

플라즈마 및 니트로셀룰로우스로 처리된 유리기판을 사용한 MWCNT 스프레이 박막의 수소가스 검출특성

장경욱^{1,a}

¹ 경원대학교 공과대학 전기공학과

Sensing Properties of Hydrogen Gas for the MWCNT Thin Film Sprayed on the Glass Substrate Cured with Plasma and Nitrocellulose

Kyung-Uk Jang^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Kyungwon University, Sunnam 461-701, Korea

(Received February 17, 2011; Revised March 7, 2011; Accepted March 28, 2011)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) have excellent electrical, chemical stability, mechanical and thermal properties. In this paper, networks of Multi-walled carbon nanotube (MWCNT) materials were investigated as a resistive gas sensors for the H₂ gas detection. Sensor films were fabricated by the air spray method using the multi-walled CNTs dispersion solution on the glass substrates cured with plasma and nitrocellulose. Sensors were characterized by the resistance measurements in the self-fabricated oven in order to find the optimum detection properties for the hydrogen gas molecular. The sensitivity and the linearity of the MWCNT sensors using the glass substrate cured with plasma for the H₂ gas concentration of 0.06~0.6 ppm are 0.013~0.097%/sec and 0.131~0.959%FS, respectively. The MWCNT film was excellent in the response for the hydrogen gas moleculars and its reaction speed was very fast, which could be using as hydrogen gas sensor. The resistance of the fabricated sensors decreases when the sensors are exposed to H₂ gas.

Keywords: MWCNT (Multi-walled carbon nano tube), Hydrogen gas sensor, Sensor sensitivity, Sensor linearity, Spray method, Plasma/nitrocellulose cured substrate

1. 서론

수소는 확산속도가 빠르고, 저장에 매우 어려우며, 대기 중 농도가 4% 이상이 되면 발화할 수 있기 때문에 수소의 제조, 수송, 저장 및 이용의 전 과정에 있어서 수소의 누출을 검출하는 수소센서가 필요하다. 수소의 누출 안전사고 예방용 수소센서는 몇몇의 업체에서 일부 상용화되었지만, 아직까지 수소에너지

시대에 광범위하게 사용되기 위해 필요한 고성능이면서 저가격을 갖춘 수소센서의 개발은 아직 미흡한 상태여서, 장차 본격적인 수소에너지 시대가 도래에 대비해서 고성능 수소가스의 개발이 요구된다 [1].

수소센서는 저농도와 고농도 검출이 가능하여야 하고, 수소 이외의 가스, 습도 및 온도에는 영향을 받지 않아야 하며, 5년 이상의 장수명, 높은 정확성, 낮은 동작온도, 대량생산, 작은 크기, 낮은 소모전력 및 저렴한 가격 등의 특성을 고루 갖추어야만 실용적 보급과 이용이 가능하다 [2].

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

지금까지 MWCNT를 이용한 수소 가스센서 연구는 T. Kopac 등 많은 연구자에 의해 진행되어 왔지만, MWCNT의 구조적인 취약성을 극복하지 못하고 있는 것으로 밝혀졌다 [2]. 이러한 단점을 극복하기 위해서 P. Su 등은 수소검출 특성이 있으면서 구조적 안정성을 높이기 위해서 복합체에 대한 연구를 진행하였다 [1].

본 연구에서는 화학적 및 구조적으로 안정된 MWCNT를 이용하여 수 ppm이하의 검출 능력을 갖는 수소 가스센서를 만들고, 제작된 센서를 미세 구조 및 전기적 특성, 수소 분자 흡착 특성을 분석하였다 [3,4].

특히, 기판과 MWCNT 사이에 구조적 안정성, 밀착성 및 가스흡착성을 증가시키기 위하여 사용된 유리기판 표면을 플라즈마 및 니트로셀룰로스로 처리하였으며, 전 처리된 기판위에 MWCNT 분산체를 스프레이법으로 성막하였다.

