

후막형 에탄올 가스 감지소자의 제조 및 특성

최동한[†]

Fabrication and ethanol gas sensing characteristics of the thick film ethanol gas sensors

Dong-han Choi[†]

Abstract

SnO_2 -based thick film ethanol gas sensors were fabricated on alumina substrates and their ethanol gas sensing characteristics were investigated. The film sintered at 400 °C for 2 hrs. showed the highest sensitivity to ethanol gas and the sensitivity of the film to 1000 ppm ethanol gas in air was 97 % at an operating temperature of 250 °C. The addition of Fe_2O_3 to SnO_2 enhanced the sensitivity by changing the type and number of surface acidic/basic sites.

Key Words : tin dioxide thick film, ethanol gas sensor

1. 서 론

일상생활과 산업현장에서 에탄올 가스를 감지하고 조절해야 할 필요성은 점점 더 증가하고 있다. 지금까지 에탄올 가스 센서는 여러 분야에서 사용되어져 왔었다. 비록 상업화된 가스 센서가 있고 이들이 주로 SnO_2 를 이용해 만들어지고는 있지만, 에탄올 가스에 대한 감도와 안정도 특성이 아직은 만족스럽지 못하여 이를 개선하려는 노력이 지금도 이루어지고 있다^[1].

지금까지 소개된 가스 감지 물질은 SnO_2 , ZnO , TiO_2 , In_2O_3 ^[2-3], WO_3 , LaFeO_3 등이 있으며 그 중에서도 SnO_2 는 가장 많이 연구되어진 감지물질이다^[4]. Malyshev 등은 La_2O_3 또는 Pd를 3 % 첨가하여 스크린 인쇄법으로 제조한 SnO_2 후막의 에탄올 가스 감지특성에 대해 보고한 바 있다^[5]. Comini 등은 SnO_2 에 Fe_2O_3 를 첨가한 박막을 형성하여 에탄올 가스에 대한 감도를 조사한 바 있다^[6]. 박상현 등은 Pd와 Pt가 첨가된 SnO_2 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 제조하고 알콜에 대한 감도를 조사한 바 있다^[7].

본 연구에서는 SnO_2 에 Fe_2O_3 를 0-7 wt.% 첨가한 후

막을 제조하고 에탄올 가스에 대한 감지특성을 조사하였다. 또한 가스 감지 기구에 대해 논의하였다.

2. 실험

그림 1은 SnO_2 에 Fe_2O_3 을 5 wt.%, Pd를 1 wt.% 첨가하여 400 °C에서 1시간동안 하소한 분말을 X선 회절분석을 한 결과이다.

그림 2는 소자의 제조과정을 나타낸 것이다. SnO_2 분말(일본, Junsei chemical)과 Fe_2O_3 분말(일본, Shinyo pure chemicals)을 청량하여 마노 유발로 혼합한 다음 400 °C에서 1시간동안 하소하였다. 이를 다시 혼합 및 분쇄한 후 탈 이온 수(deionized water)로 페이스트(paste)를 만들었다. 백금 전극이 형성되어있는 알루미나 기판 위에 후막을 형성하였다. 이를 공기 중 100 °C에서 24시간동안 건조시킨 뒤에 소결하였다. 백금 전극은 기판 온도를 450 °C로 하여 마그네트론 스퍼터링 법으로 형성하였다. 형성된 백금 박막의 두께는 6000 Å 이었다.

그림 3은 제조된 소자의 외형을 나타낸 것이다. 두께 0.5 mm, 가로 7 mm, 세로 10 mm인 알루미나 기판 위에 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 형성된 interdigitated 형태의 백금 전극이 6000 Å 두께로 형성되어 있고 그 위에 가로 4 mm, 세로 4 mm, 두께 50 μm 인 후막이

청주대학교 전자정보공학부(School of Electronics and Information Engineering, Cheongju University)

[†]Corresponding author: dhchoi@cju.ac.kr
(Received : July 11, 2007, Accepted : October 4, 2007)

