

MOS-FET구조의 MWCNT 가스센서에서 V_{gs} 의 변화에 따른 NOx 가스 검출 특성

김현수¹, 박용서¹, 장경욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

NOx Gas Detection Characterization with V_{gs} in the MWCNT Gas Sensor of MOS-FET Type

Hyun-Soo Kim¹, Yong-Seo Park¹, and Kyung-Uk Jang^{1,a}

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

(Received February 21, 2014; Revised February 25, 2014; Accepted March 24, 2014)

Abstract: Carbon nanotubes (CNT) has the excellent physical characteristics in the sensor, medicine, manufacturing and energy fields, and it has been studied in those fields for the several years. We fabricated the NOx gas sensors of MOS-FET type using the MWCNT. The fabricated sensor was used to detect the NOx gas for the variation of V_{gs} (gate-source voltage) with the ambient temperature. The gas sensor absorbed the NOx gas molecules showed the decrease of resistance, and the sensitivity of sensor was reduced by the NOx gas molecules accumulated on the MWCNT surface. Furthermore, when the voltage (V_{gs}) was applied to the gas sensor, the term of the decrease in resistance was increased. On the other hand, the sensor sensitivity for the injection of NOx gas was the highest value at the ambient temperature of 40°C. We also obtained the adsorption energy (U_a) using the Arrhenius plots by the reduction of resistance due to the V_{gs} voltage variations. As a result, we obtained that the adsorption energy also was increased with the increasement of the applied V_{gs} voltages.

Keywords: MWCNT (multi-walled carbon nano tube), MOS-FET, NOx gas sensor, V_{gs} (gate-source voltage)

1. 서 론

최근 자동차산업의 발전으로 인한 현대인들의 자동차 보급이 확대되었으며, 현대인들의 자동차 이용 시간 또한 증가하는 추세이다. 이로 인하여 자동차

에서 발생하는 CO, CO₂, NOx 및 탄소수소 계열 등의 유해가스 배출의 증가로 인한 대기환경 오염이 악화되고 있다. 특히, NOx가스는 자동차에서 배출되는 유해가스로 흡입 시에는 구토, 호흡 곤란, 어지럼증 등이 발생할 수 있으며 장기 중독될 경우 목숨을 잃는 경우도 있기에 가스센서는 오늘날 사회에서의 중요한 역할을 하고 있다 [1].

가스센서는 저 농도와 고농도 가스 검출을 요구하고 있으며, 낮은 동작 온도, 대량 생산, 소형화 등 조건을 고루 갖추어야 하지만 기존의 반도체식 가스센

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

서, 광 학식 센서 및 전기화학식 가스센서 등 기존의 실용화 되어있는 가스센서는 높은 동작 온도 조건, 높은 가격, 소형화 등의 문제점이 있다 [2].

이러한 가스센서의 소형화를 위하여 나노미터 크기의 물질을 이용한 가스센서의 연구가 진행되어 있는데 그 중 카본 나노튜브 (carbon nanotube)를 이용한 센서의 연구가 활발히 진행되어 왔다 [3-5]. 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소 나노튜브는 넓은 표면적, 화학적 안정성, 가스분자와의 뛰어난 흡착성, 소형화, 등의 장점 때문에 가스센서로 많은 연구가 진행되고 있다 [6-8].

본 연구에서는 우수한 전도 특성과 화학적 안정성, 및 소형화가 가능하며, 대량 생산이 가능한 카본 나노튜브 (carbon nanotubes)를 화학 기상 성장법 (chemical vapor deposition)을 이용하여 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)를 제조하였으며, 제조된 MWCNT를 이용하여 MOS-FET 구조의 NO_x 가스센서를 제작하였다. 제작된 가스센서의 홀효과 측정기를 통하여 구조적 및 전기적 특성을 분석하였으며, 가스센서의 게이트-소스 사이의 전압 변화에 따른 가스센서의 NO_x 가스 검출 특성을 실험하였다 [9]. 또한, NO_x 가스의 농도와 온도에 따른 가스센서의 동작, 민감도 및 게이트-소스전압의 변화에 따른 흡착에너지 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 CVD법에 의해 제조된 MWCNT를 사용하였으며, 5[mg]의 MWCNT 분말과 40[ml]의 에탄올 용제를 혼합하여 분산체를 제작하였다. 제작된 분산체를 2[kgf/cm²] 압력으로 스프레이 기법을 이용하여 P-type 실리콘 위에 성막을 하였는데, 스프레이된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150°C의 핫플레이트 위에서 열처리하였다 [10]. 또한, P-type Si 위에 성막된 MWCNT 박막을 가스 센서로 사용하기 위하여 DC스퍼터를 이용하여 Au전극을 증착하였으며, 증착된 드레인-소스 전극 사이의 간격은 30[μm]로 하였다. 또한 구리판을 이용하여 가스센서 하단부에 밀착시킴으로써 게이트 전극으로 이용하였다. 그림 1의 (a), (b)는 각각 가스 센서의 구조적 모식도와 가스센서의 가스 측정시스템을 보이고 있다. MWCNT의 물성으로는 직경 30[nm], 순

