

박막 및 다공성의 CuO-BaTiO₃ 감지막을 이용한 CO₂ 가스센서 CO₂ gas sensor based on a thin and porous CuO-BaTiO₃ sensing film

*이충일¹, 강병근², 정진화¹, 송순호¹, 김용준¹

*C. -i. Lee¹, B. -G. Kang², J. Jung¹, S. Song¹, *Y. -J. Kim(yjk@yonsei.ac.kr)¹

¹ 연세대학교 기계공학부, ²파트론

Key words : Semiconductor CO₂ gas sensor, Screen printing method, Thin sensing film, Porous structure

1. 서론

인간의 하루 물질 섭취량의 80% 가량이 공기이며, 현대인의 생활 공간의 80~90%가 실내임을 고려할 때 실내 공기질이 건강에 미치는 영향은 대단하다고 할 수 있다. 특히 CO₂ 가스의 경우 실내 공기질을 저하시키는 대표적인 물질로 지속적인 모니터링이 필요하다.

현재 CO₂ 가스 모니터링을 위해 NDIR 방식이 가장 널리 사용되고 있지만, 장비가 고가이고 크기의 한계로 인하여 실생활에 적용하기 어렵다. 이에 반도체형 CO₂ 가스센서의 연구가 활발히 이루어지고 있다[1, 2]. 일반적인 반도체형 가스센서의 동작은 가스와 감지막의 상호작용에 의해 이루어진다. 감지막 표면에 흡착된 가스는 감지막 내부로 확산되고 감지막의 전기전도도를 변화시킨다. 이에 가스와의 빠른 반응을 위해서는 감지막 표면과 전극 간의 거리가 짧아야 하고, 동시에 가스의 감지막 안으로의 원활한 침투를 위해 다공성 구조를 가져야 한다[1]. 하지만 기존에 연구된 반도체형 CO₂ 가스센서의 경우 두꺼운 감지막(스크린 프린팅 방법)의 사용이나 다공성 정도가 적은 감지막(스퍼터링 방법)으로 인하여 매우 느린 반응 속도(수 분 이상)를 갖는 단점이 있다[2, 3].

따라서 본 연구에서는 다공성 구조를 갖는 박막 감지막 형성을 통하여 CO₂ 가스의 빠른 검침이 가능한 반도체형 가스센서를 제안하였다. 스크린 프린팅 방법, 나노입자의 사용, CuO-BaTiO₃ 용액의 조성 변화를 통하여 다공성의 박막 감지막을 구현하였다. 그리고 제작된 가스센서의 가스 반응 메커니즘과 형태학 특성을 연구하였고 CO₂ 가스 반응 실험을 통하여 제안한 가스센서의 가스 반응 특성을 분석하였다.

2. 설계 및 제작

먼저, 알루미늄 기판을 준비하고, 그 위에 IDT 형태의 백금 전극을 반도체 공정 과정을 통하여 형성하였다. 다음으로, 스크린 프린팅 방법을 이용하여 CuO-BaTiO₃ 용액을 도포하였다. CuO-BaTiO₃ 용액은 16wt%의 나노 입자(CuO: 30-50nm, BaTiO₃: 100-120nm)와 84wt%의 용매(ethyl-cellulose, α-terpineol, 분산제)로 구성되었다. 마지막으로 소결 과정을 통하여 CO₂ 가스센서를 완성하였다. 제작된 감지막의 두께는 700nm 이었다.

3. 실험 및 결과

3.1 실험 장치 구성

제작된 가스센서의 특성 파악을 위하여 CO₂ 가스 반응 실험을 진행하였다. 전체 가스 유량은 60ml/min 으로 일정하게 유지하였다. 반응 가스로는 CO₂ 가스를 사용하였고, 레퍼런스 가스로는 N₂ 가스를 사용하였다. CO₂ 가스의 농도는 0.1%에서 10%까지 다양하게 변화시켰고, 가스와의 최적의 반응을 위하여 가스센서 주위의 온도를 변화시키며 실험을 진행하였다.

