

MWCNT 가스센서의 전극 간극 변화에 따른 NOx 가스 검출 특성

김현수¹, 장경욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

NOx Gas Detection Characteristics of MWCNT Gas Sensor by Electrode Spacing Variation

Hyun-Soo Kim¹ and Kyung-Uk Jang^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received September 12, 2014; Accepted September 17, 2014)

Abstract: Carbon nanotubes(CNT) has chemical stability and great sensitivity characteristics. In particular, the gas sensor required characteristics such as rapid, selectivity and sensitivity sensor. Therefore, CNT are ideal materials to gas sensor. So, we fabricated the NOx gas sensors of MOS-FET type using the MWCNT (multi-walled carbon nanotube). The fabricated sensor was used to detect the NOx gas for the variation of V_{gs} (gate-source voltage) and electrode changed electrode spacing=30, 60, 90[μm]. The gas sensor absorbed with the NOx gas molecules showed the decrease of resistance, and the sensitivity of sensor was increased by magnification of electrode spacing. Furthermore, when the voltage(V_{gs}) was applied to the gas sensor, the decrease in resistance was increased. On the other hand, the sensor sensitivity for the injection of NOx gas was the highest value at the electrode spacing 90[μm]. We also obtained the adsorption energy(U_a) using the Arrhenius plots by the reduction of resistance due to the voltage variations. As a result, we obtained that the adsorption energy was increased with the increment of the applied voltages.

Keywords: MWCNT (multi-walled carbon nano tube), MOS-FET, NOx gas sensor, Electrode spacing, V_{gs} (gate-source voltage)

1. 서론

오늘날 오염 가스 분자, 바이오 분자, 화합물 등의 검출에 사용되는 센서는 과거부터 현재까지 많은 관

심과 연구 개발 노력이 이루어지고 있다. 이러한 센서는 자동차 배기가스, 대기오염, 화학, 의료 등 광범위한 분야에서 사용되며, 신속성, 선택성, 민감성 등의 센서 특성이 요구되고 있다.

특히 가스센서는 저 농도와 고농도 가스 검출을 해야 하며, 상온 또는 낮은 동작 온도, 간단한 공정 방법, 저비용, 소형화 등 조건을 고루 갖추어야 하지만 기존의 반도체식 가스센서, 광학식 가스 센서 및 전기 화학식 가스센서 등 기존의 실용화 되어있는 가스

a. Corresponding author; kujang@gachon.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

센서는 높은 동작 온도 조건, 높은 가격, 소형화 등의 문제점이 있다 [1,2].

이러한 가스센서의 문제점을 해결하기 위하여 나노미터 크기의 물질을 이용한 가스센서의 연구가 진행되어 왔으며, 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소 나노튜브 (carbon nanotube)는 넓은 표면적, 화학적 안정성, 가스분자와의 뛰어난 흡착성, 소형화 등의 장점이 있어 CNT를 이용한 가스센서의 연구가 활발히 진행되어 왔다 [6-8].

본 연구에서는 우수한 전도 특성과 화학적 안정성, 및 소형화가 가능하며, 대량생산이 가능한 탄소 나노튜브를 화학 기상 성장법 (chemical vapor deposition, CVD)을 이용하여 MWCNT (multi-walled carbon nanotube)를 제조하였으며, 제조된 MWCNT를 이용하여 MOS-FET구조의 NO_x 가스센서를 제작하였다. 제작된 가스센서에 대해서 홀효과 측정기를 통하여 구조적 및 전기적 특성을 분석하였으며 가스센서의 게이트-소스 사이의 전압 변화에 따른 가스센서의 저항도 NO_x 가스 검출 특성을 실험하였다. 또한, 전극 간극과 온도의 변화에 따른 가스센서의 동작, 민감도 및 게이트-소스전압 (V_{gs})의 변화에 따른 흡착에너지 특성을 분석하였다 [9,10].

2. 실험 방법

본 실험에서는 CVD법에 의해 제조된 MWCNT를 사용하였으며, 4[mg]의 MWCNT 분말과 40[m μ l]의 에탄올 용제를 혼합하여 분산체를 제작하였다. 제작된 분산체를 2[kgf/cm²] 압력으로 스프레이 기법을 이용하여 P-type 실리콘 위에 성막을 하였는데 스프레이된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150 $^{\circ}$ C의 핫플레이트 위에서 열처리하였다 [10].

