

가스센서용 PTC 서미스터형 자기발열기판 개발

차성익*, 신백균*, 이봉주*, 민남기**
 *(주)아크로센서, **고려대학교

Development of PTC thermistor-based self-heating substrate for gas sensor

Sung Ik Cha*, Paik Kyun Shin*, Boong Joo Lee*, Nam Ki Min**
 *ACROSENS Co., LTD., **Korea University

Abstract - 본 논문에서는 PTC 서미스터를 이용해서 히터와 기판을 일체화한 가스센서용 자기발열기판을 개발하였다. BaTiO₃, PbTiO₃를 기초원료로 하여 Nb₂O₅를 첨가해 (Ba,Pb)TiO₃ PTC 소자를 제조한 결과 Nb₂O₅ 첨가량이 증가할수록 낮은 상온 비저항 값을 나타내었으며, 첨가량이 0.11mol.%~0.13mol.% 범위일 때 가장 균일하고 치밀한 구조가 얻어짐을 알 수 있었다. 상온에서 비저항 값은 1280℃에서 10분간 소결하였을 때 가장 작았고, 또한 N₂ 분위기에서 소결한 시료가 낮은 비저항 값을 나타내었다. 제작된 PTC 소자의 표면온도 측정결과, 단위면적(1mm²)당 소비전력은 약 50~60 mW 정도로 되었으며, 이것은 기존의 가스센서에 사용되고 있는 히터와 비교해 1/3~1/4배 정도 낮은 값이다.

표 1 자기발열 기판용 PTC 서미스터 제조를 위한 조성 (단위 : mole)

원료 시료	BaTiO ₃	PbTiO ₃	SrTiO ₃	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO ₂
1	0.5	0.5		0.0015	0.02	0.00168	
2	0.5	0.5		0.0015	0.02	0.00168	0.0002
3	0.5	0.5		0.0015	0.02	0.00168	0.0004
4	0.5	0.4	0.1	0.0015	0.02	0.00168	
5	0.5	0.4	0.1	0.0015	0.02	0.00168	0.0002
6	0.5	0.4	0.1	0.0020	0.02	0.00168	
7	0.5	0.4	0.1	0.0020	0.02	0.00168	0.0002
8	0.5	0.4	0.1	0.0025	0.02	0.00168	
9	0.5	0.4	0.1	0.0025	0.02	0.00168	0.0002
10	0.5	0.4	0.1	0.0030	0.02	0.00168	
11	0.5	0.4	0.1	0.0030	0.02	0.00168	0.0002

1. 서 론

반도체식 가스 센서가 감응을 나타내기 위해서는 필수적으로 히터가 필요하다. 현재 대부분 가스센서에서는 알루미늄이나 또는 실리콘 단결정 기판위에 고가의 Pd, Pt 등을 스퍼터링 하거나 스크린 프린팅하여 히터로 사용되고 있다. 이러한 방식의 히터는 큰 소비전력, 높은 제조원가, 전기가열냉각에 따른 내구성과 신뢰성의 문제점을 갖고 있다. 최근에는 MEMS 기술로 제작된 마이크로 핫플레이트(micro hotplate)를 이용한 가스센서가 개발되어 일부 실용화되고 있으나, 광범위하게 적용하기에는 아직 해결해야 될 문제점들이 많다.[1-2].

본 논문에서는 기판에 금속히터를 제작하는 기존의 방식 대신에 센서기판으로 반도체성 저저항 PTC 서미스터와 같은 자기발열성 물질을 사용하여 기판과 히터를 일체화하였다. BaTiO₃, PbTiO₃를 출발원료로 DV 6V 이하의 미소전류 인가시 표면온도가 300℃ 이상이고, 가로×세로×두께가 2×3×0.3 (mm) 인 가스센서용 (Ba,Pb)TiO₃ 히터를 제조하고, 생성결정상, 미세구조, 온도-저항 특성 및 발열특성 등을 고찰하였다.

2. 실험

표1은 자기발열 기판을 제작하기 위한 PTC 서미스터의 조성을 나타낸 것이다. BaTiO₃에 Tc를 고온 측으로 Pb 원자%당 약 3.8℃씩 상승시킬 수 있는 PbTiO₃를 첨가하였다. 또한 첨가한 Pb의 휘발에 의하여 조성이 불안정해지는 것과, Pb 화합물이 입계에 액상을 형성해 입성장과 동시에 미세구조의 복잡한 조직이 생성되는 것을 방지하기 위해 SrTiO₃를 소량 첨가하였다. 원료는 99% 이상의 순도를 사용하였다. 기본조성인 BaTiO₃, PbTiO₃ 및 SrTiO₃와 dopant인 Nb₂O₅를 표 1에 나타낸 11가지 조성으로 칭량한 다음 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 혼합한 후 건조하여 1000℃까지 150℃/hr 로 승온하여 1000℃에서 2시간 동안 하소하였다.

