

Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) 인쇄박막의 제작과 화학센서 동작 특성에 관한 연구

노재하¹, 최준석¹, 고동완¹, 서준영¹, 이상태², 정정열³, 장지호¹ 

¹ 한국해양대학교 전자소재공학과

² 한국해양대학교 해양플랜트운영학과

³ 선박해양플랜트연구소 해양안전환경연구본부

A Study on the Fabrication of Multi-Walled Nanotubes (MWCNT) Based Thin Film and Chemical Sensor Operation Characteristics

Jae Ha Noh¹, Junseck Choi¹, Dongwan Ko¹, Joonyoung Seo¹, Sangtae Lee², Jung-Yeul Jung³, and Jiho Chang¹

¹ Major of Electronic Materials Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

² Department of Offshore Plant Management, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

³ Maritime Safety and Environmental Research Division, Korea Research Institute of Ships and Ocean Engineering (KRISO), Busan 49112, Korea

(Received December 17, 2019; Revised January 10, 2020; Accepted January 15, 2020)

Abstract: Hazardous and noxious substance (HNS) detection sensors were fabricated using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and various binder materials for ion batteries. To obtain uniformly printed films, the printing precision according to the substrate cleaning method was monitored, and the printing paste mixing ratio was investigated. Binders were prepared using styrene butadiene rubber + carboxymethyl cellulose (SBR+CMC), polyvinylidene fluoride + n-methyl-2-pyrrolidone (PVDF+NMP), and mixed with MWCNTs. The surface morphology of the printed films was examined using an optical microscope and a scanning electron microscope, and their electrical properties are investigated using an I-V sourcemeter. Finally, sensing properties of MWCNT printed films were measured according to changes in the concentration of the chemical under the various applied voltages. In conclusion, the MWCNT printed films made of (SBR+CMC) were found to be feasible for application to the detection of hazardous and noxious chemicals spilled in seawater.

Keywords: MWCNT, SBR, PVDF, Chemical sensor, Electrode

1. 서론

위험 유해 물질(hazardous and noxious substance, HNS)은 인체에 유해하고 종류가 다양하다 [1]. 특히 해

양에서 유출되면 해수를 따라 빠르게 확산하므로 수거에 어려움이 있어서 조기에 검출하여 확산을 방지하고 대처해야 한다. 하지만 폭발 및 2차 사고가 발생할 수 있으며, 인체에 대한 유해성 때문에 사용한 센서의 수거도 곤란하고, 해수라는 환경은 소자를 부식시키는 등 종래의 센서를 적용할 경우 여러 가지 문제점이 예상된다.

본 연구에서는 새로운 센서를 연구하기 위하여 가혹한 화학적 환경에서도 내구성을 갖고 동작할 수 있으며 HNS의 농도 변화를 검출할 수 있는 기능을 부여하

✉ Jiho Chang; jiho_chang@kmou.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기에 적합한 이온전지의 전극 재료를 활용할 것을 제안하였다. 또한 제작 방법에 관해서도 플라스틱 계열의 플렉서블 기판을 이용하여 해상에서의 활용도를 높이며, 가능한 한 간단한 인쇄 공정을 적용하여 경제성을 확보할 목표를 갖고 연구를 시작하였다.

센서 검출부로서 이온 전지의 전극 물질로 많이 연구되고 있는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)를 이용하기로 하였고, 인쇄박막은 가장 보편적인 인쇄법인 캐스팅법을 적용해 보기로 하였다. 또한 기판으로서 유연성 기판으로 많이 활용되고 있는 polyethylene terephthalate (PET) 기판을 사용하기로 하였다. 제작한 인쇄박막의 전기적 특성, 발열 특성, 화학물질에 대한 감도를 확인하여 해수 중에 존재하는 HNS를 검출할 수 있는 화학센서로서의 응용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 MWCNT를 이용하여 인쇄 박막을 제작하였다. 인쇄용 기판으로는 200 μm 두께의 PET 필름을 사용하였다. 균일한 인쇄 박막을 얻기 위하여 우선 접촉각 측정기를 이용하여 기판의 표면 세척 방법에 따른 표면 에너지의 변화를 관찰하였다. 기판 세척 방법으로는 N_2 blow, DI water, IPA (isopropyl alcohol), acetone을 각각 사용하여 각각 10분 동안 초음파 세척을 진행하였다. MWCNT는 IPA를 이용해 3시간 동안 분산처리 한 후 사용하였다. 페이스트의 접착성과 인쇄 유동성을 부여하는 바인더는 이온 전지 전극에 사용되는 바인더인 SBR+CMC (styrene butadiene rubber + carboxymethyl cellulose), PVDF+NMP (polyvinylidene fluoride + n-methyl-2-pyrrolidene)를 적용하였다. 페이스트 제작은 MWCNT 분말, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 바인더를 무게비로 혼합하여 제작하였다. 아세틸렌 블랙은 인쇄박막의 캐리어 이동도를 향상시켜 센서의 감도를 증가시키기 위하여 첨가하였다. 페이스트의 혼합비는 MWCNT : (SBR+CMC) : acetylene black = 78 : 17 : 5, MWCNT : (PVDF+NMP) : acetylene black = 30 : 65 : 5의 무게비로 혼합하여 제작하였다.