그리고, 제작된 박막을 수소 가스센서로 활용하기 위해서 금 전극을 박막 표면에 스퍼터링법으로 증착하였다. 제작된 가스센서는 수소가스 검출 시스템의 항온조 내에 장착하여 수소가스 검출 특성을 측정하였다.

플라즈마/니트로셀룰로스로 처리된 기판위에 60sec 동안 MWCNT를 스프레이하여 제작된 센서에 대해서 0.06~0.6 ppm의 수소 농도 변화에 따른 센서의 민감도 및 선형성검출 특성은 0.013~0.097%/sec 및 0.131~0.959%FS 범위의 값을 각각 보였다.

2. 실험 방법

2.1 MWCNT 물성

본 실험에서는 열적 CVD 공정으로 제조된 MWCNT (Korea CNT Co, Korea)를 이용하였으며, 그의 물성은 표 1과 같고, 그림 1에 사용된 MWCNT 분말의 SEM 사진을 보이고 있다.

표 1에 나타난 바와 같이 사용된 MWCNT는 순도가 93% 이상이고, 직경은 30 nm이었으며, 가스분자의 검출 특성에 큰 영향을 미치는 인자인 비표면적은 200 m²/g 였다.

2.2 MWCNT 분산체 및 센서제작

Table 1. The physical properties of MWCNT.

	Effect diameter (nm)	Effect length (μm)	Purity (%)	Density (g/cm ³)	Specific surface area (m ² /g)W
MWCNT	30	13	> 93	0.04	200

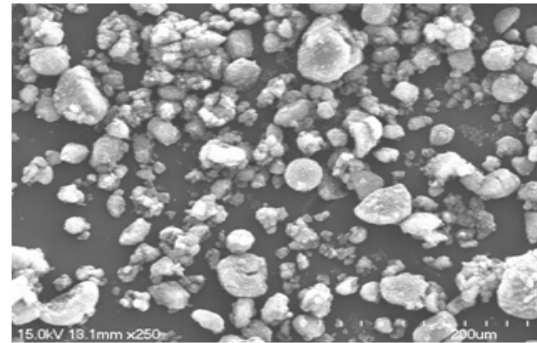


Fig. 1. SEM of the MWCNT powder.



Fig. 2. Fabricated MWCNT dispersion.

MWCNT 분산체는 그림 2와 같이 16 mg MWCNT 분말과 100 ml의 에탄올 용제를 혼합하여 MWCNT 용액을 만들고, 이를 30℃의 분위기에서 4시간 동안 초음파를 이용하여 MWCNT를 분산시켜 분산체를 만들었다.

특히, 사용한 유리기판과 MWCNT 사이의 밀착성을 증가시키기 위하여 사용된 기판 표면을 플라즈마 처리하였으며, 플라즈마 처리 조건은 220 V, 34 mA (Hoyeontech Co, Korea)의 조건으로 질소분위기에서 50분간 하였다. 특히, 플라즈마 처리된 표면과 MWCNT 막 사이의 구조적 결합 안정성을 유지시키기 위해서 플라즈마 처리된 기판위에 니트로셀룰로스 막을 50nm 두께로 스프레이하여 기판을 전 처리하였다.

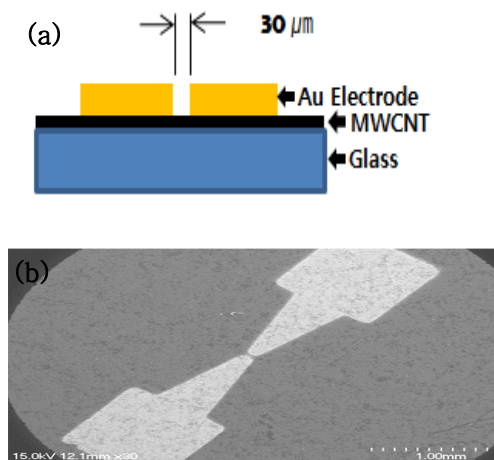


Fig. 3. The structure of hydrogen gas sensor fabricated with the MWCNT, (a) sensor structure, and (b) real image of the fabricated sensor.

