

탄소나노튜브 전극으로부터 전계방출을 이용한 가스센서의 응용

Application to Gas Sensors by Electron Emission from Carbon Nanotube Emitters

김성진^{1,a}
(Seong-Jeen Kim^{1,a})

Abstract

We fabricated gas sensors using carbon nanotubes (CNTs) as electron emitters for the purpose of detecting inert gases. By using the silicon-glass anodic bonding and glass patterning technologies with the typical Si process, we improved the compactness of the sensors and the reliability in process. The proposed sensor, based on an electrical discharge theory known as Paschen's law in principle, works by figuring the variation of the discharge current depending on gas concentration. In the experiment, the initial breakdown characteristics were measured for air and Ar as a function of gas pressure. As the result, even though it should be realized that there are many other factors which have an effect on the breakdown of a gap, the sensors led to similar result as predicted by Paschen's law, and they showed a possibility as gas sensors which enable to detect the gas density ranged to the vacuum pressure from 1 to 10^{-3} Torr.

Key Words : Carbon nanotubes, Field emission, Gas sensors, Air, Argon

1. 서론

가스 센서는 감지막 표면에 가스분자들의 전기 화학적 흡착으로 부터, 막의 전기 및 광학적 특성의 변화를 이용하는 화학 센서의 일종이다. 이들은 보통 SnO₂, ZnO 및 TiO₂의 금속-산화물계 물질을 감지막으로 사용하고 있으며, 빠른 응답 특성과 저가격 및 휴대용으로 제작이 가능한 장점이 있는 반면에, 비선형적인 응답특성과 감도를 향상시키기 위해 200 ~ 500 °C의 가열이 요구되어 예열시간 및 추가적인 전력 소모의 문제점들을 가지고 있다. 최근에는 이를 보완하기 위해 상온에서도 동작할 수 있는 다양한 센서들이 소개되고 있다. 흡착 표

면적을 넓힌 다공질 실리콘[1,2]이나 탄소나노튜브와 같은 나노 소재를 이용한 센서[3]들이 그 예로서, 소형화 및 저전력 소모의 장점을 살려 상용화가 진행 중에 있다. 그러나 표면에 가스 흡착 방식의 센서들은 흡착 에너지가 낮은 헬륨이나 네온과 같은 불활성 기체들을 검지하기에는 어려움이 있으며, 이들 가스들은 전자와 충돌에 의해 이온화시키는 물리적인 방식으로 측정을 하여야 한다.

이온화를 통한 검지 방식은 고전압이 인가되기 때문에 전극은 전기적 특성뿐만 아니라 내열성 및 내화학성이 강해야 한다. 최근에 나노공학에 대한 관심의 확대로 탄소나노튜브의 합성과 응용에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔으며, 탄소나노튜브의 우수한 물리적, 화학적 특성으로 전자 소자 등에 전극이나 기능성 재료로 활용하는 연구가 진척되고 있다. 대표적으로 에미터(emitter)전극으로 활용한 전계 방출형 디스플레이[4-6], 수소 저장성을 이용한 2차 전지[7], 단일 전자 트랜지스터를 비롯한 극소형 소자[8] 등을 꼽을 수 있으며, 이중

1. 경남대학교 전자공학과
(경남 마산시 월영동 449)
a. Corresponding Author : sjk1216@kyungnam.ac.kr
접수일자 : 2006. 2. 21
1차 심사 : 2006. 3. 24
심사완료 : 2006. 4. 7

