

## 나노 입자를 이용한 PCB 기반 후막 가스 센서

박성호 · 이충일 · 송순호 · 김용준\*

연세대학교 기계공학과

### Thick Film Gas Sensor Based on PCB by Using Nano Particles

Sung-Ho Park, Chung-il Lee, Soon-Ho Song and Yong-Jun Kim\*

School of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

**초 록:** 간단한 PCB 공정을 기반으로 하여 저가형의 후막 가스 센서 모듈을 제안하고자 한다. 제안된 센서 모듈은 NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 가스 센서와 습도센서, 그리고 히터를 포함한다. NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 가스상 상대 습도 센서들은 각각 SnO<sub>2</sub>와 BaTiO<sub>3</sub> 나노 입자들을 PCB 기판에서의 IDT(interdigital Transducer)에 프린팅 함으로써 제작되었다. 처음에 1% H<sub>2</sub> 가스를 센서 챔버에 공급하고 4분 후 H<sub>2</sub> 가스 공급을 멈추고 공기를 주입시켰으며, 이러한 동작을 반복적으로 수행하였다. 마찬가지로 NO<sub>2</sub>를 감지하도록 같은 동작을 실행하였다. H<sub>2</sub> 가스에 대한 결과는 도전성의 증가로 인하여 0.8V에서 3.5V로 증가함을 볼 수 있었으며, H<sub>2</sub> 가스를 주입한 후의 반응 시간은 65초였다. NO<sub>2</sub> 가스의 경우는 도전성이 감소함으로써 2.7 V의 전압강하가 일어났으며, 반응시간은 3초였다.

**Abstract:** This paper presented a low-cost thick film gas sensor module, which was based on simple PCB (Printed Circuit Board) process. The proposed sensor module included a NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas sensor, a relative humidity sensor, and a heating element. The NO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas and relative humidity sensors were realized by screen-printing SnO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub> nano-powders on IDTs (Interdigital Transducer) of a PCB substrate, respectively. At first 1% H<sub>2</sub> gas flowed into the sensor chamber. After 4 min, air filled the chamber while H<sub>2</sub> gas flow stopped. This experiment was performed repeatedly. The identical procedure was used for the NO<sub>2</sub> detection. The result for sensing H<sub>2</sub> gas showed the increase of voltage from 0.8V to 3.5V due to the conductance increase and its reaction response time by hydrogen flow was 65 sec. NO<sub>2</sub> sensing results showed 2.7 V voltage drop due to the conductance decrease and its response time was 3 sec through a voltage monitoring.

**Keywords:** PCB, tin oxide, hydrogen, nitrogen dioxide

### 1. 서 론

오염된 환경 여건으로 인하여 가스 감지는 현대 생활에서 중요한 역할을 하고 있으며, 많은 가스 감지 기술이 개발되어왔다. 가스 센서들의 상업화를 위해서는 높은 감지 능력과 선택성, 신뢰성뿐만 아니라, 저가격 또한 중요한 요소이다. 최근에

는 실리콘 웨이퍼를 기반으로 한 소형화된 가스센서들이 개발되고 있다. 미세 가공된 가스 센서들의 가장 큰 장점은 빠른 응답이며, 센서 칩당 매우 낮은 가격이 가능한 배치 생산에 있다. 그러나, 고비용의 패키지 비용은 미세 가스 센서들의 대량 생산을 어렵게 하고 있다. 가스 센서 제작에 있어 인쇄회로기판 기술은 쉬운 제작과 비용 절감 측면

