

실란 바인더에 의한 탄소나노튜브 박막의 감습 특성 변화

김성진^{1,a}

¹ 경남대학교 전자공학과

The Variation of Response on Humidity in CNT Thin Film by Silane Binders

Seongjeen Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Kyungnam University, Changwon 631-701, Korea

(Received August 5, 2010; Revised September 10, 2010; Accepted September 16, 2010)

Abstract: Recently the solution-based thin film technology has often been treated in the field of device fabrication owing to easy process and convenience for the development of various semiconductor devices and sensors. We deposited on glass substrate single-walled carbon nanotubes (SWNTs)/silane hybrid thin films by multiple spray-coating which is one of solution-based processes, and examined their electrical response for humidity. Generally silane binders which are often mixed in carbon nanotube (CNT) solution to adhere CNTs to substrate well form easily each own functionalized group on the surface of CNTs after they are hardened by way of the hydrolysis reaction. In this work, we investigated how silane binders (TEOS (tetraethoxy silane), MTMS (methyltrimethoxysilane) and VTMS (vinyltrimethoxysilane)) in CNT thin films make effect to their electrical response on humidity. As the result, we found that the resistance in the samples using TEOS was changed dramatically while it was almost invariant in the samples using MTMS and VTMS for increasing humidity.

Keywords: Carbon nanotubes, Humidity, Sensors, Spray coating, Silane binders, Gas selectivity

1. 서 론

나노기술의 발전으로 소형화된 센서들의 발달이 우리의 생활 속의 공업 자동화와 생물 의학 분야에 고루 적용되는 것이 빠르게 나타나고 있다. 소형화된 센서는 설치가 용이하고 저전력 소모 및 경제성 면에서 장점이 기대되고 있어 지속적인 연구가 이루어지고 있으며, 탄소나노튜브가 대표적인 소재로 관심을 모으고 있다. 탄소나노튜브 (CNT)는 단위 체적당 유효 표면적이 크고 화학적으로 안정되어 가스센서로 적용하는데 아주 우수한 재료이다 [1-3]. 따라서 탄소나노튜브를 이용하여 만든 가스센서들은 기존의 센서

재료 (반도체 산화물)보다 감도가 좋고, 상온에서도 작동이 가능한 우수한 가능성을 보여주고 있다.

한편 최근에 단순 용도 혹은 1회용의 저가 전자 소자 및 회로 제작을 위해 기존의 실리콘 웨이퍼 상에서 진행되는 기상 공정과 달리 액상공정을 이용하여 제작하는 예가 자주 소개되고 있다 [4,5]. 액상 공정은 고가의 장비나 청정실이 없이 저가의 소자를 제작하거나 다양한 형태의 소자를 제작할 때 유리하다. 탄소나노튜브 소자의 경우에도 초기에는 기상 공정을 통해 합성된 한 가닥 혹은 여러 가닥의 단일벽 탄소나노튜브 (SWNT) 혹은 다중 탄소나노튜브 (MWNT)를 조심스럽게 전극에 연결하거나 혹은 화학 증착법으로 2차원 평면상에 수직하게 합성된 탄소나노튜브를 직접 이용하여 제작되었으나, 제작 공정이 복잡하

a. Corresponding Author; sjk1216@kyungnam.ac.kr

고 정교한 기술이 요구되는 난점이 지적되어 왔다 [6-8]. 특히 최근에 우수한 탄소나노튜브의 분산 처리 기술의 발전과 정밀한 액상공정 장비의 개발로 인해 액상 공정에 대한 신뢰성이 향상되고 있어, 고비용의 가스 공정 대신에 저렴한 액상 공정을 이용한 센서의 제작에 관심이 높아지고 있다. 잘 분산된 탄소나노튜브 용액을 가지고 스크린 프린팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 프린팅, 임프린팅 (imprinting)과 같은 간단한 공정을 이용하여 다양한 박막을 제작할 수 있게 됨으로써, 탄소나노튜브를 이용한 다양한 센서의 제작이 더욱 용이해졌다 [9-12].

