

論文 90-27-9-11

 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막형 가스 감지소자( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd Thick Film Gas Sensors)

崔 東 漢\*, 李 德 東\*\*

(Dong Han Choi and Duk Dong Lee)

## 要 約

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료 분말에 대한 물성분석을 행하였다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 첨가하여 후막형 가스감지 소자를 스크린 인쇄법에 의해 제조하고 그 특성을 조사하였다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 500°C에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 비가역 결정전이 되었고 이때 4면체 자리의 철이온이 8면체 자리로 이동되었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내에는 Fe<sup>+3</sup> 이온뿐이며 Fe<sup>+2</sup>이온은 존재하지 않았다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 가스가 흡착될때 Fe<sup>+2</sup>이온의 양이 증가되었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 첨가함으로써 감도가 증가되었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 1w/o첨가한 경우 동작온도 300°C에서 5000ppm의 부탄가스에 대해 97%의 감도를 나타내었다.

## Abstract

The physical properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raw materials were investigated.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film gas sensors were fabricated with screen-printing method and their electrical and sensitivity characteristics were analyzed. The irreversible phase transition from  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurred at 500°C. At this time, the cation of tetrahedral sites moved into the octahedral sites.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raw materials contained only trivalent and no divalent iron. The contents of divalent iron (Fe<sup>+2</sup>) were increased as detecting gases were adsorbed. The addition of Pd (1w/o) to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhanced the sensitivity to gases. The sensitivity of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd (1w/o) thick film to 5000ppm C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> was 97% at the operating temperature of 300°C.

## I. 서 론

산업사회의 발전과 더불어 각종 가스에 대한 수요가 급증하고 있으며 이에 수반하여 각종 가스의 누설로 인한 대기오염 및 폭발사고등 가스로 인한 재해가 심각한 사회적 문제로 제기되고 있다. 이와 같은 가스재해를 방지할 수 있는 가스감지 소자의 개발은 그 필요성이 널리 인식되어 그 개발을 위한 연구가 국내외에서 경쟁적으로 수행되어지고 있다.<sup>1-6)</sup> 이들 가스감지 소자의 대부분은 S<sub>n</sub>O<sub>2</sub>, Z<sub>n</sub>O, WO<sub>3</sub>

\*正會員, 淸州大學校 半導體工學科  
(Dept. of Semiconductor Eng., Chongju Univ.)

\*\*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: 1990年 7月 3日

(※본 연구의 일부는 1990년도 한국과학재단 일반 기초연구비 지원에 의해 수행되었음. (과제번호: 903-0809-001-2)

등을 기본물질로 한것으로 피검가스의 흡착에 의한 표면전도도변화를 이용한 가스감지기를 갖고 있다. 종래 자성체로 이용되어온  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 별다른 첨가제의 적용이 없어도 가스에 대한 감도가 높고<sup>[7]</sup> 장기안정도 특성이 뛰어나 새로운 가스감지 물질로서의 가능성이 인정되어지고 있는 물질이다.

본 연구에서는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료분말에 대한 물성분석을 행하였고  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 첨가하여 후막형 가스감지소자를 스크린 인쇄법에 의해 제조하고 그 특성을 조사하였다.

### II. 실험

#### 1. 물성분석

본 실험에서 사용한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료분말에 대한 결정질이 특성을 DTA와 XRD로 분석하였다.

본 실험에서 피검가스로 사용된 부탄과 메탄가스의 300°C에서의 열분해 상태를 IR 흡수특성을 통하여 예측해 보았다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 부탄가스가 흡착하였을 경우 Fe<sup>2+</sup> 이온의 증가를 확인하기 위해 光透過 특성을 조사해 보았다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료분말에 대해 실온과 350°C에서 Mössbauer 분광실험을 하였다. 실험에서 얻은 데이터를 Lorentzian line shape를 이용 최소자승법 fitting을 하여 Mössbauer parameter를 구하였다. 이들 값으로부터 철 이온의 상태와 vacancy의 존재를 예측하였다.

#### 2. 소자의 제조 및 측정

그림 1은 소자의 제조과정을 나타낸 것이다. 원료분말에 첨가물을 혼합하여 공기중에서 하소하였다. 이를 분쇄한 후 탈이온수로서 혼탁액을 만들어 알루미늄 기판 위에 스크린 인쇄하여 후막을 형성하였다. 이를 공기중 100°C에서 24시간 건조시킨 후 열처리하였다. 이때의 온도 상승률은 10°C/min.였으며 공기중에서 자연냉각 시켰다. 그후 간격 1mm인 금전극을 진공증착하였다.