\*Corresponding author  
E-mail: yjk@yonsei.ac.kr

에서 좋은 대안이 될 수 있다. PCB 기술은 열적 유량센서<sup>1)</sup>, 열적 미세 구동기<sup>2)</sup>, 그리고 여러 VOCs를 감지하는 유연기관<sup>3)</sup>에서 비용절감을 위한 적합한 기술이다. 그러나, 가스 감지를 위한 일반적인 PCB 기술은 낮은 유리전이온도(Tg)값 또는 낮은 녹는점으로 인한 한계를 가지고 있다. 특히 FR-4의 Tg값은 125°C에 불과하다. 새롭게 개발된 PTFE (polytetrafluoroethylen) PCB와 polyimide PCB는 보통의 기판들보다 높은 Tg 값을 가지고 있다. Polyimide 레진 기판 PCB의 Tg 값은 260°C이고 PTFE는 280°C이다. PTFE의 녹는점은 342°C로 알려져 있으며, 표면이 녹는 특성 온도는 325°C에서 30초 그리고 314°C에서 100초로 계산되고 있다.<sup>4)</sup> PCB기판은 전극과 기판과의 이형을 피하도록 이러한 Tg 또는 녹는점 이하에서 소결되고 사용되어야 한다.

n-type 반도체 산화물 중에, SnO<sub>2</sub>는 낮은 사용 온도에서의 화학적 안정성과 높은 감도 특성으로 널리 사용되고 있다.<sup>5)</sup> 페이스트는 PCB 산업에서 일반적인 기술인 후막 기술을 이용하여 프린트된다. 프린트를 하기 위해서는 페이스트의 점도를 조정

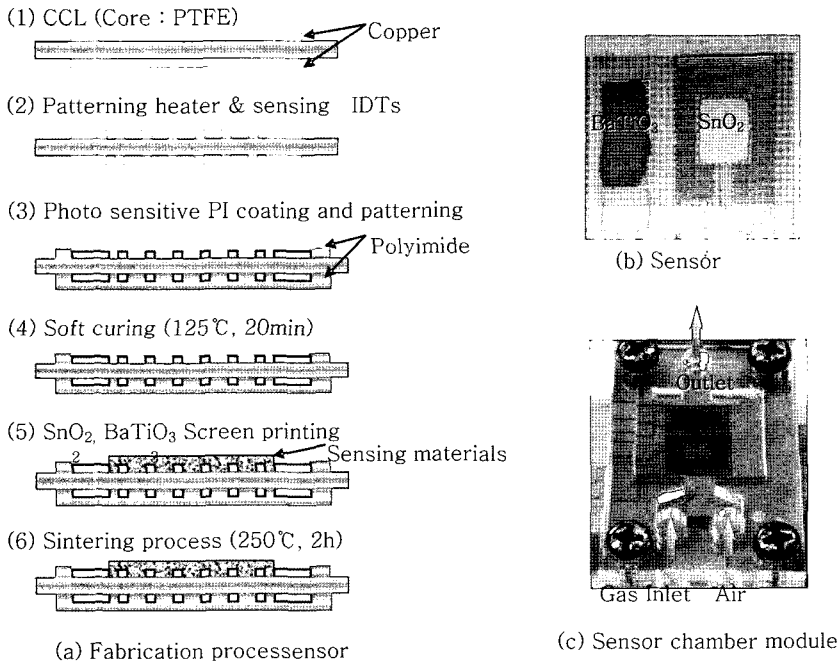
하기 위해 조성물의 혼합과 함께 분말에 유기화합물을 첨가함으로써 점성이 있는 페이스트를 준비하여야 한다. 일반적으로 사용되는 수지는  $\alpha$ -terpineol 또는 ethyl-cellulose이다. 페이스트는 소결 중에 입자들간의 결합 또는 기판에 붙는 필름의 점착력을 향상시키기 위해 작은 양의 결합제를 포함하기도 한다. 프린팅 후에는 결합제, 무기물을 제거하고 나노입자들의 결정화를 위해서 높은 온도에서의 소결을 해야 한다.

본 연구의 목적은 순수 SnO<sub>2</sub>를 이용하여 가스센서 제작으로써의 PCB 공정의 새로운 가능성에 대하여 연구하는 것이다.

