

## SWCNTs 용액 속의 바인더로 인한 가스센서의 가스 선택성의 효과

이호중, 감병민, 김성진, 한중탁, 이건웅

경남대학교 전자공학과

### The Effect on the Gas Selectivity of Gas Sensors by Binder in SWNTs Solution

KIM/SEONGJEEN, GAM/BYUNGMIN, LEE/HOJUNG, HAN/JUNGTAKE, LEE/GUNWOONG

E-mail: tkfkdgowjdakffh@nate.com

**Abstract :** 본 연구에서 우리는 single walled carbon nanotube(SWNT) 용액 속의 TEOS와 VTMS 바인더가 나노튜브 센서의 감도의 증가와 선택성을 가지는 것에 대해서 조사하였다. 일반적으로 혼합된 SWNT 용액 속의 유기 화합물인 바인더는 기판에 잘 부착된다. 그리고 가수분해 된 바인더의 표면에는 바인더가 경화 되었을 때 기능화 된 하나의 그룹이 형성된다. 그것은 SWNT의 표면에 가수분해 된 TEOS와 VTMS의 -OH와 -CH=CH<sub>2</sub> 같이 기능화된 그룹이다. 그러므로 전하는 carbon nanotube와 흡착된 분자 사이에서 이동되고 그에 대한 영향으로 전기적인 전도성이 변화한다. 이 실험에서 증가되어지는 알콜 농도에 따라 TEOS 바인더를 사용한 센서의 저항은 감소하는 반면 VTMS 바인더를 사용한 센서의 저항은 증가한다.

### I. 서론

CNT가 기반인 가스 센서의 연구가 널리 연구 되어진 이래 carbon nanotube의 전기적 전도성이 CO<sub>2</sub>와 NO<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>의 가스 분자들의 노출로 인해 조절이 되는 것이 실험적으로 논증 되어졌다[1]. 오늘날 nanotube 센서는 기존의 센서 재료(반도체 산화물)보다 감도와 실온에서 동작이 되는 점과 센서의 소형화와 다량의 센서를 정렬을 시키는데 많은 이점과 가능성을 보여준다.

최근, 비용이 많이 들어가는 가스 공정 대신에 저렴한 CNT의 화학적 용액이 기반이 되는 증착 방법이 주목을 받고 있다. 많은 연구에서 CNT가 기반이 되는 센서는 보통 손상되지 않은 싱글 SWNT 또는 다중 SWNT 그리고 아크 방전법이나 레이저로법 또는 화학적 증기증착법으로 합성된 CNT 대신에 얇은 막 형태로 제작 된다[2-3]. carbon nanotube 용액은 쉽게 다룰 수 있고 얇은 막 형태는 스펀 코팅, 스프레이, 잉크 젯, 임프린팅 방법 등으로 제작 할 수 있다. 그래서 용액이 기반인 CNT 가스 센서는 다양한 가스 검출을 하기 위해서 쉬운 공정으로 제작할 수 있을 것으로 기대된다.

이 연구에서 우리는 nanotube 가스 센서에서 증가하는 선택성처럼 선택성을 주기 위해서 CNT 용액에 포함되는 바인더의 영향에 대해서 조사 하였다. 이 논문에서는 각각 다른 바인더(TEOS, VTMS)로 혼합되어진 SWCNT/silane 졸 용액을 전기적 전도성을 조절하는 분산되어진 SWCNT 네트워크에 증착하기 위해 준비하였다. 그리고 silane 화합물은 얇은 막 표면에 기계적인 부착처럼 다양한 화학적 기능기를 형성한다. 일반적으로 silane 화합물은 결합 대형 물질처럼 CNT 용액이 기판과 잘 부착이 되도록 사용되어 지고 물과 혼합되

어 가수분해 작용으로 경화되었을 때 silane 화합물은 CNT 표면에 하나의 그룹으로 기능화 된다. 그러므로 CNT 표면에 각각의 다른 바인더로 인해 형성 되어진 기능기가 가스 선택성의 증가에 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

현재의 알콜 가스센서는 휘발성 유기 화합물 검출과 음주 측정기에 적용할 수 있는 인간의 호흡에 포함되어 있는 알콜 검출처럼 다양한 목적으로 사용하기 위해서 제작되어 진다. 여기에서 호흡에 포함되어 있는 알콜을 검출 하기 위한 알콜 가스 센서는 상업화가 되어지고 있다. 보통 혈중 알콜 농도를 측정하는 상업화된 알콜 가스센서는 1,000,000분의 100정도 되는 낮은 농도에서도 측정이 가능해야 한다.

