

논문 2002-11-2-02

Fe₂O₃후막을 이용한 alcohol sensor 제작 및 감응특성

이윤수*, 송갑득*, 이상문*, 심창현*, 최낙진*, 주병수*, 이덕동*, 허증수**

Fabrication and characteristics of alcohol sensor using Fe₂O₃

Y. S. Lee*, K. D. Song*, S. M. Lee*, C. H. Shim*, N. J. Choi*,

B. S. Joo*, D. D. Lee*, J. S. Huh**

요 약

저비용과 휴대성을 고려한 알코올 경보기의 제작을 위해 동작온도가 낮고 감도가 높은 반도체 가스 센서를 제작하였다. Fe₂O₃에 금속 산화물인 MoO₃, V₂O₅, TiO₂, 그리고 CdO 등을 첨가하여 스크린 프린팅법을 이용하여 센서를 제작하였다. 센서의 전기적 안정성을 위하여 질소 분위기에서 700 °C, 2시간 동안 열처리를 하였다. 알코올, 탄화수소계 가스 및 담배연기 등을 사용하여 센서의 가스 감도를 조사하였다. V₂O₅를 첨가한 센서가 알코올 가스 1,000 ppm에 대해서 약 80 ~ 90 %의 감도를 보이며, 타 가스에 대한 선택성도 가짐을 알 수 있었다. 제작된 센서와 PIC-chip을 사용하여 휴대 가능한 경보기를 제작할 수 있었다.

Abstract

In order to get low cost and portability, semiconductor gas sensor need to have low operating temperature and high sensitivity. Fe₂O₃ based sensors which were doped with metal oxide catalysts(MoO₃, V₂O₅, TiO₂, and CdO) were fabricated by screen printing method. To improve electrical stability of sensors, the Fe₂O₃ sensors were annealed in N₂ at 700 °C for 2 hours. The V₂O₅ doped Fe₂O₃ sensor showed about 80 ~ 90 % sensitivity at alcohol 1,000 ppm and have good selectivity to hydrocarbon gas and tobacco odors. The fabricated sensor and PIC-chip were employed for portable alarm system.

1. 서 론

최근 사회가 발전함에 따라 차량 대수의 증가에 따른 음주운전 문제가 사회적 문제로 떠오르고 있다. 따라서 음주운전 단속뿐만 아니라 의료용 등 여러 분야에 사용될 알코올 가스센서의 개발이 필요하게 되었다. 가스 센서는 제조 방법

에 따라 여러 종류가 있지만 제조공정이 용이하고 저 전력화가 가능하며 가격이 저렴한 반도체형 가스센서가 널리 사용되고 있다. 반도체형 가스감지물질로는 SnO₂, ZnO가 주로 사용되고 있다^[1-3]. SnO₂를 모물질로 사용하는 가스센서는 알코올에 대해 높은 감도를 가지나 탄화수소계 가스 및 담배 연기에 대해서 높은 감도를 보이는 등 선택성 결여의 문제점이 있다^[4]. 이를 보완하기 위하여 가스센서의 모물질로 Fe₂O₃의 사용이 고려되고 있다^[5-7]. Fe₂O₃ 분말은 습식법(hydroxide)에 의해 만들어진 수산화물을 분쇄 후 하소하여 제조된다^[8-9]. 이렇게 제조된 모물질에 귀금속 또는 금속산화물을 첨가하여 가스에 대한 감도나 선택성, 장기안정도, 등을 향상시키는 연구가 계속되고 있다^[10-12].

* 경북대학교 전자전기공학부(School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Univ.)

** 경북대학교 금속공학과 (Dept. Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National Univ.)

<접수일자 : 2002년 2월 4일>

본 연구에서는 알코올 감지센서의 모물질로 Sb가 첨가된 Fe_2O_3 미세분말을 공침법을 이용하여 제조하였다. 알코올에 대한 선택성 향상 및 응답특성을 향상시키기 위한 촉매로는 피독 영향을 적게 하기 위해서 금속 산화물을 사용하였다. 제작된 센서에 대해 알코올 및 타 가스에 대한 응답특성을 조사하였고, 마이크로 컨트롤러로 PIC-chip을 사용하여 휴대형 알코올 경보기를 제작하였다.

