

상온에서 측정 가능한 음주 측정용 알코올 가스 센서

전병현\*, 이주혁\*, 김성진\*, 이철진\*\*, 최복길\*\*\*  
 경남대학교 전기전자공학부\*, 군산대학교 전기공학과\*\*, 공주대학교 전기공학과\*\*\*

Development of alcohol gas sensors measurable at room temperature

Byung-Hyun Jeon\*, Ju-Hyuk Lee\*, Seong-Jeon Kim\*, Cheol-Jin Lee\*\*, Bok-Gil Choi\*\*\*  
 School of Electrical and Electronic Eng., Kyungnam university\*  
 Dpt.of Electrical Eng, Kunsan National University\*\*  
 Dpt.of Electrical Eng, KongJu National University\*\*\*

**Abstract** - Capacitance-type alcohol gas sensors using porous silicon (PS) layer as sensitive film were fabricated to measure low alcohol gas concentration. Though sensors using porous silicon layer have show high sensitivity by large internal surface area, there is still much room for improvement to measure low breath alcohol concentration especially at room temperature. In this work, to discuss the response properties against exposure to organic vapor for breath alcohol measurements on the basis of experimental results, we measured the variation of the capacitance for the range of 0 to 0.5% alcohol concentration, and observed the improvement of sensitivity by illumination of UV light. In addition, the effect of CO2 and N2 gases involved commonly in exhaling breath was estimated, and the same procedure against methanol vapor was executed to compare qualitatively with the capacitance characteristics by alcohol vapor.

1. 서 론

인체의 70%는 물이 차지하고 있으며, 술을 마시게 되면 알코올은 혈관을 통해 몸 전체에 빠르게 퍼져 흡수된다. 음주운전의 단속 기준은 혈중 알코올 농도로 규정하고 있으며 호흡 알코올 농도를 측정하는 것이 관례이다. 혈중 알코올 농도가 0.05% 이상이면 벌금형이 주어지며 나라별로 법 적용에 약간의 차이가 있다. 그러므로 음주 측정용 알코올 센서는 0.01%의 알코올 농도를 측정할 수 있어야 하고, 현재 여러 종류의 알코올 센서가 있다. 백금 전극을 이용한 연료 전지형 알코올 센서는 신뢰성이 높아 공식적으로 사용하고 있지만 출력이 작기 때문에 고가의 검출회로가 필요하고, 전력 소모가 크다.<sup>[1]</sup> 산화주석(SnO<sub>2</sub>)과 같은 전도도 방식의 금속 산화물 반도체 센서는 저가격화, 초소형화, IC 기술의 이용에 적합하지만<sup>[2]</sup>, 정확성의 부족과 감도 개선을 위해 200 - 400℃로 가열해야 하며, 이러 인해 큰 전력이 소모되는 단점이 있다. 따라서 상온에서 측정 가능할 뿐만 아니라 정확성과 저전력의 사용이 편리한 센서가 요구되어진다. 다공질 실리콘층은 큰 내부 표면 영역(~200m<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>)과 가스에 대해 높은 화학 반응을 나타내며, 가스 센서 기술 분야에서 다공질 실리콘은 관심을 받아왔다. 다공질 실리콘을 이용한 센서에 관한 연구는 습도 센서를 시작으로<sup>[3-4]</sup> 후에 알코올 센서가 소개되었다<sup>[5]</sup>. 한편 기존의 저항형 알코올 센서는 상온에서 측정 가능하지만 3000ppm 이상의 호흡 알코올 검출에 대해 사

용이 제한되었다.

본 연구에서는 상온에서 측정 할 수 있는 다공질 실리콘층을 이용한 정전용량형 알코올 센서를 개발하였고, 호흡 알코올 측정을 위해 저 알코올 농도에 대해 측정하였다.

