

도시가스 센서의 개발

(Development of City Gas Sensors)

李 德 東*, 崔 東 漢*, 孫 炳 基*

(Duk Dong Lee, Dong Han Choi and Byung Ki Sohn)

要 約

α -Fe₂O₃ 및 γ -Fe₂O₃ 분말을 각각 모물질로 하여 도시가스에 대해 감지효과를 갖는 후막형 소자를 제작하고 그 표면상태, 전기적 특성 및 감도특성을 조사하였다. 제조한 가스센서는 1,000 ppm의 부탄 가스에 대해 75~80%의 감도를 나타내었고 그 선택성 및 장기안정도가 우수하였다. 제조한 소자를 이용한 도시가스 경보장치를 제작하여 시험함으로써 그 실용가능성을 확인하였다.

Abstract

Thick film city gas sensors were fabricated using α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ as raw materials. Their electrical properties and sensitivity characteristics were investigated and the surface conditions for various firing temperatures were analyzed. The fabricated devices exhibited high sensitivity to butane gas (75 ~ 80% in 1,000ppm butane ambient). Also they showed good selectivity and long-term stability. A city gas alarm system using fabricated sensors was made for the practical application.

I. 서 론

가스감지소자는 공기중에 함유된 특정 가스를 적당한 전기적 신호로서 감지 또는 정량하는 소자이다. 가스센서는 가연성 가스센서가 실용화⁽¹⁾된 이래 그 중요성이 인식되고 그 용도도 처음에는 방재용에서 차츰 프로세스제어, 환경계측, 자동제어용 등으로 확대되어 가고 있다.

우리나라에서는 1980년 초부터 도시가스를 사용함에 따라 그 누설을 탐지하여 도시가스 누출사고를

미연에 방지하는 일이 필요하게 되었다. 각종 가스 검지방법중⁽²⁾ 반도체를 이용한 가스검지방법은 응답속도가 빠르며 감도가 높고 경제적이라는 점에서 큰 관심을 끌어들였다.

본 연구에서는 도시가스 검지물질중의 하나인 α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃를 모물질로 하여 후막형 도시가스 감지소자를 스크린 인쇄법으로 제조하고 제조한 소자의 표면분석, 온도에 따른 저항변화, 제조공정 조건에 따른 가스감지특성, 장기안정도특성, 선택성 및 응답특성 등을 조사하였다. 또한 제조한 소자를 이용하여 도시가스 경보장치를 제작하여 응용시험을 해 봄으로써 그 실용가능성을 확인해 보았다.

II. 이 론

α -Fe₂O₃는 철산화물 중에서 화학양론 조성에서 벗어나는 정도가 가장 작아서 화학적으로 안정하기

*正會員, 慶北大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Kyungpook Nat'l Univ.)

接受日字: 1987年 11月 13日

(※ 본 연구는 1986년도 서울대학교 반도체공동연구소 연구비 지원에 의해 이루어진 것임.)

때문에 도시가스에 민감하지 못하다.¹⁾ 그러나 여러 가지 습식법을 사용하여 철염으로부터 제조된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 활성화 되어 가스에 감응성을 갖게 된다.⁴⁾ 이 중 황산이온(SO_4^{2-})이 함유된 철염을 원료로 하여 만들어진 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소결체는 도시가스에 대한 감도가 높은 것으로 보고되어 있다.^{3,4)} 이는 분말내의 미량의 황산이온이 소결체 입자를 미세화하게 하고 비정질화시켜 가스 감응성을 향상시켜준다. 고온의 환원성 분위기 속에 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 놓여지면 산소이온이 탈리하게 되고 산소공공이 생긴다. 이 산소공공과 환원성 가스가 반응함에 따라 Fe^{+3} 이온이 Fe^{+2} 이온으로 바뀌게 되고 Fe^{+2} 이온이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 내부로 확산하게 된다. 이러한 과정을 통해 코렌덤 구조의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 스피넬 구조인 Fe_3O_4 로 바뀌게 된다.⁵⁾ 이때 전기전도도는 내부에서의 Fe^{+2} 이온과 Fe^{+3} 이온 사이의 전자교환에 의해 크게 증가된다. Fe_3O_4 가 산화될 때는 먼저 산화성 분위기 내에서 산소가 흡착되면 Fe^{+2} 이온이 Fe^{+3} 이온으로 변하게 된다. 이때 생기는 전자에 의해 흡착된 산소가 이온화 되고 표면에 공공이 생기게 된다. 약간의 Fe^{+2} 이온이 그 공공을 채우기 위해 밖으로 확산되고 또한 산화가 일어난다. 내부에서는 이에 대응하는 공공이 생기게 된다. 처음에 존재하는 Fe^{+2} 이온의 약 2/3인, 내부에 남아있는 Fe^{+2} 이온이 전하 평형을 유지하기 위해 Fe^{+3} 이온으로 바뀌게 된다. 산화가 일어나는 확산 과정에서 확산계수 D는 상수가 아니고 남아있는 Fe^{+3} 이온의 농도의 함수가 된다. Fe_3O_4 가 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 바뀌는 과정은 3차 율속반응 형태를 갖는다.⁶⁾ 즉,

