

프로판가스 檢知素子の 製造 및 그 特性

(Fabrication of Propane Gas Detectors and their Characteristics)

李 德 東*

(Lee, Duck-Dong)

要 約

S_nO_2 와 ZnO 의 混合母體에 $PdCl_2$ 를 微量添加하여 可燃性 가스 특히 프로판 가스에 對해 敏感하게 反應하는 素子들을 製造하였다. $PdCl_2$ 를 0.5 wt. % 정도 첨가했을 때 S_nO_2 및 ZnO 만으로 제조한 素子 보다 감도는 向上되었다. 제조된 素子は 可燃性 가스에 對해 감도가 높을 뿐 아니라 素子 주위의 氣壓 變化에 對해서도 민감한 反應을 보였다.

Abstract

S_nO_2 and ZnO based semiconductor combustible gas sensors have been fabricated and measured their characteristics. Adding about 0.5 wt. % $PdCl_2$ to the mixture of S_nO_2 and ZnO improved the sensitivity. The devices were fired for one hour in air in the temperature range of $400^\circ C$ to $1,000^\circ C$. Their electrical conductivity was changed by the change of atmospheric pressure around them.

1. 序 論

金屬酸化物은 NTCR(Negative Temperature Coefficient Resistor) 物質로서 뿐 아니라 가스 檢知素子の 母物質로서도 알려져 있다.^[1-7] 그 中 特히 IV-V 化合物 半導體의 하나인 S_nO_2 는 可燃性가스 檢知素子の 母物質로,^[1,4-7] I - VI 化合物 半導體인 ZnO 는 還元性가스 檢知素子の 母物質로 脚光을 받고 있다.^[4,5]

本 研究에서는 이와 같은 두가지 母物質을 일정량 混合한 것에 $PdCl_2$ 를 微量添加하여 熱處理함으로써 可燃性가스를 檢知할 수 있는 素子들을 제조하였다. 아울러 素子에 加해지고 있는 氣壓이 그 電氣 抵抗에 미

치는 영향과 그 變化에 따른 感度特性을 調査하였다. 제조된 素子들은 특히 프로판가스에 對해 敏感하게 反應하였다.

2. 素子の 製造

可燃性가스, 특히 프로판가스를 檢知할 수 있는 半導體素子를 製造하기 위해 日本 林純藥工業의 純度 99 %인 S_nO_2 , ZnO 및 $PdCl_2$ 등을 使用하였다. S_nO_2 와 ZnO 를 混合한 母物質에 $PdCl_2$ 를 약 0.5 wt. % 첨가하였다. 母物質의 混合比는 각각 94.5 wt. % 및 5 wt. %로 하였다. 이와 같은 粉末을 agate mortar로 充分히 잘 混合하고 混合된 粉末을 증류수 또는 물은 염산용액으로 반죽한 후 리드線 및 加燃線의 白金線을 넣어 加壓하지 않은 상태에서 圓板形으로 만들어 공기中에서 약 $70^\circ C$ 에서 30 分間 건조시킨다. 이 것을 다시 電氣爐에 넣어 $400 \sim 1,000^\circ C$ 에서 1 時間 燒成하였다. 燒成

* 正會員, 慶北大學校 工大 電子工學科
(Dept. of Electronics Kyungpook National Univ.)
接受日字; 1979年 2月 19日

時 爐의 溫度上昇率은 약 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하였고 冷却時 溫度下降率은 약 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 300°C 에 達했을 때 徐徐히 素子를 끄집어 내어 室溫으로 냉각시켰다. 리드線으로 사용한 白金線은 그 直徑이 약 0.15mm 의 것으로서 그 抵抗값을 $0.4\ \Omega$ 되게 일정한 길이로 잘라 螺旋形으로 감은 것을 두 가닥씩 素子內部에 넣어 이들 사이의 간격이 1mm 정도 되도록 하였다. 제조된 素子들이 갖는 表面積을 모두 일정하게 하기 위하여 반죽된 混合液의 量을 素子 1個當 0.04cc 로 하였다. 그림 1은 제조된 素子들의 外形中 一部이다.



