

半導體 가스 檢知素子の 製造 및 그의 電氣的 特性

(Fabrication of Semiconductor Gas Sensors and their Electrical Characteristics)

金基完*, 李德東*, 崔時永*, 李宇一*

(KimKi-Wan, LeeDuck-Dong, and ChoiSi-Young, LeeWu-II)

要 約

SnO₂를 母物質로 한 半導體 가스 檢知素子を 製造하고 그 電氣的 特性을 調査하였다. 製造된 素子は 프로판가스, 일산화탄소, 알콜 및 아세톤 가스等に 對해 우수한 感度特性을 가졌으며 특히 프로판가스에 對해 가장 敏感한 反應을 보였다. SnO₂에 PdCl₂ 또는 SrCO₃를 약 0.3 wt.% 정도 첨가 했을때 가스에 대한 감도는 순수한 SnO₂의 경우보다 向上되었다. 電氣傳導度 對 가스농도의 特性은 素子 燒成溫度, 素子 溫度 및 素子 材料 반죽時 사용된 용액의 농도에 따라 變化하였다.

Abstract

Three types of SnO₂ based semiconductor gas sensors sensitive to propane, alcohol, carbon monoxide and acetone have been fabricated. Adding about 0.3wt.% PdCl₂ or SrCO₃ to SnO₂ improved the sensitivity. The devices were fired for one hour in air in the temperature range of 600°C to 1,000°C.

An electrical warning system using the fabricated sensors is suggested.

I. 序 論

産業 發展과 더불어 가스에 對한 消費가 急增하고 있고 이에 수반하여 가스의 漏泄로 인한 爆發 事故나 汚染事故가 빈발하고 있는 實情이다. 이러한 가스 事故를 막기 위하여 日本等 海外 여러나라에서는 가스의 漏泄 深知用 素子を 開發하기 위한 研究가 精力的으로 行해지고 있다.¹⁻⁵⁾

本 研究에서는 SnO₂를 母物質로 하여 可燃性 가스를 探知할 수 있는 素子を 제조하고 이들 素子들의 가스 농도에 따른 전기전도도의 變化를 調査하고 아울러 그 應用방안도 검토하였다. 여기서는 주로 프로판가스 일산화탄소, 산소, 알콜 및 아세톤 가스 등에 對하여 檢知應答을 實驗하였다.

II. 素子の 製造

可燃性가스를 探知할 수 있는 반도체 素子を 제조하기 위해 純度 99%인 SnO₂, PdCl₂ 및 SrCO₃등을 사용하였다. 母物質 SnO₂에 添加物質 PdCl₂ 또는 SrCO₃等이 0.3 wt.% 또는 0.15 wt.%포함되게 각각 秤量한 후 agate mortar로 充分히 잘 混合하고 混合된 粉末을 물 또는 묽은 堽산용액으로 반죽한 後 리드線 및 가열線用的 白金線을 넣어서 圓板形으로 만들어 70°C에서 30分間 건조시킨 後 이것을 다시 電氣爐에 넣어 600~1,000°C에서 1時間 燒成하였다.

이상의 과정에서 순수한 SnO₂만의 素子, SnO₂에 PdCl₂를 0.3 wt.%정도 첨가시킨 素子 및 SnO₂에 SrCO₃를 0.3 wt.%정도 添加시킨 素子の 3種類로 제조하였다. 사용한 白金線은 직경이 0.15 mm의 것으로서 저항값이 0.3Ω되게 같은 길이로 잘라서 사용하였고 素子 内部에 들어간 白金線은 螺線形으로 감아 이들 사이의 간격이 2mm 정도 되도록 하였다. 제조된 素子들이 갖는 표면적은 모두 거의 동일하게 되도록 하였다. 그림 1은 제조된 素子들의 外形中 一部分이다.

* 正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyung-Pook National University)

接受日字: 1978年 8月 28日

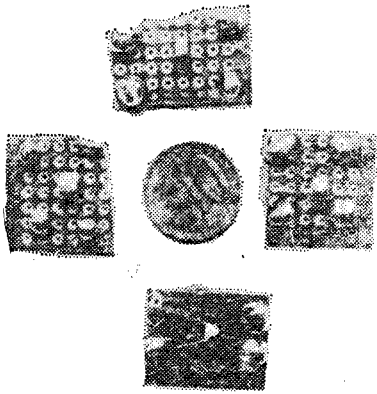


그림 1. 제조된 素子의 外形
Fig. 1. Fabricated gas sensors.

