

CNT/PMMA 복합막 검출기의 유기화합물 증기의 검출 특성

임영택¹, 신백균¹, 이선우^{2,a}

¹ 인하대학교 전기공학과

² 인하공업전문대학 전기정보과

Organic Compounds Vapor Detection Properties of MWCNT/PMMA Composite Film Detector

Young Taek Lim¹, Paik-Kyun Shin¹, and Sunwoo Lee^{2,a}

¹ School of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

² Department of Electrical Information, Inha Technical College, Incheon 22212, Korea

(Received October 13, 2015; Accepted October 23, 2015)

Abstract: In this paper, we fabricated organic compounds detector using the MWCNT/PMMA (multi-walled carbon nanotube / polymethylmethacrylate) composite film. We used polymer film as a matrix material for the device framework, and introduced CNTs for reacting with the organic compounds resulting in changing electrical conductivity. Spray coating method was used to form the MWCNT/PMMA composite film detector, and pattern formation of the detector was done by shadow mask during the spray coating process. We investigated changes of electrical conductivity of the detector before and after the organic compounds exposure. Electrical conductivity of the detector tended to decrease after the exposure with various organic compounds such as acetone, tetrahydrofuran (THF), toluene, and dimethylformamide (DMF). Finally we conclude that organic compounds detection by the MWCNT/PMMA composite film detector was possible, and expect the feasibility of commercial MWCNT/PMMA composite film detector for various organic compounds.

Keywords: Organic compounds detection, MWCNT/PMMA composite film detector, Spray coating, Change of electrical conductivity

1. 서 론

휘발성 유기화합물은 산업현장이나 가정의 실내에서 자주 검출되며, 이에 의한 중독 및 질식사고 등이 발생하여 문제가 되고 있다 [1]. 유기화합물의 유해성은

오존층 파괴, 지구 온난화 등과 같은 대기오염의 관점에서 중요한 문제이지만, 산업현장에서 유기화합물의 노출에 의한 인체에의 유해성이 극히 심각하게 여겨지고 있다 [2,3]. 유기화합물의 검출을 통한 노출원의 차단을 통해 인체에의 영향을 막는 방법이 시급하게 고려되고 있다. 유기화합물을 검출하기 위해 폴리머, ZnO 및 WO₃ 등의 산화물 반도체 후막이나 박막 등이 연구되어지고 있다 [4-6].

본 연구에서는 유기화합물 증기의 검출을 위해 CNT/PMMA 복합막의 유기화합물 증기로의 노출에 의

a. Corresponding author; swlee@inhac.ac.kr

한 전기전도도의 변화를 활용하고자 한다. 본 논문에서 유기화합물과의 반응을 통한 전기전도도의 변화를 초래하는 물질로 사용된 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 나노미터 크기의 직경을 가지고 있는 탄소의 단결정 물질이다. 탄소의 단결정 물질이기 때문에 전자의 이동 중에 발생하는 충돌 현상이 극히 적어 저항이 매우 작은 물질이기 때문에 외부와의 반응에 의한 전기전도도의 변화를 검출하기에 유리한 물질이다 [7]. 또한, 탄소나노튜브의 높은 전기전도도와 경량성 및 기계적 강도를 복합재료의 첨가물질로서 활용하는 분야가 상용화가 가장 활발한 분야이다 [8]. 이중 화학센서에 사용되는 응용분야는 매우 매력적이다. CNT의 빈 내부공간과 겹질 바깥 부분의 넓은 표면에 의해 매우 높은 가스 흡착 성능을 나타낸다. 탄소나노튜브의 전기적 특성은 기체와 상호작용을 일으키며 또한 빠른 응답 특성 및 가역성이 있다 [9]. 이러한 이유로 CNT는 많은 분야에서 응용되어지고 있으며 그중 CNT를 이용한 복합재료는 충분히 매력적인 연구 분야이다. 그중 복합재료(epoxy, polyimide, phenoxy resin 등)의 전기적인 특성이 활발히 연구되어 지고 있다 [10-13].

본 논문에서는 MWCNT/PMMA 복합막 검출기를 제작하여 유기화합물 증기의 노출에 의한 전기전도도의 변화를 검출하는 센서에 응용하였다.

