

## 탄소 나노튜브의 성장 및 후처리 조건에 따른 이산화질소 감지특성의 변화

이 임 렬

단국대학교 신소재공학과

### The Change of NO<sub>2</sub> Sensing Characteristics for Carbon Nanotubes with Growth and Post Treatment Conditions

R. Y. Lee

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

**초 록:** CVD 및 PECVD법으로 탄소 나노튜브를 성장하고, 그 후 400~500°C에서 산화 열처리한 센서의 이산화질소 감지특성을 200°C 및 1.5ppm의 이산화질소 농도 하에서 측정하였다. 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 온도 증가에 따라 감소하는 반도체 특성을 보였으며, 이산화질소 흡착에 따라 전기저항은 감소하였다. 공기 중의 수분은 센서감도에 영향을 주고 있으며, 센서를 마이크로파에 3분간 노출하면 센서의 특성은 저하되었다. 또한 CVD법으로 제조한 시편에 비하여 PECVD법으로 성장한 탄소 나노튜브 센서의 감도는 향상 되었다.

**Abstract:** Carbon nanotubes (CNT) grown by chemical vapor deposition (CVD) and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), and followed by annealing at 400~500°C were investigated for gas sensing under 1.5ppm NO<sub>2</sub> concentration at an operating temperature of 200°C. The electrical resistance of CNT sensor decreased with temperature, indicating a semiconductor type. The resistance of CNT sensor decreased with NO<sub>2</sub> adsorption. It was found that the sensitivity of sensor was affected by humidity and decreased under microwave irradiation for 3 minutes. The CNT sensor grown by PECVD had a higher sensitivity than that of CVD.

**Key words:** carbon nanotube, nitrogen dioxide, microwave, humidity, sensitivity

#### 1. 서 론

자동차나 발전소등에서 발생되는 질소산화물은 산성비를 초래하고 스모그를 유발하며 또한 오존층을 파괴시키는 등 지구 환경에 나쁜 영향을 미치고 있다<sup>1)</sup>. 현재 질소산화물 기체를 감지하기 위하여 WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나 SnO<sub>2</sub>등과 같은 산화물이 사용되고 있으나, 작동온도 범위가 비교적 높은 단점이 있다<sup>2)</sup>. 탄소 나노튜브(CNT)는 전기적·구조

적 특성이 특별하여 향후 전계방출 소자, 나노반도체, 수소저장 및 촉매 등에 대한 다양한 응용이 기대되고 있는 신소재이다. 또한 CNT는 그 특성상 기체가 흡착할 수 있는 표면적이 크고, 기체 흡착에 따른 전기적 성질이 크게 변화하기 때문에 기체 센서로 응용하기 위한 연구가 진행되고 있다<sup>3)</sup>. 문헌상에 보고된 연구 결과에 의하면 CNT 신소재를 사용하여 NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO 및 O<sub>2</sub> 등의 가스를 검출할 수 있을 것으로 기대되고 있다<sup>4)</sup>. 그러

\*Corresponding author  
E-mail: rhimlee@dankook.ac.kr

나 CNT의 기체 감지특성은 CNT의 종류, CNT의 성장 조건 및 성장후의 후처리 조건에 따라 변화하고 있어<sup>5,6)</sup> 탄소 나노튜브를 이용한 가스센서의 활용과 특성 향상을 위하여는 이에 대한 추가의 연구가 요구되고 있다. 이와 관련 본 실험실에서는 탄소 나노튜브를 성장하고 열처리하여 작동 온도 및 이산화질소 농도변화에 따른 탄소 나노튜브 센서의 감지 특성을 분석한 바 있다<sup>7)</sup>. 이에 대한 후속 연구로서 본 연구에서는 탄소 나노튜브를 CVD법과 PECVD법으로 성장하고, 그 후 산화열처리와 microwave 조사(irradiation) 및 습도(humidity)에 따른 탄소 나노튜브 센서의 이산화질소 기체에 대한 감지 특성을 분석하고자 하였다.