에서 시장규모가 큰 평판 디스플레이 분야인 전계 방출 디스플레이(FED: field emission display)와 진공형광 디스플레이(VFD: vacuum fluorescent display)에서 전극 재료로 활용한 연구가 많이 보고되고 있다. 탄소나노튜브는 우수한 도전체이다. 또한 진공에서 높은 용융점과 화학적으로 안정되고 뾰족한 형태를 갖추고 있어 저전압에서도 쉽게 전계 방출을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 간단한 합성공정으로 제작할 수 있는 장점들을 갖추고 있어 전극재료로서 유리하다. 지금까지 잘 알려진 몰리브덴(Mo) 금속전극과 비교해보면, 고진공에서 탄소나노튜브의 용융 온도는 약 2,800 °C로서, 몰리브덴의 용융온도인 2,620 °C보다 높으며, 또한 전계방출 특성이 탄소나노튜브인 경우 1~3 V/μm의 턴온(turn-on) 전압을 갖는 것에 비해 몰리브덴 텅전극인 경우는 50~100 V/μm로 높기 때문에 상대적으로 저전압에서 전계방출을 실현할 수 있는 장점을 갖고 있다. 따라서 전계방출을 위한 전극으로 탄소나노튜브는 충분한 경쟁력을 갖추고 있다.

한편 지금까지 탄소나노튜브를 이용한 다양한 화학 센서들이 연구되어 왔으며, 이들은 화학적인 방식과 물리적인 방식으로 구분된다. 일찌기 화학적인 방식의 센서[3,9]가 개발되었고, 단일벽(SW: single-walled) 혹은 다중벽(MW: multi-walled) 탄소나노튜브의 표면에 가스 흡착에 따른 전기전도도 및 감지막의 유전을 변화를 감지하는 방법으로, 센서의 구조는 전계효과 트랜지스터(FET), 다이오드 및 정전용량형으로 제작되었다. 측정은 주로 산화질소, 암모니아, 산소 및 이산화탄소 등의 가스 흡착성을 보이는 가스에 대해 이루어졌다. 탄소나노튜브를 이용한 물리적인 방식의 가스 센서는 그 후에 발표되었으며 불활성 기체인 아르곤, 헬륨 및 공기등의 농도를 측정하기 위해 소개되었다[10,11]. 물리적인 방식은 탄소나노튜브가 에미터 전극으로 우수한 성질을 갖추고 있으므로, 전자의 전계방출을 통해 중성가스 분자들과 충돌 및 이온화과정에서 나타나는 방전 전류의 크기를 측정함으로써 가스 농도를 감지하게 된다.

본 논문에서는 탄소나노튜브를 에미터 전극으로 이용한 물리적인 방식의 가스 센서를 제작하였다. 여기에 센서의 구조를 단순화하기 위해 유리가공 및 양극접합법을 이용한 제조과정을 소개하였고, 대상 가스로서 아르곤과 공기에 대해 측정된 결과를 방전 이론으로 잘 알려진 파센(Paschen)의 법칙과 비교하여 논하였다.

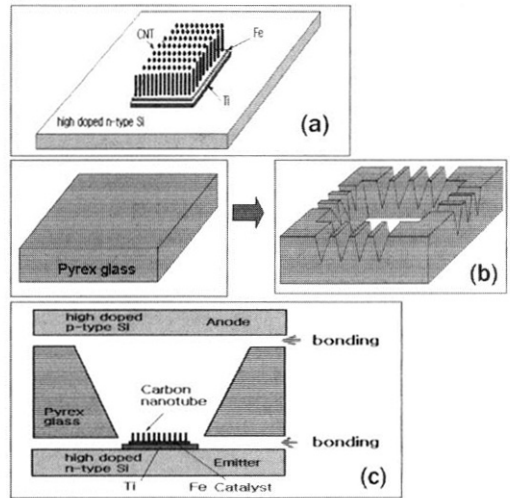


그림 1. 소자 제작 공정도 (a) 에미터, (b) 스페이서, (c) 양극 접합법에 의한 실리콘/유리 접합.
 Fig. 1. Fabrication process of our sensors (a) emitters (b) spacer (c) anodic bonding between Si and glass.