2. 실험

2.1 감지 모물질의 제조

가스감지 모물질인 Fe_2O_3 원료분말은 상용으로 시판되고 있으나 그 입자의 크기가 큰 편이라 가스에 대한 양호한 감도를 나타내기가 어렵고, 첨가물을 혼합할 때 균질의 혼합분말 형성에 많은 시간이 소요되는 등의 문제가 있다. 이의 단점을 보완하기 위해 첨가물을 모물질과 함께 공침법으로 침전시켜 균일한 분산을 유지하게 하여, 소자제작시 구성물질의 조성이 균일하게 하도록 하였다. 감지소자의 모물질로 사용되는 분말은 후막 또는 벌크형 감지체로 형성하기 전에 보통 하소과정을 거치는데 이는 혼합분말에 함유된 각종 유기물을 휘발시키는 것을 주목적으로 하고 있다. 이때 하소 열처리 결과 성장된 입자의 크기가 센서의 감도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^[4]. 본 실험에서는 공침된 수화물 현탁액을 0.1 M NH_4NO_3 용액으로 세척하여 염소기를 제거하였다. 감지 물질 제작을 위한 출발물질로 각각 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 두 종류를 이용하여 실험하였다. 제작하는 분말의 저항을 줄이기 위해서 공침 시 Sb를 첨가하였다.

2.2 소자의 제작

소자의 제작은 크게 두 부분으로 나뉘어진다. 스크린 인쇄법을 이용하여 감지막을 형성하는 부분과 히터 및 전극을 형성하는 부분으로 나눌 수 있다.

제조된 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Sb}$ 분말을 결합제를 사용하여 적당한 점도를 가지는 슬러리(slurry)로 만든 후 이를 히터 및 전극이 형성된 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄법을 이용하여 후막을 형성

하였다. 제작된 감지막을 소결시키기 위하여 700 °C의 전기로에서 2시간 열처리하였다. 경보기용으로 사용할 감지막은 저항값이 적어야 함으로 열처리를 질소분위기에서 실시하였다. 그림 1은 알코올 센서의 제작 공정도를 보여주고 있다.

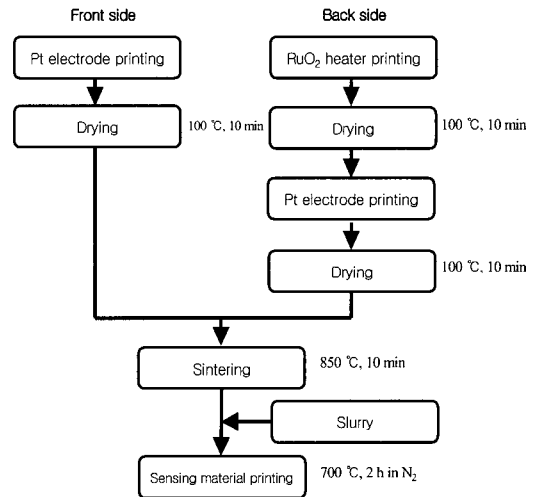


그림 1. 알코올센서 제작 공정도.

Fig. 1. Processing sequence for alcohol sensor.

제작된 소자의 크기는 $2 \times 4 \text{ mm}^2$ 이다. 그림 2는 소자의 구조를 보여주고 있다. 전극은 Pt, 히터 물질은 온도 대 저항값의 선형성이 뛰어난 RuO_2 를 사용하였다.

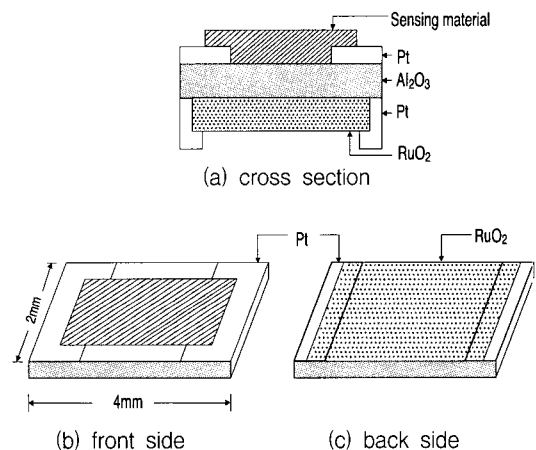


그림 2. 소자의 구조.

Fig. 2. Structure of sensor.

