

탄소 나노튜브를 이용한 이산화질소 감지 센서의 특성

이 임 렬

단국대학교 신소재공학과

NO₂ Gas Sensing Characteristics of Carbon Nanotubes

R. Y. Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

초 록: 알루미늄 기판에 빗살 모양의 금 전극을 형성한 후 플라즈마 화학기상법으로 탄소 나노튜브를 성장하여 이산화질소 감지 특성을 조사하였다. 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 온도 증가에 따라 감소하는 반도체 특성을 보였으며, 또한 이산화질소의 농도가 증가하면 센서의 전기 저항은 감소하였다. 이산화질소의 흡착에 따라 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 초기 3분 이내에서는 급격히 감소하였으며 20~30분 후에는 일정한 값을 유지하였다. 탄소 나노튜브 센서의 감도는 공기속에서 산화 열처리하면 증가되었다. 450°C에서 30분간 산화 열처리한 탄소 나노튜브 센서는 작동온도 200°C에서 낮은 이산화질소 농도인 250 ppb 에서도 27%의 큰 감도를 보였다. 그러나 이산화질소 검출 후 재사용하기 위하여는 20분 이상의 회복 시간이 요구되고 있다.

Abstract: Carbon nanotubes (CNT) which were grown, on the alumina substrate with a pair of comb-type Au electrodes, by plasma enhanced chemical vapor deposition have been investigated for NO₂ gas sensor. The electrical resistance of CNT film decreased with temperature, indicating a semiconductor type of CNT, and also the resistance of CNT sensor decreased with increasing NO₂ concentration. Upon exposure to NO₂ gas, the electrical resistance of CNT film sensor rapidly decreased within 3 minutes, and then showed a constant value after 20~30 minutes. It is found that the sensitivity of CNT sensor has been improved by air oxidation. The CNT sensor oxidized at 450°C for 30 minutes showed higher sensitivity value than that without oxidation by 27%, even for a low 250 ppb NO₂ concentration at operating temperature of 200°C. But it needs a recovery time more than 20 minutes for reuse after detection of NO₂ gas.

Key words: carbon nanotube, sensor, nitrogen dioxide, sensitivity

1. 서 론

자동차나 발전소등에서 발생하는 질소산화물은 산성비를 초래하고 스모그를 유발하며 또한 오존층을 파괴시키는등 지구 환경에 나쁜 영향을 미치고 있다¹⁾. 또한 공기중에 이산화 질소 기체의 농도가 20 ppm 이상일 경우는 인체에 유해하며 저

농도에서도 천식을 유발하고 있어²⁾ 이산화질소 배출에 대한 엄격한 규제와 배기 가스중의 이산화 질소의 양을 정량적으로 감지할 수 있는 센서가 요구되고 있다. 현재 질소산화물 기체를 감지하기 위하여 WO₃, In₂O₃ 나 SnO₂등과 같은 산화물이 사용되고 있으나, 작동온도 범위가 200~500°C로 비교적 높은 단점이 있다³⁾. 최근에는 탄소 나노튜브

*Corresponding author
E-mail: rhimlee@dankook.ac.kr

가 그 특성상 기체가 흡착할 수 있는 표면적이 크고 또한 기체 흡착에 따른 전기적 성질이 변화하기 때문에 기체 센서로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 기존의 연구에 의하면 NH_3 , NO_2 및 O_2 분위기에 노출된 단일벽 탄소 나노튜브의 전기 전도도는 가스 흡착으로 변화한다고 알려져 있다^{4,5)}. 또한 근자에는 다중벽 탄소 나노튜브도 CO , CO_2 및 NH_3 기체를 감지하는데 활용할 것으로 기대되고 있다^{6,7)}. 한편 탄소 나노튜브의 기체 감지 특성은 작동 온도, 탄소 나노튜브의 성장 조건 및 성장 후의 후처리 조건에 따라 변화하고 있어^{8,9)} 탄소 나노튜브 가스센서의 활용과 특성 향상을 위하여는 이에 대한 추가의 연구가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 화학 기상법으로 탄소 나노튜브를 성장하고 열처리하여 이산화질소 기체농도 및 작동 온도 변화에 따른 탄소 나노튜브의 이산화질소에 대한 감지 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

