



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098286
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01) G01N 27/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0043808

(22) 출원일자 2007년05월04일

심사청구일자 2007년05월04일

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

이수석

경기 수원시 영통구 영통동 황골마을2단지아파트
231-1801

최수형

서울 관악구 봉천6동 1688-94 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔텍특허법인

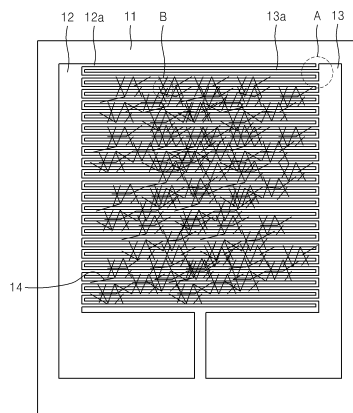
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서에 관한 것이다. 가스 센서에 있어서, 기판; 상기 기판 상에 형성된 제 1전극 및 제 2전극; 상기 제 1전극 및 제 2전극과 접촉하며 형성된 탄소 나노튜브; 및 상기 탄소 나노튜브 상에 도포된 전도성 고분자 물질;을 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서를 제공함으로써, 민감도를 크게 향상시킬 수 있으며, 제조 방법이 간단하여 경제적인 가스 센서를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이현주

서울 종로구 평창동 삼형파크맨션 A-304

김재호

경기 수원시 영통구 원천동 산5번지 아주대학교 생
명분자공학부

특허청구의 범위

청구항 1

가스 센서에 있어서,
기판;
상기 기판 상에 형성된 제 1전극 및 제 2전극;
상기 제 1전극 및 제 2전극과 접촉하며 형성된 탄소 나노튜브; 및
상기 탄소 나노튜브 상에 도포된 전도성 고분자 물질;을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 제 1전극은 상기 제 2전극 방향으로 형성된 다수의 제 1콤포전극;을 포함하며, 상기 제 2전극은 상기 제 1전극 방향으로 형성된 다수의 제 2콤포전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 전도성 고분자 물질은 상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극과 접촉하며 형성된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 4

제 2항에 있어서,
상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극은 소정 간격을 두고 치합되도록 형성된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,
상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극의 간격은 5 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 전도성 고분자 물질은 polythiophene, polyaniline 또는 polypyrrole인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 제 1전극 또는 상기 제 2전극은 Ag, Au, Pt, Al, Ti 등과 같은 금속이나 전도성 금속 산화물로 형성된 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 가스 센서에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전도성 고분자 물질이 도포된 탄소 나노튜브(carbon nanotube : CNT)를 이용하여 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound : VOC)를 검출하는 가스 센서에 관한 것이다.
- <11> 과학문명의 발달이 발달함에 따라 기본적인 인간 삶의 질은 향상되어 왔다. 그러나, 빠른 산업화 진행에 따라 에너지 사용량이 증가함으로써 자연 파괴 및 환경 오염이 급속하게 진행되어 짧은 시간 내에 불특정 다수에게 큰 위협을 끼쳐 왔다.
- <12> 따라서, 공기 오염의 원인이 되는 각종 유독 가스를 검출하여 정량화할 수 있는 고감도의 신뢰성 있는 센서가 필요성이 높아졌다. 현재 유독 가스를 검출할 수 있는 센서는 산업(공업, 농업, 축산, 사무기기) 민생(조리, 환기), 방범(음주확인), 환경(대기오염감시, 연소제어), 방재(가스누출, 탄광의 산소결핍경보, 화재감시), 의료(호기, 혈중가스분석, 마취가스분석)등 다양한 분야에 응용되고 있으며 응용 범위가 날로 확대되어 가고 있다.
- <13> 일반적인 가스 센서는 가스 분자의 흡착에 따라 전기 전도도 또는 전기 저항이 변화하는 특성을 이용하여 가스의 양을 측정한다. 종래에는 금속산화물 반도체, 고체 전해질 물질, 기타 유기 물질 등을 이용하여 가스 센서를 제작하였다. 그러나, 금속산화물 반도체나 고체 전해질을 사용하는 경우에는 200℃ 내지 600℃ 혹은 그 이상의 온도로 가열을 하여야 센서의 동작이 이루어지고, 유기 물질의 경우에는 전기 전도도가 매우 낮으며 특히 카본 블랙(carbon black)과 유기물의 복합체를 사용하는 경우 매우 낮은 민감도(sensitivity)를 보인다는 문제점이 있다.
- <14> 이에 비하여 최근 신소재 소자로 각광받고 있는 탄소 나노튜브는 전자 방출 특성과 화학적 반응성 등이 매우 우수하기 때문에 다양한 산업분야에서 많이 활용될 수 있다. 탄소 나노튜브는 부피에 비하여 표면적이 매우 큰 물질이므로 높은 표면 반응성과 함께 미량의 화학성분의 검출과 수소 저장과 같은 응용분야에서도 매우 유용하다. 이러한 장점은 탄소나노튜브가 갖는 물성에서 기인하는데, 탄소나노튜브는 육각형 고리로 연결된 탄소들로 이루어진 흑연 판상(SP2)을 둥글게 말아서 생긴 튜브 형태의 분자이다. 탄소나노튜브는 강도가 강하면서도 잘 휘고 계속적인 반복 사용에도 손상되거나 마모되지 않으며, 말린 형태와 구조 및 직경에 따라 전기적 특성이 달라진다.
- <15> 탄소나노튜브를 이용한 가스 센서는 상온에서 동작이 가능하고, NH₃, NO₂ 등의 유해 가스와의 반응시 전기 전도도의 변화가 커서 감도(sensitivity)가 매우 좋으며, 반응 및 응답 속도가 빠르다는 장점이 있다. 종래의 탄소 나노튜브를 이용한 가스 센서로서, FET(field effect transistor) 타입의 전극 사이에 화학기상증착법(CVD : chemical vapor deposition)을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킨 것이 있다. 이는 탄소나노튜브의 다발을 용매(예를 들면 dimethylformamide, chloroform, dichloroethane, methylpyrrolidinone)에 골고루 분산시킨 용액을 이용하여 탄소나노튜브를 성장시킨 것이다.
- <16> 그러나, 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있는 용매의 종류가 제한적이고, 미세 구조의 전극과 탄소나노튜브의 접촉성이 낮아서 장시간 사용시 안정성이 떨어지며, 화학 기상 증착 방법의 특성상 탄소나노튜브 센서층을 재현성있게 형성하기가 어려운 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 본 발명에서는 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 현재 신소재로 각광을 받고 있는 탄소 나노튜브를 전도성 고분자가 부착된 구조로 가스 센서에 응용함으로써 신뢰성 있고 리사이클(recycle) 효율이 우수한 가스 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <18> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는,
- <19> CNT를 이용한 가스 센서에 있어서,
- <20> 기판;
- <21> 상기 기판 상에 형성된 제 1전극 및 제 2전극;
- <22> 상기 제 1전극 및 제 2전극과 접촉하며 형성된 탄소 나노튜브; 및