2. 소자 제작

제작할 센서의 구조는 고농도로 도핑된 p'형 실리콘의 양극, 절연층 역할을 하는 파이렉스 유리의 스페이서, 그리고 고농도로 도핑된 n'형 실리콘 상에 탄소나노튜브가 성장된 음극으로 구성된다. 먼저 탄소나노튜브 전극을 제조하기 위해 n'형의 실리콘 기판 위에 점착성(adhesion)을 높이기 위해 티타늄(Ti)을 두께 100 nm 정도로 스퍼터로 증착하였다. 그리고 나서 철(Fe) 금속 촉매제를 두께 10 nm정도로 전자빔 증착법(e-beam evaporation)으로 입히고, 패터닝한 후에 고순도의 물질을 합성하기에 적합하고 미세구조를 제어할 수 있는 열화학증착(thermal CVD)법으로 탄소나노튜브를 합성하였다. 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전처리 공정으로, 시료를 석영보트에 장착시키고 나서 열화학증착 장치의 반응로에 집어넣은 후, 850 °C 온도의 암모니아(NH₃) 가스 분위기에서 철 촉매금속을 나노크기의 파티클로 만들었다. 그리고나서 동일 온도에서 소스가스로 아세틸렌(C₂H₂)를 10분동안 주입하여, 길이가 약 10 μm의 수직으로 배열된 다중벽 탄소나노튜브를 합성하였다. 그림 1(a)는 실리콘 기판상에 탄소나노튜브로 된 에미터 전극의 구조를 나타낸 것이다.

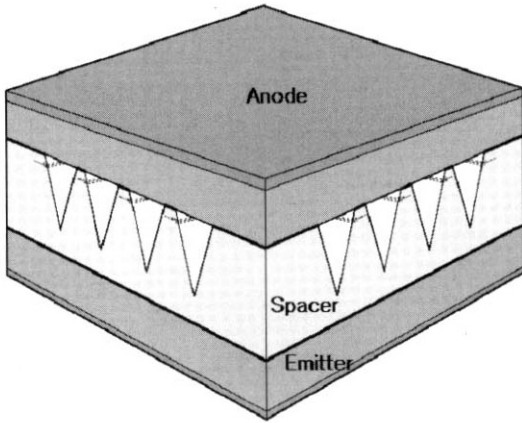


그림 2. 센서의 구조.
Fig. 2. Structure of the sensor.

한편 절연을 위해 두 전극(양극과 음극)사이에는 절연체이면서, 기계적 강도가 높은 파이렉스 유리를 스페이서(spacer)로 사용하였다. 여기에서 스페이서는 전계방출 디스플레이(FED)에서처럼 진공으로 밀폐된 구조가 아니라, 외부 가스가 소자 내부로 유통될 수 있도록 개방되어야 한다. 이를 위해 파이렉스 유리는 패턴 마스크를 제작하여, 모래 분사(sand blast)방법으로 그림 1(b)와 같이 에칭하였다. 파이렉스 유리는 V자 홈 형태로 에칭되며 4인치 웨이퍼 크기에 맞추어 제작하였다. 그리고 나서 최종적으로 400 °C에서 양극(anodic bonding) 접합법에 의해 두단계로 실리콘과 유리를 결합하였다. 즉 양극 접합법을 이용하여 양극(p⁺-Si)과 스페이서(파이렉스 유리)를 먼저 결합하고, 다시 탄소나노튜브가 덮힌 음극(n⁻-Si)과 스페이서를 결합하였다. 그림 1(c)는 양극 접합법에 의해 실리콘과 유리를 접합하는 과정을 보여주고 있다. 그림 2는 완성된 센서의 구조로서, 단면적의 크기는 12x12 mm²이다.

