

패턴이 형성된 탄소나노튜브 매트와 이산화질소 감응 특성

조우성 · 문승일 · 백경갑* · 박정호 · 주병권†

NO₂ gas sensing characteristics of patterned carbon nanotube mats

Woo-Sung Cho, Seung-Il Moon, Kyeong-Kap Paek*, Jung-Ho Park, and Byeong-Kwon Ju†

Abstract

Carbon nanotube (CNT) mats grown by thermal chemical vapor deposition on a micromachined substrate with a chrome heater and a diaphragm were investigated as sensing materials of resistive gas sensors for nitrogen dioxide (NO₂) gas. The aligned CNT mats fabricated into mesh and serpentine shapes by the patterned cobalt catalyst layer. CNT mats showed a p-type electrical resistivity with decreasing electrical resistance upon exposure to NO₂. All sensors exhibited a reversible response at a thermal treatment temperature of 130 °C for about 5 minutes. The resistance change to NO₂ of the mesh-shaped CNT mats was larger than that of the serpentine-shaped CNT mats.

Key Words : carbon nanotube mat, nitrogen dioxide (NO₂), resistive gas sensor, thermal chemical vapor deposition (CVD)

1. 서 론

수소저장 및 화학센서들에 응용하기 위한 나노물질로서 탄소나노튜브의 독특한 특성들에 대한 관심은 지난 몇 년 동안 빠르게 증가해왔다^[1]. 튜브의 직경과 대칭성에 의존하여 금속성 및 반도체성 거동을 보이는 탄소나노튜브의 전기적 및 기하학적 구조에 관련하여 특히 관심이 집중되고 있다. 이 중, 탄소나노튜브의 가스흡착은 탄소나노튜브의 전기적 전송 특성에 영향을 주어 환경적 가스에 대하여 빠른 응답과 높은 감도를 나타낸다^[2,3].

기존 실험에는 한 가닥의 탄소나노튜브와 탄소나노튜브로 이루어진 매트와 나누어져 진행되었으며^[2-7], 이산화질소(NO₂), 산소(O₂), 암모니아(NH₃)에 노출되었을 때 한 가닥의 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 전기적 전도도가 급격히 변화한다는 것을 보고하였다. 마찬가지로 이론적 연구에서도 산화성 또는 환원성 가스에 탄소나노튜브가 노출되었을 때 탄소나노튜브의 전기적 특

성이 어떻게 변화하는가를 보여주었다. 최근, 다중벽 탄소나노튜브 박막이 이산화질소 수십 ppm 분위기에서 저항 감소, 즉 p형 반도체 특성을 보임을 보고되었다^[5].

그럼에도 불구하고, 흡착되는 가스분자와 탄소나노튜브 사이의 화학적 혹은 물리적 상호작용에 대해서는 아직까지 완벽하게 증명된 바가 없다. 더구나, 한 가닥의 탄소나노튜브를 소자에 적용하기 위한 제작 공정에는 어려움이 많고, 탄소나노튜브의 특성에 크게 영향을 받아 재현성이 떨어지며, 통합된 소자 안에 형성이 다소 양호한 탄소나노튜브 매트와 다발은 낮은 감도에 기인하여, 탄소나노튜브는 화학가스센서의 물질로서 자주 사용되지 않고 있다^[2].

이에 본 논문에서는 이전에 발표되어진 회복시간을 개선하기 위한 다이아프램과 히터가 포함되어 있는 적층형 히터 구조체^[6,8-9] 위에 탄소나노튜브와 이산화질소 분자사이에 반응 공간을 넓히기 위한 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트와 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트를 설계하였다. 적층형 히터 구조와 탄소나노튜브 성장 공정을 다룬 후에, 이산화질소에 노출되었을 때 각각의 탄소나노튜브 매트에 대한 감응특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

탄소나노튜브를 기본으로 하는 가스센서는 일반적인

고려대학교 공과대학 전기·전자공학부 (School of Electrical Engineering, College of Engineering, Korea University)