이산화질소 센서의 전극은 알루미늄 기판(5 mm × 10 mm × 0.6 mm) 위에 Fig. 1과 같은 bite수가 5개인 0.14 mm 간격의 빗살모양 전극을 실크 스크린법으로 제조하였다. 전극 재료로 주전극은 금(Au), soldering pad 부분은 Ag-Pd 합금을 사용하였다. 이렇게 제조한 전극을 sputter 장비내에 장입한 후 D.C. magnetron sputter로 80Å 두께의 Ni 촉매

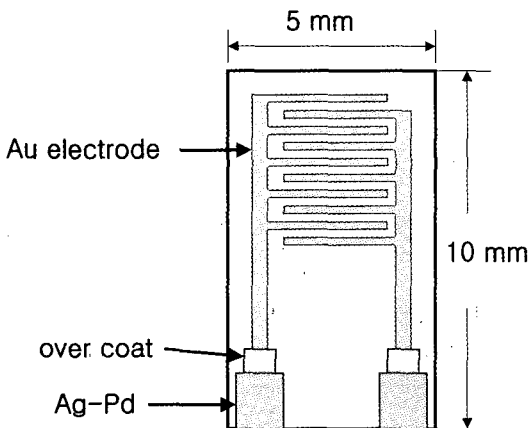


Fig. 1. Schematic view of gold electrodes on alumina substrate for CNT sensor.

금속을 전극 기판위에 증착하였다. 그 후 750°C에서 radio frequency(r.f) 플라즈마 화학기상 증착법(PECVD)으로 탄소 나노튜브를 성장하였다. 탄소 나노튜브 성장에 요하는 촉매금속의 미세화를 위하여 750°C에서 20분간 H_2 (60 cc/min) 플라즈마(50W)속에서 Ni 증착된 시편을 사전 처리하였다. 그 후 C_2H_2 (30 cc/min)와 H_2 (60 cc/min)의 혼합가스를 사용하여 20분간 동일온도에서 PECVD법으로 탄소 나노튜브를 성장하여 이산화질소 감지용 센서를 제조하였다. 성장된 탄소 나노튜브의 모양은 전자 방출 주사전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4700)을 사용하여 관찰하였다. 이산화질소의 농도는 공기와 희석된 이산화질소(50 ppm)를 유량조절기(mass flow controller, MFC)로 공기와 다시 혼합 희석하여 250ppb~16ppm의 농도로 조절하였다. 이렇게 희석된 이산화질소를 소형 chamber (33 cm ϕ × 19 cm, stainless steel)내에 유입하여 센서의 측정 분위기를 유지하였으며, 또한 chamber 내부에 설치한 전기가열식 heating plate (21 cm × 19 cm × 2 cm, 알루미늄)와 온도조절기를 이용하여 작동 온도를 25~300°C로 변화하였다. 탄소 나노튜브 센서의 감지 특성은 NO_2 농도 및 작동 온도 변화에 따른 센서의 전기저항을 Keithley 2001 multimeter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNT 센서 구조

