

단층 탄소나노튜브의 일산화질소 가스에 대한 감응특성과 열처리 효과

김민주 · 윤광현 · 허증수[†]

NO Gas Sensing Characteristics of Single-Walled Carbon Nanotubes and Heating Effect

Min-Ju Kim, Kwang-Hyun Yun, and Jeung-Soo Huh[†]

Abstract

Carbon nanotubes (CNT) were synthesized by arc-discharge method. To fabricate CNT sensor, CNT powder was dispersed in α -Terpinol($C_{10}H_{17}OH$) solution. The CNT films were fabricated by screen printing method on the interdigitated Pt/Pd alloy electrode. The microstructure of CNT film was observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). In order to investigate the gas sensing characteristics of the film, the CNT film was experimented to measure NO response and recovery time. The CNT sensor with a heater was compared to that without a heater. And this sensor shows better reproductibility and faster recovery time than another CNT sensors. We suggest the possibility to utilize a CNT as new sensing materials for environmental monitoring.

Key Words : gas sensor, CNT, NO gas, heater

1. 서 론

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브가 발견된 이후^[1], 넓은 표면적과 화학적인 안정성, 매우 작은 직경 등의 장점 때문에 각종 전자소자로의 응용성이 검토되고 있다. 그중에서도 가스센서로서의 가능성이 연구되어지고 있는데, NH_3 , NO_2 , O_2 분위기에서 튜브의 전도도는 가스 흡착으로 인해 변화한다고 알려져 있다. 특히 NH_3 는 발생원이 다양한 악취성 유독 가스로서 의학이나 산업적 측면에서 검출 필요성이 요구된다^[2,3]. 허용농도는 50 ppm (part per million)으로 강한 자극성 냄새를 가지며 2500 ppm~4500 ppm의 NH_3 를 30분 이상 흡입할 경우 위험해질 수 있다. 그리고 NO_x 의 경우는 자동차 및 연소기와 같은 연료의 고온 연소과정에서 생성되며 공기 중에 수 ppm 정도가 함유되어 있어도 인체의 호흡기와 신경계통에 치명적인 손상을 입힐 수 있으므로 환경기준으로 1시간 값의 1일 평균 허용 값이 0.04 ppm~0.06 ppm 이하이다^[4]. 이런 가스를 검출

할 수 있는 센서로 현재는 산화물 반도체 센서, 폴리머 센서, 유기 물질 센서, 광센서 등이 있다.

이 중에서 산화물 반도체 센서는 NH_3 와 NO_x 검출에 가장 널리 사용되고 있으나 감지 막과 원자 사이에 화학적 반응성을 높이기 위해서 고온에서 (200~600°C) 측정해야 하는 단점이 있다^[5]. 또한 전도성 고분자는 상온에서도 NO_x , NH_3 검출이 가능하나 높은 초기저항으로 인해 다른 센서에 비해 감도가 상대적으로 낮다^[6]. 이에 반해 탄소나노튜브 센서는 기존의 반도체 센서와 달리 상온동작이 가능하기 때문에 비용이 절감되고 단위 면적당 표면적이 매우 넓고 전체면적이 반응하므로 감도가 높고 응답 속도가 빠르다. 또한 나노 스케일의 크기를 가지기 때문에 직접화가 가능하며 물리, 화학적으로 내구성이 우수해 최근 가스센서로서의 연구가 활발히 진행되고 있다^[6,9].

기존의 연구결과에 따르면 NO_x , NH_3 , O_2 가스를 방출시 탄소나노튜브 표면에 흡착된 가스 분자들이 게이트 역할을 하여 탄소나노튜브내의 캐리어 농도에 영향을 미침으로써 저항치가 변화하는 현상이 확인되었다^[6,10-12]. 하지만 기존의 탄소나노튜브 센서는 높은 표면적 및 작은 크기의 기공으로 인해 회복시 많은 시간이 걸릴 뿐만 아니라 불안정한 가스 탈착으로 인해

경북대학교 금속공학과(Kyungpook National University Materials Science & Metallurgy)

[†]Corresponding author: jshuh@knu.ac.kr

(Received : March 29, 2004, Accepted : April 29, 2004)