*대전대학교 전자공학과 (Department of Electronic Engineering, Daejin University)

†Corresponding author: bkju@korea.ac.kr

(Received : February 27, 2006, Accepted : March 13, 2006)

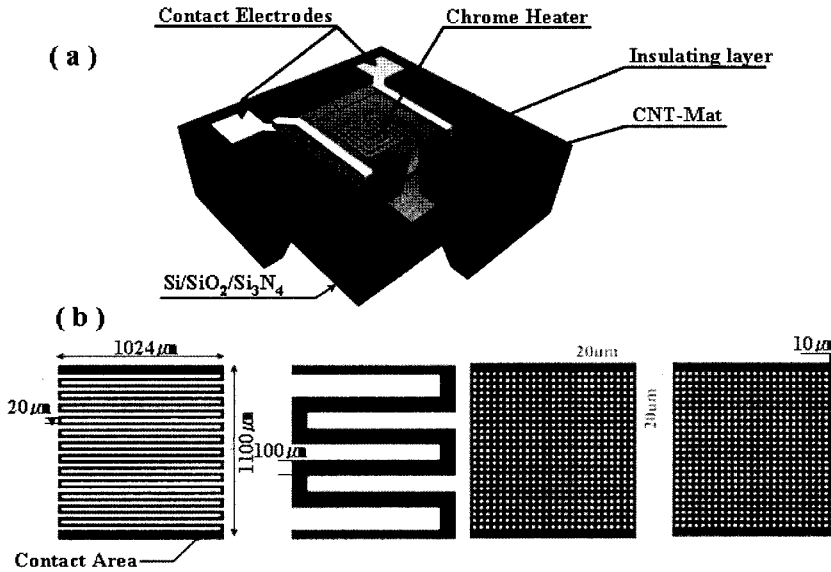


그림 1. (a) 탄소나노튜브 가스 센서의 모식도 (b) 탄소나노튜브 매트 패턴
 Fig. 1. (a) Schematic of the CNT gas sensor (b) The pattern of CNT mat.

실리콘 공정 기술을 이용하여 제작되었다. 그림 1에서 보여주듯이, 가스센서는 다이아프램 위에 크롬 히터 저항, 접촉 전극쌍, 절연층(SiO₂)을 갖는 구조체(그림 1(a)) 위에 4개의 탄소나노튜브 매트(그림 1(b))가 통합되어 있는 4개의 센서를 제작하였다. 센서의 전체 크기는 2.8 × 2.8 mm²이고, 다이아프램의 면적은 1.5 × 1.5 mm² 이고 탄소나노튜브 매트 면적은 1.02 × 1.1 mm²이다.

적층형 히터가 포함된 가스센서의 제작 순서는 다음과 같다(그림 2). 기관으로 사용되는 두께 450 μm의 양면 가공된 p형 웨이퍼 위에 열산화 공정으로 SiO₂를 1 μm 성장시키고, 그 위에 400 nm의 Si₃N₄를 저압 화

학기상증착법(LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition)으로 증착하였다. 히터 위에 절연층의 평탄화를 위해서 SiO₂를 플라즈마 화학기상증착법(PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)으로 증착하고, 반응성 이온 식각(RIE, Reaction Ion Etching) 공정으로 히터 패턴을 형성 후, 크롬을 증착하고 lift-off 법으로 히터를 형성하였다. 탄소나노튜브 매트가 위치할 영역에 SiO₂의 절연층을 플라즈마 화학기상증착법으로 증착 후 반응성 이온 식각법으로 형성하였다. 탄소나노튜브를 직접 성장시키기 위한 촉매금속을 절연층 위에 lift-off 법으로 그림 1(b)와 같이 각각 4가지 패턴으로 형성하였고 접촉전극을 사용하는 크롬은 촉매금속의 보호하기 위해 lift-off 법으로 형성한 후 웨이퍼 뒷면을 수산화칼륨(KOH)을 사용한 비등방성 식각을 사용하여 다이아프램을 형성하였다. 탄소나노튜브를 보다 균일하게 성장시키기 위해 다이싱 공정으로 각각의 소자를 웨이퍼에서 소자 단위로 분리하였다.