위와 같이 제작된 소자는 진공도 (혹은 가스농도)에 따른 전류-전압특성을 측정하기 위해 진공 챔버내에 시료를 놓고 피드쓰루(feed through)를 통해 외부 전압을 인가할 수 있는 전형적인 진공 시스템에서 이루어졌다. 진공 챔버내의 진공도 측정은 별도의 피라니 게이지와 페닝 게이지를 사용하였다. 그림 3은 본 실험에서 사용한 측정 실험 장치를 나타낸 것이다. 로타리 펌프를 이용하여 10⁻⁵ Torr까지 진공도를 조절하였고, 전류와 전압의 계측 장비로 Power Source Meter (Keithley사,

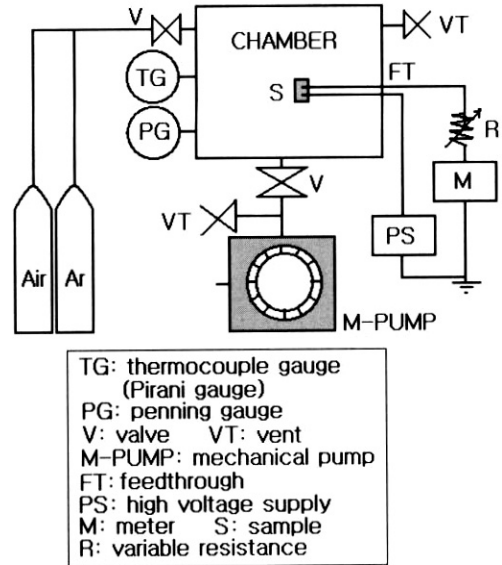


그림 3. 측정 장치도.
Fig. 3. Diagram of measurement set.

모델번호: 2425)를 사용하였으며, 최대 1 KV까지 공급할 수 있는 고전압 직류 전원을 사용하였다. 그리고 소자를 과전류로부터 보호하기 위해, 전류를 제한하는 저항을 직렬로 연결하여 측정하였다. 본 연구에서는 공기와 아르곤 가스를 대상으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

수직배향된 탄소나노튜브 전극으로부터 일어나는 전계 방출특성은 기존의 실리콘 팁이나 유사 다이아몬드 탄소(DLC: diamond-like-carbon) 박막 또는 탄소박막에서 얻어지는 전계 방출 전압과 전류밀도의 수준과 비교해볼 때, 대략 10 내지 100배 이상의 향상된 값을 갖는다. 이것은 탄소나노튜브가 좋은 도체이고, 팁의 직경이 수십 나노미터 정도로 매우 작기 때문에 전계 집중 효과가 뛰어날 뿐 만 아니라, 열화학 증착법으로 합성된 탄소나노튜브의 경우, 수직배향성이 우수하고, 육각형의 그래파이트 면의 구조가 안정적이기 때문이다.

본 연구에서는 고전압을 인가하여 탄소나노튜브 전극으로부터 전계 방출된 전자와 중성인 가스분자사이에 충돌 후, 이온화과정에서 생성된 전하로부터 나타나는 전류의 크기를 측정함으로써 가스

의 농도를 측정하고자 한다. 고전압 이론에 의하면, 절연체인 기체 공간을 두고 두 전극사이에 전압을 인가하면 전류의 크기에 따라 암전류(dark current), 글로우 및 아이크 영역으로 구분되는 전류-전압 특성이 나타난다. 초기의 낮은 전압 영역에서는 방전공간에 존재하는 극히 미약한 수의 공간 전자가 있어서 이들이 전기에 의해 가속을 받고 드리프트되어 미세전류가 흐르게 된다. 이를 암전류 영역이라 한다. 여기서 좀더 전압을 높이면 음극(cathode)의 표면으로 가속된 이온에 의하여 음극 표면으로부터 이차 전자가 방출되어 이들이 방전공간으로 가속되면서 중성기체를 이온화하고 전자와 양이온이 증식되면서, 이들은 서로 반대방향으로 드리프트하면서 궁극적으로 지속 방전(혹은 불꽃 방전)을 동반한 절연파괴가 일어나게 된다. 이와 같이 기체 공간상에서 방전 현상은 공간속의 가스농도에 비례하여 생성되는 양이온과 전자들의 수에 영향을 받는다. 일반적으로 공간상에서 가스의 압력과 불꽃방전을 일으키는 전압사이 에 관계는 파센의 법칙(Paschen's law)으로 주위지며[12]. 수식적으로는 평등전계내의 방전 개시 전압(V_s)은 온도가 일정한 기체에 대해서 압력(p)과 전극간의 거리(d)와의 곱인 pd 의 함수로 식 (1)처럼 표현된다.

