

스프레이 코팅된 탄소나노튜브 박막을 이용한 알코올 가스 센서

Alcohol Gas Sensors using Spray-coated Carbon Nanotube Thin Film

김성진^{1,a}
(Seongjeen Kim^{1,a})

Abstract

We suggest a CNT-based gas sensor for breath alcohol measurement. The sensor was composed of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) thin film on flexible PES (polyethersulfone) substrate, and the SWCNTs thin film was formed by multiple spray-coating with SWCNTs solution which was well-dispersed, highly controlled and functionalized in ethanol solvent. In this work, three types of SWCNTs thin films were deposited with changes in the number of spray-coatings to 20, 40 and 60 times in order to compare electrical response properties of the SWCNTs thin films. From the fabricated sensors, conductance and capacitance responses were measured and discussed. Alcohol gas sensors have been commercialized widely as gauge for breath alcohol measurement which is applicable to checking whether car drivers are drinking-driving or not. Our alcohol gas sensors showed good sensitivity and linearity even at room temperature.

Key Words : Carbon nanotubes, Alcohol gas sensors, Spray coating, PES(Polyethersulfone)

1. 서론

전자산업 분야에서 센서의 이용은 계속해서 증가하고 있으며, 그 중요성은 아무리 강조하여도 지나치지 않는다. 센서 기술의 발달 및 이용의 증가는 생산부분의 고 효율화, 정밀화, 주택 및 사무실의 각종 기기의 고성능화 등 각 부분의 요구에 기인한다. 이러한 센서의 이용은 에너지 절약, 자원 절약 등의 차원에서 매우 의의가 크며, 또한 위험한 가스의 유출 여부를 판단하고, 산업용 공해 가스로 인한 환경오염 방지 등의 분야에도 가스 센서의 응용이 크게 확대될 것으로 기대된다.

본 연구는 탄소나노튜브의 가스 흡착성을 이용한 가스 센서의 개발에 관한 것으로 최근에 탄소나노튜브에 대한 효과적인 정제(purification)와 분해(dissolution), 그리고 분산(dispersion) 공정 기술이

개선되어 다양한 형태의 탄소나노튜브 박막의 제조가 가능해짐으로써 이를 이용한 투명전극, 정전기차폐막 및 센서의 활성막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 점에서 착안하였다[1]. 기존의 열화학증착법(TCVD: thermal chemical vapor deposition)으로 기판상에 직접 성장시킨 탄소나노튜브를 사용하는 것[2]보다, 잘 분산된 탄소나노튜브 용액을 가지고 스크린 프린팅[3], 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 잉크젯 프린팅[4], 그리고 임프린팅(imprinting)[5]과 같은 간단한 공정기술들을 이용하여 다양한 박막을 제작할 수 있게 됨으로써, 탄소나노튜브의 응용분야가 더욱 확대되고 있다. 본 연구에서는 상대적으로 대면적위에 균일한 도포가 가능한 스프레이 코팅법으로 단일벽 탄소나노튜브 (single-walled carbon nanotubes: SWCNTs) 박막을 유연한 PES (polyethersulfone) 기판위에 도포하여 만든 가스 센서를 소개하고자 한다. 이 센서의 특징은 탄소나노튜브의 높은 가스 흡착성에 의해 상온에서 동작이 가능할 뿐만 아니라, 전체적으로 유연성을 갖추게 되어 평평한 바닥이 아닌 굴곡이 있는 구조물에도 설치가 가능한 장점들이 기대된다.

1. 경남대학교 전자공학과

(경남 마산시 월영동 449)

a. Corresponding Author : sjk1216@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2008. 7. 4

1차 심사 : 2008. 8. 19

심사완료 : 2008. 8. 22

현재 알코올 가스 센서는 생명공학이나 휘발성 유기 혼합물(volatile organic compounds:VOC)의 검출용 센서로 활발히 연구되어 지고 있다. 그러나 알코올 가스 센서의 가장 큰 응용분야는 음주 측정용 센서[6]가 될 것이다. 일반적으로 알코올 가스 센서는 0.1 %대 농도의 샘플을 측정할 수 있어야 하며, 지금까지 소결된 금속 산화물을 이용한 반도체식 알코올 센서들이 주로 소개되어 왔으나, 일반적으로 금속 산화물계 센서는 200 °C 이상으로 가열하여 동작시키기 때문에 전력소모 및 배터리 사용시간의 제한이 따르게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하면서 유연하고 저가의 센서용으로 적합한 탄소나노튜브 박막을 이용한 알코올 센서를 제안하고자 한다.