또한, P-type Si 위에 성막된 MWCNT박막을 가스 센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au전극을 증착하였으며, 증착된 드레인-소스 전극 사이의 간격은 30, 60, 90[μ m]로 하였다.

그림 1의 (a), (b)는 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 MWCNT 구조 및 가스센서의 전극 간격 이미지를 보이고 있다. 또한, 구리 전극판을 이용하여 가스센서 하단부에 밀착시킴으로써 게이트 전극으로 이용하였다.

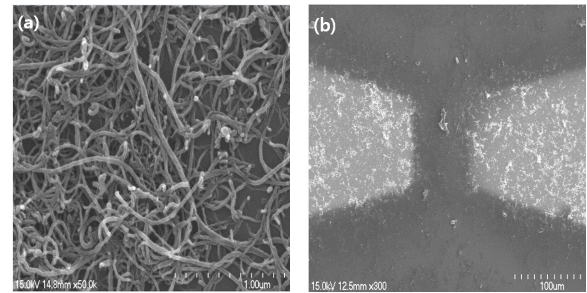


Fig. 1. The shape of the MWCNT deposited on the P-type Si-wafer. (a) MWCNT structure view, (b) 90[μ m] electrode view.

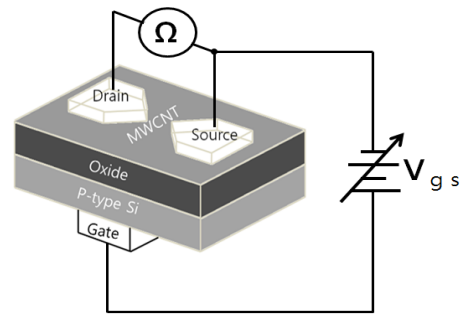


Fig. 2. Schematic structure of a gas sensor and gas sensor measurement system.

그림 2는 가스 센서의 구조적 모식도 및 가스센서의 가스 측정시스템을 보이고 있다. MWCNT의 물성으로는 직경 30[nm], 순도가 93[%] 이상이며, 비표면적은 200[m²/g] 등의 물성 특성을 보였으며, 홀효과 측정기 (HEM-3000; Ecopia Co., Korea)를 이용하여 박막의 전기적 특성을 측정하였다.

MWCNT가스센서의 캐리어 농도는 7.491×10^{17} [Ea/cm³], 이동도는 3.822[cm²/V · s]를 저항은 2.18×10^{-1} [$\Omega \cdot$ cm]의 결과를 보이고 있다. 제작된 가스센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도 (20~60 $^{\circ}$ C) 및 게이트-소스 전압 및 전극 간극 30, 60, 90 [μ m]에 따라 NO_x 가스 농도 8[ppm]을 90[sec] 간격으로 주입하면서 가스 센서 전극 간격과 온도에 따른 박막의 저항률 변화 특성과 가스센서의 게이트전극과 소스전극간의 인가되는 전압에 따른 가스센서의 민감도를 측정하였으며, 게이트전극과 소스 전극에는 전원 장치 (ED-4770; ED Co., Korea)를 사용하여 직류 (DC) 전압을 인가하였다 [11].