인쇄 공정은 doctor blade를 이용한 knife casting 기법을 통해 진행하였다. 이 방법은 기판 위에 일정량의 페이스트를 투입한 후, 기판 표면과 일정한 간격을 갖는 도구를 이용하여 페이스트가 균일한 두께가 되도록 사출하는 방법이다. Doctor blade의 마이크로미터

를 이용하여 인쇄 박막의 두께를 각각 35 μm , 65 μm 로 변경하며 인쇄 공정을 진행하였다. 센서 검출부의 면적은 5×20 mm^2 가 되게 하였다.

인쇄한 박막의 바인더 제거를 위해 열처리 공정을 최적화하였다. 이때 PET 기판의 변형 가능성을 고려하여 100°C 이하의 온도에서 진행하였다. 열처리 조건은 이미 알려진 공정조건을 적용하였다. (SBR+CMC) 바인더를 이용해 제작한 인쇄 박막은 70°C에서 2시간 동안 대기 중에서 열처리를 진행하였고 [2], (PVDF+NMP) 바인더를 이용해 제작한 인쇄 박막은 90°C에서 3시간동안 진공 상태에서 열처리를 진행하였다 [3,4]. (PVDF+NMP) 바인더를 이용한 박막을 진공 중에서 열처리를 진행한 이유는 대기 중에서 열처리하였을 때 기판의 변형이 관찰되었기 때문이다. PET 기판의 열변형 온도(100°C 이상)보다 낮은 온도에서 열처리 하였음에도 변형이 관찰된 이유가 바인더의 산화반응 [5]에 의한 것으로 판단, 종래 연구 결과를 참고하여 (PVDF+NMP)를 통해 제작한 박막은 진공 중에서 열처리를 진행하였다.

인쇄박막의 분석은 광학현미경과 주사전자현미경을 통해 표면 관찰 및 박막 두께를 측정하였고, I-V sourcemeter (Keithley 2400)를 이용한 전기적 특성을 조사하였다. 화학센서로 응용이 가능한지 확인하기 위하여, 인가전압을 1 V, 5 V, 10 V로 변화시키면서 해수 내 암모니아 농도 변화에 따른 센서의 감도 변화를 확인하였다. 이때 센서의 감도는 인쇄박막의 저항 변화율로 정의하였다 ($S = R/R_0$, 감도 : S, 무자극 표준상태의 저항 : R_0 , 동작저항 : R). 그리고 센서 동작 중 발열 특성은 열화상 카메라를 통해 표면 온도 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 기판의 세척 방법에 따른 표면 에너지의 변화를 접촉각 측정기를 통해 측정하였다. 그림 1은 각각 N_2 blow, DI water, IPA, acetone을 이용해 세척한 기판의 표면 형상과 표면 에너지를 측정한 결과이다. 표면 에너지는 DI water로 세척한 기판이 81.1 mJ/m^2 으로 본 실험실에서 측정한 상용 석영기판의 표면 에너지(88.1 mJ/m^2)와 유사하였다. 또한 N_2 blow, IPA, acetone으로 세척한 경우 각각 57.4 mJ/m^2 , 80.3 mJ/m^2 , 65.2 mJ/m^2 의 표면 에너지를 얻었다. 이러한 표면 에너지의 변화는 현미경으로 관찰한 표면의 형상 변화에 의한 것으로 판단된다.

