

MOS-FET 구조의 MWCNT 가스센서를 이용한 초희박 NOx 가스 검출 특성

김현수¹, 이승훈², 장경욱^{1,a}

¹ 가천대학교 전기공학과

² 광운대학교 전기공학과

Detection Characteristics for the Ultra Lean NOx Gas Concentration Using the MWCNT Gas Sensor Structured with MOS-FET

Hyun-Soo Kim¹, Seung-Hun Lee², and Kyung-Uk Jang^{1,a}

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

² Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received August 18, 2013; Revised August 22, 2013; Accepted August 23, 2013)

Abstract: Carbon nanotubes(CNT) has strength and chemical stability, greatly conductivity characteristics. In particular, MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) show rapidly resistance sensitive for changes in the ambient gas, and therefore they are ideal materials to gas sensor. So, we fabricated NOx gas sensors structured MOS-FET using MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) material. We investigate the change resistance of NOx gas sensors based on MOS-FET with ultra lean NOx gas concentrations absorption. And NOx gas sensors show sensitivity on the change of gate-source voltage ($V_{gs}=0[V]$ or $V_{gs}=3.5[V]$). The gas sensors show the increase of sensitivity with increasing the temperature (largest value at 40°C). On the other hand, the sensitivity of sensors decreased with increasing of NOx gas concentration. In addition, We obtained the adsorption energy(U_a), $U_a=0.06714[eV]$ at the NOx gas concentration of 8[ppm], $U_a=0.06769[eV]$ at 16[ppm], $U_a=0.06847[eV]$ at 24[ppm] and $U_a=0.06842[eV]$ at 32[ppm], of NOx gas molecules concentration on the MWCNT gas sensors surface with using the Arrhenius plots. As a result, the saturation phenomena is occurred by NOx gas injection of concentration for 32[ppm].

Keywords: MWCNT (multi-walled carbon nano tube), MOS-FET, NOx Gas sensor, Ultra lean concentrations

1. 서 론

오늘날 현대 사회에서는 산업 및 과학기술이 급속

도로 발전되어 왔다. 이로 인하여 CO₂, NOx와 같은 유해가스 배출이 증가하게 됨으로써, 가스센서는 오늘날 사회에서의 중요한 역할을 하게 되었다 [1]. 특히, NOx 가스센서는 저농도와 고농도 가스 검출을 요구하고 있으며, 낮은 동작 온도, 대량 생산, 소형화 등 조건을 고루 갖추어야 한다 [2,3].

하지만 기존의 반도체식 가스센서, 광학식 센서 및 전기화학식 가스센서 등 지금까지 실용화되어 있지만

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

이러한 가스센서는 높은 동작 온도, 높은 가격, 소형화 등의 문제점이 있다 [4-6].

본 연구에서는 우수한 전도특성과 화학적 안정성, 및 소형화가 가능하며, 대량 생산이 가능한 카본 나노튜브(carbon nanotubes)를 이용하여 MOS-FET 구조의 가스센서를 제작하였다. CNT를 CVD법을 이용하여 MWCNT(multi-walled carbon nanotube)를 제조하였으며, 제조된 MWCNT를 이용하여 MOS-FET 구조의 NO_x 가스센서를 제작하였다. 제작된 가스센서를 이용하여 게이트-소스 사이에 전압을 인가 시 가스센서의 특성을 실험하였으며, 가스센서의 SEM 및 홀효과 측정기를 통하여 구조적 및 전기적 특성을 분석하였다 [7]. 또한, NO_x 가스의 농도와 온도에 따른 가스센서의 동작, 민감도 및 흡착에너지 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 제조된 MWCNT를 사용하였으며, MWCNT의 물성으로는 순도가 93[%] 이상이며, 비표면적은 200[m²/g]이었으며, 직경은 30[nm] 등의 물성 특성을 보였다 [9]. 이러한 물성 특징을 지닌 MWCNT 분말과 에탄올 용제를 혼합하여 분산체를 제작하게 되었으며, 제작된 분산체를 스프레이기법을 이용하여 P-type 실리콘 위에 박막을 하였는데, 스프레이된 MWCNT막이 구조적으로 안정되도록 150°C의 핫플레이트 위에서 성막하였다 [7,8].

