

다중벽 탄소나노튜브 습도센서의 제작과 응답특성

Fabrication and Response Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotube Film Humidity Sensor

박 찬 원*
Park, Chan-Won

Abstract

This paper represents a highly porous MWCNT film electrode with interconnected open pores and demonstrated the possibility of using an MWCNT network film as the top electrode for polyimide capacitive humidity sensors. Polyimide humidity sensors with MWCNT electrodes exhibited about 6 times faster response than equivalent Cr electrode sensors. This result may be due to their percolated pore structures, which make water molecules accessible to all polyimide surfaces. The much faster response times of MWCNT electrode sensors is attributed to the percolated pore network, which allows more water molecules to be accessible to polyimide surfaces.

키워드 : 다중벽 탄소나노튜브, 응답특성, 정전형습도센서

Keywords : *Multi-walled carbon nanotubes, response characteristics, capacitive humidity sensor*

1. 서론

상용으로 판매되는 일반형의 습도 센서들은 상대 습도를 전기 신호로 변환하는 데 있어 전달 방식에 따라 저항식과 정전용량식으로 분류 할 수 있다. 습기에 민감한 박막의 전기 저항의 변화를 기본원리로 하는 저항식 습도센서는 일반적으로 데이터의 획득과 해석을 위해서는 매우 정밀한 부품들을 필요로 하고, 비선형 응답과 좁은 동작 범위를 나타내는 반면 용량 센서 보다 제작비는 일반적으로 저렴하다. 수증기의 흡착을 센싱박막의 유전 특성의 변화로 측정하는 정전용량식 습도 센서는 저항식 습도센서 보다 고가이지만, 습도의 변화에 대한 선형응답특성을 보이고 간단한 부품들을 구성하고도 비교적 넓은 범위의 상대습도를 측정할 수 있는 여러 가지 장점을 가지고 있다[1][2]. 그러나 정전 용량 습도 센서는 응답속도가 느린 단점이 있어, 빠른 응답 시간을 요하는 습도에 민

감한 시설과 장치등에서 신속한 센싱이 요구되는 상황에서는 사용이 제한되고 있다.

센서의 감지재료가 선택되면, 그 응답 시간은 주로 디바이스 구조, 즉 상부 전극의 구조에 의해 결정된다. 다양한 종류의 전극에는 인터디지트형(IDT)전극[3], 그리드, 스트립 패턴 전극[4] 슬롯[1]~[5]과, 상부 전극, 다공성 금속 전극들이 있다[6]. IDT 전극은 제조하는 것이 용이하여 저항형 습도 센서에 광범위하게 사용되어왔다. 그러나 IDT전극을 이용한 용량형 습도센서는 낮은 습도에서 감도가 좋지않은 특성이 있다. 그리드 또는 스트립 구조 전극은 비교적 단순하기 때문에 주로 센서 연구에 사용된다.

이에 대한 선행연구로 상부 전극에 수 마이크로의 직경을 가진 홀과 작은 폴리이미드 배열을 도입한 평행 판 구조는 습기가 기공 또는 원주 내로 확산함으로써 1.0초의 매우 빠른 응답 시간을 나타낸 것이 보고되고 있다[5]. 그러나 빠른 응답시간의 장점에 비해 구조가 복잡하여 훨씬 더 많은 설계 시간과 비용에 따른 제조상의 문제점이 단점으로

* 강원대학교 전기전자공학과

부각되어 실용화를 제한하고 있다[1]~[5]. 현재, 대부분의 상업용 용량형 습도 센서는 주로 상부 전극 재료로 다공성 금, 백금, 크롬 박막을 사용하고 있다. 그러나 이들 재료는 낮은 다공성으로 습도 센서의 고속응답특성에는 적합하지 못하다.

본 연구에서는 전술한 바와 같은 용량성 습도 센서와 관련된 느린 응답 문제를 극복하기 위해 스프레이증착된 다중벽 탄소 나노튜브 (MWCNT) 정전 용량형 센서용 상부 전극 재료로서 랜덤네트워크 박막을 이용하였다. 스프레이 코팅 MWCNT 막은 높은 표면적, 세공 구조, 낮은 저항률, 그리고 물리적, 화학적 안정성의 특징이 있다. 낮은 저항 및 MWCNT 박막의 다공성 구조는 다공성 금속 전극보다 물 분자에 더 반응하는 상호 연결된 미세한 기공 네트워크를 제공 한다. 따라서, 개방형 다공성 random CNT 네트워크는 고속 전기 용량 습도 센서에 유효한 전극으로 이용 될 수 있다.