2.3 소자의 특성 측정

제작된 소자의 전기적 및 가스감지특성을 조사하기 위하여 그림과 같은 측정 장치를 이용하였다. 10 l의 스테인레스 챔버에 2개의 MFC (mass flow control)를 이용하여 가스를 주입한 후 센서의 전기적 특성을 구하였다. 소자의 특성은 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 직류 정전압을 인가한 후, 부하전압 양단의 전압강하를 LabVIEW 프로그램(National Instrument)을 이용하여 측정하였고, 이 저항변화를 가스의 감도로 계산하였다. 그림 3은 소자의 가스감도를 구하는 측정장치를 보여주고 있다.

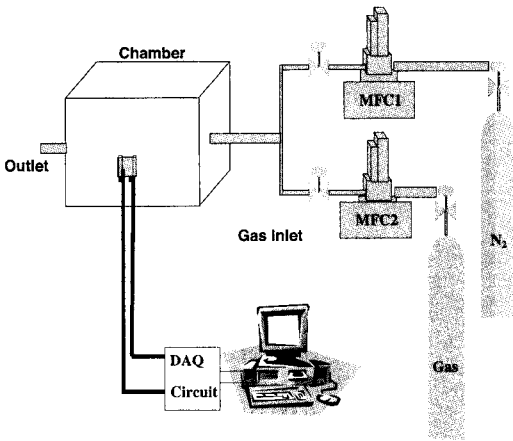


그림 3. 측정 시스템.
Fig. 3. Measurement system of test for gas.

2.4 알코올 경보기의 제작

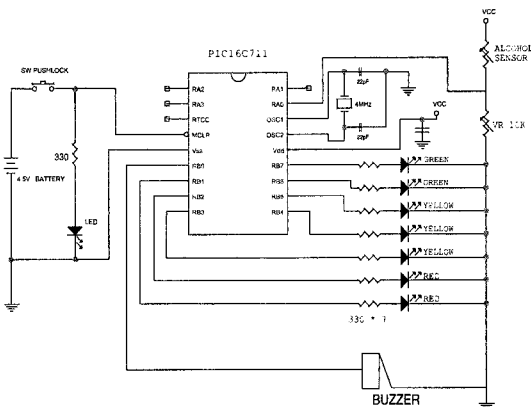


그림 4. 경보기 설계도.
Fig. 4. Schematic of gas alarm system.

제작된 소자로 알코올을 감지할 수 있는 경보기를 제작하였다. 저비용 및 소형화를 위해 간단한 비교기를 사용하여 회로를 제작하였다. 입력전압은 감지막의 동작온도를 고려하여 0.6 W가 되도록 인가하였고, 비교기는 휴대성을 고려하여 건전지 3개로 구현 가능한 4.5 V 전압을 사용하였다. 구동회로는 소형화가 용이하며 간단한 시스템에 주로 적용되고 있는 PIC-chip(PIC16C711)을 사용하였고, LED를 사용하여 알코올 농도를 표시하였으며 부저를 사용하여 특정 농도 이상일 때 경보음을 내도록 제작하였다. 그림 4는 경보기의 설계도를 보여준다.

3. 실험결과 및 고찰

감지 모물질을 제조하기 위해 상용 Fe₂O₃, FeCl₃ · 6H₂O와 FeCl₂ · nH₂O로 실험하였다. 출발물질을 Fe₂Cl₂ · nH₂O를 사용했을 때 상용 Fe₂O₃ 보다 우수한 감도를 보임을 알 수 있었다. 이는 공침법으로 제조한 감지물질의 입자 크기가 작아 알코올에 대한 접촉면적이 넓어졌기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 반응성이 가장 우수한 Fe₂Cl₂ · nH₂O를 출발물질로 결정하였다. 그림 5는 제조한 감지물질의 XRD 데이터를 나타내고 있다. Scherrer 공식을 이용하여 측정한 입자의 크기는 약 9 Å이었다. JCPDS 카드(No. 19)를 이용하여 제조한 물질이 Fe₂O₃임을 증명하였다.

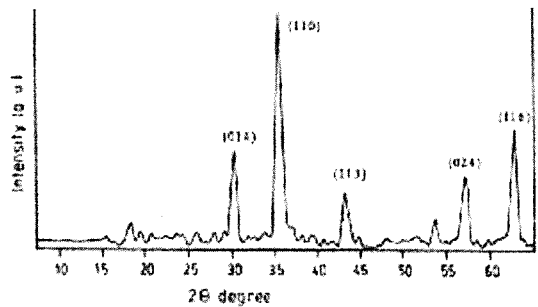


그림 5. 감지물질의 XRD 데이터.
Fig. 5. XRD data of Fe₂O₃.

