

후막형 알코올 센서의 제조 및 특성

최 동 한

청주대학교 정보통신공학부
전화 : 043-229-8463 / 핸드폰 :

Fabrication and Characteristics of Thick Film Alcohol Gas Sensors

Dong-Han Choi

School of Computer & Communication Engineering, Chongju University
E-mail : dhchoi@chongju.ac.kr

Abstract

Thick film alcohol gas sensors were fabricated. Their electrical properties and gas sensing characteristics were investigated. The sensitivity of 1wt.% Pd-doped γ - Fe_2O_3 thick film heat treated at 400°C , 2hrs was 74% to 500ppm alcohol gas at the operating temperature of 250°C . The selectivity of the film to alcohol was good. It showed fast reponse time to low concentrations of alcohol in air, hence this sensor can be used as a breath sensor.

I. 서론

공기 중에 존재하는 알코올 가스의 농도를 측정하는 일은, 현재 주로 쓰이고 있는 음주운전 단속용 알코올 센서를 비롯하여 앞으로는 그 필요성이 더욱 많아질 것으로 전망된다. 현재 사용되고 있는 음주측정기에는 SnO_2 와 같이, 고온에서도 물리적 및 화학적 특성이 매우 안정한 금속 산화물 반도체를 가스 감지물질로 사용한다.[1] 소자를 300°C 정도의 동작온도로 유지하는 가운데, 날 숨 속에 포함된 알코올 가스가 소자 표면에 접촉이 되면 알코올 가스가 흡착되면서 반도체에 갇고 있던 전자를 놓아준다. 그 결과 소자의 전기 전도도가 증가되는 데, 이를 감지하면 알코올의 농도를 알 수 있다. 이러한 반도체식 가스 센서는 소형이고

저가이며 감도가 높고 응답속도가 빠르고 센서출력이 전기 신호로 나타나므로, 이를 전자회로로 처리하여 경보를 울리거나 가스 농도를 디스플레이하는 데 적합하다. 소자의 형태로는 벌크형이[1] 주로 쓰이고 있으나 후막형과 박막형도 소개되어 있다. 그 중에서도 후막형은 소자의 제조가 용이하고 성능이 안정되어 있어 그 실용화에 기대가 모아지고 있다.

본 논문에서는 그 동안 주로 연구되어온 SnO_2 [2-3]가 아닌 γ - Fe_2O_3 [4-6]를 모물질로 하여 후막형 알코올 가스 센서를 제조하고 그 특성을 조사해 보았다.

II. 실험

2.1 소자의 제조

그림 1은 후막형 알코올 가스 센서의 제조과정을 나타낸 것이다. γ - Fe_2O_3 분말에 Pd분말, Pt분말 및 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 분말을 각각 0.5-5wt.%범위 내에서 첨가하여, 마노 유발로 혼합하였다. 이를 400°C 에서 2시간 동안 하소한 뒤 재분쇄하였다. 이렇게 얻은 분말에 탈이온수를 첨가하여 페이스트를 만든 후, 이를 알루미늄 기판 위에 스크린 인쇄하였다. 이 때 사용된 스크린은 200메쉬의 실크 스크린이었다. 이를 공기 중 100°C 에서 24시간 건조시킨 뒤, 공기 중 400°C 에서 2시간 동안 열처리하였다. 그 후, 열 진공 증착법에 의해 금 전극을 형성하였다. 후막의 두께는 $100\mu\text{m}$ 였으며, 가로, 세로는 각각 5mm였다. 또한 전극 간격은 1mm였다.

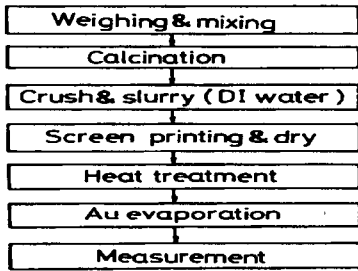


그림 1. 소자의 제조과정

2.2 소자의 특성측정

제조된 소자의 전기적인 특성 및 가스 감지특성을 조사하기 위해 그림 2와 같은 측정 장치를 사용하였다. 밀폐된 스테인레스 측정 박스 내에 열판을 장치하고, 그 위에 소자를 올려놓았다. 열판의 표면에는 열전대를 부착하여 열판의 온도를 감지하였다. 소자에 직렬로 부하저항을 연결한 뒤 직류전압을 인가하고 부하저항 양단의 전압강하를 측정하면, 소자 저항을 계산하였다.