최종적으로 탄소나노튜브 매트는 열 화학기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition)^[10]에 의해서 형성하였다. 웨이퍼에서 분리된 소자 중 촉매금속 패턴이 서로 다른 4개의 소자를 찾아 열 화학기상증착장치의 반응로 안쪽에 석영관 위에 올려놓고 10⁻³ torr 진공을 형성시킨 후에 헬로젠 램프로 의해 10분 동안 빠르게 750 °C까지 상승시켰다. 이 과정동안, 촉매금속의 표면을 활성화하고, 반응로 안에 잔존 가스에 의한 촉매금

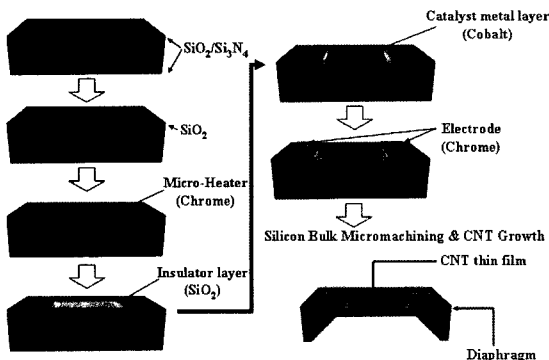


그림 2. 탄소나노튜브 가스 센서 제작 공정
 Fig. 2. Fabrication process of CNT gas sensor.

속과 전극의 산화를 막기 위해서 반응로 내부를 수소 분위기로 형성시켰다. 합성하는 동안에, 반응로의 총 압력은 20 torr, Hydrocarbon 원료인 아세틸렌(C_2H_2) 가스의 유량은 5 sccm이고 암모니아(NH_3) 가스의 유량은 80 sccm으로 일정하게 유지하였다. 탄소나노튜브 합성 후에, 반응로는 상온에 도달할 때까지 수소와 아르곤을 혼합하여 계속해서 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

평행한 접촉 전극 사이에 형성된 얇은 촉매금속(약 8 nm) 위에 탄소나노튜브를 수직으로 성장시켰다.

그림 3는 성장된 탄소나노튜브와 패턴이 형성된 탄소나노튜브 매트에 대한 FE-SEM 이미지를 보여주고 있다. 그림 3(a)는 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트를 보여주고 있으며, 그림 3(b)는 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트를 보여주고 있다. 그림 3(c)에서 보여 주듯이, 탄소나노튜브는 일정하지는 않지만 수직으로 성장되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브의 직경은 약 30-40 nm이고 길이는 약 3-4 μm 를 나타내었다. 탄소나노튜브의 직경으로 보아 다중벽 탄소나노튜브임을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브 매트와 접촉 전극 간의 전기적 접촉을 위하여 촉매금속과 접촉전극의 일부(그림 1(b))를 교차시켰다. 그림 3(d)는 촉매금속과 접촉전극이 교차된 부분의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 교차지점에 성장된 탄소나노튜브와 접촉전극

이 잘 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다.