균일한 인쇄박막을 제작하기 위하여 기판의 표면 에너

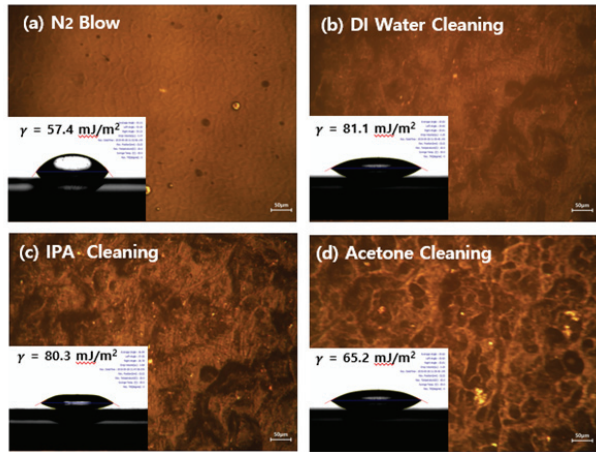


Fig. 1. Surface morphology and surface energy of PET films according to the surface cleaning method. (a) N₂ blow, (b) DI water cleaning, (c) IPA cleaning, and (d) acetone cleaning.

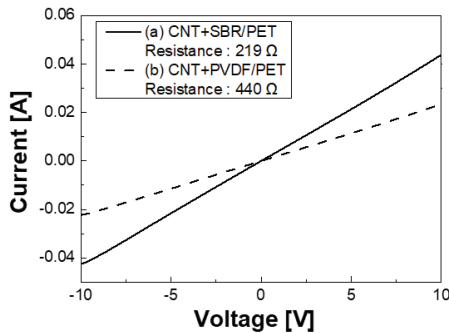


Fig. 2. I-V test results of printed MWCNT films using (a) SBR/CMC and (b) PVDF/NMP binders.

지를 파악하는 것은 대단히 중요하다. 일반적으로 균일한 인쇄 박막을 얻기 위해서는 젖음상수(wetting parameter, S_{wt})를 고려해야 한다 [6]. 젖음상수는 기판의 표면 에너지(γ_s)에서 박막의 표면 에너지(γ_f)와 기판과 박막의 계면 에너지(γ_i)를 차감한 값으로 표현된다. 즉 $S_{wt} = \gamma_s - \gamma_f - \gamma_i$ 이다. 보통 $S > 0$ 일수록 페이스트가 기판에 밀착되므로 균일한 인쇄 박막 제작이 가능해진다. 기판의 표면 에너지(γ_s)가 클수록 $S > 0$ 이 되므로 슬러리 형태의 페이스트가 응집되지 않고 기판에 밀착되어 균일한 인쇄 박막 제작이 가능해진다 [7]. 따라서 본 실험에서는 표면 형상의 변화가 적고 표면 에너지가 가장 높은 DI water로 세척한 PET 필름을 이용하여 인쇄 공정을 진행하였다.

그림 2는 I-V sourcemeter를 통해 -10~10 V에서 제작한 인쇄박막의 전류, 전압을 측정된 결과이다. (SBR+CMC) 바인더를 이용해 제작한 인쇄박막의 평균 저항은 219 Ω, (PVDF+NMP) 바인더를 이용해 제작한 인

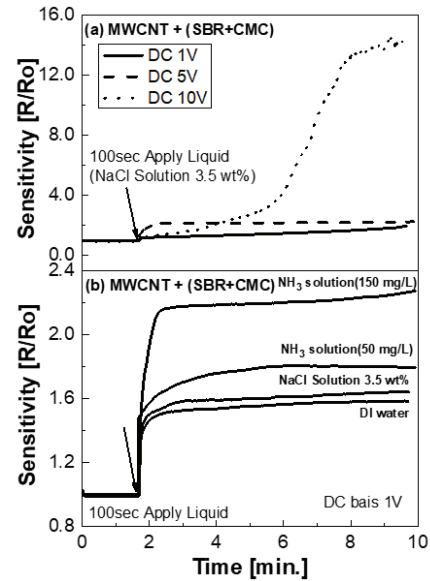


Fig. 3. Sensitivity variation of printed MWCNT films using (SBR+CMC) binder. (a) Under the external bias voltage of 1, 5, 10 V and (b) sensitivity variation against the DI water, brine, brine + NH₃ solution ($V_{ex} = 1$ V).

쇄 박막의 평균 저항은 440 Ω으로 나타났다.

