

열선형 반도체식 가스센서의 제작 및 특성

송갑득, 이윤수, 이상문, 심창현, 최낙진, 임준우,
이대식, 홍영호*, 이덕동
경북대학교 전자전기공학부
경운대학교 공학부*

Fabrication and characteristics of solid heat conductive type semiconductor gas sensor

K.D. Song · Y.S. Lee · S.M. Lee · C.H. Shim · N.J. Choi · J.W. Lim,
D.S. Lee · Y.H. Hong* · D.D. Lee
School of Electronic & Electrical Eng., Kyungpook National Univ.
*School of Eng., Kyungwoon Univ.**

1. 서론

대기환경은 우리 인간에게 가장 기본이 되는 생활환경요소로서 최근 그 오염 정도가 날로 심각한 상태에 이르고 있다. 이와 같은 대기환경 오염 문제에 대한 실제적인 대처방안으로써 그 오염 상태를 유발하는 각종 오염원을 검지·정량하여 이를 제어하는 기술의 개발이 무엇보다 중요한 과제가 된다.^[1-4] 열선형 반도체식 센서는 히터와 감지 전극을 한쌍으로 사용하여 리드선이 적고, 구조가 접촉연소식이므로 주변회로도 접촉연소식에 상당하는 정도로 간단하게 설계할 수 있으며 열용량을 줄여 안정화 시간이 반도체식에 비해 상당히 짧게 할 수 있다. 또한 감지 층이 알루미늄나 촉매층이 아닌 산화물 반도체를 사용함으로써 피독현상에 대해서도 강하다는 장점을 갖추고 있다.^[5]

본 논문에서는 여러 가지 가스에 대해서 선형성이 보장되는 열선형 반도체식 센서를 제조하기 위해서 센서소자의 기본이 되는 모물질의 선정과 제조법을 연구하고 감응성을 증가시키기 위해 보조촉매의 첨가 실험을 수행하였다. 또 히터 구조를 최적화 하기 위한 연구와 구동 전압을 조정하기 위한 설계의 변수를 선정하여 그 특성을 측정하였다.

2. 이론

2-1. 소자의 구조

열선형 반도체식 센서의 구조는 그림 1과 같다. 그 구조는 백금 코일위에 금속

산화물 반도체 물질이 코팅되어 있는 형태를 가진다. 금속산화물은 적정온도에서 열처리되면 300~450℃ 정도에서 환원성 가스의 농도에 따라 그 저항값이 변하는 성질을 가지고 있다. 두 개의 리드선만을 가지는 구조상 열선형 반도체식 소자는 히터가 감지물질에 대한 전극의 겸용으로 사용되고 있다. 따라서 전기적으로 히터 코일과 금속산화물 반도체물질이 병렬로 연결되어 있는 형태를 갖게 된다.

히터의 구조는 소자의 열특성에 영향을 미칠 뿐 아니라 금속산화물질로 된 감

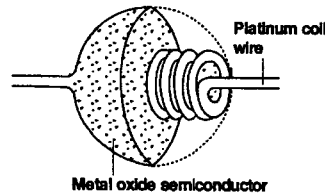


그림 1. 소자의 구조.

지물질의 전극간격이 되어 소자의 특성에 영향을 많이 미치는 요소가 된다. 그러므로 히터의 간격이 좁아지면 소자의 소형화와 히터에 비해 저항이 수 백배에 이르는 감지물질의 저항을 작게 하는 장점이 있으나 과도히 좁게 히터를 형성하면 히터선 사이에 안정된 저항을 얻을 수 없으며 제조성이 떨어지게 되므로 히터의 두께와 간격의 설계가 매우 중요한 설계의 변수가 된다.

2-2. 금속산화물 반도체의 가스 감응 특성

금속산화물 반도체의 가스흡착에 의한 전도도의 변화는 가스 흡착전후의 반도체 전도도의 차로 나타난다. n형 반도체의 표면에 기체가 양전하 흡착을 하면 기체에서 반도체의 전도대에 전자가 방출되기 때문에 전도전자의 수가 증가하게 되어 전도도가 증가한다.

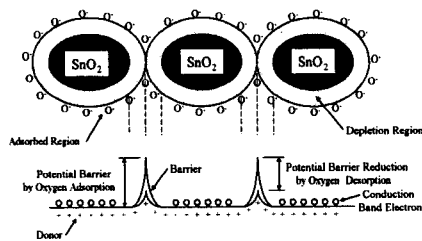


그림 2. 환원성 가스에 의한 입계의 전위장벽의 변화.

3. 실험

3-1. 히터의 구성

열선형 반도체식 소자의 효과적인 동작을 위해서는 히터의 저항은 크게 하고 감지막의 초기저항은 작아야 한다. 히터의 저항에 비해 감지막의 초기저항이 1000배 이상될 경우 가스에 의해 80 %의 저항감소가 있다하더라도 출력 전압의 변화는 수 mV를 넘지 못한다.