$$V_s = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln M_d} = f(pd) \quad (1)$$

여기에서 A와 B는 상수이고, M_d 는 방전이 개시될 때,

$$M_d = \ln(1 + 1/\gamma) \quad (2)$$

로 주어지는 상수이며, γ 는 제 2 타운젠트 계수로서 음극표면에서 이온 충돌에 의한 이차전자 발생을 나타내며 기체의 성분과 전극 물질에 영향을 받는 상수이다. 파센의 법칙에 의하면, 고진공영역에서는 pd 의 감소와 더불어 방전 개시 전압이 증가하게 된다. 이는 압력이 적어 고진공상태에 가까워지면 기체분자 수가 적어져서 전자의 충돌 회수가 감소하여 전하 증식이 덜 일어나기 때문에, 상대적으로 방전개시전압이 증가하게 된다.

한편 이상기체에 대한 기체 압력과 농도사이 에 관계는 식 (3)으로 표현된 기체의 상태방정식으로 부터 연산할 수 있다.

$$p = nRT \quad (3)$$

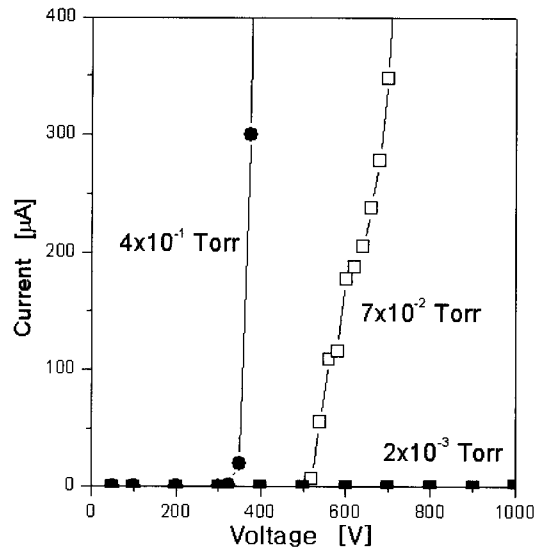


그림 4. 공기속에서 진공도에 따른 전류-전압 특성 곡선.

Fig. 4. Dependence of current-voltage curves on vacuum pressure in air.

여기에서 n 은 단위체적당 몰(mole) 수, R 은 기체 상수, T 는 절대온도를 의미한다. 따라서 주어진 온도에 대해서 기체 압력과 농도사이 에 비례관계가 성립하므로, 가스농도로 환산할 수 있게 된다.

그림 4는 일반 공기속에서 진공도에 따른 전류-전압의 의존성을 측정한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 압력이 높아질수록 전류의 크기도 비례하여 증가하였다. 그리고 저전압에서는 아주 작은 암전류가 흐르다가, 어느 임계전압 이상에서 갑자기 전류가 급증하는 현상이 나타났다. 이 임계전압은 가속된 전자에 의해 중성기체를 이온화되면서 전자와 이온이 증식되는 기점으로 방전 개시 전압에 해당된다. 또한 압력이 높아질수록 전류가 급증하는 전압이 낮아지는 것을 발견할 수 있다. 이는 상대적으로 고진공인 2.5×10^{-3} Torr에서는 1 kV를 인가하여도 미약한 암전류 성분만이 관측된 반면에, 7.0×10^{-2} Torr에서는 약 520 V부터 충돌 전리 현상에 의해 전류가 급증한 현상이 보이기 시작하였으며, 4.0×10^{-1} Torr에서는 더 낮은 전압인 400 V이하에서 전류가 급증하는 현상이 나타났다. 이는 앞서 말한 바와 같이 압력이 높아질수록 이온화할 수 있는 중성분자의 농도가 높아지기 때문이다.