$$-\frac{dC}{dt} = mC^3$$

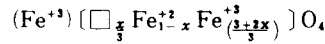
여기서 C는 Fe^{+2} 이온의 농도이고 m은 율속 상수로서 $m = S \exp(-T_a/T)$ 이다. S는 주파수 인자이고 T_a 는 활성화 온도이다.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 300~500°C에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 전이 하는데 이는 산소이온의 이동과 양이온 (Fe^{+3})들이 4 배위 자리에서 6 배위 자리로 이동하기 때문이다.⁷⁾ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 바뀌는 과정은 1차 율속반응 형태를 갖는다.⁸⁾ 즉,

$$-\frac{dC}{dt} = mC$$

여기서 C는 4 배위 자리에 남아있는 Fe^{+3} 이온의 농도이다. 따라서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 환원성 가스인 도시가스와 반응하게 되면 Fe_3O_4 로 변하며 가스가 배기되고 산화성 분위기가 되면 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 변하게 된다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 고온에서 전이하면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 바뀌게 된

다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 $(\text{Fe}^{+3})\left(\square_{\frac{1}{3}}\text{Fe}_2^{+3}\right)\text{O}_4$ 의 이온분포를 하고 있다.⁹⁾ 따라서 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 완벽한 화학양론적인 구조가 아닌, 준 안정상태에 있는 것이 보통이다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 Fe_3O_4 와 같은 스피넬형 결정구조를 갖고 이 두 물질 사이에는 연속적인 고용체를 형성한다. 이 고용체는 다음과 같은 이온분포를 갖는다. 즉,



여기서 \square 는 양이온 공공, x는 산화의 정도를 나타내는 값으로서 0~1사이의 값을 갖는다. Fe^{+2} 양은 환원성 가스의 농도에 의존하며 그 양에 따라 고용체의 전기전도도가 달라지게 된다.

III. 실험

1. 모물질

본 연구에서 사용한 모물질은 황산이온이 함유된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 순수한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 였다. 황산이온이 함유된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 만들기 위해 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 NaOH 수용액을 질소가스를 흘리면서 섞고 교반한 뒤 얻어진 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 침전물을 공기로 버블링 하고 증류수로 세척했다. 이를 건조, 분쇄한 후 탈수시켜 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 얻었다. 이렇게 하여 얻은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말을 I. R. 분석한 결과 SO_4^{2-} 이온이 함유되어 있음을 확인하였다. 황산이온이 포함되어 있지 않은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말로는 일본 Rare Metal Co. 제품을 사용하였다. 그리고 같은 회사제의 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 모물질로 사용했다.

2. 소자제조

그림 1은 도시가스 감지소자의 제조과정을 나타낸 것이다. α 형 또는 γ 형 Fe_2O_3 분말에 (입도 약 0.5 μm) 소량의 탈 이온수를 첨가하여 혼탁액(slurry)을 만들고 이를 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄하여 후막을 만들었다.¹⁰⁾ 이때 사용한 스크린은 200mesh의 것이었고 형성된 후막의 두께는 약 100 μm 정도였다. 이 후막을 공기중에서 24시간동안 건조시켰는데 이때의 온도는 100°C였다. 그후 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막은 400°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 온도를 변화시키면서 최적온도를 찾기위하여 열처리 하였다. 이때의 열처리 시간은 3시간으로 고정했다. 최적 열처리 온도에서 열처리 시간을 1시간에서 7시간까지 2시간 간격으로 열처리 하였다. 이때의 온도상승률은 10°C/min로 하였고 자연냉각 시켰다. 또한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막은 400°C에서 700°C까지 50°C 간격으로 2시간 열처리 하였다. 온도상승률과 하강률은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 경우와 같게 하여 열처리 하였다. 그후 Au전극을 열

진공증착법으로 형성하고 이 전극위에 Pt-Au paste (Du Pont 4596) 를 사용하여 Al 선을 부착시켜 리드 선을 형성하였다.

그림 2는 제조한 소자의 구조를 나타낸 것이다.

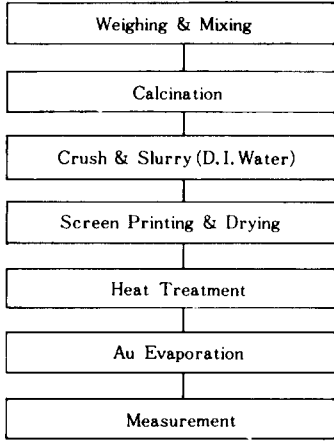


그림 1. 소자의 제조과정
Fig. 1. Process sequence for device.

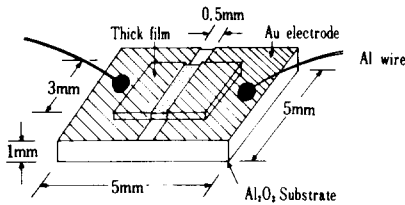


그림 2. 제조한 소자의 구조
Fig. 2. Structure of the fabricated device.