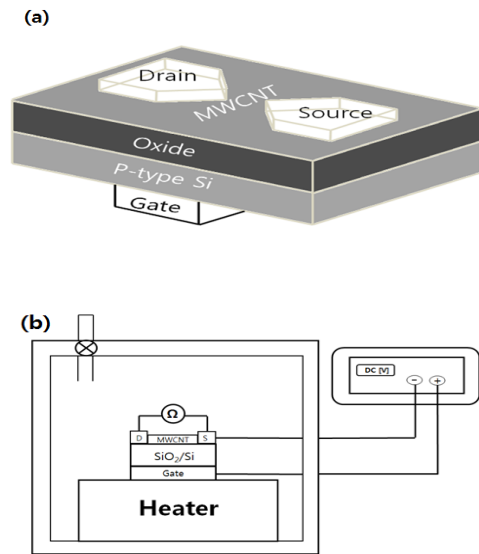


Fig. 1. (a) Schematic structure of a gas sensor, (b) Gas sensor measurement system.

도가 93[%] 이상이며, 비표면적은 200[m²/g] 등의 물성 특성을 보였으며, 홀효과 측정기 (HEM-3000; Ecopia Co., Korea)를 이용하여 박막의 전기적 특성을 측정하였다.

MWCNT 가스센서의 캐리어 농도는 9.516×10^{18} [Ea/cm³], 이동도는 3.935[cm²/V · s]를 저항은 1.667 × 10⁻¹[Ω · cm]의 결과를 보이고 있다. 제작된 가스센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도 (20~60°C) 및 게이트-소스 전압의 변화에 따라 NO_x 가스를 8[ppm]씩 120[sec] 간격으로 32[ppm]까지 주입하면서 가스 농도와 온도에 따른 박막의 저항률 변화 특성과 가스센서의 게이트전극과 소스 전극간의 인가되는 전압에 따른 가스센서의 민감도를 측정하였으며, 게이트전극과 소스 전극에는 종합 계측기 (ED-4770; ED Co., Korea)를 사용하여 직류 (DC) 전압을 인가하였다 [11].

3. 결과 및 고찰

정지형 가스 검출기 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT 가스센서를 장착하였다. 가스센서의 게이트-소스 사이에 전압 및

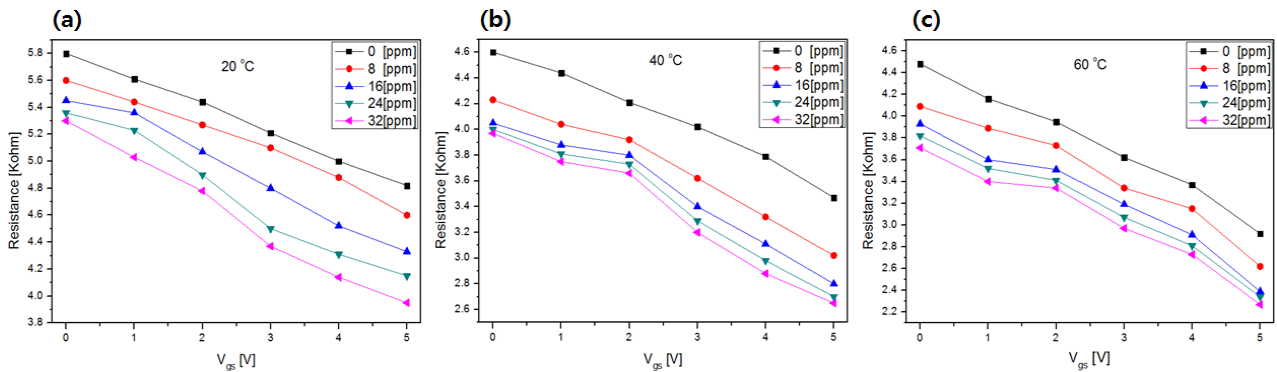


Fig. 2. Resistance change with the temperature during the adsorption of gas sensor. (a) $V_{gs} = 0[V]$ and (b) $V_{gs} = 3.5[V]$.

