

단층 탄소나노튜브의 암모니아 가스에 대한 감응특성과 열처리 효과

허중수[†] · 이상태 · 김민주 · 윤광현

경북대학교 금속공학과

NH₃ Gas Sensing Characteristics of Single-Walled Carbon Nanotubes and Heating Effect

J. S. Huh[†], S. T. Lee, M. J. Kim and K. H. Yun

Department of Materials Science and Metallurgy Kyungpook National University, Daegu

(2004년 3월 8일 받음, 2004년 4월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Carbon nanotubes(CNT) were synthesized by arc-discharge method. To fabricate CNT sensor, CNT powder was dispersed in α -Terpinol(C₁₀H₁₇OH) solution. The CNT films were fabricated by screen printing on the interdigitated Pt/Pd alloy electrode. The microstructure of CNT film were observed by scanning electron microscopy (SEM). In order to investigate the gas sensing characteristics of the film, the CNT film was experimented to measure NH₃ response and recovery time. 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 CNT, gas sensor, NH₃, heater

1. 서 론

1991년 Iijima에 의해 탄소나노튜브가 개발된 이후,¹⁾ 넓은 표면적과 화학적인 안정성, 매우 작은 직경 등의 장점 때문에 각종 전자소자로의 응용성이 검토되고 있다. 그중에서도 가스센서로서의 가능성이 연구되어지고 있는데, NH₃, NO₂, O₂ 분위기에서 튜브의 전도도는 가스 흡착으로 인해 변화한다고 알려져 있다. 특히 NH₃는 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 NH₃를 30분 이상 흡입할 경우 위험해질 수 있다. 이런 가스를 검출 할 수 있는 센서로 현재는 산화물 반도체 센서, 폴리머 센서, 유기 물질 센서, 광센서 등이 있다.

이 중에서 산화물 반도체 센서는 NH₃ 검출에 가장 널리 사용되고 있으나 감지 막과 원자 사이에 화학적 반응성을 높이기 위해서 고온에서 (200°C~600°C) 측정해야 하는 단점이 있다.⁴⁾ 또한 전도성 고분자는 상온에서도 NH₃ 검출이 가능하나 높은 초기저항으로 인해 다른 센서에 비해 감도가 상대적으로 낮다.³⁾ 이에 반해 탄소나노튜브 센서는 기존의 반도체 센서와 달리 상온 동작이 가능하기 때문에 비용이 절감되고 단위 면적당 표면적이 매우 넓고 전체면적이 반응하므로 감도가 높고 응답 속도

가 빠르다. 또한 나노 스케일의 크기를 가지기 때문에 직접 접화가 가능하며 물리, 화학적으로 내구성이 우수해 최근 가스센서로서의 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾

기존의 연구결과에 따르면 NH₃ 가스를 방출시 탄소나노튜브 표면에 흡착된 가스 분자들이 게이트 역할을 하여 탄소나노튜브내의 캐리어 농도에 영향을 미침으로써 저항치가 변화하는 현상이 확인되었다.⁹⁻¹¹⁾ 하지만 기존의 탄소나노튜브 센서는 높은 표면적 및 작은 크기의 기공으로 인해 회복시 많은 시간이 걸릴 뿐만 아니라 불완전한 가스 탈착으로 인해 반복 측정시 재현성에서 많은 문제점을 보이고 있다.

본 연구에서는 아크방전법으로 제조된 탄소나노튜브를 사용하여 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 회복 특성을 개선시켰다.

2. 실험 방법

2.1. 소자제작

단일소자는 Fig. 1과 같이 제작된 상용 알루미늄 기판을 이용하여 제조하였다. 8 mm × 10 mm의 크기의 알루미늄 기판 위에 감지막이 형성될 부분에는 빗살 형태의 백금 전극이 스크린 인쇄법으로 형성되었고 소자의 하단에는 납땀을 용이하게 하기 위해 은 전극이 스크린 인