2. 제작 및 측정

2.1 소자의 제작

탄소나노튜브 박막을 제조하기 위해 HiPco 방법으로 만들어진 단일벽 탄소나노튜브(CNI사 제품, 35 % 금속축매)를 사용하였다. 일반적으로 탄소나노튜브의 다발은 소수성을 가지고 있으며, 비결정질의 탄소, 풀러렌(fullerenes), 탄소나노튜브를 합성하기 위해 필요한 축매 금속등의 불순물을 포함하고 있어, 산처리(acid treatment)와 초음파 분해(sonication)등을 통해 정제 및 분산과정을 거치게 된다. 우리는 본 실험에서 100 mg 단일벽 탄소나노튜브 다발을 사용하였으며, 정제 및 분산하기 위해 50 ml의 30 vol% 질산 용액에 담아 3시간 동안 초음파(70 W) 처리를 하였다. 그리고나서 탄소나노튜브를 덮고있는 질산을 제거하기 위해 증류수로 반복해서 세척한 후에 종이 필터로 걸러내었다. 이와 같이 산처리된 탄소나노튜브는 도포과정에서 기판에 잘 부착하도록 바인더로서 에폭시 수지(40 mg)를 첨가한 후에 100 ml 알코올 용매에 혼합하여 6시간동안 다시 한 번 초음파처리를 통해 최종적으로 균일한 분산이 이루어진 탄소나노튜브-복합재(SWCNT-composites) 용액을 완성하였다. 우리는 이 용액을 가지고 스프레이 코팅장비를 이용하여 80×80 mm²의 PES 표면에 균일하게 도포하였다. 이때 스프레이 코팅 횟수를 각각 20, 40, 60회로 조절하여 3가지 시료를 제작하였다. 그리고나서 샘플은 90 °C에서 30분간 소프트 베이킹을 했고 150 °C에서 2시간동안 경화시켰다. 열경화 후 PES 기판위에 코팅된 탄소나노튜브 박막을

6×4 mm²의 크기로 절단한 후에, 최종적으로 소자를 만들기 위해 새도우 마스크위에 알루미늄을 증착하여 2개의 전극을 형성하였으며, 끝으로 와이어 본딩을 하였다. 그림 1은 알코올 가스 센서들의 제작하기 위한 전과정을 나타낸 것이다. 한편 유연한 기판으로 사용된 PES(polyethersulfone)는 유리전이온도(Glass Transition Temperature: Tg)가 230 °C정도로 높고 투명성과 양산성이 확보된 소재로서 국내에서는 아이컴포넌트회사에서 제조한 것을 사용하였다.

Fabrication Process

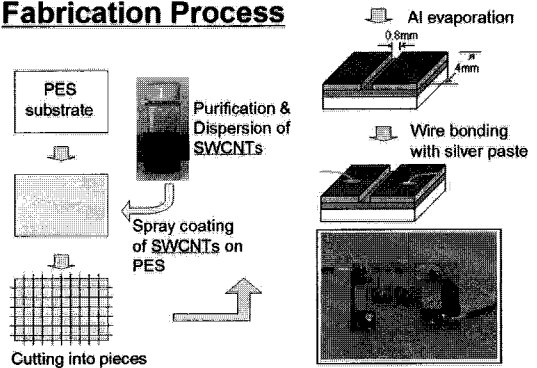


그림 1. 알코올 가스 센서의 제작 공정도.

Fig. 1. Fabrication steps of our alcohol gas sensors.