## 2. 실험 과정

### 2.1 센서 제작

본 연구에 있어서 모든 실험은 PCB공정에 따라 이루어졌다. 가스감지를 위한 SnO<sub>2</sub>(35wt%, 61 nm) 입자들은 용매(65wt%)에 분산되었다. 용액은 결합제로 ethyl-cellulose (6wt%)와 용매  $\alpha$ -terpineol (92.2wt%), 분산제로서 fish oil (1.8w%)로 구성하



**Fig. 1.** Simplified fabrication steps (a), optical photographs of fabricated device: BaTiO<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> powders are screen printed on flexible PCB (b), sensor module is packaged in a acrylic chamber (c).

였다. 습도 센서 재료로써의 입자들 (35wt%)은 BaTiO<sub>3</sub>(90wt%, 80 nm)와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(10wt%)의 이중 입자로 준비하였다. 용액은 같은 방식으로 구성되었다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 입자는 소결 온도를 낮추기 위한 것이다.<sup>6)</sup> 분산제로서, fish oil은 좋은 분산 결과를 보여준다.<sup>7)</sup> 습도센서를 위한 또 다른 재료로 감광성 폴리이미드 필름을 사용함으로써 실험을 하였다.

제작된 센서의 크기는 15 mm×15 mm 이고, 가스 감지 영역은 4 mm×4 mm 이다. 제작 공정과 센서 챔버 모듈은 Fig. 1(a)와 같다. 양면 CCL (Copper Clad Laminate)은 150 μm 두께의 PTFE와 18 μm 두께의 동박 층을 가지고 있고, IDT 전극형태로 형성하였다. 그리고 반대면은 히터용 저항을 구성하였다. 새롭게 개발된 네거티브 감광성 폴리이미드 필름을 라미네이션을 하였고 감지부분은 노광 공정을 거쳐 개방 하였다. 전극들은 소결 중에 산화가 되거나 갈라짐을 방지하도록 Ni로 도금을 하였다. 준비해 놓은 SnO<sub>2</sub>와 BaTiO<sub>3</sub> 페이스트를 IDT에 프린트 하였다. 실크 스크린 망은 300 mesh를 사용하였다. 마지막으로, 열적 소결을 250°C에서 2h동안 실시했다. 제작된 센서 모듈은 그림 1(b)와 같다. 수소 농도에 따른 저항변화 특성을 살펴보기 위해 또 다른 센서를 200 μm의 전극과 간격을 가지도록 간단히 제작하였으며, 첨가물에 따른 감지 특성을 함께 실험하였다.

### 2.2 실험 구성

실험 구성은 그림 2와 같이 센서 챔버와 가스 유량 조정 유니트, 전압 모니터링 장비, 그리고 히터 전원용 파워 서플라이로 구성하였다. 또한, 기관의 온도를 감지하기 위해 동박을 패터닝하여 온도센

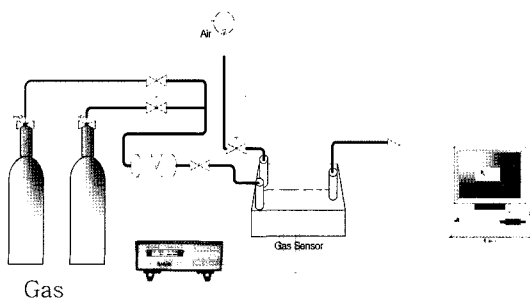


Fig. 2. Experimental setup diagram.

서를 함께 제작하였다. 실험을 위한 가스는 N<sub>2</sub>로 안정화된 1% H<sub>2</sub>와 500 ppm의 NO<sub>2</sub>를 사용하였고, 레퍼런스로는 공기를 사용하였다. 각각의 가스와 공기의 유량은 300 ml/분으로 조절하였다. 가스의 온도는 26°C로 상대습도는 30%였다. 가스는 유연성 튜브와 조절밸브를 거쳐 센서 챔버에 공급하였다. 실험은 센서 출력 신호를 모니터링하였다. 데이터 수집을 위하여 RV/CV 보드를 제작하였고 ADC 보드로는 “LabjackU12”를 사용하였다. 처음에 1%의 H<sub>2</sub>를 센서 챔버에 주입시키고 4분 후 H<sub>2</sub>의 주입을 정지시키고 공기를 주입시켰다. 이 과정을 반복적으로 수행하였으며, NO<sub>2</sub> 감지 실험에도 동일한 방법으로 수행하였다.