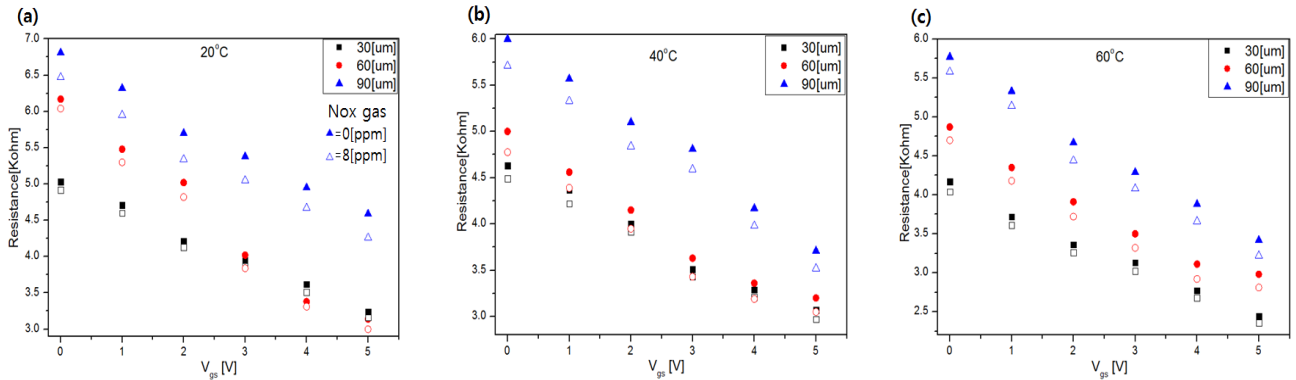


Fig. 3. Resistance change with the temperature during the adsorption of gas sensor (filled symbols is before response to NOx, empty symbols is response to NOx). (a) 20°C, (b) 40°C, and (c) 60°C.

3. 결과 및 고찰

정지형 가스 검출기 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT 가스센서를 장착하였다. 가스센서의 게이트-소스 사이에 전압 및 온도 변화에 따른 가스센서의 검출 특성을 분석하였으며, 가스 측정 온도 조건으로는 20°C와 40°C 및 60°C에서 각각 NOx가스 흡착 전 초기저항과 가스를 8[ppm]씩 NOx가스를 주입 후 90[sec]의 시간이 경과된 챔버 내 가스센서에 NOx가스가 흡착하였을 때의 저항을 측정하였다. 그림 3(a-c)는 각 온도 조건에서 게이트-소스 전압의 변화에 따른 MWCNT 센서의 NOx가스 흡착 특성을 보이고 있다. 20°C에서의 전극 간격 30[μm]인 가스센서의 초기 저항은 5.03[kΩ]이었으며, 가스 주입 시 저항의 변화는 4.92[kΩ]으로 저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 90[μm]의 가스센서의 저항 변화는 6.81[kΩ]에서 6.47[kΩ]의 변화를 보였다. 60°C에서는 전극 간격이 30[μm]인 가스 센서의 초기 저항은 4.17[kΩ]이었으며, 가스 주입 시 저항의 변화는 4.04[kΩ]으로 90[μm] 가스 센서의 저항변화는 5.77[kΩ]에서 5.58[kΩ] 저항 변화를 보였다. 또한, 게이트-소스 (V_{gs}) 전압을 인가함으로써, P-type Si의 채널 폭이 확대되어 드레인-소스 전류의 흐름이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 전압 인가에 따른 가스센서의 초기저항 및 NOx가스 주입에 따른 저항변화가 증가되는 것으로 확인되었다 [12].

이러한 가스센서의 저항 변화로부터 식(1)을 이용하여 게이트-소스 (V_{gs})의 전압 변화에 따른 센서의 민감도 특성을 그림 4(a), (b)에서 보이고 있다 [13].

$$\text{센서민감도}[\%] = \frac{R_0 - \Delta R}{R_0} \times 100[\%] \tag{1}$$

R_0 : 가스센서의 초기 저항[Ω]

ΔR : 가스센서의 NOx 가스 흡착 후 저항[Ω]

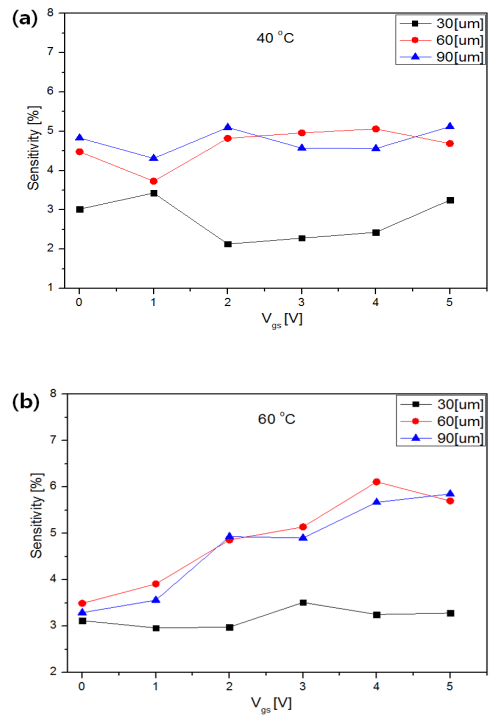


Fig. 4. Gas detection sensitivity of MWCNT gas sensor with the NOx gas. (a) 40°C and (b) 60°C.