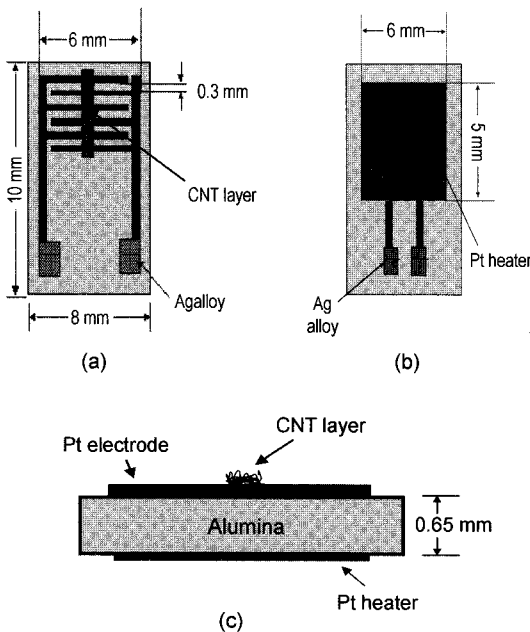


그림 1. 센서의 모형도
Fig. 1. Schematic diagram of the sensor.

수차례 측정시 재현성에서 많은 문제점을 보이고 있다.

본 연구에서는 아크방전법으로 제조된 탄소나노튜브를 실크스크린 법으로 후막제조하고 뒷면에는 백금 히터를 부착하여 원하는 온도까지 올릴 수 있게 하였다. 그리고 가스 감응 실험은 상온에서 행하여졌으며 회복시 가스의 탈착을 돕기 위해 간헐적인 열처리를 하여 센서의 가스 감응 특성을 개선시켰다.

2. 실험 방법

2.1. 소자제작

단일소자는 그림 1과 같이 제작된 상용 알루미늄 기판을 이용하여 제조하였다. $8 \times 10 \times 0.65 \text{ mm}^3$ 의 크기를 갖는 알루미늄 기판 위에 감지막이 형성 될 부분에는 빗살 형태의 백금 전극이 스크린 인쇄법으로 형성되었고 소자의 하단에는 납땀을 용이하게 하기 위해 은 전극이 스크린 인쇄법으로 형성되었다. 빗살형 전극의 폭은 0.4 mm이고 전극 간격은 0.3 mm였다. 또한 센서 뒷면에는 백금 히터를 형성시켜서 일정한 전압에 따라 센서를 원하는 온도로 올릴 수 있게 하였다. 히터는 $6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 의 단면적을 가진다. 이렇게 제조된 단일 소자는 아세톤 용액에 1시간 동안 초음파로 세척한 후 증류수로 아세톤을 제거한 후 고순도의 질소 분위기를 유지하여 소자의 오염을 방지하였다.

가스를 감지할 수 있는 센서를 만들기 위해서 아크방전법으로 제조된 탄소나노튜브(일진 나노텍, after thermal grade, 순도 99%)를 α -Terpinol($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$) 용액에 분산 시킨 후 초음파처리를 2시간 동안 하여 용액 내 튜브가 균일하게 분산되도록 하였다. 그 후 제조된 탄소나노튜브 용액을 이용해 소자위에 스크린 인쇄법으로 후막을 제조하고 용매와 불순물 및 수분을 제거하기 위해서 2시간 동안 300°C 에서 산소 분위기하에 열처리를 하였다.

2.2. 측정 장치

제작된 소자의 NO 가스에 대한 전기적 가스 감응 특성을 조사하기 위해 뱃치형 가스 주입식 측정 장치를 사용하였고 1.6의 챔버를 이용하였다. 감도는 Labview 프로그램을 통해 실시간으로 측정하였다. 이렇게 측정된 감도는 DAQ(data acquisition) board(NI PCI-6031E, National Instrument, USA)를 통해 컴퓨터로 저장하였다. 이때 감도는 가스 흡착에 따른 저항의 변화치를 백분율로 변화시킨 것으로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\text{Sensitivity (\%)} = \frac{(R_G - R_0)}{R_0} \times 100$$

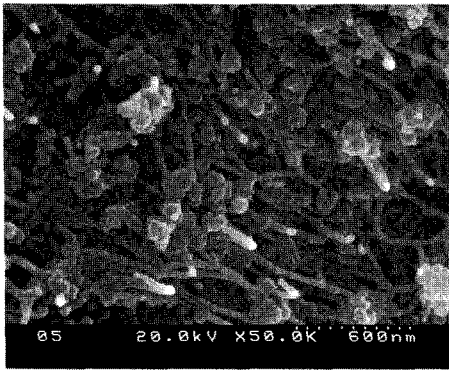
R_0 는 가스 주입 전에 질소분위기 하의 소자의 저항이며 R_G 는 가스 주입 후의 소자의 저항이다.