3. 측정

밀폐된 용기내에 히터를 설치하고 그 위에 소자를 올려놓고 온도를 가변하였다. 용기 상단에는 소형 선풍기를 설치하여 주입된 가스가 고루 잘 섞이도록 하였다. 직류전압원에 소자와 부하저항을 직렬연결하여 부하저항 양단의 전압강하를 측정하여 소자저항을 계산하였다. 본 실험에서는 도시가스의 주성분 중의 하나인 부탄가스와 메탄가스를 주된 감지가스로 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

그림 3은 본 실험에서 사용한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 열

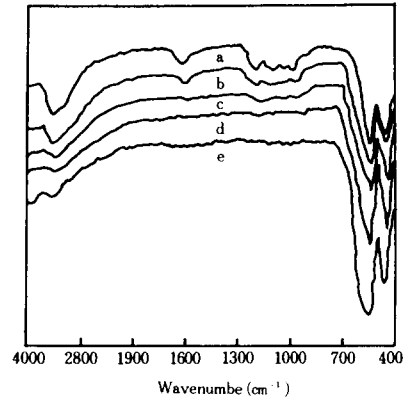


그림 3. 열처리 온도에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 3. I.R. absorption spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at various heat treatment temperatures, with SO_4^{2-}
 (a) no heat treatment. (b) 400°C, 3hrs.
 (c) 700°C, 3hrs. (d) 800°C, 3hrs.
 without SO_4^{2-}
 (e) no heat treatment.

처리 온도에 따른 적외선 분석 결과를 나타낸 것이다. 열처리된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말 0.02g을 KBr , 0.098g 과 섞어 이를 가압 성형한 원판형 시편을 사용하였다. 이 그림에서 400~700 cm^{-1} 사이는 Fe와 O의 결합대이고 900~1300 cm^{-1} 사이는 S와 O의 결합대이다. 또한 1500~1700 cm^{-1} 사이와 2800~3600 cm^{-1} 사이는 O와 H의 결합대이다.^[11] 따라서 제조한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 SO_4^{2-} 를 함유하고 있음이 확인된다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 SO_4^{2-} 양이 적어짐을 알수 있다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 소자표면의 SEM 사진이다. 본 실험에서 사용한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말이 침상형 (acicular) 이고 열처리 온도가 높아질수록 분말이 응축하여 유효비표면적이 감소함을 알수 있다.

그림 5는 열처리 온도에 따른 저항-온도특성을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높아질수록 같은 온도에서의 저항값이 낮아지는 것은 후막내의 기공의 밀도가 감소함에 따라 입자가 보다 치밀해지고 입자간의 전위장벽이 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.^[12] 측정온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는데 이는 n형 반도체인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 일반적인 반도체 특성인 부온도계수를 갖기 때문이다.

그림 6은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 SO_4^{2-} 유무에 따른 감도 비교이다. 가스에 대한 감도 S는 다음 식으로 정의

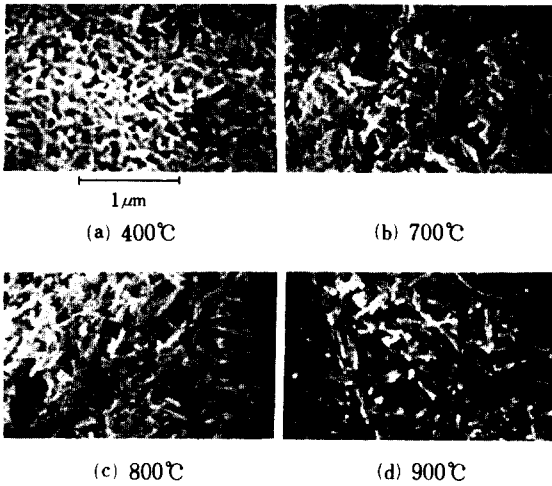


그림 4. 열처리 온도에 따른 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 SEM 사진

Fig. 4. Scanning electron micrographs for various heat treatment temperatures. ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

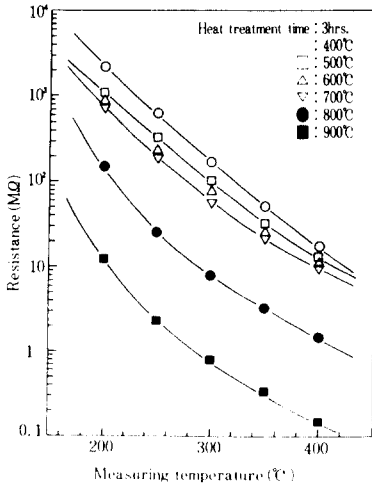


그림 5. 열처리 온도에 따른 저항-온도 특성
Fig. 5. Resistance-temperature characteristics for various heat treatment temperatures. ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

된다. 즉,

$$S = \frac{R_o - R_g}{R_o} \times 100(\%)$$

여기서, R_o ; 공기 중에서 소자의 저항값
 R_g ; 가스 주입시의 소자저항값

이 그림에서 보는 바와 같이 400°C에서 열처리한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자는 SO_4^{2-} 이온이 함유될 경우 부탄가스에 대한 감도가 이를 함유하지 않은 소자의 그 감도에 비해 약 2배 가량 더 높아짐을 알수 있다.