[†]E-Mail : jshuh@knu.ac.kr

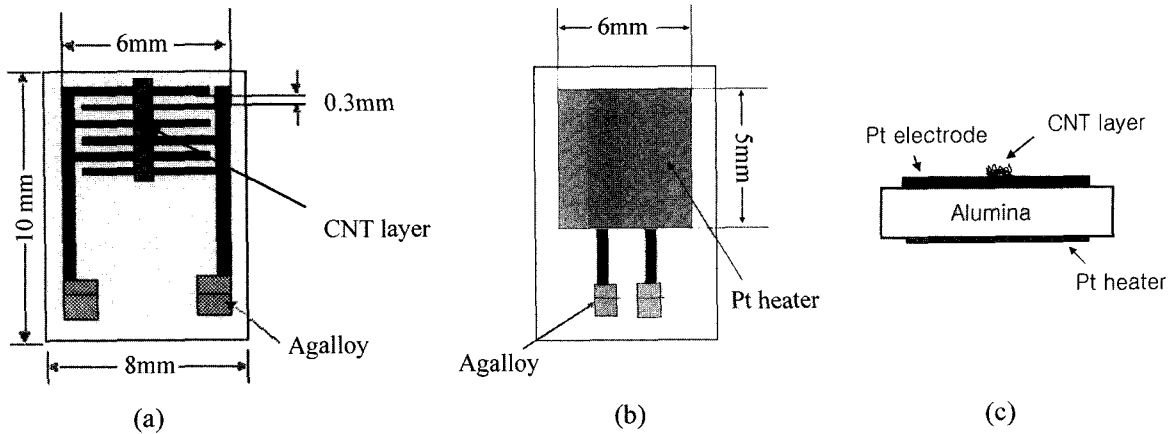


Fig. 1. Schematic diagram of the sensor. (a) The interdigitated electrode on the front side of the sensor. (b) Pt heater on the back side of the sensor. (c) The cross-section of the sensor.

쇄법으로 형성되었다. 빗살형 전극의 폭은 0.4 mm 이고 전극 간격은 0.3 mm였다. 또한 센서 뒷면에는 백금 히터를 형성시켜서 일정한 전압에 따라 센서를 원하는 온도로 올릴 수 있게 하였다. 히터는 6 mm×5 mm의 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 탄소나노튜브를(일진 나노텍) α-Terpinol (C₁₀H₁₇OH) 용액에 분산시킨 후 초음파처리를 2시간 동안 하여 용액내 튜브가 균일하게 분산되도록 하였다. 그 후 탄소나노튜브 용액을 이용해 소자위에 스크린 인쇄법으로 후막을 제조하고 용매와 불순물 및 수분을 제거하기 위해서 2시간 동안 300°C에서 산소 분위기 하에 열처리를 하였다.

2.2. 측정 장치

소자의 NH₃ 가스에 대한 전기적 가스 감응 특성을 조사하기 위해 배치형 가스 주입식 측정 장치를 사용하였고 1.6l의 챔버를 이용하였다. 감도는 Lab-view 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.

$$S (\%) = (R_G - R_0) / R_0 \times 100 \quad (1)$$

R₀는 가스 주입 전에 질소분위기 하의 소자의 저항이며 R_G는 가스 주입 후의 소자의 저항이다.

탄소나노튜브 센서는 수분에 많은 영향을 받을 수 있으므로 캐리어 가스인 질소에 흡습제를 부착하여 수분을 제거하였다. 그리고 총 유량은 500sccm으로 고정하였으

며 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 질소 분위기에서 센서를 안정화 시킨 후 상온에서 암모니아와의 반응 특성을 살폈고 회복시 열처리를 하여 반응 가스의 탈착을 용이하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 감지 모물질의 분석

Fig. 2는 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 때문이다. 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브는 아크방전법으로 제조되었기 때문에

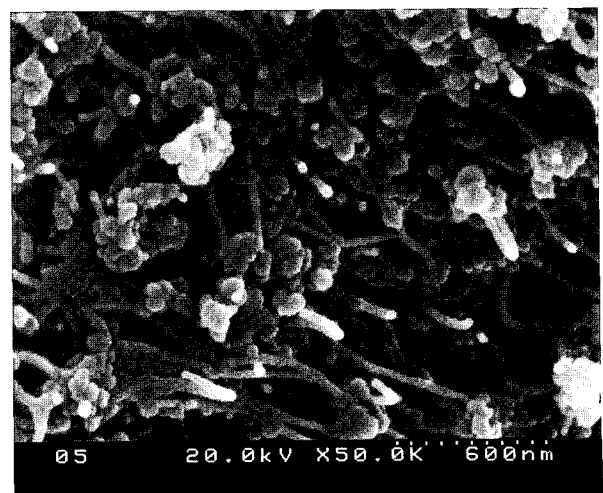


Fig. 2. SEM image of CNT layer(50 K).