- <23> 상기 탄소 나노튜브 상에 도포된 전도성 고분자 물질;을 포함하는 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서를 제공한다.
- <24> 본 발명에 있어서, 상기 제 1전극은 상기 제 2전극 방향으로 형성된 다수의 제 1콤포전극;을 포함하며, 상기 제 2전극은 상기 제 1전극 방향으로 형성된 다수의 제 2콤포전극;을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <25> 본 발명에 있어서, 상기 전도성 고분자 물질은 상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극과 접촉하며 형성된 것을 특징으로 한다.
- <26> 본 발명에 있어서, 상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극은 소정 간격을 두고 치합되도록 형성된 것을 특징으로 한다.
- <27> 본 발명에 있어서, 상기 제 1콤포전극 및 상기 제 2콤포전극의 간격은 5 내지 50 μm 인 것을 특징으로 한다.
- <28> 본 발명에 있어서, 상기 전도성 고분자 물질은 polythiophene, polyaniline 또는 polypyrrole인 것을 특징으로 한다.
- <29> 본 발명에 있어서, 상기 제 1전극 또는 상기 제 2전극은 Ag, Au, Pt, Al, Ti 등과 같은 금속이나 전도성 금속 산화물로 형성된 것을 특징으로 한다.
- <30> 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서에 대해 보다 상세하게 설명하고자 한다. 참고로, 도면에 나타낸 각 층의 두께 및 폭은 설명을 위하여 다소 과장되게 도시한 것임을 명심하여야 한다.
- <31> 도 1은 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서를 나타낸 평면도이다. 도 1을 참조하면, 기판(11) 상에 제 1전극(12) 및 제 2전극(13)이 형성되어 있다. 제 1전극(12)은 제 2전극(13) 방향으로 형성된 다수의 제 1콤포전극(comb electrode)(12a)을 포함하고 있으며, 제 2전극(13)은 제 1전극(12) 방향으로 형성된 다수의 제 2콤포전극(13a)을 포함하고 있다. 제 1콤포전극(12a) 및 제 2콤포전극(13b)은 서로 접촉하지 않으며 소정 간격을 두고 치합된 구조를 지닌다. 제 1콤포전극(12a) 및 제 2콤포전극(13b) 상에는 탄소 나노튜브(14)가 형성되어 있다. 탄소 나노튜브(14)의 표면에는 전도성 고분자 물질이 도포되어 있다.
- <32> 도 2는 도 1의 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서의 전극 영역인 A 영역을 확대한 도면이다. 도 2를 참조하면, 제 2전극(13)의 제 2콤포전극(13a)들 사이에 제 1전극의 제 1콤포전극(12a)이 형성되어 있으며, 제 1콤포전극(12a)과 제 2콤포전극(13a)은 소정의 간격을 두고 이격되어 있음을 알 수 있다. 제 1콤포전극(12a) 및 제 2콤포전극(13a) 사이의 거리는 임의로 조절할 수 있으며, 예를 들어 5 내지 50 μm 로 형성할 수 있다.
- <33> 도 3은 도 1의 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서의 B 영역의 전도성 고분자 물질이 부착된 탄소 나노튜브를 나타낸 SEM(scanning electron microscope)이미지이다. 도 3을 참조하면, 탄소 나노튜브(14) 표면에 전도성 고분자(15)가 나노 입자 형태로 도포된 것을 알 수 있다.
- <34> 이하, 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서의 제조 방법에 대해 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서는 기판 상에 전극을 형성하고, 전극 상에 탄소 나노튜브를 형성한 뒤, 탄소 나노튜브 표면에 전도성 폴리머를 나노 입자 형태로 도포하는 공정에 의해 형성한다.
- <35> 먼저, 실리콘, 질화 실리콘, 글래스, 플라스틱 등의 물질로 형성된 기판(11)을 마련한 뒤, 기판(11) 상에 Ag, Au, Pt, Al, Ti 등과 같은 금속이나 전도성 금속 산화물 등의 전극 물질을 도포한다. 그리고, 패턴이 형성된 마스크를 이용하여 전극 물질을 패터닝함으로써 제 1콤포전극(12a)을 포함하는 제 1전극(12) 및 제 2콤포전극(13a)을 포함하는 제 2전극(13)을 형성한다.
- <36> 다음으로, 제 1콤포전극(12a) 및 제 2콤포전극(13a) 상에 탄소 나노튜브(14)를 형성한다. 탄소 나노튜브(14)는 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett, : LB) 방법을 이용하여 형성시킨다. 이를 설명하면 다음과 같다. 예를 들어 단일벽(single wall) 탄소 나노튜브를 클로로포름이나 톨루엔과 같은 유기 용매에 분산시킨다. 분산된 탄소 나노튜브(14)는 용매의 표면에 정렬되어 탄소 나노튜브(14) 막을 형성한다. 제 1전극(12) 및 제 2전극(13)이 형성된 기판(11)을 용매 표면의 탄소 나노튜브와 접촉시켜 제 1전극(12) 및 제 2전극(13) 표면에 탄소 나노튜브(14)를 전이시킨다. 이에 따라, 제 1전극(12) 및 제 2전극(13) 표면에 탄소 나노튜브(14)가 부착된다. 탄소 나노튜브(14)는 제 1전극(12) 및 제 2전극(13)양쪽에 걸쳐서 도포될 수 있으며, 이를 위해 탄소 나노튜브(14)는 제 1콤포

