

Thema | 유전체형(Capacitive Type) 가스센서

노효섭 책임연구원
((주)진립센서)

1. 유전체형 센서의 개요

저렴하고 신뢰성 있는 고체센서를 이용하여 여러 혼합가스들 중에서 특정가스의 검출이 다양한 산업분야 또는 생물학적 과정의 제어와 모니터링에서 필요로 하고 있다. 지난 30여 년간 가스 분석을 위한 화학기체 센서 기술의 발전이 있었고, 표 1에 감지 기구에 따른 센싱 특성의 장·단점을 비교하였다.

표 1. Comparison of the sensing characteristics of various types of chemical sensors.

	Semi-conductor	Catalytic combustion	Humidity	Solid Electrolyte	Electro-chemical	Thermal conductive	Infrared absorption
Sensitivity	●	○	○	●	●	×	●
Accuracy	○	●	○		○	○	●
Selectivity	△	×	-	-	○	×	●
Response	●	○	△	●	△	○	○
Stability	●	○	○	○	×	○	○
Maintenance	●	○	○	●	×	○	△
Cost	●	●	●	○	○	○	△
Detectable concentration	few ppm	10 ppm	1-100%r.h.	10 ⁻¹⁰ -1atm	1-1000 ppm	1-100%	1ppm-100%

▶ ● : excellent, ○ : good, △ : poor, × : bad

가스 감지 소재로는 반도체성을 갖는 SnO₂를 이용한 반도체형 가스센서가 가장 널리 연구 개발되고 있다. 산화물 반도체를 이용한 가스센서의 장점은 제조가 용이하고 가격이 저렴하다는 것이고, 단점은 선택성과 장기 안정성이 부족하다는 것이었다. 단점을 보완하기 위한 새로운 기술로는 반도체 기술과 연계한 전계효과트랜지스터(FET) 센서는 소형화, 우수한 동작특성 가능성이 있고, 표면 초음파 센서(SAW)도 유망한 센서로 연구되고 있다. 고체전해질형 가스센서는 보조상 채택에 따라 다양한 가스를 감지할 수 있을 뿐만 아니라 선택성이 우수한 것으로 알려져 있다.

그리고 커패시티브 타입 센서는 경제적이고 우수한 재현성을 갖는 소형의 커패시터 구조가 가능할 것이란 점이다. 또한 커패시턴스는 증폭이 용이해서 우수한 감도 구현이 가능하다. 즉 커패시턴스 타입 가스센서는 제조와 신호처리 회로가 단순하고, 특정 가스분자의 선택적 감지가 가능하다는 것이 큰 장점이 될 수 있다.

2. 유전체형 센서의 원리

가스센서는 가스농도에 대한 함수로써 저항이나 기전력(emf)과 같은 어떤 양이 측정되어야 한다. 반도체형 가스센서의 경우 가스 흡착에 따른 저항변화가 측정량이고, 고체전해질형 타입의 센서는 기전력 변화가 측정량이고 유전체형은 커패시턴스 값이다.

커패시턴스는 아래와 같은 식으로 표현되어진다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 는 진공상태에서의 유전율, ϵ_r 은 비유전율, A는 전극면적, d는 전극간격 즉 유전층의 두께를 말한다. 특정 가스를 검지하기 위해선 위 식에서 ϵ_r , A, 또는 d 값의 변화가 있어야 한다. 전극면적(A)은 제조공정 관련인자로 상수로 간주될 수 있어서, 가스의 계면 혹은 표면 흡착에 따른 비유전율(ϵ_r) 변화와 유전층(Dielectric Layer) 두께변화가 커패시티브 센서의 주요 인자가 될 수 있다.