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.¹²⁾ 각각 튜브의 결합 에너지 크기는 channel > groove > pore > surface 순이며 가스의 흡착 표면적 크기는 pore > surface > pore, groove 순이다. 하지만 아크방전법으로 제조된 탄소나노튜브는 특별한 처리를 하기 전에는 튜브의 양끝이 막혀져 있어 pore와 channel의 흡착 사이트 수는 상대적으로 적을 수밖에 없다.¹³⁾ 가스들이 이러한 흡착 사이트에 흡착시 튜브내의 변화된 전기적 성질을 측정하여 가스를 검지해 낼 수 있다.

3.2. 암모니아에 대한 감응 특성

암모니아 가스의 흡착은 두 가지 메커니즘이 있다. 하나는 약한 결합을 하고 있는 물리적 결합이다. 탄소나노튜브와 암모니아 가스가 물리적으로 결합을 하고 있는 경우에는 단순히 질소를 흘려주는 동역학 에너지만으로도 둘 사이의 결합이 깨질 수 있다. 또 하나의 결합은 강한 결합의 화학적 결합이다. 탄소나노튜브와 암모니아가 화학적 결합을 하고 있는 경우에는 단순히 질소를 흘리는 동역학적 에너지로는 암모니아와 튜브와의 결합을 쉽게 쫓아낼 수 없기 때문에 암모니아의 탈착을 위해서는 더 높은 에너지를 필요로 하게 된다.

탄소나노튜브내에 흡착된 가스의 온도에 따른 탈착률을 보기 위해 온도에 따른 센서의 감도를 Fig. 3에 나타내었다. 측정은 상온, 50°C, 100°C, 150°C에서 행해졌으며 각 온도에서 센서를 안정화시킨 후 암모니아를 흘려 감도를 측정하였다. 이때 암모니아 농도는 20 ppm이다. 상온에서 가장 감도가 좋았으며 50°C에서 감도가 급격히 감소하여 150°C 이상에서는 거의 감도가 나타나지 않았다. 이는 온도가 올라갈수록 암모니아의 탈착능이 증가하고 150°C 근처에서는 암모니아가 튜브에 흡착하는 것 보다 탈착하는 것이 많음을 알 수 있다. 따라서 암모니아와 반응시킨 센서를 회복시킬 때에는 150°C보다 더 높은 온도에서 5분간 열처리함에 따라 암모니아의 탈착이 완전히 일어나도록 측정하였다.

Fig. 4는 암모니아에 대한 탄소나노튜브의 가스 감응 특성을 보여준다. 측정은 상온에서 이루어졌으며 한 센서는 회복시 아무런 처리를 하지 않았고 다른 센서는 5분간 200°C에서 열처리 하였다. 회복시 열처리를 한 센서의 경우 회복시간이 수백 초 내로 이루어졌으나 상온에서 회복시킨 경우는 회복이 완전히 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 이것은 암모니아가 탄소나노튜브에 화학적으로 흡착되었기 때문이다.

Fig. 5에서는 열처리 5분간 가스의 탈착률을 상온회복

센서와 비교해 봄으로써 열처리 효과를 알아보았다. 상온에서와는 달리 열처리시의 탈착률이 빠른 시간에 급격히 증가한 채로 유지됨을 확인할 수 있었다.

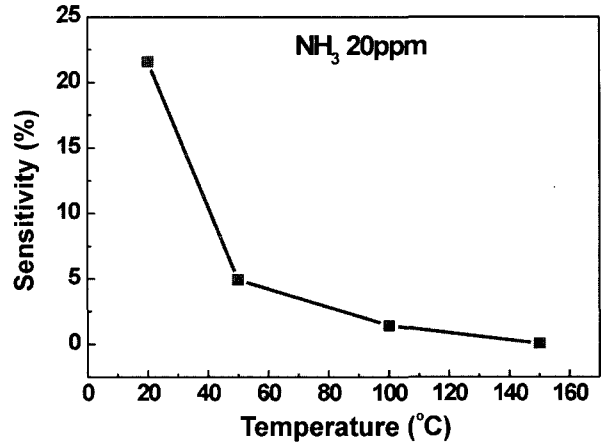


Fig. 3. Sensitivity of CNT sensor with different temperature for NH₃ 20 ppm.