2. 제작 및 실험

고순도의 MWCNT(99%)는 Fe/ Mo/ Al₂O₃ 촉매에 의해 생성된 C₂H₄의 촉매 반응으로 제작된다[7]. 촉매는 수 시간 동안 기계적 연마이어서 2 시간 동안 O₂ 923 K에서 소성하였다. 그 다음 석영 보트에 넣고, 반응로의 중심에 삽입하고 C₂H₄, Ar, 그리고 수소를 각각 300과 500sccm의 속도로 석영관에 주입 하였다. 반응로는 Ar 분위기에서 실온으로 냉각되기 전에 유속과 반응 온도 (923K)를 100분 동안 유지하였다. 다중 벽 탄소 나노 튜브는 3N 질산으로 처리하여 정제하였다.

CNT박막을 위한 스프레이코팅 용액을 준비하기 위해, 먼저 MWCNT 3mg을 150ml의 디클로로벤젠으로 희석하여 20분 동안 초음파 처리 하여 균질의 용액을 생성하였다. 그리고 분리된 분산 다중 벽 탄소 나노 튜브는 다음 원심 분리 (20000G, 20분, 4℃)에 의해 수집 된 다중 벽 탄소 나노 튜브와 불용성 물질로부터 분리하였다.

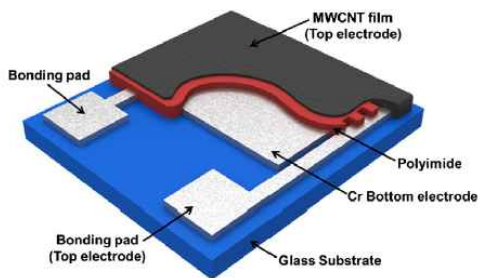


그림 1. MWCNT 상부전극으로 제작한 용량형 폴리이미드 습도센서의 구조

그림 1은 MWCNT 전극 폴리이미드 습도 센서를 위한 평행판 디자인 구성을 보여준다. 일반적으로 구조는 MWCNT 상부 전극 및 하부 금속 전극 사이에 개재된 습기에 민감한 PI 박막을 가진 평행판 커패시터로 구성된다.

다공질 MWCNT 네트워크의 상부 전극은 스프레이 증착 폴리이미드 센싱 박막위에 구성되고 하부 전극층은 센싱 박막 및 유리 기판 사이에 위치하였다. 습도센서는 4인치 두께의 유리 웨이퍼상에 제조하였다. 먼저, 2000Å 크롬 층을 기판상에 하부 전극으로서 증착 한 다음 광학 리소그래피에 의해 패터닝 하였다. KIRIN REAGENT ACT PI-510 용액을 하부 전극 상에 스프인 코팅하고, 하부 전극을 10분 동안 110℃에서 소프트 베이킹 하였다. 처리된 폴리이미드 산 박막을 포지티브형 포토레지스트를 이용하여 패터닝 한 다음 PI로 선행본의 변환을 완료하고, 열응력의 영향을 최소화하고 용매 제거를 용이하게 하기 위해 두 단계의 램프 경화 공정을 실시하였다. 경화는 N₂ 분위기 중에서 30분 동안 250℃에서 한 다음 외부 진류를 사용하여 0.6C/s에서 350℃로 증가시켰다. 최종 경화는 30분 동안 350℃에서 수행하였다.