3-2. 감지물질의 제조와 소자의 제작

본 연구에서는 SnO₂의 미세분말을 습식법(hydroxide)을 이용하여 제조하였다. 첨가물을 모물질과 함께 공침법(coprecipitation)으로 침전시켜 균일하게 분산시켜서, 소자제작시 구성물질의 조성이 균일하게 되도록 하였다. 감지소자의 모물질로 사용되는 분말은 비드를 형성하기 전에 하소과정(calcination process)을 거치게 되는데, 이는 혼합분말에 함유된 각종 유기물을 휘발시키는 것을 주목적으로 하고 있다.

그림 3에는 열선형 반도체식 소자의 제작 공정 순서를 나타내었다. 열선형 반도체식 소자를 위해서 먼저 동작전압과 동작온도에 적당하도록 백금코일을 권선한다. 그리고 코일위에 비드를 형성하기 위해 감지물질을 paste의 형태로 제조하여야 한다. 감지물질 paste는 합성한 SnO₂분말을 선정된 첨가제와 함께 혼합하여 제조한다. 준비된 paste로 백금코일 위에 지름 1mm 정도의 비드를 형성하는데 점도가 높으면 구의 형태를 가지게 된다. 열처리중 처지거나 부서지는 일이 없도록 90 °C에서 충분히 건조한 후 1시간 가량 열처리하여 소자를 제작한다.

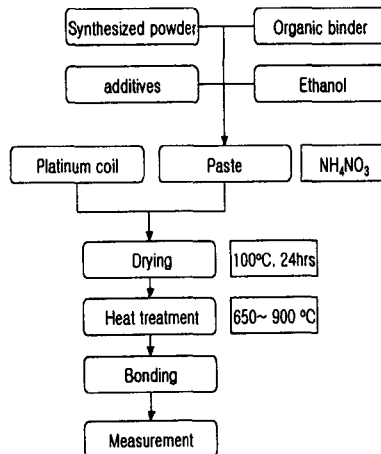


그림 3. 열선형 반도체식 소자의 제작 공정

3-3. Pt 코일의 동작 특성

내경 1 mm의 코일의 권선수를 조절하며 그 히터의 특성을 살펴보았다. 코일의 권선수가 20~30회일 때 상온에서의 저항값이 10~15 Ω의 조건을 만족할 수 있었다. 10~40회 권선의 인가전압과 저항값의 관계를 그림 4에 나타내었다. Pt의 온도-저항 특성으로부터 저항이 초기저항의 두 배가 될 때 약 300~400 °C의 동작온도에 이르게 되는 것을 알 수 있다. 이상의 실험으로 히터의 권선수를 20회 정도로 하는 것이 적정동작전압과 적정동작온도를 얻을 수 있다.

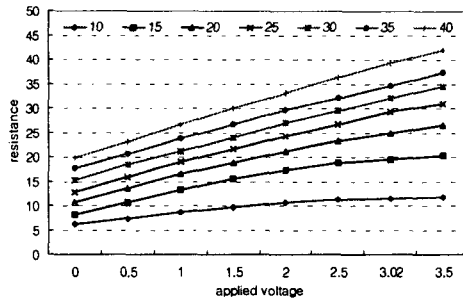
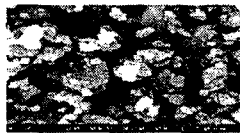


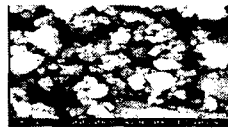
그림 4. 인가전압에 따른 권선저항의 변화

3-4. 감지 모듈질의 분석

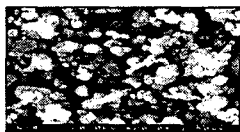
하소온도에 따른 SEM 분석을 그림 6에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 결정이 성장함을 보이고 있다.



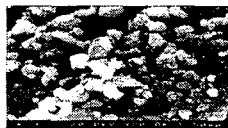
(a) 400 °C



(b) 500 °C



(c) 600 °C



(d) 700 °C

그림 6. 하소온도에 따른 SnO₂/Ca,Pt 분말의 SEM 사진

3-5. 감지물질의 가스 반응 특성

감도를 향상시키는 Pt를 3 wt.% 첨가한 합성물질을 550~900 °C까지 열처리 하여 그 저항을 측정하였다. 측정온도는 300 °C로 하였고 전압분배기로 저항값을 계산하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 보는 바와 같이 900 °C 이상에서는 그 저항값이 급격히 증가하는 결과를 보인다. 이는 인접한 그래인들이 결합하는 병목(neck)이 형성되어 저항이 감소하다가 점차 산화가 진행되어 공핍층이 깊어지는 현상에 기인하는 것으로 보인다. 그림 8에 부탄 5,000 ppm에 대한 감지막의 감도특성을 나타내었으며, 700~850 °C 범위에서 그 감도가 최적임을 알 수 있다. 비드를 형성하여 열처리 한 결과 850°C 열처리 한 소자가 강도면에서 800°C 처리한 소자에 비해 우수하므로 850°C에서 열처리 하는 것이 적정함을 알수있다.