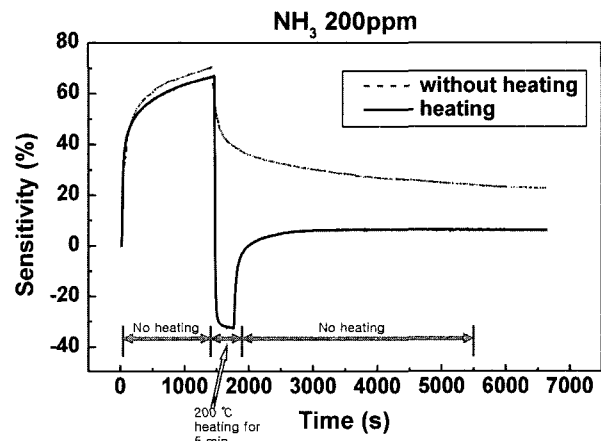


Fig. 4. Response and recovery curves of CNT sensor in NH₃.

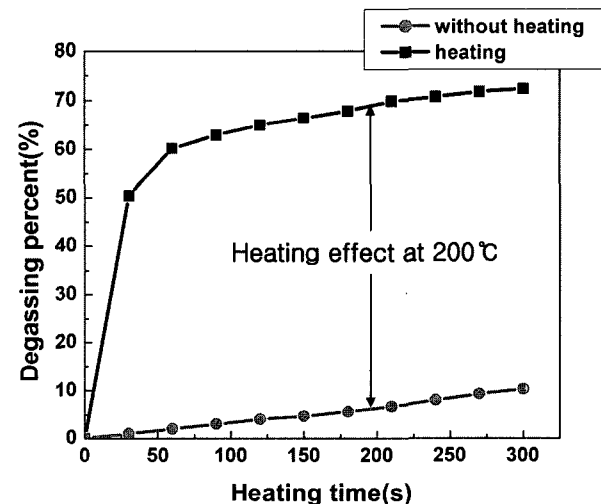


Fig. 5. Heating effect at 200°C during recovery time.

Fig. 6은 암모니아 농도를 변화시켜 연속적으로 측정 한 것이다. 농도는 10 ppm~50 ppm까지 측정하였고 상온 회복과 고온 회복 센서로 나누어 비교하였다. 농도가 높아질수록 감도는 직선적으로 증가하였고 측정함에 따라 센서의 저항은 조금씩 증가하여 기준선이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 상온 회복의 경우 두드러지게 나타나는데 이것은 암모니아와 튜브 사이의 화학적 결합이 완전히 끊어지지 않은 상태에서 측정을 하였기 때문에 회복 후에도 튜브에 흡착된 암모니아에 의해 저항이 증가한 것이다.

Fig. 7은 암모니아에 대한 탄소나노튜브 센서의 재현성을 보여주는 그래프이다. 기존의 탄소나노튜브 센서는 탈착능이 떨어지고 측정에 많은 시간이 걸리기 때문에 센서의 재현성이 매우 떨어졌다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 상온에서 회복한 센서의 경우에는 연속적인 측정시 완전한 가스 탈착이 이루어지지 않아 저항이 계속적으로 증가하고 기준선이 계속하여 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 측정이 계속됨에 따라 감도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 탈착이 불완전하여 기존의 흡착한 암모니아 때문에 튜브 내 암모니아의 흡착 사이트가 줄어들었

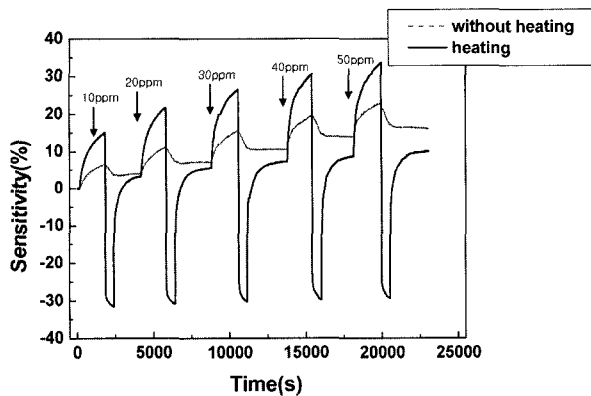


Fig. 6. Response curves of CNT sensor from 10 ppm to 50 ppm.

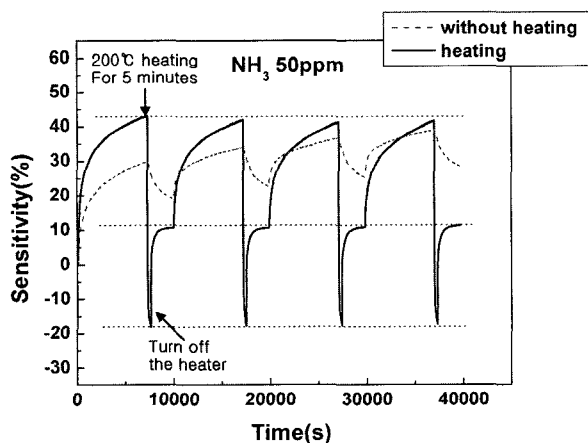


Fig. 7. Reproducibility of CNT sensor for NH₃ 50 ppm.