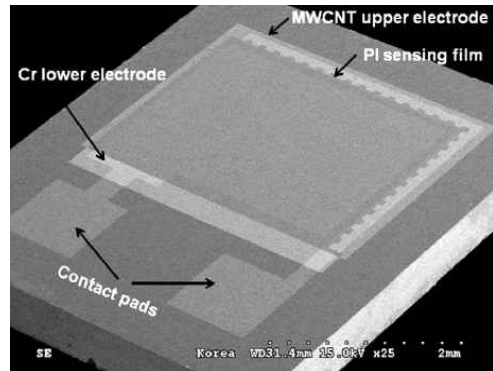


그림 2. MWCNT 상부전극으로 제작한 용량형 폴리이미드 습도센서의 SEM사진

제조 공정의 마지막 단계는 프리 패터닝 된 PI 박막에 MWCNT 상부전극의 형성으로서 MWCNT 박막을 미리 제조하고 MWCNT 용액을 사용하여 기판 위에 스프레이 증착 하였다. 막 두께는 스프레이 조건을 일정하게 유지함으로써 증착 된 물질의 양을 변화시켜 제어하였다. 현미경 (AFM) 시스템으로 수직 스텝 주변의 형태를 분석하고 MWCNT 막 두께를 측정 하였다. 여러 측면의 AFM 스캔으로 스텝을 촬영하였으며 박막 두께를 구하기 위해 평균 스텝을 계산하였다. CNT의 박막 증착단계에 이어서 MWCNT 상부 전극 면적을 결정하기 위해 주기적인 포토 리소그래피

공정을 수행하였다. 이어서, MWCNT 에칭을 50 W로 5 분 동안 10 sccm의 O₂ 유량으로 실내 산소 플라즈마 장비를 사용하여 실시하였다.

그림 2에 실험에서 제작된 센서의 전자 현미경(SEM, S-4300, 15kV Hitachi)사진을 보여준다. 센서는 0.625mm² 액티브영역으로, 비교를 위해, 다공질의 Cr 상부 전극을 가진 기존의 평행 판 구조를 함께 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

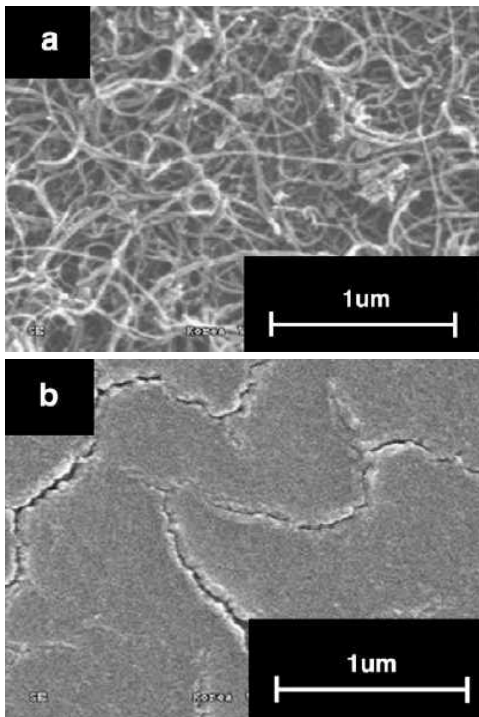


그림 3. 전극표면의 SEM사진 (a) 71nm 두께의 MWCNT 박막전극 (b) commercial Cr electrode of 50nm 두께의 상용 크롬전극

그림 3은 MWCNT 및 다공성 크롬 전극의 SEM 이미지를 보여준다. MWCNT는 다공성 크롬 박막보다 개방된 미세한 기공 (약 100nm의 직경)을 갖는 더욱 균일한 네트워크와 잘 얽혀 상호 연결된 기공 구조를 형성하여 MWCNT박막은 기존의 금속 막 박막보다 센서 전극의 미세 기공을 형성하기에 훨씬 더 효과적임을 보여주었다. 금속 전극에서는 기대할 수 없는 단순하며 독특한 구조와 얽힌 섬유 사이의 열린 공간에 의해 형성된 기공 구조, 높은 집근 표면적, 제어 전극 밀도 그리고 높은 열 및 화학적 안정성과 같은 몇 가지 특성들을 얻을 수 있었다. 전극의 다른 유형인 슬릿 기공

과는 달리 나노 튜브 전극의 기공은 실제로 얽힌 나노 튜브 네트워크사이의 공백이 있고 그 상태로 모두 전기적으로 연결되는 특성을 가진다.