온도 변화와 NOx 가스농도에 따른 가스센서의 검출 특성을 분석하였으며, 가스 측정 온도 조건으로는 20°C와 40°C 및 60°C에서 각각 가스 흡착 전 초기 저항과 가스를 1회 당 8[ppm]씩 NOx 가스를 주입하고 120[sec]의 시간이 경과한 후 챔버 내 가스센서에 NOx 가스가 흡착하였을 때의 저항을 측정하였다.

그림 2(a-c)는 각 온도 조건에서 게이트-소스 전압의 변화에 따른 NOx가스 농도 특성을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 가스 농도 및 전압의 인가가 증가할수록 가스센서의 저항은 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

이는 NOx가스를 챔버 내에 주입하면 P-type Si에 성막된 MWCNT가스센서 표면에 NOx 가스 분자가 흡착되어 가스센서의 저항 변화가 일어난다는 것을 알 수 있다. 이러한 변화의 이유는 MWCNT 표면의 공유 결합 사이에 NOx가스의 분자가 흡착하게 되어 전자의 전달 경로가 증가되어 저항이 낮아지는 것으로 생각된다. 또한, 게이트-소스 전압을 인가함으로써, P-type Si의 채널 폭이 확대되어 드레인-소스 전류의 흐름이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 드레인-소스 저항 변화가 큰 것으로 확인되었다. 그림 2의 (b)를 보면 가스 농도의 16[ppm] 이상 주입이 될 경우 저항 변화가 포화되는 경향을 확인할 수 있었다.

이는 가스센서의 주위 온도에 따른 NOx 가스 분자가 가스센서 표면에 흡착이 빠르게 이루어져 포화상태가 되는 것으로 생각된다. 이러한 가스센서의 저항 변화를 이용하여 게이트-소스 전압 조건에 따른 측정 온도와 가스 농도의 변화에 따라서 센서의 표준화된 저항 변화 특성을 그림 3(a), (b)에서 보이고 있다.

게이트-소스 전압이 증가하게 되면 각각의 온도 변화에 따른 가스센서에 NOx가스 주입 시 저항의

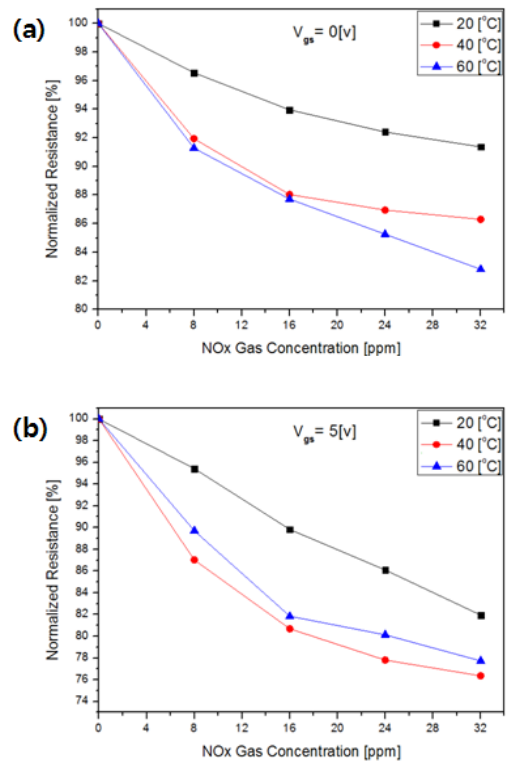


Fig. 3. The MWCNT sensor resistance change was caused by gas concentration. (a) $V_{gs} = 0[V]$, (b) $V_{gs} = 5[V]$.

변화가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 게이트-소스 전압이 증가할수록 Si의 채널이 증가하여 드레인-소스 저항이 감소되는 크기가 증가되는 것으로 생각 된다 [12]. 또한, 가스 센서의 저항변화로부터 식 (1)을 이용하여 가스센서의 민감도를 분석해 보았다 [13].