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

3. 素子의 特性 및 論議

제조된 素子의 가스농도에 따른 電氣傳導度의 變化를 測定하기 위하여 그림 2의 回路를 사용하였다. 負荷抵抗으로 $10\text{K}\ \Omega$ 를 사용하였고 그 兩端에 Y-t 기

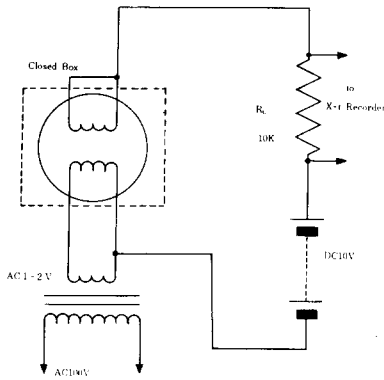


그림 2. 가스에 대한 감도특성 측정회로
Fig.2. Circuit diagram for measuring the characteristics of gas sensors.

록계를 연결하여 電氣傳導度의 變化를 測定하였다. 素子가 維持하는 온도는 加熱線 兩端의 電壓을 變化시킴으로써 ($1.0\sim 2.0\text{V}$) 달리 할 수 있었고 각 유지온도

에 있어서 가스농도에 따른 素子의 電氣抵抗값의 變化를 調査함으로써 感度特性을 測定하였다. 이때 R_L 에 나타나는 出力電壓中 交流成分은 거의 無視할 수 있었다. 特性 測定을 위해 사용된 계기는 Y-t 기록계 digital multimeter, 직류전원공급기 및 thermometer 등이었다.

그림 3은 $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ 반도체 가스檢知素子의 여러가지 가스에 對한 感度特性을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Si_2Cl_2 또는 P_2Cl_2 를 SnO_2 에 첨

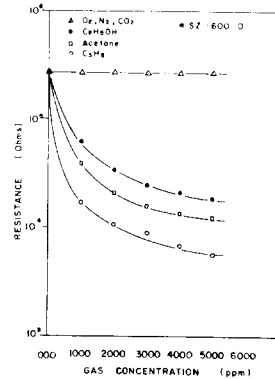


그림 3. 제조된 소자의 여러가지 가스에 對한 감도특성
Fig.3. Characteristics curves of fabricated gas sensors representing the relationship between the electrical resistance of the sensors and the concentrations of various gases.

가한 소자의 경우와 마찬가지로^[6,7] 可燃性이 아닌 O_2 , CO_2 및 N_2 가스에 對한 素子의 電氣傳導度는 이들 농도에 관계없이 一定히 유지되고 있다. 그러나 可燃性가스인 CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 아세톤 및 프로판가스 등은 이 素子의 抵抗을 크게 낮추고 있다. 이들 가스中 프로판가스가 이 素子에 對해 가장 敏感하게 反應하

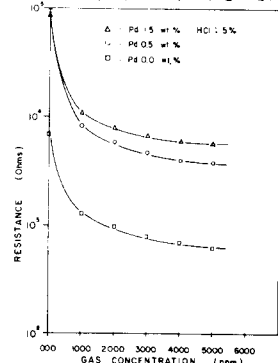


그림 4. P_2Cl_2 첨가량에 따른 감도특성
Fig.4. P_2Cl_2 adding effect on the characteristics of gas sensors.

고 있다. 이 결과는 소자가 유지되는 온도를 150°C로 하고 燒成溫度를 600°C로 한 素子에 對한 것이다.

그림 4는 $PdCl_2$ 를 添加하지 않은 素子와 微量添加한 素子의 感度特性을 比較한 것이다. 여기에서 $PdCl_2$ 를 0.5wt.% 정도 添加함으로써 氣에 對한 感度特性이 向上됨을 알 수 있다.

그림 5는 燒成溫度를 달리하여 製조한 S_nO_2-ZnO 半導體 素子의 프로판가스에 對한 感度特性을 나타낸 것이다. 이 결과는 燒成時間을 1時間으로 하고 반

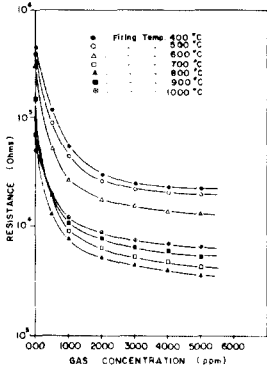


그림 5. 製조된 소자의 소성온도에 따른 감도특성
Fig.5. Sensitivity characteristics of fabricated gas sensors fired at various temperatures.

