



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0111649
(43) 공개일자 2007년11월22일

(51) Int. Cl.

G01N 31/00 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)

G01N 35/00 (2006.01) G01N 37/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0044715

(22) 출원일자 2006년05월18일

심사청구일자 2007년05월17일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

주병권

서울 성북구 성북2동 227-5번지 신원그린 빌라 201호

문승일

서울 성북구 길음동 1281번지 길음뉴타운 415-1102

이현재

충북 보은군 회북면 오동리 142번지

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 9 항

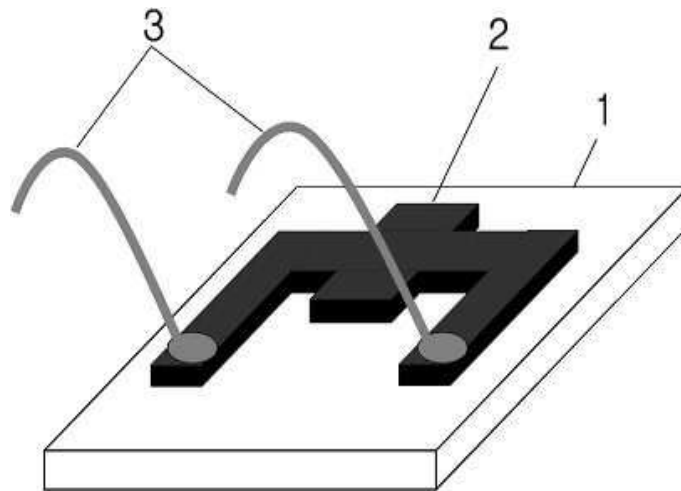
(54) 탄소나노튜브 화학센서 및 그 제조방법

(57) 요약

탄소나노튜브 화학센서가 제공된다.

본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서는 기판; 및 Ag, ITO, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 소결하여 형성된 전극/감지막을 포함하는 것을 특징으로 하며, 간단한 구조를 가지기 때문에 제조가 용이하고 감도가 뛰어나며, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법은 제조공정이 간단하기 때문 제조단가를 절감할 수 있으므로 다양한 응용 분야에 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기관; 및

Ag, ITO, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 소결하여 형성된 전극/감지막을 포함하는 탄소나노튜브 화학센서.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전극/감지막의 저항은 0.5 ohm 이하이고 두께는 5~15 μ m인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전원과의 연결을 위해 상기 전극/감지막과 리드선이 와이어 본딩되어 있으며 전압분배 및 브릿지 회로를 이용하여 전기전도도를 검출하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트 내의 탄소나노튜브의 비율은 5~15중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서.

청구항 5

제 1항에 있어서 상기 탄소나노튜브 화학센서는 pH센서인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서.

청구항 6

(a) Ag, ITO, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계;

(b) 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 기관상에 프린팅하여 패턴을 형성하는 단계; 및

(c) 상기에서 형성된 패턴을 열처리를 통해 소결함으로써 전극/감지막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 열처리 온도는 350℃~450℃이고 시간은 20~40분인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 전극/감지막의 저항은 0.5 ohm 이하이고 두께는 5~15 μ m인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트 내의 탄소나노튜브의 비율은 5~15중량%인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<12> 본 발명은 탄소나노튜브 화학센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 산화환원 반응에 의한 이온 흡착에 따라 탄소나노튜브/Ag 페이스트의 전기전도도가 변화하는 현상을 이용하여 화학적 변화 정도를 검지하는 화학센서 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<13> 일반적으로, 탄소나노튜브는 직경이 수 nm에서 수십 nm이고, 길이는 수 μm 에서 수십 μm 에 이르는 속이 비어있는 관모양의 탄소 결합체이며, 탄소나노튜브를 이루고 있는 벽의 수에 따라 단일벽(singlewall), 다중벽(multiwall), 다발(rope) 탄소나노튜브라고 한다. 이러한 탄소나노튜브는 그 형태에 따라 도체 또는 반도체의 성질을 띠며, 물리적 화학적으로 매우 강하고 안정한 특성을 가지고 있다. 현재, 탄소나노튜브는 다양한 분야에 적용가능성이 타진되고 있는데, 탄소나노튜브를 센서의 감지부로 사용할 경우, 매우 큰 표면대 부피비 및, 나노 크기의 감지부로 인하여 정밀도가 뛰어나고 빠른 응답속도를 보이며 상온에서 작동할 뿐 아니라 소비전력이 적다는 장점을 가지고 있다. 특히, 탄소나노튜브의 직경은 생체분자 크기와 비슷한 2nm 수준이며, 탄소나노튜브를 구성하고 있는 모든 탄소원자가 표면에 존재하기 때문에 생체분자와 반응할 수 있는 표면적이 넓어서 감도가 매우 좋은 감지부로 사용될 수 있으며 흡착되는 물질에 의한 전기적 특성과 pH 변화 등을 모니터링 하여 흡착되는 물질을 정밀하게 검출할 수 있기 때문에 바이오센서에 유용하게 사용될 수 있다.

