

다중벽 카본 나노튜브를 이용한 FET식 NOx 가스 센싱 시스템 제작

김현수¹, 장경욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

The Fabrication of FET-Type NOx Gas Sensing System Using the MWCNT

Hyun-Soo Kim¹ and Kyung-Uk Jang^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received February 27, 2013; Revised March 3, 2013; Accepted March 5, 2013)

Abstract: Carbon nanotubes(CNT) have excellent electrical, chemical stability and mechanical properties. These can be used in a variety of fields. MWCNT are extremely sensitive for minute changes in the ambient gas, namely, their sensing properties varies greatly with the absorption of gas such as NOx and H₂. We investigate the electrical properties of CNTs and make a NOx gas sensor based on Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) materials. We obtained the NOx gas sensor of MWCNT based on P-type Si wafer that has the resistivity of 1.667×10^{-1} [$\Omega \cdot \text{cm}$]. We knew that the sensitivity of sensor decreased with increasing of NOx gas concentration. And the sensitivity of sensor shows the largest value at 20°C. The sensitivity of sensor decrease with increasing the temperature. Also absorption energy of NOx gas molecule on the MWCNT surface decreases with increasing concentration of NOx gas.

Keywords: MWCNT (multi-walled carbon nano tube), NOx, Gas sensor, P-Type Si MWCNT Gas sensor, FET

1. 서 론

오늘날 NOx, CO 및 HC 등은 자동차 공해 물질로 알려져 있으며, 이에 대한 가스센서가 요구되고

있다.

현재 기존의 가스센서로는 열선형 반도체식 가스센서, 전기화학식 가스센서 등이 있지만 이러한 센서들은 높은 동작온도, 소형화의 한계성, 높은 제작비 등의 문제점이 있다. 하지만 CNT를 이용한 가스센서는 기존의 센서와는 달리 높은 가스흡착성, 소형화에 따른 편리한 휴대성, 저렴한 제작비용, 대량생산이 가능하며, 특히 반도체식 센서의 높은 동작온도와 달리 상온에서의 동작이 가능하다 [1-3].

본 연구에서는 화학적 및 전기적으로 안정성을 가

a. Corresponding author: kujang@gachon.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

진 CNT를 CVD법으로 제조한 MWCNT (multi-walled carbon nano tube)를 이용하여 P-type Si 웨이퍼 위에 FET식 NO_x 가스센서를 제작하였다. 제작된 가스센서를 SEM 및 홀효과 측정기를 통하여 구조적 및 전기적 특성을 분석하였으며 [4], NO_x 가스의 농도와 온도에 따른 가스센서의 동작, 민감도 및 흡착에너지 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 열적 CVD 공정으로 제조된 MWCNT를 사용했으며, 표 1은 MWCNT의 물성을 제시하였다. MWCNT 박막을 만들기 위해, MWCNT 분말 4 mg과 에탄올 20 ml 용제를 혼합하여 이를 초음파 세척기로 30℃에서 60분 동안 MWCNT 분산체를 제작하였다 [4,5]. 제작된 분산체는 구조적 안정을 위해 150℃의 핫플레이트 위에서 2 kgf/cm² 압력의 스프레이법으로 P-type Si 위에 성막하였다 [4,5].

Table 1. The physical properties of MWCNT.

Factor	Mean dia. [nm]	Mean length [μm]	Purity [%]	Density [g/cm ³]	Rate surface area [m ² /g]
MWCNT	30	13	>93	0.04	200

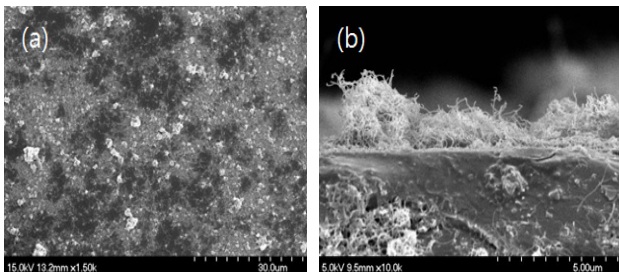


Fig. 1. The shape of the MWCNT deposited on the P-type Si-wafer. (a) Surface view, (b) cross sectional view.

그림 1의 (a), (b)는 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 P-type Si 위에 성막된 MWCNT 박막 표면의 분석 결과를 보이고 있다. 홀 효과 측정기 (HEM-3000; Ecopia Co., Korea)를 이용하여 박막의 전기적 특성을 측정하였으며, 표 2는 그 결과를 보이고 있다.

Table 2. The Hall effect measurements for the MWCNT thin film.