이 실험에서 CNT 기반의 가스 센서는 호흡에서 검출되는 알콜을 측정하기 위해 SWNT 용액을 사용하여 제작 하였고 전기적 성질을 측정하고 토론 하였다.

### II. 실험

#### II-1. 소자의 제작

이 실험에서 용액 기반 CNT 가스센서는 SWNT의 묽음을 사용하여 제작하였고 스프레이 코팅법으로 얇은 CNT 막을 형성 하였다. 그리고 SWNT는 에탄올에 분산, 혼합 하여 용액으로 만들었다. 금속 촉매의 불순물과 비결정질 carbon과 Fullerenes와 흑연성 carbon이 nanotube가 합성 하는 동안에 생성이 된다. 이러한 것들의 정제 공정은 불순물이 포함되어 있는 nanotube에 튜브형이 아닌 것들을 제거하는 것이다. 제거 방법인 산처리 정제 방법은 30vol% 질산 용액 50ml에 정제되지 않은 HiPco SWNTs(CNI, 35% 금속 촉매)의 100mg을 넣어 분산 시키고 초음파 파쇄기로 1~3시간

동안 초음파 처리를 한다. 그다음 끓는 상태에서 1~3 시간 동안 초음파 처리 된 부유물을 환류 시키고 각각의 부유물에 남아있는 산을 제거하기 위해 증류수로 희석, 세척을 한다. 마지막으로 필터를 통해 걸러준다.

우리는 silane 졸 용액을 비교하기 위해서 물과 에탄올 속에서 60℃에 sol-gel 반응을 하는 tetraethoxysilane (TEOS)와 vinyltrimethoxysilane (VTMS)를 준비했다. 그리고 silane 졸 용액은 70w%인 CNT용액에 혼합했다. CNT/silane 얇은 막은 70℃일 때 유리기판 위에 노즐이 직경 1.2mm인 스프레이 코터(Fujimori Co., NVD200 model)로 제작했다. 제작되어진 얇은 막은 진공상태에서 화학적 기능기를 생성 시키고 바인더를 경화 시키기 위해서 150℃에서 3시간 동안 가열 시켰다. 그리고 센서의 전극으로 Si를 SWNT 얇은 막에 새도우 마스크를 덮고 evaporator를 사용하여 증착 시켰다.

### II-2. 측정

센서들의 저항 측정과 응답 특성을 probe station에서 측정하였다. 그림 1은 센서의 도식적인 모형과 실제

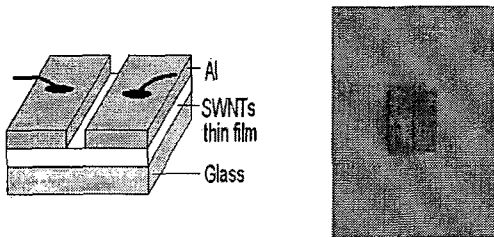


그림 1. 센서의 도식적인 모형과 실제 사진

사진을 나타낸다.

전기적 전도성은 반도체 소자 분석기(HP-4280A)의 가스 챔버 안에서 측정된다. 각각의 다른 농도인 알콜 용액에서 증발되는 알콜 증기는 인간의 체온과 같은 37℃에서 SWNT 레이어로 노출된다. 센서에 알콜 증기가 노출되기 전에 질소 가스로 먼저 세척을 한다. 그리고 알콜 가스가 노출이 된 후 30초 후에 측정을 한다. 2가지 타입의 센서를 위와 같은 방법으로 각각 측정한다.

### III. 결과 및 논의

TEOS (tetraethylorthosilane)와 VTMS (vinyltrimethoxysilane)가 혼합된 각각 다른 SWNT 용

액으로 제작된 SWNT 기반의 가스 센서는 바인더로 인해 선택성에 영향을 받는 것을 보여준다. 그리고 두 센

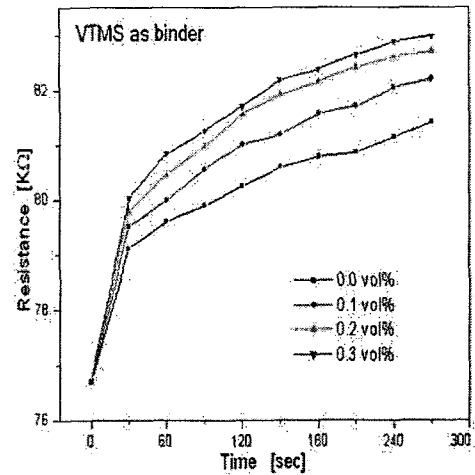
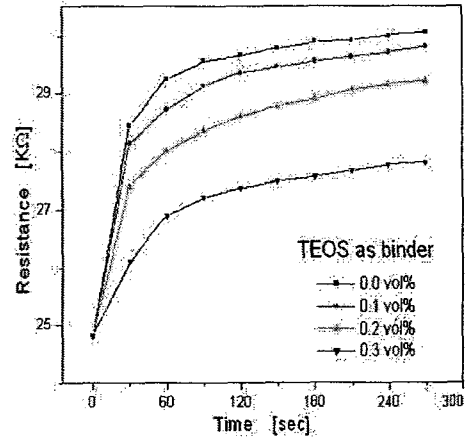