그림 7은 측정온도에 따른 감도특성을 나타낸 것이다. 400°C에서 열처리한 소자가 가장 감도가 좋고

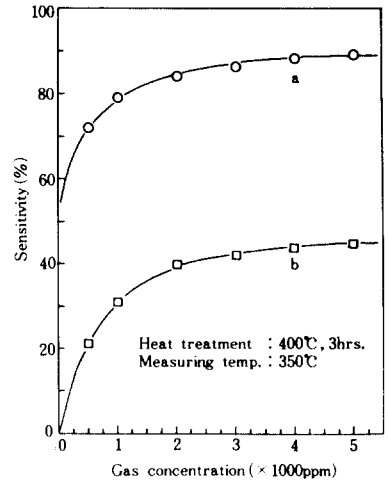


그림 6. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 SO_4^{2-} 유무에 따른 감도비교
Fig. 6. Sensitivity characteristics for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with and without SO_4^{2-} .

- (a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with SO_4^{2-} .
- (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ without SO_4^{2-} .

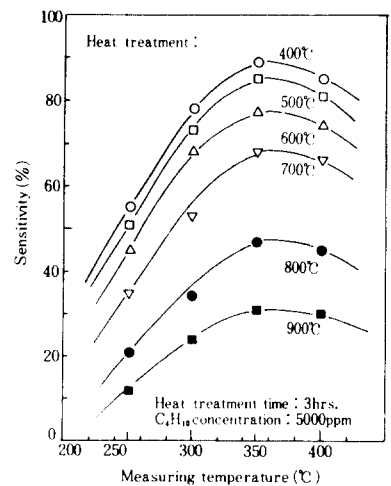


그림 7. 측정온도에 따른 감도특성
Fig. 7. Sensitivity-Meas. temperature characteristics for various heat treatment temperatures. ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

열처리 온도가 올라갈수록 감도가 떨어지는 것은 열처리 온도에 따라 분체가 응착하여 유효비표면적이 감소하기 때문이다. 측정온도가 250°C~350°C 사이일 때 측정온도 증가에 따라 점차 감도가 증가하여 350°C 일때 최대감도를 나타내었다. 350°C 이상에서는 감도가 떨어졌다. 그리고 측정온도가 200°C 이하 일때는 거의 감도가 없었다. 이는 200°C 이하에서는 피검 가스가 활성화 되지 않고 250°C~350°C 사이에서는 온도증가에 따라 가스-후막사이의 흡착반응이 활발해져서 감도가 증가하다가 350°C 이상에서는 가스반응에 의한 전자의 이동보다 열에너지에 의한 전자의 이동이 지배적으로 되어 감도가 다소 떨어진다고 설명된다.

그림 8은 열처리 시간에 따른 감도특성이다. 열처리 온도를 400°C로 고정하고 열처리 시간을 1~7 시간 달리했을때 감도 변화가 거의 없었다.

그림 9는 여러가스에 대한 선택성을 조사한 것이다. 측정온도를 350°C, 그리고 가스를 5000ppm으로 고정했고 400°C, 3시간 열처리한 소자를 사용했다. 부탄가스에는 약 90%, 다른 가스(CH₄, CO, C₃H₈, H₂)에는 35~55%의 감도를 보여 부탄에 비교적 좋은 선택성을 나타냄을 알 수 있다.

그림 10은 소자의 장기안정도를 나타낸 것이다. 60일 동안 10일 간격으로 측정했을때 감도와 저항변화가 거의 없었다.

그림 11은 부탄가스에 대한 응답특성을 나타낸 것이다. 400°C, 3시간 열처리한 소자를 사용했고 측정 온도 350°C에서 3000ppm의 부탄가스에 대해 응답시간이 1초 이내였고 회복시간은 약 30초였다.

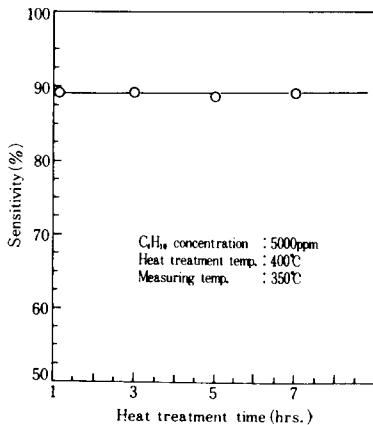


그림 8. 열처리 시간에 따른 감도특성
Fig. 8. Sensitivity characteristics for various heat treatment times.

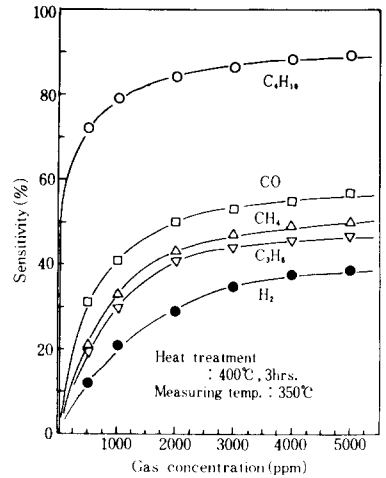


그림 9. 여러 가스에 대한 감도특성
Fig. 9. Sensitivity characteristics for various gases.

