

논문 96-5-1-04

## 병렬형가열부를 이용한 후막형 접촉연소식 가스센서 제조

박준식, 이재석\*, 홍성제, 박효덕, 신상모

## Fabrication of thick film type catalytic combustible gas sensor using parallel resistance heat source

Jun-Sik Park, Jae-Suk Lee\*, Sung-Jei Hong, Hyo-Derk Park, Sang-Mo Shin

## 요 약

본 연구에서는 스크린 프린팅 기술을 이용한 병렬저항열원을 갖는 후막형 가연성 가스센서를 제조하고, 메탄 가스에 대한 감도특성을 조사하였다. 알루미늄 기판의 양면 위에 제조된 병렬형 백금 후막발열체는 후막형 백금 저항체의 온도 감지 특성과 표면 특성을 조사하여 백금페이스트 TR7905 제품을 선정하였다. 제조된 백금 후막 발열체는 평균저항값이  $1.8\Omega$ 이고, TCR값은  $3685 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이었다. 제조된 백금 발열체상에 Pt과 Pd이 첨가된 촉매 페이스트를 제조하고 감지부는 Pt과 Pd가 첨가된 촉매를 스크린 프린팅하여 후막을 형성하고 열처리하여 제조하였다. 제조된 후막형 센서는 메탄 가스에 대해  $4.3\text{mV}/1000\text{ppm}$ 의 감도를 보였으며, 소비전력은  $2.12\text{W}$ 이었다.

## Abstract

Thick film type gas sensors with parallel Pt heaters were fabricated by screen printing process and investigated sensitivities for methane gas. The TR7905 was selected as Pt paste for heater by characterization the properties of TCRs and thick film microstructures. The average resistance of parallel Pt heaters was  $1.8\Omega$ , and the best TCR obtained was  $3685 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ . On the top of the Pt heaters, a sensing layer added with Pt and Pd as catalyst paste was screen printed and heat treated. The sensitivity of the sensor was  $4.3\text{mV}/1000\text{ppm}$  for methane. The power consumption of the sensors was  $2.12\text{watts}$ .

## 1. 서 론

최근 들어 가스센서는 의료용, 산업용, 가정용 뿐만 아니라 대기오염방지 및 연소제어용, 그리고 불완전 연소와 가스누출 방지용 등으로 그 응용범위가 매우

광범위해지고 있다. 접촉연소식 가스센서는 가연성 가스에 대한 선택성, 직선적인 출력특성, 온도, 습도 등 주위 분위기의 변화에 대한 안정성 그리고 재현성이 타 감지 방식에 비해 우수한 장점을 갖고 있어 타 가스에 비해 사용빈도가 높은 LNG, LPG 및 도시가스 등의 가연성 가스 감지용으로 크게 각광을 받고 있다. 반면 촉매의 수명이 한계를 갖고 있고 폭발 상한계(HEL)이상 농도에서 연소되지 않기 때문에 출력이 감소한다는 점 등의 단점을 갖고 있으며<sup>[1]</sup>, 센서 주위의 기류에 기인하는 열확산의 급격한 변화로 인한 영점의 변동 때문에 감지감도에 한계가 있어 이에 주의하여야

전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀  
(Sensor Instrument Team., Korea Electronics  
Technology Institute

\* 한양대학교 공과대학 금속공학과  
(Dept. of Metall. Eng., Eng. Coll., Hanyang Univ.)  
<접수일자 : 1995년 10월 2일>

한다.

Baker, Firth 등<sup>[2,3]</sup>에 의해 가장 일반적인 pellistor 형태의 접촉연소식 가스센서가 개발되었다. Willatt<sup>[4]</sup>는 현재 상용화되어 생산되고 있는 bead형 센서소자의 경우 그 제조기술이 주로 함침법과 수작업에 의존함으로써 소자의 재현성과 신뢰성이 낮고 고가격화 등이 큰 문제점으로 지적하였다.