탄소나노튜브 센서는 수분에 많은 영향을 받을 수 있으므로 캐리어 가스인 질소에 흡습제를 부착하여 수분을 제거하였다. 그리고 총 유량은 500 sccm 으로 고정하였으며 유량 및 농도 조절을 위하여 질량식 유량 조절기(MFC)를 사용하였다. 또한 센서에 일정한 전압을 주고 히터를 작동하기 위하여 power supply를 사용하였고 전압에 따라 히터의 온도를 조절할 수 있게 하였다. 측정 전에 N_2 분위기에서 센서를 안정화 시킨 후 상온에서 일산화질소와의 반응 특성을 살폈고 회복시 열처리를 하여 반응 가스의 탈착을 용이하게 하였다.

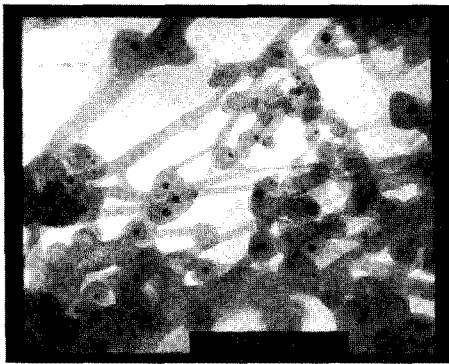
3. 결과 및 고찰

3.1. 감지 물질질의 분석

그림 2의 (a)는 탄소나노튜브를 SEM으로 관찰한 것이다. 이 탄소나노튜브의 직경은 raman spectroscopy에 의하면 대략 1.2~1.4 nm의 분포를 가진다. 하지만 SEM 사진에 의하면 40 nm가 넘는 직경을 가지는 것을 볼 수 있는데 이것은 탄소나노튜브가 약한 반데르발스 힘에 의해 서로 뭉쳐져 다발 형태로 존재하기 때



(a)



(b)

그림 2. (a) CNT 층의 SEM 사진(5만배), (b) CNT 층의 TEM 사진(10만배)

Fig. 2. (a) SEM image of CNT layer (50 K) and (b) TEM image of CNT layer (100 K).

문이다. 그림 2의 (b)는 탄소나노튜브의 TEM 사진이다. 이 사진에서도 탄소나노튜브들은 서로 뭉쳐져 다발로 존재하는 것을 볼 수 있으며 이러한 다발이 갈라져 더 작은 다발로 나뉘거나 서로 합쳐져 더 큰 다발로 존재하는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서 사용된 탄소나노튜브는 아크방전법으로 제조되었기 때문에 탄소나노튜브 외에 탄소알갱이 및 비정질, 촉매로 사용한 금속 알갱이들이 존재하며 수직으로 성장한 CVD와 달리 탄소나노튜브들이 일정한 방향 없이 서로 엉킨 상태로 존재한다. 다발로 존재하는 단층 탄소나노튜브는 최소한 4개의 흡착 사이트가 존재하는데, 다발 외부에 존재하는 surface와 인접하는 튜브들이 만나는 지점인 groove가 있다. 그리고 각각의 튜브 내부에 존재하는 pore와 다발 내부에 3개의 튜브들이 만나는 지점인 channel이 있다^[13]. 각각 튜브의 결합 에너지 크기는 channel > groove > pore > surface 순이며 가스의 흡착 표면적 크기는 pore > surface >

channel, groove 순이다. 하지만 아크방전법으로 제조된 탄소나노튜브는 특별한 처리를 하기 전에는 튜브의 양끝이 막혀져 있어 pore와 channel의 흡착 사이트 수는 상대적으로 적을 수 밖에 없다^[14]. 가스들이 이러한 흡착 사이트에 흡착시 튜브내의 변화된 전기적 성질을 측정하여 가스를 검지해 낼 수 있다.