그림 6은 출발물질을 달리하여 감지물질을 제조했을 때 알코올에 대한 반응성을 보여준다. 공침법으로 제조된 Fe₂O₃ 분말을 하소온도를 달리 하여 알코올에 대한 반응성을 조사하였

다. 하소온도는 감지물질의 초기 결정성장에 관여하므로, 그 온도가 소자의 가스 반응성을 결정짓는 중요한 요인이 되기도 한다. 하소온도 500 °C와 600 °C에서 모두 알코올에 대한 반응이 뛰어났지만 500 °C에서 하소했을 때가 600 °C로 하소했을 때보다 다른 가스에 대한 간섭이 적으므로 하소 온도를 500 °C로 결정하였다. 그림 7은 하소온도를 달리 했을 때 가스의 반응특성을 보여준다. 순수 Fe₂O₃만을 모물질로 사용했을 때는 알코올에 대한 감도가 50 ~ 60 % 정도이고, 반응시간도 늦어 빠른 반응시간을 가져야 하는 알코올센서로서 문제점을 가지게 된다. 본 실험에서 사용된 가스는 운전 면허 취득의 최소값인 알코올(C₂H₅OH) 1,000 ppm, 대기 허용 기준치인 CO 50 ppm, 폭발하한(LEL)인 CH₄ 10,000 ppm, C₄H₁₀ 4,000 ppm, 그리고 담배연기는 풍선에 한 개피의 완전 연소량을 담아 구한 양이었다.

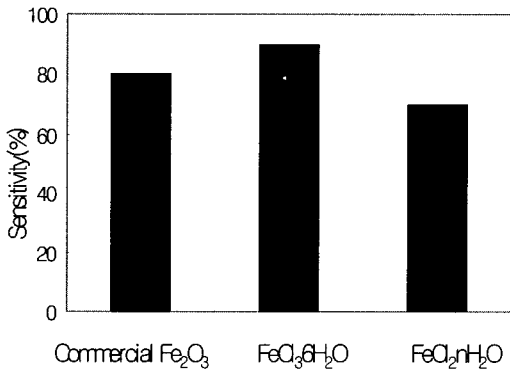


그림 6. 출발 물질 별 알코올 가스 감도.

Fig. 6. The alcohol sensitivities for various starting material.(C₂H₅OH 1,000 ppm)

따라서 이들 문제점을 해결하고자 MoO₃, V₂O₅, TiO₂, CdO 등 여러 종류의 금속산화물을 촉매로 사용하여 감지 모물질에 첨가하였다. CdO가 알코올에 대해 가장 뛰어난 반응성을 보이나 감지막 저항값이 너무 커서 시스템에 적용하기에 어려워, 두번째로 반응성이 뛰어난 V₂O₅를 촉매로 선택하였다. 그림 8은 여러 종류의 금속산화물에 대한 알코올의 반응성을 보여주고 있다. 그림에 사용된 감지 모물질에 첨가한 촉매의 양은 각 산화물을 첨가했을 때 알코올에 대해 가장 뛰어난 반응성을 보이는 결과를 나타내고 있다.

그림 9는 촉매로 사용된 V₂O₅의 첨가량에 따른 알코올에 대한 반응특성을 보여주고 있다.

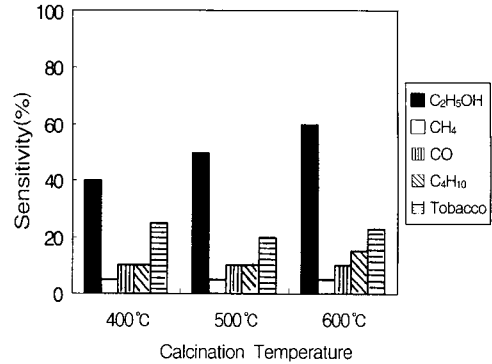


그림 7. 하소 온도별 가스 감응 특성.

Fig. 7. The response characteristics for various calcination temperature.

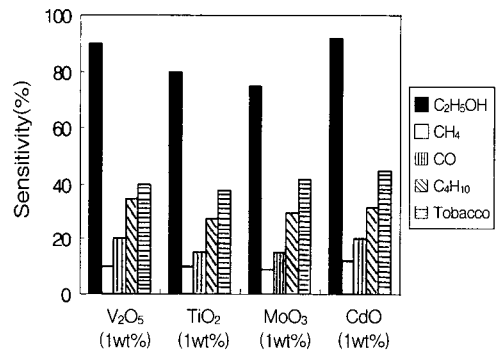


그림 8. 금속산화물의 종류에 따른 가스 반응 특성.