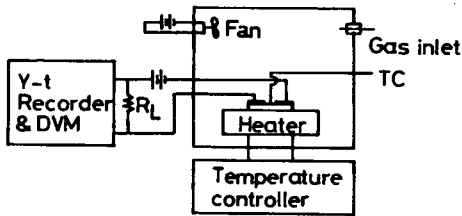


그림 2. 소자 특성 측정 장치도

그림 3은 소자의 구조를 나타낸 것이다. 두께가 1mm인 알루미늄 기판의 크기는 가로, 세로가 각각 10mm이고, 가스 감지막의 두께는 100 μ m, 가로, 세로는 5mm, 전극의 간격은 1mm, 두께는 7000 \AA 였다.

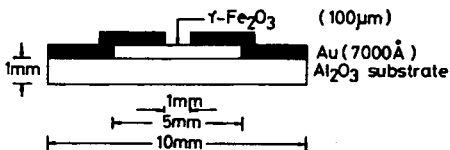


그림 3. 소자 구조도

III. 결과 및 고찰

본 실험에서 제조된 후막 소자의 최적 열처리 온도는 400 $^{\circ}$ C였다. 그림 4는 γ - Fe_2O_3 에 Pd를 0.5-5wt.% 첨가하여 400 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리한 후막의, 동작 온도에 따른 공기 중 500ppm의 알코올 가스에 대한, 감도를 비교한 것이다. 여기서 감도는 가스 접촉 시의 저항 변화 분을 공기 중에서의 소자 저항에 대한 백분율로 정의하였다. 본 실험에서 사용한 알코올은 에탄올이었다. Pd를 1wt.% 첨가한 경우 74%정도의 감도를 나타내었으며, 소자의 최적 동작온도는 250 $^{\circ}$ C였다. Pd를 5wt.% 첨가한 경우는 200 $^{\circ}$ C의 동작온도에서도 68%정도의 감도를 나타내었다.

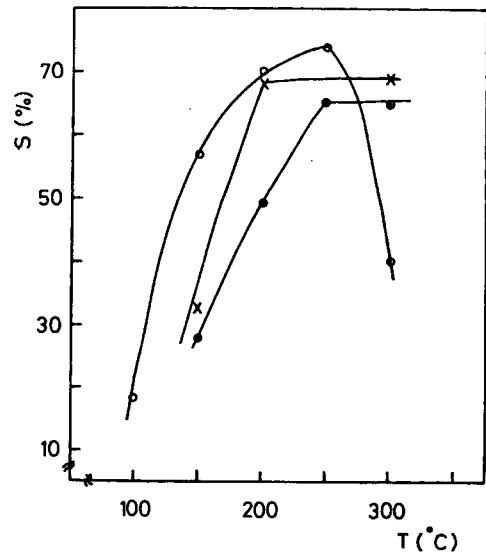


그림 4. Pd를 첨가한 후막의 동작온도에 따른 공기중 500ppm의 알코올 가스에 대한 감도비교(○: 1wt.%, ×: 5wt.%, ●: 0.5wt.%)

그림 5는 γ - Fe_2O_3 에 Pt를 0.5-5wt.% 첨가하여 400 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 열처리한 후막의, 동작 온도에 따른 공기 중 500ppm의 알코올 가스에 대한 감도를 비교한 것이다. Pt를 0.5wt.% 첨가한 후막이 61%정도의 감도를 나타내었으며, 이 소자 역시 최적 동작온도는 250 $^{\circ}$ C였다. 그러나 Pd를 1wt.% 첨가한 후막의 최대 감도 74%에 비해 61%정도의 감도를 나타내어 알코올 가스 감지에는 Pd가 더 좋은 촉매역할을 하는 것을 알 수 있었다.

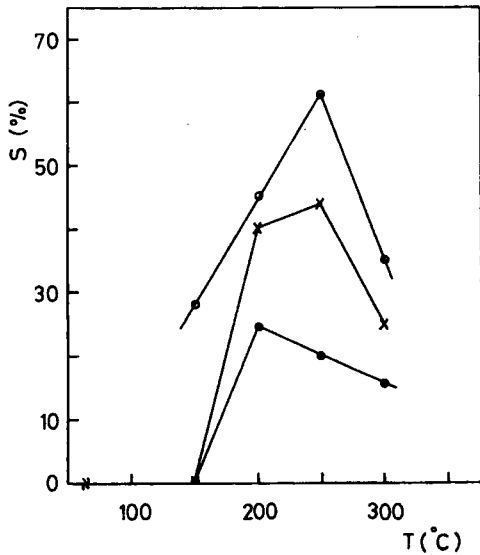


그림 5. Pt를 첨가한 후막의 동작온도에 따른 공기 중 500ppm의 알코올 가스에 대한 감도비교 (○: 0.5wt.%, ×: 5wt.%, ●: 1wt.%)

그림 6은 γ -Fe₂O₃에 ZrOCl₂·8H₂O를 0.5-5wt.% 첨가하여 400°C에서 2시간 동안 열처리한 후막의, 동작온도에 따른 공기 중 500ppm의 알코올 가스에 대한 감도를 비교한 것이다. ZrOCl₂·8H₂O를 0.5wt.% 첨가한 후막이 동작온도 250°C에서 44%정도의 최대 감도를 나타내었다. ZrOCl₂·8H₂O를 2wt.% 첨가한 후막은 300°C의 동작온도에서 약 62%정도의 최대 감도를 보여 ZrOCl₂·8H₂O도 알코올 가스 감지를 위해 좋은 첨가물임을 알 수 있었다.