다음으로 (SBR+CMC) 바인더를 사용하여 제작한 MWCNT 인쇄박막을 사용한 화학센서의 동작 특성과 (PVDF+NMP) 바인더를 사용하여 제작한 인쇄박막의 센서 특성에 관하여 조사하였다.

그림 3(a)는 (SBR+CMC) 바인더를 사용하여 제작한 MWCNT 인쇄박막을 인가전압 1 V, 5 V, 10 V 조건에서 염수(3.5 wt%) 20 μl를 디지털 피펫을 이용하여 투입하였고 총 10분 동안 센서 동작 특성을 확인한 결과이다. 염수 투입 시, 저항은 증가하나 곧 포화되는 특성이 관찰되었다. 그러나 10 V의 인가전압에서는 저항이 완만한 경사로 증가하다가 300초 이후 큰 폭의 저항 변화가 관찰되었다.

본 연구에서와 같은 저항형 화학센서의 경우, 검출부 표면에 전해질 수용액이 접촉하면 수용액 중에 전기이중층(electrical double layer, EDL)이 형성되어서 표면에서의 화학반응이 진행된다 [8]. 전기이중층의 형성은 박막 표면의 전하밀도에 영향을 주게 되고 따라서 박막의 표면 저항이 변화하여 검출부의 저항 변화를 관찰하게 된다. 이러한 EDL 형성에 따른 변화는 주로 전해질 접촉 초기에 집중되며 비교적 큰 저항 변화를 보이는 반면, 그 이후에는 화학반응의 진행에 따라 비교적 작은 저항 변화만이 관찰된다. 이러한 관점에서 10 V 바이어스에서의 감도 특성은 일반

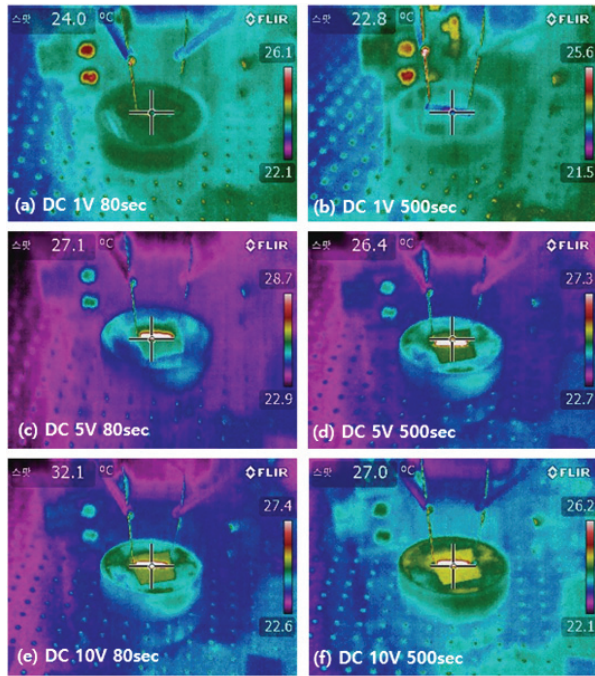


Fig. 4. Temperature change before and after NaCl solution during sensing test.

적인 변화요인 외에 부가적인 요인이 작용하고 있음을 시사하고 있다. 가장 일반적으로 관찰되는 요인으로 박막의 자체 발열을 고려할 수 있으며 관련된 측정을 진행하였고 그 결과는 그림 4에서 설명하였다.

그림 3(b)는 (SBR+CMC) 바인더를 사용하여 제작한 MWCNT 인쇄박막에 1 V의 바이어스를 인가한 상태로 DI water, 염수, 농도를 변화시킨 해수+암모니아를 투입한 경우의 10분 동안 저항의 변화를 나타내고 있다. 수용액 투입 시 저항은 증가하였고, 약 60초 이후 저항 변화는 포화되었다. 또한 DI water를 주입했을 때 가장 낮은 감도 변화가 관찰되었고, 염수의 경우 더 높은 감도가 관찰되었으며, 염수 중 암모니아 농도가 증가할수록 감도가 증가하였다. 실험 결과 특히 해수 중 소량의 암모니아 농도에도 충분한 감도 변화를 나타냈으며 이는 NH_3 에 대한 위해성 기준이 300 mg/L [9]임을 고려할 때 제작한 인쇄 박막이 화학 물질 검출용 센서로 응용이 가능한 수준임을 확인하였다.