2. 실험 방법

MWCNT/PMMA 복합재료를 사용한 유기화합물 검출기를 제작하기 위해서 MWCNT/PMMA 용액을 스프레이 코팅법을 사용하여 필름 형태로 제작하였다. 먼저, 0.15 g의 MWCNT (multi-walled carbon nanotube, CM-150, aligned type, ~90% of purity, and 0.06 g/cm² of bulk density, Hanwha Nanotech Co.)를 100 ml의 MEK (methyl ethyl ketone, Daejung Co.) 용매에 넣은 후, Probe sonicator를 이용하여 20 W의 파워로 30분 동안 분산하여 MWCNT 용액을 제작한다. PMMA (poly(methyl methacrylate)) 용액은 10 g의 PMMA를 1,000 ml의 MEK 용매에 넣은 후, 교반기 위에서 80°C의 온도를 가하여 300 rpm의 속도로 6시간 교반하여 제작한다. 이렇게 제작된 두 가지의 용액을 1:1로 혼합하였으며 이것을 다시 교반기 위에서 300 rpm의 속도로 24시간 교반하여 CNT/PMMA 용액을 제작한다.

검출기로 사용될 기판의 전극은 ITO glass를 wet

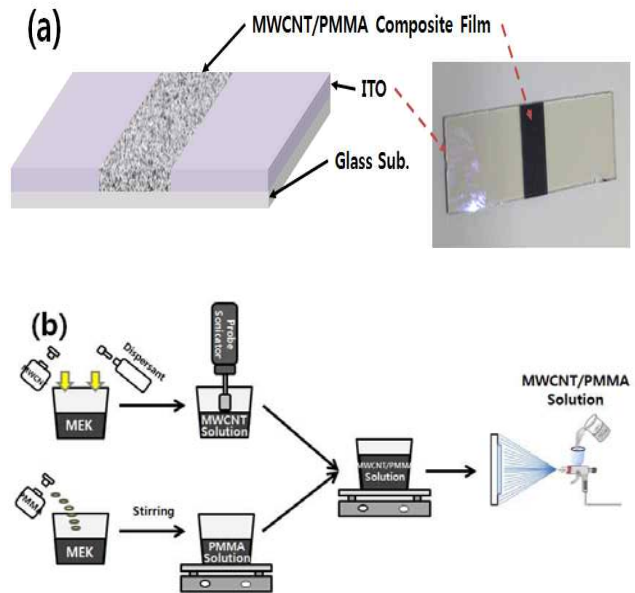


Fig. 1. Schematics of (a) structure of the MWCNT/PMMA composite film detector, and (b) fabrication process for the detector using spray coating method.

etching 방법으로 패터닝하여 그림 1(a)와 같이 제작하였다. 패터닝 된 전극 사이에 MWCNT가 0.15 wt% 포함되어 있는 MWCNT/PMMA 복합 용액을 스프레이 코팅법을 사용하여 코팅하였으며 코팅 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였다. 그림 1(b)와 같이 스프레이 공정은 2 bar의 압력이며 샘플 제작을 위한 핫 플레이트 온도는 80°C로 하였다.

이와 같은 방법으로 제작된 검출기의 응답 특성을 측정하기 위해 사용된 유기화합물로는 acetone, tetrahydrofuran (THF), toluene, dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. 다양한 유기화합물 증기에 의한 검출기의 전기적 응답 특성은 증발된 유기화합물의 밀도를 유지하기 위해 챔버 내에서 측정하였다. 챔버 내에서 유기화합물의 증기를 만들기 위해 비이커에 담겨 있는 유기화합물을 끓는점 이상의 온도(acetone 60°C, THF 70°C, DMF 160°C, 그리고 toluene 115°C)에서 1 min 동안 가열한 후 밀도를 유지하였다. 전기적 특성을 측정하기 위한 I-V 곡선의 측정은 Keithley-2400을 사용하였다. 또한 샘플의 두께를 확인하기 위해서 SEM을 통하여 관찰하였으며 XRD를 통하여 MWCNT/PMMA 복합막의 결정을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 본 논문에서 스프레이 코팅법으로 제작된 MWCNT/PMMA 복합막의 단면을 측정한 SEM 이미지를 나타낸다. 복합막의 단면 이미지로부터 복합막의 두께는 약 8 μm 이며, 평면을 확대한 이미지로부터 MWCNT/PMMA 복합막의 내부에 MWCNT가 잘 분산되어 MWCNT 사이의 네트워크를 형성하고 있음을 알 수 있다.

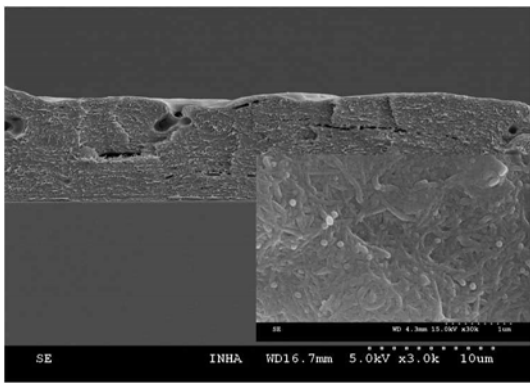


Fig. 2. MWCNT distribution in the MWCNT/PMMA composite film.