3.2. 일산화질소에 대한 감응 특성

실험에 사용된 탄소나노튜브는 p 타입 센서로서 주요 캐리어는 정공이다. 일산화질소는 튜브와 반응시 전자가 일산화질소 쪽으로 이동하기 때문에 튜브 내 정공의 수가 증가하게 된다. 이에 따라 튜브 내 전도도가 증가하고 센서 자체의 저항이 감소하게 되는 것이다^[15]. 이때 감도는 $(R_G - R_0)/R_0$ 로 표현된다(R_G = 측정가스를 주입 시 변화된 센서의 저항, R_0 = 측정 전 질소 분위기에서의 센서의 저항) 따라서 일산화질소는 음의 감도를 가지게 되는 것이다^[10,11].

그림 3은 일산화질소 200 ppm에 대한 센서의 감도와 열처리 효과를 나타낸 그래프이다. 한 센서는 상온에서 측정하였고, 다른 센서는 200°C에서 5분간 열처리를 하여 측정하였다. 열처리시 감도가 음의 방향으로 급격히 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 올라갈수록 탄소나노튜브의 전자의 이동도가 좋아지므로 일산화질소로의 이동이 더 많아짐으로서 일어나는 현상이다^[16].

완벽한 회복을 이룰 수 있는 적정 온도와 시간을 측정하기 위해 우선 200°C에서 시간을 달리하여 일산화질소의 탈착능을 측정하여 보았다.

그림 4는 200°C에서 열처리 시간에 따른 일산화질소의 탈착 정도를 측정하였다. 1시간 열처리 시 88%의 일산화질소가 탈착되었다. 이에 반해 상온 회복의 11.7

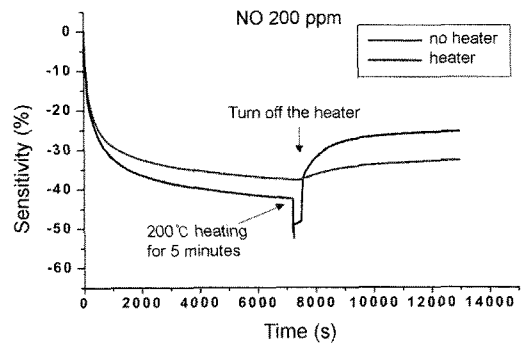


그림 3. 일산화질소 가스에서의 CNT 센서의 반응 및 회복 곡선

Fig. 3. Response and recovery curves of CNT sensor in NO gases.

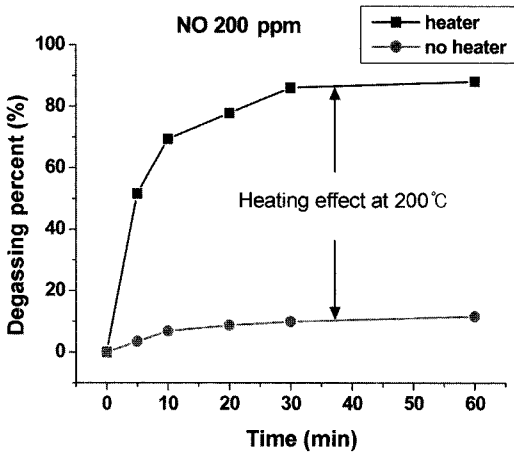


그림 4. 회복시 200°C에서의 가열 효과
Fig. 4. Heating effect at 200°C during recovery time.

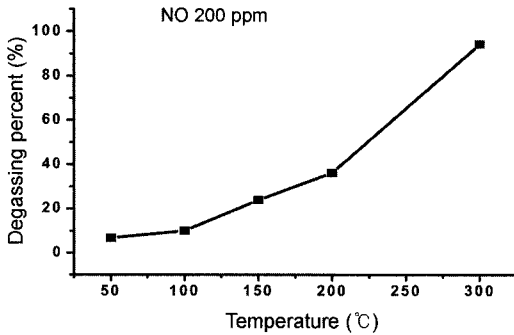


그림 5. 가열 온도에 대한 탈착률
Fig. 5. Degassing ratio to heating temperature.