본 연구의 주요 내용은 분산된 탄소나노튜브를 3가지의 다른 실란계 바인더와 혼합하여 합성된 용액을 가지고 다중 스프레이 방식으로 탄소나노튜브 박막을 형성하여 시료를 만든 후에 습도에 대한 응답특성을 비교하였다. 본 실험에서는 테트라 에톡시 실란 (Tetraethoxy silane, TEOS, 화학식: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), 메틸 트리메톡시 실란 (Methyltrimethoxysilane, MTMS, 화학식: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)와 비닐 트리메톡시 실란 (Vinyltrimethoxysilane, VTMS, 화학식: $\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)의 3가지 실란계 바인더를 가지고 비교하였다.

끝으로 본 연구는 향후 수요가 급증할 것으로 기대되는 저가의 액상공정에 의한 탄소나노튜브 가스 센서의 활용 확대에 기여할 것으로 기대한다.

2. 실험 방법

2.1 시료의 제작과정

탄소나노튜브 박막으로 된 시료의 제작은 분산된 탄소나노튜브에 바인더를 혼합한 용액 합성과 스프레이 코팅법에 의한 유리 기판에 박막 형성 및 알루미늄 증착을 통해 금속전극을 형성하는 과정으로 구성되었다.

먼저 탄소나노튜브 박막을 제조하기 위해 HiPco 방법으로 만들어진 단일벽 탄소나노튜브 (CNI사 제품, 35% 금속축매)를 사용하였다. 일반적으로 탄소나노튜브의 다발은 소수성을 가지고 있으며, 비결정질의 탄소, 풀러렌 (fullerenes), 탄소나노튜브를 합성하기 위해 필요한 축매 금속등의 불순물을 포함하고 있어, 산처리 (acid treatment)와 초음파 분해 (sonication) 등을 통해 정제 및 분산과정을 거치게 된다. 우리는 100 mg 단일벽 탄소나노튜브 다발을 사용하였으며, 정제 및 분산하기 위해 50 ml의 30 vol% 질산 용액에 담아 3시간 동안 초음파 (70 W) 처리한 후에 탄

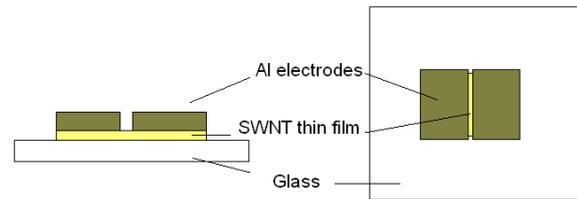


Fig. 1. Diagram of the sample fabricated on glass substrate.

소나노튜브에 스며든 질산을 제거하기 위해 증류수로 반복해서 세척한 후에 종이 필터로 걸러내었다. 이와 같이 산처리된 탄소나노튜브는 도포과정에서 기판에 잘 부착하도록 바인더와 혼합되어야 하는데, 이 과정에서 테트라 에톡시 실란 (TEOS), 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)와 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)의 3종류의 각각의 실란 바인더 졸 용액을 70 w%인 탄소나노튜브 용액과 혼합하여 최종 탄소나노튜브 혼합 용액을 완성하였다. 그 후 유리기판 위에 노즐의 직경이 1.2 mm인 스프레이 코터 (Fujimori Co., NVD200 model)를 이용하여 탄소나노튜브 혼합 용액을 코팅하였으며, 제작 되어진 각각의 박막은 경화시키기 위해서 150°C에서 3시간 동안 가열시켰다. 그리고 센서의 전극으로 알루미늄전극을 탄소나노튜브 박막위에 새도우 마스크를 덮고 증착시켰다. 이때 알루미늄 전극의 길이는 6 mm, 전극간의 간격은 1 mm로 설계하였다.

