

다중벽 카본 나노 튜브를 이용한 가스센서의 제작

The Fabrication of Gas Sensors using MWCNTs

장경욱^{1,a}, 김명호²

(Kyung-Uk Jang^{1,a} and Myung-Ho Kim²)

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) have excellent electrical, chemical stability, mechanical and thermal properties. In this paper, networks of Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) materials were investigated as resistive gas sensors for ethanol (C₂H₅OH) detection. Sensor films were fabricated by air spray method for the multi-walled CNTs solution on glass substrates. Sensors were characterized by resistance measurements in the sensing system, in order to find the optimum detection properties for the ethanol gas molecular. The film that was sprayed with the MWCNT dispersion for 60 sec, was 300 nm thick. And the electric resistivity is $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Also, the sensitivity and the linearity of MWVNT sensor for ethanol gas are 0.389 %/sec and 17.541 %/FS, respectively. The MWCNT film was excellent in the response for the ethanol gas molecules and its reaction speed was very fast, which could be using as ethanol gas sensor. The conductance of the fabricated sensors decreases when the sensors are exposed to ethanol gas.

Key Words : MWCNT(Multi-walled carbon nano tube), Gas sensor, Ethanol, Sensitivity, Spray method

1. 서 론

가스센서는 산업 분야, 방법 및 방재 분야, 그리고 환경 및 의료 분야 등에서 폭넓게 사용되고 있으며, 그 활용범위가 날로 확대되어 가고 있는 것은 주지의 사실이다[1]. 가스센서로 사용되는 재료는 화학적으로 안정화 되어야 한다. 여러 재료 가운데 CNT는 전기적, 화학적으로 안정하고, 또한 기계적으로나 열적으로도 우수한 성질을 갖는다. 이러한 여러 가지의 독특한 성질 때문에 CNT는 전계방출표시(Field emission display) 장치에 응용하기 위한 냉음극용 재료[2,3], 전기화학 센서[4] 및 수소저장 재료[5] 등으로 관심을 갖고 연구되고 있다. CNT의 또 다른 응용분야는 금속과 폴리머

수지의 충전제로도 연구되고 있다. Kuzumaki et al. 는 알루미늄의 기계적 특성을 높이기 위하여 알루미늄에 CNT를 충전시켰다[6]. CNT강화 알루미늄 복합체는 순수한 알루미늄에 비하여 높은 열적 안정성을 보였다. 더욱이, Zhang et al.는 폴리아미드에 CNT를 충전 시킴으로써 연신율, 인장강도 및 경도를 크게 향상 시킬 수 있다는 것을 보고하였다[7]. 이러한 복합체는 CNT의 강도에 크게 영향을 받는다.

CNT는 높은 전기 전도도를 갖기 때문에 CNT 충전제는 전극 물질로도 사용되고 있다. 더욱이, CNT자체는 화학적으로 안정하기 때문에 산과 알칼리 분위기에서 사용되는 전극물질로도 사용될 수 있다[8].

특히, CNT의 넓은 표면적 특성을 이용하여 주로 NO₂, O₂, CO 등의 가스센서로 연구가 진행되어 왔다[9-11]. 최근 Shih et al. 연구 그룹에서는 PECVD법으로 제조된 MWCNT를 이용하여 에탄올 등 유기가스 분자를 검출하기 위한 연구를 진행하였다[12].

1. 경원대학교 전기공학과
(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)
2. 경원대학교 건축설비공학과
a. Corresponding Author : kujang@kyungwon.ac.kr
접수일자 : 2009. 10. 16
1차 심사 : 2009. 11. 2
심사완료 : 2009. 11. 9

본 연구에서는 제조 원가가 저렴하고, 공정이 비교적 간단한 열적 CVD법으로 제조한 MWCNT를 이용하여 에탄올 가스센서를 만들고, 제작된 센서를 미세 구조적 측면, 전기 및 광학적 측면 그리고 가스분자 흡착 특성을 분석하고자 하였다.