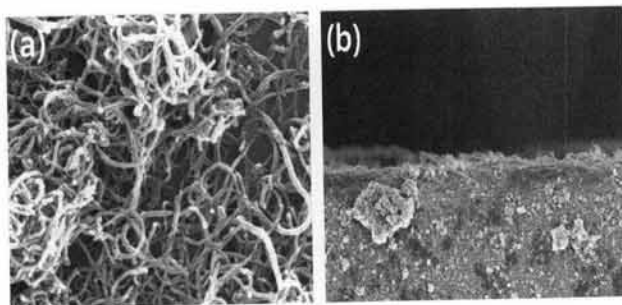


Fig. 1. The shape of the MWCNT deposited on the P-type Si-wafer. (a) MWCNT structure view, (b) cross sectional view.

그림 1의 (a),(b)는 FE-SEM (Hitachi S-4700, Japan)을 사용하여 P-type Si 위에 성막된 MWCNT 구조 및 가스센서의 측면분석 결과를 보이고 있다. 홀

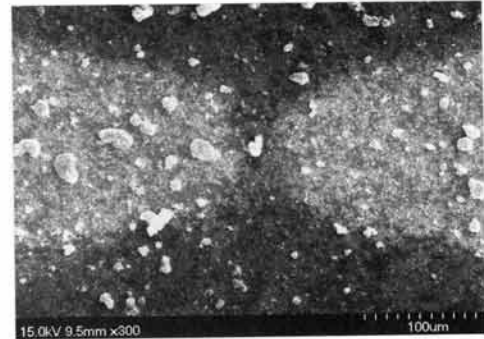


Fig. 2. The shape for the surface view of electrode.

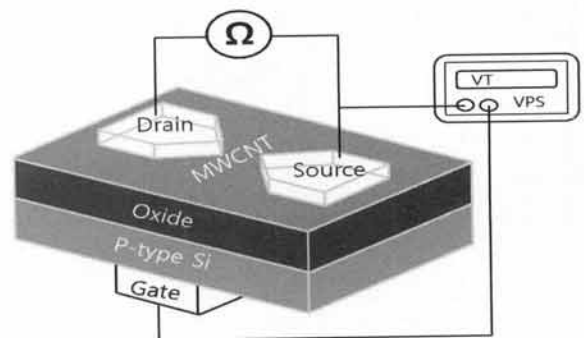


Fig. 3. Measuring system.

효과 측정기 (HEM-3000; Ecopia Co., Korea)를 이용하여 박막의 전기적 특성을 측정하였으며, 캐리어 농도는 9.516×10^{18} [개/cm³], 이동도는 3.935[cm²/V·s]를 저항은 1.667×10^{-1} [Ω·cm]의 결과를 보이고 있다 [9]. Si 기판 위에 성막된 MWCNT 박막을 가스센서로 사용하기 위하여 DC 스퍼터를 이용하여 Au 전극을 증착하였으며, 두 전극 간의 간격은 30[μm]로 하였다.

그림 2는 게이트-소스 전극 사이의 SEM 이미지를 보이고 있다. 또한, 구리판을 이용하여 센서의 하단 부분에 접촉시킴으로써 게이트 전극으로 사용하였다. 제작된 가스센서는 정지형 가스 검출시스템에 장착하여 온도 변화 (20~60°C)에 따라 NO_x 가스를 8[ppm]씩 120[sec] 간격으로 32[ppm]까지 주입하면서 가스농도와 온도에 따른 박막의 저항률 변화 특성과 가스센서의 게이트 전극과 소스 전극 간의 인가되는 전압에 따른 가스센서의 민감도를 측정하였으며, 게이트전극과 소스 전극에는 종합 계측기 (ED-4770; ED Co., Korea)를 사용하여 직류 (DC) 전압을 인가하였다.

그림 3은 제작된 가스센서의 구조 및 NO_x 가스를 검출하기 위한 정지형 가스 검출 시스템의 장치 구성도이다.