## 2. 실험방법

이산화질소( $\text{NO}_2$ ) 기체 감지센서의 전극은 알루미늄 기판( $5 \times 10 \times 0.6 \text{ mm}^3$ ) 위에 0.14 mm 간격의 빗살모양 전극(Au)을 실크스크린 법으로 제조하였다. 이렇게 제조한 전극을 sputter 장비 내에 장입한 후 D. C. magnetron sputter로 80Å 두께의 니켈 촉매 금속을 증착하였다. 그 후 acetylene( $\text{C}_2\text{H}_2$ )과 수소( $\text{H}_2$ ) 혼합기체를 800°C에서 화학기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)과 750°C에서 플라즈마 화학기상 증착법(plasma enhanced CVD, PECVD)으로 탄소 나노튜브를 전극기판에 성장하여 센서를 제작하였다. 성장된 탄소 나노튜브는 전자 방출 주사전자 현미경(FESEM, Hitachi S-4700) 및 Raman spectroscopy (Jasco, NR 1100)를 사용하여 그 모양과 미세구조를 분석하였다. CNT 센서의 감도 특성은 열처리에 따라 감지특성이 향상되고 있는 바<sup>5,7)</sup>, 본 연구에서도 CVD 및 PECVD로 성장한 CNT를 400~500°C에서 10~30분간 열처리하여 사용하였다. 또한 산화 열처리한 센서 시편을 가정용 microwave oven에 넣고 3분 동안 microwave를 조사하였다. 이산화질소의 농도는 희석된 이산화질소(50ppm)를 유량조절기(mass flow controller, MFC)로 운반자 기체(carrier gas)인 공기나 Ar 기체로 다시 혼합 희석하여 사용하였으며, 본 연구에서는 1.5ppm으로 일정하게 하였다. 1.5 ppm의 이산화질소를 센서가 설치된 glass flask (250cc, three necks)에 연속적으로 유입하여 센서의 측정 분위기를 유지하였으며, 온도조절기가 부

착된 heating mantle로 센서의 작동온도를 200°C로 유지하였다. CNT 센서의 감지 특성은 Keithley 2001 multimeter로 센서의 전기저항을 측정하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. CNT 센서의 구조 특성

Fig. 1은 기판 전극위에 형성된 탄소 나노튜브 센서의 모양이다. CNT는 금 전극(Fig. 1(a)의 흰 부분) 위에는 형성되지 않고 금 전극 사이((Fig. 1(a)의 검은 부분)에서만 성장하고 있다. Fig. 1(b)

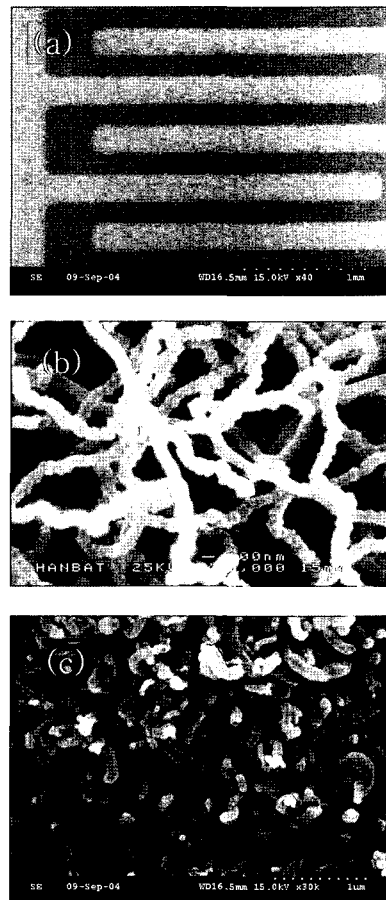


Fig. 1. (a) SEM micrograph for CNT sensor at a low magnification. (b) SEM image for CNTs grown by CVD at 800°C and then heat treated at 500°C. (c) CNTs grown by PECVD and followed by heat treated at 450°C for 30 minutes in air.

는 CVD법으로 CNT를 성장한 후 500°C에서 30분간 공기 속에서 열처리한 탄소 나노튜브의 모양으로 구불구불한 형태의 긴 탄소 나노튜브가 서로 뒤엉켜 있다. 그 반면 PECVD법으로 CNT를 성장한 후 450°C에서 30분 열처리한 시편(Fig. 1(c))에서는 직경은 유사하나, 비교적 길이가 짧은 탄소 나노튜브가 형성되고 있다.