가스센서는 에탄올 유기용제를 이용하여 분산된 MWCNT 용액을 만들고, 이 분산 용액을 스프레이 방법으로 유리 기판위에 성막하여 제작하였다. 제작된 박막에 대해 SEM 분석을 통하여 미세구조 특성을 분석하였으며, 4 프로브법으로 박막의 전기 저항율을 측정하였다.

제작된 박막을 가스센서로 활용하기 위해서 마스크를 이용하여 150 μm의 전극간 거리를 갖도록 금 전극을 박막 표면에 스퍼터링하여 증착 하였다.

제작된 가스센서는 정지계 가스 검출 시스템의 항온조 내에 장착하여 센서표면에 에탄올 분자의 흡착 정도를 측정하였다.

2. 실험

본 실험에서는 열적 CVD 공정으로 제조된 MWCNT를 이용하였으며, 그의 물성은 표 1에 보였다.

표 1에 나타낸 바와 같이 사용된 MWCNT는 순도가 93% 이상이고, 직경은 30 nm 였으며, 또한 가스분자의 검출 특성에 큰 영향을 미치는 비표면적은 200 m²/g 였다.

MWCNT 분산체는 16 mg MWCNT 분말과 100 ml의 에탄올 용제를 혼합하여 MWCNT 용액을 만들고, 이를 30℃의 분위기에서 4시간 동안 초음파를 이용하여 만들었다.

제작된 분산체를 이용하여 스프레이법으로 건조된 유리 기판위에 MWCNT 박막을 제작하였다. 이때 스프레이 압력은 2 kgf/cm² 로 하였다. 최적의 에탄올 센서를 얻기 위하여 스프레이 시간은 20 sec, 40 sec, 60 sec 및 120 sec로 하였다. 또한 유리기판에 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 하기 위해서 120℃의 핫플레이트에서 20분간 열처리 하였다.

제작된 박막에 대해 표면과 단면의 미세구조를 관측하기 위해서 FE-SEM(Hitachi S-4700, Japan)을 사용하였다.

제작된 MWCNT 막에 대해서 4 프로브 법으로 전기 전도도를 측정하기 위하여 CMT-SR 1000 (Changmin Co, Korea)를 이용하여 상온에서 측정 하였다.

표 1. MWCNT의 물성.

Table 1. The physical properties of MWCNT.

	평균직경 [nm]	평균길이 [μm]	순도 [%]	밀도 [g/cm ³]	비표면적 [m ² /g]
MWCNT	30	13	> 93	0.04	200

그리고, 제작된 박막을 가스센서로 활용하기 위해 박막표면에 Au 전극을 DC 스퍼터를 이용하여 증착 하였다. 그림 1에 전극 처리된 형상을 보여주고 있으며, 전극간 거리는 150 μm로 하였다.

가스의 검출 특성은 그림 2와 같이 정지형 가스 검출 시스템을 이용하여 측정하였다[13]. 그림 2에서 데이터 수집 인터페이스는 PICO ADC 11을 사용하였다.

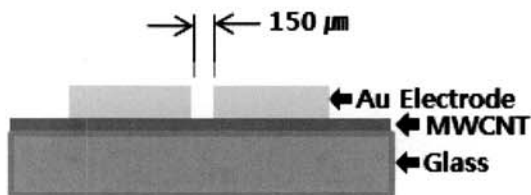


그림 1. 제작된 MWCNT 가스센서.

Fig. 1. The structure of gas sensor fabricated with MWCNT.