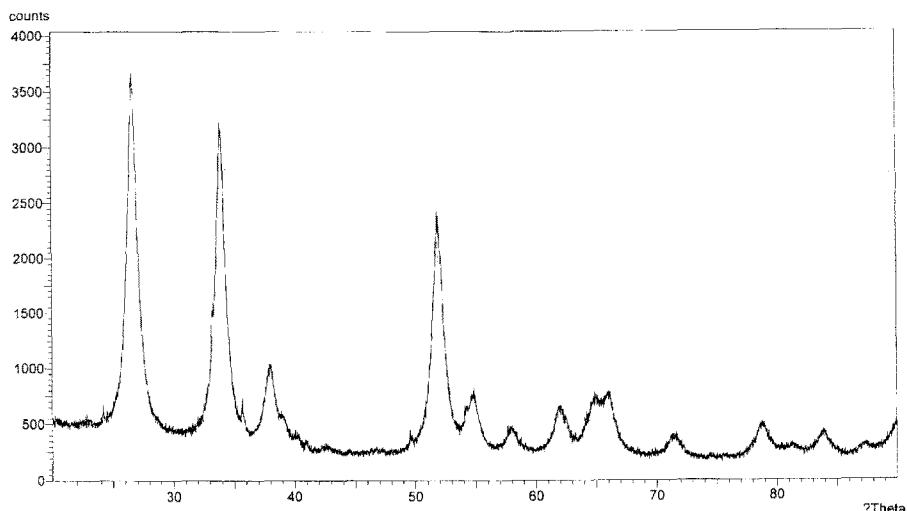


그림 1. SnO₂ 94 wt. % Fe₂O₃를 5 wt. %, Pd를 1 wt. % 첨가하여 400 °C에서 1시간동안 하소한 분말의 X선 회절 패턴
Fig. 1. XRD pattern of the SnO₂(94 wt. %)/Fe₂O₃(5 wt. %)/Pd(1 wt. %) powder calcined at 400 °C for 1 hr.

형성 되어 있다.

그림 4는 제조된 후막의 표면을 주사형 전자현미경으로 관찰한 것이다.

그림 5는 소자의 특성 측정 장치도를 나타낸 것이다. 스테인리스 측정 용기 내에 히터를 장착하고 히터 표

면에 열전대를 매설하여 히터의 온도를 측정하였다. 소자에 직류 정전압을 인가하고 소자와 직렬로 연결된

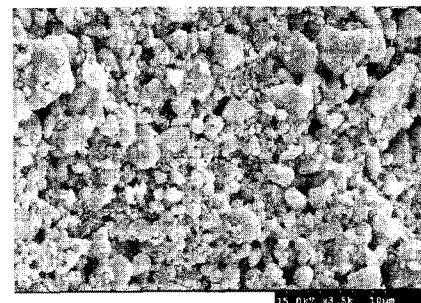


그림 4. 후막의 FE-SEM사진
Fig. 4. FE-SEM micrograph of the thick film.

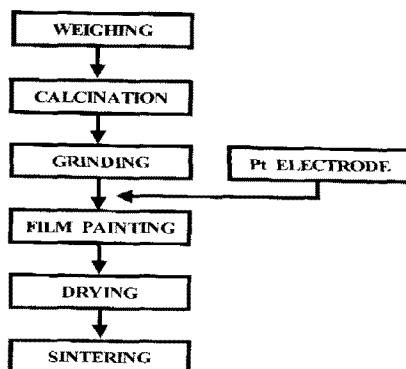


그림 2. 소자의 제조과정

Fig. 2. Flow chart of the device fabrication process.

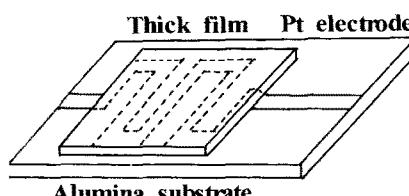


그림 3. 센서의 구조

Fig. 3. Structure of the sensor.

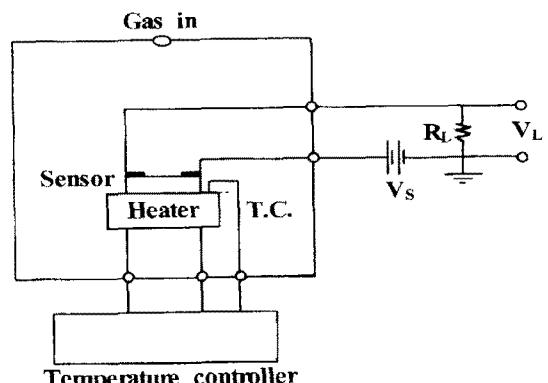


그림 5. 소자의 특성 측정 장치도

Fig. 5. Experimental set up.