Fig. 8. The gas response for metal oxide type as a catalyst.

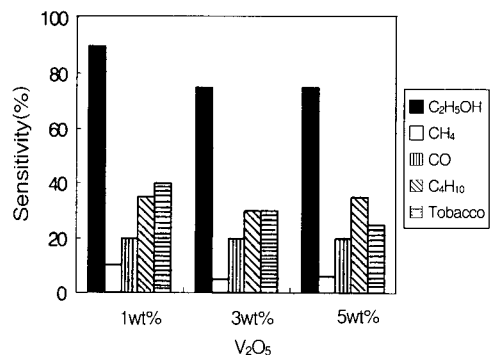


그림 9. V₂O₅의 첨가량에 따른 감도특성. (동작온도 : 250 °C)

Fig. 9. The gas sensitivity as the doped weight of V₂O₅.

제작된 센서의 동작온도를 달리하며 알코올에 대한 반응성을 조사하였다. 감지막의 동작온도를 250 °C로 하였을 때 알코올에 대해서 가장 뛰어난 반응성을 보이고 타 가스에 대해 간섭성이 적으므로, 센서의 동작온도를 250 °C로 결정하였다. 그림 10은 동작온도 별 가스 감응특성을 나타내었다.

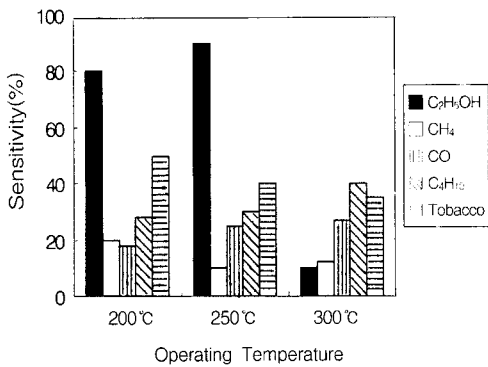


그림 10. 동작온도 별 가스 감응 특성.
Fig. 10. The response characteristic for operating temperature.

그림 11은 PIC-chip을 사용한 실제 경보기를 보여주고 있다. LED의 색으로 각각의 농도를 나타내고, 일정농도이상에서는 부저로 경보를 낸다.

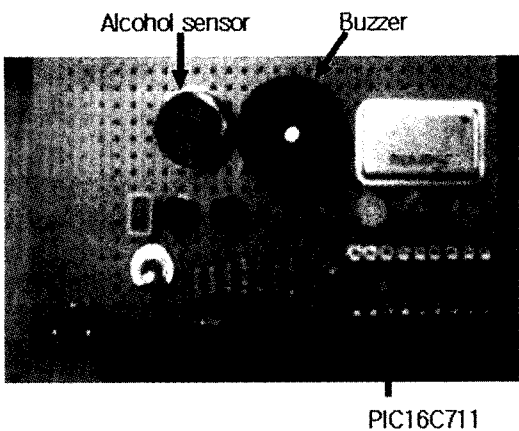


그림 11. 경보기 실제사진.
Fig. 11. The picture of gas alarm system.

4. 결 론

공침법으로 제조된 Fe₂O₃/Sb 모물질에 V₂O₅

(1wt. %), MoO₃(1wt. %), TiO₂(3wt. %)를 각각 촉매로 첨가하여 환원성 기체인 알코올에 대한 감도를 각각 측정하였고 타가스에 대한 선택성을 조사하였다. 알코올 1,000 ppm을 주입하였을 때 80 ~ 90 %이상의 감도를 보이고, 타가스에 대해 40 %이하의 감도를 보여 알코올에 대해 선택성을 가진다고 할 수 있었다. 촉매로 TiO₂(3wt. %)인 경우 감도는 우수하나 타가스에 대한 선택성이 부족하고, CdO(1wt.%) 감도는 매우 우수하나 감지막의 저항값이 너무 큰 단점을 가지므로 본 실험에서는 감도도 우수하고 타 가스에 대한 선택성도 뛰어나며 적절한 감지막 저항을 가지는 V₂O₅(1wt. %)을 촉매로 선정하였다. 제작된 소자의 반응시간도 수초 이내로 우수하였다.

제작된 센서와 PIC-chip을 이용해 휴대 가능한 알코올 경보기를 제작하였다.

