

γ -Fe₂O₃ 후막형 도시가스 감지 소자

○ 최동한, 이원기, 이덕동, 손병기
 경북대학교 공리대학 전기공학과

γ -Fe₂O₃ Thick Film City Gas Sensor

○ Dong-Han Choi, Won-Kee Lee, Duk-Dong Lee, Byung-Ki Sohn
 Dept. of Electronics, Kyungpook National University

(Abstract)

γ -Fe₂O₃ thick film city gas sensors have been fabricated by using screen printing method. The sensitivity to C₂H₆ and, CH₄ was about 90% and 65% respectively. The devices heated in air at 400°C for 1 hour exhibited the highest sensitivity (~90%) to C₂H₆ at the operating temperature of 300-350°C. And they had good selectivity for C₂H₆ in comparison with other gases (CO, H₂, C₃H₈ etc).

1. 서 론

1962년 Sciyama 등에 의해 반도체를 이용한 탄화수소계 가스감지 소자가 소개된 이래 각종 가스감지소자의 개발에 관한 연구가 활발히 이루어져 있다.^{1-3, 7-9)} 이중 유독성 및 폭발성 가스 감지소자에 대한 연구가 큰 관심을 끌었으며 최근 들어 도시가스가 점차 가정 연료 및 난방용으로 널리 보급됨에 따라 도시가스 센서개발에 관해 흥미가 높아지고 있다. 탄화수소계 기체인 도시가스를 감지할 수 있는 물질로는 γ -Fe₂O₃ 또는 α -Fe₂O₃가 있으며 이들은 특별한 촉매제를 사용하지 않아도 그 기체에 대한 감도가 높은 것으로 알려져 있다.²⁻³⁾ α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃는 저항이 극히 높은 절 산화물로서 기가 코린덤 형과 스피넬형의 결정구조를 갖는다. 그중 γ -Fe₂O₃는 비결정인 매우 낮은 Fe₂O₃와 같은 스피넬형 결정구조로서 이 두 물질 기에는 연속적인 고용체를 형성한다. γ -Fe₂O₃에 환원된 가스인 도시가스가 접촉하게 되면 저항이 크게 떨어졌다가 가스가 제거 되면 원래의 저항값으로 돌아간다.

본 연구에서는 이런 현상을 이용하여 γ -Fe₂O₃ 후막형 도시가스 감지소자를 제조하고 도시가스 주성분인 n-부탄이 58용량 퍼센트, iso-부탄이 33용량 퍼센트인 혼합 가스의 메타가스에 대한 가스감지 특성을 조사하였다.

2. 소자의 제조 및 특성

그림 1은 소자의 제조 공정도이다. 먼저 원료 물질을 칭량하고 충분히 잘 섞은 후 공기 중에서 하소하였다. 이를 agate mortar로 분쇄한 후 탈이온수로서 slurry를 만들어 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄하였다. 이것을 열처리한 후 전극을 형성하고 측정하였다.

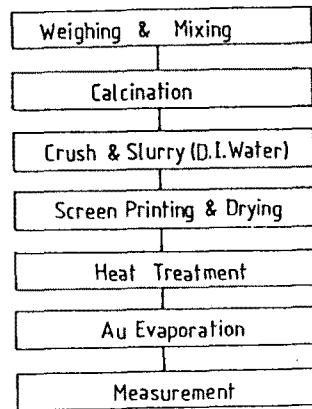


그림 1. 소자의 제조공정도

그림 2는 제조된 소자의 구조도이다. 후막의 두께는 약 100 μ m이다.

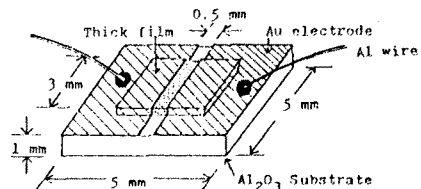


그림 2. 소자의 구조도

그림 3은 본 실험에 사용된 γ -Fe₂O₃의 DTA곡선이다. 100°C 근처에서 결합수분의 이탈에 의한 발열피크가 보이며 490°C 근처의 강한 발열 반응은 γ -Fe₂O₃에서 α -Fe₂O₃으로의 결정전이에 의한 것으로 생각된다.

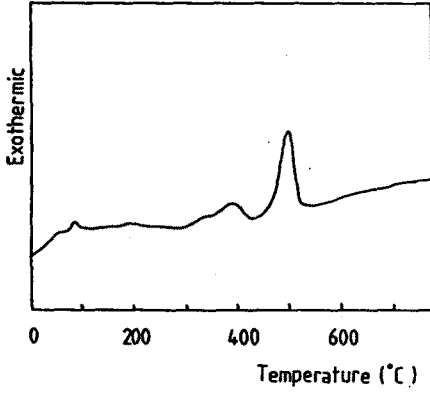


그림 3. DTA 곡선

그림 4는 소자의 특성 측정장치도이다. 부하저항 R_L 양단의 전압강하 V_L을 측정하여 소자저항을 계산하였다.