III. 特性 및 論議

제조된 素子의 가스농도에 따른 전기전도도의 변화를 측정하기 위하여 그림 2의 회로를 사용하였다. 素

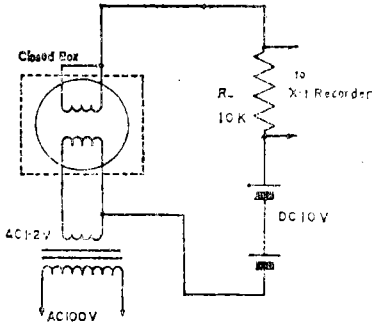


그림 2. 가스검지소자 측정회로
Fig. 2. Circuit diagram for measuring the characteristics of gas sensors.

자를 밀폐된 箱子中央에 固定하고 負荷抵抗으로 10kΩ을 사용하였으며 그 兩端에 X-t 기록계를 연결하였다. 素子의 電氣傳導度 變化는 Y-t 기록계에 나타난 電壓의 變化로써 측정되었다. 즉 가열선에 의한 전압(0.8~2.0 V)을 변화시켜서 素子의 온도를 변화시켰고 이 온도에서의 가스농도에 따른 전기저항의 변화로써 감도특성을 측정하였다. 이때 사용된 측정기기들은 Y-t 기록계, Digital Multimeter, 직류전원공급기 및 Thermometer 등이었다.

그림 3에 SnO₂만으로 제조된 素子인 #Sn 800-15-4의 여러가지가스에 대한 감도 특성을 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 可燃性이 아닌 O₂, CO₂ 및 N₂ 가스에 대한 素子의 電氣傳導度는 이들 농도에 관계없이 一定히 유지되고 있다. 그러나 가연성가스인 CO, C₂H₅OH, 아세톤 및 프로판가스 등은 이 素子의 電氣抵抗을 크게 낮추고 있다. 이들 中 프로판가스는 이 素子

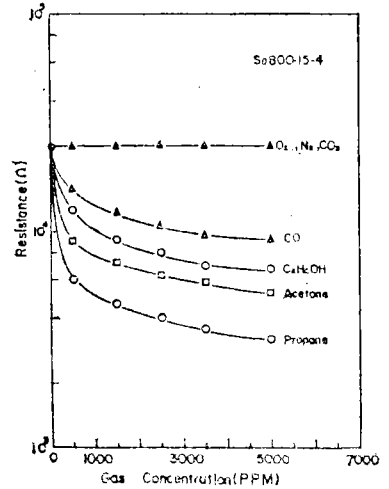


그림 3. 여러가지 가스에 대한 素子의 감도특성
Fig. 3. Characteristics curves of fabricated gas sensors representing the relationship between the electric resistance of the sensors and the concentration of various gases.

에 對해 가장 敏感한 反應을 보이고 있다. 그리고 대체로 낮은 가스濃度 범위에서 전기전도도의 큰 變化를 나타내나 가스濃度가 높아질수록 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 여기서 C₂H₅OH 가스 및 아세톤가스는 이들 가스가 거의 차 있는 밀폐된 容器的 포화 가스를 注射器로 취한 것이다.

그림 4는 燒成溫度를 달리하여 製造한 순수한 SnO₂ 素子의 프로판가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 이 素子は 燒成時間을 1時間으로 하고 반죽할 때 사

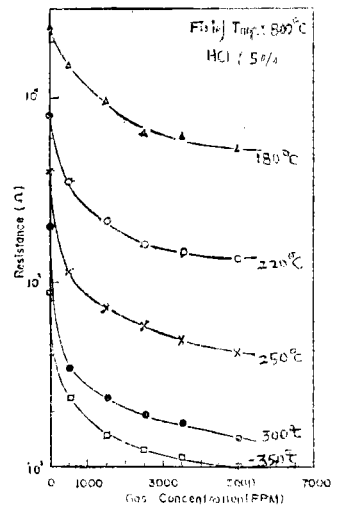


그림 4. 순수 SnO₂素子의 소성온도에 따른 감도특성
Fig. 4. Sensitivity characteristics of pure SnO₂ fired at various temperatures.