### 3. 결과 및 토의

60°C 이하에서, H<sub>2</sub>에 대한 감지 출력 전압은 매우 작았다. 75°C에서는 도전성이 증가함에 따라 그림 3(a)와 같이 0.8V에서 3.5V까지 상승하는 것을 확인하였다. 공기가 센서 챔버에 주입되었을 때, 안정 상태의 90%까지 도달하는 회복 시간은 25초였으며, H<sub>2</sub>에 의한 반응시간은 65초였다.

NO<sub>2</sub>의 경우에 온도가 증가함에 따른 결과는 이와 비슷한 그래프를 보였다. NO<sub>2</sub>에 의한 반응의 결과는 그림 3(b)와 같이 도전성이 낮아짐에 따라 2.7V의 전압강하가 발생하였다. 가스가 센서 챔버에 주입되었을 때, 반응 시간은 3초였고, 회복시간은 6초였다.

그림 4는 습도와 온도변화에 따른 SnO<sub>2</sub> 특성을 나타내고 있다. 결과로부터, 30~50% 내외의 습도에 의한 영향과 50°C 근처 이하에서의 영향은 적었다. 두 번째 샘플로 그림 5와 같이 H<sub>2</sub>농도에 따른 저항을 측정하였다. 또한 SnO<sub>2</sub>에 첨가되어 감도를 증가시키는 대표적인 재료인 Pd를 전기도금 방법으로 간단하게 구현하였다. 그림 6과 같이 Pd이 도금된 SnO<sub>2</sub>는 순수한 SnO<sub>2</sub>보다 향상된 감도를 보였다. Pd에 의해 감도가 증가된 H<sub>2</sub>가스센서에서 H<sub>2</sub>가 Pd과 반도체재료의 경계면으로 확산되어 일함수를 변경시키게 되어 결과적으로 가스 감지를 촉진시켜 문턱전압을 낮추게 된다.<sup>8)</sup>

SnO<sub>2</sub> 가스센서의 일반적인 원리는 저항의 변화에 있다. 저항에 있어서의 이러한 변화는 촉매와 산소분자로부터 유래한 O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>과 같은 흡착물

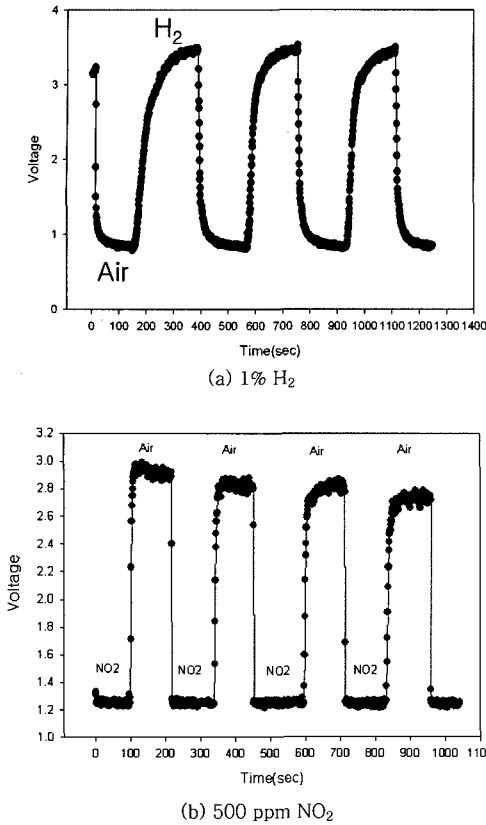


Fig. 3. 1% H<sub>2</sub> measurement result under constant 75°C (a), 500 ppm NO<sub>2</sub> measurement result under constant temperature 100°C (b).