그림 2는 제조된 소자의 단면을 나타낸 것이다. 후막의 두께는 100 $\mu$ m, 길이는 5mm, 너비는 5mm였다.

그림 3은 소자의 특성측정 장치도이다. 밀폐된 스텐레스 용기내에 히터를 장치하고 그 위에 소자를 올려 놓았다. 소자에 직렬로 부하저항을 연결하고 부하저항 양단의 전압강하를 측정하여 소자저항을 계산하였다.

### III. 結果 및 考察

本 實驗에서 사용한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>原料粉末(日本 Rare

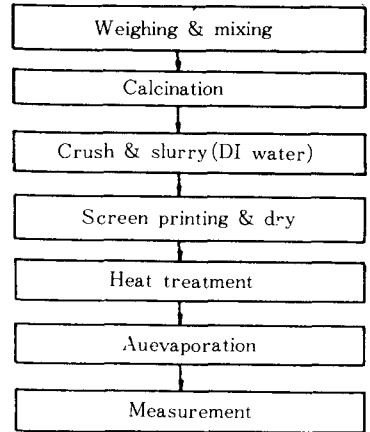


그림 1. 소자의 제조과정  
Fig. 1. The process sequence diagram for the thick-film devices.

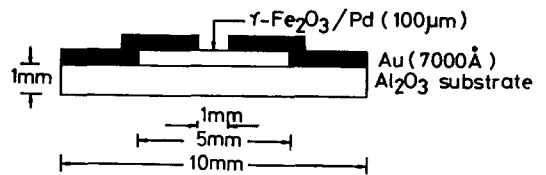


그림 2. 소자의 단면도  
Fig. 2. Cross-sectional view of the prepared thick-film device.

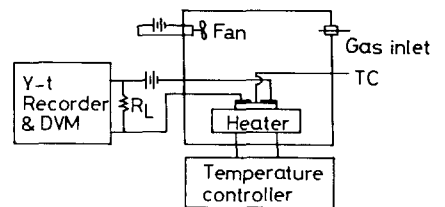


그림 3. 소자의 특성측정 장치도  
Fig. 3. Schematic diagram of the measurement set-up.

Metallic社)의 結晶轉移溫度를 調査하기 위해 室溫에서 800°C의 온도범위에서 示差熱分析(DTA)을 행하였다. 이때 사용한 기기는 Shimadzu DT-30이었으며 온도상승률은 15°C/min.였다.

그림 4는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말에 대한 DTA 결과를 나타낸 것이다. 500°C 부근에서 강한 發熱피크가 나타났는데 이는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이함에 따른 것임을 X선 회절결과로부터 확인하였다. 100°C 부근의 약한 발열피크는 結合水分의 離脫에 의한 것이고 400°C 부근의 피크는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 일부  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이함에 의한 것임을 X선 회절 결과로부터 확인하였다.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말과 열처리한 분말의 철이온 분포 변화와 결정전이를 조사하기 위해  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말과 350°C, 400°C, 500°C 및 600°C에서 각각 2시간 동안 열처리한 분말에 대해 XRD 분석을 행하였다. 이때 사용한 기기는 Rigaku D/Max-III였으며 Cu 포적을 사용하였다. X선 회절결과는 ASTM 카드로써 분석하였으며 積分廻折強度는 내장된 컴퓨터로 계산하여 그 값을 얻었다.

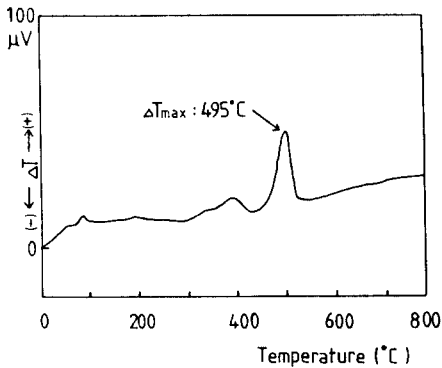


그림 4.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 DTA 곡선  
Fig. 4. DTA curve of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

그림 5는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말과 400°C 및 500°C에서 각각 2시간 동안 열처리한 분말에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이다. 400°C에서 열처리한 경우  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 일부  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이 되었다. 600°C에서 열처리한 경우는 500°C에서 열처리한 분말과 같은 X선 회절피크를 나타내었으며  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 결정전이 되었다. 350°C에서 열처리한 경우는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말과 같은 X선 회절 피크를 나타내었다. 그림 5에서 面間隔  $d=2.95 \text{ \AA}$ 인 (220)면의 피크는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 내의 4면체 자리에 있는 철이온에 의한 피크이다. 또한  $d=1.48 \text{ \AA}$ 인 (440)면의 피크는 4면체 자리의 철이온과 8면체 자리의 철이온 모두에