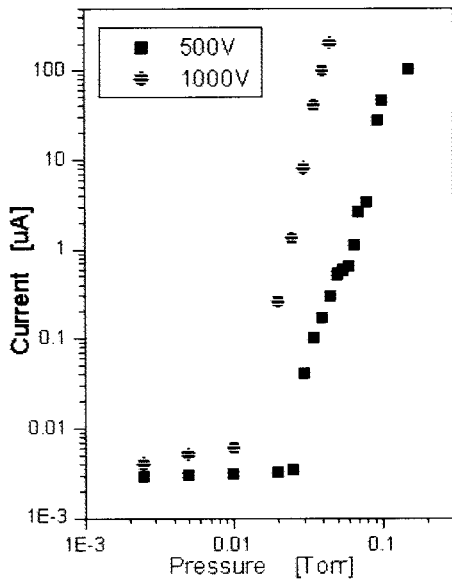


그림 5. 일정 전압하에서 공기에 대한 방전 전류-압력 곡선.

Fig. 5. Discharge current-vacuum pressure curves for air on different voltages.

한편 그림 5는 인가 전압을 기준으로 한 공기의 압력과 전류사이의 관계를 나타낸 것이다. 1 kV에서는 약 10^{-2} Torr 부근에서 전류가 급증하기 시작한 반면에, 500 V를 인가한 경우에는 약 4×10^{-1} Torr 부근에서 전류가 급증하기 시작하였다. 즉 공기의 압력이 높아지게 되면 더 낮은 전압에서도 쉽게 충돌에 의한 전자와 이온의 증식이 일어남을 보여주고 있다. 따라서 가스 농도에 따라 전류의 변화를 읽을 수 있게 된다.

그림 6은 가스센서로서 가스식별 능력을 평가하기 위해, 불활성 기체인 아르곤에 대해 추가적으로 실험을 하여 공기와 비교하였다. 여기에서는 실험을 단순화하기 위해 방전 개시 전압(V_s)은 전류가 0.1 mA을 넘게되는 인가 전압으로 정의하였으며, 전극간의 거리(d)는 0.5 mm로 고정하였다. 그 결과, 파셴의 곡선에서 예견된 것처럼, 압력이 높아질수록 방전 개시 전압은 낮아지는 양상을 보였다. 그리고 아르곤 가스의 방전 개시 전압이 상대적으로 낮게 나타난 이유는 가스의 전기 음성도의 차이에 의해 비롯된다. 일반적으로 전기 음성도가 높은 SF₆, 프레온, 산소 및 질소 가스들은 충돌에 의해 이온화가 된 후에, 바로 양이온들이 전자와 재결합하여 다시 중성상태로 복귀할 확률이 높은 반

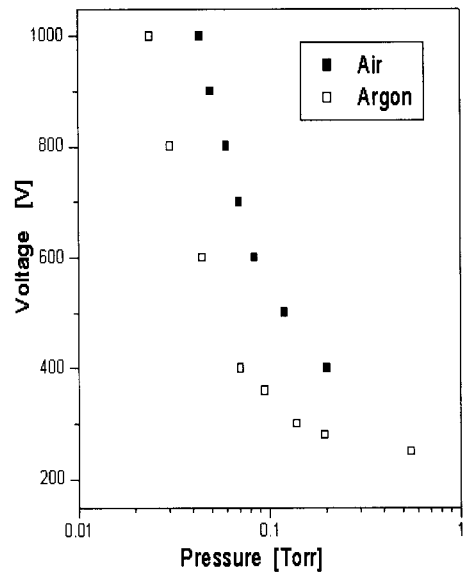


그림 6. 아르곤과 공기에 대해 측정된 파셴의 곡선.