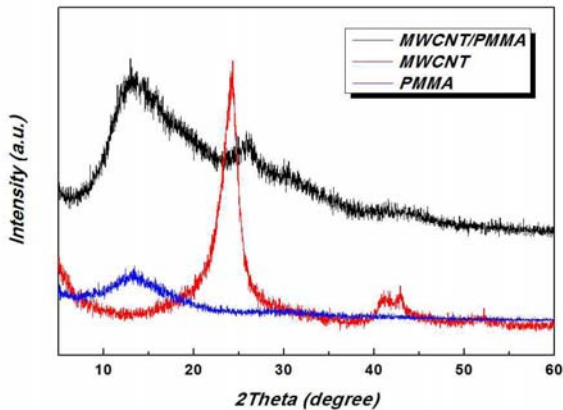


Fig. 3. XRD diffraction patterns of the MWCNT, PMMA, and MWCNT/PMMA films.

그림 3에 MWCNT 박막, PMMA 박막, 그리고 MWCNT/PMMA 복합막의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. XRD 회절 패턴으로부터 그래파이트 인덱스의 (002)와 (100)에 해당하는 29.9° 그리고 42.7° 부근에

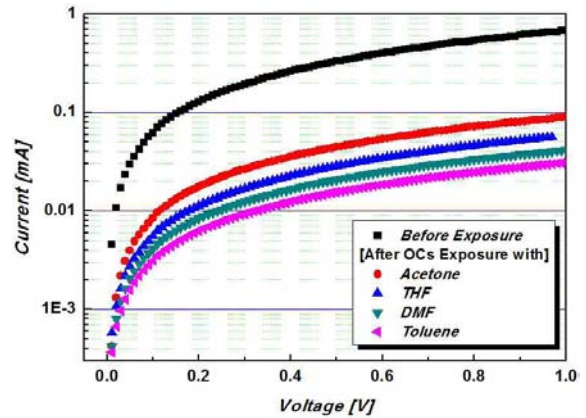


Fig. 4. I-V characteristics of the MWCNT/PMMA composite films before and after organic compounds (OCs) exposure.

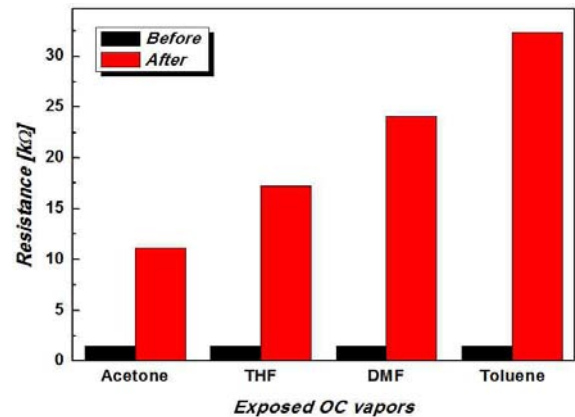


Fig. 5. Resistances derived from the I-V curves shown in the Fig. 4.

서의 피크가 관찰되어 MWCNT와 PMMA가 양호하게 분산되어 복합체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다 [14].

그림 4는 MWCNT/PMMA 복합막을 여러 종류의 유기화합물에 노출하기 전후의 전기적인 특성을 측정된 결과이다. 유기화합물 증기에 노출시키기 전과 비교하여 노출한 후에 전류가 1/10배 이하로 감소하는 것을 알 수 있다. MWCNT와 폴리머 복합재료에서의 전자의 이동은 양자역학적인 터널링 효과에 의한 것으로 설명할 수 있다 [15].

본 연구에서 유기화합물에의 노출에 의해 전기전도도가 감소하는 것은 유기화합물의 증기가 MWCNT와 MWCNT 사이에 존재하는 폴리머와 반응하여 폴리머

층의 부피 증가를 초래하여 터널링 효과가 약해지기 때문이라고 생각할 수 있다. 이러한 현상은 MWCNT 사이의 거리가 증가하면 터널링 효과의 감소에 의한 저항의 증가와 함께 전극 사이의 거리 증가에 의한 정전용량의 감소를 초래한다고 보고한 결과와 일치하는 현상이다 [16].