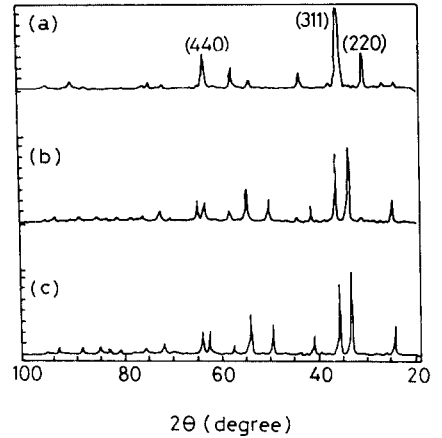


그림 5. 열처리 조건에 따른  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  분말의 XRD 패턴  
(a) 원료 분말 (b) 열처리: 400°C, 2시간  
(c) 열처리: 500°C, 2시간  
Fig. 5. XRD patterns of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder with various heat treatment conditions.  
(a) Raw material,  
(b) Heat treatment: 400°C, 2hrs,  
(c) Heat treatment: 500°C, 2hrs.

의한 피크이다. 따라서 XRD 결과로부터 스피넬형 결정구조를 갖는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  내부의 철이온 분포를 알 수 있다.<sup>[6]</sup> 즉,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  원료분말내의 전체 철이온중 4면체 자리의 철이온의 비는  $I(220)/I(440)=0.664$ 이다. 그리고 400°C에서 열처리한 경우 그 비는 0.274로 되었다. 따라서 4면체 자리에 있던 철이온이 400°C의 열처리에 의해 8면체 자리로 이동하였음을 알 수 있다.

본 실험에서 被檢가스로 사용된 부탄과 메탄가스의 300°C에서의 열분해 상태를 알아보기 위해 IR 흡수특성을 조사해 보았다. 별도로 제작된 흡수셀내의 공기를 排氣하고 가스를 주입한 후 300°C에서의 IR 흡수특성을 조사하였다.

그림 6은  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 과  $\text{CH}_4$ 에 대한 IR 흡수특성을 나타낸 것이다.  $\text{CH}_4$ 가스인 경우 波數 2400~3200 $\text{cm}^{-1}$  사이의 吸收帶는 메탄의 結合帶를 나타낸다. 波數 1300~1500 $\text{cm}^{-1}$  사이의 吸收帶는  $\text{CH}_3$ 에 의한 것으로 메탄이 일부 熱分解되어  $\text{CH}_3$ 로 존재한다고 생각된다.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 가스인 경우  $\text{CH}_2$ 伸縮振動에 의한 吸收帶가 2400~3200 $\text{cm}^{-1}$  사이에 나타났으며 800 $\text{cm}^{-1}$  부근에  $\text{CH}_2$  rock에 의한 흡수대가 나타났고 1100~1500 $\text{cm}^{-1}$  사이에  $\text{CH}_2$  wag와  $\text{CH}_2$  twist에 의한 흡수대가 나타나 부탄이  $\text{C}_4\text{H}_8$ 으로 존재한다고 생각된다.

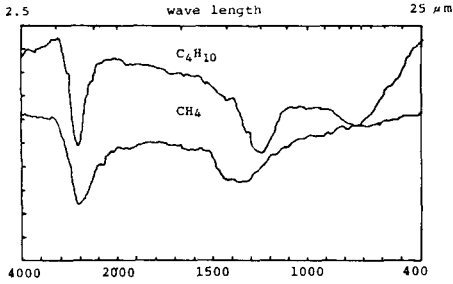
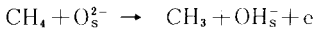


그림 6. 메탄과 부탄의 IR 흡수특성

Fig. 6. IR absorption bands of CH<sub>4</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> at 300°C.

메탄의 경우  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 접촉시  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 흡착산소에 의한 酸化的 脱水素가 일어나고 이를 개시로 不可逆吸着 혹은 逐次酸化된다고 생각된다. 즉,