5. 감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업비에 의해서 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] D. D. Lee, W. Y. Chung and B. K. Sohn, "High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst", *Sensors and Actuators, B* 13-14, pp.252-255, 1993.
- [2] P. Dutronc, C. Lucat and F. Menil, "A new approach to selectivity in methane sensing", *Sensors and Actuators, B* 15-16, pp.24-31, 1993.
- [3] H. Meixner, U. Lampe, "Metal oxide sensors", *Sensors and Actuators, B* 33, pp. 198-202, 1996.
- [4] 송국현, "n형 산화물반도체의 물성과 가스 감응성 관계 연구", 서울대 무기재료공학과 박사학위논문, 1993.
- [5] F. Berry, C. Greaves, O. Helgason, J. McManus, H. Palmer, R. T. Williams, "Structural and magnetic properties

- of Sn-, Ti-, and Mg-substituted α - Fe_2O_3 : A study by neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, V.151 N.2, 2000.
- [6] D. Godovsky, A. V. Varfolomeev, G. D. Efremova, V. M. Cherepanov, G. A. Kapustin, A. V. Volkov, M. A. Moskvina, "Magnetic properties of polyvinyl alcohol-based composites containing iron oxide nano-particles", *Advanced Materials for Optics & Electronics*, V.9 N.3, 1999.
- [7] C. C. Chai, J. Peng, B. P. Yan, "Preparation and gas-sensing properties of α - Fe_2O_3 thin films", *Journal of Electronic Materials*, V.24 N.7, 1995.
- [8] H. J. Jun, "Catalysis an Introduction", *Hn Lim Won*, 1988.
- [9] K. Nagase and S. Izaki, "Preparation of Golddispersed Vanadium Oxide Thin Films by an Alternate Spincoating Method for Electrochromic Applications", *J. Mater. Chem.*, pp. 1581-1584, 1994.
- [10] J. Peng, C. C Chai, "A study of the sensing characteristics of Fe_2O_3 gas-sensing thin film", *Sensors and Actuators B*, 13-14, pp. 591-593, 1993.
- [11] D. D. Lee, W. Y. Chung, B. K. Sohn, "High sensitivity and selectivity methane gas sensors doped with Rh as a catalyst", *Sensors and Actuators, B* 13-14 pp. 252-255, 1993.

 著 者 紹 介

이 윤 수

1969년 11월 29일생

1998년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)

2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

주관심 분야 : 반도체 산화물의 물성 연구, 전도성 고분자 센서, 전도성 고분자 전지

최 낙 진

1971년 11월 1일생

1996년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)

2002년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

주관심 분야 : 가스센서 시스템 설계 및 제작, 박막형 산화주석 가스센서

송 갑 득

1970년 6월 17일생

1996년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)

2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)

현 대구과학대학 정보전자통신계열 전임강사

주관심 분야 : 가스센서설계 및 시스템, 리튬이온 배터리

주 병 수

1974년 12월 23일생

2000년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)

현 경북대학교 전자공학과 박사과정

주관심 분야 : 임피던스를 이용한 가스센서의 설계 및 시스템



이 상 문

1972년 9월 25일생
1995년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
2001년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)
주관심 분야 : 가스센서 시스템 설계 및 시뮬레이션, 박막형 산화주석 가스센서

템 설계 및 시뮬레이션, 박막형 산화주석 가스센서

이 덕 동

연세대학교 전자공학과 박사학위
미국 Stanford 대 및 Cornell대 전기전자공학과 교수의 교환교수
현재 경북대학교 전자전기공학부 교수 재직
전자기술연구소장 및 한국센서학회 부회장
경북대학교 공과 대학 학장

허 중 수

1960년 6월 10일생.
1983년 2월 서울대학교 금속공학과 공학사.
1985년 2월 서울대학교 대학원 금속공학과 공학석사.
1987년 7월 Cornell Univ. 박사수료.
1994년 2월 M.I.T. 공학박사.
1994년 3월~1995년 2월 인천대학교 재료공학과 교수.
1995년 3월~현재 경북대학교 금속공학과 조교수. 2000 ~ 현재 NRL(국가지정연구실) 연구실장
주관심 분야 : 환경가스센서, Display 재료 및 부품

심 창 현

1967년 1월 6일생
1991년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학석사)
2002년 경북대학교 전자공학과 박사과정(수료)
주관심 분야 : 박막형 산화주석 가스센서