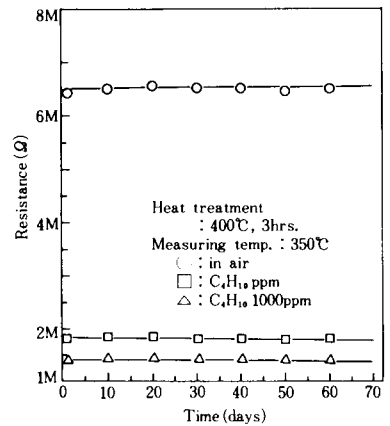


그림 10. 소자의 장기 안정도 특성
Fig. 10. Long-term stability characteristics.

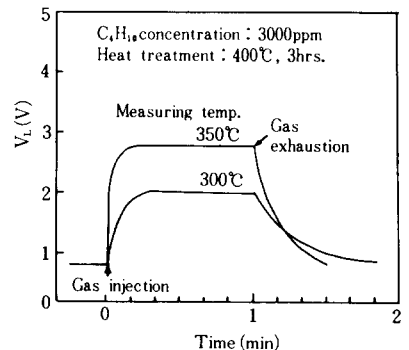


그림 11. 부탄가스에 대한 응답특성
Fig. 11. Response characteristics to C₄H₁₀, (α-Fe₂O₃).

2. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

그림 12는 본 실험에서 사용한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 시편의 준비는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 경우와 같게 하였다. 이 그림에서 $400\sim 700\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 Fe와 O의 결합대가 나타나고, 있으며 $2800\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 에서 매우 약한 H와 O의 결합대를 보이고 있으나 그 밖의 결합대는 나타나지 않고 있다.

그림 13은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 DTA 곡선이다. 실온에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 비율로 승온하였다. 100°C 근처에서 결합수분의 이탈에 의한 약한 발열반응 피크가 보이고 400°C 근처에서 불순물의 연소에 의한 것으로 보이는 약한 발열 피크가 보인다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 사용한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말은 약 500°C 에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이를 할 수 있다. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가해도 이 결정전이 온도는 변하지 않았다.

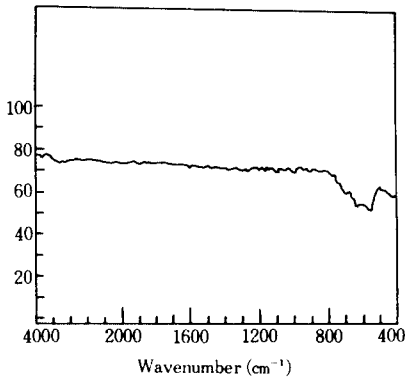


그림 12. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 적외선 흡수 스펙트럼
Fig. 12. I.R. absorption spectrum of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

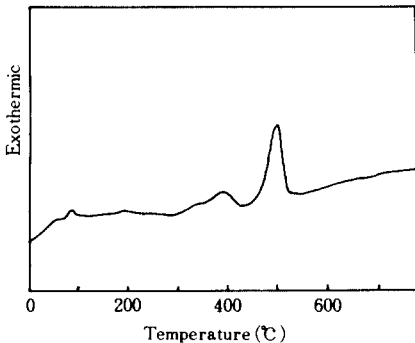


그림 13. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분말의 DTA 곡선
Fig. 13. DTA curve for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

그림 14는 열처리 온도에 따른 소자표면의 SEM 사진이다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 같이 침상형이고 열처리 온도가 높아질수록 입도가 성장되어 감을 알 수 있다.

그림 15는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자의 열처리 온도에 따른 저항-온도 특성을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 높을수록 같은 온도에서의 소자저항은 낮아지고 있으며 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가했을때는 이를 첨가하지 않은 소자에 비해 그 저항값이 낮아짐을 알 수

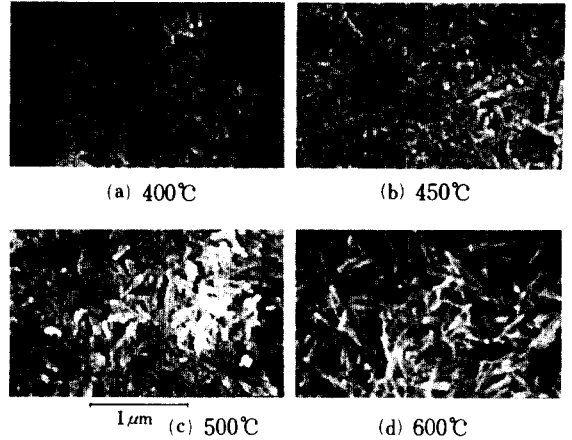


그림 14. 열처리 온도에 따른 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 SEM 사진

Fig. 14. Scanning electron micrographs for various heat treatment temperatures. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

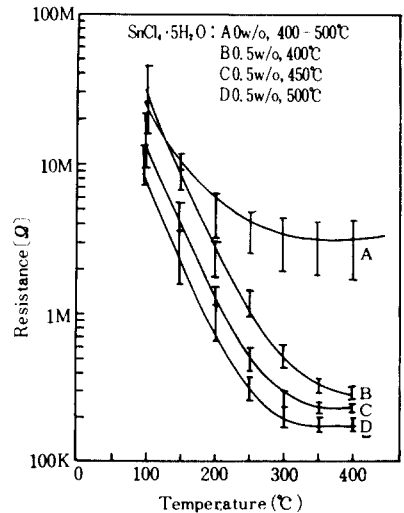


그림 15. 열처리 온도에 따른 저항-온도 특성

Fig. 15. Resistance-temperature characteristics for various heat treatment temperatures. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

있다. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우와 같이 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막도 부은 도계수를 가짐을 알 수 있다.