<14> Koen 등은 표면적이 넓고 전기전도성이 우수한 성질을 가지는 탄소나노튜브 전계효과 트랜지스터를 제작하여 글루코오스산화효소(glucose oxidase)와 같은 분자가 탄소나노튜브에 흡착되어 고정화(immobilization)양을 늘리고 검출 민감도의 실시간 전기적 반응을 연구하였다고 보고한 바 있으며(Koen Bestenman, et al., "Enzyme-Coated Carbon nano tubes as Single-Molecule Bio sensors", Nano Letters, Vol.3, No.6, pp.727-730, 2003.), Alexander 등은 탄소나노튜브 전계효과 트랜지스터를 제작하여 감지부로 사용되는 탄소나노튜브 채널에 폴리머(polyethylene imine/ethylene glycol)를 코팅하고 비오틴(biotin)분자가 연결되도록 하여 비오틴과 결합할 수 있는 배양된 스트렙타비딘(streptavidin)의 결합 유무의 전기적 특성변화를 검출하는데 사용할 수 있다고 보고하였다(Alexander Star, et al., "Electronic Detection of Specific Protein Binding Using Nanotube FET Devices", Nano Letters, Vol.3, No.4, pp.459 -463, 2003). 또한, 대한민국 등록특허공보 제 0451084호에는 탄소나노튜브를 이용한 가스센서를 개시하고 있으나, 상기 종래기술에서는 탄소나노튜브를 이용한 감지부 또는 감지막의 형성시 고온에서 직접 성장시키는 공정을 거치기 때문에 제조방법이 까다롭고 많은 공정을 거쳐야 하므로 상업화에 제약이 있었다.

<15> 한편, 미국 공개특허공보 2006/0010996A1호에는 2개의 전극 사이에 복수의 탄소나노튜브를 포함하는 전도체를 배치하되, 상기 복수의 탄소나노튜브는 실질적으로 상기 전극들을 연결하는 축을 따라 배열되도록 구성한 센서를 개시하고 있으나, 상기 탄소나노튜브를 축 방향으로 배열하기 위해서 상기 전극 사이의 공간에 우선 탄소나노튜브 친화물질을 증착시킨 후에 전기장을 인가하여 상기 탄소나노튜브를 정렬한 후, 상기 탄소나노튜브 친화물질에 접촉되지 않은 나머지 탄소나노튜브를 세척하는 방식을 통해 감지부를 형성하기 때문에 제조공정이 복잡하다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<16> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 간단한 구조를 가지기 때문에 제조가 용이하고 감도가 뛰어난 탄소나노튜브 화학센서를 제공하는 것이다.

<17> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 공정이 간단하며 제조단가를 절감할 수 있는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<18> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<19> 기관; 및

<20> Ag, IT0, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 소결하여 형성된 전극/감지막을 포함하는 탄소나노튜브 화학센서를 제공한다.

<21> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전극/감지막의 저항은 0.5 ohm 이하이고 두께는 5~15 μm 일 수 있다.

<22> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서는 전원과의 연결을 위해 상기 전극/감지막과 리드선이 와이어 본딩되어 있으며 전압분배 및 브릿지 회로를 이용하여 전기전도도를 검출하는 것일 수 있다.

<23> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브 페이스트 내의 탄소나노튜브의 비율은 5~15중량%인 것이 바람직하다.

<24> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

<25> (a) Ag, IT0, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계;

<26> (b) 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 기관상에 프린팅하여 패턴을 형성하는 단계; 및

<27> (c) 상기에서 형성된 패턴을 열처리를 통해 소결함으로써 전극/감지막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법을 제공한다.

<28> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열처리 온도는 350℃~450℃이고 시간은 20~40분일 수 있다.

<29> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 전극/감지막의 저항은 0.5 ohm 이하이고 두께는 5~15μm인 것일 수 있다.

<30> 또한, 상기 탄소나노튜브 페이스트 내의 탄소나노튜브의 비율은 5~15중량%인 것이 바람직하다.

<31> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서는 pH센서일 수 있다.