Material	Carrier con. [Ea/cm ³]	Mobility [cm ² /V · s]	Resistivity [Ω · cm]
MWCNT film	9.516×10 ¹⁸	3.935	1.667×10 ⁻¹

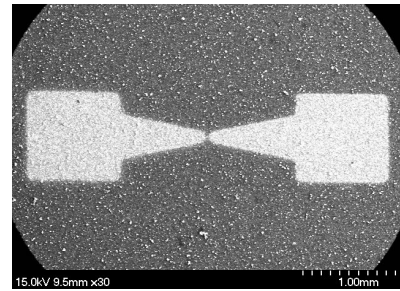


Fig. 2. The shape for the surface view of electrode.

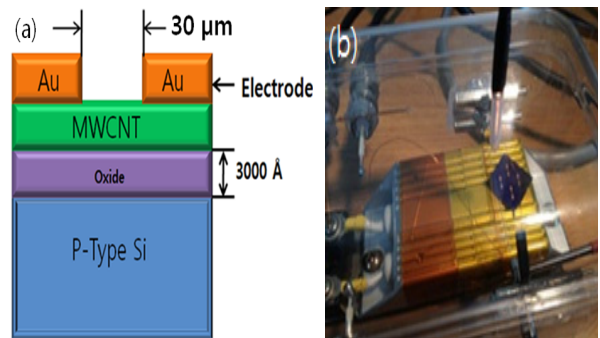


Fig. 3. (a) Structure of gas sensor, (b) stationary gas sensing system.

Si 기판 위에 성막된 MWCNT 박막을 가스센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au 전극을 증착하였으며, 두 전극 간의 간격은 30 μm로 하였다. 그림 2는 제작된 가스센서의 전극 형상을 나타내고 있다. 제작된 가스센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도 변화 (20~80℃)에 따라 NO_x가스를 120[ppm]씩 120 sec 간격으로 640[ppm]까지 주입하면서 가스농도와 온도에 따른 박막의 저항을 변화 특성을 측정하였다.

그림 3의 (a)는 제작된 가스센서의 구조이며, (b)는 NO_x 가스를 검출하기 위한 정지형 가스 검출 시스템이다.

3. 결과 및 고찰

정지형 가스 검출기 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT 가스센서를 장착하여 온도 변화와 NOx 가스 주입에 따른 가스 센서의 특성을 분석하였다. 가스 측정 온도 조건으로는 20℃와 40℃, 60℃ 및 80℃에서 각각 가스 흡착 전 초기저항과 가스를 1회 당 120[ppm]씩 주입하면서 가스 센서의 저항 변화를 측정하였다. 즉, NOx 가스를 주입하고 120 sec의 시간이 경과한 후 챔버 내 센서에 NOx 가스가 흡착하였을 때의 저항을 측정하였다.

그림 4에서 보는 바와 같이 20℃일 때 가스주입 시 초기 저항값은 약 1.475[kΩ]를 보였으며, 가스주입에 따라 최종 저항값은 약 1.225[kΩ]까지 낮아졌다. 이는 NOx 가스를 챔버에 주입하면 P-type Si MWCNT 가스센서에 NOx 가스 분자의 흡착이 일어나고, 그에 따라서 센서의 저항변화가 일어난다는 것을 의미한다. 또한, NOx 가스 농도가 증가함에 따라 저항값이 감소하였으며, 이는 MWCNT에 가스가 흡착됨에 따라 전도가 잘 된다는 것을 의미한다 [6,7]. 이러한 특성은 NOx 가스가 없을 때는 전기전도가 MWCNT 박막의 공유결합 표면에서만 이루어지지만, 가스농도가 증가하게 되면 MWCNT와 인접한 MWCNT 사이에 NOx 가스의 흡착량이 증가하여 전달경로가 많이 형성되기 때문으로 판단된다. 즉, NOx 가스 주입량이 늘어나면, 가스센서에 NOx 가스 분자의 흡착량이 증가하게 되고, 그 결과 전도 경로가 증가하여 센서의 저항이 감소하는 것으로 판단된다. 또한, 온도가 높을수록 센서와 가스분자 사이의 흡착포화가 빠르게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 NOx 가스입자와 가스센서의 흡착이 빨리 진행되는 것을 의미하며, 즉 온도가 높을수록 가스분자와 MWCNT 표면의 상호 작용이 활발히 진행되기 때문에 흡착포화 현상이 나타나는 것으로 판단된다. 또한, 온도가 높을수록 NOx 가스와 MWCNT 박막 사이에 흡착이 잘 이루어져서 전도 경로가 많이 형성되어 센서의 저항이 낮아지는 것으로 판단된다.