죽할 때 사용한 염산용액의 농도를 5%, 소자에 유지된 온도를 150°C로 했을 때의 것이며 각 燒成溫度에 대해 製조된 여러 素子의 特性들을 平均한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 소성온도가 높아짐에 따라 가스가 注入되지 않은 상태에서의 素子의 抵抗값이 대체로 낮아지고 있다. 그리고 소자의 프로판가스에 對한 感度は 燒成溫度를 600~700°C로 했을 때가 비교적 높아짐을 알 수 있다. 400°C 미만에서 소성한 素子들은 氣에 對한 感度特性이 낮을 뿐 아니라 잘 부서지기 때문에 取扱하기 困亂하여 實用에는 不適合하였다. 燒成溫度가 900°C 이상인 素子의 氣에 對한 感度は 그림에서 보는 바와 같이 비교적 낮아지고 있다.

그림 6은 素子에 維持한 溫度에 따른 感度特性을 700°C에서 소성한 素子에 對해 조사한 것이다. 이때 사용한 가스는 프로판가스였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 소자에 유지되는 온도가 약 150°C 정도 일 때 氣에 對한 感도가 가장 높게 나타났다. 그림 5 및 6에서 보는 바와 같이 製조된 소자는 氣 농도 變化分에 對한 素子抵抗의 變化分의 比가 낮은 농

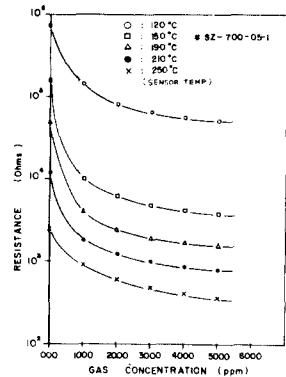


그림 6. 소자에 유지되는 온도에 따른 감도특성
Fig.6. Resistance versus gas concentration characteristics of sensors at various device temperatures.

도 범위에서 커지고 있음을 알 수 있다. 낮은 농도 범위에서 素子의 感도특성을 좀더 자세히 調査하기 위하여 그림 7에 프로판가스의 농도를 100 ppm씩 변화시켜가면서 감도특성을 측정한 결과를 나타내었다. 이 그림에서 200 ppm 미만의 氣 농도에서의 감도는 150°C 부근에 유지될 때가 보다 높게 나타나고 있다.

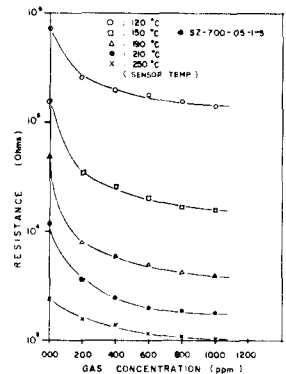


그림 7. 낮은 농도에서의 소자의 감도특성
Fig.7. Resistance versus gas concentration characteristics of sensors fired at various device temperature in low gas concentration range.

반도체가 氣의 接觸에 依해 그 電氣傳導度가 變化하는 現象은 여러가지로 설명되고 있다. [4, 5, 6] 본 실험에서 製조한 素子의 抵抗이 氣 注入에 依해 變化하는 現象은 주로 素子에 유지되고 있는 溫度에 依해 支配됨을 알 수 있었는데 이는 사용한 원료물질이 우수한 NTC 물질이기 때문이라고 생각된다. 그림 8

에 제조된 素子の 저항-온도 특성을 나타내었다. 이 결과는 5%의 염산용액으로 반죽한 원료물질을

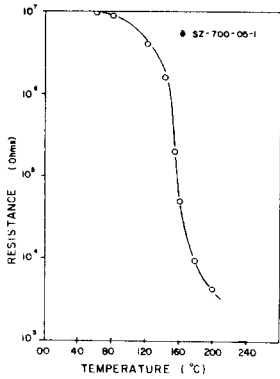


그림 8. 소자의 저항-온도 특성
Fig.8. Temperature dependence of sensor resistance.