2.2 측정

본 센서는 음주 측정용 알코올 센서로 활용하기 위해, 측정 방법을 실제 음주 측정 조건과 부합하도록 설정하였다. 즉, 알코올은 술 대신에 공업용 에탄올을 증류수에 희석시켜 농도를 조절하였으며, 0 ~ 0.3 vol%로 희석된 알코올 용액은 체온과 같은 36 °C로 가열한 상태에서 증발되는 알코올 가스를 운반 가스인 질소 가스와 혼합하여 시료에 노출시켰다. 센서들은 측정 전에 먼저 질소 가스로 세척하였으며, 측정은 알코올 가스에 노출시킨 상태에서 30초 후에 진행되었다. 제작된 센서의 전류-전압특성과 전기 전도도 및 정전용량의 변화를 측정하기 위해 반도체 소자 분석기와 HP-4280A가 사용되었으며, 전류-전압(I-V) 측정은 직류 전원의 바이어스 전압을 -5 V에서 5 V까지 조절하여 측정하였다. 그림 2는 센서의 전기적 응답 특성을 측정하기 위한 개략적인 실험 장치의 구성을 나타내고 있다.

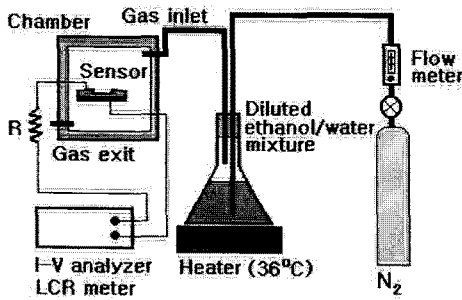


그림 2. 알코올가스 센서의 측정 구성도.
 Fig. 2. A set of equipment for testing alcohol gas sensors.

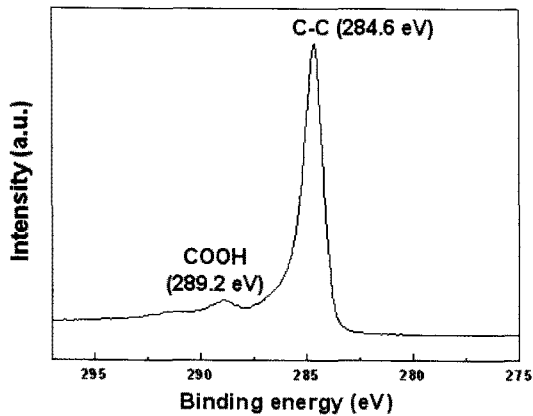


그림 3. 산처리된 탄소나노튜브의 XPS 분석 결과.
 Fig. 3. Result of XPS analysis for acid treated SWCNTs.

3. 결과 및 논의

탄소나노튜브들은 보통 반데르발스력(Van der Waals' force)에 의해 서로 응집된 형태로 모여 있게 되며 소수성 성질을 가지고 있어, 다른 용도로 사용하기 위해서는 먼저 분산 처리가 이루어져야 한다. 일반적으로 탄소나노튜브는 서로간의 결합을 완화하도록 산처리(acid treatment)와 초음파 분해(sonication)를 통해 분산시켜 디클로로 벤젠과 에탄올처럼 유기 용매에 혼합시킨다. 본 실험에서는 에탄올 용매속에 질산에 의해 분산된 탄소나노튜브 용액을 제조하였다. 분산처리과정에서 질산 용액을 사용하였기 때문에, 탄소나노튜브의 끝부분과 벽면에 카르복실기(-COOH)가 형성된다. 이를 확인하

기 위해 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 하였다. 그림 3은 결합에너지의 측정을 통해 화학결합의 형태를 분석할 수 있는 XPS의 스펙트럼 결과이다. 질산 용액에 처리된 후에 탄소나노튜브의 시료를 분석한 결과, 탄소나노튜브의 탄소 결합(C-C)과 함께 카르복실기(-COOH) 결합을 확인할 수 있었다.

탄소나노튜브는 전도성이 우수하지만, 기판에 코팅했을 때 점착성을 높이기 위해 절연체인 바인더를 혼합하여 분산된 탄소나노튜브 용액을 제조하기 때문에, 실제로 저항값이 높게 나타난다. 따라서 순수 탄소나노튜브에 의해서 전기적 특성이 결정되는 것이 아니므로, 본 연구에서는 PES 기판 위에 스프레이 코팅 회수를 20, 40 및 60회로 달리한 탄소나노튜브 박막을 제작하여 3종류의 센서를 만들었다. 그림 4는 각각의 시료를 SEM 사진으로 찍은 결과를 나타낸 것이다. 스프레이 코팅의 횟수가 증가할수록 탄소나노튜브의 밀도가 높아지는 것을 관찰할 수 있었으며, PES 기판위에 불규칙하게 배열된 상태로 잘 부착되어 있었고, 대부분의 단일벽 탄소나노튜브는 공기 중에 노출되어 있음을 확인할 수 있었다.