그림 4의 가스 측정 결과로부터 식 (1)과 (2)를 이용하여, 센서의 가스 검출 민감도와 선형성을 구할 수 있었다 [8]. 각 온도 조건에 따른 센서의 민감도 및 선형성은 그림 5(a), (b)에 나타내었다.

$$\text{센서민감도}[\%/sec] = \frac{R_{ref} - R_x}{R_{ref}} \times \frac{1}{t} \times 100[\%] \quad (1)$$

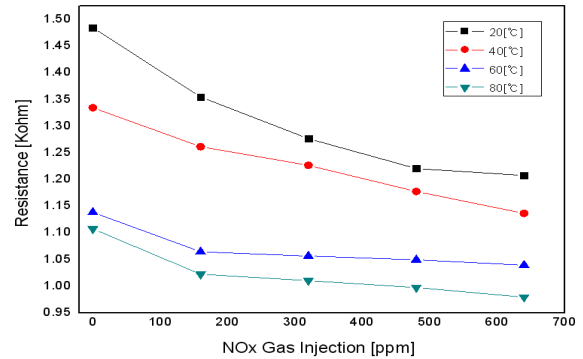


Fig. 4. Resistance change with the temperature during the adsorption of gas sensor.

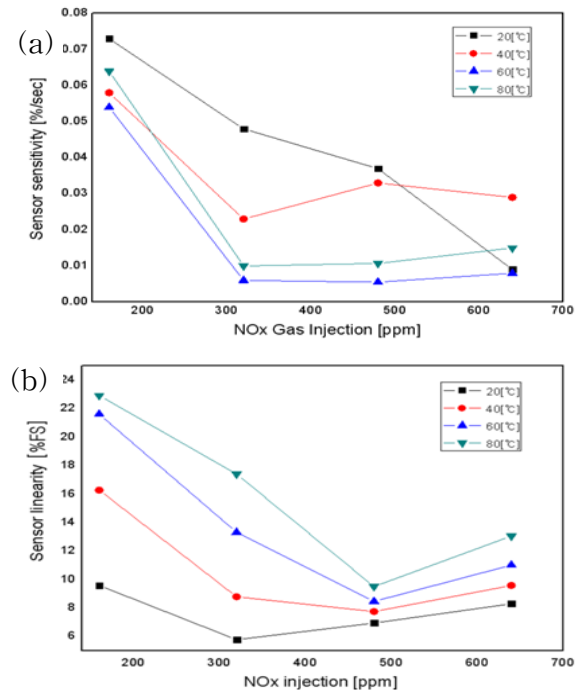


Fig. 5. Gas detection sensitivity and linearity of MWCNT gas sensor with the NOx gas. (a) Sensitivity, (b) linearity.

여기서, R_{ref} : Gas 흡착 전의 출력 저항[Ω]
 R_x : Gas 흡착 후의 출력 저항[Ω]
 t : x 시간 경과 [sec]

$$\text{센서선형성}[\%FS] = \frac{\text{Output Deviation}}{FS(\text{Output Fullscale})} \times 100[\%] \quad (2)$$

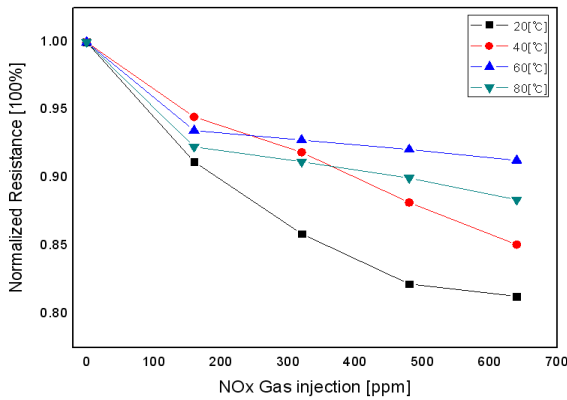


Fig. 6. The MWCNT sensor resistance change was caused by gas injection.

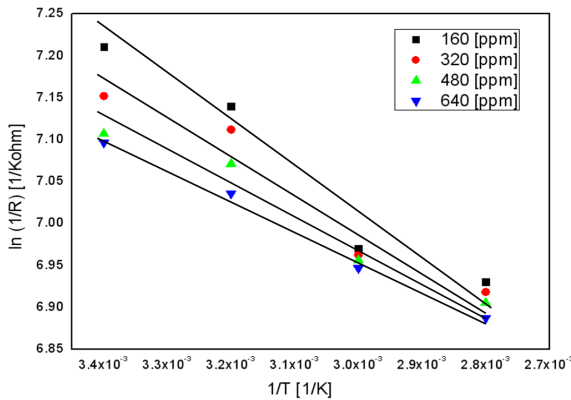


Fig. 7. The Arrhenius plot for the NOx sensing properties of MWCNT films.