플라즈마로 처리하여 니트로셀룰로우스를 성막한 경우와 플라즈마 처리를 하지 않고 기판위에 니트로셀룰로우스만을 성막한 유리 기판위에 제작된 MWCNT 분산체를 2 kgf/cm^2 압력으로 스프레이하여 박막을 제작하였다. 이때, 스프레이 시간은 60 sec로 하였다 [5,6]. 유리기판에 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 하기 위해서 성막된 MWCNT 박막을 120°C 의 핫플레이트에서 20분간 열처리 하였다. 또한, 제작된 MWCNT 박막을 가스센서로 활용하기 위해 박막표면에 Au 전극을 스퍼터 (Hoyeontech Co, Korea)로 증착하였다. 그림 3에 전극 처리된 센서의 형상을 보여주고 있으며, 전극간 거리는 $30 \mu\text{m}$ 으로 하였다. 특히, 2D Flux (Jaewoo system, Korea) 프로그램을 이용하여 전계 집중 현상이 나타나지 않는 전극 구조가 되도록 마스크를 설계 및 제작하여 전극으로 사용하였다.

2.3 가스검출 실험

제작된 박막에 대해서 미세구조를 관측하기 위해서 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 SEM사진을 분석하였으며, 실온에서 홀효과 측정기(HEM-3000; Ecopia Co. Korea)를 이용하여 제작된 박막의 캐리어농도, 이동도 및 저항율을 측정하였다.

제작된 MWCNT 수소가스 센서에 대해서 수소 가스의 검출 특성은 그림 4와 같이 정지형 가스검출 시

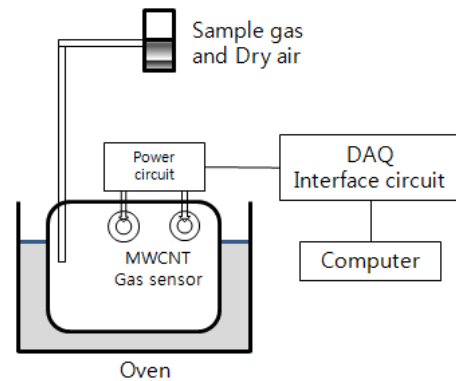


Fig. 4. Apparatus for the gas sensing system.

스템을 이용하여 측정하였다 [5]. 가스반응 실험을 하기 전에 항온조는 500 sec 동안 센서가 장착된 항온조를 건조공기로 정화하였고, 건조공기가 채워진 상태로 500 sec 동안 안정시킨 후 수소가스를 주입하면서 측정하였다.

제작된 가스 센서의 센싱 특성을 분석하기 위해서 750 ml의 체적을 갖는 항온조 내에 센서를 장착한 후 수소 가스 농도가 0.06 ppm단위로 증가하도록 주입하면서 0.6 ppm 범위까지 측정하였다.

또한, 센서의 재현성을 확인하기 위해서 1차 측정된 센서는 200°C 에서 20분간 가열한 후 같은 조건으로 2차 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제작된 박막의 미세구조 및 전기적 특성

그림 5 (a), (b)는 각각 플라즈마 및 니트로셀룰로우스로 처리된 유리기판의 표면과 전 처리된 유리 기판위에 60sec 동안 스프레이 하여 성막된 MWCNT 박막 표면의 미세구조를 보여주고 있다. 본 연구 그룹에서 이전에 발표한 연구결과와 그림 5(b)에서 알 수 있는 바와 같이 60 sec로 스프레이 한 경우에 균일하면서 안정된 MWCNT 표면을 얻을 수 있었다 [5,6].