그림 2. 알콜 용액의 농도에 대한 TEOS와 VTMS 바인더를 사용한 센서의 저항 변화

서의 저항 응답은 측정되고 비교된다.

이 실험에서 알콜 증기에 대한 센서의 전기적 저항 응답을 측정하였다. 우리는 증류수에 알콜 용액의 농도를 0.0~0.3vol%로 희석시켜 알콜 증기를 생성 시켰고 사람의 입김과 유사하게 질소가스를 운반 가스로 사용하여 측정 챔버에 알콜 증기를 흘려 보냈다. 이 때 희석된 알콜 용액의 온도는 사람의 체온과 같은 37℃였다. 에탄올은 휘발성이 강하며 강한 쌍극자 모멘트를 가진다. 그것 때문에 SWNTs에 효과적으로 반응을 할 것으로 기대되고 SWNTs의 다수의 전기적 전하의 움직임이 발생할 것으로 기대한다. 그 후 알콜 농도에 대하여 TEOS와 VTMS 바인더를 사용한 센서에서 그림2처럼 저항이 변화하였다. 그림 2는 TEOS 바인더를 사용한 센서는 알콜 용액의 농도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 것을 나타내고 VTMS 바인더를 사용한 센서

는 알콜 용액의 농도가 증가함에 따라 저항이 증가하는 것을 나타낸다.

전기적인 분자의 흡착으로 인해 CNT 얇은 막에서의 전하의 움직임의 조절은 많은 CNT 기반 화학적 센서의 적용에서 주된 메커니즘이다[4]. 만약 가스 분자의 정공이 SWNTs의 표면에 흡착 되었을 때 SWNT 얇은 막은 전도성이 증가하는 P-type 반도체 특성을 보여 줄 수 있지만 가스분자의 전자가 SWNTs의 표면에 흡착되었을 때 전도성이 감소하는 것을 보여준다. 그러므로 TEOS 바인더를 사용한 센서에서 저항의 감소는 정공의 움직임 때문이라 생각 할 수 있지만 VTMS 바인더를 사용한 센서에서 저항의 증가는 SWNT의 표면이 전자처럼 활동한다고 생각 할 수 있다. 결국 센서의 선택성을 바인더처럼 사용된 silane 화합물의 다양한 종류로 조절할 수 있다는 것을 나타낸다. 게다가 졸 혼합물의 silane 화합물의 조합으로 가스센서에 적당한 기능화된 막의 제작 가능성을 생각할 수 있다.

#### IV. 결 론

우리는 CNT/silane 졸 용액으로 SWNTs 얇은 막으로 된 알콜 가스 센서를 제작하였다. 그리고 알콜 증기에 노출 되었을 때 TEOS와 VTMS 바인더를 사용하여 제작되어진 각각의 센서의 저항 변화를 비교하였다. 두 센서로부터 정반대되는 저항 변화를 관측하였다. TEOS 바인더를 사용하여 제작되어진 센서의 저항은 알콜 증기 농도가 증가함에 따라 감소하였으나 VTMS 바인더를 사용하여 제작되어진 센서의 저항은 증가하였다. 결과로 가스 센서에서 선택성을 CNT/silane 졸 용액에 포함되는 바인더로 개선시킬 수 있다는 것을 알게 되었다. 우리는 SWNTs/silane 졸 용액에 포함되는 바인더를 조절하여 CNT 기반 가스 센서의 개선을 위한 감도와 선택성 있는 기능화된 막을 제작하는 것이 가능하다고 제안한다.

#### 참 고 문 헌

- [1]Kong, et. al., Science 287 (2000) p.622~ 625
- [2] O. K. Varghese, et. al., Sens. Actuators B 81 (2001) p.32~41
- [3] Y. Zhou, L. Hu and G. Gruner, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) p.123109
- [4] P. Qi, et al, Nano Lett. 3 (2003) p. 347-351