Fig. 2는 CVD 및 PECVD법으로 탄소 나노튜브를 성장한 후 각각 500°C 및 450°C에서 30분 동안 산화 열처리한 CNT 센서시편의 온도에 따른 전기저항 변화이다. 탄소 나노튜브는 직경이나 chirality에 따라 금속이나 반도체 특성을 나타내는 것으로 알려지고 있다<sup>8)</sup>. Fig. 2에서 보는바와 같이 CVD 및 PECVD법으로 제조한 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 온도에 따라 감소하고 있는 바, 본 연구에서 성장한 탄소 나노튜브는 반도체의 온도특성을 가짐을 알 수 있다. 한편 실온에서 CVD법으로 제조한 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 36kΩ으로 PECVD법으로 제조한 시편의 전기저항 107kΩ에 비하여 작으며, 또한 그림에서 보는바와 같이 성장조건에 따른 시편의 온도 의존성은 상이하다. 그러나 본 연구에서 수행한 센서의 작동 온도인 200°C에서는 CVD 및 PECVD법으로 제조한 시편의 전기저항 값은 각각 18.8kΩ과 19.4kΩ으로 유사하다. 탄소 나노튜브 센서의 실온 전기저항 36~107kΩ은 SnO<sub>2</sub>과 같은 금속산화물 센서의<sup>9)</sup> 전기저항 1~50MΩ에 비하여 상당히 작다.

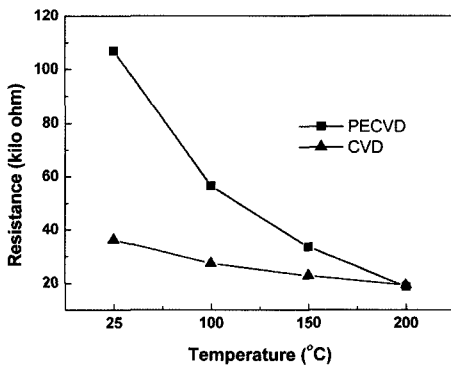


Fig. 2. The change of resistance with temperature for CNT sensors grown by PECVD and CVD.

### 3-2. 이산화질소 감지 특성

Fig. 3은 CVD법으로 CNT를 성장한 후 500°C에서 30분간 열처리한 CNT 센서를 작동 온도 200°C에서 1.5ppm NO<sub>2</sub> 농도 하에서 측정된 저항변화이다. 본 연구에서는 희석 기체로 사용된 운반기체의 종류를 Ar 기체, 대기 중의 공기를 직접 사용하거나 filter (silica gel)를 통과한 공기를 사용하여 1.5ppm NO<sub>2</sub> 농도 분위기가 변화하도록 하였다. 이산화질소의 흡착 및 탈착에 따른 센서의 특성은 상호 비교가 용이하도록 NO<sub>2</sub> 분위기에서의 저항값(R)을 NO<sub>2</sub> 기체에 노출되기 전의 초기 저항값(R<sub>0</sub>)과의 비(R/R<sub>0</sub>)로 규격화시킨 저항(normalized resistance)으로 그림에 표시하였다. 시편 모두 NO<sub>2</sub> 기체 주입에 따라 전기저항은 감소하고 있으며, 이산화질소의 흐름을 차단하면 CNT에 흡착된 NO<sub>2</sub> 기체의 탈착에 따라 CNT 센서의 전기저항은 증가하고 있다. 이산화질소는 흡착력이 강한 산화성 가스로서 NO<sub>2</sub>가 CNT에 흡착되면 탄소 나노튜브로부터 전자가 NO<sub>2</sub> 분자로 이동하게 된다. Fig. 2에서 이미 언급한 바와 같이 본 연구에서 제조한 CNT는 반도체 특성을 하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 CNT에 흡착된 이산화질소는 CNT의 전자를 고갈시키게 되며 이는 p-type의 반도체인 CNT에 정공(hole)의 농도를 증가시켜<sup>10)</sup> Fig. 3에서 보는 바와 같이 이산화질소 주입에 따라 전기저항은 감소하고 있다. 센서의 감도(sensitivity) S는 다음과 같이 표현된다.