Fig. 2는 기판 전극위에 PECVD법으로 성장한 탄소 나노튜브(CNT)의 모양이다. 탄소 나노튜브는 금 전극(Fig. 2(a)의 흰 부분) 위에는 형성되지 않고 금전극 사이(Fig. 2(a)의 검은 부분)에서만 성장하고 있다. 이는 sputter 증착하면 Ni 촉매금속은 시편 전체에 증착되지만, 탄소 나노튜브 성장시의 사전처리(750°C, 20분)하는 동안 Au 전극위에 증착된 Ni 박막은 Au와의 합금화가 진행되어 CNT가 성장할 수 있는 자리를 제공하지 못하기 때문에 금전극 위에서는 탄소 나노튜브가 관찰되지 않고 있다. 그러나 전극 사이에서는 1단계의 촉매금속 미세화와 2단계의 탄소 나노튜브 성장 과정으로 인하여 Fig. 2(a)의 검은부분의 확대 사진인 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 직경 20~100 nm 크기의 CNT가 무질서하게 형성되고 있다. Fig. 2

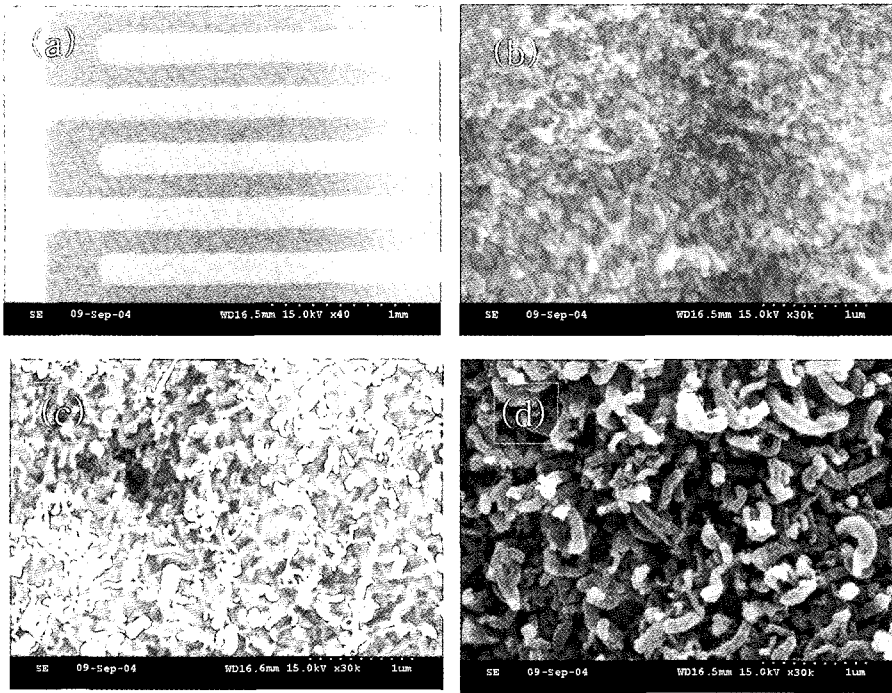


Fig. 2. SEM picture for CNT sensor at a low magnification (a). There was no CNT on electrodes (white part), while CNT were grown on interspace between the electrodes (dark part). The as-grown CNT on the interspace between electrodes at a high magnification (b). CNTs images with oxidation at 400°C (c) and 450°C (d) for 30 minutes in air after CNT growth.

(c)는 탄소 나노튜브를 성장한 후 400°C에서 30분간 공기속에서 열처리한 시편의 SEM 사진으로, 열처리하지 않은 시편(Fig. 2(b))에 비하여 열처리하면 CNT 성장시 발생된 흑연 미분이나 탄소 soot 등의 불순물이 산화 제거되어 비교적 깨끗한 상태이다. Fig. 2(d)는 450°C에서 30분간 공기속에서 열처리한 시편의 모양이다. 450°C에서 열처리한 시편은 열처리하지 않은 시편(Fig. 2(c))에 비하여 직경이 큰 (~100 nm) 탄소 나노튜브가 주로 관찰되고 있다. 이는 450°C에서 열처리할 시 결함을 많이 포함하고 있는 직경이 작은 탄소 나노튜브가 쉽게 산화되어 소멸되기 때문인 것으로 사료된다. 한편 산소나 이산화탄소 분위기에서 탄소 나노튜브를 열처리하면 탄소 나노튜브의 상단 끝이 open 된다고 알려지고 있다¹⁰⁾. 본 연구에서도 450°C에서 열처리한 시편에서는 탄소 나노튜브의 상단 cap이 일부 산화 소멸되기 때문에 open된 형태의 탄소 나노튜브의 모습이 일부 관찰되고 있다.