3. 유전상수(or 비유전율(Relative Permittivity)) 변화형 가스센서

3.1 습도센서

물을 제외하고 대부분의 무기가스(Inorganic Gas)들의 비유전율이 비슷한 값이다. 그러나 물은 비정상적으로 큰 유전상수 값을 갖기 때문에 수분의 흡착에 의한 비유전율의 변화로 습도를 간단히 측정할 수 있다. 다른 타입의 센서와 비교하여 유전체형 습도센서는 넓은 습도 범위에 걸쳐 높은 감도, 빠른 응

답성, 우수한 재현성, 높은 선택성, 단순한 구조가 가능하다. 유전체형 가스센서는 고분자 필름을 이용하거나 세라믹 소재를 사용하고 있다. 고분자 필름 경우는 폴리이미드(Polyimide)나 셀로로우스 아세테이트(Cellulose Acetates)와 같은 고분자 필름을 습도 민감성 유전체로 사용하는 것이다. 폴리이미드와 같은 고분자들의 비유전율은 3-6 범위를 갖는 반면 순수한 물은 상온(298 K)에서 78.5의 매우 큰 유전상수를 갖고 있다. 고분자 필름은 물의 흡착으로 유전용량이 민감하게 변화한다. 그 수가 적긴 하지만 다공성 세라믹을 이용한 습도센서도 있다.

빛살모양의 금(Au) 전극과 습도 민감성 재료로써 에틸렌다이클로라이드(Ethylene Dichloride)에 녹여진 셀로로우스아세테이트의 고분자 전해질의 커패시티브 센서의 특성의 한 예가 그림 1이다. 이러한 센서는 0-100 % 습도 범위에서 우수한 선형성을 갖고, 정밀도도 우수하고, 히스테리시스(< 2 % RH)도 낮으며, 응답성도 매우 빠름($t_{90\%} < 1 \text{ sec}$) 장점을 갖고 있다.

FET(Field Effect Transistor)에 기초한 마이크로칩

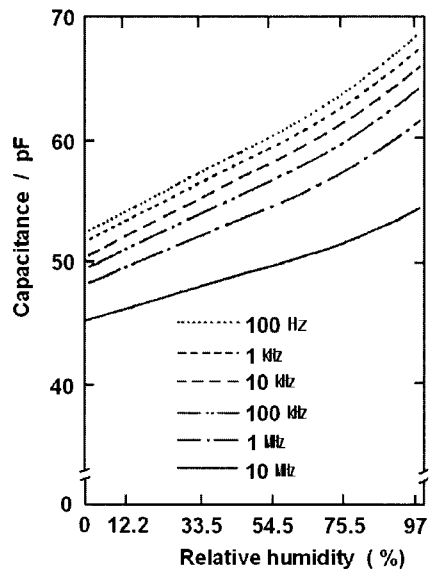


그림 1. Frequency dependence of the capacitance-humidity characteristics of the "Humicap".

습도센서의 구조는 그림 2에, 출력 값은 그림 3에 각각 나타내었다. 상대습도에 따라 전기적 커퍼시턴스가 변하는 친수성 고분자 Cellulose Acetate Butylate(CAB)가 습도 감지 막(Membrain)으로 사용되었고 온도센서도 실장한 구조이다. 그 출력전압(V_{out})은 아래 식으로 구한 것이다.

$$V_{out} = V_0 R_L g_m / (1 + C_f / C_s) \quad (2)$$

여기서, V_0 는 인가된 정전압(dc Voltage), R_L 은 로드저항, g_m 과 C_i 는 FET의 트랜스컨덕턴스와 게이트 절연체의 커퍼시턴스이다.

그림 3은 298 K 작동온도에서 FET 타입 습도센서의 전형적인 출력전압을 보여주고 있다. 상대습도 0-100% 전범위에서 선형성을 갖고, 센서의 정밀도는 3%RH 이내이고, 반응시간과 응답시간은 30초 이하이고, 상온에서 매우 안정적이고, 높은 습도분위기에 내구성이 뛰어난 것으로 보고되고 있다.