이다. 메탄은 메틸기로서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 흡착된다고 믿어진다. 메탄이 흡착하면 표면의 흡착산소가 줄어들고 이때 생긴 Fe<sup>2+</sup>이온이 벌크로 擴散하여 還元된다. 환원이 일어나면 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변하게 되는데 이 두 물질사이에는 Fe<sup>3+</sup>[□<sub>1-x/3</sub> Fe<sub>x</sub><sup>2+</sup> Fe<sub>3-2x/3</sub>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형태의 이온분포를 갖는 固容體를 형성한다. 여기서 [ ]는 8면체 자리를, x는 還元度를 각각 나타낸다. 그리고 □는 철이온 vacancy(空孔)를 나타낸다. 이와같이 8면체 자리에 Fe<sup>3+</sup>이온과 Fe<sup>2+</sup>이온이 공존하게 되면 이들 두 이온사이에서 빠른 전자교환이 가능해지며 전기전도도가 증가하게 된다. 환원성 가스의 농도가 증가함에 따라 Fe<sup>2+</sup>이온의 양이 증가되고 그 정도에 의해 전기전도도가 결정된다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 부탄가스가 흡착하였을 경우 Fe<sup>2+</sup> 이온의 증가를 확인하기 위해 光透過 특성을 조사하였다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 400°C에서 2시간 동안 열처리한 후 밀폐된 스텐레스 용기내에 넣고 300°C로 유지하면서 부탄가스를 3만 ppm 주입하였다. 가스분위기하에서 약 10분간 300°C로 유지하여 가스를 흡착시킨 후 室溫으로 내리고 그 분말을 소량 취하여 80°C의 HCl로 용해시켰다. 이를 다시 탈이온수로 희석한 후 파장 400~700nm 범위의 光透過度를 측정하였다. 이때 사용한 기기는 Pyeunicam Pu 8800이었다. 그림 7은 가스흡착전과 가스흡착후의 광투과도 변화를 나타낸 것이다. Fe<sup>2+</sup>이온의 吸收波長은 530nm로<sup>[10]</sup> 그림에서 보는 바와 같이 가스가 흡착된 경우의 그 투과도가 그렇지 않은 경우보다 낮았다. 따라서 부탄가

스 흡착시  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내에 Fe<sup>2+</sup>이온이 증가했음을 알 수 있다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 원료분말의 미시적성질을 규명하기 위해 피스바우어분광실험<sup>[11-13]</sup> 수행하였다. 이때 사용된 기기는 ASA社 S-600이었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 베리륨원도우 사이에 적정 두께로 고정시키고 상온과 350°C에서의 피스바우어 흡수특성을 조사하였다. 그림 7은 상온과 350°C에서의  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 피스바우어 스펙트럼을 나타낸 것이다. 상온에서의 스펙트럼은 Bauminger 등의<sup>[14]</sup> 결과와 일치함을 알 수 있었다. 즉 상온에서는 Fe<sup>3+</sup>이온만 있고 Fe<sup>2+</sup>이온은 없음을 알 수 있다. 350°C에서의 흡수율은 상온에 비해 감소되었음을 알 수 있다. 이는 고온에서는 열에 의한 격자 진동때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 그러나 피스바우어 변수(quadrupole splitting 값등)로 볼 때 Fe<sup>3+</sup>이온만 존재하리라 생각된다. Fe<sup>3+</sup>이온은 4면체 자리와 8면체 자리에 분포하며 자기장의 값은 서로 같은 것으로 알려져 있다. 350°C에서의 피스바우어 스펙트럼은 상온의 그것에 비해 상당히 흡수율이 저조하고 그 폭은 넓어졌다. 이는 격자의 열적진동과 8면체 자리에서의 vacancy의 증가에 의한 것으로 추측된다. 8면체 자리의 magnetic hyperfine field가 4면체 자리의 그것보다 복잡하고 8면체 자리의 양이온 vacancy에 의한 화학양론조성의 벗어남때문에 흡수선폭이 넓어졌다고 생각되어진다.

필자들은 선행연구<sup>[15]</sup>에서  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막소자의 최적 열처리온도는 400°C임을 밝힌 바 있다. 열처리온

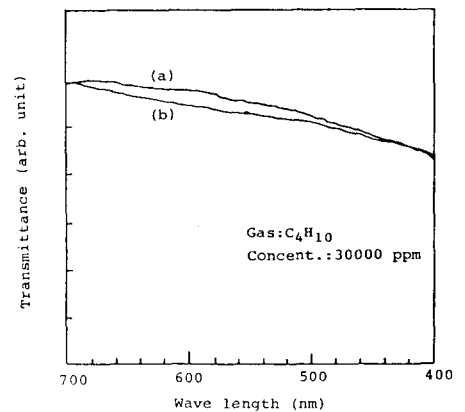


그림 7.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 광투과 특성

(a) 흡착전 (b) 흡착후

Fig. 7. Transmittance characteristics of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (a) before adsorption, (b) after adsorption.