3.2 온도 의존성

대기중에서 온도에 따른 CNT 센서의 전기저항 변화를 Fig. 3에 표시 하였다. Fig. 3(a)는 열처리하지 않은 시편에 대한 것으로 CNT 센서의 초기 전기저항은 실온에서 94Ω이었으나 온도가 증가함에 따라 감소하여 250°C에서는 72Ω의 값을 보이고 있다. 탄소 나노튜브는 직경이나 chirality에 따라 금속이나 반도체 특성을 나타내는 것으로 알려지고 있다¹¹⁾. Fig. 3에서 보는 바와같이 CNT 센서의 전기저항은 온도에 따라 감소하고 있는 바 본 연구에서 제조한 탄소 나노튜브 센서는 반도체의 온도특성을 가짐을 알 수 있다. 이와같은 거동은 CNT 센서를 400°C에서 30분간 열처리 한 경우에도 유사하다. 그러나 400°C에서 열처리한 시편의 전기저항은 실온에서 720Ω으로 열처리 전의 값인 94Ω에 비하여 증가하고 있다. 열처리에 따라 전기저항이 증가하는 것은 CNT 성장시 발생된 전도성이 큰 흑연 미분이나 탄소 soot와 같은 물질들이

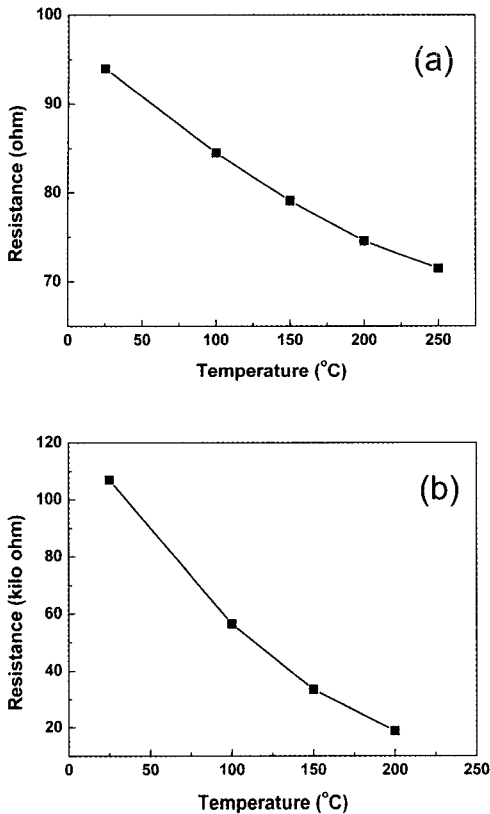


Fig. 3. Changes of resistance with temperature in dry air for the as-deposited CNTs film (a) and the air-oxidized CNTs film at 450°C (b).

소멸되기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 3(b)는 CNT 성장후 450°C에서 30분간 공기중에서 열처리한 CNT 센서의 전기저항 변화이다. 온도증가에 따라 전기저항이 감소하는 것은 동일하다. 그러나 450°C에서 열처리한 경우에는 열처리전이나 400°C에서 열처리한 시편에 비하여 CNT 센서의 전기저항은 크게 증가하고 있다. 한예로 450°C에서 열처리한 시편의 전기저항은 실온에서 107kΩ으로 열처리전의 94Ω이나 400°C에서 열처리한 시편 720Ω에 비하여 상당히 크다. 한편 450°C에서 열처리하면 Fig. 2(d)의 SEM 사진에서 언급한 바와같이 직경이 작은 CNT는 산화소멸되어 직경이 큰 CNT만 관찰되고 있다. 탄소 나노튜브 센서의 거시적 전기저항은 탄소 나노튜브의 밀도 즉 개별적인 탄소 나노튜브의 저항과 이들의 상호 접촉저항의 합으로 표시된다. 따라서 450°C에서 열처리하면 직경이 작은 탄소 나노튜브의 소멸로 탄소