그림 5에는 그림 4의 I-V 결과로부터 도출한 저항값을 나타낸다. 유기화합물에 노출하기 전의 저항값은 1.47 [k Ω]이었으나, acetone에 노출시킨 경우에 11.17, THF인 경우에 17.22, DMF인 경우에 24.06, 그리고 toluene인 경우에 32.34 [k Ω]으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 PMMA와 반응하는 유기화합물의 용해도에 비례한다. 본 연구에 사용된 유기화합물의 용해도는 acetone, THF, DMF, toluene의 순서로 큰 용해도를 가진다 [17]. 즉, PMMA에 대한 용해도가 큰 유기화합물일 수록 큰 저항 증가가 관찰된다. 이러한 결과는 용해도가 큰 유기화합물에 노출된 MWCNT/PMMA 복합막에서 많은 양의 PMMA와 유기화합물 사이의 반응이 발생하여 보다 큰 부피 증가를 초래했기 때문이라고 생각할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 MWCNT/PMMA 복합막을 이용한 유기화합물 검출기를 제작하였으며, 유기화합물 증기에 검출기가 노출되었을 경우의 검출 특성을 측정하였다. 유기화합물 증기에 노출시키기 전과 비교하여 노출한 후에 전류가 1/10배 이하로 감소하는 것을 알 수 있었으며, 유기화합물에서의 노출에 의해 전기전도도가 감소하는 것은 유기화합물 증기가 MWCNT와 MWCNT 사이에 존재하는 폴리머와 반응하여 폴리머 층의 부피 증가를 초래하여 터널링 효과가 약해지기 때문이라고 생각할 수 있다. 유기화합물에 노출하기 전의 저항값은 1.47 [k Ω]이었으나, acetone에 노출시킨 경우에 11.17, THF인 경우에 17.22, DMF인 경우에 24.06, 그리고 toluene인 경우에 32.34 [k Ω]으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 용해도가 큰 유기화합물에 노출된 MWCNT/PMMA 복합막에서 많은 양의 PMMA와 유기화합물 사이의 반응이 발생하여 보다 큰 부피 증가를 초래했기 때문이라고 생각할 수 있다.

본 연구에서 제작한 MWCNT/PMMA 복합막 검출기의 유기화합물 증기의 검출 특성을 활용하여 산업현장에서 방출되는 유기화합물을 검출한다면, 유기화합물에

노출되어 발생하는 중독이나 질식사고를 효과적으로 방지할 수 있을 것이라 생각된다.

REFERENCES

- [1] H. K. Yoo, J. C. Park, and E. G. Lee, *Architecture Institute of Korea*, **21**, 141 (2015).
- [2] R. F. Hejazi, T. Husain, and F. I. Khan, *J. of Hazard. Mater.*, **B99**, 287 (2003).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00062-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00062-1)]
- [3] J. L. Domingo and M. Nadal, *Environ. Int.*, **35**, 382 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.004>]
- [4] C. Ge, C. Xie, and S. Cai, *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **137**, 53 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2006.10.006>]
- [5] G. G. Huang, C. T. Wang, H. T. Tang, Y. S. Huang, and J. Yang, *Anal. Chem.*, **78**, 2397 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ac051930+>]
- [6] K. Kanda and T. Maekawa, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **108**, 97 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2005.01.038>]
- [7] C. Dekker, *Phys. Today*, **5**, 22 (1999).
- [8] D. Janas, A. P. Herman, S. Boncel, and K.K.K. Koziol, *Carbon*, **73**, 225 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.058>]
- [9] S. Peng, K. Cho, P. Qi, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 271 (2004). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.026>]
- [10] A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993 (2002).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00129-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00129-X)]
- [11] H. H. So, J. W. Cho, and N. G. Sahoo, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3750 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.025>]
- [12] L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny, and S. Santucci, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1149 (2003).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00036-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00036-8)]
- [13] H. W. Goh, S. H. Goh, G. Q. Xu, K. P. Pramoda, and W. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **373**, 277 (2003).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00621-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00621-3)]
- [14] P. C. Ma, B. Z. Tang, and J. K. Kim, *Carbon*, **46**, 1497 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.048>]
- [15] B. Hu1, N. Hu, Y. Li, K. Akagi, W. Yuan, T. Watanabe, and Y. Cai, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 402 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-7-402>]
- [16] K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae, and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1058 (2002).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1491235>]
- [17] X. D. Zhou, S. C. Zhang, W. Huebner, and P. D. Ownby, *J. Mater. Sci.*, **36**, 3759 (2001).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017982018651>]