3. 결과 및 고찰

정지형 가스 검출기 내에 온도 조절형 핫플레이트를 설치한 후, 그 위에 제작된 MWCNT 가스센서를 장착하였다 [12]. 가스센서의 게이트-소스 사이에 전압을 인가하여 온도 변화와 NOx 가스농도에 따른 가스센서의 검출 특성을 분석하였으며, 가스 측정 온도 조건으로는 20℃와 40℃ 및 60℃에서 각각 가스 흡착 전 초기저항과 가스를 1회 당 8[ppm]씩 NOx 가스를 주입하고 120[sec]의 시간이 경과한 후 챔버 내 가스센서에 NOx 가스가 흡착하였을 때의 저항을 측정하였다.

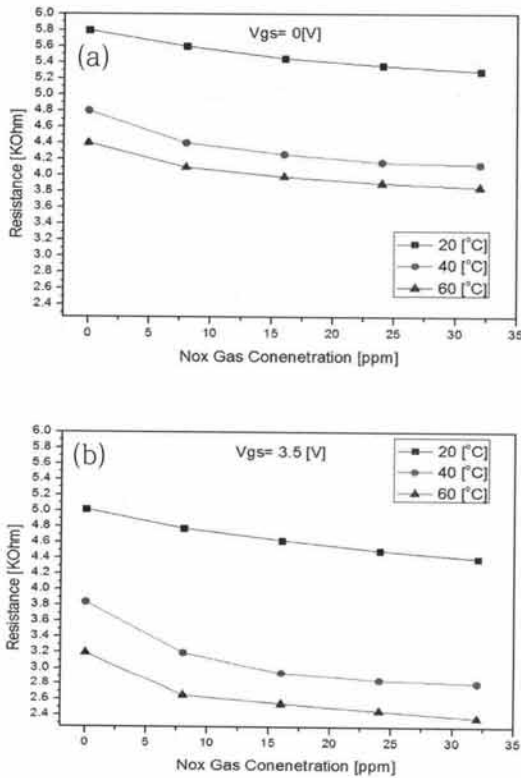


Fig. 4. Resistance change with the temperature during the adsorption of gas sensor. (a) $V_{gs} = 0[V]$, (b) $V_{gs} = 3.5[V]$.

그림 4(a) 20℃에서의 초기 저항은 약 5.8[kΩ]를 보였으며, 가스주입에 따른 최종 저항 값은 약 5.4[kΩ]까지 낮아졌다. 이는 NOx 가스를 챔버 내에 주입하면 P-type Si MWCNT 가스센서 표면에 NOx 가스 분자가 흡착되어, 가스센서의 저항 변화가 일어난다는 것을 의미한다 [10,11]. 즉, 가스농도가 증가하게

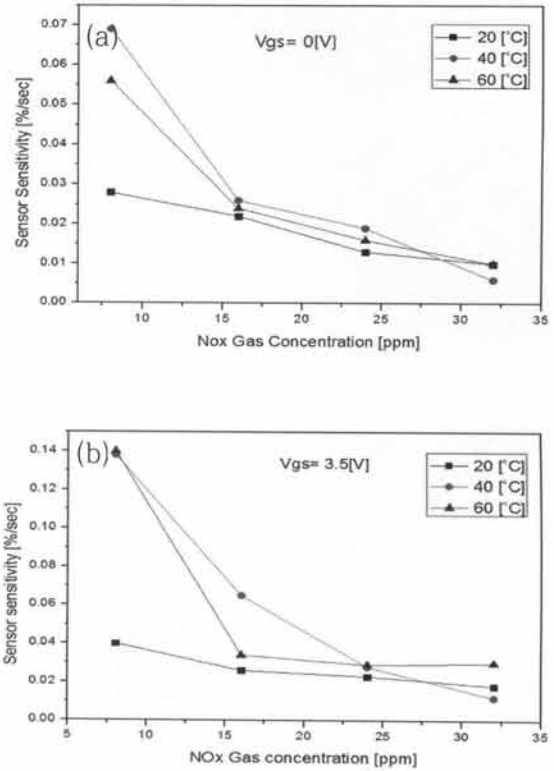


Fig. 5. Gas detection sensitivity of MWCNT gas sensor with the NOx gas. (a) $V_{gs} = 0[V]$, (b) $V_{gs} = 3.5[V]$.