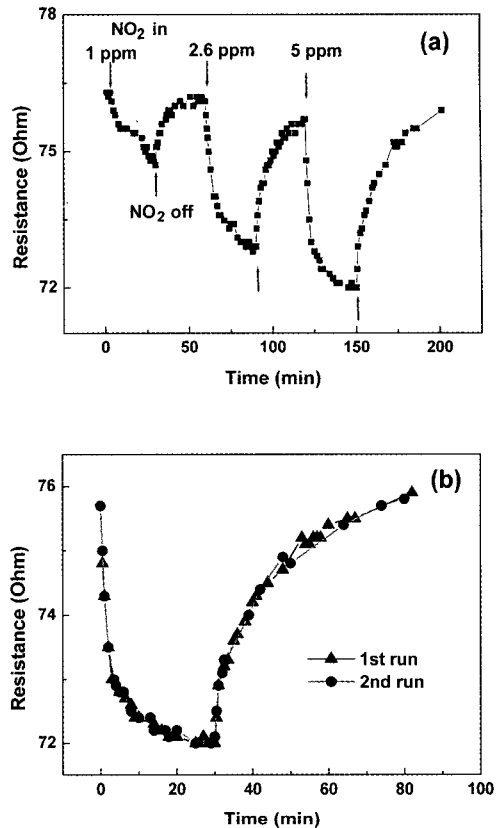


Fig. 4. Dynamic response for the as-deposited CNT sensor with various NO₂ concentration at 200°C operating temperature (a). The reproducibility of CNT sensor under 5 ppm NO₂ at 200°C (b).

나노튜브의 접촉저항이 상대적으로 크게 증가한 것으로 해석된다. 한편 탄소 나노튜브 센서의 실온 전기저항 94Ω~107kΩ은 SnO₂과 같은 금속산화물 센서의 전기저항¹²⁾ 1~50MΩ에 비하여 상당히 작으며, 더욱이 전극간 간격을 본 연구에서 사용한 0.14 mm 보다 작게하면 그 저항값을 더 낮출 수가 있을 것이다. 센서의 전기저항이 감소하면 구동에 요구되는 전압을 낮게할 수 있기 때문에 CNT 센서의 구동회로 설계가 금속 산화물 센서보다도 용이할 것으로 기대된다.

3.3 이산화질소 감지 특성

Fig. 4(a)는 CNT 성장 후 추가의 열처리를 하지 않은 CNT 센서를 작동온도 200°C에서 NO₂ 농도 변화에 따른 전기저항 변화이다. CNT 센서의 전기저항은 NO₂ 기체 주입에 따라 감소하고 있으며

또한 NO₂ 농도에 따라 저항값이 감소하고 있다. 이산화질소는 흡착력이 강한 산화성 가스로서 NO₂가 CNT에 흡착되면 탄소 나노튜브로부터 전자가 NO₂ 분자로 이동하게 된다. Fig. 3에서 이미 언급한 바와같이 본 연구에서 제조한 CNT는 반도체 특성을 하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 CNT에 흡착된 이산화질소는 CNT의 전자를 고갈시키게 되며 이는 p-type의 반도체인 CNT에 정공(hole)의 농도를 증가시켜¹³⁾ Fig. 4에서 보는 바와같이 이산화질소 주입에 따라 전기저항이 감소하고 있다. Fig. 4(b)는 5 ppm의 NO₂ 농도, 작동온도 200°C에서 2회 실험을 수행한 결과로서 보는 바와같이 CNT 센서의 재현성은 우수함을 알 수 있다. 이산화질소 주입 시간에 따라 CNT 센서의 전기저항은 초기 3분 이내에서는 급격히 감소하고 있으며 그 이후에는 변화가 둔화되어 20~30분 경과후에는 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 또한 이산화질소의 흐름을 차단하면 CNT에 흡착된 NO₂ 기체의 탈착(desorption)에 따라 CNT 센서의 전기저항은 증가하고 있다. 그러나 흡착시에 비하여 탈착에 따른 전기저항의 변화는 비교적 완만하여 가스 검출후에 일정한 시간의 회복시간이 요구됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 CNT 성장후 450°C에서 30분간 공기속에서 열처리한 시편의 이산화질소 농도(이산화질소 30분 주입 및 30분 차단)에 따른 전기저항을 작동온도 200°C에서 평가한 결과이다. 0.56~5.56