표 2는 제작된 박막에 대해서 홀효과 측정기를 이용하여 측정된 캐리어농도, 이동도 및 저항율의 값을 보이고 있으며, 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 기판

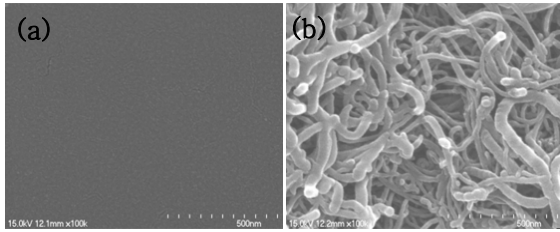


Fig. 5. SEM image of the surface, (a) glass substrate cured with the nitrocellulose/plasma, and (b) MWCNT spray film for 60 sec on the glass substrate cured with the nitrocellulose/ plasma.

Table 2. Carrier concentration n , mobility μ and resistivity ρ for the sensors coating with nitrocellulose/MWCNT.

	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$\rho(\Omega\cdot\text{cm})$
Plasma cured substrate	3.726×10^{10}	1.210×10^2	1.433×10^6
Bare substrate	3.733×10^{10}	1.193×10^2	1.400×10^6

을 플라즈마로 처리한 경우와 처리하지 않은 경우에 대해서 이들 값은 크게 영향을 받지 않았다. 이와 같이 표면처리에 따라서 전기전 특성이 크게 영향을 받지 않는 것은 홀효과에 의한 측정법은 박막 내부 및 니트로셀룰로스 와 MWCNT 사이의 계면의 영향을 측정할 수 없고, 박막 표면의 특성만을 측정하기 때문인 것으로 판단된다.

3.2 균등전위 분포를 갖는 전극의 설계

MWCNT를 이용한 수소가스센서는 가스의 흡착특성을 이용하여 가스를 검출하기 때문에 검출가스 전극 양단 사이의 어느 부분에 흡착되더라도 센서의 검출특성에 균등하게 영향을 미치게 하기 위해서는 균등 전위 분포를 갖는 전극의 설계는 필수적이다. 따라서 본 실험에서는 유한 요소법을 이용하여 전계 집중 현상이 나타나지 않도록 전극의 형상을 최적으로 설계하였으며, 전극간 거리는 30 μm 로 하였고, 그림 6에 그 결과를 보이고 있다.

그림 6(a)는 설계된 전극형상에 대한 등전위 분포를 나타내고 있으며, (b)는 요소분할도를 보이고 있고, (c)는 전계 벡터도를 나타내고 있다. 그리고 (d)는 등전위 및 요소분할 성분을 형상화하여 나타내고 있다.

그림 6에서 보는 바와 같이 전극양단에서 전계 집

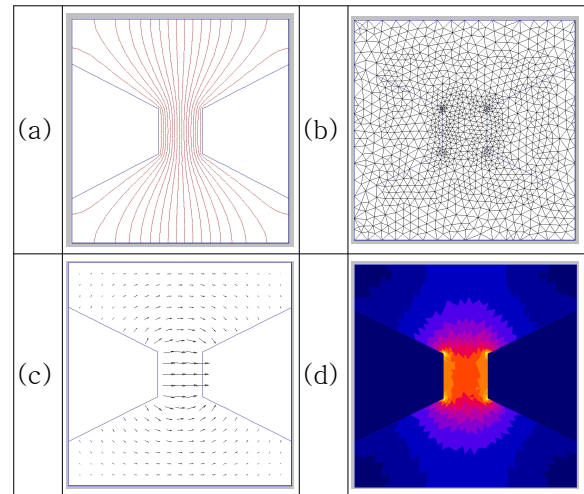


Fig. 6. FEM analysis of the designed electrode, (a) potential contour, (b) element split, (c) electrical field vector, and (d) Image of potential contour.