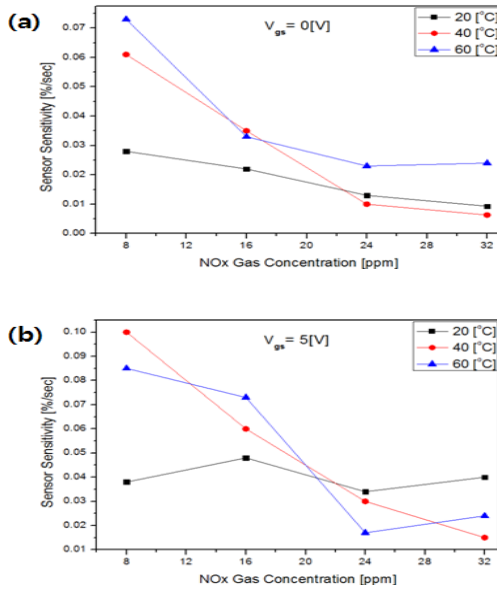


Fig. 4. Gas detection sensitivity of MWCNT gas sensor with the NOx gas. (a) $V_{gs}=0[V]$, (b) $V_{gs}=5[V]$.

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

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

그림 4의 (a), (b)는 가스센서의 민감도를 나타낸 그래프이다. (a)의 그래프를 보면 가스센서의 민감도는 NOx 가스의 양이 증가할수록 낮아지는 결과를 알 수 있었다. 이는 MWCNT 가스 센서의 표면에 가스 분자가 축적이 되면서 가스 센서의 표면은 포화되어 가스센서의 민감도는 점차 낮아지는 것으로 판단된다. 또한, 가스센서는 온도에 따라 민감도의 변화를 확인할 수 있다. 이는 온도가 높을수록 가스 센서에 NOx 가스 분자가 흡착이 더욱 잘되는 것으로 생각되며, 포화율 또한 20°C의 조건에서보다 빠르게 진행되어 가스의 농도가 증가될수록 민감도는 40°C, 60°C 온도 조건에서는 가스센서의 민감도는 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그림 5의 (a), (b), (c), (d)를 보면 $V_{gs} = 5[V]$ 일 때의 가스센서의 민감도는 $V_{gs} = 0[V]$ 일 때의 가스센서 민감도보다 더 높은 것을 확인할 수 있다.

그 이유는 게이트-소스 간의 전압 인가 시 채널

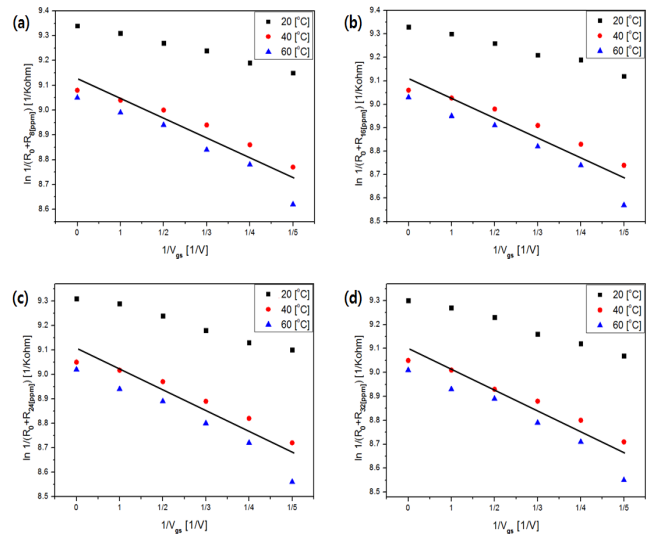


Fig. 5. The Arrhenius plot for the V_{gs} change of MWCNT films. NOx gas concentration: (a) 8[ppm], (b) 16[ppm], (c) 24[ppm], and (d) 32[ppm].