Table 1. Sensitivity of additives in SnO<sub>2</sub>

Deposition method of additives	Sensitivity of 1% H <sub>2</sub>
Pure SnO <sub>2</sub>	0.59
SnO <sub>2</sub> + Pd plated	0.62

과의 반응에 기인한다. 이중 가장 반응성이 강한 것이 O<sup>-</sup>로 저항에 큰 영향을 미친다. 센서가 가스에 노출되었을 때, 가스는 흡착되어 있는 산소 등과 반응하고, 산소를 소모하게 되며 산소의 저항을 낮추게 된다. 센서가 NO<sub>2</sub>와 같은 산화가스에 노출되면 가스는 센서 표면에 음으로 하전되어 화학적으로 흡수됨에 따라 저항은 증가하게 된다. 일반적으로 환원성 가스는 SnO<sub>2</sub> 가스 감지 재료의 도전성을 증가시키며 반대로 산화가스는 반대의 현상을 보인다. 흡수된 음으로 하전된 종들이 이

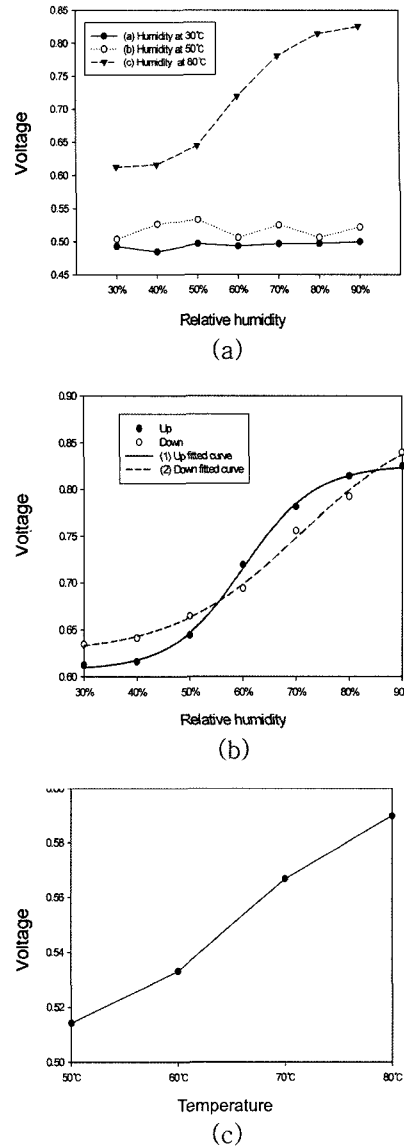


Fig. 4. Characteristic of SnO<sub>2</sub> sensor as humidity variation (a), (1) at 30°C, (2) at 50°C, (3) at 80°C, (b) hysteresis at 80°C (c) The effect by temperature from 50°C to 80°C under constant humidity 30%. Humidity sensor was fabricated Ba<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

러한 현상에 역할을 하는 것으로 알려지고 있다.<sup>9)</sup> 산소 중 트랩 된 음이온이 band bending을 위로 밀어올림으로써 평형상태에 비하여 도전성을 낮추게 된다. 이러한 산소분자들은 환원성 가스 또는 다른 분자들이 줄어들면서 경쟁하고 산소의 자리

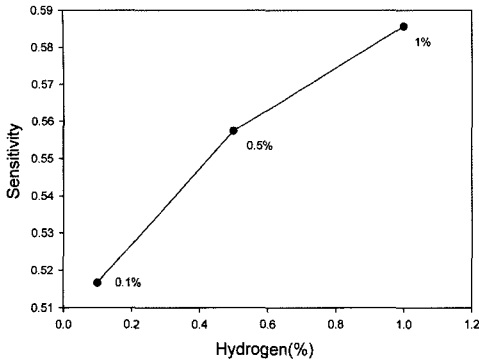


Fig. 5. Response of the SnO<sub>2</sub> sensor to H<sub>2</sub> at 81°C, 100 ml/min

를 차지함으로써 bend bending을 역으로 감소시키고, 결과적으로 도전성을 증가시키게 된다.