%의 일산화질소가 탈착되어서 탈착능이 대략 8배 정도 차이가 남을 알 수 있다. 하지만 1시간 동안 200°C에서 열처리하는 것은 기존의 전력소모의 목적에 벗어나므로 온도를 달리하여 일산화질소의 탈착이 원활히 일어날 수 있는 온도를 측정하였다.

그림 5는 회복시 열처리 온도를 달리하여 일산화질소의 탈착정도를 비교한 그래프이다. 가스와의 반응은 상온에서 이루어졌으며 회복시 해당온도에서 10분간 열처리 후 다시 상온에서 회복하였다. 일산화질소는 200°C에서 열처리를 하여도 탈착이 잘 일어나지 않았다. 하지만 300°C에서 10분간 열처리를 한 후 일산화질소의 탈착률은 94.3%나 되었다. 즉 일산화질소는 300°C 이상의 온도를 주어야만 탈착이 가능하게 되는 것이다. 따라서 일산화질소의 완벽한 탈착을 위해서 회복시 300°C에서 10분간 열처리를 하였다.

그림 6은 탄소나노튜브 센서의 재현성을 나타내고 있다. 일산화질소의 탈착이 완전히 이루어지지 않아서

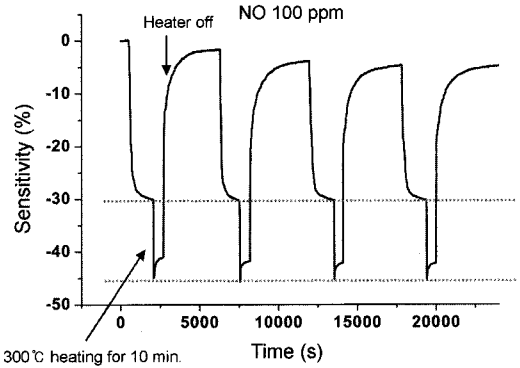


그림 6. 일산화질소 100 ppm에 대한 CNT 센서의 재현성
Fig. 6. Reproducibility of CNT sensor for NO 100 ppm.

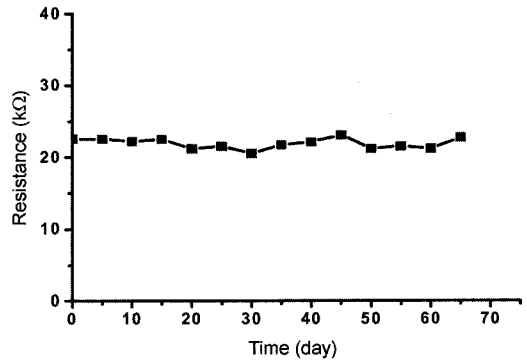


그림 7. CNT 센서의 장기 안정도
Fig. 7. Long term stability of CNT sensor.

저항이 계속적으로 감소하고 기준선이 내려가는 경향을 보인다. 하지만 감도 값은 거의 일정하고 열처리시 온도변화에 따른 센서의 저항감소도 항상 일정한 비율을 보인다.

측정이 계속 됨에 따라서 기준선이 거의 비슷해지며 세 번째와 네 번째는 거의 비슷한 감도 곡선을 보임을 알 수 있다. 이를 미루어보아 회복시 열처리하는 탄소나노튜브 센서의 재현성을 우수하게 만들어줄을 알 수 있다.

탄소나노튜브는 물리적 및 화학적으로 매우 안정한 특성을 보인다. 그림 7는 센서의 장기 안정도를 측정된 그래프이다. 65일 동안 5일 간격으로 센서의 초기저항을 측정하였다. 주위 환경에 대한 탄소나노튜브는 안정하기 때문에 65일 동안 초기 저항값을 측정시 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 초기저항의 변화치는 저항의 10% 미만으로 무시할 수 있을 만큼이었다. 이로써 센서의 조건중의 하나인 안정성은 기존의 센서들에 비해 매우 우수하다고 얘기 할 수 있다.

4. 결 론

센서 제작을 위해 아크방전법으로 합성된 탄소나노튜브를 α -Terpinol 용액에 분산 시킨 후 실크스크린 법으로 알루미늄 기판에 후막 생성하였다. 이렇게 제작된 센서를 이용하여 일산화질소에 대한 감응 특성을 평가하였다. 또한 회복시 열처리를 하여 상온 회복 센서와의 차이점을 비교하였다. 탄소나노튜브의 가스 감응 특성 및 열처리 효과는 다음과 같다.