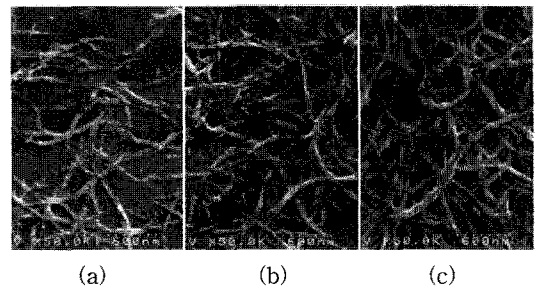


그림 4. PES 기판상에 (a) 20, (b) 40, (c) 60회 코팅된 탄소나노튜브 박막의 SEM 사진.
 Fig. 4. SEM images of (a) 20, (b) 40 and (c) 60 time-coated SWCNTs thin films on PES substrate.

그림 5는 본 센서의 특징중에 하나인 유연성을 보여주기 위한 완성된 센서의 형태를 보여주는 사진이다. 센서의 제조는 고온 프로세스를 수반하지 않고도 가능하며, 상온에서 스프레이 코팅법으로 탄소나노튜브 박막을 형성한 후에 센서를 제작할 수 있기 때문에 다양한 기판의 활용이 가능하다. 본 연구에서는 기판재료로서 고분자물질인 PES 기판을 사용하여 센서 전체의 유연성을 향상시켰다.



그림 5. 완성된 유연한 알코올 가스 센서의 사진.
 Fig. 5. An image of our completed flexible alcohol gas sensor.

우리는 먼저 대기중에서 제작된 센서의 전류-전압특성을 반도체 소자 분석기를 이용하여 -5 V에서 +5 V 전압하에서 측정하였다. 그림 6과 같이 센서는 전류-전압 사이에 선형적인 오믹 특성이 나타났으며, 또한 예상했던 것처럼 스프레이 코팅의 횟수에 비례하여, 분산된 탄소나노튜브들 사이에 퍼콜레이션(percolations) 증대로 인하여 곡선의 기울기는 증가됨을 알 수 있었다. 60회 코팅된 단일벽 탄소나노튜브 박막으로 만들어진 센서의 전기 전도도는 20회 코팅된 박막으로 만든 센서의 전기 전도도보다 25배정도 더 증가되었다. 코팅 횟수가 20회, 40회, 60회인 센서들의 면저항은 각각 2500, 450, 100 $k\Omega/\square$ 으로 관측되었다.

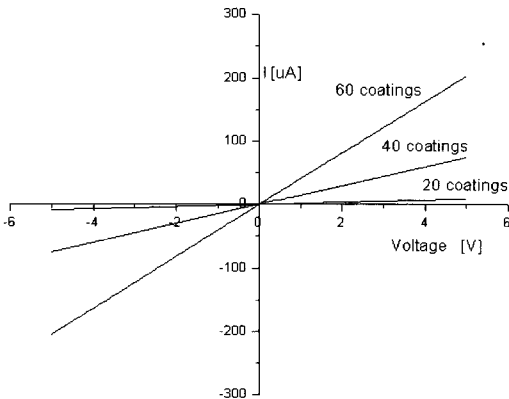


그림 6. 3종류의 센서로부터 측정된 전류-전압 곡선.
 Fig. 6. I-V curves observed from the three different sensors.