또한, Chen, Liu 등<sup>[5,6]</sup>에 의하면 후막제조기술과 집적회로 제조기술의 발전에 따라 이러한 공정을 이용하여 대량생산에 의한 저가격화와 수율이 높은 소형, 저전력형 센서의 개발이 가능하여 bulk형을 대체할 수 있는 센서를 제안하였다. 그러나 종래의 후막형 가연성 가스센서의 경우 소자의 크기가 크며, 알루미늄 기판의 한쪽면만을 사용하였기 때문에 소비전력이 크다는 문제점이 있다. 또한, 단위 체적당 피검가스와의 상기 가스 감지 소자와의 접촉면적이 작아 감도가 낮아지는 문제점이 있다.

본 연구에서는 스크린 프린팅 기술을 이용하여 대량 생산이 가능하고, 병렬 저항열원을 이용하여 소자의 크기를 줄이면서도 소비전력이 감소된 후막형 가연성 가스센서를 제작하였다.

## II. 실험 방법

후막형 가스센서를 제조하기 위해 가열부와 촉매층의 pattern을 설계하여 325mesh의 스테인레스 스틸 스크린을 제작하였다. 이 때 저전력에서 충분한 동작온도를 얻기 위해 가열부를 기판 양면에 모두 인쇄하는 병렬형구조를 지니는 센서로 설계하였다. 제작된 센서의 한 cell의 크기는 2550 $\mu$ m $\times$ 2550 $\mu$ m였으며 가열부의 폭은 150 $\mu$ m, 와이어본딩을 위한 패드는 450 $\mu$ m $\times$ 450 $\mu$ m로 하였다.

그림 1은 가연성 후막형 가스센서를 제조하기 위한 전체공정도를 나타낸 것이다. 면적 3"×3", 두께 381 $\mu$ m의 알루미늄기판을 레이저로 홀가공하여 cell 분리를 위한 공정을 거친 후 열세정과 산세정을 거쳐 1차로 백금페이스트를 기판의 전면부에 인쇄하였다. 인쇄된 기판을 대기압의 공기중에서 120 $^{\circ}$ C로 건조시키고 다시 후면부를 인쇄한 후 120 $^{\circ}$ C로 건조시키고 유기물을 제거하기 위해 열처리하였다. 표 1에 발열부로 사용된 페이스트의 제조회사에서 제시한 점도와 면저항 특성 및 열처리 온도를 나타내었다. Johnson & Metthey사의

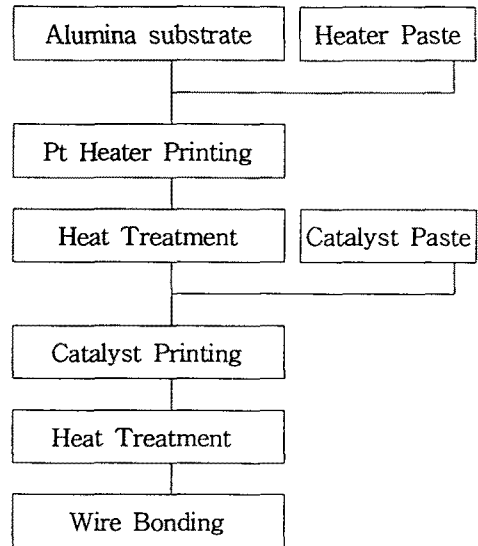


그림 1. 후막형 가스센서의 공정도

Fig. 1. Experimental procedure of thick film gas sensor

표 1. 백금페이스트의 점도, 면저항, 열처리 온도

Table 1. Viscosities, sheet resistances and heat treatment temperatures of three kinds of Pt paste