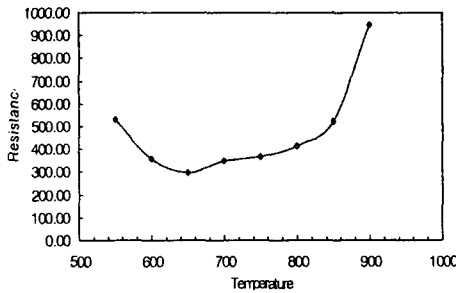


그림 7. 열처리 온도에 따른 감지막의 저항변화

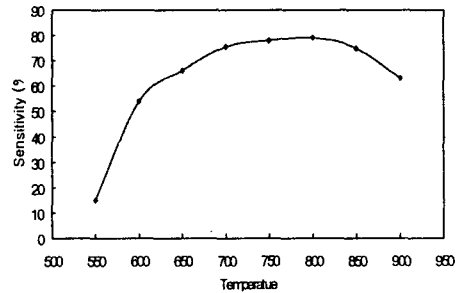


그림 8. 열처리 온도에 따른 감지막의 감도변화

3-6. 소자의 특성

직경 28 μm 인 Pt 세선으로 내경 1 mm의 코일을 형성하였다. 감지물질로는 합성한 SnO_2 분말에 Pt 3 wt%, Sb 0.5 wt.%를 첨가하여 paste를 만들었다.

그림 10은 부탄과 CO에 대한 감도 특성이다. 브릿지 회로 양단의 구동전압을 4 V로 하였고 부하저항으로 10 Ω 고정저항을 사용하였다. 소자의 특성상 농도에 대한 직선성은 없으나 4,000 ppm에 대해 약 35 mV의 감도를 얻었다. 그러나 CO에 대해서는 15 mV 이하의 낮은 감도를 보이고 있다.

그림 11은 제작한 소자의 반응속도를 보기 위한 부탄에 대한 측정곡선이다. 대상가스 주입으로 인한 주변공기의 교란으로 인해 발생하는 초기의 불안정성은 5 초 미만의 과도응답으로 나타났다가 안정된다.

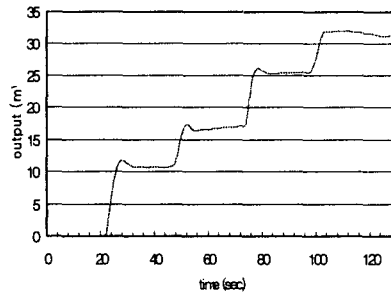
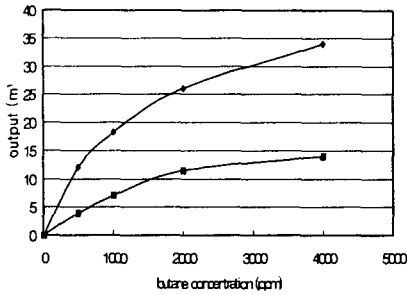


그림 10. 부탄가스에 대한 소자의 감응특성 그림 11. 부탄가스에 대한 시간응답특성

4. 결론

열선형 반도체식 센서를 위한 히터를 제작하고 감지물질을 합성하였다. 또한 각 요소들의 동작특성 및 감지특성, 첨가물의 영향 등을 실험하고 소자를 제작하여 이의 부탄 감응특성을 살펴보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 열선형 반도체식 센서는 히터와 감지물질의 병렬구조로 히터의 저저항으로 인해 열적으로 안정하고 외부 전원의 교란이 출력에 큰 영향을 미치지 않는 특징을 가지고 있었으며, 열선형 반도체식 센서의 구성에 있어 기존의 산화물 반도체 감지물질은 큰 저항값을 가지므로 이에 대한 감지물질의 감도를 유지하며 저저항의 감지물질을 합성해야했다. 구조가 유사한 접촉연소식 센서에 비해 더 낮은 가스의 농도에 대해서 감지할 수 있어 저농도용 센서로서 사용가능함을 알았다.

5. 참고문헌

- [1] 전기준, 정규백 외 4 : “대기오염 자동측정장치의 실무교재”, KRISS-94-144-ET, 7, (1989)
- [2] 생산기술연구원 : “대기오염 측정장비기술”, 환경부, (1997)
- [3] Colin Baird : “Environmental Chemistry”, New York, 149, (1995)
- [4] Anthony. Verdin : “Gas Analysis Instrumentation”, The Macmillian Press, 67 (1973)
- [5] Douglas A. Skoog. : “Principles of Instrumental Analysis”, Saunders College Publishing, 315, (1985)