세라믹을 이용한 커퍼시티브 습도센서는 다공성 알루미늄 막을 진공 박막기술로 제조하고, 이막은 습도에 따라 비유전율이 민감하게 변한다. 막의 미세구조가 감지특성에 크게 영향을 주고, 빠른 응답특성을 위해서 얇고 다기공성의 상부 전극을 구현하는 것이 중요하다.

커퍼시티브 습도센서는 작은 크기, 빠른 응답성, 저렴한 가격, 넓은 범위의 습도를 감지할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 단순한 센서의 구조는 IC 공

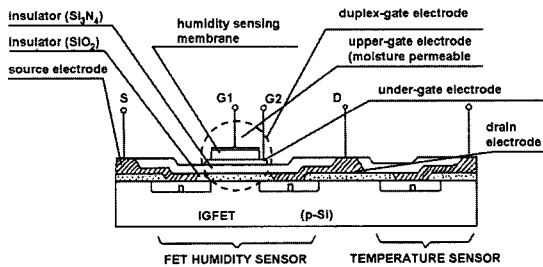


그림 2. Schematic cross-section of FET humidity sensor.

정기술에 의해서 Si 칩 위에서 쉽게 제조할 수 있다. 최근의 연구들은 안정하면서 수분의 흡·탈착시의 낮은 히스테리시스 값을 가질 수 있는 고분자센서에 초점을 맞추고 있다.

습도센서 외에도 비유전율 변화를 이용한 일산화탄소, 이산화탄소, 탄화수소화합물 등을 감지하기 위한 감지 막으로 분자체(Molecular Sieve) 구조 이용 센서, 제올라이트 기공을 이용한 센서, 유기실리케이트(Organic Silicate) 물질을 이용한 센서 등도 연구되고 있다.

4. 유전막 두께 변화에 따른 센서

유전층 두께 변화에 기초한 유전체형 센서는 유전상수 변화에 기초한 센서에 비하여 장점이 크다. 두 가지 방식의 연구가 진행되고 있다.

첫 번째는 감지 하고자하는 분자의 농도에 비례하여 실질적으로 유전층의 두께가 변화하는 것을 이용하는 것이다. 한 예로 고정화효소(Immobilized

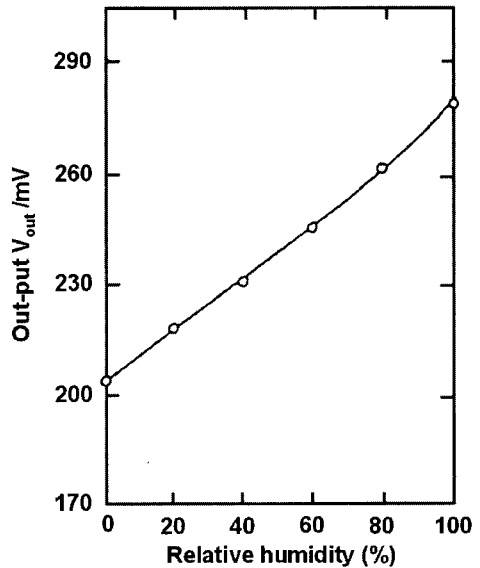


그림 3. Output response curve of FET type humidity sensor.

Enzyme) 층을 유전막으로 사용하는 경우 반응물질의 농도에 따라 두께가 실질적으로 변한다. 즉 α -fenoprotein을 감지하기 위한 유전층으로 Monoclonal Anti- α -fenoprotein 막을 이용하는 경우, 항원-항체의 상호작용에 의하여 Anti- α -fenoprotein 막의 두께가 증가하기 때문에 α -fenoprotein 농도 증가로 커패시턴스는 감소한다. 바이오센서의 단점으로는 반복적인 사용으로 감도 저하가 발생할 수 있고, 반응 및 회복 주기가 길다는 것이다.