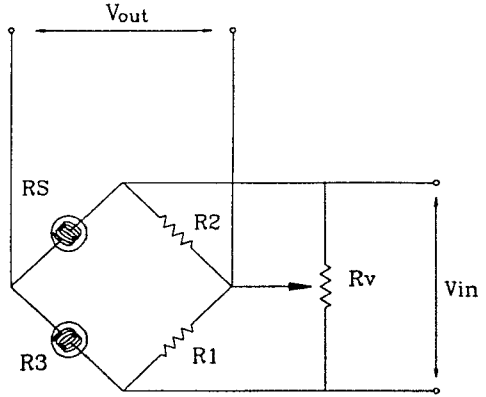
	TR7905	TK786J	LPA88-11
Viscosity	2.35 $\times 10^5$ cps/10rpm	9.42 $\times 10^4$ cps/10rpm	-
Sheet resistance	25.3m $\Omega$ /□/10 $\mu$ m	58.3m $\Omega$ /□/10 $\mu$ m	80m $\Omega$ /□/10 $\mu$ m
Heat treatment temperature	1200, 1050 $^{\circ}$ C	1200, 1000 $^{\circ}$ C	1200, 950 $^{\circ}$ C

TR7905, Ferro사의 TK786J 그리고 Herause사의 LPA 88-11 등 3종의 Pt 페이스트를 사용하였다. 제조사에서 제시된 사양으로 부터 페이스트의 점도는 10rpm에서 측정되었을 때 약 1만 cps이며, 표면 저항은 25m $\Omega$ 에서 80m $\Omega$  그리고, 인쇄 후의 소성온도는 950 $^{\circ}$ C~1200 $^{\circ}$ C이었다. TCR을 측정하기 위해서 Pt 발열체가 인쇄된 기판을 wire bonding한 후 이를 실리콘 오일에 담그어 균일한 온도분포의 상태를 유지하였다. 그 후 승온속도를 5 $^{\circ}$ C/min로 하여 상온에서 300 $^{\circ}$ C까지 증가시키면서 나타나는 저항값과 그 변화치를 측정하여 TCR로 환산하였다. 소성된 백금 발열체의 두께 변화는

Dektak사의 profilometer로 측정되었고, 미세구조는 Leica사의 광학현미경과 Cambridge사의 SEM으로 관찰하였다.

촉매층<sup>17)</sup>은 Pt과 Pd black을 이용한 귀금속 촉매로서 먼저 바인더로 10cps의 에칠셀로우즈(EC)를 선택하여 부틸카비탈아세테이트(BCA)용액으로 녹였다. 이 때 EC와 BCA는 중량비 1:9로 하였다. Pd, Pt, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 10wt%, 10wt%, 77.5wt%, 2.5wt%로 하여 제조한 후 여기에 kaoline을 무기물 바인더로 5wt%를 첨가하여 촉매 분말을 준비하였다. 촉매분말과 바인더를 1.65:1의 중량비로 섞어 촉매페이스트를 제조하였다. 준비된 촉매페이스트를 가열부가 인쇄된 기판위에 우선 전면부를 인쇄한 후 150℃ 공기중의 상압에서 건조시킨 후 다시 후면부를 인쇄하고 승온속도 5℃/min으로 하여 400~800℃로 1시간 동안 공기중에서 열처리하였으며 이 때 냉각속도는 노냉으로 하여 촉매소자를 완성했다. 보상소자의 제조는 촉매페이스트 공정 대신에 가스반응이 일어나지 않도록 Dupon사의 5704 dielectric을 이용하여 앞, 뒷면을 모두 인쇄한 후 850℃에서 열처리하였다. 위와 같이 촉매 및 보상소자가 인쇄된 알루미늄 기판을 slicing 한 후 지름 50μm의 백금선을 앞면의 두곳과 뒷면의 두 곳 모두 4곳의 pad에 본딩한 후 두 개의 stem에 각각 앞면 pad로 부터의 lead wire와 뒷면 pad로 부터의 lead wire를 spot welding하여 packaging 하였다. 가스응답특성을 조사하기 위하여 인가전력과 메탄농도를 변수로 하여 메탄가스에 대한 감도를 측정하였다. 집촉연소식 가스센서의 기본 감지원리는 감지가스의 산화연소열에 따른 센서의 저항변화를 브릿지회로로 검출하는 것으로 그림 2에 가스센서에 이용되는 휘스톤 브릿지를 나타내었다. 이 때의 R<sub>s</sub>와 R<sub>3</sub>는 앞에서 언급된 대로 기판의 양면을 이용하는 병렬형 저항열원으로 Pt저항체상에 촉매물질이나 passivation물질을 양면에 각각 도포하여 개별 소자로 제조된다. Pt 저항체 상에 촉매물질을 도포하여 제작된 R<sub>s</sub>는 검지소자로 검지가스가 존재할 때 검지가스를 산화시켜 그 반응열을 저항변화로 바꾸는 역할을 한다. R<sub>3</sub>의 경우 passivation층을 도포하여 제조되었으며 피검가스의 존재유무에 상관없이 일정한 저항값을 유지하는 보상소자이다. 그 위에 피검가스에 대한 감도는 피검가스가 존재하지 않을 경우  $R_s R_2 = R_3 R_1$ 가 되어 브릿지는 평형을 이루나, 피검가스가 존재하면 검지소자의 저항이 R<sub>s</sub>에서  $R_s + \Delta R$ 로 증가되어 나타나는 브