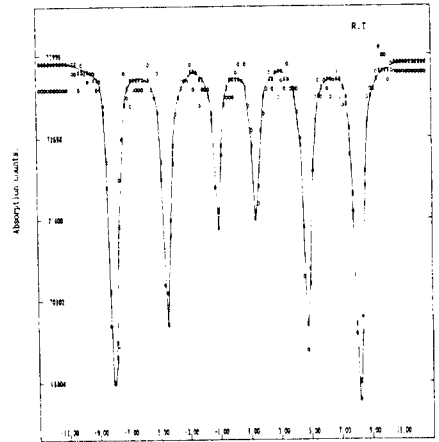
도가 증가함에 따라 부탄가스에 대한 감도는 점차 감소되었다. 여기서 가스에 대한 감도는 초기 저항값에 대한 가스주입후의 저항변화를 백분율로 나타낸 것이다. 즉,

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_0} \times 100 (\%)$$

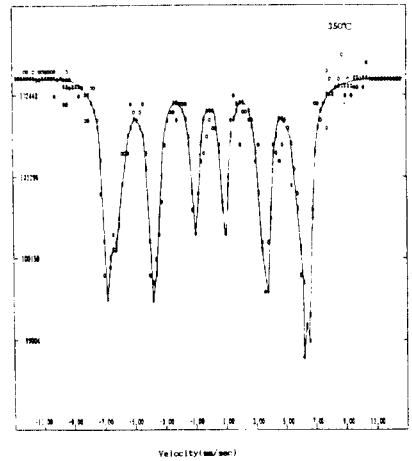
이다. 여기서 S는 감도,  $R_0$ 는 초기저항값, 그리고  $R_g$ 는 가스주입후의 저항값을 각각 나타낸다. 또한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  후막소자의 최적 동작온도는  $300\sim 350^\circ\text{C}$  사이였으며  $200^\circ\text{C}$  이하에서는 감도가 낮는데 이는 부탄가스의 활성화온도보다 소자의 동작온도가 낮기 때문이라 생각된다.  $350^\circ\text{C}$  이상에서는 감도가 떨어지는데 이는 厚膜내에 열적으로 勵起된 電子의 수가 많아 가스의 吸着에 의한 電氣傳導度의 변화는 상대적으로 둔화되므로 감도가 떨어진다고 생각된다. 더우기  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 등 감도를 갖지 않는 中間生成物의 양이 많아져<sup>16-17)</sup> 그 감도가 떨어진다고 생각된다. 동작온도가  $300^\circ\text{C}$ 일때 5000ppm의 농도에서 부탄가스에 대해 약 90%, 메탄에는 53%, 프로판에는 35% 정도의 감도를 나타내었고 수소와 일산화탄소에는 20% 미만의 감도를 보였다.

본 연구에서는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  厚膜素子の 가스에 대한 감도를 증진시키고 동작온도를 낮추기 위해 Pd분말(순도 99.99%, 美 Aldrich 社製)을  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 첨가하여 후막소자를 제조하였다.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 Pd를 첨가한 소자의 경우 소자온도  $300^\circ\text{C}$ 에서 그 저항값이 약 10배 가량 커졌다. 그러나 Pd의 첨가량을 0.5~5%로 달리 했을때 Pd의 첨가량이 많을수록 소자저항은 낮아졌다. Pd첨가시 저항이 증가되는 것은 Pd가 공기중의 산소를 흡착함에<sup>18)</sup> 따라 입자간의 전위장벽이 높아지기 때문이다. Pd의 첨가량을 0.5~5w/o로 달리했을때 Pd를 1w/o 첨가한 소자의 감도가 가장 높았다.

그림 9는 Pd를 1w/o 첨가한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  후막소자의 부탄가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도가  $300^\circ\text{C}$ 일 때 5000ppm의 부탄가스에 대해 97%의 감도를 나타내었다. Pd를 첨가하지 않은  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 감도가 동일한 조건에서 90%인데 비해 이처럼 Pd첨가에 의해 감도가 증진된 것은 Pd가 가스의 解離吸着을 촉진시켜 응답속도를 빠르게 하고 해리된 가스를  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 spill-over<sup>17)</sup> 해주어 감도향상에 기여했기 때문이라고 생각된다. Pd는 수소나 탄화수소계 가스의 흡착에 의해 일함수가 크게 변하여<sup>19-20)</sup> 입자간의 전위장벽을 낮추어 소자의 전기전도도를 증대시킨다. 또한 Pd의 첨가에 의해  $150^\circ\text{C}$ 의



(a)



(b)

그림 8. (a) 상온 (b)  $350^\circ\text{C}$ 에서의 뢰스바우어 스펙트럼

Fig. 8. Mössbauer spectrum at (a) room temperature and (b)  $350^\circ\text{C}$ .

낮은 동작온도에서도 5000ppm의 부탄가스에 대한 감도가 55%나 되었다. 이는 Pd가 부탄가스의 활성화온도를 낮추어<sup>21-22)</sup>  $150^\circ\text{C}$ 의 동작온도에서도  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 흡착가능하도록 하기 때문이다.