그림 5에서 보는 바와 같이 NOx 가스 초기 주입 시 가스센서의 민감도는 높아졌으며, 초기 주입 이후 가스센서의 민감도는 점차 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 4에서 언급하였듯이 P-type Si MWCNT 가스센서는 NOx 가스의 농도가 증가함에 따라 점차 포화상태에 이른다는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 그림 5에서 측정온도가 증가함에 따라서 가스센서 민감도는 NOx 가스의 주입량이 증가할수록 점점 작아지는 것을 알 수 있었다. 측정온도와 NOx 가스의 주입량이 증가함에 따라서 가스센서의 민감도는 점점 포화되는 특성을 보였다. 이는 측정온도와 가스농도가 증가하면, 가스센서와 가스분자의 상호작용이 활발히 진행되어 포화상태를 보이는 것으로 생각할 수 있다. 그림 4에서 80°C일 때 센서의 저항

은 NOx 가스농도가 480[ppm]에서 약 1.0[kΩ]이고, 640[ppm]에서 약 0.925[kΩ]로 떨어졌지만, 센서의 민감도를 비교해 보면 0.0107[%/sec]에서 0.015[%/sec]로 오히려 증가하였다. 이는 측정온도와 가스농도의 증가에 따라서 NOx 가스분자가 MWCNT 가스센서의 흡착율이 포화하기 때문으로 생각된다.

그림 6은 측정온도와 가스농도의 변화에 따라서 센서의 표준화된 저항 변화 특성을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 가스센서는 20°C에서 검출 특성이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

그림 7은 NOx 가스농도에 따른 Arrhenius 관계를 보이고 있다 [9,10]. 즉, $J = A \exp(-U_a/kT)$ 와 $J \propto 1/R$ 의 관계로부터 온도에 따른 가스입자의 흡착에너지에 의한 활성화에너지를 구할 수 있다. 이로부터 구한 활성화에너지는 각 NOx 가스주입 농도에 따라 160[ppm]일 때 활성화에너지 $U_a = 0.038[eV]$, 320[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.031[eV]$, 480[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.03[eV]$ 및 640[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.0273[eV]$ 였다. 가스농도가 증가함에 따라 가스분자의 흡착에너지는 작아졌다. 이는 NOx 가스농도가 증가함에 따라 MWCNT와 가스 분자의 흡착에너지가 작아진다는 것을 의미하며, 가스농도의 증가에 따라 NOx 가스분자가 가스 센서표면으로 부터 잘 분리된다는 것을 의미한다.

4. 결론

화학적으로 안정되고, 높은 전기 전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 스프레이법으로 P-type Si 웨이퍼 위에 FET식 NOx 가스센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 온도 및 가스농도에 따른 가스 검출 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

P-type Si 웨이퍼를 이용하여 제작한 FET식 NOx 가스 센서에 대해서 NOx 가스농도의 변화에 따라서 전기 저항을 알 수 있었으며, 가스센서에 NOx 가스분자 흡착 시 센서의 초기저항은 급격히 변화한다는 것을 알 수 있었고, NOx 농도가 증가함에 따라서 센서의 민감도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히, 20°C에서의 센서 민감도가 가장 큰 값을 보였으며, 센서 주위 온도가 증가함에 따라서 가스센서의 민감도는 감소한다는 것을 확인하였다. 또한, NOx 가스농도가 증가함에 따라 가스분자의 흡착 에너지는 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2013-R052).

REFERENCES

- [1] J. G. Park and K. J. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **13**, 38 (2000).
- [2] G. Wiegleb and J. Heitbaum, *Sens. Act. B*, **17**, 93 (1994).
- [3] D. E. Williams, *Sens. Act. B*, **57**, 1 (1999).
- [4] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, and E. Llobet, *Thin Solid Films*, **515**, 8322 (2007).
- [5] T. Ueda, S. Katsuki, N. Heidari Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya. *Surf. Coat. Technol.*, **520**, 5325 (2008).
- [6] W. J. Lee, M. K. Choi, and K. U. Jang, *J. KSDIT*, **11**, 55 (2012).
- [7] A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, and L. Torsi, *Sensor and Act. B*, **171**, 25 (2012).
- [8] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. KIEEME*, **22**, 38 (2009).
- [9] B. C. Yadav, Satyendra Single, and Anuradha Yadav, *Appl. Surface. Sci.*, **257**, 1960 (2011).
- [10] G. Chakraborty, K. Gupta, A. K. Meikap, R. Babu, and W. J. Blau, *Solid State Comm.*, **152**, 13 (2012).