

단일벽 탄소나노튜브를 이용한 가스 감지

*이종홍¹, 서희원, 송진원, 이승숙, 한창수[#]

¹ 한국기계연구원 나노공정장비연구센터

Gas detection using Single-Wall Carbon Nanotubes

*J.-H. Lee¹, H. W. Seo, J.-W. Song, C.-S. Han[#]

¹ Nano-Mechanical Systems Research Center, Korea Industrial Machinery and Materials

Key words :Single-Wall Carbon nanotube, Dielectrophoresis, gas sensor

1. 서론

탄소나노튜브는 1991년 발견된 이후, 독특한 전기적, 기계적 특성 때문에 많이 연구되었다[1]. 고충형비와 강한 기계적 강도, 높은 전도성으로 우수한 물질로 알려져 있는 탄소나노튜브는 전계 효과 트랜지스터, 메모리, 각종 센서 등에 매우 유용하다. 이러한 탄소나노튜브를 원하는 위치에 조립, 정렬하는 것은 디바이스 제작에 있어 매우 중요하다. 대부분의 나노 물질을 조립하는 방법에는 직접 기판에 나노튜브를 뿌린 후 전자빔 리소그래피 등에 의해 직접 전극을 제작하거나 직접 제작된 전극에 촉매를 이용하여 성장시켜 조립하기도 한다. 하지만, 고온과 정확한 위치에 매우 작은 촉매의 패터닝이 필요하고, 균일하고 원하는 곳에 조립, 정렬하기 매우 어렵고 시간과 비용이 매우 많이 필요하다. 최근에는 화학 표면 처리법, 자기장을 통한 전극 사이에 탄소나노튜브의 조립을 시도하기 시작했는데, 여기서는 전기장을 이용해 쉽게 조립, 정렬할 뿐만 아니라 개수 조절도 가능한 유전영동법(dielectrophoresis, DEP)을 이용한 나노튜브의 조립방법을 소개한다[2]. 그리고 전자현미경(SEM) 이미지와 I-V curve 측정을 통하여 디바이스의 표면 구조와 전기적 특성을 측정하였고, NO₂ 가스에 대한 저항 변화를 통한 민감도를 실시간 측정으로 가스에 대한 반응을 확인하였다.

2. 실험

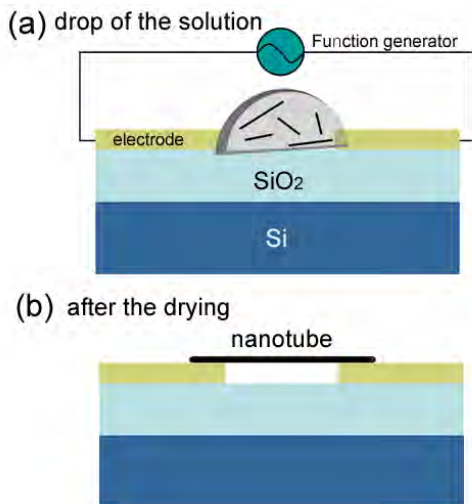


Fig. 1 Diagram of nanostructure assembly using dielectrophoresis

SWNTs는 Hipco 샘플(Nanotechnology Inc.)을 구입하여 열처리와 산 처리를 통해 정제한 후 유전영동법에 사용하기 위하여 DMF(dimethylformamide) 용매에 초음파를 이용하여 분산시켰다. Au 전극은 사이의 거리를 2um로 Si 웨이퍼에 광학 리소그래피로 제작했는데, Si 웨이퍼 위에 절연층인 SiO₂를 올리고, Au금속을 50 nm의 높이로 증착하여 금속 전극으로 사용하였다. 전압은 5 Volts, 주파수는 5 MHz로

인가한 후 SWNTs 용액을 마이크로 피펫으로 0.25 ul를 주입한다(Fig. 1(a)). 용액이 다 마른 후 인가된 전압을 제거하면 Fig. 1(b)처럼 나노튜브가 전극 사이에 연결된다. SEM(Hitachi S-4100)을 이용하여 전극 사이에 조립, 정렬된 단일벽 탄소나노튜브(Single-wall Carbon Nanotubes, SWNTs)를 확인하였고, I-V curve를 통하여 제작된 디바이스의 전기적 특성을 평가하였다. 또한 이 제작된 나노튜브 디바이스를 이용하여 NO₂ 가스 흡착에 따른 저항 변화를 측정하였다.