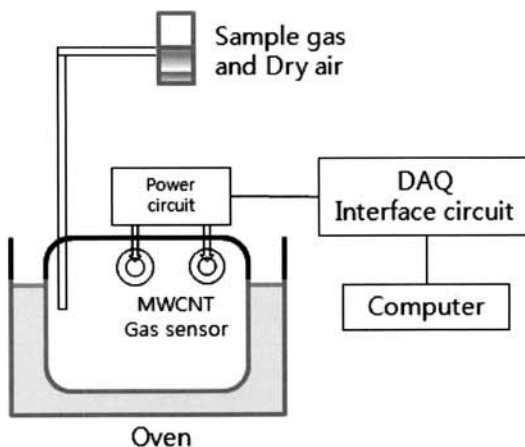


그림 2. 센싱계 측정장치도.

Fig. 2. Schematic diagram of sensing system.

제작된 가스 센서의 센싱 특성을 분석하기 위해서 3ℓ의 체적을 갖는 항온조 내에 센서를 장착한 후 에탄올 가스를 6 ppm의 농도가 되도록 주입하여 측정하였다. 제작된 센서의 가스 감응특성 측정 순서는 다음과 같은 순서로 수행하였다. 즉, 500 sec 동안 센서가 장착된 항온조를 건조공기로 정화하였고, 건조공기가 채워진 상태로 500 sec 동안 안정시키고, 센서 시스템에 전원을 인가한 후 200 sec가 지난 다음 에탄올을 주입하여 300 sec 동안 측정하였으며, 측정을 마치고 난 다음 항온조에 주입된 에탄올 및 센서 막에 흡착된 에탄올 가스분자를 탈착시키기 위해서 500 sec 동안 건조공기를 흘려보낸 후 500 sec 동안 안정 상태를 유지하여 측정을 마쳤다.

3. 실험결과 및 검토

그림 3은 사용된 분말 MWCNT와 스프레이 법으로 제작된 MWCNT 박막 표면의 SEM 사진을 보여주고 있다.

그림 3의 사진에서 보는 바와 같이 스프레이 시간이 증가함에 따라서 유리기판 위의 MWCNT 막 두께는 증가하였으며, 막의 표면이 균일하게 성막 되는 것을 알 수 있었다.

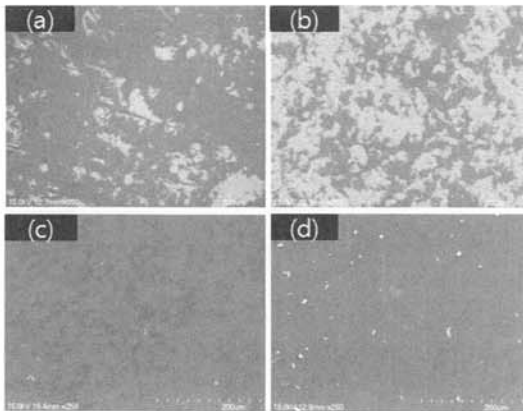


그림 3. MWCNT 스프레이 막의 SEM 사진.

(a) 20 sec (b) 40 sec
(c) 60 sec (d) 120 sec

Fig. 3. SEM image for film coating MWCNT.

(a) 20 sec (b) 40 sec
(c) 60 sec (d) 120 sec

그림 4는 각각 유기기판에 MWCNT 분산 유체를 40 sec와 60 sec 및 120 sec 동안 스프레이 한 막의 SEM 단면을 보이고 있다. 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 40 sec로 스프레이 한 경우 막 표면이 연속적으로 균일하게 성막되지 않았다는 것을 알 수 있었으며, 60 sec 동안 스프레이 한 막은 거의 균일하게 성막이 이루어 졌다는 것을 평면 SEM 사진과 단면 SEM 사진을 통해서 확인 할 수 있었다. 특히, 스프레이 시간이 120 sec 인 경우 오히려 균일성이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