3.2 실험 결과 및 분석

그림 1 은 다양한 소결 온도에 따른 감지막의 SEM 모습 결과를 보여준다. 이를 통해 감지막이 다공성 구조로

형성되었고 1100℃ 이상에서 완전히 소결된 것을 확인할 수 있었다. 그림 2 는 다양한 소결 온도에 따른 CO₂ 가스(2%)에 대한 센서의 감도를 보여준다. 완전히 소결된 상태(1100℃)에서 가장 높은 감도를 가졌다. 하지만 과도한 소결(1200℃ 이상)의 경우, 1100℃의 결과보다 낮은 감도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3 은 가스센서의 동작온도 및 감지막 조성비에 따른 CO₂ 가스(2%)에 대한 감도를 보여준다. 550℃의 온도에서 CuO 와 BaTiO₃ 이 1 대 1 로 혼합되었을 경우 가장 높은 감도를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4 는 제안하는 가스센서의 각 온도에 따른 IV 특성 곡선을 보여준다. 온도가 상승할수록 I-V 특성 곡선은 y 축으로 기울어졌다. CuO-BaTiO₃ 는 NTC 반도체 물질로 500℃ 이상의 고온에서 도체의 성질을 띠었다. 뿐만 아니라 비선형적 I-V 특성 곡선을 통해서 CuO-BaTiO₃ 가 P-N 접합으로 이루어져 있다는 것도 알 수 있었다. 그림 5 는 제안하는 가스센서의 CO₂ 가스(3%) 반응 전후 I-V 특성 곡선을 비교한 것이다. CO₂ 가스와 반응하였을 때 x 축의 방향으로 약간 기울어짐을 알 수 있었다. 이를 통해 일정 전압 값에서의 전류 값이 감소한 것을 알 수 있었다. 이는 P-N 접합의 공핍영역이 증가되어 가스센서의 저항값이 증가된 것을 의미한다. 이러한 가스 반응 메커니즘은 p-n 접합의 원리를 통하여 설명 가능하다[4].

그림 6 은 CO₂ 가스와의 반응에 따른 반응 시간과 회복 시간을 보여준다. 가스센서의 반응을 보면, 반응 시간은 약 25 초로 나타났고, 회복 시간은 약 90 초로 나타났다. 기존의 연구된 반도체형 CO₂ 가스센서의 결과와 비교 결과 반응 시간 및 회복 시간의 측면에서 훨씬 빠른 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다[2, 3].

가스센서의 반응 및 회복 속도는 결정입계(grain boundary)의 성질보다는 이러한 결정입계가 집합된 가스 감지막의 물리적 성질에 영향을 받는다. 즉, 하나의 결정입계에 가스 분자가 흡착하는 속도보다는, 가스 분자들이 가스 감지막 전역에 골고루 확산이 되는 속도가 반응 속도를 좌우하게 된다. 이러한 현상으로부터 가스의 확산 속도는 감지막의 두께와 다공성 정도에 영향을 받게 된다는 것을 알 수 있다. 다공성 정도가 같지만 감지막의 두께가 서로 다른 경우, 얇은 감지막에서는 가스가 감지막 표면에서 전극으로 최대한 빨리 신호가 전달되기 때문에 반응 속도가 빠르다. 또한 감지막이 다공성일 경우, 가스의 확산이 쉽게 일어나기 때문에 센서의 반응 속도는 더욱 빨라지게 된다.

CO₂ 가스의 다양한 농도에 따른 가스센서 감도의 변화는 그림 7 에서 확인할 수 있다. 로그스케일에서 CO₂ 가스의 농도 증가에 따라 감도가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

CO₂ 가스의 빠른 검침을 위해 스크린 프린팅 방법을 이용하여 다공성 박막 감지막의 가스센서를 설계하고 제작하였다. CO₂ 가스를 검침하였고, 기존의 연구된 반도체형 CO₂ 가스센서와 비교 결과, 반응 시간(20~30 초)과 회복 시간(90 초) 측면에서 상당한 향상을 보였다. 또한, 로그스케

일에서 CO₂ 가스의 농도가 증가함에 따라 감도가 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 본 연구진이 제안하는 CO₂ 가스센서는 실내 공기질 개선을 위한 자동 환기 시스템에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

후기

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단-신기술융합형 성장동력사업(2009-0081941)의 지원과 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT 연구센터 지원사업(IITA-2009-C1090-0902-0038)의 지원을 통하여 진행되었음.

참고문헌

1. Aswaluthor, D.K., Gupta, S.K., "Science and technology of chemiresistor gas sensors," Nova Science Publishers, Michigan university, U.S.A., 2007.
2. Herran, J., Mandayo, G.G., Castano, E., "Solid state gas sensor for fast carbon dioxide detection," Sens. Actuator B-Chem., **129**, 705, 2008.
3. Haeusler, A., Meyer, J.-U., "A novel thick film conductive type CO₂ sensor," Sens. Actuator B-Chem., **34**, 388, 1996.
4. Streetman, B.G., Banerjee, S., "Solid state electronic devices, 6thEd," Prentice Hall International, The University of Texas at Austin, U.S.A., 2005.

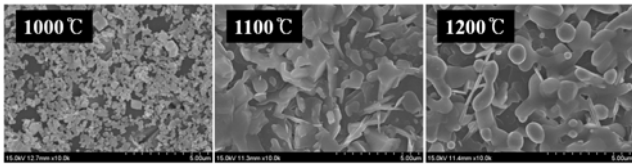


Fig. 1 SEM images(10k magnifications) of the fabricated gas sensor; (a) Sintering at 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C