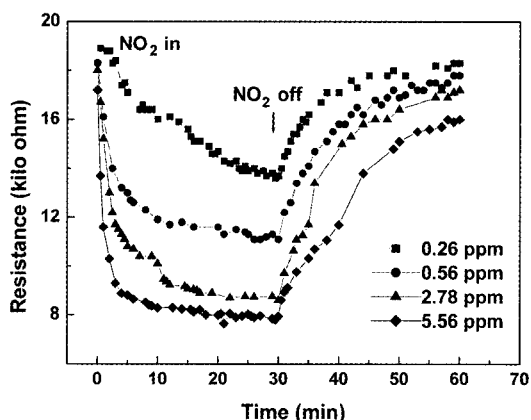


Fig. 5. The response for the oxidized CNT sensor at 450°C with NO₂ concentration tested at 200°C operating temperature.

ppm의 이산화질소 농도조건에서, 열처리한 CNT 센서의 전기저항은 이산화질소 유입 초기 3분 이내에서는 급격히 감소하고 있으며 그 이후에는 변화가 둔화되어 20~30분 경과후에는 거의 일정한 값을 유지하고 있는 것은 열처리 전의 시편과 동일하다. 그러나 Fig. 5에서 보는 바와 같이 열처리에 의하여 CNT 센서의 초기 전기저항값은 변화하였지만(Fig. 3참고), 이산화질소 흡착에 따라 감소되는 저항값(ΔR)은 열처리 전인 Fig. 4에 비하여 크다. 또한 이산화질소의 흐름을 중지하면 CNT 센서의 전기저항은 이산화질소의 탈착에 따라 서서히 증가하고 있으나, 이산화질소의 농도가 클수록 회복시간이 증가하고 있다.

센서의 감도(sensitivity) S는 다음과 같이 표현된다.

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_{air} 는 이산화질소 주입전의 저항값이고, R_{gas} 는 이산화질소를 주입한 후의 센서 저항값이다. Fig. 4나 Fig. 5에서 보는바와 같이 이산화질소 주입시간에 따라 센서의 전기저항은 초기 3분내에서는 급격히 변화한 후 30분경에는 일정한 값을 보이고 있는 바 본 연구에서는 30분 경과한 후의 저항값을 R_{gas} 로 선택하였다. CNT 성장 후 400°C 및 450°C에서 30분간 열처리한 CNT 센서의 이산화질소 농도에 따른 감도특성을 열처리하지 않은 시편과 함께 Fig. 6에 표시하였다. CNT 센서의 감지 특성은 Fig. 7과 같이 작동온도에 따라 증가하고 200°C에서 최적의 감도를 나타내고 있는 바, Fig. 6에 보인 모든 data는 작동온도 200°C에서 측정된 결과이다. CNT 센서의 감도는 이산화질소 농도에 따라 증가하고 있으며, 열처리함에 따라 CNT 센서의 감도 특성은 향상되고 있음을 보여주고 있다. 한 예로 2.5ppm의 NO₂ 농도조건에서 열처리하지 않은 시편의 감도는 4.3%이었으나 400°C에서 열처리한 시편의 감도는 11.6%로 증가하였으며, 450°C에서 열처리한 CNT 센서의 감도는 52%로 크게 증가하고 있다. 또한 열처리하지 않은 센서로는 1ppm 이하의 이산화질소 농도를 감지하기는 곤란하였으나, 450°C에서 30분간 열처리한 CNT 센서로는 0.25ppm(즉, 250ppb)의 NO₂ 농도에서도 27%의 큰 감도를 보이고 있는 바 이보다