중이 나타나지 않았으며, 균등하게 분포되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 기판 표면처리에 따른 수소가스검출 특성

그림 7은 플라즈마 처리한 경우 (Nitrocellulose/MWCNT cured with plasma)와 플라즈마 처리하지 않은 (Nitrocellulose/MWCNT cured without plasma) 기판 위에 니트로셀룰로스/MWCNT박막을 성막하여 제작된 가스센서를 정지형 가스 검출시스템에 장착한 후 주입된 수소 가스 분자 농도에 따른 감응특성을 보이고 있다. 그림 7의 결과는 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 수소 가스를 주입하면 주입된 수소 가스 분자가 MWCNT 표면에 흡착이 이루어져 막 표면에서의 전자 이동경로가 줄어들고, 이로 인해 센서의 저항이 증가하는 것으로 생각된다 [7].

또한, 수소가스의 농도가 증가함에 따라서 센서의 저항이 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 기판을 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리한 경우가 니트로셀룰로우스 만으로 처리한 경우에 비해서 수소가스 분포하는 분위기에서 흡착 저항의 변화를 크게 보이고 있다. 이는 플라즈마로 유리 기판을 처리한 경우 MWCNT 분산체와 유리 기판 사이에 수소가스 분자가 쉽게 확산이 이루어질 수 있도록 계면에 공간이 만들어지기 때문으로 판단된다 [8]. 플라즈

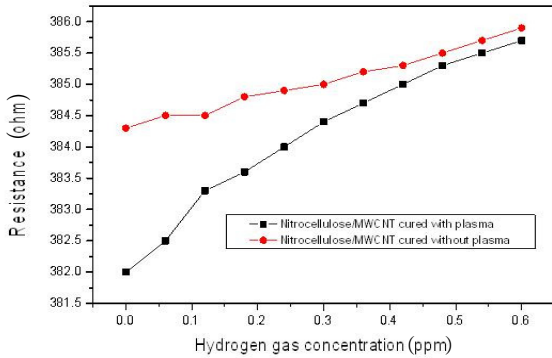


Fig. 7. The response properties for the hydrogen gas concentration on the sensor cured with plasma.

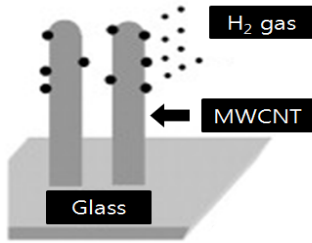


Fig. 8. The absorption properties of the hydrogen gas on the MWCNT sensor.

마로 처리하지 않고 니트로셀룰로우스 만으로 처리한 기판을 사용한 경우에는 MWCNT 표면에서만 수소 가스 분자와 반응을 일으키는데 비해서, 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리를 한 기판을 사용한 경우에는 MWCNT 표면뿐만 아니라 전 처리된 기판 표면과 MWCNT 접촉계면에서도 수소가스와 흡착 반응이 일어나 저항 값이 증가하는 것으로 판단된다.

그림 9는 그림 7을 표준화 한 결과로서 그림에서 알 수 있는 바와 같이 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리된 기판을 사용한 경우 니트로셀룰로우스 만으로 처리한 기판을 사용한 경우 보다 감응 특성이 크게 향상되는 것을 확인 할 수 있었으며 선형성이 크게 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 7의 가스 감응 특성 곡선에서 아래 식을 이용하여 센서의 수소가스가 검출 민감도와 선형성을 구할 수 있다 [9].

$$\text{센서 민감도 } [\%/sec] = \left| \frac{V_{ref} - V_x}{V_{ref}} \right| \times 100\% \times \frac{1}{t}$$

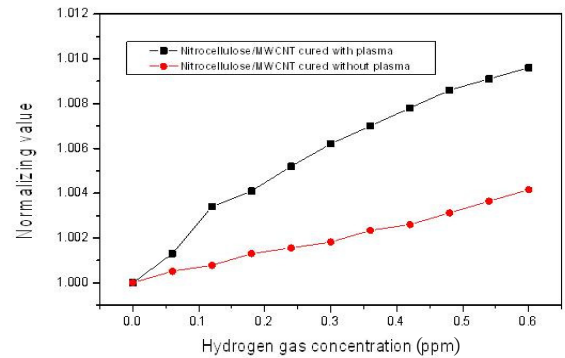


Fig. 9. The normalized response properties for the hydrogen gas concentration on the sensor cured with plasma.