릿지에 불평형상태전압(out of balance voltage)을 측정하는 것이다.



- RS : Sensor
- R1, R2 : Resistor (27 Ohm)
- R3 : Compensator
- Rv : Variable resistor (500 Ohm)
- Vin : input voltage
- Vout : output voltage

그림 2. 집촉연소식 가스센서의 브릿지회로

Fig. 2. Bridge circuit of catalytic combustable gas sensor

### III. 실험 결과

그림 3과 4에 각각 백금페이스트 TR7905, TK786J, LPA88-11이 인쇄된 백금후막의 열처리 후의 표면 광학사진과 SEM사진을 나타내었다. (a)는 레이저 홀가공 후에 산세정 작업만 하고 열처리 세정을 하지 않고 곧바로 인쇄한 후 1200℃로 열처리 한 경우이며, (b)는 레이저 홀가공후에 산세정작업과 열처리세정을 행하고 인쇄하여 1200℃로 열처리한 경우이고 (c)는 (b)와 같은 조건이나 인쇄후 열처리 온도를 TR7905, TK786J, LPA88-11에 대해 각각 1050, 1000, 950℃로 낮춘 경우이다. 산세정만을 한 경우 3개의 페이스트 모두 1200℃ 열처리온도에서 발열체막인 백금의 응집이 발생되었음을 알 수 있다. 인쇄된 후막은 열역학적으로 준안정상태이므로 열에너지가 가해지면 자신의 에너지를 줄이는 방향 즉 표면적을 줄이려는 방향으로 가게 된다. 특히 충분한 세정이 이루어지지 않은 경우 알루미늄 기

판과 인쇄된 후막사이에 이물질이 존재하면 이 이물질이 후막의 응집에 필요한 활성화에너지를 낮추는 역할을 하기 때문에 더욱 쉽게 응집이 일어날 수 있다. 페이스트별로 보면 TR7905와 LPA88-11의 경우 인쇄된 후막은 island 형의 응집이 일어났으며 특히 LPA88-11의 경우가 더 심한 응집정도를 보였다. TK786J의 경우 앞의 두 페이스트와는 다른 양상의 응집현상으로 편평함을 유지하면서 인쇄막의 폭만이 변하는 것을 알 수 있었으며 또한 밀착력의 급격한 저하가 발생함을 관찰할 수 있었다. 이물질에 대한 효과를 알아보기 위해 산세정과 열처리세정을 모두 실시한 결과 응집현상과 밀착력의 뚜렷한 개선은 이루어지지 않았다. 그러므로 레이저 홀가공 후 남아 있는 이물질 및 알루미늄 기판 조각은 후막의 응집에 영향을 미치지는 주원인이 아니며 온도 증가에 의한 열에너지가 가장 큰 원인을 제공하는 것으로 생각된다. 이에 따라 3가지 백금페이스트에

대한 적절한 열처리 온도로 TR7905, TK786J, LPA88-11에 대해 각각 1050, 1000, 950℃로 낮추었을 때 좋은 형상 및 밀착력을 얻을 수 있었다.