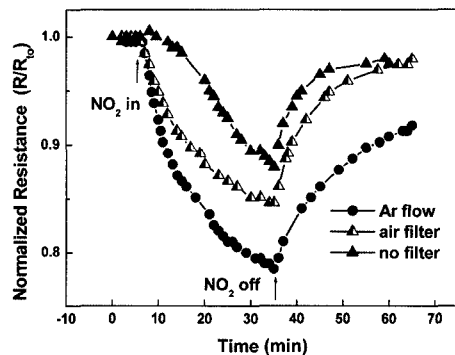


Fig. 3. The change in normalized resistance ( $R_0$  is the initial resistance) with carrier gases of Ar, humid air and dry air using filter. Tests were conducted at 200°C under 1.5ppm NO<sub>2</sub> concentration.

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $R_{air}$ 는 이산화질소 주입전의 저항 값이고,  $R_{gas}$ 는 이산화질소를 주입한 후의 센서 저항 값이다. 본 연구에서는 이산화질소를 주입하여 30분이 경과한 후의 저항 값을  $R_{gas}$ 로 선택하였다. 그림에서 보는 바와 같이 센서의 감도는 이산화질소의 농도가 1.5ppm 으로 동일하더라도 측정 분위기에 따라서도 변화하고 있다. 대기 중의 공기를 filter를 사용하지 않고 직접 운반자 기체로 사용한 경우 센서의 감도는 12%인 반면, 공기 중의 수분의 양을 감소하기 위하여 silica gel filter를 통과시킨 공기를 사용한 경우 감도는 15%로 증가되었다. 더욱이 Ar 기체를 운반자 기체로 사용한 경우 센서의 감도 값은 21%로 증가함을 보여주고 있다. 이와 같이 탄소 나노튜브에 흡착된 수분(H<sub>2</sub>O)은 탄소 나노튜브의 전기적 특성에 영향을 주고 있다. 즉, CNT에 흡착된 수분은 electron donor의 역할을 하여 CNT의 hole 농도를 감소시킨다<sup>11)</sup>. 따라서 이산화질소 흡착에 따른 CNT의 hole 농도 증가 효과가<sup>10)</sup>, 공기 속의 수분흡착에 의한 CNT의 hole 농도가 감소되는<sup>11)</sup> 반대 현상에 의하여 전기저항의 변화는 감소될 것이다. 즉, 운반자 기체로 Ar 기체를 사용한 경우에는 수분의 영향이 없어 이산화질소 흡착에 따른 CNT 센서의 전기저항의 변화가 Fig. 3에서 보는 바와 같이 가장 크기 때문에 가장 큰 감도를 보여주고 있으며, 그 반면 대기 중의 공기를 filter 없이 그대로 사용한 경우에는 가장 낮은 감도 특성을 보이고 있다.

Fig. 4는 탄소 나노튜브 센서를 대기 중이나 물 속에 넣고, 가정용 microwave oven을 사용하여 3분 동안 microwave 조사에 따른 이산화질소 감지 특성의 변화이다. 탄소 나노튜브는 CVD법으로 성장한 후 400°C에서 10분간 산화 열처리하였으며, 센서의 감지 특성은 200°C 및 1.5ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 하에서 측정하였다. 마이크로파에 노출된 센서의 감도 값은 노출전의 감도 8%에 비하여 감소되고 있다. 탄소 나노튜브는 마이크로파를 강하게 흡수하여 CNT의 일부 영역에서 구조가 변화하고 비정질 탄소가 형성 된다<sup>12)</sup>. 비정질 탄소가 형성되면 이산화질소를 감지할 수 있는 탄소 나노튜브의 면적이 감소되기 때문에 Fig. 4에서 보는 바와 같이

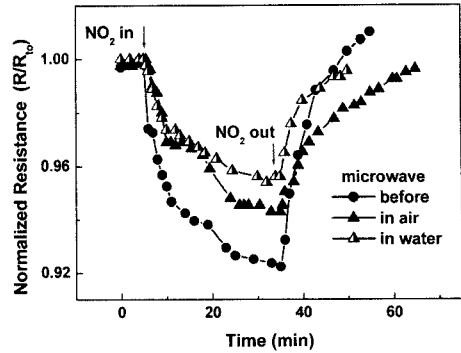


Fig. 4. The change of NO<sub>2</sub> sensing property associated with microwave irradiation in air and in water for 3 minutes.