다른 방식은 커패시터의 유전층으로 전자공핍층 형성에 따른 유전막 두께 변화를 이용하는 것이다. 금속산화물-반도체 혹은 금속-반도체간 접촉의 p형과 n형 반도체 사이에 형성된 전자공핍층 형성이 대표적인 예가 될 수 있다. 감지하려는 분자와 p-n 접합 계면의 전기적 상호작용은 반도체의 캐리어 농도를 변화시키고 이는 전자공핍층 두께를 변화시킨다. 이 타입의 센서는 빠르고 가역적 응답특성이 장점일 수 있다.

BaTiO₃와 같은 유전체에 산화물을 첨가한 혼합산화물의 입계의 p-n 접합(Junction) 특성을 이용한 커패시티브 센서도 개발이 유망하다.

4.1 MOS 구조 센서

MOS(Metal-oxide-semiconductor)구조의 커패시티브 특성을 이용하여 수소, 암모니아, 습도 감지를 위한 센서로 사용될 수 있다. 기본 원리는 가스 접촉에 의한 금속의 일함수(Work Function) 변화에 따른 공핍영역(Depletion Layer) 변화를 이용하는 것이다. MOS 커패시터의 커패시턴스는 그림 4에 도시한 것처럼 Bias Voltage의 증가에 따라 감소하고, 특정 가스가 산화물 유전층에 흡착되면, 즉 NH₃ 가스 흡착 시 커패시턴스-전위 특성이 왼쪽으로 이동된다. 즉 흡착된 가스는 전자공핍층의 두께 변화를 발생하는 금속 게이트 전극의 일함수를 변화시킬 수 있다.

Pd/SiO₂/p-Si 구조의 MOS 커패시터는 커패시턴스-전압 그래프의 전압 변화량으로 수소 가스를 감지할 수 있고, 게이트 전극으로써 ZnO 또는 SnO₂에 Pt 혹은 Ag를 첨가한 MOS 커패시터가 O₂와 CO에 민감하다는 사실도 보고된다. 이러한 MOS 커패시터 타입의 센서는 작동온도가 373 K 이하에서도 가

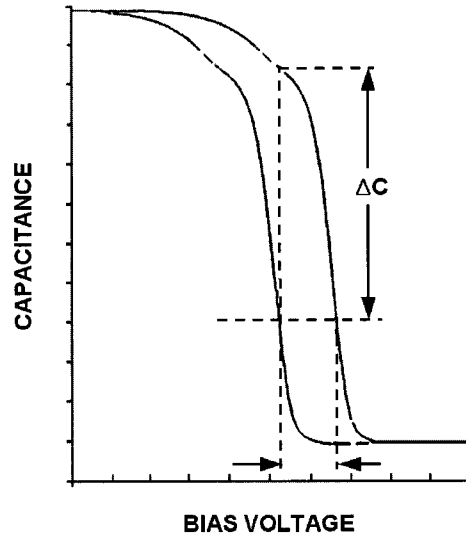


그림 4. Influence of NH₃ on capacitance-bias potential characteristics of MOS capacitor.

능하다는 장점을 가지고 있다.

4.2 p-n 접합을 이용한 CO₂ 센서

CO₂ 가스의 감지와 제어는 다양한 산업분야와 생물학적 환경 제어분야에서 필요로 하고 있다. 최근에는 가격절감, 소형화, 감지 시스템의 단순화에 초점을 맞추어 CO₂ 감지를 위한 다양한 시스템이 제안되고 있다. 지금까지 보고된 대부분의 CO₂ 가스센서는 고체전해질을 이용한 타입의 센서이고, 최근에는 산화물 반도체 분말에 형성되어지는 p-n 접합에서 전자공핍영역의 제어에 근거한 커패시티브 타입 센서가 연구되고 있다. 유전체인 BaTiO₃에 산화물들을 혼합한 센서의 CO₂ 감지특성을 표 2에 요약하였다. 전체적으로 작동온도가 고온이고 산화물에 따라 센싱 특성이 변함을 알 수 있고, 특히 CuO 첨가한 것이 감도가 가장 높고, 작동온도도 상대적으로 낮은 편이다. 최적의 작동온도는 산화물과 관련된 탄산염의 열적안정성과 연관이 있다.