SEM 이미지는 MWCNT 박막에 존재하는 기공의 직경 범위를 결정하는 데에 이용 하였다. 그림 4는 나노 튜브 전극을 Java사의 image-J를 사용하여 SEM 화상 분석으로 MWCNT 네트워크의 기공 크기 분포를 나타낸 것이다. 기공의 직경은 28 nm의 표준 편차로 93nm의 결보기 평균 기공 직경을 보여주었으며 그 크기는 20 및 420nm의 사이였다.

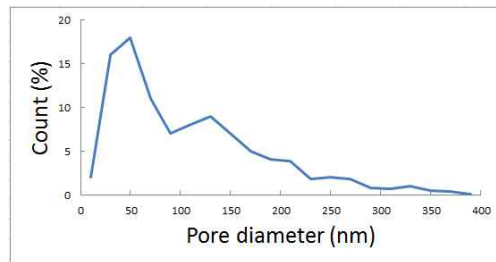


그림 4. 스프레이 증착 MWCNT 박막의 기공크기의 분포

MWCNT 증착 박막의 시트 저항 (RS)은 4-point probe 방식으로 디지털 멀티 미터를 이용하여 전압과 전류를 측정하여 계산하였다. 측정된 저항은 접촉저항 및 MWCNT 막 저항을 포함한다.

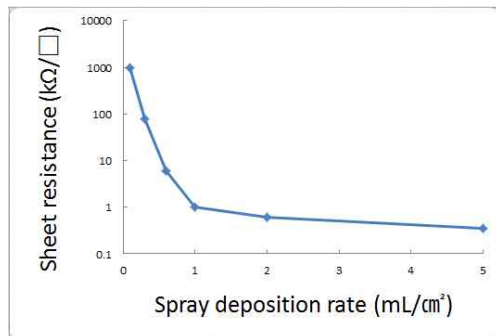


그림 5. MWCNT 스프레이증착량에 따른 박막의 저항의 변화

그림 5와 6은 다중 벽 탄소 나노 튜브의 막저항은 박막 두께가 증가함에 따라 급격히 감소함을 보여 주며 두께가 20nm에서는 저항이 $2 \times 10^5 \Omega$ 에서 거의 일정하다. 박막이 얇아질수록 Rs는 더욱 증가하였으며 이는 Doherty[7][8]등에 의해 논의된 바와 같이 MWCNT 박막의 저항이 변형으로

인해 intertubes 간의 연결이 어떤 임계값 아래에서 점진적 감소되는 효과 또는 부분적으로 박막에서 양자 전송시 표면 산란의 영향으로 볼 수 있다 [9][10].

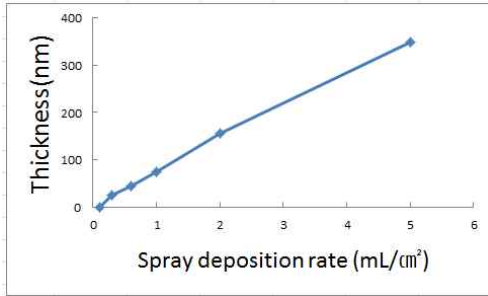


그림 6. MWCNT 스프레이증착량에 따른 박막의 두께의 변화

그림 7 은 각각 MWCNT 및 다공성 크롬 전극과 동등한 두 폴리이미드 용량형 습도센서의 응답 파형의 한 사이클 을 보여준다. MWCNT 전극 센서의반응을 교대로 25°C에서 30% RH 및 90% RH 사이에서 순환으로 변화시킨 것을 측정할 것이다.

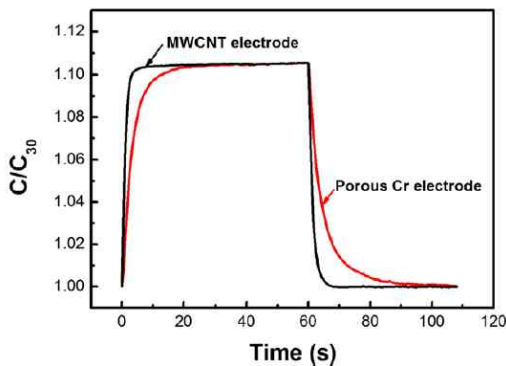


그림 7. MWCNT전극과 크롬전극의폴리이미드 용량형 센서의 시간응답파형

다공성 크롬 전극 센서가 각각 10초 및 20초의 응답 시간을 가지는 동안 MWCNT 전극 센서는 1.6초의 흡착 시간(최종 정상 상태의 용량 값의 90% 점) 및 2.0초의 탈착 시간을 보여주었다. 다공성 크롬 전극 센서 보다 600% 빠른 응답 시간은 MWCNT 상부 전극 의 많은 다공성 구조의 결과로 보여진다.