2. 센서 제작 및 측정

다공질 실리콘 센서는 다공질 실리콘층을 형성하기 위한 양극산화를 제외하고는 전형적인 실리콘 공정에 따라 제작하였다. 박막공정으로 미세 구조를 가진 다공질 실리콘층을 형성하기 위해 비저항이 0.02Ωcm인 고농도의 p+-type(100)웨이퍼를 사용하였다.<sup>[6-7]</sup> 먼저 기판으로부터의 오토 도핑의 영향을 고려하여 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>정도로 n-epi층을 도핑 하였으며, 성장된 epi층의 두께는 SRP (Spread Resistance Profile)을 통해서 약 4μm정도 인 것을 확인할 수 있다. 다공질 실리콘층을 형성하기 위해 단위 면적당 10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>정도로 붕소를 이온주입하여 p+층을 형성하였다. 양극 산화는 테프론으로 만들어진 양극 반응셀에서 25% HF용액 속에 13mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 120초 동안 양극 반응에 의해 다공질 실리콘층을 형성하였다. 선택적 양극 산화를 위해 n-epi영역은 포토 레지스트막으로 보호하였다. 양극산화 후 CVD로 질화막을 증착하고, 습식 열산화법으로 다공질 실리콘 영역을 산화막으로 성장시키고, 에칭하여 하부 전극을 형성하였다. 콘택홀을 형성하고 알코올 가스가 쉽게 침투할 수 있도록 30nm두께의 Cr/Au막으로 전극을 형성하였다. 필요한 부분을 lift-off 공정으로 제거한 후 알루미늄으로 전극을 만들고, 외이어 분당하여 소자를 완성하였다. Fig.1은 제작된 소자의 표면구조이다. LCR meter를 이용하여 Fig.2에서와 같이 대기압, 상온에서 정전용량을 측정하였다. 호흡에 의해 배출되는 기체의 조건에 가깝게 하기 위해 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스가 알코올 수용액을 통하여 센서에 인가되고, 수용액의 온도는 35℃로 일정하게 유지하였다. 0~0.5%의 알코올 수용액 농도 범위에 대해 120Hz와 10kHz에서 센서의 정전용량 특성을 30초동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

측정은 상온에서 하였으며, 알코올이 포함되지 않은 호흡기체의 전형적인 구성인 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스에 대해 정전용량의 변화를 측정하였다. 호흡에 의해 배출되는 기체의 조건에 가깝게 하기 위해 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스가 순수한 수용액을 통하여 센서에 인가되고 온도는 35℃로 유지하였다. Fig.3의 측정장비에서 N<sub>2</sub>와 혼합되어 제어된 CO<sub>2</sub>가스의 0~100 체적 퍼센트 농도에 대해 정전용량을 측정하였고, 이 조건하에서 샘플 표면의 상대 습도는 일반적인 인체 호흡으로 관찰되며, 정의된 호흡 양의 효

파는 센서의 정전용량으로 표현된다. Fig. 3는 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스 농도에 대한 정전용량의 변화이며, CO<sub>2</sub>가스 농도에 관계없이 일정하다. 이는 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스의 정전계 유전상수가 공기와 비슷한 1에 가깝기 때문이다. 다공질 실리콘층은 실리콘, 물, 알코올이 혼재된 감지막의 총유전상수 변화에 크게 의존하며, 특별히 1kHz 이하의 낮은 주파수에서 비유전율( $\epsilon'$ )은 액체나 가스상태에서 주로 나타나는 영구 쌍극자 모멘트를 가지는 유극성 분자인 배향분극에 영향을 받는다. 배향분극에 의한 비유전율은 유전 분극의 완화에 영향을 받는다. 즉 인가된 저주파 교류신호의 주기와 관련한 유극성 분자의 응답속도에 따라 변화하게 되며, 다음과 같이 Debye 분산식으로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_{\infty})}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{A}{kT} \quad (2)$$

여기에서  $\epsilon_r$  정전계에 있어서의 정적 유전율,  $\epsilon_{\infty}$ 은 고주파에 대한 광학 유전율,  $\tau$ 는 영구 쌍극자의 완화시간, A는 유극성 분자의 점도와 관련한 상수이다. 그러므로 비유전율은 주파수의 증가와 온도의 감소에 따라 감소한다. Fig. 4는 알코올 수용액의 온도를 인체에 해당하는 35°C로 유지하였을 때 정전용량의 특성이다. 증기압은 온도에 크게 의존하며, 수용액으로부터 증발된 알코올 농도에 따라 정전용량은 변화한다. 일반적으로 알코올 증기압이 증가할수록 정전용량은 증가하며, 알코올은 휘발성이 강하고 유전상수는 25이다. 수용액의 온도에 따른 증기압의 관계를 Clausius-Clapeyron식에 의해 이론적으로 구할 수 있다.

$$\log_{10} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{2.30R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right] \quad (3)$$