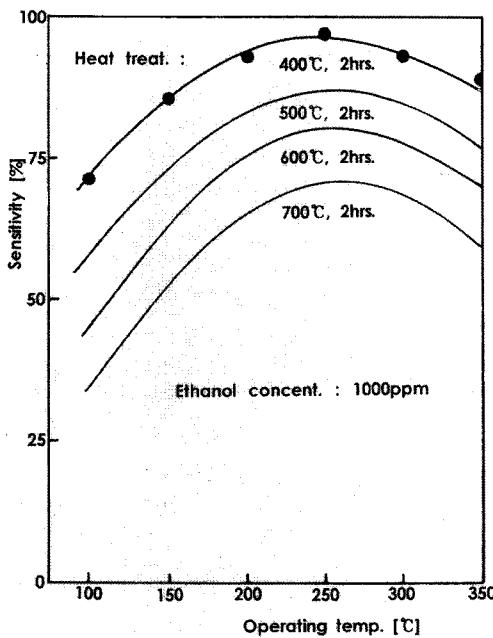


그림 6. 후막의 소결온도에 따른 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 감도 대 동작온도특성

Fig. 6. The sensitivity of the thick film to 1000 ppm ethanol gas in air vs an operating temperature as a function of sintered temperature.

부하저항 양단의 전압강하를 전압계로 측정한 뒤 소자의 저항 값을 구하였다. 용기 상단에는 소형 팬을 설치하여 주입된 가스가 고루 잘 섞이도록 하였고 가스 주입구를 통해 소형 주사기를 이용해 가스를 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 SnO_2 후막소자의 에탄올 가스에 대한 감도 특성을 조사해보았다. 400 °C부터 700 °C까지의 온도에서 열처리한 후막을 에탄올 가스의 농도를 달리하며 100 °C부터 350 °C까지 동작온도를 변화시키면서 가스에 대한 감도를 측정하였다.

그림 6은 소자의 열처리 온도에 따른 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 가스에 대한 감도는 공기 중에서의 소자 저항 값을 기준으로 에탄올 가스를 주입한 후의 소자 저항 변화를 백분율로 나타낸 것이다. 즉,

$$S = (R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}) / R_{\text{air}} [\%]$$

이다. 여기서 R_{air} 는 공기 중에서의 저항을, R_{gas} 는 가스 존재 시의 저항 값을 각각 나타낸다. 그림으로부터 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 소자

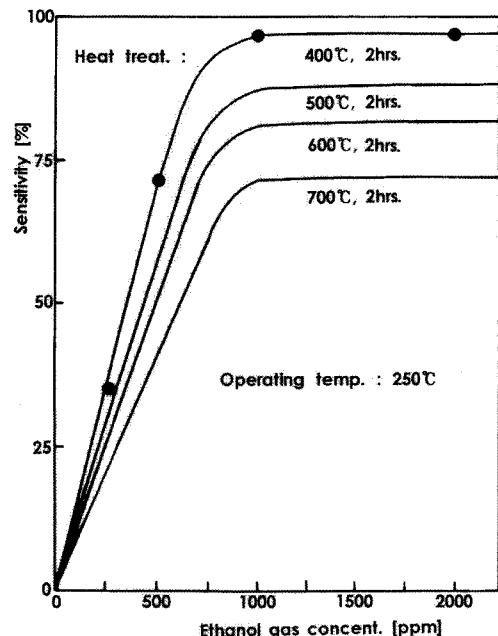


그림 7. 동작온도 250 °C에서 후막의 소결온도에 따른 감도 대 에탄올 가스 농도

Fig. 7. The sensitivity of the thick film vs ethanol gas concentration as a function of sintered temperature at an operating temperature of 250 °C.