용한 염산용액의 농도를 5%로 했을 때의 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 800°C에서 燒成된 素子가 가장 좋은 感度를 보이고 있다. 600°C以上에서 燒成된 素子들은 感도는 좋으나 再現性이 좋지 않은 편이었고 特性이 不安定하였다. 1,000°C以上에서 燒成한 素子들은 그 燒結體가 도가니에 응착되어 대부분 破損되었고 그 感도 역시 좋지 못하였다.

그림 5는 800°C에서 燒成한 素子들의 感度特性을 素子溫度를 변화 시켜가면서 조사한 것이다. 素子の

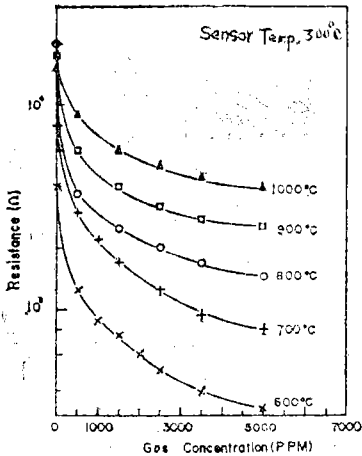


그림 5. 순수 SnO₂素子の 온도에 따른 감도특성
Fig. 5. Resistance vs gas concentration of pure SnO₂ at various device temperatures.

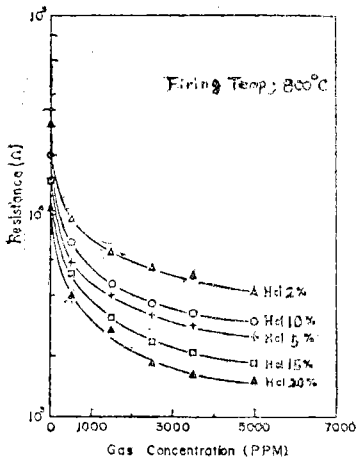


그림 6. 염산용액의 농도에 따른 순수 SnO₂素子の 감도특성
Fig. 6. Effects of HCl kneading solution on the characteristics of pure SnO₂ devices.

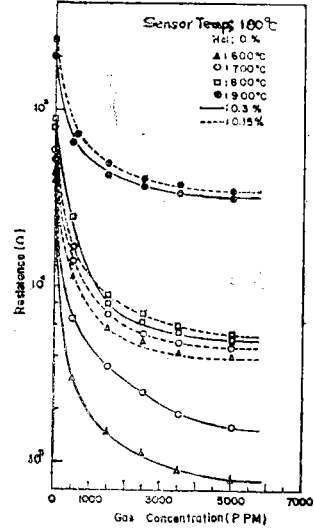


그림 7. PdCl₂가 첨가된 SnO₂素子の 소성온도에 따른 감도특성
Fig. 7. Sensitivity characteristics of PdCl₂ added SnO₂ devices for various sintering temperatures.

온도가 약 300°C일 때 가장 좋은 감도특성을 나타내고 있다. 그림 5는 제조된 여러 素子들의 특성의 평균치를 나타낸 것이다.

한편 순수 SnO₂素子の 감도특성은 반죽할 때 사용한 염산용액의 농도에 따라 달라짐을 알 수 있었고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이것은 800°C에서 1時間 燒成한 素子들에 對한 평균적 특성이다. 여기서 염산용액의 농도를 5%로 해서 반죽한 경우의 감도특성이 가장 좋을 수 있다. 순수한 물로써 固化시켰을 때는 燒結體가 쉽게 파괴 되었기 때문에 특성측정이 곤란하였다.

다음에 SnO₂에 PdCl₂를 0.3 wt.%정도 첨가하였을 때의 감도특성을 알아보기 위하여 순수한 SnO₂분말에 PdCl₂가 重量比로 0.15~0.3% 되도록 혼합하여 제조된 素子에 對한 가스농도의 변화에 따른 전기저항의 값을 측정하였다. 그림 7은 소성온도를 달리하여 제조한 PdCl₂ 첨가 素子の 프로판가스에 대한 감도 특성이다. 이 결과에서 PdCl₂가 0.3 wt.%정도 포함되고 소성온도를 600°C로 한 素子가 가장 좋은 감도특성을 보이고 있다. 이보다 많은 양을 첨가했을 경우 本實驗에서는 대체로 不安定한 特性을 나타내었으므로 그림에 표시하지 않았다. 그리고 0.3%미만에서는 그림 7에서와 같이 감도 특성이 나빠지고 있다. 이때 素子溫度는 180°C였다.