3. 이론 및 실험 결과

3.1 이론

유전영동(dielectrophoresis, DEP)은 서로 다른 전도도(conductivity)와 유전율(permittivity)을 갖는 두 물질 사이의 전하 분포가 매우 중요하다. 균일하지 않은 전기장은 입자와 용매(여기선 각각 SWNTs 와 DMF 용매)에 영향을 미쳐 쌍극자 모멘트를 유도한다. 고충형비를 갖는 1 차원 나노 구조물은 그것들의 편극화(polarization)가 증가되기 때문에 유전영동힘에 의해 크게 영향을 받게 된다. SWNTs 가 전극 사이에 존재하는 전기장 라인을 따라 조립되고 정렬하는 유전영동힘을 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$F_{DEP} = \frac{1}{2} \pi r^2 l \epsilon_m \text{Re}(K_L) \nabla |E|^2, K_L = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{3\epsilon_m^*}$$

여기서 E 는 전기장, K_L 은 Clausius-Mossotti(CM) 상수이고, ϵ_p^* 와 ϵ_m^* 은 각각 SWNTs와 DMF의 복소 유전율이다.

$$\epsilon_m^* = \epsilon_m - j \frac{\theta_m}{\omega}, \epsilon_p^* = \epsilon_p - j \frac{\theta_p}{\omega}$$

j는 복소수, σ 는 전도도, ω 는 주파수이다.

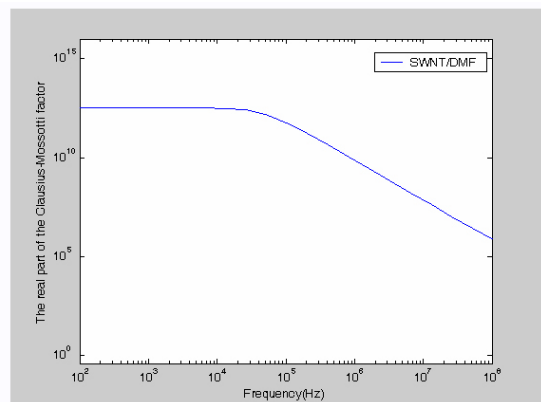


Fig. 2 Plot of C-M factor depends on the frequency

Fig. 2는 유전영동힘의 실제 영향을 미치는 부분인 K_L 부분을 그래프로 나타낸 것으로 이 때 양의 값을 갖는 부분을 찾아야 그 영역에서는 전기장이 가장 센 부분이 전극의 중심부로 탄소나노튜브를 끌어올 수 있다. 우리가 사용하는 주파수 영역에서는 항상 양의 값을 가짐을 확인할 수 있다. 유전영동힘을 전압과 주파수를 조절함으로 조립되는

SWNTs 개수를 조절할 수 있다. 이것은 모든 실험에 같은 조건으로 적용해야 하는 것이 아니라 사용하는 물질의 농도나 전극 사이에 주입하는 샘플의 양에 의해 유전영동법이 영향을 받아 변할 수 있으므로 사용하는 샘플의 특징 기준 주파수를 양의 영역에서 결정한 후 전압 크기를 조절함으로써 원하는 상태의 디바이스를 제작 할 수 있었다.

3.2 제작 및 특성 평가

실험에 의해 제작된 SWNTs 디바이스의 표면 구조는 Fig. 3(a)과 같은 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있었고, 제작된 디바이스의 전기적 특성을 Fig. 3(b)에서 보여주는 I-V 측정으로 확인할 수 있다. 이 디바이스는 SWNTs 가 정렬이 잘 된 상태로 전극 사이에 조립됨을 알 수 있었고, 이것의 저항은 약 33 kΩ 이다.