산화물을 혼합하는 이유는 그림 5에서 알 수 있듯이 BaTiO₃ 만으로는 CO₂ 감지 특성이 없기 때문이다. 입자(Grain)를 형성하는 BaTiO₃는 n-type으로

표 2. CO₂ Sensing characteristics of BaTiO₃-Oxide capacitors.

Oxide	Operation Temperature(K)	Sensitivity(C _{CO2} /C _{air}) at 2% CO ₂	Upper Limit of Detection%
CaO	>1173	0.891	8
MgO	1140	0.329	10
La ₂ O ₃	1039	0.451	8
Nb ₂ O ₃	823	0.641	6
Y ₂ O ₃	1032	0.794	10
CeO ₂	934	0.410	8
PbO	774	0.711	6
NiO	828	0.441	20
CuO	729	2.892	6
ZrO ₂	915	0.740	10
Co ₃ O ₄	801	0.362	6
Fe ₂ O ₃	614	0.678	2
Bi ₂ O ₃	718	0.824	2

혼합한 산화물 첨가제들은 입계(Grain Boundary)에서 p-type이 되어서 CO₂ 유입 시 전위장벽(Potential Barrier)을 형성하여 유전특성이 변하는 것이다. 그리고 CO₂ 농도가 매우 높으면 계면도 Ohmic 특성을 나타내어 전해질 타입과 다르게 측정한계가 있다.

특히, CuO-BaTiO₃계의 감도 값이 가장 우수하고, 조성은 (CuO)_{0.5}(BaTiO₃)_{0.5}가 최적으로 평가되고 있다. CH₄, H₂ 등은 화학적 반응성(Reactivity)이 CO₂ 보다 크지만 (CuO)_{0.5}(BaTiO₃)_{0.5}계는 이들 가스들에 대해 반응성이 작아서 화학적 선택성을 갖는 것을 알 수 있고, 그 결과를 그림 6에 도시했다. 즉 메탄, 수소는 CO₂에 비하여 반응성이 강함에도 불구하고 커패시턴스의 변화에 큰 영향을 미치지 못하고, 반면에 CO와 H₂O는 커패시턴스의 변화에 영향을 미친다. CO 가스에 의해 나타난 커패시턴스의 변화는 은(Ag)전극의 촉매작용에 의해 CO 가스가 CO₂로 산화되어 나타난 결과로 분석되고, H₂O에 의한 변화는 흡착된 H₂O 분자의 높은 유전상수에 기인한 것으로 사료된다. 그러나 동일한 농도에서는 습도에 의한 변화량보다 CO₂ 가스에 의한 변화량이 더 큰 것을 알 수 있다. 습도의 영향에서 건조(Dry) 공기가 습한(Wet) 공기로 변할 때는 커패시턴스가 약

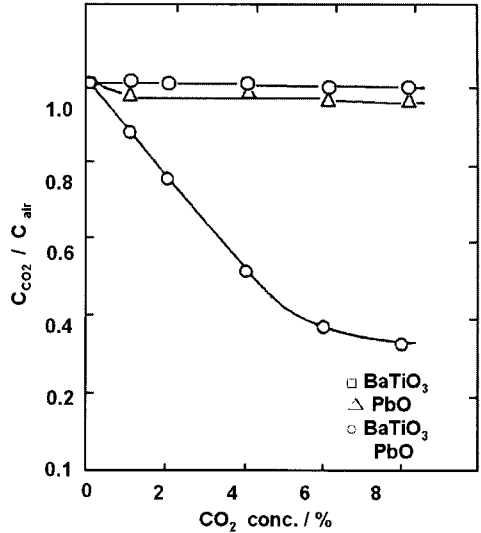


그림 5. Sensitivity to PbO, BaTiO₃, and equimolar mixtures related to carbon dioxide concentration.

