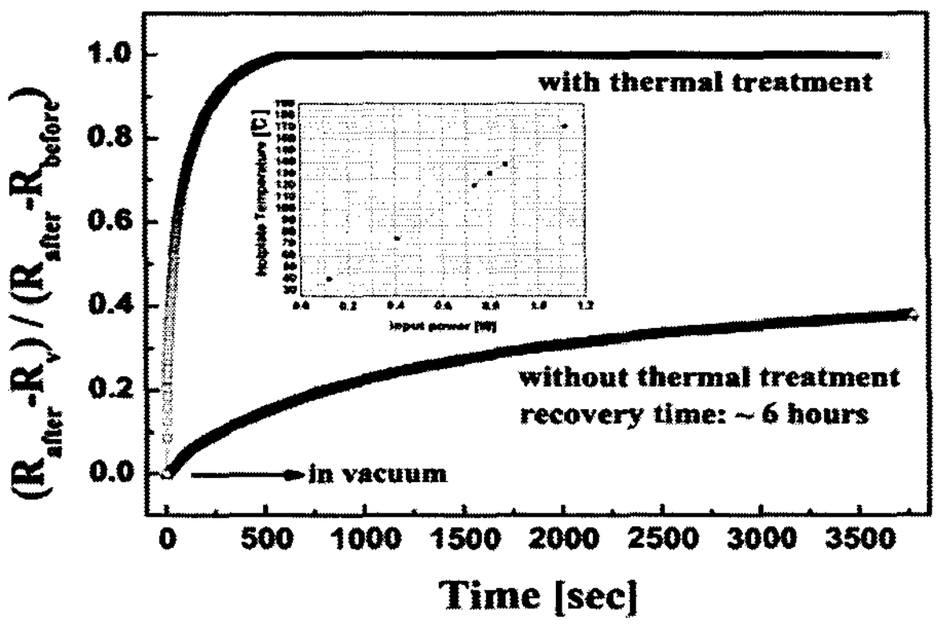

그림 3. 센서의 회복 시간

활성 영역은 다이아프램 위에 탄소나노튜브 감지막이 존재하는 면적을 나타낸다. 활성 영역 온도는 써머커플을 사용하여 측정되었다. 전체 저항 ~90 %를 나타내는 시간을 회복 시간으로 정의하였다. 열처리 방법을 적용하지 않았을 경우에 느린 회복이(~6시간) 관찰되었지만, 열처리 방법을 적용한 경우에는 빠르게 회복(~10분)되는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는 10, 50, 100ppm의 이산화질소 농도에 대한 이산화질소 노출(sensing) 및 배기(recovery)를 반복적으로 진행했을 때의 시간 대 센서 저항 변화를 보여주고 있다.