그림 16은 열처리 온도에 따른 부탄가스에 대한 감도를 나타낸 것이다. 열처리 온도를 400°C로 했을 때 가장 높은 감도를 나타냄을 알 수 있다. 열처리 온도가 400°C이고 동작온도가 300°C인 경우 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소자는 부탄가스 5000ppm에서 약 90% 정도의 높은 감도를 나타내고 있다.

그림 17은 측정온도 300°C에서 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 양에 따른 저항변화를 나타낸 것이다. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 2W/0까지는 저항이 감소하다가 그 이상의 첨가량에서는 점차 저항이 증가했다. 이는 2W/0 이하의 첨가량에서는 원자가 제어에^[13] 의해 저항이 감소하다가 그 이상의 첨가량에서는 Sn이 후막의 결정성장을 억제하고^[14] 비정질화를 촉진시켜 입간의 전위장벽이 높아지기 때문에 저항이 증가한다고 설명할 수 있다.

그림 18은 열처리 온도와 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 함량에 따른 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 감도변화를 나타낸 것이다. 400°C에서 열처리한 경우 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 함량이 많을수록 감도가 다소 저하되었다. 이는 첨가된 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 일부가 SnO_2 로 변했으며 이 SnO_2 는 그 자체가 가스에 대한 감도를 갖지만^[15] $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 보다는 그 감도가 낮으므로 전체감도는 다소 저하된다고 생각된다. 500°C에서 열처리한 경우 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 함량에 따른 감도변화는 거의 없었다. 그러나 600°C에서 열처리한 경우 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 많을수록 감도는 오히려 증가했다. 이는 600°C에서는

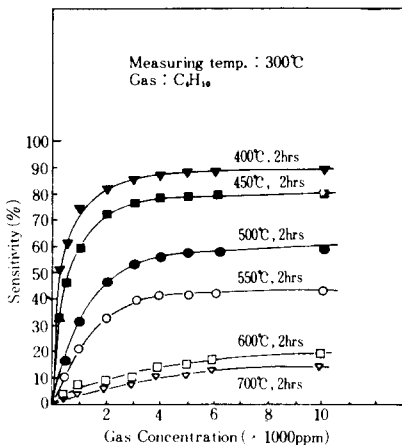


그림 16. 열처리 온도에 따른 감도특성
Fig. 16. Sensitivity characteristics for various heat treatment temperatures. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

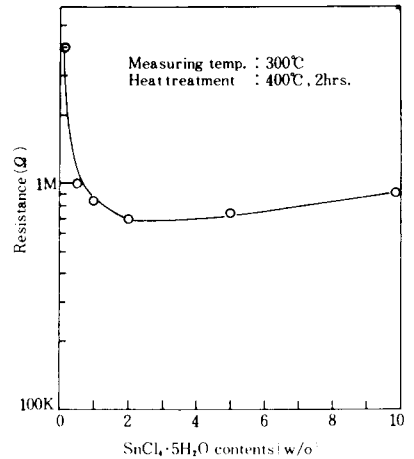


그림 17. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막의 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 첨가량에 따른 저항특성 (측정온도 300°C)

Fig. 17. Resistance characteristics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thick film for various $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contents. (Meas. temp.: 300°C).

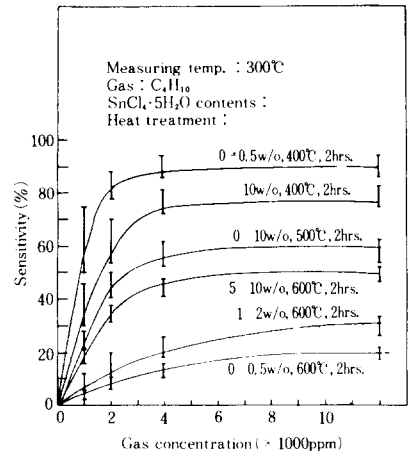


그림 18. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량에 따른 감도특성
Fig. 18. Sensitivity characteristics for various $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ contents.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이되어 가스에 대한 감도가 급격히 저하되지만 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 함량이 많을수록 SnO_2 가 많이 생기^[13]고 생성된 SnO_2 가 가스에 감도를 갖기 때문이라고 생각된다.

그림 19는 소자의 측정온도에 따른 감도 특성을 나타낸 것이다. 제조한 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자는 300°C 정도의 표면온도에서 가장 높은 감도를 나타내고 있다. 따라서 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소자는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소자에 비해 부

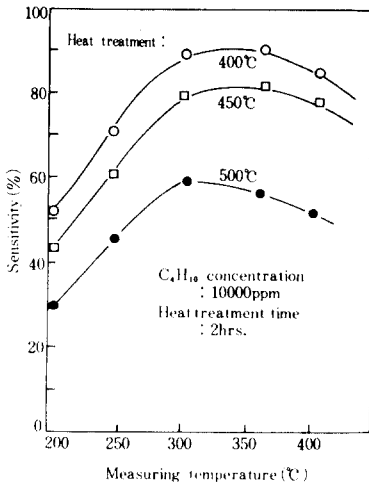


그림 19. 소자의 측정온도에 따른 감도특성
 Fig. 19. Sensitivity-measuring temperature characteristics for various heat treatment temperatures. ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

탄에 대한 최적 동작온도가 약 50°C 가량 낮음을 알 수 있다.