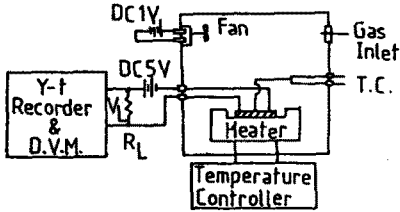


그림 4. 소자의 특성측정 장치도

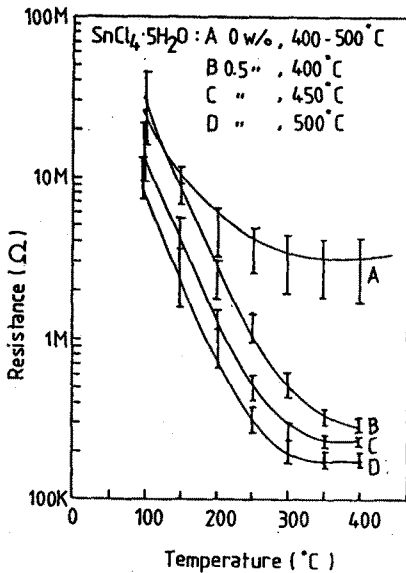


그림 5. 열처리온도에 따른 소자의 온도-저항 특성

그림 5는 제조된 소자의 온도 대 저항 특성이다. SnCl₄를 첨가한 경우 소자 저항이 낮아짐을 알 수 있다. 두 경우 모두 n형 반도체인 γ -Fe₂O₃의 NTC 특성을 보였다.

그림 6는 열처리 온도에 따른 감도변화를 나타낸 것이다. 측정 온도는 300°C였고 감도는 가스주입시의 저항변화와 공기중 저항값의 비를 백분율로 나타내었다. 400°C에서 열처리한 소자의 감도가 가장 높음을 알 수 있다. 600°C에서 10시간 열처리한 경우 가스에 대한 감도가 없는데 이는 그림 3에서 본 바와 같이 이미 α -Fe₂O₃로 전이된 때문이라고 생각된다. α -Fe₂O₃는 Fe₃O₄와 결정구조가 달라 연속적인 고용체를 형성하지 않으므로 비록 가스가 접촉하더라도 Fe²⁺ 이온의 증가를 유발하지 못해 저항변화가 없으므로 가스에 대한 감도가 없는 것으로 생각된다. 400°C에서 열처리한 소자의 경우 부탄가스에 대한 감도가 10000 ppm에서 90% 정도의 극히 우수한 감지특성을 보였다.

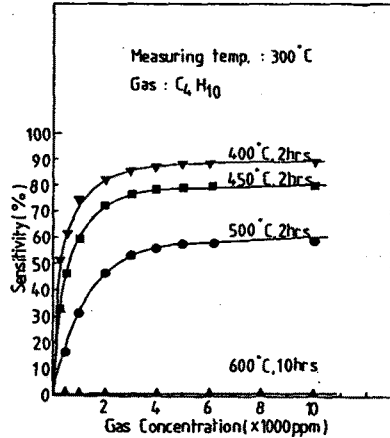


그림 6. 열처리 온도에 따른 감도 변화

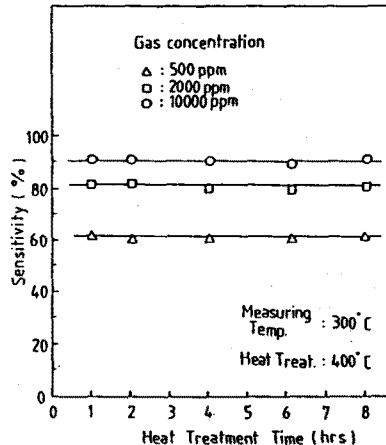
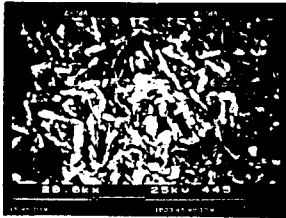


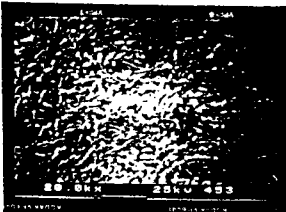
그림 7. 열처리 시간에 따른 감도변화

그림 7은 열처리 시간에 따른 감도변화를 나타낸 것이다. 1~8시간 범위에서는 열처리 시간은 감도에 별 영향을 미치지 않을 수 있다.

그림 8은 제조된 소자의 SEM사진이다. 입자의 크기가 0.5 μm 이하인 침상구조임을 알 수 있다. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 소자의 경우 좀 더 치밀한 입자분포를 가짐을 알 수 있다.