<32> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<33> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 화학센서의 개략적인 사시도를 나타낸 도면으로서, 기관(1) 상에 감지막과 전극이 일체형으로 되어 있고, 리드선(3)은 혼합 페이스트가 열처리에 의해 완전히 소결되어 전극/감지막을 형성한 후에 와이어 본딩을 하게 된다.

<34> 도 2는 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 화학센서의 개략적인 측면도를 나타낸 도면으로서, 감지막과 전극이 일체형으로 되어 있기 때문에 기관(1) 상에 하나의 적층물로서 전극/감지막(2)만이 도시되어 있다. 상기 기관은 소결을 위한 열처리 온도를 견딜 수 있는 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 소다 라임 글래스, 실리콘 또는 알루미늄 등의 세라믹 기관을 사용할 수 있다.

<35> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 센서는, 전극과 감지부를 별도로 형성시키는 것이 아니라, Ag, IT0, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 사용하여 전극/감지막(2)을 일체로 형성시킴으로써 간단한 구조를 가짐에도 종래의 탄소나노튜브 화학센서와 마찬가지로 우수한 감도를 가진다는 것을 특징으로 하는데, 상기 금속 분말은 전도성이 높고, 용점이 낮아서 바인더의 역할을 할 수 있는 한, 특별히 제한되는 것은 아니며, 산 또는 알칼리에 대한 내구성면에서 Ag인 것이 특히 바람직하다.

<36> 특히, 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서는 탄소나노튜브와 금속분말이 혼합되어 있는 페이스트를 이용하여 전극/감지막(2)을 일체로 형성시키기 때문에, 금속 자체만을 사용하는 경우와 달리, 고온공정에서도 열에 의한 열화 또는 산화막 생성을 방지할 수 있다는 장점이 있다.

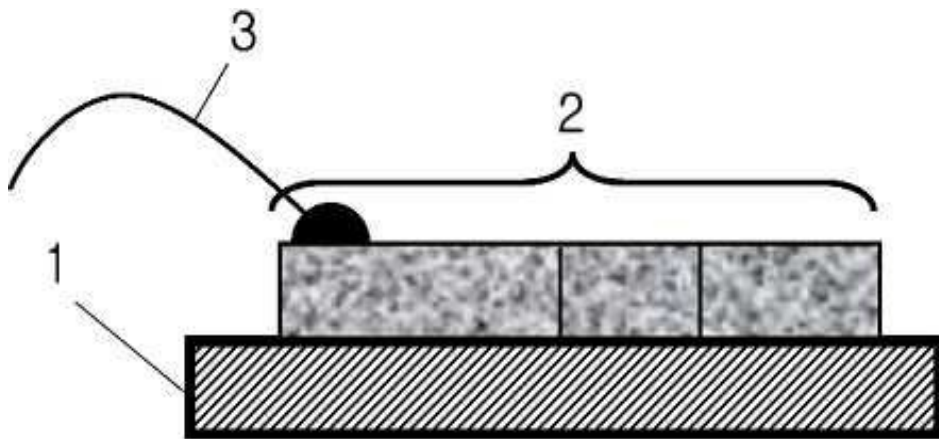
<37> 본 발명에 사용되는 탄소나노튜브 페이스트는 금속 분말과 유기 바인더를 혼합하여 금속 페이스트를 제조한 후, 탄소나노튜브와 혼합하여 제조할 수 있으며, 상업적으로 시판되고 있는 금속 페이스트를 사용해도 무방하다. 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 패턴을 형성한 후 소결함으로써 제조된 전극/감지막의 저항은 0.5 ohm 이하인 것이 바람직한데, 이는 저항이 낮을 수록 감도가 향상되기 때문이며 상기 전극/감지막의 두께는 5~15μm인 것이 바람직한데 5μm 미만인 때에는 전극/감지막의 두께가 너무 얇아서 균일한 박막을 형성하지 못할 수 있고, 15μm를 초과하는 때에는 공정효율이 떨어질 염려가 있기 때문이다.

<38> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서는 전원과의 연결을 위해 상기 전극/감지막(2)과 리드선(3)이 와이어 본딩되어 있으며 전압분배 및 브릿지 회로를 이용하여 전기전도도를 검출하는 형태일 수 있다.