2.2 측정

본 실험에서는 먼저 탄소나노튜브 박막의 표면 형상, 분산의 균일성 및 기판 상에 점착성 등을 평가하기 위해 SEM (scanning electron microscope) 분석을 하였다. 또한 박막의 전기적 특성을 평가하기 위해서 프로브 스테이션과 반도체 소자 분석기가 사용되었으며, 박막의 친수성을 평가하기 위해 물방울 접촉각 측정 장비 (water contact angle gauge)와 감습 특성을 평가하기 위해 항온습습조가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 다중 스프레이 법으로 3가지 종류의 탄소나노튜브 박막을 제작한 후에, 탄소나노튜브의 고유 특성 이외에 탄소나노튜브가 기판에 잘 부착하도록 점착성을 높이기 위해 혼합된 실란계 바인더

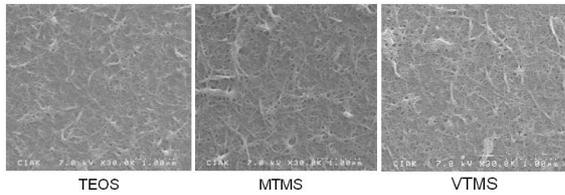


Fig. 2. SEM images of CNT thin films deposited by multiple spray-coating on cover-glass substrate using TEOS, MTMS and VTMS as binder.

가 습도에 대해 어떠한 효과를 일으키는 가를 고찰하였다.

3.1 실란계 바인더를 혼합하여 형성한 탄소나노튜브 박막의 SEM 분석

액상공정인 다중 스프레이 법으로 탄소나노튜브 박막을 제작하였기에, 탄소나노튜브의 분산도와 기관과의 점착성이 중요한 문제가 된다. 탄소나노튜브는 보통 반데르발스력 (Van der Waals' force)에 의해서로 응집된 형태로 덩어리져 있으며 소수성 성질을 가지고 있어, 여러 가지 다른 용도로 사용하기 위해서는 먼저 분산 처리가 이루어져야 한다. 일반적으로 탄소나노튜브는 서로간의 결합을 완화하도록 산처리 (acid treatment)와 초음파 분해 (sonication)를 통해 분산시켜 디클로로 벤젠과 에탄올처럼 유기 용매에 혼합시킨다. 본 실험에서는 질산에 의해 분산된 탄소나노튜브를 에탄올 용매속에 혼합하여 제조하였다. 그리고 나서 분산된 탄소나노튜브는 기관과의 점착성을 높이기 위해 실란계 바인더인 테트라 에톡시 실란 (TEOS), 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)와 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)의 3가지 각기 다른 실란계 바인더를 탄소나노튜브 용액에 혼합하여 멀티 스프레이 코팅법으로 박막을 형성하였다. 그림 2는 유리 기관위에 도포된 각 시료에 대한 전자현미경 (SEM) 사진을 보여주고 있다. 탄소나노튜브는 유리 기관위에 불규칙하게 배열된 상태로 잘 부착되어 있었고, 대부분의 탄소나노튜브가 공기 중에 노출되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 전기적 특성

탄소나노튜브 자체는 전도성이 우수하지만, 기관에 도포하기 위해서는 점착성을 높이기 위해 절연체인

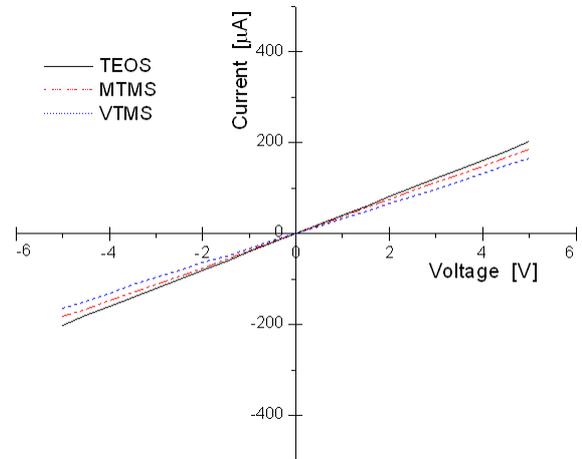


Fig. 3. I-V curves observed from the samples fabricated using the three types of silane binders.