여기서 R은 기체상수, T는 절대온도, P는 증기압,  $\Delta H_v$ 는 물 증발열을 나타낸다. 비등점에서 알코올과 물의 물 증발열은 각각 9.26kcal/mol과 9.72kcal/mol이고, 알코올의 증기압은 물의 증기압보다 매우 높다. 그러므로 수용액으로부터의 알코올 가스에 의해 정전용량의 변화가 결정된다. 120Hz에서 측정된 정전용량 곡선의 기울기는 0.1% 알코올 농도 증분에 대해 2.5%의 증가를 나타냈으며, 10kHz에서는 유전 분산에 의해 미약하게 나타났다. 254nm의 자외선을 센서 표면에 조사했을 때 정전용량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 자외선을 조사하기 전에는 0.1% 알코올 농도 증분에 대해 2.5%의 정전용량 증가를 보였으나 자외선을 조사한 후 4%의 정전용량 증가를 나타내었다. 이와 같이 자외선에 의한 정전용량의 큰 증가는 자외선이 유극성 분자를 활성화시켜 더욱 유동적으로 만들게 함으로서 분극의 완화 시간을 감소시키는 것으로 추정된다. 하지만, 인가 주파수가 10kHz에서는 자외선을 조사하기 전에는 0.6%, 자외선을 조사하였을 때 1.2%의 정전용량 곡선의 증가율로 자외선 조사에 관계없이 미약하게 나타났다. 또한 알코올 가스의 정전용량 특성과 비교하기 위해 같은 방법으로 메탄올 가스의 농도 변화에 따른 정전용량 변화를 측정하였다. 메탄올은 유전상수가 33, 비등점이 65°C이며, 비등점에서의 물증발열은 8.433kcal/mol로 알코올과 비교할 때 낮은 기화열을 가진다. 하지만 Fig. 6에 나타난 것과 같이 높은 유전상수와 높은 증기압에도 불구하고 낮은 정전용량 값이 측정되었다. 120kHz에서의 정전용량 곡선의 기울기는 자외선을 조사기전에는 1.6%이

였으며, 자외선을 조사하였을 때에도 미약한 증가를 나타내었다. 그러므로 가스의 유전상수와 체적 점유율 외에 정전용량 응답에 영향을 미치는 다른 요인이 있으며, 메탄올 가스의 낮은 정전용량 특성은 물리적 흡착의 상이성에 기인한다. 박막에서 유전상수는 흡착된 가스의 양에 의해 변화되고, 알코올은 웨이퍼 내부로의 침투성이 매우 강하다. 따라서 실리콘 웨이퍼가 수용액에서 취급될 때 화학반응에 도움을 주는 물질로 자주 사용된다.

#### 4. 결론

음주 측정용 알코올 센서는 저 알코올 농도에 대해 검지할 수 있어야 한다. 본 연구에서는 다공질 실리콘층을 이용한 정전용량형 알코올 센서를 제작하였고, 상온에서 0~0.5%의 알코올 농도에 대해 정전용량의 응답 특성을 연구하였다. 결과적으로 120Hz에서 0.1% 알코올 농도 증분에 대해 2.5%의 정전용량이 증가하였고, 자외선을 조사하였을 때 4%의 정전용량 증가로 감도를 개선하였다. 또한 일반적으로 인체에서 배출되는 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>가스의 영향을 고찰하였으며, 정전용량 응답에 영향을 주지 않았다. 메탄올 가스와 비교할 때 다공질 실리콘층은 알코올 가스에 대해 매우 큰 물리적 흡착을 가지고 있음으로서 알코올 가스에 대해 감지막으로서 우수함이 증명되었다.

최종적으로 정전용량형 알코올 센서는 인가된 주파수에서 유전분극의 완화에 영향을 주는 것에 의해 감도와 선택성 증가의 가능성이 있음을 고찰하였다.

#### [참고 문헌]

- [1] P. Millet, et. al., "A solide polymer electrolyte-based ethanol gassensors", J. of Appl. Electrochem., 26, p.933-937 (1996)
- [2] L. Promsong and M. Sriyudthsak, "Thin tin-oxide film alcohol-gas sensors", Sensors and Actuators B, 24-25, p.504 (1995)
- [3] R.C. Anderson, et. al., "Investigations of porous silicon for vapour sensing", Sensors & Actuators A, 21-23, p.835 (1990)
- [4] A. Richter, "Design considerations and performance of adsorptive humidity sensors with capacitive readout", The 7th international conf. on solid-state sensors and actuators, p.310-313 (1993)
- [5] K. Watanabe, et. al., "Organic vapor sensitivity in a porous silicon device", The 8th international conf. on solid-state sensors and actuators, p.890, Sweden (1995)
- [6] R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms", J. Appl. Phys., Vol. 71, p. R1 (1992)
- [7] W. Lang, et. al., "Porous silicon a novel material for microsystems", Sensors and Actuators A, 51, p.31 (1995)