DC 저항 R 을 측정하기 위해서, 측정 챔버 안에 센서를 넣고 챔버를 밀폐한 후, 30분 동안 챔버 안의 가스를 배출하고, 탄소나노튜브 안에 화학적 분자들을 제거하기 위해서 크롬(Cr) 히터를 사용하여 3분 동안 130 $^{\circ}C$ 온도를 유지하였다. 상온에서 산소, 일산화탄소, 질소, 습기 등과의 다른 가스 분자의 흡착에 의한 센서의 영향을 제거하고, 측정된 이산화질소를 배출하기 위해서, 챔버 내부의 분위기를 진공 상태에서 이산화질소 분위기로, 이산화질소 분위기에서 진공 상태로 변화시키면서 센서의 저항 변화를 측정하였다. 챔버 내부 분위기가 이산화질소에서 진공 상태로 변화할 때 형성된 탄소나노튜브 매트에 히터를 사용하여 130 $^{\circ}C$, 3분 동안 가열하고 다시 상온으로 온도를 내리는 열처리 방법을 사용하였다⁶⁾. 본 실험에서 사용한 이산화질소는 미리 농도별로 제작해 놓은 이산화질소 가스를 사용하였다. 4개의 센서에 대해서 동일하게 수행되었다. 센서의 저항변화는 Keithley 2400 series source measure meter를 사용하였다. 진공 상태(10^{-3} torr)에서 3분 동안 130 $^{\circ}C$ 로 열처리한 후에 측정된 저항을 센서의 초기 저항 R_0 으로 정의하였다.

그림 4는 이산화질소 100 ppm에 대한 센서들의 저항 변화를 보여주고 있다. 그림 4(a)와 4(b)는 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트의 저항 변화를 보여주고 있으며, 그림 4(c)와 4(d)는 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트의 저항 변화를 보여주고 있다. 저항 변화(R_r)은 R_0/R_G 로 정의하였다. 여기서 R_G 는 이산화질소에 노출된 후에 변화한 저항값을 나타낸다. 220초(저항변화가 거의 없는 시간) 동안 이산화질소에 노출한 후에 변화된 저항값들을 사용하여 센서들의 저항 변화를 산출하였다. 4가지 탄소나노튜브 매트의 세부내용과 R_r 은 표 1과 2에 각각 정리하였다. 이산화질소에 노출된 모든 센서들의 R_G 는(R_0 에 비하여) 감소하였다. 이산화질소에 노출된 모든 센서들의 R_r 은 감소하였다. 저항 감소는 전자 억셉터에 노출되었을 때, p형 반도체에 전하가 전자 억셉터쪽으로 이동하는 p형 반도체 이론에 의해서 설명되어질 수 있다²⁾.

그림 5에서 보여주듯이, 탄소나노튜브를 열 화학기상증착법으로 성장하게 되면, 반도체성과 금속성 탄소나노튜브가 동시에 합성되어 탄소나노튜브 매트 안에 분자들과의 상호작용 효과가 줄어들고¹¹⁾, 또한 탄소나노튜브 매트 안쪽(패턴의 중앙부분)에 있는 튜브는 바깥쪽에 있는 튜브들에 의해서 이산화질소와 상호작용을 할 수 없기 때문에 한 가닥 탄소나노튜브에 비해 R_r 이 크지 않다.

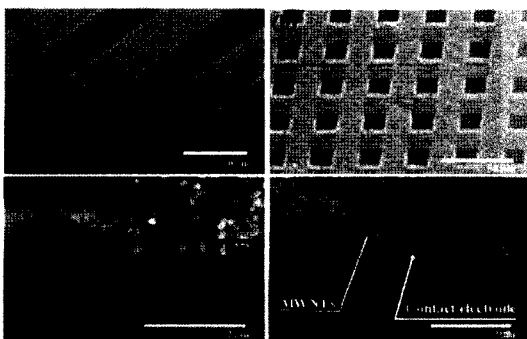


그림 3. 성장된 탄소나노튜브의 FE-SEM 이미지: (a) 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트, (b) 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트, (c) 탄소나노튜브 매트의 성장된 구조, (d) 전극 부분의 단면

Fig. 3. FE-SEM photomicrograph of as-grown CNTs: (a) top view of an as-grown serpentine-shaped CNT mat, (b) top view of an as-grown mesh-shaped CNT mat, (c) the as-grown structure of the CNT mat, (d) cross-sectional view of the electrode part.