400°C에서 2시간 동안 열처리한 경우, 순수한 γ -Fe₂O₃ 후막의 250°C에서의 소자 저항은 2MΩ 정도였다. Pd를 첨가한 경우 소자 저항은 증가 되었다. Pd를 1wt.% 첨가하여 400°C에서 2시간 동안 열처리한 γ -Fe₂O₃ 후막의 250°C에서의 소자 저항은 7MΩ이었다. 이 소자는 500ppm의 알코올 가스에 대해 1.8MΩ의 저항을 나타내어 74%의 감도를 보였다. 이 소자는 100ppm 이하의 저농도 알코올 가스에 대해서도 빠르고 높은 감도를 나타내어, 날 숨 속에 함유된 알코올 성분을 감지하는 데 이용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이 소자는 최적 동작온도인 250°C에서 LPG, CO, CH₄ 등의 가스에 비해 알코올 가스에 대한 감도가 상대적으로 높아 알코올에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있었다. 이 소자의 응답속도를 조사해 보았다.

알코올 가스 주입 후 10초만에 포화 치에 도달하였으

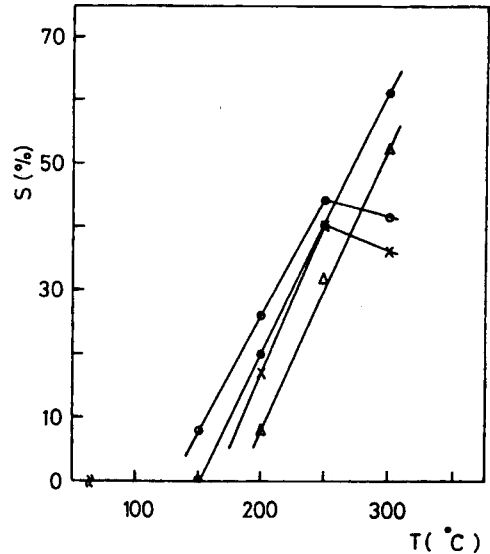


그림 6. ZrOCl₂·8H₂O를 첨가한 후막의 동작온도에 따른 공기 중 500ppm의 알코올 가스에 대한 감도비교 (○: 0.5wt.%, ×: 1wt.%, ●: 2wt.%, △: 5wt.%)
 며 가스 배기 후 원래의 값으로 회복되는 데 1분 정도가 소요되어, 음주측정기로 응용 할 수 있음을 알 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서는 γ -Fe₂O₃에 Pd, Pt, ZrOCl₂·8H₂O를 각각 0.5-5wt.% 첨가하여 후막형 알코올 가스 센서를 제조하고 그 특성을 조사해 보았다. 후막의 최적 열처리 온도는 400°C였으며 Pd를 1wt.%첨가한 후막이 알코올 가스에 대해 가장 높은 감도(74%)를 나타내었다. 이 소자의 최적 동작온도는 250°C였으며 알코올 가스에 대한 선택성이 우수했으며 저농도의 가스에 대해서도 빠른 응답속도를 나타내어 음주측정기로 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] " The Basic of Figaro Gas Sensor ", Figaro Gas Sensor Technical Reference, Figaro Engineering Inc., pp.295-315, 1992.
- [2] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, A. Taroni, " A novel PVD technique for the preparation of SnO₂ thin films as C₂H₅OH

- sensors ", Sensors and Actuators B, pp. 721-726, 1992. 7.
- [3] L. Promsong, M. Sriyudthsak," Thin tin-oxide film alcohol-gas sensor ", Sensors and Actuators B, pp. 504-506, 1995. 24-25.
- [4] C. V. G. Reddy, K. K. Seela, S. V. Manorama," Preparation of Υ - Fe_2O_3 by the hydrazine method : Application as an alcohol sensor ", Int. J. Inorg. Mater., pp. 301-307, 2000. 2.
- [5] C. V. G. Reddy, W. Cao, O. K. Tan, W. Zhu," Preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_{3(0.9)}\text{-SnO}_{2(0.1)}$ by hydrazine method: Application as an alcohol sensor ", Sensors and Actuators B, pp. 170-175, 2002. 81.
- [6] M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia, P. Nelli," Influence of chemical composition and structural factors of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol ", Sensors and Actuators B, pp. 498-503, 2003. 96.