그림 10은  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자간의 전위장벽을 도시한 것이다.  $300^\circ\text{C}$ 에서  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자표면에는 흡착산소가 존재하며 이러한 흡착산소와 부탄가스가 반응함에 따라  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  입자표면의 흡착산소량이 감소된다. 그 결과 그림 10에 나타낸 바와 같이 입자간의 전위장벽이 낮아지게 되어<sup>20)</sup> 전기전도도가 커지게

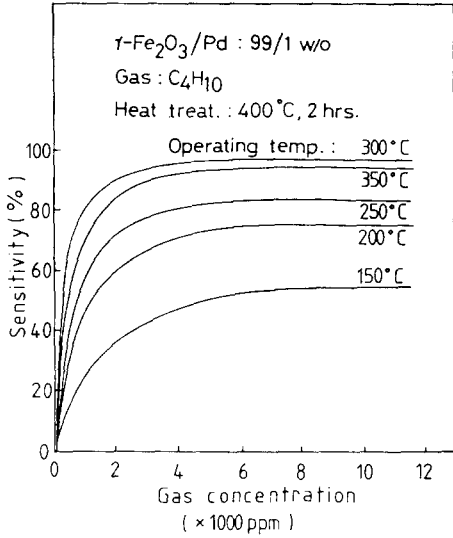


그림 9.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막의 부탄가스에 대한 감도특성

Fig. 9. Sensitivity characteristics of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film to C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면의 전위장벽은 낮아진다. 그결과 전기전도도가 증가하므로 가스에 대한 감도를 갖게 된다고 설명할 수 있다.

그림12는 Pd를 1w/o 첨가한  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막소자의 프로판가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작 온도가 300°C 일 때 5000ppm의 프로판가스에 대해 70% 정도의 감도를 나타내어 Pd가 프로판에 대한 감도도 보다 높여줌을 알 수 있다.

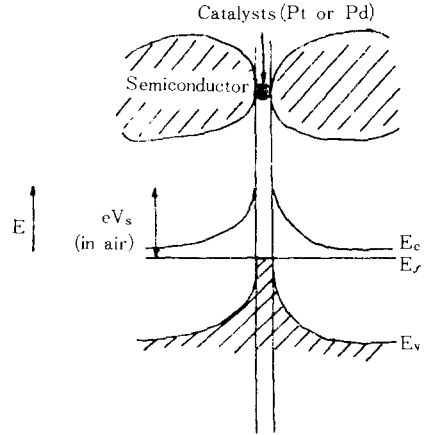


그림11. Pd와  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 계면에서의 에너지 밴드  
Fig. 11. An energy band diagram at the interfaces between Pd and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains.

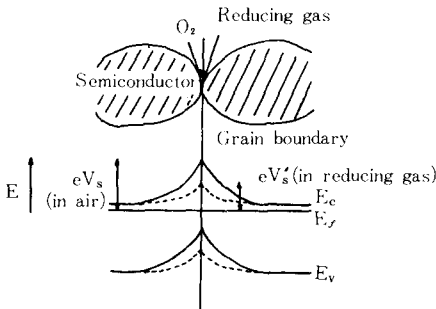


그림10.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자간의 전위장벽

Fig. 10. The potential barrier at the grain boundary of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

된다. 그러나 150°C의 동작 온도에서는 이러한 반응이 일어나지 않는다.

그림11은 Pd와  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자 界面에서의 에너지 밴드를 도시한 것이다. Pd를 첨가할 경우에는  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자사이에 그림11과 같은 새로운 界面이 생기게 된다.<sup>[20,23]</sup> Pd표면에서는 150°C의 동작온도에서도 흡착산소와 부탄가스와 반응이 생기게 된다. 이때 귀금속 촉매(Pd)의 일함수가 감소하게 되고 촉매와

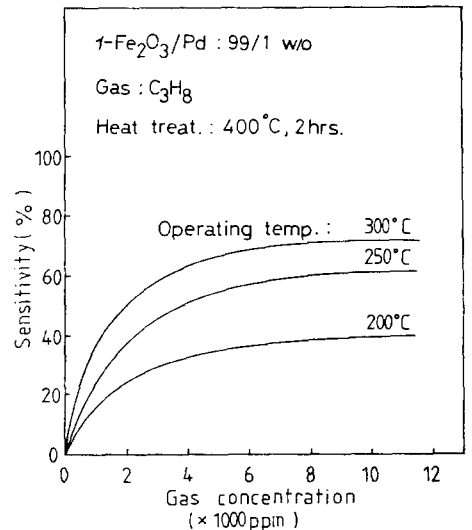


그림12.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd 후막의 프로판가스에 대한 감도특성

Fig. 12. Sensitivity characteristics of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pd thick film to C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

그림13은 Pd를 1w/o첨가한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  후막소자의  $\text{CH}_4$  가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도 300°C에서 최대감도를 가지며 5000ppm의  $\text{CH}_4$ 에 대해 75% 정도의 감도를 나타내었다. 동작온도 150°C에서도 5000ppm의  $\text{CH}_4$ 에 대해 20% 정도의 감도를 나타내었다. Pd첨가로 메탄에 대한 감도도 증진됨을 알 수 있다.