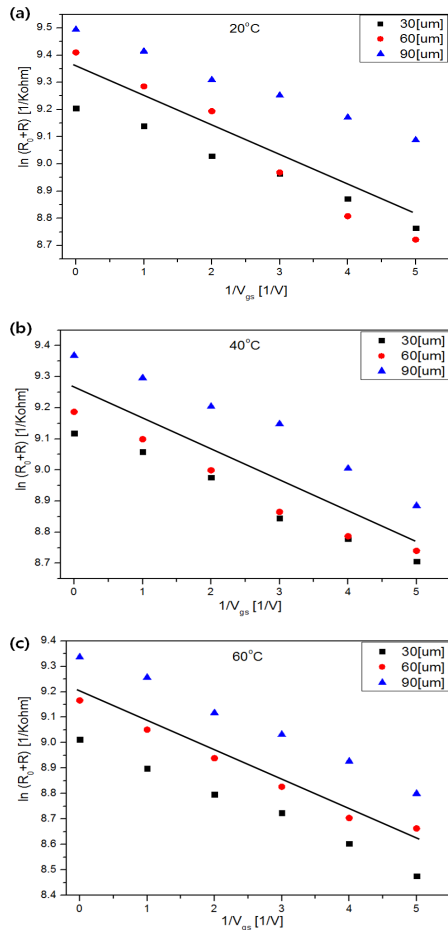


Fig. 5. The Arrhenius plot for the V_{gs} change of MWCNT films. Temperature: (a) 20°C, (b) 40°C, and (c) 60°C.

그래프에서 보는 바와 같이 가스센서의 전극 간격과 게이트-소스 전압(V_{gs})이 증가할수록 가스센서의 민감도는 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 전극 간격이 90 μm 인 가스센서가 30 μm 인 가스센서보다 민감도가 높은 이유로는 가스센서 전극 간격이 증가할수록 전극 간격 사이의 MWCNT 채널이 증가되는데 이에 따른 MWCNT 채널 표면의 공유결합 사이에 NOx가스의 분자가 흡착하게 되어 전자의 전달 경로가 증가되기 때문에 전극 간격이 증가할수록 저항 변화가 증가하여 센서의 민감도는 상승하는 것으로 생각된다 [14,15].

또한, 온도의 증가에 따라 가스센서의 민감도 변화

를 확인할 수 있었다. 특히 온도가 높을수록 가스 분자의 흡착이 증가하여 가스센서에 NOx가스 분자가 흡착이 더욱 잘되는 것으로 생각된다.

그림 5는 게이트-소스 간의 전압 인가 시 P-type Si의 채널폭이 증가 되는 전계 효과 트랜지스터 (field-effect transistor) 특성을 이용하여 가스센서의 V_{gs} 에 따른 Arrhenius 관계로부터 활성화에너지를 구하였다 [16,17].

$$J=A\exp(-U_a/kT) \quad (2)$$

식 (2)의 활성화에너지는 $J \propto 1/R$ 의 관계로부터 온도에 따른 가스입자의 흡착에너지에 의한 활성화에너지를 구할 수 있다. 이처럼 게이트-소스 전압에 따른 저항 변화 특성을 이용하여 활성화에너지를 얻을 수 있었다 [18].

전극 간극 30 μm 인 가스센서의 20°C에서의 활성화에너지 $U_a=1.899 \times 10^{-4}$ [eV], 40°C일 때 $U_a=1.774 \times 10^{-4}$ [eV], 60°C일 때 $U_a=2.312 \times 10^{-4}$ [eV]를 보였으며, 전극 간극 90 μm 인 가스센서의 20°C일 때 활성화에너지 $U_a=1.748 \times 10^{-4}$ [eV], 40°C일 때 $U_a=2.080 \times 10^{-4}$ [eV], 60°C일 때 $U_a=2.308 \times 10^{-4}$ [eV]을 보였다.