Fig. 6. Paschen's curve measured for Ar and air.

면에, 아르곤과 같이 전기음성도가 낮은 불활성 가스는 이온화가 된 후에 재결합율이 상대적으로 작기 때문에 전하 증배율이 높아져서 방전 개시 전압이 낮아지게 된다. 결과적으로 아르곤의 방전 개시 전압이 상대적으로 낮아지게 된다.

이와 같이 본 연구에서는 파셴의 곡선으로 불리는 결과를 탄소나노튜브 전극으로 만든 소자를 가지고 확인할 수 있었다.

4. 결론

탄소나노튜브 전극은 전자의 전계 방출에 필요한 우수한 화학적, 물리적 특성을 지니고 있기 때문에, 금속 전극을 대신하여 새로운 전극재료로서 관심을 불러 일으켜 왔다. 본 연구에서는 소형화 및 공정의 신뢰성을 높이기 위해 전형적인 실리콘 공정기술 뿐만 아니라 모래 분사법에 의한 유리 패터닝 기술과 실리콘과 유리사이에 양극 접합법을 이용하여 소형이면서 구조적으로 안정된 탄소나노튜브를 이용한 가스 센서를 제작하였다. 측정은 탄소나노튜브 전극으로부터 전자의 전계 방출 특성을 이용하여, $1 \sim 10^{-3}$ Torr의 진공도에서 공기

와 아르곤 가스에 대해 실험을 하였다. 그 결과, 진공도에 비례하여 방전 전압이 증가하였으며, 아르곤의 경우, 전기음성도가 공기보다 작아서 전체 압력 범위에 대해서 방전 개시 전압이 공기보다 낮게 나타났다. 비록 공극사이에 절연과피 특성에 영향을 끼치는 인자들이 다양할 지라도 본 센서를 가지고 측정한 결과, 파센의 법칙과 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 우리는 이 센서가 진공 측정뿐만 아니라, 휴대용으로 화학 공장에서 환경오염 모니터링 및 불활성 가스의 검지에 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 경남대학교 연구년 연구비 지원에 의한 것임.

참고 문헌

[1] K.-Y. Park, K.-S. Kang, S.-J. Kim, S.-H. Lee, B.-G. Choi, and M. Y. Sung, "Electrical properties of alcohol vapor sensors based on porous silicon", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 16, No. 12S, p. 1232, 2003.

[2] S. J. Kim, S. H Lee, and C. J. Lee, "Organic vapor sensing by current response of porous silicon layer", J. of Phys. D, Vol. 34, No. 24, p. 3505, 2001.

[3] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", Science, Vol. 287, p. 622, 2000.

[4] P. G. Collins and A. Zettl, "A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, p. 1969, 1996.

[5] W. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte, "A carbon nanotube field-emission electron source", Science, Vol. 270, p. 1179, 1995.

[6] 이양두, 이정아, 문승일, 박정훈, 한중훈, 유재은, 이윤희, 남 산, 주병권, "스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전계방출 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 5호, p. 541, 2004.

[7] Q. Wang, C. Zhu, W. Lie, and T. Wu, "Hydrogen storage by carbon nanotube and their films under ambient pressure", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 27, p. 497, 2002.

[8] R. Martel, T. Schmidt, H. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, p. 2447, 1998.

[9] K. Ong, K. Zeng, and C. Grimes, "A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor", IEEE Sensor J., Vol. 2, p. 82, 2002.

[10] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. Ajayan, "Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes", Nature, Vol. 424, p. 171, 2003.

[11] 김성진, 조규환, 김성엽, 전재욱, 이상훈, 최복길, "탄소나노튜브 전극으로부터 전자방출에 의한 진공도 측정", 전기전자재료학회논문지, 18권, 5호, p. 396, 2005.

[12] M. Sedlacek, "Electron physics of vacuum and gaseous devices", Wiley, p. 385, 1996.