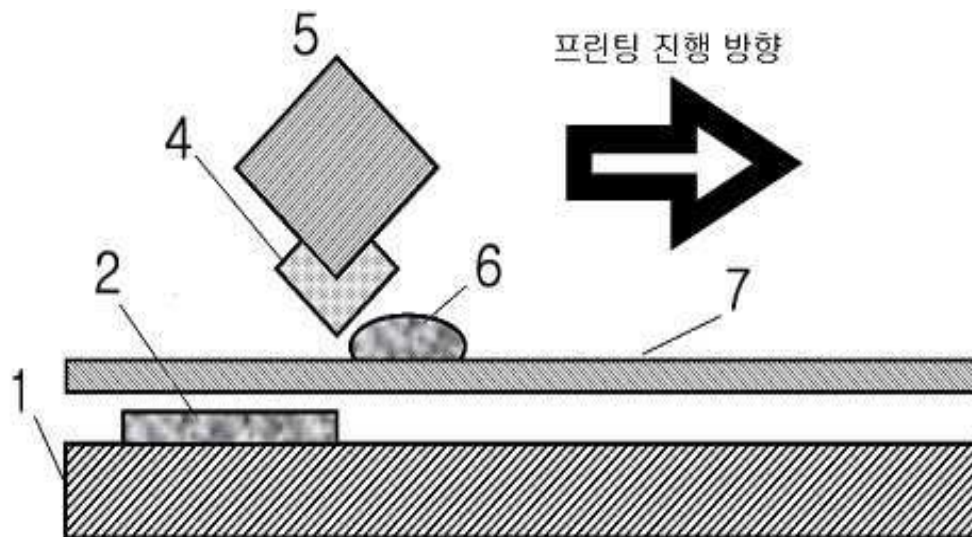
<39> 한편, 본 발명에 사용되는 상기 탄소나노튜브 페이스트 내의 탄소나노튜브는 전도성을 갖는 한 단일벽, 다중벽 또는 다발 탄소나노튜브 모두 제한 없이 사용될 수 있으며, 상기 탄소나노튜브의 비율은 5~15중량%인 것이 바람직한데, 탄소나노튜브의 비율이 5중량% 미만인 때에는 감도가 떨어지고 15중량%를 초과하는 때에는 감도가 열악해지며 후공정에서 와이어본딩이 제대로 되지 않을 우려가 있다. 상기 탄소나노튜브 페이스트는 자동 혼합기에서 약 3시간가량 처리함으로써 균일도를 고르게 하는 것이 바람직하다.