후막 과 박막 금속산화물을 비교하면, 후막소자는 박막 소자보다 낮은 온도에서 가장 높은 감도에 도달하게 되고, 박막의 경우는 반대가 된다. 박막 센서에는 가스 분자는 쉽게 센서의 전 영역에 쉽게 도달하게 되지만, 후막 층에서는 표면에서만 가스감지반응이 일어난다. 감지되고자 하는 가스 분자는 감지막 내부로 확산이 되어야 하므로, 특정 깊이에서 화학적 반응을 겪게 된다. 결과적으로 도전성 분포는 감지막 내부 아래에 있는 전극에 도달하게 된다.<sup>10)</sup>

두 번째 샘플은 SnO<sub>2</sub>에 일반적인 전기 도금법으로 Pd을 도포한 후 250°C에서 1.5h동안 소결을 실시하였다. H<sub>2</sub>에 대한 반응은 순수한 SnO<sub>2</sub>보다 향상된 결과를 보였다.

PCB 기반의 가스 센서의 남은 문제점은 낮은 온도에서의 소결로 인한 감도의 저하이다. 향후 레이저 소결, 전기도금, 수 나노 크기의 입자 사용 등과 같은 PCB에 적용 가능한 저온 소결 방법에 대해 연구를 진행할 예정이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 일반적인 PCB 기술을 기반으로 하여 저가형의 가스센서를 디자인하고, 제작 후 특성을 평가하였다. 센서는 널리 사용되고 있는 금속산화물을 이용하였다. 기관에 대한 소결온도에 대한 제약점이 있으나, 산화성 가스와 환원성 가스에

대한 감지결과를 보였다. 다만, 소결 온도에 기인하는 제약성이 남아있으며, 향후 연구에서는 레이저 소결<sup>11)</sup> 또는 전기도금법을 통하여 소결 온도를 극복한 감도 향상을 진행할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음 (IITA-2006-C1090-0603-0038)

#### 참고문헌

1. N. T. Nguyen, X. Y. Huang and K. C. Toh, "Thermal flow sensor for ultra-low velocities based on printed circuit board technology", *Meas. Sci. Technol.*, 12, 2131 (2001).
2. E. T. Enikov and K. Lazarov, "PCB-integrated metallic thermal micro-actuators", *Sens. and Actuat., A* 105, 76 (2003).
3. Y. S. Kim, "Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate", *Sens. and Actuat., B* 114, 410 (2006).
4. L. W. Ritchey, "A survey and tutorial of dielectric materials used in the manufacture of printed circuit boards", *Issue of Circuitree magazine* (1999).
5. G. Leo, "Sprayed SnO<sub>2</sub> thin films for NO<sub>2</sub> sensors", *Sens. and Actuat., B* 58, 370 (1999).
6. J. Wang, B. Xu, G. Liu, J. Zhang and T. Zhang, "Improvement of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> humidity properties", *Sens. and Actuat., B* 66, 159 (2000).
7. W. -S. Lee, C. -H. Kim, M. -S. Ha, S. -J. Jeong, J. -s. Song and B. -K. Ryu, "The Characterization of tape casting for low temperature sintered microwave ceramics composite", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 42, 132 (2005).
8. N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura, "Effect of various substrates on the hydrogen sensitivity of palladium-semiconductor diodes", *J. Appl. Phys.*, 52, 6227 (1981).
9. S. -C. Chang, "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements", *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 366 (1980).
10. Th. Becker, S. Ahlers, Chr. Bosch-v. Braunmuhl, G. Muller and O. Kiesewetter, "Gas sensing properties of thin and thick film tin oxide materials", *Sens. and Actuat., B* 77, 55 (2001).
11. P. Fischer, V. Romano, H. P. Weber and S. Kolossov, "Pulsed laser sintering of metallic powders", *Thin Solid Films*, 453-454, 139 (2004).