의 최적 동작온도는 250 °C임을 알 수 있다. 열처리온도가 증가함에 따라 에탄올 가스에 대한 감도는 감소되었는데, 이는 열처리온도가 높을수록 입자가 응집되어 소자의 비표면적이 감소되기 때문이다. SnO_2 와 에탄올 가스의 반응 결과물을 질량분석기가 부착된 가스 크로마토그래프로 분석한 결과, 150 °C 이상의 온도에서 반응이 시작되며 300 °C에서는 90 %가 아세트알데히드, 이산화탄소, 에틸아세테이트, 아세트산, 에틸렌, 메탄, 일산화탄소 등으로 변환됨을 알 수 있다^[8].

그림 7은 소자의 열처리온도에 따른 에탄올 가스의 농도 대 감도특성을 나타낸 것이다. 이때 소자의 동작온도는 250 °C로 고정하였다. 가스의 농도가 낮을 때에는 에탄올 가스의 농도에 따라 감도도 선형적으로 증가되지만 1000 ppm 이상의 농도에서는 감도가 포화되는 경향을 나타내었다. 250 ppm 이하의 농도에서도 감도를 나타내어 음주측정용 에탄올 가스 센서(breath analyzer)로써 사용될 수 있음을 알 수 있다. 음주측정용으로 사용되는 에탄올 가스 센서는 200 ppm 이상의 에탄올 가스를 검출할 수 있어야 한다. 내 쉬는 숨 속에 200 ppm의 에탄올 가스가 들어있으면 혈액 1리터 내에는 알코올이 0.6 g이 들어있는 것이다^[9].

그림 8은 400 °C에서 2시간동안 열처리한 SnO_2 후막

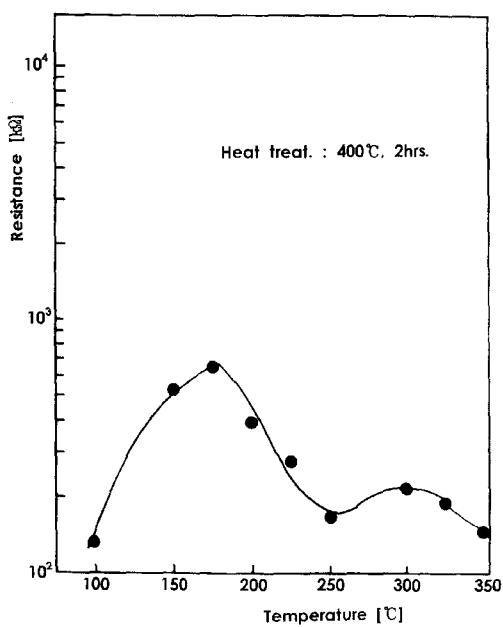


그림 8. 400 °C에서 2시간동안 소결된 후막의 R-T특성
Fig. 8. The R-T characteristics of the thick film sintered at 400 °C for 2 hrs.

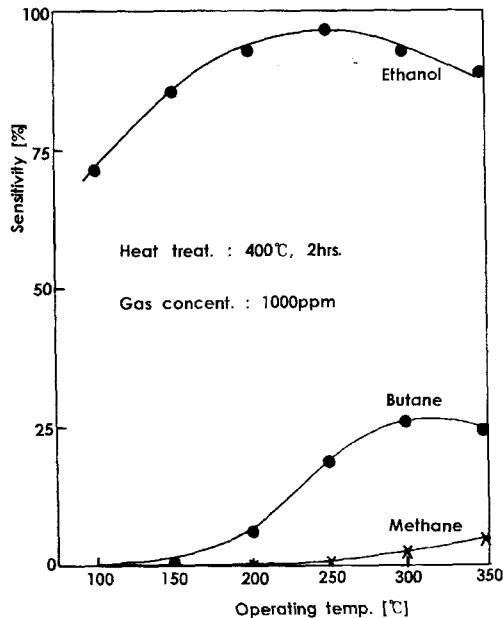


그림 9. 센서의 선택성
Fig. 9. The selectivity characteristics of the sensor.