전극(12a) 및 제 2콤편극(13a)의 간격보다 길이가 긴 것이 바람직하다.

<37> 다음으로 탄소 나노튜브(14)의 표면에 전도성 고분자(15)를 도포한다. 본 발명의 실시예에 의한 탄소나노튜브를 이용한 휘발성 유기화합물 가스 센서의 제조 방법에서는 전도성 고분자의 모노머 물질을 이용하여 전기 화학적 방법에 의해 각 모노머 분자를 탄소 나노튜브(14) 표면에 나노 입자 형태로 도포한다. 예를 들어, polythiophene, polyaniline 또는 polypyrrole 등의 전도성 고분자의 모노머 물질로는 thiophene, aniline 또는 pyrrole 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 물질은 상온에서 휘발성 유기 화합물과 반응성을 확인할 수 있다. 구체적으로 thiophene를 이용하여 polythiophene 나노 입자를 탄소 나노튜브(14)에 도포하는 공정을 예를 들어 설명하면 다음과 같다. thiophene이 10 μm 포함된 에탄올(ethanol) 용액이 담긴 용기를 마련한다. 탄소 나노튜브가 전극 상에 증착된 전극 시편을 용액 속에 담근다. 그리고, 상온에서 용액에 전압을 인가하였다. 이 때, 전압은 -1000mV이었으며, 전하량은 0.05C이었다. 그 결과 용액 속의 thiophene이 polythiophene 나노 입자 형태로 탄소 나노튜브에 도포되었다. 도 3에 탄소 나노튜브에 polythiophene이 나노 입자 형태로 부착된 이미지는 나타내었다.