본 연구에서는 MWCNT 인쇄박막 센서의 자체발열 여부를 확인하기 위해 인가전압을 변화시키면서 센서 동작 실험을 진행하였다. 표면 저항 변화를 이용한 화학 물질 검출용 센서는 온도 변화에 민감성을 가지므로 동작 온도가 중요하다. 또한 화학 물질 중 위험유해물질에는 온도 증가에 의한 폭발 가능성이 있는 물질이

많기 때문에 일정한 동작 온도를 갖는 것이 중요하다.

그림 4는 (SBR+CMC) 바인더를 이용해 제작한 MWCNT 인쇄박막의 센서 동작 중 발열 여부를 확인하기 위하여 열화상 카메라를 통해 온도 변화를 관측한 사진이다. 전체 10분 동안 변화를 관찰하였으며 용액을 주입하기 전 80초, 용액을 주입한 뒤 500초에 각각 온도를 측정하였다. 실험을 진행할 당시 실험실의 온도는 24~26°C를 유지하였다.

그림 4(a)와 (b)는 인가전압 1 V에서 센서 동작 중 80초와 500초에 각각 온도 변화를 측정한 사진이다. 1 V의 인가전압에서는 인쇄 박막의 표면 온도가 실온(24°C)과 다르지 않았으며 용액을 주입하고 난 뒤 500초 동작한 시점에도 미미한 온도 변화만 관찰되었다. 그림 4(c)와 (d)는 인가전압 5 V에서 같은 실험을 진행하고 온도 변화를 측정하였다. 인가전압 5 V의 경우 동작 초기의 실온(24°C)보다 약간(3°C)의 온도 상승이 관찰되었지만, 용액을 주입하고 난 뒤 500초 동작한 시점에도 초기 상태에 비해 온도 증가는 관찰되지 않았다. 하지만 그림 4(e)와 (f)를 보면, 80초 동작 시 실온(24°C)에 비해 8°C가량 증가하여 32°C의 온도를 확인할 수 있었고, 500초 동작 후에는 80초에 비해서 5°C가량의 온도가 감소하여 27°C의 온도가 확인되었다.

온도의 변화에 따른 저항의 변화는 $R(T) = R(0)[1 + \alpha \Delta T]$ 에 따라 설명할 수 있다 [10]. $R(T)$ 는 온도 T에서의 저항, $R(0)$ 는 기준저항, α 는 온도저항계수, ΔT 는 온도 변화량이다. 만약 온도 변화에 의한 저항 변화가 화학반응에 의한 표면 저항의 변화와 비교할 정도가 된다면 정확한 센서 동작을 기대할 수 없다. 따라서 본 실험에서 (SBR+CMC) 바인더를 사용하여 제작한 MWCNT 인쇄박막의 경우 1 V 정도의 동작전압을 설정하는 것이 적합하다는 것을 알 수 있었다.

그림 5(a)는 (PVDF+NMP) 바인더를 이용하여 제작한 MWCNT 인쇄박막에 인가전압을 1 V, 5 V, 10 V로 변화시키며 저항 변화를 측정한 결과이다. 측정은 그림 3(a)와 동일하게 100초간 안정화 동작 후 해수(3.5 wt%) 20 μl 를 투입하였다. 해수 투입에 의한 감도 변화는 앞에서 설명한 결과와 유사한 경향을 보임을 확인할 수 있었고, 10 V에서 가장 큰 감도 변화를 확인할 수 있었다. 하지만 감도는 1.003수준에 머물러 (SBR+CMC) 바인더를 이용하여 제작한 인쇄 박막에 비해서 현저히 낮은 감도임을 확인하였다.

그림 5(b)는 DI water, 염수, 암모니아 용액(100 mg/L)에 대해서 감도 변화를 확인한 결과이다. 역시 그림 4(b)와 유사한 경향을 갖는 결과를 확인하였지만 상대