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 100 w/o
400 C, 2 hr



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 99.5 w/o
 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.5 w/o
400 C, 2 hr

그림 8. 제조된 소자의 표면 SEM사진

그림 9는 여러가지 가스에 대한 측정온도-감도특성이다. 제조된 소자는 측정온도 300~350 C 사이에서 H_2, CO 에 대해 20%, C_4H_{10} 에 대해 90%의 감도를 가지므로 좋은 선택성을 가짐을 알 수 있다. 그리고, CH_4 에 대해서는 65% 정도의 비교적 높은 감도를 보였다. 그러나 250 C 미만에서는 감도가 많이 저하되었는데 이는 탄화수소계 가스의 활성온도가 300 C 이상인 것에 기인한다고 말할 수 있다.

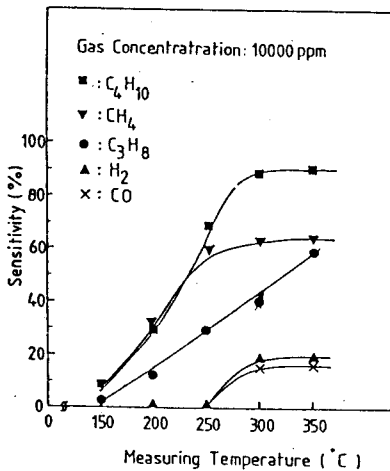


그림 9. 여러가지 가스에 대한 측정온도-감도특성

그림 10은 상온에서의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 60일 경과 후에도 감도와 저항 변화가 거의 없어 장기 안정도가 우수함을 알 수 있다.

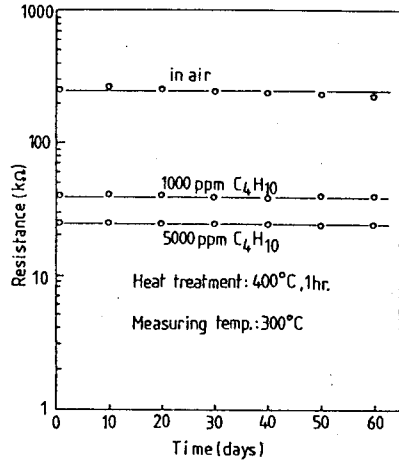


그림 10. 장기 안정도

그림 11은 제조된 소자의 부탄에 대한 응답특성을 나타낸 것이다. 가스주입 즉시 응답하여 1분후 포화치의 90%에 도달하였고 가스배기후 원래의 저항 값으로 회복하는데 약 2분이 걸렸다.

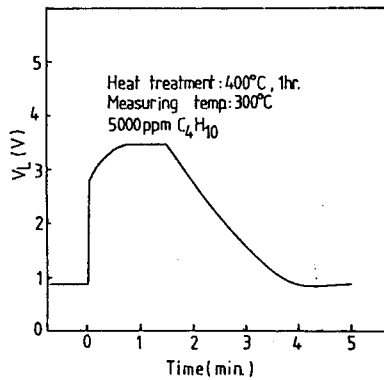


그림 11. 응답특성

3. 결 론

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 도시가스 센서를 스크린 인쇄법으로 제조하였다. 제조된 소자는 도시가스의 주성분인 C_4H_{10} 에 90%, CH_4 에 65% 정도의 좋은 감도를 나타냈다. 그중 측정온도 300~350 C에서 400 C에서 열처리한 소자가 부탄가스에 대해 90% 정도의 가장 높은 감도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, et al, "Study on Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Film", Anal. Chem., 34, pp.1502-1503(1962).
 2. 清山哲郎, 化學せ 々 -, 講談社, pp.61-62 (1982).
 3. Y. Nakatani, M. Matsuoka and Y. Iida, " γ -Fe₂O₃ Ceramic Gas Sensor", IEEE Transaction on Components, Hybrids and Manufacturing Technology, CHMT-5(4), pp522-527, December(1982)
 4. 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, 金屬酸化物と 複合酸化物, 講談社, 東京, pp.242-253 (1984).
 5. L. Himmel, R.F. Mehl, and C.E. Birchenall, "Self-Diffusion of Iron Oxides and The Wagner Theory of Oxidation", Trans. AIME, 197(6), pp827-843(1953)
 6. A.H. Morrish, "Morphology and Physical Properties of Gamma Iron Oxide", Crystals. 2 (1980)
 7. N. Taguchi, U.S. Patent, 3, pp695-848(1972)
 8. M. Nitta and M. Haradome, "Thick Film CO Gas Sensors", IEEE Trans. on Electron Devices, Vol.ED-26, No.3, pp247-249(1979)
 9. T. Oyabu, et al., "Sensing characteristics of Tin Oxide Thick Film Gas Sensor", J. Appl. Phys, Vol.53, No.11, pp7128-7130(1982)
-