여기서, V_{ref} : Gas가 없는 상태의 출력 전압 [V]
 V_x : Gas 주입후 x시간후 출력 전압 [V]
 t : x 시간 경과 [sec]

$$\text{센서 선형성 } [\%FS] = \frac{\text{Output Deviation}}{FS(\text{Output Fullscale})} \times 100\%$$

그림 10 및 그림 11은 제작된 센서의 수소가스 검출 특성으로부터 위 두식을 이용하여 구한 센서의 민감도 및 선형성을 보이고 있으며, 수소가스가 농후하게 됨에 따라서 센서의 민감도와 선형성이 증가하였다. 이는 수소가스 농도가 희박할 때는 전자의 전도경로가 MWCNT 표면을 따라서 형성되다가 수소가스 농도가 농후하게 되면 MWCNT 표면을 따라서 형성되던 전도 경로가 수소가스 분자에 의해서 흡착되어 전도경로가 줄어들기 때문에 저항이 증가하여 선형성과 민감도가 증가하는 것이라고 판단된다. 또한, 그림 10 및 그림 11의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 플라즈마 처리하지 않은 기판보다 플라즈마 처리한 기판위에 성막된 니트로셀룰로스/MWCNT 박막이 수소 가스에 대한 민감도 및 선형성이 더 크게 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 수소가스와 MWCNT의 흡착 반응이 플라즈마 처리하지 않은 기판의 경우에는 센서 표면에서만 흡착 반응이 일어나고, 플라즈마 처리한 기판을 사용한 경우에는 MWCNT와 니트로셀룰로스 사이에 형성된 센서 내부의 계면에서도 흡착 반응이 일어나기 때문에 센서의 민감도 및 선형성이 더 크게 증가하는 것으로 판단된다.

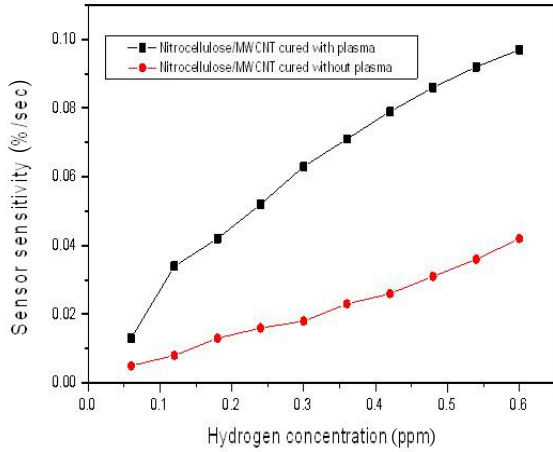


Fig. 10. The sensitivity properties for the hydrogen gas concentration on the sensor cured with plasma.

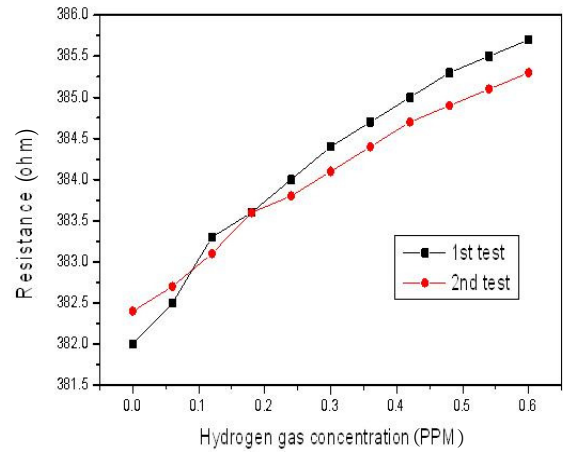


Fig. 12. The response properties of sensor with the hydrogen gas concentration.