그림14는  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  후막소자의 알코올에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도가 250°C일 때 최대감도를 나타내었으며 5000ppm의 알코올에 대해 약 90%의 감도를 나타내었다.

그림15는 Pd를 1w/o첨가한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  후막소자의 CO가스에 대한 감도특성을 나타낸 것이다. 동작온도 300°C에서 최대감도를 나타내며 5000ppm의 CO에 대해 70% 정도의 감도를 가져 Pd첨가가 CO에 대한 감도도 증진시킴을 알 수 있다.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 Pd를 첨가할 경우 부탄, 프로판, 메탄 및 CO가스에 대한 감도가 증진되어 이들 가스들에 대한 감도 증진에는 Pd가 좋은 첨가물임을 알 수 있었다. 또한 Pd를 첨가한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 알코올에도 높은 감도를 나타내어 알코올 감지소자로서도 적용가능함을 알 수 있다.

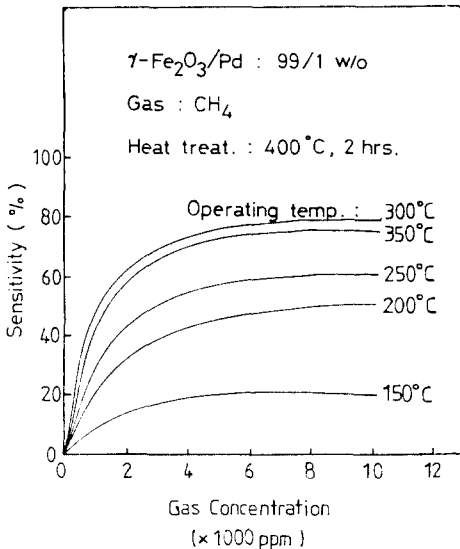


그림13.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  후막의 메탄가스에 대한 감도특성  
Fig. 13. Sensitivity characteristics of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  thick film to  $\text{CH}_4$ .

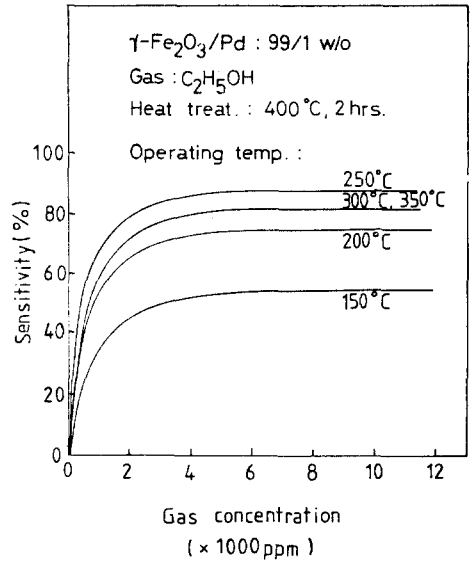


그림14.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  후막의 알코올에 대한 감도특성  
Fig. 14. Sensitivity characteristics of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  thick film to  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

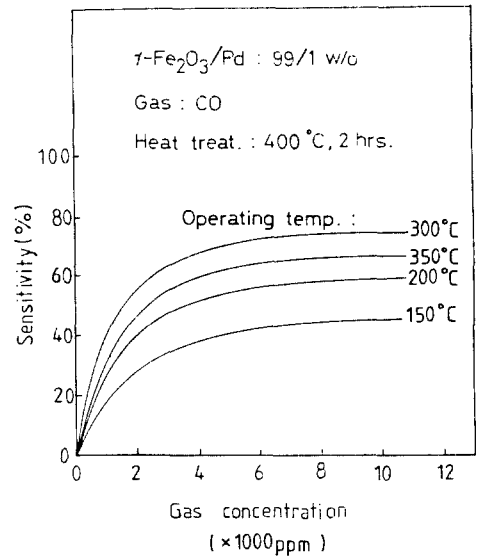


그림15.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  후막의 CO가스에 대한 감도특성  
Fig. 15. Sensitivity characteristics of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$  thick film to CO.