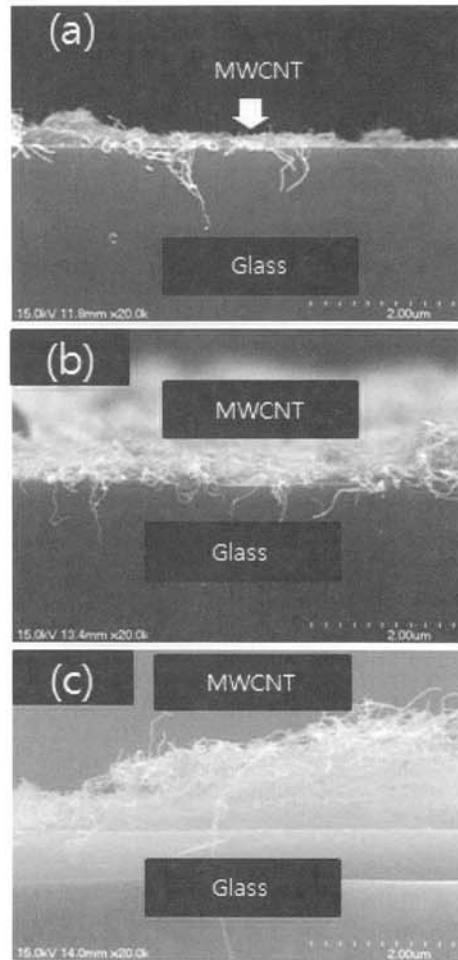


그림 4. MWCNT 스프레이 막의 SEM 단면.

(a) 40 sec (b) 60 sec (c) 120 sec

Fig. 4. Cross section SEM image for MWCNT

spray film. (a) Spray for 40 sec (b) Spray for 60 sec (c) Spray for 120 sec

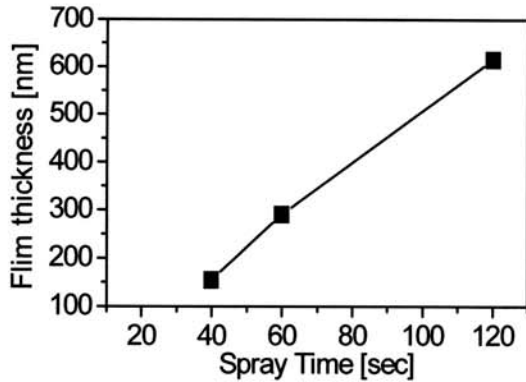


그림 5. 스프레이 시간에 따른 박막의 두께.
Fig. 5. Film thickness with the coating time.

그림 5는 스프레이 시간에 따른 성막 두께를 보이고 있다. 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 스프레이 시간에 따라서 제작된 MWCNT 박막의 두께가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 특히, 20 sec 동안 스프레이 한 경우에는 막이 불균일하여 막의 두께를 확인하기가 어려웠으며, 40 sec로 스프레이 한 막의 경우도 어느 정도 막의 질이 개선되었지만 연속적이고 균일한 막을 얻을 수 없었다. 60 sec로 스프레이 한 경우 막이 어느 정도 연속적으로 균일하게 성막된 것을 확인하였다. 120 sec로 성막 시간이 길어지면 오히려 MWCNT가 부분적으로 두꺼워져 균일도가 떨어지는 것으로 확인되었다. 즉, 스프레이 시간의 증가에 따라서 비례적으로 균일하게 성막이 되지 않는 이유는 유리 기판에 MWCNT를 스프레이 법으로 성막시킬 때 스프레이건과 기판의 각도, 스프레이 압력, 입자의 크기의 불균일성과 스프레이 된 MWCNT 분산체 사이의 표면 장력의 차이 때문에 막의 두께가 불균일하게 생성되는 것으로 생각된다.