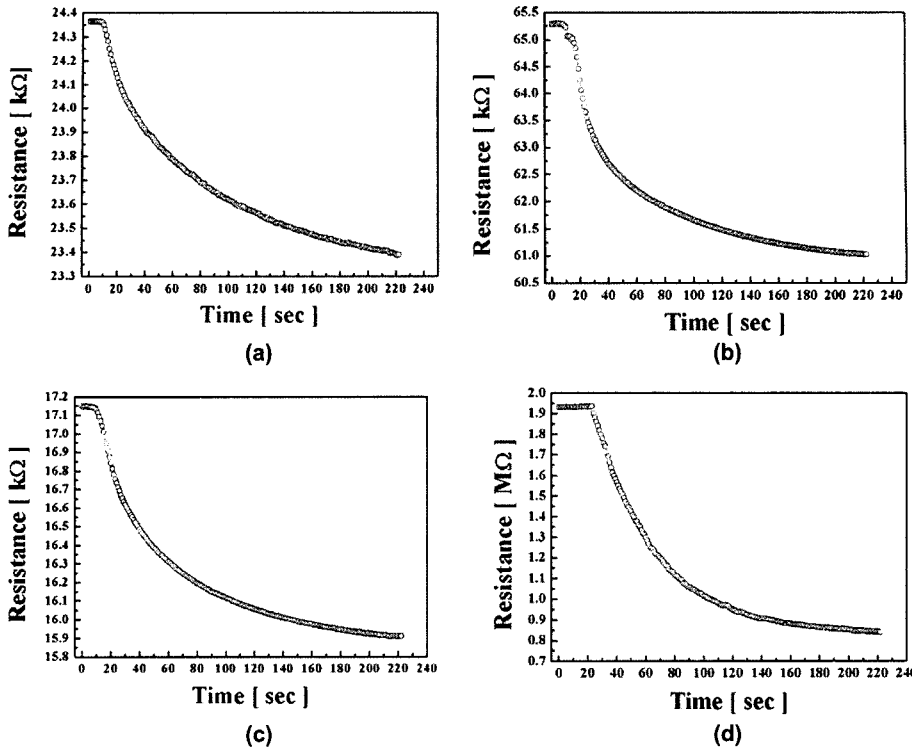


그림 4. 100 ppm 이산화질소에 대해, 선폭이 (a) 100 μm 와 (b) 20 μm 인 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트와 선폭이 (c) 20 μm 와 (d) 10 μm 인 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트의 저항 변화
 Fig. 4. Electrical resistance variation of serpentine-shaped CNT mats with the line-widths of (a) 100 μm and (b) 20 μm , and of mesh-shaped CNT mats with the line-widths of (c) 20 μm and (d) 10 μm for the NO_2 concentration of 100 ppm.

표 1. 탄소나노튜브 매트의 세부내용
 Table 1. Specification of the carbon nanotube mats

	구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트		그물망 모양의 탄소나노튜브 매트	
선폭(μm)	100	20	20	10
모서리 수	10	50	-	-
그리드의 수	-	-	625	2450
길이(mm)	6.57	25.07	-	-
면적(mm^2)	0.486	0.52	0.77	0.775

표 2. 이산화질소 100 ppm에서 탄소나노튜브 매트의 패턴 모양과 선폭에 따른 센서의 저항 변화(R_r)
 Table 2. The resistance change(R_r) of the sensors according to the shape and line-width of the patterned CNT mats for NO_2 gas concentration of 100 ppm

모양	선폭(μm)	R_r
구불구불한 모양	100	1.041
	20	1.069
그물망 모양	20	1.077
	10	2.42

패턴이 형성된 탄소나노튜브 매트의 모양에 따라서, R_r 이 변화한다는 것을 확인할 수 있었다. 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트의 저항(그림 4(d))은 약 2.5배 정도 감소하였다. 이와 비교하여 다른 세 개의 센서의 저항은 ~1.06배 정도 감소하였다. 표 2를 보면, 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트의 R_r 이 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트보다 더 높다는 것을 확인할 수 있

었다. 이러한 이유는 그물망 모양의 작고 많은 빈 공간에 의해서 노출된 탄소나노튜브가 증가하고 이로 인해 이산화질소 분자들이 보다 많은 탄소나노튜브에 흡착되기 때문에 나타나는 현상으로 보인다.