#### IV. 結 論

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 후막형 가스감지소자를 스크린 인쇄법으로 제조하였다. 본 실험에서 사용한  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 분

말은 500°C에서  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 비가역 결정전이 되었다. 이때 4면체 자리의 철이온이 8면체 자리로 이동하였다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말내의 철이온은 상온과 350°C에서 Fe<sup>+3</sup> 이온뿐이며 Fe<sup>+2</sup>이온은 존재하지 않았다. 고온에서는 격자의 열적진동으로 인하여 8면체 자리의 양이온 vacancy의 증가가 예측된다.

소자의 동작온도인 300°C에서 피검가스는 열분해 상태로 존재하며 이들이  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 흡착될 때 Fe<sup>+2</sup>이온의 양이 증대되었다.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 첨가함으로써 부탄, 프로판, 메탄 및 CO가스에 대한 감도가 증진되었다.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd를 1w/o 첨가한 경우 동작온도 300°C에서 5000ppm의 부탄가스에 대해 97%의 감도를 나타내었다.

### 參 考 文 獻

- [1] T. Seiyama, et al., *Anal. Chem.*, 34, 1502, 1962.
- [2] P.J. Shaver, *Apl. Phys. Letts.*, 11, 255, 1967.
- [3] J.R. Machintyre, et al., *Inst. Tech.*, 19, 29, 1972.
- [4] M. Nitta, et al., "Thick film CO gas sensor," *IEEE Trans.*, ED-26 (3), pp. 247-249, 1979.
- [5] B. Morten, et al., "Thick film technology and sensor," *Sensors and Actuators*, 4, pp. 237-245, 1983.
- [6] K. Dobos, et al., "Performance of carbon monoxide sensitive MOSFET'S with metal oxide semiconductor gates," *IEEE*, ED-32, 7, 1985.
- [7] 최동환외 3인, " $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 후막형 도시가스 감지소자," 1987년도 전기·전자공학 학술대회 논문집, pp. 477-480, 1987. 7.
- [8] 이정식 등, *New physics*, 25, pp. 456-459, 1985.
- [9] K. Nakamoto, *Infra-red and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, 3rd Ed., 1977.
- [10] 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.
- [11] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mossbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London, pp. 246-248, 1971.
- [12] T.C. Gibb, *Principles of Mossbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, 160, 1976.
- [13] G.M. Bancroft, *Mössbauer spectroscopy (An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists)*, A Hallsted Press Book, John Wiley and Sons, 1973.
- [14] R. Bauminger, "Study of the Low-Temperature Transition in Magnetite and the Internal Fields Acting on Iron Nuclei in Some Spinel Ferrites, Using Mössbauer Absorption," *Physical Review*, 122, pp. 1447-1450, 1961.
- [15] 이덕동외 2인, "도시가스센서의 개발" 전자공학회 논문지, 25, pp. 52-61, 1988.
- [16] 清山哲郎, 化学センサ, 講談社, 東京, pp. 13-70, 1982.
- [17] H. Yanagida, et al., "Gas sensing characteristics of porous zinc oxide ceramics with and without platinum catalyst," *Proc. of Int. Meeting on Chemical Sensors*, pp. 95-100, 1983.
- [18] N. Yamamoto, et al., "The effect of reducing gases on the conductivities of metal oxide semiconductors," *J.J. Appl. Phys.*, 20, 4, pp. 721-726, 1981.
- [19] T.L. Poteat, et al., "Transition metal gate MOS gaseous detectors," *IEEE Trans.*, ED-29, 1, 124, 1982.
- [20] 外村正一郎, "金屬 半導体 接合型ガスセンサーとその作動機構," 日化, 10, pp. 1585-1590, 1980.
- [21] R.C. Baetzold, "Interaction of saturated hydrocarbons with transition-metal films," *J. Am. Chem. Soc.*, 1983.
- [22] 砂原將三郎, 電子科學, 11, 33, 1980.
- [23] 清山哲郎, et al., 電化, 40, 244, 1972.



---

著 者 紹 介

---



崔 東 漢 (正會員)

1960年 1月 10日生. 1982年 경  
북대학교 전자공학과 (공학사).

1984年 경북대학교 대학원 전자  
공학과 (공학석사). 1988年 경북대  
학교 대학원 전자공학과 (공학박  
사). 1986年 9月~1988年 8月 경

북대학교 전자공학과 조교. 1988年 9月~현재 청주  
대학교 반도체공학과 전임강사. 主觀심분야는 가스  
센서 및 습도센서의 제조 및 신호처리 등임.

李 德 東 (正會員) 第26卷 第11號 參照

현재 경북대학교 공과대학  
전자공학과 교수