바인더가 혼합된 탄소나노튜브 용액을 이용하기 때문에, 실제로 저항값이 높게 나타난다. 따라서 탄소나노튜브 박막의 전기 저항은 순수 탄소나노튜브의 고유 전기적 특성만으로 결정되는 것이 아니므로, 상온에서 3가지 시료에 대해 전류-전압 특성 곡선을 측정하였다. 각 시료는 유리기관 위에 노즐의 직경 1.2 mm인 스프레이 코터 장비로 탄소나노튜브 혼합 용액을 도포하여 제작하였다. 이때 코팅 횟수는 500회로 조절하였으며, 제작된 박막을 경화시키기 위해서 150°C에서 3시간 동안 가열하였다. 그림 3은 반도체 소자 분석기를 이용하여 -5 V부터 5 V까지 인가하였을 때 전류-전압 특성곡선을 나타낸 결과이다. 인가 전압 범위에서 전류-전압특성 곡선은 선형성을 나타냈으며, 3종류의 시료에서 측정된 전기 저항은 거의 비슷하게 약 20~28 KΩ사이 값을 보였다.

3.3 상대습도에 대한 저항 변화

소자를 대기 중에 자연스럽게 노출시켰을 때, 습기는 소자의 전기적 특성 변화 혹은 소자의 전기적 수명을 단축시키는 원인이 된다. 본 연구에서는 시료의 감습 특성을 조사하였다. 그림 4는 상대습도의 변화에 따른 3 가지 시료에 대한 저항 변화율을 측정된 결과이다. 측정 조건은 상온에서 상대습도를 35에서 85%로 변화시켰을 때 시료의 저항 변화를 관측한 것으로, 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료의 경우에 상대습도가 35%일 때 전기 저항 (R)은 21.0 kΩ였지만, 상대습도가 85%로 증가했을 때 전기 저항은 28.8 kΩ

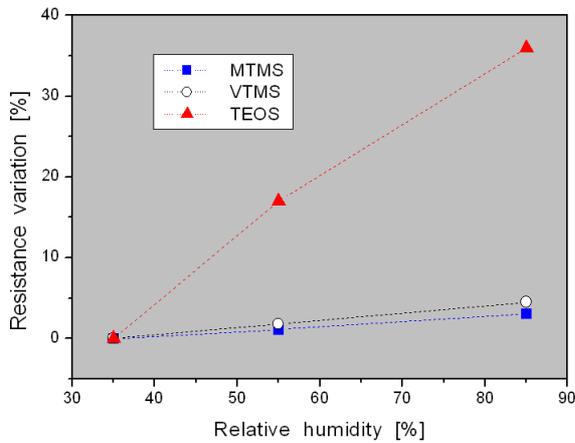


Fig. 4. The resistance variation in the three types of the samples using TEOS, MTMS and VTMS as a function of the relative humidity.

으로 증가하였다. 즉, 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료의 경우에, $\Delta R/R_0$ (여기에서 R_0 는 25°C에서 상대 습도가 35%일 때의 전기 저항의 값, ΔR 는 전기 저항의 변화값을 의미함)는 약 40%의 변화가 관측되었다. 그러나 다른 시료에서는 거의 변화가 없었다.

한편 순수한 탄소나노튜브의 전기 전도도는 흡착된 가스의 전기음성도 (electro-negativity)의 크기에 따라 증가 또는 감소할 수 있는 것으로 알려져 왔다 [13,14]. 만약 NH_3 와 같이 전기음성도가 낮은 가스가 탄소나노튜브에 흡착된다면 전기 전도도는 감소하게 된다. 그 이유는 탄소나노튜브가 전기적으로 p형 반도체처럼 행동하기 때문에 전기음성도가 상대적으로 낮은 가스들이 흡착하게 되면 탄소나노튜브 내에 정공 수를 감소시키기 때문에 전기전도도가 감소하는 것으로 알려져 왔다. 반면에 NO_2 와 O_2 처럼 전기음성도가 높은 가스가 탄소나노튜브에 흡착된다면 정공으로 동작이 될 수 있어 전기전도도가 증가하게 된다. 그러나 본 실험에서는 탄소나노튜브의 표면이 바인더로 덮여있을 뿐만 아니라, 탄소나노튜브는 소수성을 갖고 있기 때문에, 물 분자가 탄소나노튜브의 표면에 쉽게 흡착하기 어려워서 탄소나노튜브에 물분자의 흡착에 의한 직접적인 변화를 기대할 수가 없다. 따라서 습도변화에 따른 영향은 탄소나노튜브의 고유 전기적 특성보다는 바인더의 특성에 더 큰 영향을 받을 것으로 추측된다.