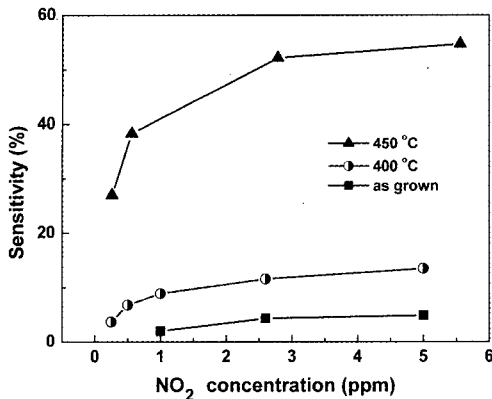


Fig. 6. Sensitivity of oxidized CNT sensors under 200°C operating temperature. The sensitivity for the as-grown CNT is included for comparison.

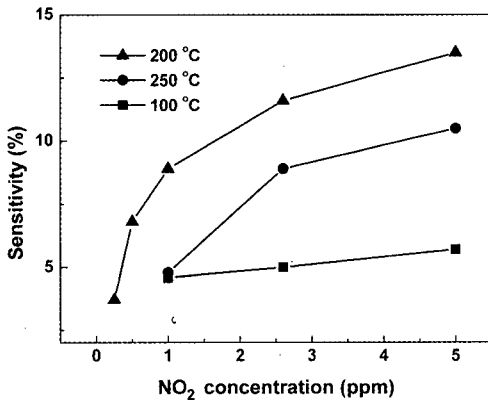


Fig. 7. The change of sensitivity with operating temperatures for oxidized CNT sensor at 400°C.

도 낮은 저농도의 이산화질소도 감지할 수 있을 것으로 사료된다.

CNT를 성장한 후 공기속에서 열처리하면 CNT 성장시 발생된 흑연 미립자나 탄소 soot 등의 불순물이 산화 소멸되기 때문에 탄소 나노튜브의 순도가 증가되고 이미 언급한 바와같이 초기 전기저항은 증가되었다. 따라서 400°C에서 열처리하면 CNT의 순도가 증가하기 때문에 센서의 감도가 열처리하지 않은 시편에 비하여 증가한 것으로 보인다. 한편 450°C에서 열처리한 경우에도 순도의 향상이나 탄소 나노튜브에 존재하는 결함이 감소되어 결정성이 향상될 것으로 예상된다. 더욱이 450°C에서 열처리하면 Fig. 2(d)의 SEM 사진에서 보

는바와 같이 탄소 나노튜브의 직경은 400°C에서 열처리한 시편에 비하여 크다. 또한 450°C에서 열처리한 경우에는 탄소 나노튜브 상단이 열린(open) 탄소 나노튜브가 일부 관찰되고 있다. 최근 수행된 한 연구 결과에 의하면 열처리한 단일벽 탄소 나노튜브의 N₂ 나 O₂ 기체에 대한 흡착량은 열처리하지 않은 시편에 비하여 크다. 이는 열처리에 의하여 탄소 나노튜브 상단이 열린(open end) 구조로 되어있어 외벽 및 내벽에도 기체가 흡착되기 때문이며, 더욱이 내벽에서의 기체 흡착 정도는 외벽에 비하여 크다고 보고하고 있다⁹⁾. 따라서 450°C에서 열처리한 시편에서는 탄소 나노튜브의 순도 및 결정성의 개선과 더불어 탄소 나노튜브의 외벽 및 내벽에도 NO₂ 기체가 흡착 가능하게 되어 Fig. 6에서 보는 바와 같이 센서의 감도가 증가된 것으로 해석된다.