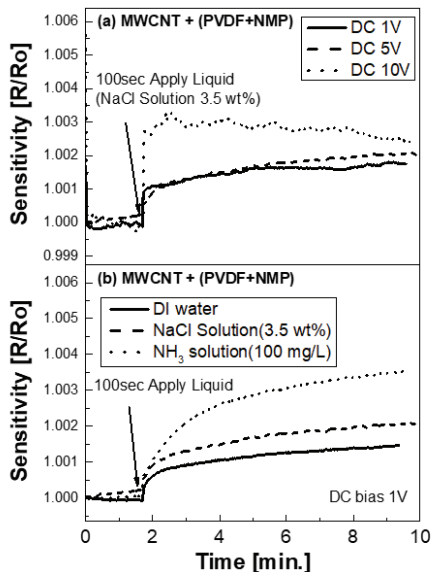


Fig. 5. Sensitivity variation of printed MWCNT films using (PVDF+NMP) binder. (a) Under the external bias voltage of 1, 5, 10 V and (b) sensitivity variation against the DI water, brine, NH_3 /brine solution (NH_3 /brine = 100 mg/L) when $V_{\text{ex}} = 1$ V.

적으로 낮은 감도를 확인하였다.

(SBR+CMC) 바인더를 통해 제작한 박막에 비해 (PVDF+NMP) 바인더를 통해 제작한 박막의 센서 감도가 더 낮은 이유는 바인더 재료의 유전율 차이에 의한 것으로 판단된다. 300 K에서 PVDF의 경우 유전율(dielectric permittivity, ϵ')이 약 13, SBR의 경우 약 2로 알려져 있다 [11,12]. 본 연구와 같은 저항형 센서의 경우는 표면 저항의 변화에 의해 감도가 결정된다. 이때 재료의 유전율의 변화는 표면 공핍층 형성에 영향을 주어 표면에 축적된 전하밀도의 차이가 발생하므로 저항 변화율의 차이가 발생하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 MWCNT 인쇄박막을 이용한 HNS 검출용 화학 센서의 제작과 동작 특성에 대해서 조사하였다. 인쇄박막을 제작하기 위한 유연성 기판으로 PET 기판을 선택하고 표면의 세척방법을 조사하였다. 또한 PET 기판 위에 SBR와 PVDF 계열의 바인더를 사용하여 MWCNT 인쇄박막을 제작하였고, 전기적 특성과 화학 센서의 동작 특성을 분석하였다. 인가전압과 투입 수용액을 변화시키며 동작 특성을 확인한 결과 (SBR+CMC) 바인더를 사용한 인쇄박막이 높은 검출 감도를 보였으며, 인가전압 10 V에서 자체 발열에 의한 감도의 왜곡이

발생할 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 통하여 (SBR+CMC) 계열의 바인더를 사용해 제작한 MWCNT 인쇄박막은 HNS 검출을 위한 화학센서로 응용이 가능할 것이라는 판단을 할 수 있었다.

ORCID

Jiho Chang

<https://orcid.org/0000-0001-8736-8745>

감사의 글

이 논문은 2019년 해양수산부 재원으로 해양수산과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(위험유해물질(HNS) 사고 관리기술 개발)입니다(D11502119H480000120).

REFERENCES

- [1] K. Purnell, *A Whiter Paper for the Interspill Conference & 4th IMO R&D Forum Marseille*, https://www.itopf.org/fileadmin/data/Documents/Papers/interspill09_hns.pdf (2009).
- [2] P. P. Proisini, C. Cento, M. Carewska, and A. Masci, *Solid State Ionics*, **274**, 34 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.012>]
- [3] J. A. Lim and J. H. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 185 (2008).
- [4] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roue, and D. Guyomard, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2801 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.001>]
- [5] K. Nadeem, A. Ullah, M. Mushtaq, M. Kamran, S. S. Hussain, and M. Mumtaz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **417**, 6 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.064>]
- [6] K. Song, J. Lee, S. O. Choi, and J. Kim, *Polymers*, **11**, 498 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11030498>]
- [7] K. N. Tu, J. W. Mayer, and L. C. Feldman, *Electronic Thin Film Science* (Macmillan, New York, 1992) p. 25.
- [8] L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 2520 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/b813846j>]
- [9] K. P. Yoo, K. H. Kwon, N. K. Min, M. J. Lee, and C. J. Lee, *Sens. Actuators, B*, **143**, 333 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.029>]
- [10] F. Warkusz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **11**, 689 (1978). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/11/5/012>]
- [11] S. El-Sayed, T. A. Abdel-Baset, and A. Hassen, *AIP Adv.*, **4**, 037114 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4869093>]
- [12] B.J.P. Adohi, A. Mdarhri, C. Prunier, B. Haidar, and C. Brosseau, *J. Appl. Phys.*, **108**, 074108 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3486491>]