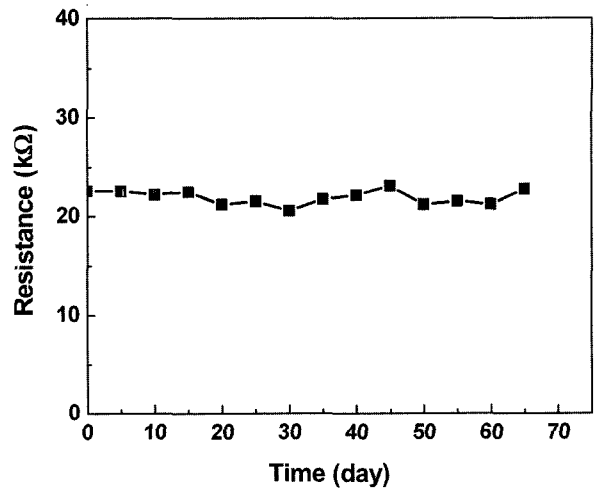


Fig. 8. Long term stability of CNT sensor.

기 때문이다. 이에 반해 회복시 5분간 열처리를 한 센서의 경우는 재현성이 아주 우수한 것을 알 수 있다. 열처리를 통해 동역학적인 질소의 흐름으로 끊을 수 없는 암모니아의 화학적 결합을 끊음에 따라서 암모니아의 탈착능이 높아졌다. 따라서 그 다음 반응에서 센서의 감도가 감소하지 않도록 하였으며 센서의 저항변화도 측정 때마다 일정하여 기준선이 일정한 것을 알 수 있다. 감도와 기준선이 일정할 뿐만 아니라 온도에 따른 센서의 저항 변화도 일정하였다.

탄소나노튜브는 물리적 및 화학적으로 매우 안정한 특성을 보인다. Fig. 8은 센서의 장기 안정도를 측정한 그래프이다. 65일 동안 5일 간격으로 센서의 초기 저항을 측정하였다. 주위 환경에 대한 탄소나노튜브는 안정하기 때문에 65일 동안 초기 저항값을 측정시 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 초기 저항의 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 암모니아에 대한 감응 특성을 평가하였다. 또한 회복시 열처리를 하여 상온 회복 센서와의 차이점을 비교하였다. 탄소나노튜브의 가스 감응 특성 및 열처리 효과는 다음과 같다.

1. 암모니아는 흡착시 전자를 탄소나노튜브에 주기 때문에 주 캐리어인 정공과 결합하여 전도도가 감소하게 된다. 따라서 암모니아는 양의 감도를 가진다.
2. 상온 회복의 경우보다 회복시 열처리를 하는 경우 가스의 탈착이 더 원활하게 일어난다. 이것은 단순한 동역학적인 에너지로는 탄소나노튜브와 가스와의 화학적 결

합을 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 환경오염 가스 센서로서 응용 가능성이 있음을 보여준다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56-58 (1991).
2. M. E. Webber, Degree of doctor standford university (2001).
3. J. Komg, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai, *Science*, **287**, 622-625 (2000).
4. O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K.G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, *Sensors and Actuators B*, **81**, 32-41 (2001).
5. J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J. P. Lu, *Nanotechnology*, **13**, 195-200 (2002).
6. Y. H. Wang, J. Lin and C. H. A. Huan, *Thin Solid Films*, **405**, 243-247 (2002).
7. C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny and S. Santucci, *Sensors and Actuators B*, **93**, 333-337 (2003).
8. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, *Science*, **287**, 1801-1804 (2000).
9. L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Ottaviano and S. Santucci, *Thin Solid Films*, **436**, 95-100 (2003).
10. L. Valentini, C. Cantalini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny and S. Santucci, *Materials Science and Engineering C*, **23**, 523-529 (2003).
11. H. Chang and J. D. Lee, *Applied Physics Letters*, **79**, 3863-3865 (2001).
12. A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba, *Chemical Physics Letters*, **336**, 205-211 (2001).
13. B. K. Pradhan, G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, H. Romero, P. C. Eklund, *Materials Research Society Proceeding*, **633**, A14.20.1-A14.20.6 (2001).