표 2에 열처리 전과 후의 후막두께 및 두께변화율을 나타내었다. 후막의 두께 수축은 페이스트내의 용제가 제거되면서 발생하는 것이며 응집이 발생하면 부분적인 두께 불균일의 발생에 의해 그림 4에 나타난 것과 같이 응집된 막이 고른 분포를 하지 못하여 큰 오차를 나타내었다. 두께 수축율의 경우 SEM사진과 비교할 때 수축정도가 클수록 응집화가 크게 나타남을 알 수 있다. 1200℃에서 열처리된 Pt 후막의 경우 고온 소성에 의한 Pt 자체의 휘발가능성에 기인하는 것으로 생각된다.

백금 후막의 응집화정도는 후막의 저항에 직접적인 영향을 주게된다. 표 3에 3가지 시편에 대한 저항

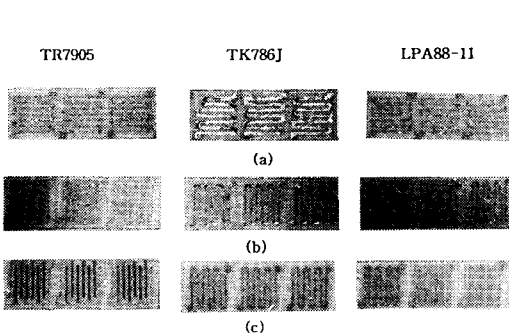


그림 3. 백금 발열체후막의 광학현미경 표면사진

Fig. 3. Optical microscope images of Pt thick film heaters

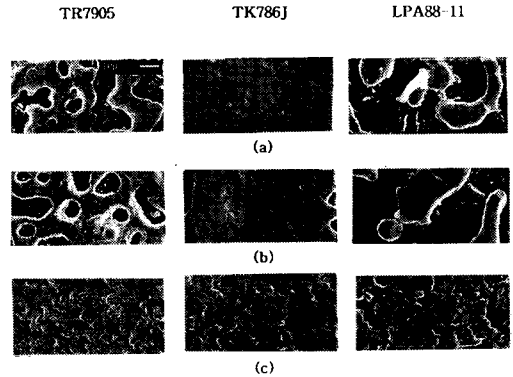


그림 4. 백금 발열체후막의 주사전자현미경 사진

Fig. 4. SEM images of Pt thick film heaters

표 2. 페이스트 종류와 열처리온도에 따른 백금 후막의 두께와 두께 변화율

Table 2. Thicknesses and thickness variations of Pt thick films depended on paste types and heat treatment temperatures

	TR7905			TK786J			LPA88-11		
	건조후	소성후	두께 수축률	건조후	소성후	두께 수축률	건조후	소성후	두께 수축률
(a) 1200℃ 소성	11.5μm	7.3μm	63.5%	13.0μm	5.5μm	42.3%	11.5μm	5.5μm	47.8%
(b) 기판 전처리후, 1200℃ 소성		7.3μm	63.5%		5.0μm	38.5%		5.5μm	47.8%
(c) 기판 전처리후, 1050, 1000, 950℃ 소성		8.5μm (1050℃)	73.9%		7.9μm (1000℃)	60.8%		6.6μm (950℃)	57.4%

측정 결과를 나타내었다.

표 3. 페이스트 종류와 열처리온도에 따른 백금 후막의 저항변화

Table 3. Thick film resistance variations of Pt thick films depended on paste types and heat treatment temperatures

	TR7905	TK786J	LPA88-11
(a) 1200°C 소성	fail	5.87Ω	fail
(b) 기관 전처리후, 1200°C 소성	2.14Ω	6.07Ω	fail
(c) 기관 전처리후, 950~1050°C 소성	1.80Ω (1050°C)	8.01Ω (1000°C)	18.8Ω (950°C)

이상의 결과를 토대로 표 3의 (c)조건으로 제조한 시편의 온도저항계수(TCR : Temperature Coefficient of Resistance)를 측정하여 그 결과를 표 4에 나타내었다. Pt metal의 TCR은 3850 ppm/°C 것에 비해 TR7905는 3685 ppm/°C의 TCR로 가장 우수한 특성을 보였으며, LPA88-11, TK786J의 순으로 높은 값을 나타내었다. 변화율을 보면 TR7905가 다소 컸으나 큰 차이는 없었으며 평균 10%정도의 변화를 보였다.