1. 일산화질소는 흡착시 전자를 탄소나노튜브에서 뺏기 때문에 주 캐리어인 정공의 수가 증가하여 전도도가 증가하게 된다. 따라서 일산화질소는 음의 감도를 가진다.

2. 상온 회복의 경우보다 회복시 열처리를 하는 경우 가스의 탈착이 더 원활하게 일어난다. 이것은 단순한 동역학적인 에너지로는 탄소나노튜브와 가스와의 결합을 끊을 수 없기 때문에 더 높은 열에너지를 줌으로써 가스의 탈착이 용이하게 일어나도록 하였다. 가스의 탈착이 원활히 이루어지면 그 다음 반응에서 센서의 감도가 좋을 뿐만 아니라 반복 측정시 우수한 재현성을 보였다.

본 연구에서 사용된 탄소나노튜브 센서는 감도가 우수하고 재현성이 뛰어나며 회복률이 뛰어나므로 환경 오염 가스센서로서 응용 가능성이 있음을 보여준다.

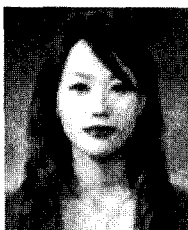
감사의 글

본 연구는 과기부 국가지정 연구실 사업의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] S. Iijima, *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
 [2] M. E. Webber, Degree of doctor standford univer-

sity, 2001.
 [3] J. Komg, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
 [4] Y. H. Kim, "Gas sensor and the application", pp. 4-5, 35-38, 53-59, Electric publication, Seoul, 1998.
 [5] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, *Sensors and Actuators B*, vol. 81, pp. 32-41, 2001.
 [6] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, *Nanotechnology*, vol. 13, pp. 195-200, 2002.
 [7] Y. H. Wang, J. Lin, and C. H. A. Huan, *Thin Solid Films*, vol. 405, pp. 243-247, 2002.
 [8] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, *Sensors and Actuators B*, vol. 93, pp. 333-337, 2003.
 [9] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, *Science*, vol. 287, pp. 1801-1804, 2000.
 [10] L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Ottaviano, and S. Santucci, *Thin Solid Films*, vol. 436, pp. 95-100, 2003.
 [11] L. Valentini, C. Cantalini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny, and S. Santucci, *Materials Science and Engineering C*, vol. 23, pp. 523-529, 2003.
 [12] H. Chang and J. D. Lee, *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3863-3865, 2001.
 [13] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba, *Chemical Physics Letters*, vol. 336, pp. 205-211, 2001.
 [14] B. K. Pradhan, G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, H. Romero, and P. C. Eklund, *Materials Research Society Proceeding*, vol. 633, A14.20.1-A14.20.6, 2001.
 [15] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, and G. Sberveglieri, *Sensor and Actuators B*, vol. 64, pp. 182-188, 2000.
 [16] Joshua P. Small, Li Shi, and Philip Kim, *Solid State Communications*, vol. 127, pp. 181-186, 2003.



김민주 (Min-Ju Kim)

- 2002년 2월 경북대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 2004년 2월 경북대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사)
- 주관심분야 : 탄소나노튜브 가스 센서



윤광현 (Kwang-Hyun Yun)

- 2004년 2월 경북대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 2004년 3월 ~ 현재 경북대학교 대학원 금속공학과 석사과정
- 주관심분야 : 산화물 반도체를 이용한 화학가스 검지



허 증 수 (Jeung-Soo Huh)

- 1983년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업 (공학사)
- 1985년 2월 서울대학교 대학원 금속공학과 졸업(공학석사)
- 1994년 2월 M.I.T. 전자재료 전공 (공학박사)
- 1994년 ~ 1995년 인천대학교 재료공학과 전임강사
- 1994년 ~ 1995년 KIST 정보전자부 위촉 연구원
- 1995년 ~ 현재 경북대학교 금속공학과 부교수
- 2000년 ~ 현재 NRL(국가지정 연구실) 실장
- 주관심분야 : 가스센서, 반도체 공정, 디스플레이, 전도성 고분자