그림 6은 제작된 MWCNT 박막에 대해서 4 프로브 법으로 전기 저항율을 측정된 결과를 보이고 있다. 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 스프레이 시간이 40 sec 될 때 까지는 박막의 저항율이 급격히 저하되는 것을 알 수 있었으며, 스프레이 시간이 40 sec 이후부터는 저항율이 서서히 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 MWCNT 박막의 성막 정도에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 스프레이 시간이 20 sec로 성막한 경우에는 막이 균일하게 성장되지 않아 전도 경로인 CNT가 막 표면에 균일하게 네트워크가 되지 않아 전기 저항율이 높아지고, 40 sec 이후부터는 어느 정도 CNT 네트워크가 막 표면에서 잘 형성되어 전도 경로가

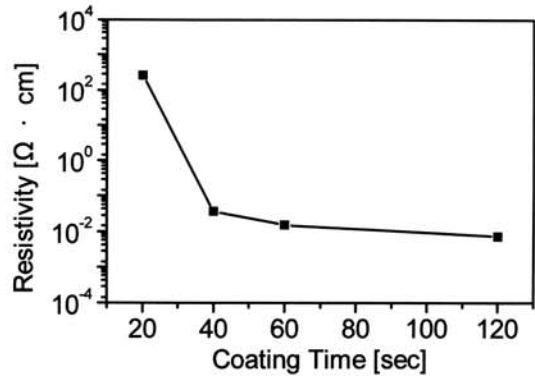


그림 6. MWCNT 박막의 전기 저항율.
Fig. 6. Electrical resistivity for the MWCNT film.

만들어져서 전기 저항율이 낮아지는 것으로 이해된다. 또한, 스프레이 시간이 60 sec 및 120 sec에서는 저항율의 감소 경향이 줄어드는 것을 볼 수 있었다. 이는 스프레이 시간이 60 sec 정도에서는 막 표면에 충분히 MWCNT 네트워크가 형성되어 더 두껍게 막이 형성되더라도 저항율의 감소폭이 낮아지는 것으로 판단된다.

그림 7은 제작된 가스센서를 정지형 가스 검출 시스템에 장착한 후 주입된 에탄올 가스 분자의 감응특성을 보이고 있다. 그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 에탄올 가스를 주입하면 주입된 에탄올 가스 분자가 MWCNT 표면에 흡착이 이루어져 막 표면에서의 전자 이동경로를 줄여줄게 하고, 이로 인해 센서의 저항이 증가하여 센서에 걸리는 측정 전압이 증가하는 것으로 생각된다.

그림 7의 가스 측정 결과로부터 식 (1)과 (2)를 [14] 이용하여 센서의 가스 검출 민감도와 선형성을 구할 수 있었으며, 이를 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타낸 센서의 민감도와 선형성 결과는 MWCNT가 에탄올 분자를 검출하는 센서로의 활용이 가능하다는 것을 보여 주고 있다.

$$\text{센서 민감도} [\%/sec] = \frac{V_{ref} - V_x}{V_{ref}} \times 100\% \times \frac{1}{t} \quad (1)$$

여기서, V_{ref} : Gas가 없는 초기상태의 출력 전압 [V]
 V_x : Gas 주입후 x시간 후의 출력 전압 [V]
 t : x 시간 경과 [sec]

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

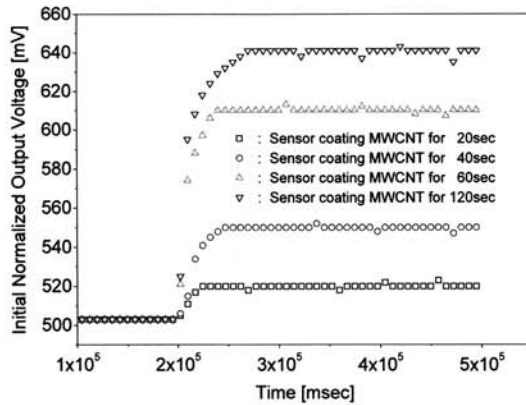


그림 7. 6 ppm 에탄올 가스 분위기에서 시간에 따른 센서의 감응특성.

Fig. 7. The response properties of sensor in 6 ppm ethanol gas ambient.

표 2. MWCNT를 코팅한 센서의 에탄올 가스 감응 민감도와 선형성.