폭이 증가되어 가스센서의 전도도가 상승하기 때문에 가스센서의 민감도가 증가될 뿐만 아니라 가스 센서의 포화 또한 $V_{gs} = 0[V]$ 보다 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 가스센서의 MWCNT 표면에 가스 분자의 흡착에 따른 전계효과 트랜지스터 (field-effect transistor) 특성을 이용하여 가스센서의 V_{gs} 에 따른 Arrhenius 관계를 구하였다 [14,15].

$$J = A \exp(-U_a/kT) \quad (2)$$

일반적으로 활성화에너지는 $J \propto 1/R$ 의 관계로부터 식 (2)를 이용하여 온도에 따른 가스입자의 흡착에너지에 의한 활성화에너지를 구할 수 있다. 이처럼 실험을 통한 가스센서의 주위 온도에 따른 가스센서의 민감도를 응용하여 V_{gs} 에 따른 전류의 감소를 이용하여 활성화에너지를 구할 수 있는 가설을 도출할 수 있었다. 게이트-소스 전압에 따른 가스센서의 가스농도 8[ppm]에서 20°C일 때 활성화에너지 $U_a = 8.18 \times 10^{-5}$ [eV], 40°C일 때 $U_a = 1.33 \times 10^{-4}$ [eV], 60°C일 때 $U_a = 1.85 \times 10^{-4}$ [eV]를 보였으며, 가스 농도 32[ppm]에서 20°C일 때 활성화에너지 $U_a = 9.91 \times 10^{-5}$ [eV], 40°C일 때 $U_a = 1.46 \times 10^{-4}$ [eV], 60°C일 때 $U_a = 1.98 \times 10^{-4}$ [eV]을 보였다.

가스농도가 증가함에 따라 가스 분자의 흡착에너지는 증가하였는데, 이는 NO_x 가스의 분자가 MWCNT 가스센서 표면에 흡착함으로써 가스분자 사이에 인력이 증가하여 활성화에너지가 증가한 것으로 생각할 수 있었다.

4. 결 론

화학적으로 안정되고, 높은 전기 전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 스프레이 기법으로 P-type Si 웨이퍼 위에 MOS-FET 구조의 NO_x 가스센서를 제작하였으며 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 NO_x 가스농도와 온도의 변화에 따른 검출 특성을 분석하였으며, 가스 센서의 MOS-FET 구조의 게이트-소스 사이에 전압 (V_{gs})의 변화에 따른 가스센서의 검출 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

P-type Si 웨이퍼를 이용하여 제작한 MOS-FET 구조의 NO_x 가스센서의 게이트-소스전압의 증가에 따라 가스센서의 채널이 증가되는 것을 알았다. 이로 인하여 게이트-소스 전압이 증가할수록 가스센서의 저항 변화는 큰 것을 확인할 수 있었다. 또한, NO_x 가스 농도가 증가함에 따라서 가스센서의 민감도는 감소하는 것을 알 수 있었으며, 가스농도 16[ppm] 이상에서는 가스센서의 포화되는 경향을 확인할 수 있었으며, 가스센서의 온도 조건에서는 40°C에서 민감도가 가장 큰 것으로 확인되었다. 더욱이, MOS-FET 구조의 MWCNT 가스센서에 게이트-소스 사이에 전압 인가 시 센서의 저항의 변화와 민감도는 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 NO_x 가스농도가 증가함에 따라 가스분자의 흡착에너지는 증가하였으며, 60°C에서의 가스센서는 16[ppm] 이상의 NO_x 가스를 주입 시 흡착에너지는 포화하는 경향을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2014-R044).

REFERENCES

- [1] J. G. Kim, S. C. Kang, E. J. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47 (2012).
- [2] U. S. Jo, S. I. Mun, Y. J. Kim, Y. H. Lee, and B. G. Ju, *J. KIEEME*, **17**, 294 (2004).
- [3] B. L. Allen, P. D. Kichambare, and A. Star, *Adv. Mater.*, **19**, 1439 (2007).
- [4] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, and J. T. Yardley, *Appl. Nano. Lett.*, **3** (2003).
- [5] S. J. Sim and J. P. Kim, *J. Kor. Inst. Eng. & Chem.*, **14**, 31 (2011).
- [6] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [7] J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imsaka, and M. Hare, *Sensor and Act. B: Chem.*, **114**, 943 (2006).
- [8] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M.M.C. Cheng, *Sensor and Act B: Chem.*, **157**, 310 (2011).
- [9] 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).
- [10] T. Ueda, S. Katsuki, N. Heidari Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya, *Surf. Coat. Technol.*, **520**, 5325 (2008).
- [11] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 325 (2013).
- [12] H. S. Kim, S. H. Lee, and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 707 (2013).
- [13] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. KIEEME*, **22**, 38 (2009).
- [14] W. J. Lee, M. K. Choi, and K. U. Jang, *J. KSDIT*, **11**, 55 (2012).
- [15] A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, and L. Torsi, *Sensor and Act. B*, **171**, 25 (2012).