공기 속에서 3분간 마이크로파를 조사한 시편의 감도는 조사하기 전에 비하여 감소되고 있다. 또한 끓는 물속에서 CNT를 마이크로파에 노출하면 화학 반응성이 증가하여 ally, carbonyl, carboxyl 및 hydroxyl groups등이 형성된다고 알려지고 있다<sup>13)</sup>. 따라서 본 실험과 같이 3분간 물을 microwave oven에서 가열하면 물이 끓기 때문에, 본 연구에서 확인은 하지 않았지만, 탄소 나노튜브에 상기와 같은 functional groups의 형성<sup>13)</sup>으로 인하여 이산화질소에 대한 감지 특성이 악화된 것으로 해석된다. 여기에서 표시하지는 않지만 PECVD법으로 제조한 시편에서도 CVD법으로 제조한 시편과 같이 microwave를 조사한 후의 센서 감도는 감소하였다.

Fig. 5는 탄소 나노튜브를 CVD 및 PECVD법으

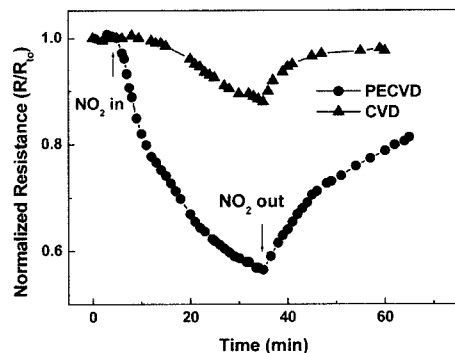


Fig. 5. NO<sub>2</sub> gas sensing property for CNT sensors grown by CVD and PECVD under 1.5ppm NO<sub>2</sub> concentration at 200°C.

로 제조하고 각각 500°C 및 450°C에서 30분간 산화 열처리하여 제조한 센서의 이산화질소 감지 특성에 대한 상호 비교이다. 센서의 감지 특성은 작동 온도 200°C 및 1.5ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 하에서 평가하였다. CVD로 성장한 시편의 감도가 12%인 반면, PECVD로 제조한 시편의 감도는 43%로 크게 증가하였다. 이와 같이 센서의 감도가 제조조건에 따라 변화되는 것을 검토하기 위하여 동 시편에 대한 Raman 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 보였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 1280~1330 cm<sup>-1</sup> (D 라인) 및 1580~1600cm<sup>-1</sup> (G 라인)에서 강한 피크를 보이고 있는 탄소 나노튜브의 특성을 보이고 있다. D 라인 피크는 disordered graphite 구조에 기인하며, G 라인은 sp<sup>2</sup> 혼성 결합을 하는 흑연 구조 때문이다<sup>14)</sup>. 따라서 탄소 나노튜브에 존재하는 결합이나 구조 변형의 정도는 D 라인과 G 라인의 강도 비인 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>로 표시하여 구분될 수 있다. CVD로 제조한 시편의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>는 0.75인 반면, PECVD로 제조한 탄소 나노튜브는 1.37의 강도 비를 보이고 있다. 강도 비가 크다고 하는 것은 탄소 나노튜브에 존재하는 결합의 정도가 증가하고 있음을 나타내고 있다<sup>14)</sup>. 따라서 Fig. 6의 PECVD로 제조한 시편의 감도가 CVD로 제조한 시편보다 큰 것은 PECVD 시편에서 보이는 큰 강도 비(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)에 기인된 것으로 해석된다. 즉, 탄소 나노튜브에 존재하는 결합 부위에서는 활성도가 증가되어 이산화질소가 보다 쉽게 흡착될 수 있어, PECVD방법으로

제조한 시편의 감도가 CVD법으로 제조한 시편에 비하여 향상된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub> 혼합기체를 사용하여 CVD 및 PECVD법으로 탄소 나노튜브를 성장하였으며, 그 후 열처리와 마이크로파의 조사 및 습도변화에 따른 탄소 나노튜브 센서의 이산화질소에 대한 감지 특성을 작동 온도 200°C 및 NO<sub>2</sub> 1.5ppm의 농도 하에서 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CVD 및 PECVD법으로 성장한 탄소 나노튜브 센서의 전기저항은 온도 증가에 따라 전기저항이 감소하는 반도체의 특성거동을 보였으며, 센서의 작동 온도인 200°C에서 CVD 및 PECVD법으로 제조한 시편의 전기저항 값은 각각 18.8kΩ과 19.4kΩ으로 유사하였다.