그림 8에서는 MWCNT 전극 센서의 25°C 에서의 상대습도 보정 곡선을 보여준다. 센서들은 각각 30-90% RH 의상대 습도 범위에 걸쳐 선형 반응

을 보였으며 각각 MWCNT는 0.992-0.995, Cr은 0.998의 선형성을 보였다. 그림 7과 8의 결과에서 MWCNT 전극의 기공율은 응답 시간을 개선하지만 습도 전극의 감도에는 영향이 없음을 보여준다.

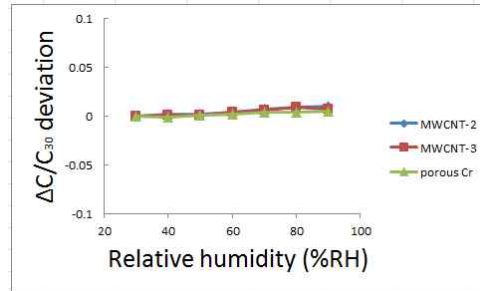


그림 8. 상대습도에 따른 MWCNT전극과 크롬전극 센서의 응답 용량편차

4. 결론

본 연구에서는 스프레이 증착 공정에 의해 코팅된 MWCNT박막의 네트워크 전극으로 제작한 폴리이미드 용량형 상대 습도센서의 응답특성을 관찰하였다.

상호 연결된 개방형 기공으로 다공성막 MWCNT 전극을 제작하고, 폴리이미드 용량형 습도 센서를 위한 상부 전극으로서 MWCNT 박막 네트워크를 사용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

MWCNT 전극 폴리이미드 습도 센서는 같은 형상의 Cr 전극 센서보다 약 6배 더 빠른 응답을 나타냈으며 이 결과는 모든 폴리이미드 표면에 물 분자가 흡착 할 수 있도록하는 침출 기공 구조에 기인 하는 것으로 보인다.

본 연구의 결과는 MWCNT를 이용한 고속 상대 습도센서의 개발에 기초자료를 제공 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] U. Kang, K.D. Wise, *IEEE Trans. Electron Devices* 47, pp.702, 2000.
- [2] P.M. Harrey, B.J. Ramsy, P.S.A. Evans, D.J. Harrison, *Sens. Actuators, B* 87, pp.226, 2002.
- [3] M.J. Yang, Y. Li, N. Camaioni, G. Casalbore-Miceli, A. Martelli, G. Ridolfi, *Sens. Actuators, B* 86, pp.229, 2002.
- [4] H. Shibata, M. Ito, M. Asakursa, K. Watanabe, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 45, pp.564, 1996.

- [5] J.S. Kim, M.J. Lee, M.-S. Kang, K.-P. Yoo, K.-H. Kwon, V.R. Singh, N.K. Min, *Thin Solid Films* 517, pp.3879, 2009.
- [6] T. Kuroiwa, T. Hayashi, A. Ito, *Sens. Actuators, B* 13, pp.89, 1993.
- [7] S. Kim, J. Yim, X. wang, J.C. deMello, S. Lee, D.D.C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.* 20, pp.2310, 2010.
- [8] E.M. Doherty, S. De, P.E. Lyons, A. Shmeliov, P.N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel, W.J. Blau, J.J. Boland, J.N. Coleman, *Carbon* 47, pp.2466, 2009.
- [9] Z. Tešanović, M.V. Jarić, *Phys. Rev. Lett.* 57, pp.2760, 1986.
- [10] G. Reiss, E. Hastreiter, H. Brückl, J. Vancea, *Phys. Rev. B* 43, pp.5176, 1991.