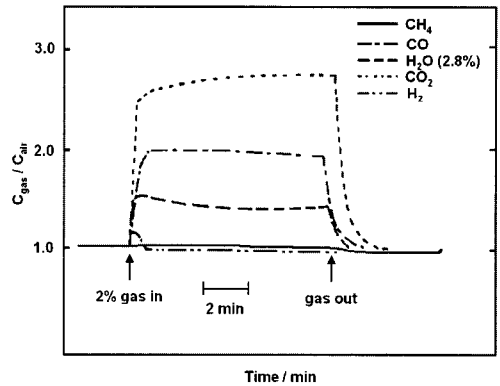


그림 6. Time dependence of capacitance of CuO-BaTiO₃ during the transient exposure to 2% CO₂, H₂, CH₄, and 2.8% H₂O.

간 변하지만 이후의 습도 변화에 대한 영향은 소자 작동온도가 매우 높기 때문에 적은 것으로 보고되고 있다.

일반적인 반도체형 가스센서에서는 귀금속 물질의 첨가로 센싱특성 향상이 이루어진다. 그림 7은 CuO-BaTiO₃ 계에 Ag를 첨가하여 400 °C에서 측정

한 CO₂ 감도 특성으로 Ag 첨가로 감도가 그림 6보다 크게 증가한 것을 알 수 있다.

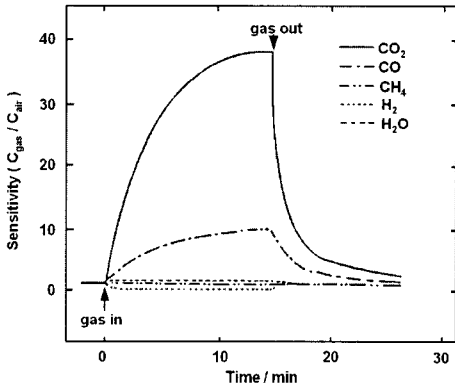


그림 7. Response of Ag added CuO-BaTiO₃ element after exposure to air containing 2 % CO₂.

표 3. NO_x sensing characteristics of the examined binary mixed oxide.

System	Operating temperature (°C)	Air level (nlF)	Sensitivity (Cair/CNOB)	Response 90 %	Recover (min) 90 %
WO ₃ -ZnO	470	0.289	2.26	8	45
WO ₃ -CuO	381	1.738	2.08	15	35
WO ₃ -NiO	365	0.145	1.74	10	15
WO ₃ -SnO ₂	176	0.144	7.74	210	55
WO ₃ -MgO	319	0.030	1.22	210	35
WO ₃ -Fe ₂ O ₃	384	1.204	2.25	15	> 60
NiO-V ₂ O ₃	170	158	1.74	180	> 60
NiO-BaTiO ₃	509	0.077	0.68	360	25
NiO-SrTiO ₃	-	-	1.00	-	-
NiO-ZnO	262	0.679	20.4	30	>60
NiO-SnO ₂	218	0.471	7.68	61	>60
NiO-In ₂ O ₃	261	250	0.32	85	11
NiO-BaSnO ₃	-	-	1.00	-	-
ZnO-SnO ₂	265	0.091	4.15	22	> 60
ZnO-In ₂ O ₃	373	844	0.33	243	15
CoO-In ₂ O ₃	129	0.040	0.06	193	> 60