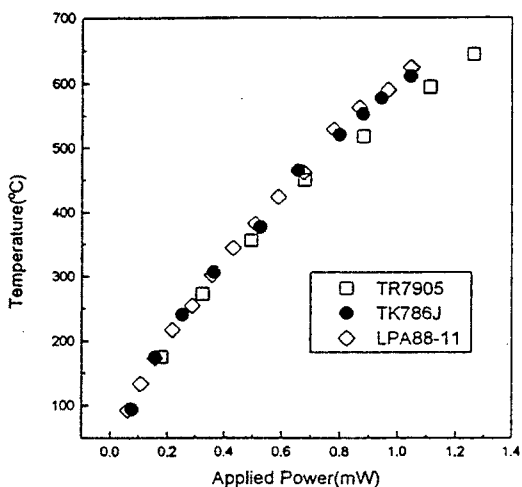


그림 5. 백금 발열체후막의 인가전력에 따른 온도 변화

Fig. 5. Temperature variations of Pt thick film heaters depended on applied power

그림 5에 이들 시편의 인가전력에 따른 발열특성을 나타내었다. 3가지 페이스트에서 모두 큰 차이를 나타내지는 않았으며 센서작동 온도인 400°C~500°C를 올리는데 500mW~800mW가 필요한 것으로 분석되었다.

표 4. 페이스트 종류에 따른 백금후막의 TCR변화  
Table 4. TCR variations of Pt thick films depended on paste types

	TR7905	TK786J	LPA88-11
TCR(ppm/°C)	3286-3685	2203-2448	2854-3148
TCR variation range(%)	11.4%	10.5%	9.8%

이상으로 부터 3가지 페이스트중 인쇄성과 TCR이 상대적으로 우수한 TR7905를 발열막 재료로 정하고 그 위에 촉매층을 인쇄하였다. 인쇄된 촉매는 400°C~800°C까지 열처리한 후 브릿지회로에 연결하여 메탄에 대한 가스응답특성을 관찰하였으나 800°C열처리의 경우 급격한 저항변화로 인해서 가스응답특성 측정대상에서 제외하였다.

그림 6에 메탄 농도 8000ppm (Vol%)에서 인가전력에 따른 가스감응도를 나타낸 것이다. 400°C~600°C 열처리의 범위의 경우 브릿지 전력 2.12W (4.0V/0.53A)에서 가장 큰 감도를 나타내었다. 열처리 온도 증가에 따른 가장 큰 감응도를 나타내는 최적포인트 변화를 관찰한 결과 열처리온도가 증가됨에 따라 입력전력도 증가되는 것으로 생각되며 이는 열처리 온도가 증가됨에 따라 용제 등의 잔류물질 함량변화, 박막응집 등과 같은 조직의 변화에 의해 센서의 저항이 변화되기 때문으로 생각된다. 본 연구에서 제작된 후막형 센서는 일반적인 bead형 센서에 비해서 많은 전력이 소비되는 것으로 분석되었으며 앞으로 이를 개선하기 위한 개선이 필요한 것으로 생각된다.

그림 7에 가장 우수한 가스감응특성을 보인 2.12W에서 메탄 농도변화에 따른 가스감응도를 나타내었다. 전 열처리온도 구간에서 우수한 직선성을 보였으며 500°C 열처리온도에서 메탄 체적 농도 1000ppm당 4.3 mV로 가장 높은 특성을 나타내었다.