700°C에서 1時間 燒成한 素子에 對한 것이다. 이 그림에서 유지온도가 150°C 부근일 때 미소한 온도 변화에 의해서도 그 電氣抵抗이 급격히 變化될 수 있음을 알 수 있다. 이 사실은 그림 6 및 7의 결과를 잘 뒷받침 해 주고 있다. 素子の 電氣傳導度 變化는 한 편 氣의 吸着이 特정한 溫度범위에서 효율적으로 일어나고 이 때 吸着分子의 電子가 반도체에 주어지고 이것이 그 傳導에 기여하기 때문이라고도 생각된다. 이에 수반하여 가열선 근처에서 氣가 일으키는 소위 接觸燃燒 現象으로 인한 素子溫度 上昇이 일어날 것으로 思料된다.

S_nO_2 에 $SrCO_3$ 혹은 $PbCl_2$ 를 첨가하여 제조한 소자^[6,7]와 마찬가지로 S_nO_2-ZnO 반도체 素子를 역시 반죽할 때 사용한 염산용액의 농도에 따라 그 감도특

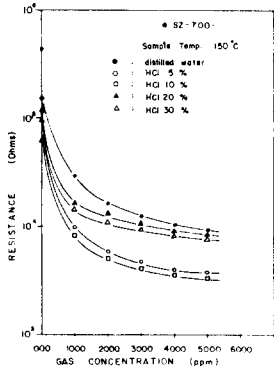


그림 9. 염산농도에 따른 소자의 감도특성
Fig.9. Effect of HCl kneading solution on the characteristics of sensors.

성이 달라짐을 볼 수 있었는데 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 반죽할 때 사용할 염산용액의 농도는 5~10%가 적당함을 알 수 있다.

한편 素子에 加해지는 氣壓을 變化시킬 때 素子の 抵抗이 變化함을 觀察 하었는데 그 결과를 그림 10에 나타내었다. 여기서 V_H 는 가열선 전압을 나타낸다.

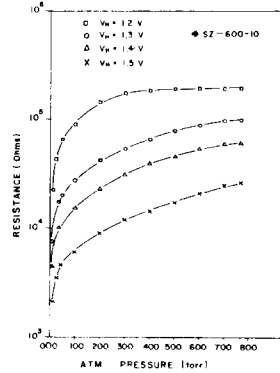


그림 10. 소자가 가해진 기압에 따른 전기저항
Fig.10. Resistance versus atmospheric pressure around gas sensors.

이 결과는 소자에 加해지는 氣壓을 20~760 torr 범위에서 변화시켜 가면서 그 전기저항 변화를 관찰한 것이다. 그림에는 표시하지 않았으나 소자주위의 기압이 10^{-5} torr 정도가 될 때 $V_H = 0.5V$ 정도에서도 약 10Ω 정도로 소자저항이 떨어짐을 보았다. 따라서 제조된 소자는 眞空度の 探知도 可能함을 알 수 있다.

그림 11에서는 소자에 加해진 氣壓에 따른 감도특성을 나타내었다. 이 결과는 소자의 유지온도를

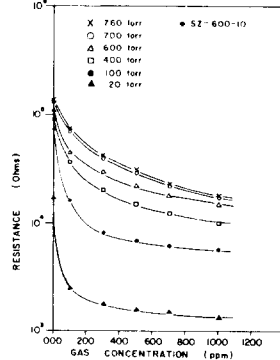


그림 11. 소자 주위의 기압에 따른 감도특성
Fig.11. Resistance versus gas concentration at various atmospheric pressure around gas sensor.

760 torr.에서 150 °C로 한 것이다. 공기가 희박해짐에 따라 나타난 소자저항의 變化에 가스 注入에 依한 素子抵抗의 變化가 중첩되어 같은 가스농도에 對한 전기전도도의 값은 1 기압 (760 torr.)의 그것에 비해 큰 차이를 보이고 있다. 이와 같이 가스 검지소자 주위의 기압의 변화에 따라 저항이 변화하는 원인을 알아보기 위하여 기압변동에 따른 소자의 유지온도 변화여부를 실험하였다. 그 결과를 그림 12에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 소자의 유지온도가 기압변화에 따라 변하는 것을 알 수 있다. 이 현상은 소자의 저항이 그 주위 氣壓에 따라 변하는 한 원인으로 懸料되나 여타의 원인에 對해서는 좀 더 調査해 볼 必要와 價値가 있다.