(2) 센서의 전기저항은 이산화질소 흡착에 따라 감소하였으며, 공기 중에 포함된 수분은 센서의 감도를 저하시켰다. 또한 마이크로파를 3분간 조사한 시편의 감도는 조사전에 비하여 감소되었다.

(3) 탄소 나노튜브에 존재하는 결합의 영향으로 인하여 PECVD법으로 제조한 센서의 감도(43%)는 CVD법으로 제조한 시편의 감도 값(12%)에 비하여 향상되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2005년도 단국대학교 대학 연구비의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. H. Wang, T. C. Chou and C. C. Liu, "Nanocrystalline Tungsten Oxide NO<sub>2</sub> Sensor" Sens. and Actuat. B 94, 343 (2003).
2. N. Yamazoe and N. Miura, "Environmental Gas Sensing", Sens. and Actuat. B 20, 95 (1994).
3. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, "Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes", Science 287, 1801 (2001).
4. A. Flujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Katura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba, "Gas Adsorption in the Inside and Outside of Single Walled Carbon

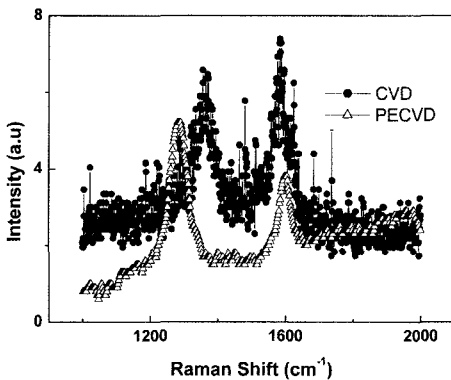


Fig. 6. Raman spectra for CNTs grown by CVD and PECVD.

- Nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.*, 336, 205 (2001).
5. L. Valentini, L. Lozzi, C. Cantalini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Ottaviano and S. Santucci, "Effects of Oxygen Annealing on Gas Sensing Properties of Carbon Nanotube Thin Films”, *Thin Solid Films*, 436, 95 (2003).
  6. L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, S. Santucci and J. M. Kenny, "Interaction of Methane with Carbon Nanotube Thin Films: Role of Defects and Oxygen Adsorption", *Mat. Sci. and Engr.*, C 24, 527 (2004).
  7. 이임렬, "탄소 나노튜브를 이용한 이산화질소 감지 센서의 특성”, *마이크로전자 및 패키징학회지*, 12(3), 227 (2005).
  8. P. M. Ajayan and O. Z. Zhou, "Application of Carbon Nanotubes”, in *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris Eds, pp 391-425, Springer, Berlin (2000).
  9. T. K. H. Starke, G. S. V. Coles and H. Ferkel, "High Sensitivity NO<sub>2</sub> Sensors for Environmental Monitoring Produced Using Laser Ablated Nanocrystalline Metal Oxides”, *Sens. and Actuat.*, B 85, 239 (2002).
  10. C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny, and S. Santucci, "Sensitivity Analysis to NH<sub>3</sub>, Ethanol and Humidity of Carbon Nanotubes Thin Film Prepared by PECVD”, *Sens. and Actuat.*, B 95, 195 (2003).
  11. D. Tang, L. Ci, W. Zhou and S. Xie, "Effects of H<sub>2</sub>O Adsorption on the Electrical Transport Properties of Double-walled Carbon Nanotubes”, *Carbon* 44, 2155 (2006).
  12. T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye and J. M. Tour, "Nanotubes in Microwave Fields: Light Emission, Intense Heat, Outgassing and Reconstruction”, *Chem. Mater.*, 15, 3969 (2003).
  13. M. S. Raghuvver, S. Agrawal, N. Bishop and G. Ramanath, "Microwave-assisted Single-step Functionalization and in situ Derivatization of Carbon Nanotubes with Gold Nanoparticles”, *Chem. Mater.*, 18, 1390 (2006).
  14. T. Belin and F. Epron, "Characterization Methods of Carbon Nanotubes : a Review”, *Mater. Sci. Engr.*, B 119, 105 (2005).