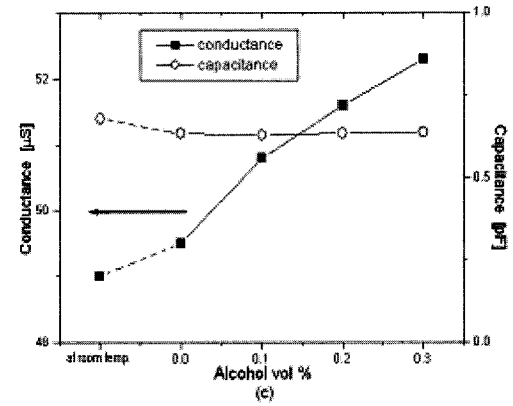
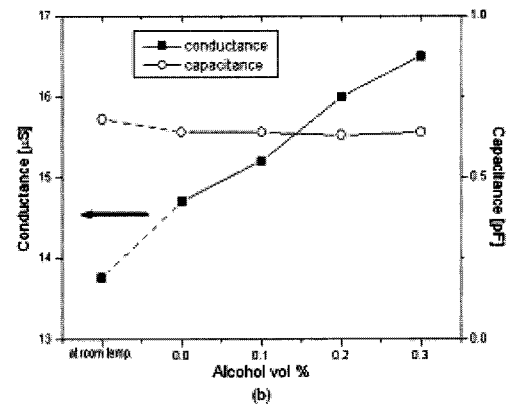
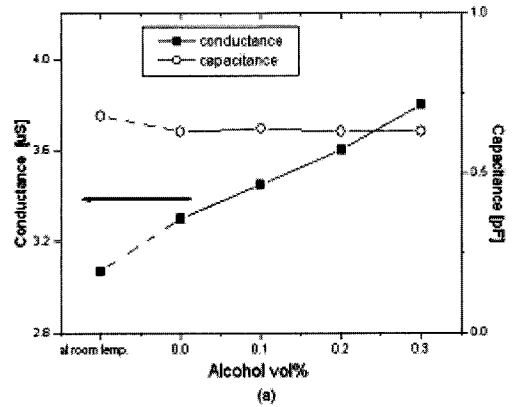


그림 7. (a) 20, (b) 40, (c) 60회 스프레이 코팅하여 만든 센서로부터 측정된 알코올농도에 대한 전기 전도도와 정전용량의 변화 의존성.

Fig. 7. The dependence of conductance on different vol% alcohol solutions in the three different sensors composed of (a) 20, (b) 40 and (c) 60 time-coated SWCNTs thin film, respectively.

일반적으로 음주 운전에 관한 교통 단속 규정은 혈액 속의 알코올 농도(즉 혈중 알코올농도)로 정의되고 국내 음주 위반의 규정은 혈액 속의 알코올 농도가 0.05 %를 초과할 때부터 적용된다. 음주 측정의 원리는 혈액 속에 있는 알코올의 농도와 체온에 의해 증발되는 알코올 가스의 농도 사이에 비례관계를 이용한다. 즉 호흡을 통해 배출된 가스 속에 함유된 알코올 가스의 농도를 측정함으로써 혈중 알코올 농도를 간접적으로 측정하는 것이다. 본 연구에서는 실제 조건과 맞추기 위해, 질소 가스를 운반가스로 하여 증류수 속에 희석된 0에서 0.3 vol%의 에탄올 용액으로 부터 인체의 온도인 36 °C로 가열한 상태에서 증발되는 알코올 가스를 시료에 주입하여 측정하였다. 에탄올은 매우 휘발성이 강하고, 강한 쌍극자 모멘트를 갖는 물질로서 탄소나노튜브 표면에 흡착이 활성화될 수 있는 가스중의 하나이다. 그림 7은 HP-4280A로 측정된 알코올 농도에 대한 전기전도도와 정전용량의 변화를 보여주는 결과로서, 그림 7(a), (b), (c)는 스프레이 코팅횟수를 각각 20번, 40번, 60번으로 조절하여 만든 탄소나노튜브 박막으로 시료에 대한 측정결과를 나타낸 것이다. 알코올 가스에 노출이 되기 전에 실온에서 20회, 40회, 60회 코팅된 단일벽 탄소나노튜브 박막으로 만든 센서들을 측정 하였을 때 전기 전도도가 각각 약 3, 15, 50 μS 로 관측되었다. 전체적으로 센서들은 0에서 0.3 vol%로 에탄올 용액의 농도를 증가시켰을 때, 전기 전도도는 증가하였지만 정전용량은 거의 변화가 없이 일정하였다. 전기 전도도의 증가 원인은 카르복실기로 기능화된 단일벽 탄소나노튜브의 벽면에 전기 음성도가 큰 알코올 분자의 물리적인 흡착에 의해 전체적으로 센서 부하의 변화가 일어난 것으로 추론된다. 일반적으로 탄소나노튜브의 전기전도도는 흡착된 가스의 전기음성도(electronegativity)의 크기에 따라 의존성이 다르게된다. 탄소나노튜브가 전기적으로 보통 p형 반도체처럼 행동하기 때문에 만약 NO_2 와 O_2 처럼 전기음성도가 높은 가스가 탄소나노튜브에 흡착된다면 정공으로 동작이 될 수 있어 전기전도도가 증가하게 된다[7]. 본 실험에서 $\Delta G/\text{Go}(\text{Go}$ 는 0.0 %일 때의 전기 전도도의 값, ΔG 는 전기 전도도의 변화값)의 평균값은 0.1 vol%인 알코올 농도에 대하여 약 4.0 %로 증가하는 것으로 나타났다. 한편 100 kHz의 신호에서 측정된 정전용량의 의존성은 거의 변화가 없는 것으로 나타났는데, 이는 센서의 2개 전극 배치가 모두 상단에 위치하고 있어, 정전용량의 변