되면 MWCNT 표면의 공유 결합이 인접한 MWCNT 사이에 NOx 가스의 흡착량이 증가하여 전달 경로가 많이 형성되기 때문으로 생각된다 [9]. 또한, 그림 4(b)에서의 게이트-소스 사이에 전압을 인가하였을 경우 ($V_{gs} = 3.5[V]$)의 초기 저항 뿐 아니라 가스 주입에 따른 저항의 변화는 $V_{gs} = 0[V]$ 일 때 보다 큰 변화가 생기는 것을 확인할 수 있다. 이는 게이트-소스 사이에 전압 인가 시 P-type Si의 채널 폭이 증가되어 저항은 감소하게 된다. 그로 인하여 그림 4(a),(b)에서 확인할 수 있듯이 NOx 가스 주입에 따른 저항의 감소폭 또한 크게 변화하였다.

그림 4 (a),(b)의 측정된 센서 특성 결과로부터 식 (1)을 이용하여 센서의 민감도를 구하였으며, 그림 5 (a),(b)에 나타내었다 [12].

$$\text{센서 민감도}[\%/sec] = \frac{R_{ref} - R_x}{R_{ref}} \times \frac{1}{t} \times 100[\%] \quad (1)$$

여기서, R_{ref} : Gas 흡착 전의 출력 저항[Ω]
 R_x : Gas 흡착 후의 출력 저항[Ω]
 t : x 시간 경과 [sec]

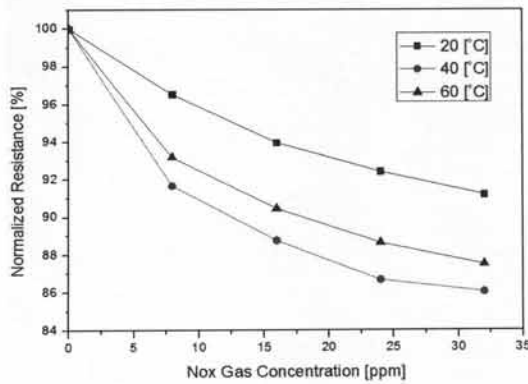


Fig. 6. The MWCNT sensor resistance change was caused by gas concentration.

그림 5(a)를 보면 센서의 민감도는 NOx 가스의 양이 증가할수록 가스센서의 민감도는 떨어지는 결과를 알 수 있었다. 이는 MWCNT 가스 센서의 표면에 가스 분자가 축적이 되면서 가스 센서의 표면은 포화되어 가스센서의 민감도는 점차 낮아지는 것으로 판단된다. 또한, 가스센서는 온도에 따라 민감도의 변화를 확인할 수 있다. 이는 온도가 높을수록 가스센서에 NOx 가스 분자가 흡착이 더욱 잘되는 것으로 생각되며, 포화율 또한 20°C의 조건에서 보다 빠르게 진행되어 가스의 농도가 증가될수록 민감도는 40°C, 60°C 온도 조건에서는 가스센서의 민감도는 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5(b)를 보면 $V_{gs} = 3.5[V]$ 일 때의 가스센서의 민감도는 $V_{gs} = 0[V]$ 일 때의 가스센서 민감도 보다 더 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 내용과 같이 게이트 소스 간의 전압 인가 시 채널폭이 증가되어 가스센서의 전도도가 상승하여 가스센서의 민감도가 증가된 것으로 판단된다.

그림 6은 측정온도와 가스농도의 변화에 따라서 센서의 표준화된 저항 변화 특성을 보이고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 가스센서는 40°C에서 검출 특성이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

그림 7은 가스센서의 $V_{gs}=0[V]$ 일 때 NOx 가스농도에 따른 Arrhenius 관계를 보이고 있다 [13,14]. 즉, $J = A \exp(-U_a/kT)$ 와 $J \propto 1/R$ 의 관계로 부터 온도에 따른 가스입자의 흡착에너지에 의한 활성화에너지를 구할 수 있었으며, 이로 부터 구한 활성화에너지는 각 NOx 가스 주입 농도에 따라 8[ppm]일 때 활성화에너지 $U_a = 0.06714[eV]$, 16[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.06769[eV]$,