그림 20은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 소자의 여러가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 400°C, 2시간 열처리한 소자를 사용하였으며 측정온도는 300°C였다. 1,000ppm의 가스농도에서 부탄가스에 대한 감도가 다른 가스의 그것에 비해 3 배 이상 높음을 알 수 있다.

그림 21은 가장 높은 감도를 나타내는 열처리 온도인 400°C에서 열처리 시간을 1~8시간으로 달리했을 경우의 부탄가스에 대한 감도를 측정 한 결과이다.

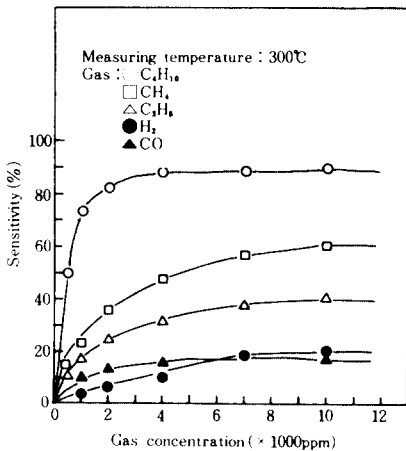


그림 20. 여러가스에 대한 감도특성
 Fig. 20. Sensitivity characteristics for various gases.

이 그림에서, 제조한 소자는 1~8시간 사이의 열처리 시간에서는 감도변화가 거의 없음을 알 수 있다.

그림 22는 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자의 장기 안정도를 나타낸 것이다. 그림으로부터 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자는 매우 우수한 장기 안정도를 가짐을 알 수 있다.

그림 23은 소자의 부탄가스에 대한 응답특성을 나타낸 것이다. 300°C에서 가스주입과 동시에 응답하여 1분후에 포화치에 도달하였으며 회복시간은 약 2분 정도였다.

제조한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 및 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 후막형 소자를 이용하여 가격이 저렴하고 성능이 우수한 도시가스 경보장치를 제작하였다. 그림 24는 제작한 도시가스 경보

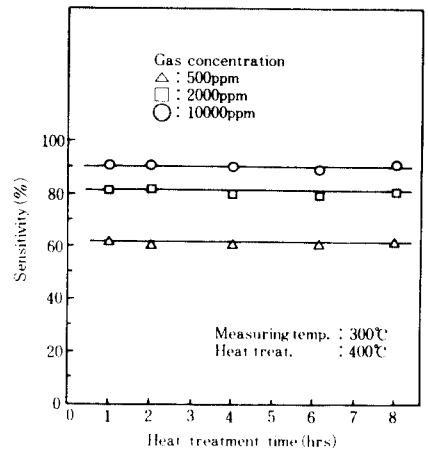


그림 21. 열처리 시간에 따른 감도특성
 Fig. 21. Sensitivity characteristics for various heat treatment times.

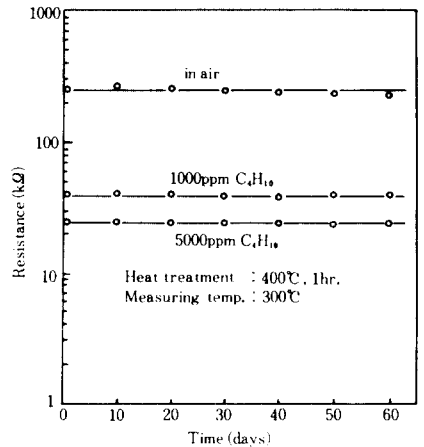


그림 22. 소자의 장기 안정도 특성
 Fig. 22. Long-term stability characteristics.

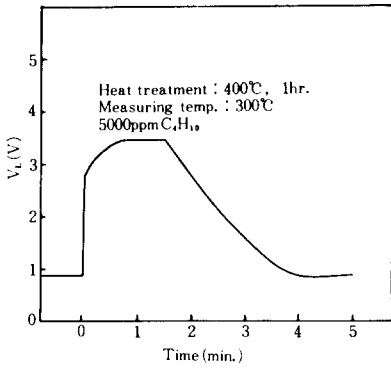


그림23. 부탄가스에 대한 응답특성
Fig. 23. Response characteristics to C_4H_{10} . ($\gamma-Fe_2O_3$).

장치의 블록다이아그램이다. 300°C로 유지된 가스 감지소자에 도시가스가 닿게되면 그 전기저항이 낮아져 비교기가 동작하게 되고 그 출력으로 경보음을 울림과 동시에 릴레이를 구동시켜 환풍장치를 동작시킨다. 이때 구형파 발진회로가 동작되어 경보등을 점멸시킨다. 정전시에 대비한 니켈-카드뮴 축전지를 내장하여 3시간 정도 동작할 수 있도록 하였다.