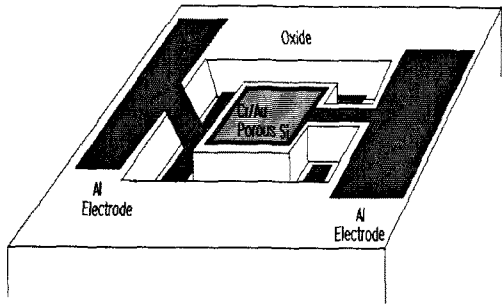


Fig.1 the Top View

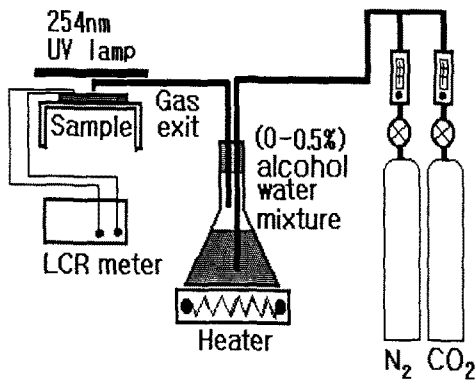


Fig.2 A Set of Equipment to Measure the Capacitance of Sensors

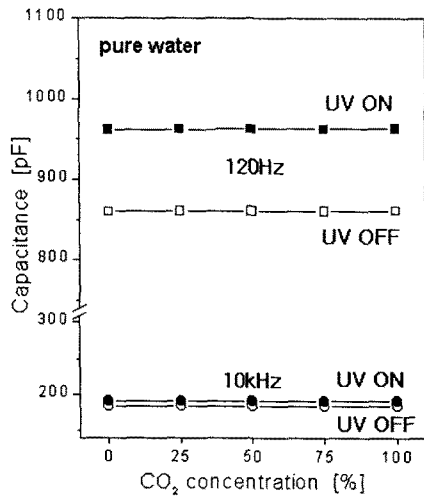


Fig.3 Dependence of the Capacitance Regarding CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Volume Percent Concentration via Pure Water

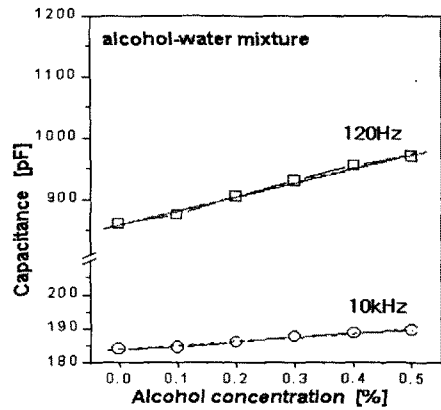


Fig.4. Dependence of the Capacitance Regarding Alcohol Volume Percent Concentration in Alcohol-Water Mixture

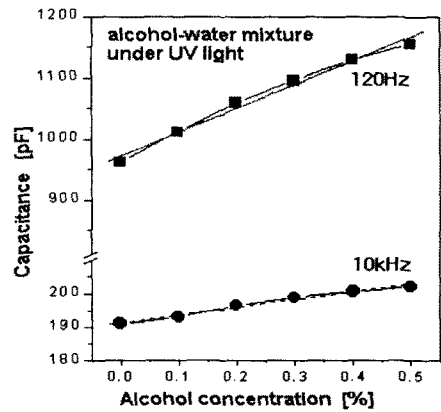


Fig.5. Dependence of the Capacitance Regarding Alcohol Volume Percent Concentration Under 254nm UV Light

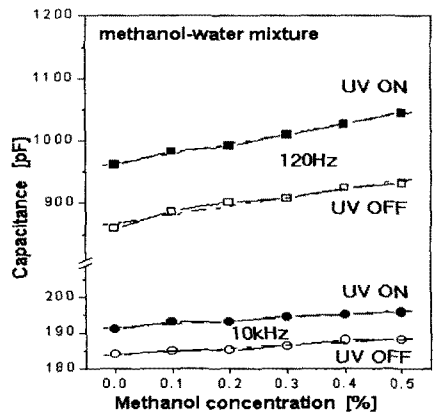


Fig.6. Dependence of the Capacitance Regarding Methanol Volume Percent Concentration in Methanol-Water Mixture