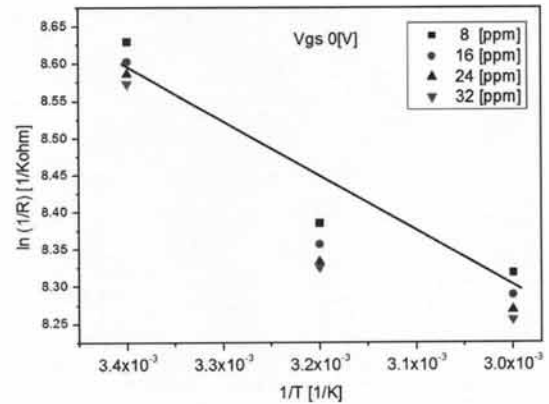


Fig. 7. The Arrhenius plot for the NOx sensing properties of MWCNT films.

24[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.06847[eV]$ 및 32[ppm]의 활성화에너지 $U_a = 0.06842[eV]$ 를 얻었다. 가스농도가 증가함에 따라 가스분자의 흡착에너지는 증가하였는데, 이는 NOx 가스의 분자가 MWCNT 가스센서 표면에 흡착함으로써 가스분자 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 가스 센서를 제작하였으며, 제작된 박막에 대해서 미세구조, 전기적 특성 및 NOx 가스농도와 온도의 변화에 따른 특성을 분석하였으며, 가스 센서의 MOS-FET 구조의 게이트-소스 사이에 전압 (V_{gs})의 변화에 따른 가스센서의 검출 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. P-type Si 웨이퍼를 이용하여 제작한 MOS-FET 구조의 NOx 가스센서에 대해서 NOx 가스농도의 변화에 따라서 전기 저항을 알 수 있었으며, NOx 가스 농도가 증가함에 따라서 센서의 민감도는 감소하는 것을 알 수 있었다.

또한, 가스센서의 주위 온도가 증가함에 따라서 민감도는 증가하였으며, 40°C에서 센서 민감도가 가장 큰 것으로 확인되었다. 더욱이 MOS-FET 구조의 MWCNT 가스센서에 게이트-소스 사이에 전압 인가 시 센서의 저항의 변화와 민감도는 향상되는 것을 알 수 있었다. 그리고 NOx 가스농도가 증가함에 따라

가스분자의 흡착에너지는 증가하였으며, 32[ppm] 이상의 NO_x 가스를 주입 시 흡착에너지는 포화하는 경향을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2013-R228).

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] P. S. Su and T. T. Pan, *Mat. Chem Phys.*, **125**, 351 (2001).
- [3] S. H. Lee and J. S. Im, S. C. Kang, and T. S. Bae, *Chem. Phys. Lett.*, **497**, 191 (2010).
- [4] J. G. Park and K. J. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **13**, 38 (2000).
- [5] G. Wiegleb and J. Heitbaum, *Sens. Act. B*, **17**, 93 (1994).
- [6] D. E. Williams, *Sens. Act. B*, **57**, 1 (1999).
- [7] 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).
- [8] T. Ueda, S. Katsuki, N. Heidari Abhari, T. Ikegami, F. Mitsugi, and T. Nakamiya. *Surf. Coat. Technol.*, **520**, 5325 (2008).
- [9] H. S. Kim and K. U. Jang, *J. KIEEME*, **26**, 325 (2013).
- [10] W. J. Lee, M. K. Choi, and K. U. Jang, *J. KSDIT*, **11**, 55 (2012).
- [11] A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, and L. Torsi, *Sensor and Act. B*, **171**, 25 (2012).
- [12] M. K. Kwon and Y. T. Hong, *J. KIEEME*, **22**, 38 (2009).
- [13] B. C. Yadav, Satyendra Single, and Anuradha Yadav, *Appl. Surface. Sci.*, **257**, 1960 (2011).
- [14] G. Chakraborty, K. Gupta, A. K. Meikap, R. Babu, and W. J. Blau, *Solid State Comm.*, **152**, 13 (2012).