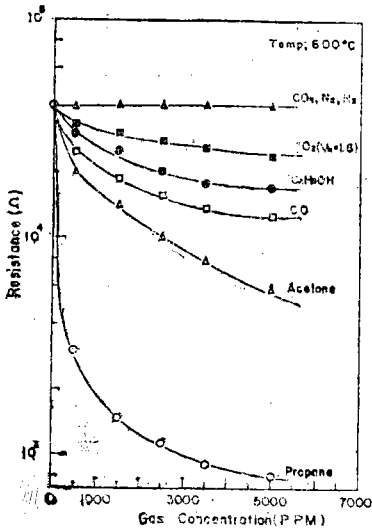


그림 8. 여러가지 가스에 대한 PdCl₂첨가 素子の 감도특성
 Fig. 8. Sensitivity characteristics of PdCl₂ added SnO₂ devices for various gases.

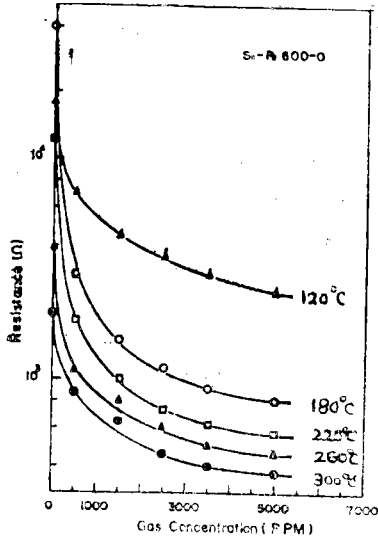


그림 9. PdCl₂첨가 素子の 溫度에 따른 감도특성
 Fig. 9. Sensitivity characteristics of PdCl₂ added SnO₂ devices for various device temperatures.

그림 8에서 보는 바와 같이 SnO₂에 PdCl₂가 미량첨가 됨으로써 가스에 대한 감도가 많이 改善되었다. 그리고 순수한 SnO₂의 경우보다 가장 좋은 감도를 나타내는 소성온도는 약 200°C 만큼 낮은 600°C였다. PdCl₂가 重量比로 약 0.3%정도 포함된 素子の 여러 가스에 對한 감도특성을 그림 8에 나타내었다. 이 素子도 순수한 SnO₂와 같이 프로판가스에 對해 가장 민감한 반

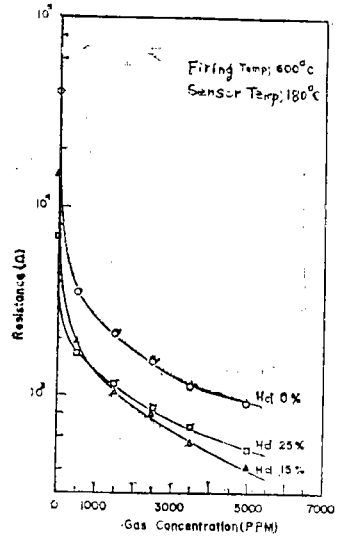


그림 10. 염산농도에 따른 PdCl₂첨가소자의 감도특성
 Fig. 10. Sensitivity characteristics of PdCl₂ added SnO₂ devices for various concentrations of kneading HCl solution.

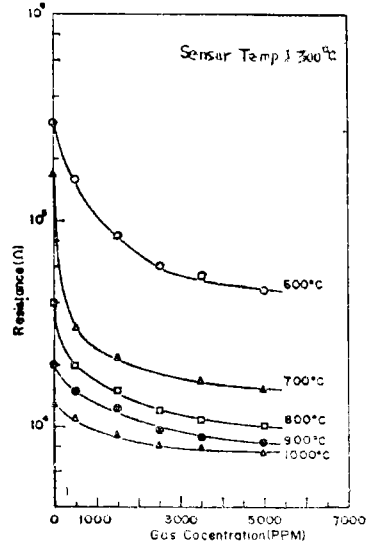


그림 11. SrCO₃첨가 素子の 소성온도에 따른 감도특성
 Fig. 11. Resistance VS gas concentration characteristics of SrCO₃ devices fabricated at various firing temperatures Sensitivity characteristics of SrCO₃ added SnO₂ devices for various gas concentrations.