4.3 p-n 접합을 이용한 NOx 센서

Capacitance를 이용한 CO₂ 센서와 유사한 원리를 기초한 NOx 센서에 대해서 100 ppm NO에 대하여 혼합한 산화물의 종류에 따른 감지특성을 표 3에 나타내었다. 일반적으로 혼합산화물에 NO 가스를 유입하면 커패시턴스는 감소하고, 가역적인 응답 특성을 나타낸다. 많은 시편들 중에서 CoO-In₂O₃ 시편의 경우 100 ppm NO에 대하여 가장 큰 커패시턴스 증가를 보여주었다. CoO-In₂O₃의 커패시턴스는 낮은 산소분압에서 NO에 대하여 좀 더 민감하다. N₂ 분위기에서 NO에 대한 감도와 공기 중에서 NO에 대한 감도를 그림 8에 나타내었다. CoO-In₂O₃의 커패시턴스는 N₂ 분위기에서 0.1-100ppm NO농도에 따라 선형적으로 증가한다. 그러나 공기 중 3 ppm 이하의 NO에 대해선 거의 반응하지 않는다. 이러한 결과는 CoO-In₂O₃는 NO에 대하여 매우 선택적이고 내연기관과 같은 산소가 없는 분위기에선 100 ppb 레벨의 NO를 감지 할 수 있을 것이다.

5 유전체 형 센서의 회로 기술

유전체형 CO₂ 센서는 신호처리 회로를 장착하여 경제적이며 재현성 있게 신호처리를 수행하여 CO₂ 농도를 모니터링할 수 있다. 한 예로 그림 9와 같이

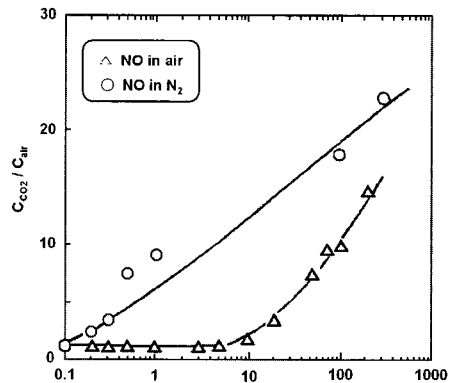


그림 8. Sensitivity to NO on CoO-In₂O₃ against NO concentration in N₂ and in air.

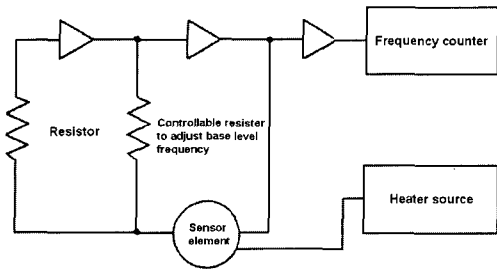


그림 9. Actuator circuit used for the developed capacitive type CO₂ sensor.

캐패시턴스는 CMOS 인버터가 장착된 간단한 오실레이터 회로로 측정할 수 있다. 회로에서 소자의 커퍼시턴스는 아래의 식에 의해 주파수로 변환된다.

$$f = 1 / (2.2 \times C \times R) \quad (3)$$

여기서, C와 R은 각각 센서의 커퍼시턴스와 표준 저항이다. 따라서 이론적으로는 표준저항과 주파수 Counter만이 신호처리 회로에서 필요한 값이다. 유전체형센서의 가장 큰 장점중의 하나는 단순한 신호처리회로(Signal Treatment Circuit)의 구현이 가능하다는 것이다. 측정 예로서 공기 중의 500 kHz에서의 R값으로 해서, 500 kHz부터의 주파수편차(Frequency Shift) 정도로 CO₂ 농도를 알 수 있다. 이러한 회로에서 CO₂ 농도가 350 ppm부터 2000 ppm까지 변하면 주파수편차도 선형적으로 변화 증가하므로, CO₂ 농도는 오실레이터 회로의 주파수편차로 측정할 수 있다. 이러한 회로의 수분 의존성은 무시할 정도로 작지만, 주위 온도변화로 센서온도가 변화하고 이에 따른 주파수편차가 생길 수 있어서 온도 의존성을 상쇄하기 위한 서미스터가 필요하다.

6. 결론

다양한 분야의 센서들이 개발되고 있고, 이러한 연구에서 핵심적인 기술내용은 고정도이며 장기신

뢰성을 갖는 센서 소자 개발과 함께 신호처리 회로 기술이 가능한 스마트 센서의 개발이다.