그림 6은 10, 50, 100 ppm의 이산화질소 농도에서 연속적인 감지와 회복을 순환시켰을 때의 시간에 대한 탄소나노튜브 매트의 저항 변화를 보여주고 있다. 곡선

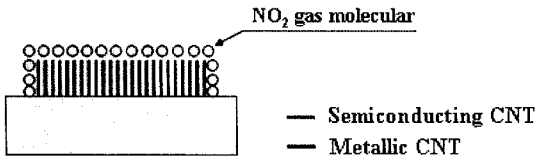


그림 5. 탄소나노튜브 매트 of 이산화질소 분자 흡착
Fig. 5. NO₂ gas molecule adsorption of CNT mat.

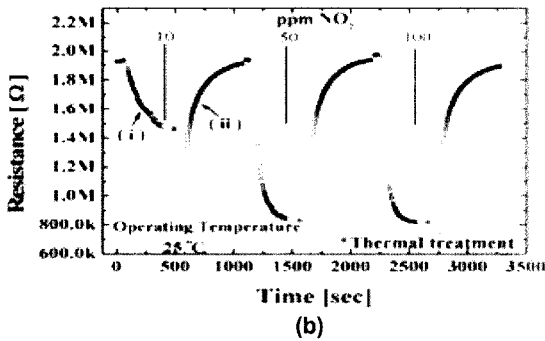
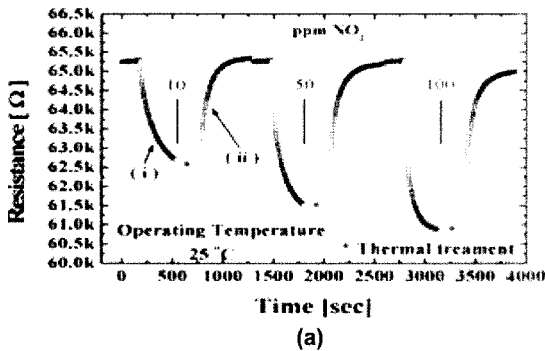


그림 6. 10-100 ppm 범위의 이산화질소 농도에 대한 3주기 동안 시간에 따른 저항 변화: (a) 구불구불한 모양의 탄소나노튜브 매트 (b) 그물망 모양의 탄소나노튜브 매트

Fig. 6. Resistance changes of the sensor as a function of time for three cycles of a sequence of NO₂ concentrations ranging from 10 to 100 ppm: (a) a serpentine-shaped CNT mat (b) a mesh-shaped CNT mat.

(i)는 이산화질소에 대한 매트 of 전기적 응답을 나타내며, 곡선(ii)는 회복주기에 대한 매트 of 전기적 응답을 나타내고 있다. 이산화질소 감지와 회복(10분미만)에 있어서 거의 차이를 보이지 않아, 재현성이 있는 감응 특성을 나타내었다. 또한, 표 3과 같이 다양한 농도에서도 그물망 모양 of 탄소나노튜브 매트 of R_i이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

표 3. 10, 50, 100 ppm of 이산화질소에 대한 탄소나노튜브 매트 of 패턴 모양에 따른 저항 변화(R_i)

Table 3. The resistance change(R_i) of the sensors according to the shape of the patterned CNT mats for NO₂ gas concentration of 10, 50, and 100 ppm

감지막	10 ppm	50 ppm	100 ppm
구불구불한 모양 of 탄소나노튜브 매트	1.04	1.06	1.073
그물망 모양 of 탄소나노튜브 매트	1.3	2.28	2.42

4. 결 론

탄소나노튜브 가스 센서는 다이아프램 위에 히터, 접촉 전극쌍, 절연막을 포함하는 통합 구조를 제작한 후, 열 화학기상증착법으로 합성된 탄소나노튜브로 이루어진 4가지 형태 of 감지막을 형성·구현하였다.