4. 결 론

빗살모양의 전극 구조에 탄소 나노튜브를 성장하고 열처리한 CNT 센서의 이산화질소에 대한 감응 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄소 나노튜브 센서는 온도 증가에 따라 전기저항이 감소하는 반도체의 특성거동을 보였다. 400°C 및 450°C에서 30분간 공기속에서 열처리하면 탄소 soot 등의 불순물이 산화 소멸되거나 탄소 나노튜브의 직경이 증가되어 CNT 센서의 초기 전기저항은 열처리 전에 비하여 증가하였다.

(2) 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 이산화질소 흡착에 따라 감소하였으며 센서의 재현성은 우수하였다. 또한 CNT 성장 후 400°C 및 450°C에서 산화 열처리하면 센서의 감도는 증가되었다.

(3) 작동온도 200°C에서 산화 열처리한(450°C, 30분) CNT 센서의 감도는 이산화질소 농도 2.5 ppm 에서는 52% 이었으며, 250ppb의 낮은 농도에서도 27%의 큰 감도 특성을 보였다. 그러나 가스 검출 후 재사용하기 위하여는 20~30분 이상의 회복 시간이 요구되는 단점이 있다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 단국대학교 대학 연구비의

지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. H. Wang, T. C. Chou and C. C. Liu, "Nanocrystalline Tungsten Oxide NO₂ Sensor" *Sens. and Actuat.*, B 94, 343 (2003).
2. S. A. Khairtonov, B. J. O'Connor, D. J. Evans and P. J. Barnes, "Allergen-induced Late Asthmatic Reactions are Associated with Elevation of Exhaled Nitric Oxide", *Am. J. Resp. Crit. Care. Med.*, 151, 1894 (1995).
3. N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental Gas Sensing", *Sens. and Actuat.*, B 20, 95 (1994).
4. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes", *Science* 287, 1801 (2001).
5. A. Flujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba, "Gas Adsorption in the Inside and Outside of Single Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 336, 205 (2001).
6. O. K. Varghese, P. D. Kichamber, D. Cong, K. G. Ong and E. A. Grines, "Gas Sensing Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotubes", *Sens. and Actuat.*, B 81, 32 (2001).
7. K. G. Ong, K. Zeng and C. A. Grimes, "A Wireless Passive Carbon Nanotube-based Gas Sensor", *IEEE Sensor J.*, 2(2), 82 (2002).
8. 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*, 436, 95 (2003).
9. L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, S. Santucci and J. M. Kenny, "Interaction of Methane with Carbon Nanotube Thin Films: Role of Defects and Oxygen Adsorption", *Mat. Sci. and Engr.*, C 24, 527 (2004).
10. P. M. Ajayan, "Structure and Morphology of Carbon Nanotubes", in *Carbon Nanotubes: Preparation and Properties*, T. W. Ebbesen Ed, pp. 111-138, CRC Press, New York (1997).
11. P. M. Ajayan and O. Z. Zhou, "Application of Carbon Nanotubes", in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and ph Avouris Eds, pp. 391-425, Springer, Berlin (2000).
12. T. K. H. Starke, G. S. V. Coles and H. Ferkel, "High Sensitivity NO₂ Sensors for Environmental Monitoring Produced Using Laser Ablated Nanocrystalline Metal Oxides", *Sens. and Actuat.*, B85, 239 (2002).
13. C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny, and S. Santucci, "Sensitivity Analysis to NH₃, Ethanol and Humidity of Carbon Nanotubes Thin Film Prepared by PECVD", *Sens. and Actuat.*, B95, 195 (2003).