그림 25는 도시가스 경보장치의 회로도이다. 이 경보장치를 이용하여 탐지가능한 가스농도는 100ppm 정도이며 동작점을 조절하면 그 이하의 농도에서도 경보음을 울리게 할 수 있다.

V. 결 론

$\alpha-Fe_2O_3$ 및 $\gamma-Fe_2O_3$ 를 각각 모물질로 하여 후막형 도시가스 감지소자를 개발하였다. $\alpha-Fe_2O_3$ 가스감지소자는 SO_4^{2-} 가 함유될 경우 도시가스에 대한 감도가 함유되지 않았을 경우에 비해 그 감도가 약 2배 정도 높았으며 400°C에서 열처리 했을 때 가장 높은 감도를 나타내었다.

$\alpha-Fe_2O_3$ 도시가스 감지소자의 최적 동작 온도는 350°C 정도였으며 1000ppm의 부탄가스에 대해 약 80%의 감도를 나타내었고 도시가스에 대한 선택성이 우수하였다. $\alpha-Fe_2O_3$ 도시가스 감지소자의 장기 안정도가 우수 하였으며 동작온도 350°C에서 가스에 대한 응답시간은 1초 이내였다.

$\gamma-Fe_2O_3$ 도시가스 감지소자는 $\alpha-Fe_2O_3$ 도시가스 감지소자에 비해 최적 동작온도가 약 50°C 더 낮은 300°C였으며 이 온도에서 1000ppm의 부탄가스에 대해 약 75%의 감도를 나타내었다. $\gamma-Fe_2O_3$ 소자 역시 도시가스에 대한 선택성이 높았으며 장기 안정도

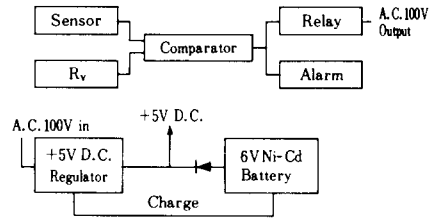


그림24. 도시가스 경보장치의 블록다이아그램
Fig. 24. Block diagram of city gas alarm system.

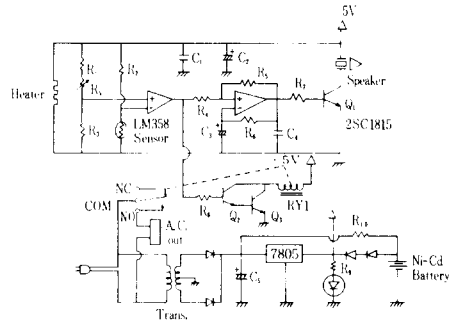


그림25. 도시가스 경보장치의 회로도
Fig. 25. Circuit diagram of city gas alarm system.

가 우수하였고 가스에 감응하는 속도가 1초 미만으로 매우 빨랐다.

제조한 후막형 도시가스 감지소자의 실제 응용을 위해 이를 이용하여 경제적이고 성능이 높은 도시가스 경보장치를 시작하였으며 가스의 농도가 100ppm 미만에서도 경보동작이 양호하여, 제조한 도시가스 감지소자는 도시가스 경보장치의 기본소자로 사용가능 함을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

[1] N. Taguchi, *U.S. Patent*, 3, pp. 695-848, 1972.
 [2] 武田義章, “가스센서”, *電子材料*, 16, 114, 1977.
 [3] Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, “Microstructure of $\alpha-Fe_2O_3$ ceramics as a combustible Gas Sensor,” *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Kodansha, 1983.
 [4] Y. Nakatani and M. Matsuoka, “Effects of sulfate Ion on Gas sensitive properties

- of α - Fe_2O_3 ceramics," *Japanese Journal of Applied Physics*, 21, 12, pp. 758-760, Dec. 1982.
- [5] 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.
- [6] A.H. Morrish, "Morphology and Physical properties of Gamma Iron Oxide," *Crystals*, 2, pp. 173-197, 1980.
- [7] L. Himmel, R.F. Mehl and C.E. Birchenall, "Self-diffusion of iron oxides and the wagner theory of oxidation," *Trans. AIME*, 197, 6, pp. 827-843, 1953.
- [8] F.E. DeBoer and P.W. Selwood, "The activation energy for the solid state reaction γ - Fe_2O_3 - α - Fe_2O_3 ," *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, pp. 3365-3367, 1954.
- [9] Y. Nakatani, M. Matsuoka and Y. Iida, " γ - Fe_2O_3 ceramic Gas sensor," *IEEE Tr. Components, Hybrid and Manufacturing Technology*, vol. CHMT-5, no. 4, 1982.
- [10] Oyabu, Osawa and Kurobe, "Sensing characteristics of Tin oxide thick film Gas sensors," *J. Appl. Phys.*, 53, 11, 1982.
- [11] K. Nakamoto, *Infra-red and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, 3rd Ed., 1977.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
- [13] 柳田博明, 電子材料 セラミックス, 技報堂, 東京, 1976.
- [14] 中谷吉彦, 酸化第二鉄 焼結体の 가스感応特性ならびにその応用に関する研究, 1985.
- [15] 金濱一, 厚膜形 부탄가스 感知素子, 碩士學位論文, 慶北대학교, 1985.