의 온도 대 저항특성을 나타낸 것이다. 175 °C이상의 온도에서는 온도의 증가에 따라 저항이 감소하는 부성 저항특성을 나타내었다. 소자의 동작온도범위인 175-

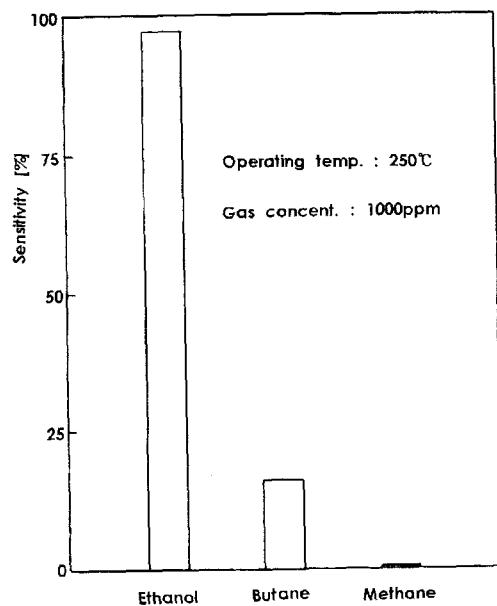


그림 10. 동작온도 250 °C에서 후막의 에탄올, 부탄, 메탄 가스에 대한 감도
Fig. 10. The sensitivity of the thick film to ethanol, butane and methane gases at an operating temperature of 250 °C.

350 °C사이의 온도에서는 수백 kΩ정도의 저항 값을 나타내었다.

그림 9는 400 °C에서 2시간동안 열처리한 후막의 에탄올 가스에 대한 선택성을 조사한 것이다. 이때 각 가스의 농도는 1000 ppm으로 고정하였다. 전반적으로 에탄올 가스에 대한 감도가 부탄가스나 메탄가스에 대한 감도에 비해 월등하게 높았다. 특히 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 250 °C의 동작온도에서는 부탄가스와 메탄가스에 대해 상대적으로 감도가 매우 낮아 에탄올 가스에 대한 선택성이 우수함을 알 수 있다.

그림 10은 동작온도 250 °C에서의 에탄올, 부탄 그리고 메탄가스에 대한 감도를 비교해서 나타낸 것이다. 이때 각 가스의 농도는 1000 ppm으로 고정하였다. 소자의 동작온도가 250 °C일 때 에탄올가스에는 97%의 감도를 보이지만 부탄가스에는 16% 그리고 메탄가스에는 감도를 보이지 않아 에탄올가스에 대한 선택성이 매우 우수함을 알 수 있다.

그림 11은 400 °C에서 2시간동안 열처리한 SnO₂후막의 에탄올 가스에 대한 응답속도를 조사한 것이다. 이때 소자의 동작온도는 175 °C였으며 가스의 농도는 1000 ppm이었다. 가스 주입 후 30초 만에 감도는 포화되었고 가스 배기 후 원래의 저항 값으로 되돌아오는

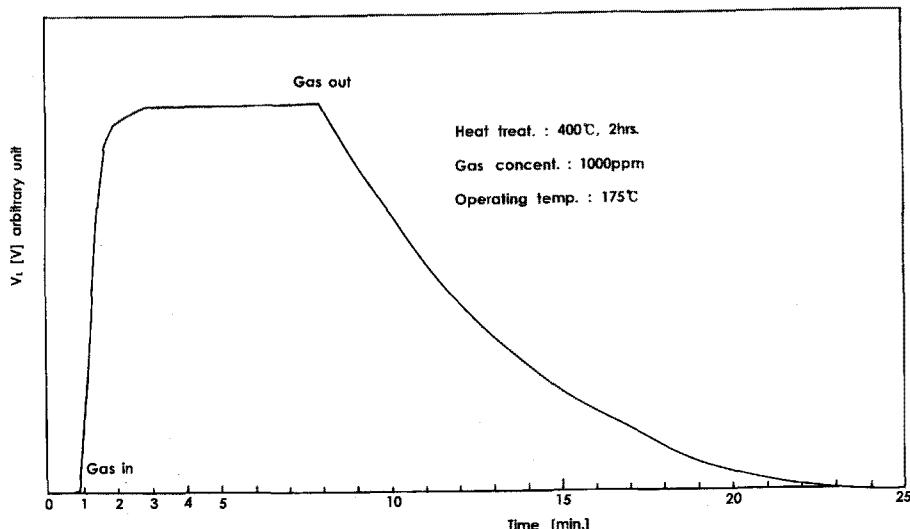


그림 11. 동작온도 175 °C에서 400 °C에서 2시간동안 소결된 후막의 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 응답시간
Fig. 11. The response time of the thick film sintered at 400 °C for 2 hrs. to 1000 ppm ethanol gas in air at an operating temperature of 175 °C.