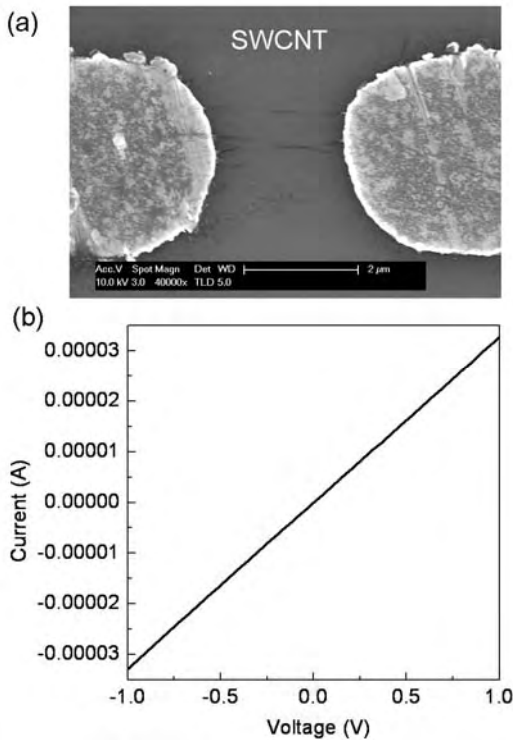


Fig. 3 (a) SEM image and (b) I-V curve of SWCNTs

3.3 SWNTs 의 가스 감지

SWNTs의 NO₂에 대한 저항 변화에 의한 반응을 측정하여 Fig. 4 와 같이 데이터를 얻었다. 저항 변화를 통한 민감도 (Sensitivity)는 Labview를 이용하여 실시간으로 측정하였고, 초기저항에 대한 저항 변화로 다음과 같이 정의하였다.

$$Sensitivity = \Delta R / R_{ini} * 100$$

Clean air 환경에서 디바이스의 초기 저항은 약 33 kΩ 이고, 가스 주입구를 통해 가스 챔버 내에 clean air와 NO₂ 가스를 10 분씩 교대로 넣어주었다. 상압 상태에서 가스의 흐름을 계속 주었기 때문에 반응 가스가 들어가는 만큼 챔버를 채우고 있는 기준 가스(air)는 outlet으로 계속 빠져 나오게 되면서 10 분을 기준으로 챔버 내의 가스의 상태가 바뀌게 된다. 이 실험은 디바이스가 NO₂ 가스에 반응한 후 가스 분자를 제거하는 회복을 위한 열처리나 진공처리가 없었으므로 초기 NO₂에 대한 반응은 매우 컸지만 그 후 반복되는 가스 반응의 경우는 초기 반응처럼 크지 못했다.

반응은 모두 상압과 상온에서 수초 내에 이루어졌다

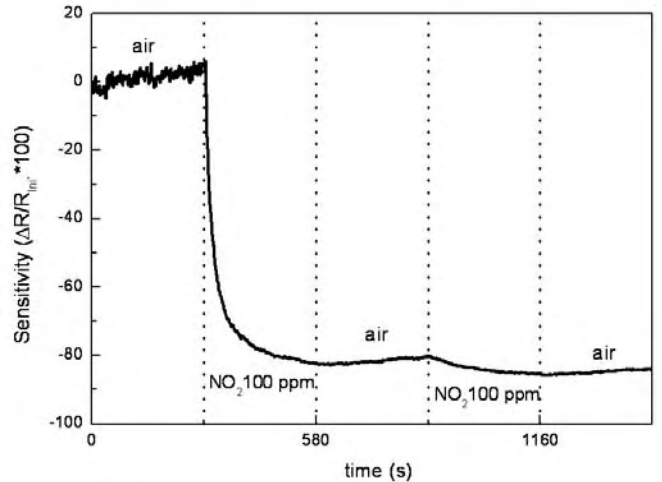


Fig. 4 measured NO₂ gas sensing via clean air of SWNTs by resistance change

4. 결론

우리는 유전영동법으로 간편하고, 쉽게 간편하게 SWNTs 를 조립, 정렬하여 디바이스를 제작하였다. 이렇게 제작된 디바이스를 NO₂에 노출시켰을 때 나노튜브의 저항 변화를 통한 민감도를 측정하여 NO₂ 100 ppm농도를 감지하였다. 이렇게 제작된 디바이스는 SWNTs 를 이용한 다양한 가스 센서 개발에 응용될 수 있을 것이다.

후기

본 연구는 과기부 프론티어 사업인 나노메카트로닉스 사업과 대덕 특구 사업화 과제의 재정적인 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다..

참고문헌

1. Iijima S., 1991, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature* Vol. 354, pp. 56~58.
2. Seo, H. W., Han, C. S., Choi, D. G., Kim, K. S. and Lee, Y. H., *Microelectronic Eng.* Vol. 81, pp 83-9, 2005