- <40> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법은 (a) Ag, ITO, In, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속 분말, 탄소나노튜브 및 유기 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 페이스트를 제조하는 단계; (b) 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 기판상에 프린팅하여 패턴을 형성하는 단계; 및 (c) 상기에서 형성된 패턴을 열처리를 통해 소결함으로써 전극/감지막을 형성하는 단계를 포함하며, 종래기술과 달리, 탄소나노튜브의 직접 고온 성장공정을 거칠 필요가 없기 때문에 공정효율이 뛰어나며 제조원가를 절감할 수 있다는 효과가 있다.
- <41> 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서의 제조방법에 있어서, 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 기판 상에 프린팅하는 단계는 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법이면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스크린 프린팅을 통하여 수행할 수 있다, 상기 스크린 프린팅 시에 전극/감지막의 두께는 사용되는 스크린 마스크의 두께에 의존하는데, 이미 언급한 바와 같이 5~15 μ m의 두께를 가지는 것이 바람직하다.
- <42> 다음으로, 상기 형성된 패턴을 열처리를 통해 소결함으로써 전극/감지막을 형성하게 되는데, 상기 열처리 온도는 350℃~450℃이고 시간은 20~40분일 수 있다. 상기 열처리 온도가 350℃ 미만인 때에는 소결이 부족하고 유기 바인더가 제대로 제거되지 않을 우려가 있고, 450℃를 초과하는 때에는 탄소나노튜브에 손상이 발생할 가능성이 있으며, 열처리 시간이 20분 미만인 때에는 소결이 불충분하고, 40분을 초과하는 때에는 공정효율이 떨어지기 때문에 바람직하지 않다.
- <43> 도 3에는 본 발명에 따른 탄소나노튜브 화학센서의 프린팅 제작 모식도를 도시하였다. 도 3을 참조하면, 기판(1)을 프린터 스테이지에 고정을 시킨 후 스크린 마스크(7)를 얹고 기판(1)과 마스크(7)를 정렬한 후에 스크린 프린터 상부 표면에 상기 방법에 의해 제작된 미리 혼합된 탄소나노튜브 페이스트(6)를 일정량 올린 후 프린터 헤드(5)에 부착되어 있는 스퀴즈(4)를 프린팅 진행방향으로 이동시킴으로써 스크린 마스크 상에 구멍뚫린 부분을 통하여 탄소나노튜브 페이스트가 압착 분사되어 기판(1)에 패턴닝되는 공정을 도시하고 있다.
- <44> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <45> 실시예 1
- <46> Ag 페이스트 100중량부를 기준으로 탄소나노튜브 5.56중량부를 혼합한 후 자동혼합기에서 약 3시간 가량 균일하게 혼합하였다. 다음으로, 실리콘 기판 상에 스크린 마스크를 위치시킨 후, 스크린 프린팅법을 통해, 상기 탄소나노튜브 페이스트를 이용하여 패턴을 형성하고, 400℃에서 30분간 소결함으로써 10 μ m 두께의 전극/감지막을 형성한 다음, 리드선과 와이어 본딩함으로써 탄소나노튜브 화학센서를 제조하였다.
- <47> 실시예 2
- <48> 탄소나노튜브 페이스트 제조시, Ag 페이스트 100중량부를 기준으로 탄소나노튜브 21.4중량부를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브 화학센서를 제조하였다.
- <49> 시험예 1
- <50> SEM 측정
- <51> 도 4는 실시예 1에서 제조된 탄소나노튜브 화학센서의 전극/감지막 표면을 SEM 이미지로 관찰한 사진인데, Ag 페이스트와 탄소나노튜브가 혼합되어 있으며, 탄소나노튜브가 많이 돌출되어 있어 Ag 페이스트의 형태가 정확히 구별이 가지 않으나, A부분의 경우는 일부 탄소나노튜브가 비어있는 자리에 Ag 페이스트가 드러나 보이는 것을 확인할 수 있고, B 부분은 탄소나노튜브가 돌출된 부분으로, 인접해 있는 탄소나노튜브와 서로 네트워크 상태를 이루고 있는 것을 보여준다. 이러한 네트워크로 인해 전도특성이 나타나는 것이며, 이 탄소나노튜브 표면에 대상 물질의 이온 또는 분자의 변화가 발생하면 저항의 변화를 통해 전기전도도의 변화로 나타내어 감지할 수 있는 것이다. 물론 이에 대한 기본적인 요구 조건으로는 초기에 기준 물질(가스, 수용액, 오일)에 의한 측정이 먼저 이루어져야 하며, 이를 바탕으로 하여 데이터를 비교함으로써 변화 정도를 파악할 수 있는 것이다.
- <52> 시험예 2
- <53> 실시예 2에 의해 제조된 탄소나노튜브 화학센서에 대하여 5V의 동작 전압으로 구동하며, 수용액의 pH를 측정된 결과를 도 5에 도시하였다. 도 5를 참조하면, 그래프에서 pH의 수준에 따라 전도도가 각각 다르게 변화되어 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 따라서, 본 발명에 따라 제조된 탄소나노튜브 화학센서는 pH센서로 유용하게 활용될 수 있다.

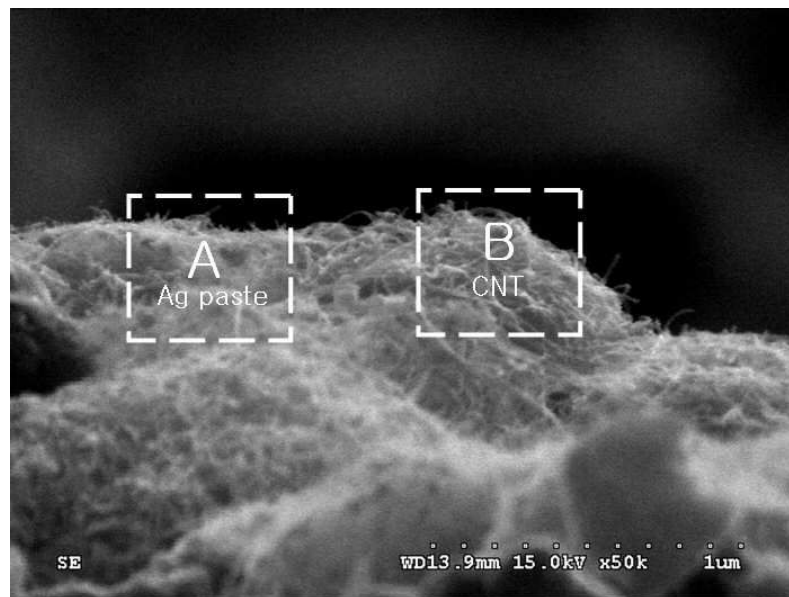
도면2



도면3



도면4



도면5