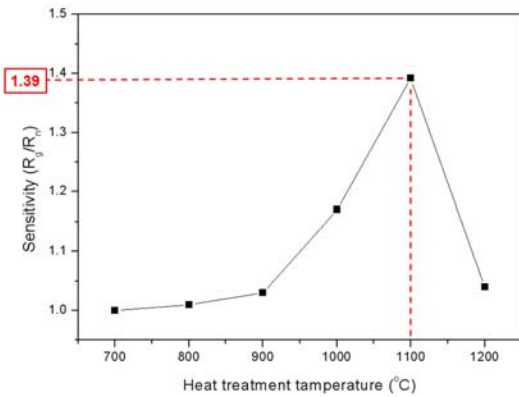


Fig. 2 Relation between sensitivity and sintering(heat treatment) temperature

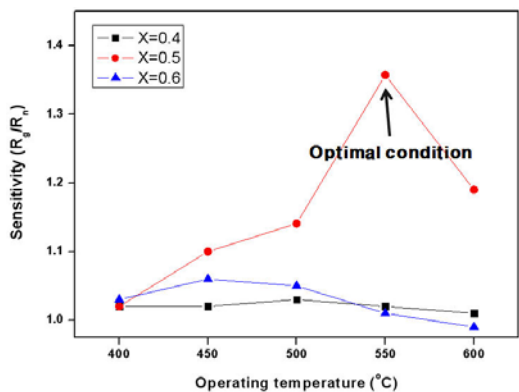


Fig. 3 Effect of composition upon sensitivity to 2% CO₂ with regard to the operating temperature

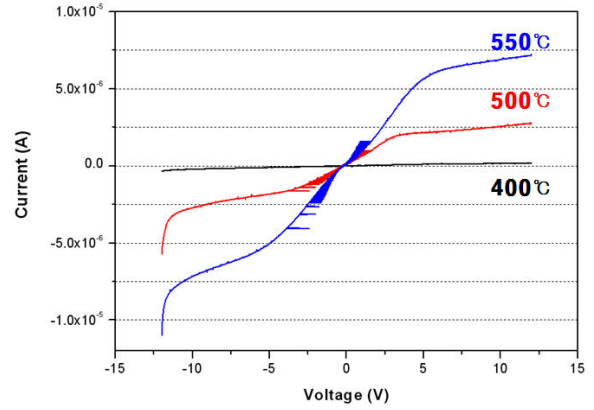


Fig. 4 I-V characteristics of the proposed sensor at 400~550 °C

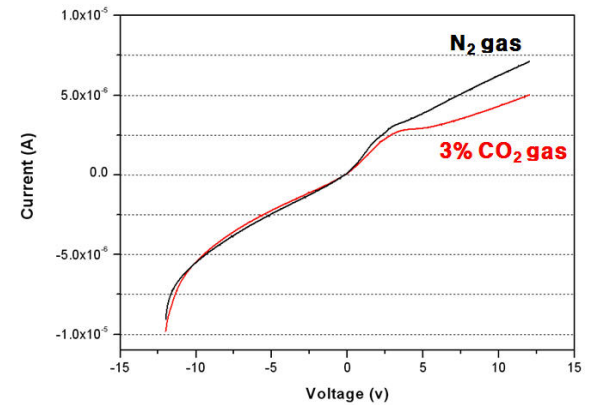


Fig. 5 I-V characteristics of the proposed sensor in N₂ and CO₂ (550 °C)

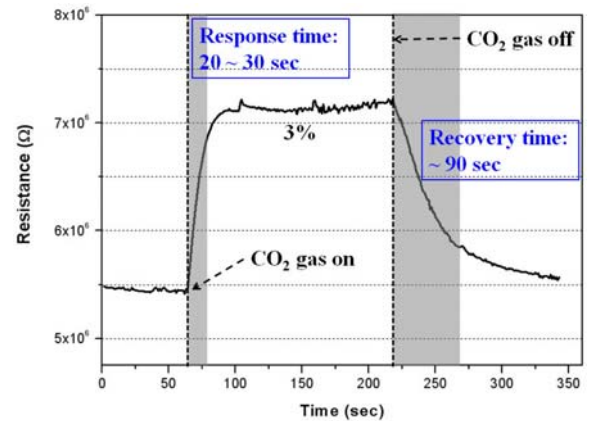


Fig. 6 Time variations in resistance change upon exposure to 3% CO₂ at 550 °C

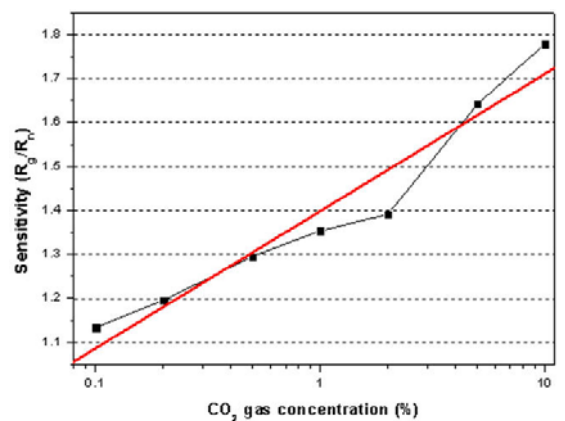


Fig. 7 Sensitivity of the sensor as a function of CO₂ concentration in a logarithmic scale (operating temperature = 550 °C, CO₂ concentration = 0.1 ~ 10%)