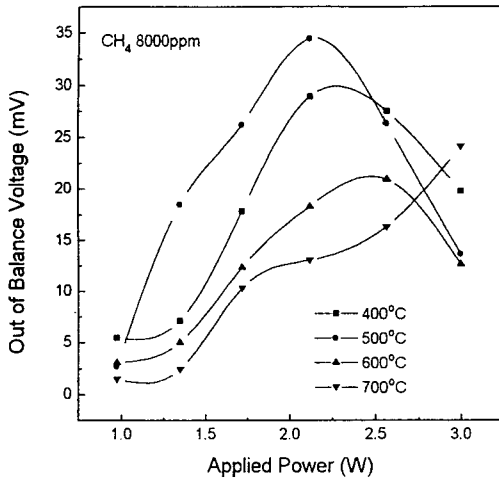


그림 6. 후막형센서의 인가전력에 따른 가스감응특성  
Fig. 6. Out of balance voltages of thick film sensors depended on applied power

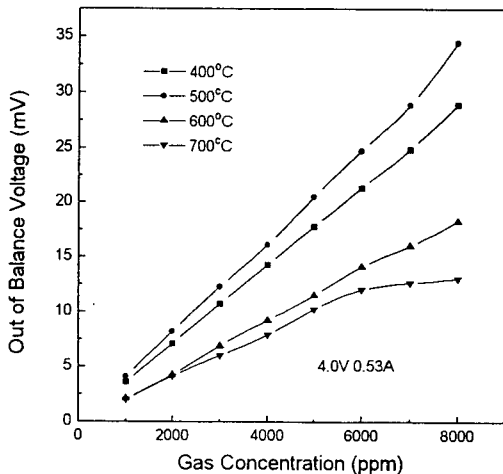


그림 7. 후막형센서의 메탄가스농도에 따른 가스감응특성  
Fig. 7. Out of balance voltages of thick film sensors depended on methane gas concentration

#### IV. 결 론

스크린 프린팅 기술을 이용하여 병렬형저항원을 갖는 후막형 접촉연소식 가스센서를 제조하고 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알루미늄기판에 백금 발열체를 인쇄한 후 열처리한 결과 저항 1.8Ω, TCR 3685 ppm/°C의 특성을 나타내었다.
2. SnO<sub>2</sub>/Pt/Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 인쇄하고 열처리하여 메탄가스에 대한 감도를 측정한 결과 2.12W (4.0A/0.53V)의 전력에서 4.3mV/1000ppm의 특성을 보였다.
3. 본 연구의 결과는 후막형 가연성 가스센서에 대한 가능성을 보였으나 더욱 적절한 촉매페이스트의 개발 및 저전력을 실현할 수 있는 센서 구조 등에 대한 지속적인 연구가 필요한 것으로 생각되어 진다.

#### 참고문헌

- [1] かねおか しよあえん, 센서 핸드북, 도서출판 세화, pp.166~173, 1990.
- [2] A. R. Baker, British Patent #892530 (1962)
- [3] J. G. Firth, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) pp. 2566~2576
- [4] 영국 특허출원 공개공보 GB 2 125 554 A
- [5] Sensors and Actuators, A. Chen, 19(1989) pp.237~248
- [6] C. C. Liu, Marine Technol., 16 (1980) pp.468~472
- [7] 전자부품종합기술연구소 연구보고서, 후막형 가연성 가스센서 개발, 박효덕, 신상모, 이재석, 홍성제, 박준식, 1995. 8

著 者 紹 介



**박 준 식**  
1968년 5월 10일생. 1992년 한양대학교 재료공학과 졸업(학사). 1994년 한양대학교 대학원 재료공학과 졸업(석사). 현재 전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀 연구원. 주관심 분야 : 가스센서, 마이크로센서.

**이 재 석**

『센서학회집 제3권 3호』 논문 94-3-3-02, p.15 참조.  
현재 한양대학교 금속공학과 박사과정.



**홍 성 제**  
1968년 7월 11일생. 1991년 성균관대학교 금속공학과 졸업(학사). 1993년 성균관대학교 대학원 금속공학과 졸업(석사). 전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀 전임 연구원. 주관심분야 : 가스센서, 촉매.

**박 효 덕**

『센서학회집 제3권 3호』 논문 94-3-3-02, p.15 참조.  
현재 전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀 선임 연구원.

**신 상 모**

『센서학회집 제3권 3호』 논문 94-3-3-02, p.15 참조.  
현재 전자부품종합기술연구소 센서기기연구팀 수석 연구원.