<38> 상술한 바와 같이 제조한 본 발명의 실시예에 의한 CNT를 이용한 가스 센서를 이용하여 유해한 VOC(volatile organic compound : 휘발성 유기 화합물) 가스를 검출하는 실험을 실시하여 그 결과 그래프는 도 4에 나타내었다. VOC 가스는 Benzene, Toluene, Xylene, Ethylbenzene, 1,2-Dichlorobenzene 및 Pentachlorobenzene 등 6종이 있으며, 여기서는 벤젠을 검출하는 실험을 실시하였다. 가스 센서의 제 1콤편극(12a) 및 제 2콤편극(13a)의 길이는 5000 μm, 폭은 20 μm이며, 제 1콤편극(12a)과 제 2콤편극(13a) 사이의 간격은 20 μm이다. 제 1콤편극(12a) 및 제 2콤편극(13a) 표면에는 polythiophene 나노 입자 형태로 도포된 탄소 나노튜브가 형성되어 있다. 밀폐된 용기 내에 본 발명의 실시예에 의한 CNT를 이용한 가스 센서를 위치시키고, 용기 내에 제 1전극(12) 및 제 2전극(13) 사이의 시간에 따른 저항 값을 측정하였다.

<39> 도 4를 참조하면, 초기에 VOC 가스를 투입하지 않은 상태에서, 초기 저항 값은 다소 높게 나왔으나 점차적으로 저항 값이 감소하여 안정화되는 것을 알 수 있다. 1821초 후, 0.025ppm 벤젠 가스를 용기 내에 투입하였다. 이 때, 순간적으로 제 1전극(12) 및 제 2전극(13) 사이의 저항 값이 크게 증가한 뒤 점차적으로 감소한 것을 확인할 수 있다. 그리고, 약 2731초에 0.25ppm 벤젠 가스를 투입하였으며, 3186초에 2.5ppm 벤젠 가스를 투입하였다. 각각의 경우 모두 제 1전극(12) 및 제 2전극(13) 사이의 저항 값이 투입 직후 크게 증가하였다가 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 VOC 가스가 제 1전극(12)의 제 1콤편극(12a) 및 제 2전극(13)의 제 2콤편극(13a)에 형성된 탄소 나노튜브(14) 표면의 polythiophene 나노 입자와 반응하여 전기 전도도를 감소시키기 때문이다. 저항 값의 변화 정도를 살펴보기 위하여 컨덕턴스 변화량 ΔG 값을 도입하여 계산한 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

VOC 농도(ppm)	ΔG
0.025	4.8±2.14
0.25	8.2±3.31
2.5	15.3±3.29

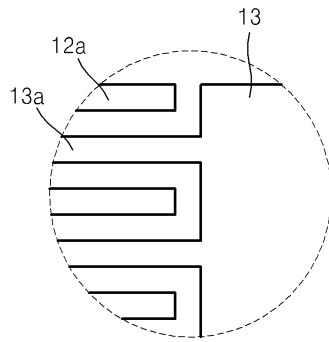
<40> 여기서, $\Delta G = [R(\text{gas}) - R(\text{air}) / R(\text{air})] * 100$ 이며, R(gas)는 VOC 가스를 투입한 후 측정한 저항 값이며, R(air)는 VOC 가스를 투입하지 않은 상태의 저항 값이다. 표 1을 참조하면, 투입된 VOC의 농도 값이 클수록 ΔG 값은 증가하는 경향을 나타내며, 이와 같은 결과는 종래의 가스 센서들의 sensitivity에 비해 크게 향상된 것이다. 결과적으로 ΔG 값의 크기를 측정하여 공기 속에 포함된 VOC 가스의 농도를 정밀하게 산출할 수 있음을 알 수 있다.

<41> 이상에서 본 발명에 따른 바람직한 실시예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 분야에서 통상적 지식을 가진 자라면 이로부터 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

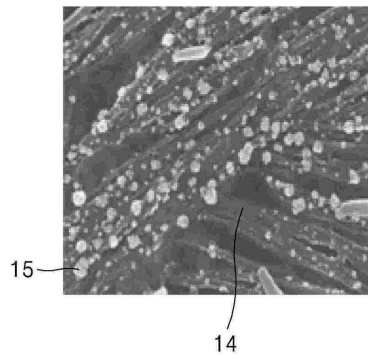
발명의 효과

<42> 본 발명에 의하면, 전도성 고분자가 도포된 탄소 나노튜브를 VOC 가스 측정 센서에 사용함으로써 종래의 일반적인 센서 및 탄소 나노튜브를 이용한 센서에 비해 민감도를 크게 향상시킬 수 있으며, 제조 방법이 간단하여 경

도면2



도면3



도면4