데는 9분 18초가 소요되었다. 소자의 동작온도가 높을 수록 가스에 대한 응답속도는 빨라졌다. 그러나 상승시

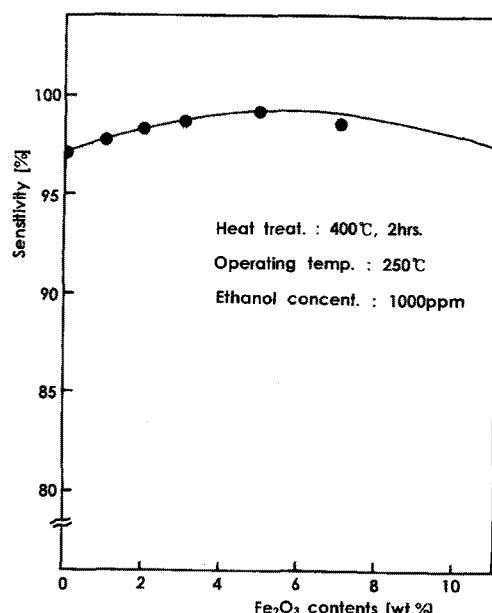


그림 12. 후막의 최적 소결온도와 최적 동작온도에서 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 공기 중 1000 ppm의 에탄올 가스에 대한 감도
Fig. 12. The sensitivity of the thick film sintered at 400 °C for 2 hrs. to 1000 ppm ethanol gas in air at an operating temperature of 250 °C as a function of amounts of Fe₂O₃ addition.

간에 비해 하강시간이 무척 느려 이에 대한 개선이 이루어져야 할 것이다. 또한 소자의 동작온도가 달라지면 에탄올의 변환과정에서 생기는 중간 생성물의 종류와 양도 달라지고, 그 결과 가스 감지특성에 영향을 미치게 되므로 이에 대해 추후 규명되어져야 할 것이다.

그림 12는 SnO₂에 Fe₂O₃를 0~7 wt.% 첨가한 후막 소자의 공기 중 1000 ppm의 알코올 가스에 대한 감도를 비교한 것이다. 이때 소자의 동작온도는 250 °C이었으며 열처리온도는 400 °C이었다. 0~5 wt.%까지는 Fe₂O₃의 첨가량이 많을수록 에탄올에 대한 감도는 증가되었다. 이는 Fe₂O₃의 첨가로 인해 소자의 열처리과정에서의 SnO₂의 입자성장이 억제되어 후막의 비표면적이 증가되었기 때문인 것으로 생각 된다^[8]. 또한

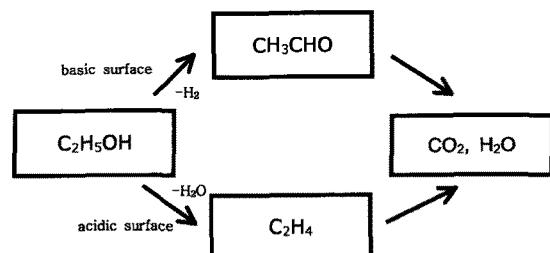


그림 13. 고온의 금속 산화물 반도체 표면에서의 에탄올의 산화과정
Fig. 13. The oxidation process of ethanol on the surface of metal oxide semiconductor at an elevated temperature.

Fe_2O_3 의 첨가로 SnO_2 의 산화 량이 증가되고 후막 표면의 산화성 자리는 늘어나지만 염기성 자리는 감소되기 때문인 것으로 설명할 수가 있다. 소자의 동작온도에서 SnO_2 표면에서의 에탄올의 산화과정은 두 가지 경로를 거쳐서 일어난다.