그물망 모양 of 탄소나노튜브 매트가 구불구불한 모양 of 탄소나노튜브 매트보다 약 2배 정도 높은 감응 특성을 나타내었다. 이러한 이유는 그물망 모양 of 탄소나노튜브 매트가 구불구불한 모양 of 탄소나노튜브 매트보다 탄소나노튜브가 존재하는 면적이 넓어 이산화질소와 반응하는 탄소나노튜브의 수가 많으며, 탄소나노튜브가 존재하지 않는 공간의 면적이 작고 그 수가 그물망 모양 of 탄소나노튜브 매트 경우에 더욱 많이 존재하므로 이산화질소와 이산화질소 of 상호 반응이 비교적 적게 일어나기 때문이라고 생각되어진다. 또한 회복 특성에 있어서, 모든 센서에 동일하게 측정되어 탄소나노튜브 매트 of 패턴 모양은 회복 특성에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다.

패턴이 형성된 탄소나노튜브 매트를 사용할 경우, 탄소나노튜브 매트 of 패턴 모양에 따라 탄소나노튜브 가스 센서 of 감응 특성을 개선할 수 있음을 보여주고 있다.

감사의 글

본 연구는 정보통신연구진흥원에서 주관하는 정통부 선도기반기술개발사업을 통해 지원되었습니다.

참고 문헌

[1] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
[2] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline,

- S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors", *Science*, vol. 287, pp. 622-625, 2000.
- [3] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes", *Science*, vol. 287, pp. 1801-1804, 2000.
- [4] K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes, "A wireless passive carbon nanotube based gas sensor", *IEEE Sens. J.*, vol. 2, pp. 82-88, 2002.
- [5] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, and S. Santucci, "Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 961-963, 2003.
- [6] 조우성, 문승일, 김영조, 박정호, 주병권, "다이아프램 구조를 이용한 탄소나노튜브 가스 센서의 가스 감응 특성", *센서학회지*, 제15권, 제1호, pp. 13-19, 2006.
- [7] 김민수, 윤광현, 허중수, "단층 탄소나노튜브의 일산화질소 가스에 대한 감응특성과 열처리 효과", *센서학회지*, 제13권, 제4호, pp. 137-142, 2004.
- [8] M. Baroncini, P. Placidi, G. C. Cardinali, and A. Scorzoni, "Thermal characterization of a microheater for micromachined gas sensors", *Sens. Actuators A*, vol. 115, pp. 8-14, 2004.
- [9] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, and U. Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", *Sens. Actuators B*, vol. 73, pp. 1-26, 2001.
- [10] C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, "Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 312, pp. 461-468, 1999.
- [11] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Y. Cho, and Y. Ando, "Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes", *Synth. Met.*, vol. 103, pp. 2543-2546, 1999.

조우성

- 『센서학회지 제15권 제1호』 p. 13 참조
- 현재 고려대학교 대학원 전자컴퓨터공학과 박사과정



백경갑

- 1990년 2월 고려대학교 대학원 전자공학과 졸업(석사)
- 1994년 2월 고려대학교 대학원 전자공학과 졸업(박사)
- 1994년~현재 대전대학교 전자공학과 교수
- 주관심분야 : RF 소자, 광소자, MEMS

문승일

- 『센서학회지 제15권 제1호』 p. 13 참조
- 현재 고려대학교 대학원 전자컴퓨터공학과 박사과정

박정호

- 『센서학회지 제15권 제1호』 p. 13 참조
- 현재 고려대학교 전자공학과 교수

주병권

- 『센서학회지 제15권 제1호』 p. 13 참조
- 현재 고려대학교 전기공학과 교수