Table 2. Sensitivity and linearity on the ethanol gas for sensors coating with MWCNT.

스프레이 시간	센서의 민감도 [%/sec]	센서의 선형성 [%FS]
20 sec	0.108	3.270
40 sec	0.283	8.546
60 sec	0.3889	17.541
120 sec	0.319	21.529

4. 결론

화학적으로 안정되고, 높은 전기전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 스프레이 법으로 가스센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 가스 검출 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 성막 공정 비용이 저렴한 스프레이 법에 의해 MWCNT 박막을 제작하였으며, 스프레이 시간을 60 sec으로 한 경우의 MWCNT 막이 표면 및 두께가 균일하게 제작되었다.

2) MWCNT 분산체를 60 sec 동안 스프레이 한 막의 두께 및 전기 저항율은 각각 300 nm 및 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 보였다.

3) 60 sec 스프레이한 MWCNT 막의 에탄올 검출 특성으로부터 센서의 민감도 및 선형성 계수는 각각 0.389 %/sec 및 17.541 %/FS를 보였다.

이상의 결과로 MWCNT 박막은 에탄올 가스 검출을 위한 센서로 활용이 가능하다는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

참고 문헌

- [1] T. Kiyoshi and S. Akio, "Advanced Sensor Handbook", Bae Pong Kwan, p. 16, 1994.
- [2] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display", Appl. Phys. Lett., Vol. 75, No. 11, p. 3129, 1999.
- [3] Q. H. Wang, M. Yan, and R. P. H. Chang, "Flat panel display prototype using gated carbon nanotube field emitters", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 2, p. 1294, 2001.
- [4] H. Yi, "Anodic stripping voltammetric determination of mercury using multi-walled carbon nanotubes film coated glassy carbon electrode", Anal. Bioanal. Chem., Vol. 377, No. 8, p. 770, 2003.
- [5] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, Vol. 386, No. 3, p. 377, 1997.
- [6] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, and K. Ito, "Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite", J. Mater. Res., Vol. 13, No. 9, p. 2445, 1998.
- [7] W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, and T. Liu, "Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding", Macromolecules, Vol. 37, No. 2, p. 256, 2004.
- [8] I. Sayago, H. Santos, M. C. Horrillo, M.

- Aleixandre, M. J. Fernández, E. Terrado, I. Tacchini, R. Aroz, W. K. Maser, A. M. Benito, M. T. Martínez, J. Gutiérrez, and E. Muñoz, "Carbon nanotube networks as gas sensors for NO₂ detection", *Talanta*, Vol. 77, Issue 2, p. 758, 2008.
- [9] T. Ueda, M. M. H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, and F. Mitsugi, "Development of carbon nanotube-based gas sensors for NO_x gas detection working at low temperature", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 40, Issue 7, p. 2272, 2008.
- [10] C.-S. Huang, C.-Y. Yeh, C.-H. Yuan, B.-R. Huang, and C.-H. Hsiao, "The study of a carbon nanotube O₂ sensor by field emission treatment", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, Issues 2-3, p. 461, 2009.
- [11] Joseph C. Obirai, G. Hunter, and Prabir K. Dutta, "Multi-walled carbon nanotubes as high temperature carbon monoxide sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 134, Issue 2, p. 640, 2008.
- [12] C.-T. Hu, C.-K. Liu, M.-W. Huang, S.-H. Syue, J.-M. Wu, Y.-S. Chang, J.-W. Yeh, and H.-C. Shih, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes for ethanol gas sensors", *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, Issues 2-3, p. 472, 2009.
- [13] T. Moriizumi and T. Nakamoto, "Study of active odor sensing system with blender in liquidphase", *Technical Digest of the 15th Sensor Symposium*, p. 217, 1997.
- [14] 권민규, 홍용택, "전도성 CNT박막의 온도에 따른 저항 변화도 연구", *전기전자재료학회 논문지*, 22권, 2호, p. 151, 2009.