IC(Integrated Circuit)기술이 발전함에 따라 소형화 및 고집적화 센서 개발이 가능해졌고, 특히 유전체형 센서의 가장 큰 장점은 신호처리 기술이 간단하고 편리하다는 것이다. 즉 커퍼시티브 타입센서는 선택성이 우수한 전기적 신호 변화 특성을 가지고 있으며, IC 기술을 이용하여 소형으로 제작할 수 있다. 그러나 커퍼시턴스는 온도 의존성을 가지고 있어서 동일 칩에 온도 센서를 실장하는 것이 필요하지만 기술적으로 어려운 문제는 아니다. 이러한 관점에서 유전체형 센서는 기체센서의 새로운 감지기술이 될 수도 있다.

아직 연구의 초기단계로 감지할 수 있는 가스가 제한적이고 지금 연구자들의 수가 많지 않지만 커퍼시티브 센서는 새로운 지능형 센서로 발전 가능성이 높고, 특히 선택성에서 반도체형보다 우수한 특성이 기대된다.

참고 문헌

- [1] Tatsumi Ishihara and Shogo Matsubara, "Capacitive Type Gas Sensors", Journal of Electroceramics 2:4, pp215-228, (1998).
- [2] K. Satake, A. Kobayashi, T. Inoue, T. Nakahara, and T. Takeuchi, Proc. 3rd. Inter. Meet. on Chem. Sensors (Cleveland, 1990), P. 334.
- [3] T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, Chem. Lett, 1991, 575(1991).
- [4] N. Yamazoe and N. Miura, Solid State Ionics 86-88, 987(1996).
- [5] B.M. Kulwicki, J. Am. Ceram. Soc. 74, 697(1991).
- [6] S.V. Silverthorne, C.W. Watson, and R.D. Baxtor, Sensors and Actuators 19, 371(1989).
- [7] K.J. Balkus, L.J. Ball, B.E. Gnade, and J.M. Anthony, Chem. Mater, 9, 380(1997).
- [8] K. Alberti, J. Haas, C. Plog, and F. Fetting, Catalysis Today 8, 509(1991).
- [9] F. Menil, C. Lucat, and H. Debeda, Sensor and Actuators B 24-25, 415(1995).
- [10] P. Bataillard, F. Gardies, N. Jaffrezic-Renault, and C. Martlet, Anal. Chem 60, 2374(1988).

- [11] U. Schoeneberg, B.J. Hosticka, G. Zimmer, and G.J. Maclay, *Sensors and Actuators B1*, 58(1990).
- [12] F. winquist, A. Spetz, M. Armgarth, and I. Lundstrom, *Sensors and Actuators* 8, 91(1985).
- [13] S.V. Silverthorne, C.W. Watson, and R.D. Baxtor, *Sensors and Actuators* 19, 371(1989).
- [14] W.P. Kang and C.K. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 140, L125(1993).
- [15] S. Yao, Y. Shimizu, N. Miura, and N. Yamazoe, *Chem. Lett.* 1990, 2033(1990).
- [16] T. Ishihara, K. Kometani, M. Hashida, and Y. Takita, *Chem. Lett.* 1990, 2033(1990).
- [17] Y. Shimizu, Y. Fukuyama, T. Narikiyo, H. Arai, and T. Seiyama, *Chem. Lett.* 1985, 377(1985).
- [18] T. Ishihara, S. Sato, T. Fukushima, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1908 (1996).
- [19] K. Takahata, in *Chemical Sensor Technology Vol. 1*, edited T. Seiyama (Kodansha, Japan, 1988), p. 39.

저|자|약|력



성 명 : 노효섭

◆ 학 력

- 2000년
조선대 대학원 금속·재료공학과
공학석사
- 2005년
조선대 대학원 금속·재료공학과
공학박사

◆ 경 력

- 2001년 - 2005년
(주)오감테크놀로지 연구소팀장
- 2005년 - 현재
조선대 에너지자원 신기술 연구소 전임연구원
- 2007년 - 현재
(주)진랩센서 책임연구원