결과적으로 박막의 감습 특성은 탄소나노튜브를 덮고 있는 바인더의 성질에 의해 결정될 것이며, 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란

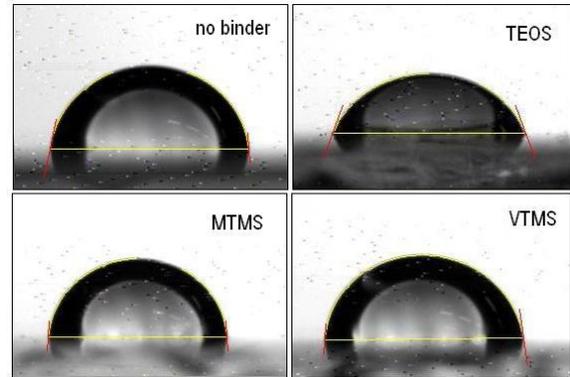


Fig. 5. The images of the water contact angle (CA) measured from the samples using no binder, TEOS, MTMS and VTMS.

(VTMS)을 혼합하여 제작한 박막들은 소수성을 보여 습도변화에 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

3.4 물방울 접촉각 측정 (water contact angle measurement) 실험

본 실험에서는 박막의 성질이 친수성의 정도에 따라 습도의 응답특성에 큰 영향을 줄 것으로 보기 때문에, 물방울 접촉각 (water contact angle) 측정 장비 (Kruss Co., Easydrop model)를 이용하여 박막의 친수성 정도를 평가하였다 [15,16]. 그림 5는 바인더가 혼합되지 않은 탄소나노튜브 용액으로 제작한 박막 시료를 비롯하여 4가지 시료에 대한 물방울 접촉각을 측정된 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 테트라 에톡시 실란 (TEOS)의 시료에서 접촉각이 가장 작은 것으로 나타났다. 박막에 대한 물방울 접촉각이 작을수록 물분자가 박막에 스며드는 사실을 나타내는 것으로 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료가 친수성임을 입증하는 것으로, 습도에 가장 민감하게 반응한 사실과도 일치한다. 표 1은 물방울 접촉각을 수치로 나타낸 것으로 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료는 70°의 값을 보인 반면에, 바인더를 혼합하지 않은 시료와 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)시료의 경우에는 대체로 85°의 값을 보여 시료가 소수성임을 알 수 있었다.

이와 같이 3종류의 실란계 바인더를 혼합한 시료로부터 나타난 감습 특성의 차이는 탄소나노튜브 박막의 표면에 형성된 각기 다른 화학적 반응기에서 비롯

Table 1. The water CA values for the four types of samples.

Silane binder	Average contact angle [degree]
No binder	84.2
TEOS	70.31
MTMS	85.4
VTMS	84.8

된다고 추정할 수 있다. 일반적으로 탄소나노튜브 용액 속의 유기 화합물인 바인더는 경화 과정을 통해, 탄소나노튜브 표면은 바인더에 의해 기능화된 기(group)가 형성된다. 즉 탄소나노튜브의 표면을 덮고 있는 테트라 에톡시 실란 (TEOS), 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)의 바인더는 가스분해되어 표면에 각각 수산화기 (-OH), 메틸기 (-CH₃)와 비닐기 (-CH=CH₂)의 기능화된 기가 형성된다. 이와 같이 표면에 각기 다르게 형성된 반응기들로 인해 주변 가스분자에 대해 차별적으로 응답하게 됨으로써 가스 선택성을 나타낼 수 있다. 본 실험에서는 탄소나노튜브의 소수성인 성질과 소수성을 가진 메틸기, 비닐기가 표면에 형성된 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS) 시료에서는 물분자의 흡착이 잘 일어나지 않게 되므로 습기에 무반응인 반면에, 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료의 표면에 형성된 수산화기는 친수성이므로 습기에 민감하게 반응하게 된다.