챔버 내 온도가 증가함에 따라 각 가스센서의 가스 분자의 흡착에너지는 증가하였는데, 이는 온도가 상승함에 따라서 NOx 가스의 분자가 MWCNT 가스센서 표면에 깊게 흡착함으로써 가스분자와 MWCNT 사이에 인력이 증가하여 활성화에너지가 증가한 것으로 생각할 수 있었다.

4. 결론

화학적으로 안정되고, 높은 전기 전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 스프레이 기법으로 P-type Si 웨이퍼 위에 MOS-FET 구조의 NOx 가스센서를 제작하였으며 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 전극 간극과 온도 및 게이트-소스 전압 (V_{gs})의 변화에 따른 NOx 가스검출 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

가스센서의 전극 간극 변화에 따른 센서의 초기 저항 변화를 확인할 수 있었다. 이는 MWCNT 채널이 증가함에 따라 저항이 상승하는 것으로 확인된다. 또한, NOx 가스 8[ppm]의 농도에 따른 가스센서의 저항

변화를 확인할 수 있었다. 가스센서의 전극간극이 증가함에 따라 MWCNT 채널 표면에 흡착되는 가스분자에 의해 전자의 전달 경로 또한 증가되어 저항의 변화가 큰 것을 확인하였다. 그리고 게이트-소스 전압이 증가할수록 가스센서의 저항 변화는 큰 것을 확인할 수 있었다. 더욱이, MOS-FET 구조의 MWCNT 가스센서에 게이트-소스 사이에 전압 인가 시 센서의 저항의 변화와 민감도는 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 온도가 상승할수록 흡착에너지 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] J. G. Kim, S. C. Kang, E. J. Shin, D. Y. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 47 (2012).
- [2] U. S. Jo, S. I. Mun, Y. J. Kim, Y. H. Lee, and B. G. Ju, *J. KIEEME*, **17**, 294 (2004).
- [3] B. L. Allen, P. D. Kichambare, and A. Star, *Adv. Mater.*, **19**, 1439 (2007).
- [4] T. Someya, J. Small, P. Kim, C. Nuckolls, and J. T. Yardley, *Appl. Nano. Lett.*, **3**, 877 (2003).
- [5] S. J. Sim and J. P. Kim, *J. Kor. Inst. Eng. & Chem.*, **14**, 31 (2011).
- [6] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [7] J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka, W. Ding, G. Zhou, K. Imsaka, and M. Hare, *Sensor and Act. B: Chem.*, **114**, 943 (2006).
- [8] H. J. Yoon, D. H. Jun, J. H. Yang, Z. Zhou, S. S. Yang, and M.M.C. Cheng, *Sensor and Act. B: Chem.*, **157**, 310 (2011).
- [9] E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J. J. Pireaux, and E. Llobet, *Thin Solid Films*, **515**, 8322 (2007).
- [10] T. Ueda, S. Katsuki, N. Heidari Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya, *Surf. Coat. Technol.*, **520**, 5325 (2008).
- [11] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 325 (2013).
- [12] H. S. Kim, S. H. Lee, and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 707 (2013).
- [13] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. KIEEME*, **22**, 38 (2009).
- [14] A. Abdellah, A. Abdelhalim, F. Loghin, P. Köhler, Z. Ahmad, G. Scarpa, and P. Lugli, *J. IEEE Sens*, **13**, 10 (2013).
- [15] N. Peng, Q. Zhang, C. L. Chow, O. K. Tan, and N. Marzarl, *Nano Lett.*, **9**, 1626 (2009).
- [16] W. J. Lee, M. K. Choi, and K. U. Jang, *J. KSDIT*, **11**, 55 (2012).
- [17] A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, and L. Torsi, *Sensor and Act. B*, **171**, 25 (2012).
- [18] H. S. Kim, Y. S. Park, and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 257 (2014).