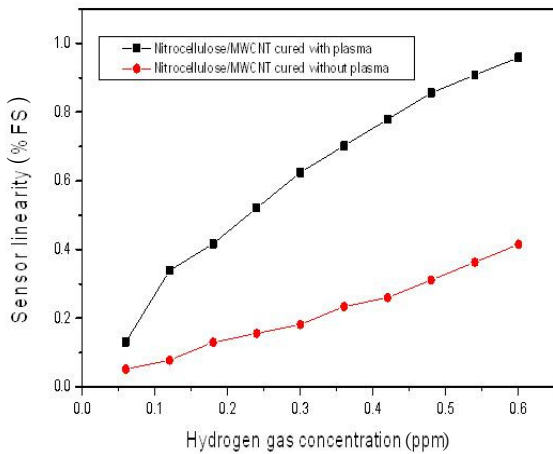


Fig. 11. Linearity properties on the hydrogen gas for the sensors coating with MWCNT.

3.4 센서의 측정 횟수에 따른 가스검출 특성

그림 12는 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리된 기판을 사용하여 제작된 MWCNT 수소가스 센서의 재현성을 확인하기 위해서, 동일 센서를 이용하여 2회에 걸쳐서 수소가스 검출 특성을 측정하여 결과를 보이고 있다. 그림 12에서 알 수 있는 바와 같이 1차 측정 후 200°C에서 20분간 열처리 한 후 2차 측정하여도 수소가스 검출 특성의 차이가 거의 나타나지 않는다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

화학적으로 안정되고, 높은 전기전도성을 갖는 MWCNT 분산체를 이용하여 스프레이 법으로 수소가스센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 가스 검출 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 니트로셀룰로우스만으로 처리한 유리기판 위에 제작된 MWCNT 막에 대해서 0.12 ppm의 수소가스가 분포되어 있는 분위기에서 센서의 민감도 및 선형성 계수는 각각 $8.0 \times 10^{-3} \%/sec$ 및 $7.8 \times 10^{-2} \%FS$ 를 보였다.

2. 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리한 유리기판 위에 제작된 MWCNT 막에 대해서 0.12 ppm의 수소가스가 분포되어 있는 분위기에서 센서의 민감도 및 선형성 계수는 각각 $3.4 \times 10^{-2} \%/sec$ 및 $3.39 \times 10^{-1} \%FS$ 를 보였다.

3. 플라즈마/니트로셀룰로우스로 처리된 기판을 사용한 수소가스센서에 대해서 가스 검출 재현성이 어느 정도 확보된다는 것을 확인하였다.

이상의 결과로 부터 플라즈마 처리한 니트로셀룰로우스/MWCNT막이 플라즈마 처리하지 않은 니트로셀룰로우스/MWCNT막 보다 수소가스 분자에 대해서 선형성 및 민감도가 향상되었고, 재현성이 확보되었으며, 그 특성 값은 수소 가스센서로 활용이 가능하다고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 2011년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

REFERENCES

- [1] P. G. Su and Y. S. Chuang, *Sensor Actuat B-Chem*, **145**, 521 (2010).
- [2] T. Kopac and T. Karaaslan, *Int. J. Hydrog Energyenergy*, **32**, 3990 (2007).
- [3] S. D. Wanjale and J. P. Jog, *Polymer*, **47**, 6414 (2006).
- [4] W. Chen, H. Lu and S. R. Nutt, *Compos. Sci. Technol*, **68**, 2535 (2008).
- [5] K. U. Jang and M. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 1089 (2009).
- [6] K. U. Jang, *J. Korean Semiconductor Display Technology*, **9**, 117 (2010).
- [7] J. Zhang, M. Mine, D. Zhu and M. Matsuo, *Carbon*, **47**, 1311 (2009).
- [8] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, *Carbon*, **47**, 1738 (2009).
- [9] Y. Pan, L. Li, S. Hwa Chan, and J. Zhao, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manue.*, **41**, 419 (2010).