결과적으로 탄소나노튜브의 다양한 표면 기능화를 통해 가스 분자에 대한 선택적 응답 특성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 실란 바인더를 혼합한 단일벽 탄소나노튜브 (SWNTs) 용액을 이용하여 액상공정인 다중 스프레이 법으로 박막을 코팅한 후에 2단자 소자로 제작된 시료를 가지고 습도에 대한 감지 특성을 조사하였다. 보통 바인더로 사용되는 실란은 다양한 종류가 있으며, 본 논문에서는 테트라 에톡시 실란 (TEOS), 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)의 3가지 실란계 바인더를 가지고 비교 평가하였다. 각기 다른 바인더에 의해 탄소나노튜브의 표면은 다른 반응기가 형성되기 때문

에, 임의의 가스분자에 따라 반응이 선택적으로 나타나게 된다. 본 실험 결과에서는, 테트라 에톡시 실란 (TEOS) 시료에서 습도에 대한 반응도가 가장 높은 것으로 나타난 반면에, 메틸 트리메톡시 실란 (MTMS)과 비닐 트리메톡시 실란 (VTMS)의 시료에서는 거의 무반응을 보였다. 이와 같이 차별적 반응 원인은 물방울 접촉각 실험을 통해 확인한 바와 같이 바인더에 의해 형성된 표면기능화가 친수성 혹은 소수성에 의해 영향을 받는다는 사실과 연관이 있음을 알 수 있었다.

결과적으로 실란 바인더에 의해 탄소나노튜브 박막의 가스 선택성에 영향을 줄 수 있다는 사실을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 기본연구 (2009-0075678) 지원에 의해 수행된 것임. 또한 실험 수행을 위해 도움을 준 한국전기연구원 혁신소재연구센터의 이견웅 박사와 한중탁 박사에게 감사드립니다.

REFERENCE

- [1] Y. H. Lee, *Sae Mulli* **51**, 84 (2005).
- [2] N. Sinha, J. Ma, and J. Yeow, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 573 (2006).
- [3] M. Jiang and Y. Lin, *Carbon nanotube-based sensors in Encyclopedia of Sensors, Vol. 2 (American Scientific Publishers, 2006)* p. 25.
- [4] G. Gho, J. Noh, M. Jung, and J. Kim, *Bulletin of KIEEME* **22**, 18 (2009).
- [5] Y. Zhou, L. Hu, and G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123109 (2006).
- [6] H. Soh, C. Quate, A. Morpurgo, C. Marcus, J. Kong, and H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 627 (1999).
- [7] K. S. Ahn, J. H. Kim, K. N. Lee, C. O. Kim, and J. P. Hong, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, 158 (2004).
- [8] Y. M. Wong, W. P. Kang, J. Davison, A. Wisitsora, and K. L. Soh, *Sens. Actuators B* **93**, 327 (2003).
- [9] J. Wang and M. Musameh, *Analyst* **129**, 1 (2004).
- [10] K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talpatra, S. Kar, R. Vajtai, and P. Ajayan, *Small* **2**, 1021 (2006).

- [11] S. Hur, D. Khang, C. Kocabas, and J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5730 (2004).
- [12] M. Penza, F. Antolini, and M. Antisari, *Sens. Actuators B* **100**, 47 (2004).
- [13] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science* **287**, 622 (2000).
- [14] P. Qi, O. Vermesh, M. Greco, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. Cho, *Nano Lett.* **3**, 347 (2003).
- [15] J. T. Han, S. Y. Kim, J. S. Woo, and G. W. Lee, *Adv. Mat.* **20**, 1 (2008).
- [16] S. J. Kim, *IEEE Sensors Journal* **10**, 173 (2010).