화를 측정할 수 없는 구조적인 원인에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

최근에 실리콘이나 유리가 아닌 플라스틱과 같은 유연한 기판상에 소자를 제작하여 그 특성을 평가하는 연구가 중요한 이슈로 떠오르고 있다. 유연한 재료가 가져다 주는 편리한 점은 소자의 유연성과 가벼움으로 인하여 대면적 전자 제품의 응용을 가능케 하는 점이다. 본 논문에서는 PES 기판 위에 다중 스프레이 코팅법으로 형성된 단일벽 탄소나노튜브(SWCNTs) 박막을 이용한 알코올 가스 센서를 제작하여 그 특성을 평가 하였다. 탄소나노튜브는 넓은 유효 표면적 때문에 가스 센서로 활용하기 위한 연구가 상당히 진척되고 있다. 우리는 카르복실기로 기능화된 단일벽 탄소나노튜브 박막을 사용한 알코올 가스 센서를 제작하여 상온에서 그 응답특성을 검사하였다. 이 실험을 통해 전기 전도도는 알코올 농도에 비례하여 증가하였고 정전용량은 거의 변하지 않는 결과를 얻었다. 또한 본 알코올 센서는 알코올 용액 0.0에서 0.3 vol%의 범위에서 좋은 감도와 선형성을 보여 주었다.

감사의 글

이 논문은 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-100017).

참고 문헌

- [1] 이영희, "탄소나노튜브의 물성과 응용", 새물리, 51권, p. 84, 2005.
- [2] 김성진, 조규환, 김성엽, 전재욱, 이상훈, 최복길, "탄소나노튜브 전극으로부터 전자방출에 의한 진공도 측정", 전기전자재료학회논문지, 18권, 5호, p. 396, 2005.
- [3] 이양두, 이정아, 문승일, 박정훈, 한종훈, 유재은, 이윤희, 남산, 주병권, "스크린 프린팅된 탄소나노튜브의 전계방출 특성", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 5호, p. 541, 2004.
- [4] K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, H. Jantunen,

- M. Lajunen, C. Soldano, S. Talpatra, S. Kar, R. Vajtai, and P. Ajayan, "Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes", *Small*, Vol. 2, p. 1021, 2006.
- [5] S. Hur, D. Khang, C. Kocabas, and J. A. Rogers, "Nanotransfer printing by use of noncovalent surface forces: Applications to thin-film transistor that use single-walled carbon nanotube networks and semiconducting polymers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 5730, 2004.
- [6] K. Y. Park, K. S. Kang, S. J. Kim, S. H. Lee, B. G. Choi, and M. Y. Sung, "Electrical properties of alcohol vapor sensors based on porous silicon", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 16, No. 12S, p. 1232, 2003.
- [7] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, and K. Cho, "Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection", *Nano. Lett.*, Vol. 3, p. 347, 2003.