그림 13은 소자의 동작온도에서 금속 산화물 반도체의 표면에서 일어나는 에탄올의 산화과정을 도시한 것이다. 에탄올은 금속 산화물 반도체의 표면에서 두 가지 경로를 통해 산화된다. 먼저 염기성 자리 위에서 에탄올이 탈수소반응을 일으켜 아세트알데히드로 바뀐 다음, 추후 산화되어 CO_2 로 변환된다. 그러나 산화성 자리 위에서는 탈수반응이 일어나 에틸렌으로 변한 뒤, 추가 산화를 거쳐 CO_2 로 변환된다. 이들 반응의 중간 생성물로는 아세트알데히드와 에틸렌 이외에도, 아세테이트, 에틸에테르, 아세트산, 아세톤 등이 관찰된 바 있다^[8,9]. 그러므로 SnO_2 에 Fe_2O_3 를 1-7 wt.% 첨가한 후막 소자는 비표면적의 증가효과와 더불어 후막 표면의 산화성 자리는 줄고 염기성자는 늘어나 에탄올이 에틸아세테이트와 아세트산으로 변환되는 것은 줄어들고 아세트알데히드를 거쳐 CO_2 로 완전 산화되는 비율은 늘려준다. 가스에 대한 감도는 에탄올이 탈수소반응을 일으켜 아세트알데히드가 생성되는 비율이 높을수록 크다. 그러므로 이런 과정을 통해 SnO_2 에 Fe_2O_3 를 1-7 wt.% 첨가한 후막 소자의 공기 중 1000 ppm의 알코올 가스에 대한 감도가 증진되었다고 설명할 수가 있다.

4. 결 론

후막형 에탄올 가스 센서를 제조하고 에탄올 가스에 대한 감지특성을 조사해 보았다. 그 결과 SnO_2 후막은 에탄올 가스에 대해 매우 높은 감도를 나타내어 음주 측정용 알코올 가스 센서로 적용 가능함을 알 수 있었다. 소자의 최적 열처리온도는 400 °C이었으며 에탄올 가스에 대해 가장 높은 감도를 나타내는 동작온도는 250 °C이었다. 최적 동작온도인 250 °C에서 에탄올 가스에 대한 선택성은 매우 우수했다. 또한 SnO_2 에

Fe_2O_3 를 1-7 wt.% 첨가함으로써 에탄올 가스에 대한 감도가 증진됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Y. F. Dong, W. L. Wang, and K. J. Liao, "Ethanol-sensing characteristics of pure and Pt-activated CdIn_2O_4 films prepared by r.f. reactive sputtering", *Sensors and Actuators B*, vol. 67, pp. 254-257, 2000.
- [2] 최무희, 마대영, "진공증착법으로 제조한 In_2O_3 나노 벨트막의 NO가스감지특성", *센서학회지*, 제15권, 제6호, pp. 406-410, 2006.
- [3] 최동한, "고감도 에탄올 가스 센서", *센서학회지*, 제16권, 제5호, pp. 355-360, 2007.
- [4] V. Guidi, M. A. Butturi, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, C. Malagu, G. Martinelli, D. Vincenzi, M. Sacerdoti, and M. Zen, "Gas sensing through thick film technology", *Sensors and Actuators B*, vol. 84, pp. 72-77, 2002.
- [5] V. V. Malyshev and A. V. Pislyakov, "Dynamic properties and sensitivity of semiconductor metal-oxide thick-film sensors to various gases in air gaseous medium", *Sensors and Actuators B*, vol. 96, pp. 413-434, 2003.
- [6] E. Comini, A. Vomiero, G. Faglia, G. D. Mea, and G. Sberveglieri, "Influence of iron addition on ethanol and CO sensing properties of tin oxide prepared with the RGTO technique", *Sensors and Actuators B*, vol. 115, pp. 561-566, 2006.
- [7] 박상현, 강주현, 유흥수, "R. F. Magnetron Sputtering 법을 이용한 SnO_2 박막 센서의 제조 및 알콜 감도 특성", *센서학회지*, 제14권, 제2호, pp. 63-68, 2005.
- [8] M. Rumyantseva, V. Kovalenko, A. Gaskov, E. Makshina, V. Yuschenko, I. Ivanova, A. Ponzoni, G. Faglia, and E. Comini, "Nanocomposites $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$: Sensor and catalytic properties", *Sensors and Actuators B*, vol. 118, pp. 208-214, 2006.
- [9] T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, "Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides", *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 155, pp. 193-200, 2000.

최동한(崔東漢)

- 센서학회지 제16권 제5호 p. 360 참조
- 현재 청주대학교 전자정보공학부 교수
- 주관심분야 : 가스센서, 반도체공정