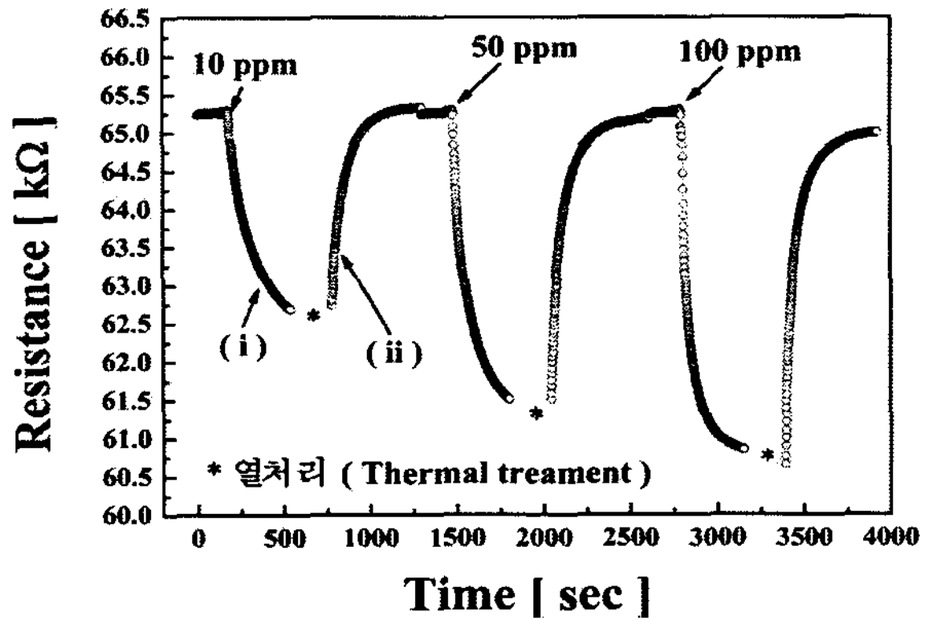

그림 4. 10~100ppm 농도의 이산화질소에 대한 3주기 동안에 센서 저항 변화 대 시간

곡선 (i)는 상온에서 이산화질소에 대한 센서 저항 변화를 나타내고 있으며, 곡선 (ii)는 130℃에서 25℃로 냉각되는 동안 이산화질소에 대한 센서 저항 변화를 나타내고 있다.

센서는 감응 주기 동안에 많은 감도 차이를 나타내지 않아, 안정하게 동작하며 또한 재현성을 나타내고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 만일 센서에 가열과 냉각의 열적 순환을 25~130℃유지한다면, 센서의 감응 특성은 항상 되풀이 될 것으로 사료된다.

4. 결론

탄소나노튜브 가스 센서는 다이아프램 위에 히터, 접촉 전극쌍, 절연막을 포함하는 통합 구조를 제작한 후, 열 화학기상증착법으로 합성된 탄소나노튜브로 이루어진 감지막을 형성하여 구현하였다. 제작된 센서의 특성은 다음과 같다.

1) 이산화질소는 흡착시 탄소나노튜브의 전자를 빼앗아, 주 정공수가 증가하여 전도도가 증가한다. 따라서 이산화질소는 센서의 저항을 감소시킨다.
2) 상온 회복보다 선정된 130℃ 열처리 방법을 이용하였을 경우에 10분미만의 빠른 회복 시간을 나타내었다. 이것은 단순히 가스 배출에 의한 물리적 작용으로 가스를 빠르게 탈착시킬 수 없기 때문에 더 높은 열에너지를 줌으로써 빠른 가스 탈착이 일어나도록 하였다. 가스 탈착이 빠르게 이루어져, 연속 측정시 우수한 재현성을 보였다.
3) 다이아프램 위에 히터를 위치시킴으로써 소비전력을 줄이고 약 0.18℃/mW의 열효율을 얻을 수 있었다.

이러한 개선된 특성들에 의해서 센서의 안정성과 재현성이 개선됨으로써 가스 분석을 위한 통합 센서 시스템에 사용되는 센서로써의 가능성을 보여주었다.

참고문헌

[1] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors," *Science*, vol.287, pp.622-625, 2000.

[2] P. Qi, O.Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. J. Cho, "Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection," *Nano Lett.*, vol.3, pp.347-351, 2003.

[3] S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio, L. Lozzi, C. Cantalini, L. Valentini, J. M. Kenny, and B. Delley, "NO_2 and CO gas adsorption on carbon nanotubes: experiment and theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 119, pp.10904-10910, 2003.

[4] L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Ottaviano, and S. Santucci, "Effects of oxygen annealing on gas sensing properties of carbon nanotube thin films," *Thin Solid Films*, vol. 436, pp. 95-100, 2003.

[5] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, "NO_2 gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Sens. Actuators B*, vol.93, pp. 333-337, 2003.

[6] K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes, "A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor," *IEEE Sensor J.*, vol. 2, pp. 82-88, 2002.

[7] O. K. Varghese, P. D. Kichamber, D. Cong, K. G. Ong, and C.A. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sens. Actuators B*, vol. 81, pp. 32-41, 2001.

[8] 김민수, 윤광현, 허증수, "단층 탄소나노튜브의 일산화질소 가스에 대한 감응특성과 열처리 효과," 센서학회지, 제13권, 제4호, pp.137-142, 2004.

[9] S. Peng, K. J. Cho, P. Qi, and H. Dai, "Ab initio study of CNT NO_2 gas sensor," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 387, pp. 271-276, 2004.

[10] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, and U. Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance," *Sens. Actuators B*, vol. 73, pp. 1-26, 2001.

[11] M. Baroncini, P. Placidi, G. C. Cardinali, and A. Scorzoni, "Thermal characterization of a microheater of micromachined gas sensors," *Sens. Actuators A*, vol. 115, pp. 8-14, 2004.

[12] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, "Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 312, pp. 461-468, 1999.