응을 나타내고 있다. 순수한 SnO₂ 素子에서 본 바와 같이 素子溫度에 따라 감도특성이 현저하게 달라짐을 볼 수 있었는데 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 이것은 600°C에서 1時間 燒成한 素子들의 평균감도 곡선이

다. 素子 溫度가 약 180°C 일때 가장 좋은 감도특성을 나타내고 있다.

그림 10은 반죽할 때 사용한 염산용액의 농도에 따른 PdCl₂첨가 素子の 감도특성이다. 이 素子は 순수한 몰로써 固化시킨 경우에 가스 농도에 대한 素子 저항값의 변화율이 가장 크다.

한편 SnO₂에 SrCO₃를 미량첨가한 素子の 경우에도 可燃性가스에 대해 좋은 반응을 보였는데, 소성온도를 달리 했을 때 프로판가스에 대한 감도특성을 그림 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 SrCO₃를 첨가했을 때는 700°C에서 1時間 燒成한 素子が 가장 좋은 감도특성을 나타내고 있다. 이때 素子溫度는 약 300°C로 하였다.

製造된 素子들은 가연성가스 특히 프로판가스에 대해 매우 우수한 감도를 갖고 있으므로 프로판가스 漏·探知用的 素子로서 使用 可能하다. 이러한 실제적 응

를 사용하여 가스 경보장치를 製作하여 보았다. 각종 가스에 대해 시험해 본 결과 이 장치는 프로판가스, CO알콜 및 아세톤가스의 농도가 500 ppm 미만에서도 잘 동작하였다.

IV. 結 論

SnO₂에 PdCl₂ 또는 SrCO₃를 0.3 wt. %첨가함으로써 가연성가스에 對해 敏感하게 反應하는 素子들을 만들 수 있었다. 그리고 순수한 SnO₂素子에 비해 이와같은 첨가물질이 加해진 素子が 보다 感도가 좋고 再現性이 높음을 알 수 있었다. 순수한 SnO₂素子の 감도는 800°C에서 1시간 燒成된 것이 가장 感도가 좋았고, SrCO₃가 0.3 wt. % 첨가된 素子の 감도는 700°C에서 1時間, 그리고 PdCl₂가 미량 첨가된 素子の 감도는 600°C에서 1시간 燒成된 것이 가장 感도가 높음을 알 수 있었다. 그리고 素子が 유지할 온도는 순수한 SnO₂ 경우 300°C, PdCl₂가 첨가된 素子の 경우 200°C 정도가 적합함을 알았다.

제조된 素子は 工業用 및 家庭用으로 그 수요가 늘고 있는 프로판가스의 漏泄探知用 素子로서 有望하다.

參考文獻

1. 大熊英夫, セラミック 가스檢知素子, 電子材料, Vol. 16, No. 2, pp. 62~68, 1977.
2. 武田義章, 가스센서, 電子材料 Vol. 16, No 5, pp. 114~120, 1977.
3. 川上隆也, 特開昭 50-68192, 1975.
4. 大野義雄, 特開昭 48-90793, 1973.
5. 大野義雄, 特開昭 47-48440, 1972.

※ 本 研究는 文教部 政策課題研究費로 遂行한 것임.

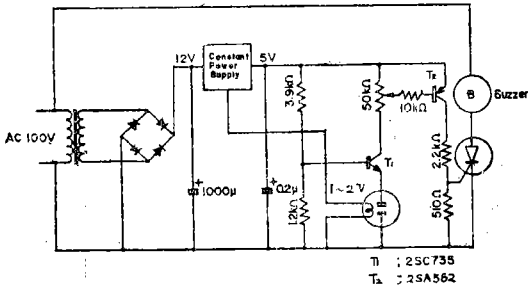


그림 12. 가스 경보장치 회로도
Fig. 12. Circuit diagram for a gas warning equipment.

용의 可能性을 試驗하기 위하여 그림 12와 같은 회로