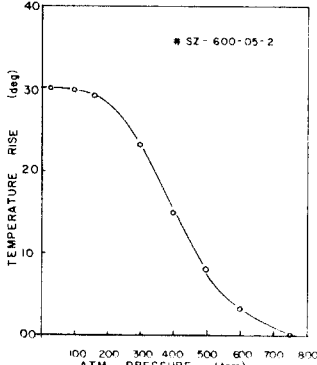


그림 12. 소자에 가해진 기압에 따른 유지온도의 상승
Fig.12. Device temperature rise versus atmospheric pressure around it.

그림 13은 소자주위의 기압에 따른 應答曲線을 나타낸 것이다. 여기서 V_R 은 그림 2에서 나타낸 부하저항 양단의 전압이다. 이때 주입한 프로판가스의 농

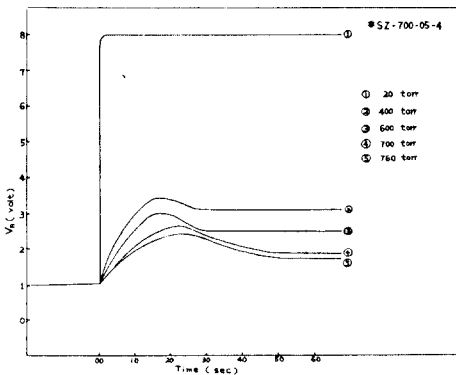


그림 13. 소자에 가해진 기압에 따른 應答曲線
Fig.13. Response curve for various atmospheric pressure around sensor.

도는 2,000 pp m 이었다. 소자주위의 공기가 희박해짐에 따라 V_R 이 평형치에 도달하는 시간이 짧아지고 기압이 20 torr 정도가 되면 그 시간은 거의 零秒이다.

3. 結 論

S_nO_2 와 ZnO 의 混合母體에 $PdCl_2$ 를 미량첨가함으로써 가연성 가스 특히 프로판가스에 대해 감도가 높은 소자들을 제조할 수 있었다. S_nO_2 , ZnO 및 $PdCl_2$ 를 重量비로 각각 94.5%, 5% 및 0.5% 포함되게 混合하고, 소자 내부에 들어간 가열선과 리드선의 간격을 1 mm로 했을 때 비교적 좋은 감도를 나타내기 위한 소성조건은 (600~700 °C, 1 시간)이었다. 그리고 이 때 素子の 유지온도 및 반복할 때 사용할 염산용액의 농도는 각각 약 150 °C 및 5% 정도가 적합하였다.

제조된 素子は 그 주위 공기의 壓力變化에 따라 電氣抵抗이 變化되어 眞空度 探知素子로서도 사용가능하다.

參 考 文 獻

1. Masayoshi Nitta et al, "Propane Gas Detector Using S_nO_2 Doped with Nb, V, Ti , or Mo ," Solid State Science and Technology, Vol. 125, No. 10, pp. 1676~1679, 1978.
2. E.M. Logothetis et al, "Oxygen sensors using CoC Ceramics," Applied physics Letters, Vol. 26, No. 4, pp. 209~213, 1975.
3. P.J. Shaver, "Activated Tungsten Oxide Gas Detectors," Applied physics Letters, Vol. 11, No. 8, pp. 255~257, 1967.
4. 大雄英夫, セラミック 가스 檢知素子, 電子材料, Vol. 16, No. 2, pp. 62~63, 1977.
5. 武田義章, 가스센서, 電子材料, Vol. 16, No. 5, pp. 114~120, 1977.
6. 李德東, "氣體吸收效果 半導體의 製造 및 特性," 工大研究誌, Vol. 6, pp. 21~25, 1977.
7. 金基完, 李德東, 崔時永, 李宇一, "半導體 가스 檢知素子の 製造 및 그의 電氣의 特性," 電子工學會誌, Vol. 15, No. 5, pp. 46~50, 1978.