하소한 분말은 지르코니아 불을 이용하여 20시간 동안 분쇄한 후 소결 첨가제인 SiO₂등을 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합한 분말을 건조한 다음 Ø5cm의 금형을 이용하여 1kg/cm²의 압력으로 성형한 후 그림 1에 나타낸 조건으로 소결하였다. 소결조건에서 ①,②,③을 기본조건으로 하고 각각 1250℃, 1280℃, 1300℃와 1325℃에서 10분간 ①, ②, ③의 조건으로 소결하였다. 또한 1280℃에서 10분간 ①의 조건에서 소결한 시편의 경우는 N₂ 가스를 1280℃까지는 흘려주다가 냉각이 시작되는 순간부터 공기를 유입시켜 소결하였다. 소결된 시편은 두께 0.2~0.5mm, 가로, 세로 3×3mm 크기로 절단하여 미세구조 등을 관측한 후 ohmic paste와 cover paste를 바른 후 600℃에서 10분간 열처리하여 상온저항특성, 저항-온도특성(R-T curve)등을 측정하였다.

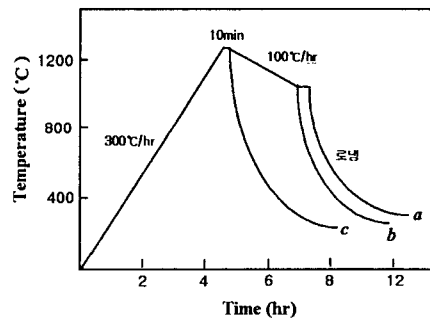


그림 1 소결 스케줄

위 공정에 따라 제작한 PTC 기판에 절연막을 형성하기 위해 Si-sol 코팅을 하였다. 상온에서 TEOS 1M 과 에탄올 10M을 혼합한 용액에 미리 혼합한 HNO₃ 0.1M과 H₂O 2M을 drop으로 천천히 혼합하여 TEOS를 부분 수하시킨다. 부분 수화된 수용액을 계속 혼합하면서 80℃로 승온하여 1~2시간 동안 유지한 후 상온

로 냉각시켰다. 냉각시킨 수하물에 H₂O 2M을 계속 혼합하면서 drop으로 천천히 혼합하여 최종 수하시켜 Si-sol을 제작하였다. 이렇게 만든 sol을 dip coater를 이용하여 2.0cm/min.의 속도로 자기발열기판 표면에 코팅한 후 상온에서 1시간 동안 건조하고, 다시 80°C에서 1시간 동안 충분히 건조하였다. 건조한 자기발열기판을 200°C/hr 속도로 승온시킨 500°C 전기로에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리한 자기발열기판의 Si-sol 코팅두께를 측정하였고, 전자현미경을 이용하여 코팅 표면을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 조성에 따른 상온저항변화

그림 2는 조건 ①에 따라 1300°C에서 10분간 소결한 11개 시편에 대한 상온저항 값을 나타낸 것이다. SrTiO₃가 첨가되지 않는 시료 1~3과, Nb₂O₅의 첨가량이 0.25mol.%와 0.3mol.%인 시료 8~11는 저항값이 너무 커 기판으로 사용하기에는 부적합한 것으로 나타났다. SrTiO₃를 첨가하지 않은 시료에서는 Pb의 휘발로 인해 조성이 불안정화 되고, 기공이 증가하며, 미세구조의 복잡화가 일어났기 때문으로 생각된다. 또한 Nb₂O₅의 양을 증가시킨 경우는 증가된 Nb의 양이 입내에 고용되면서 전자(electron)의 양을 증가시켜 입계(grain boundary)에서 Ba와 Pb의 결함을 보상하기 때문으로 보인다. 따라서 시료 1~3과 시료 8~11은 CO가스센서 자기발열 기판으로 사용하기에는 부적합하므로 시료 4~7의 조성을 선택하여 실험을 행하였다.

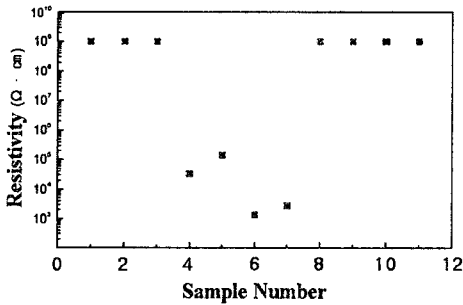


그림 2 조성이 다른 시편의 상온저항 (소결조건 ① : 1300°C, 10분)

3.2 냉각속도에 따른 상온저항변화

1300°C에서 10분간 소결한 시료 4, 5, 6, 7에 대한 상온저항의 냉각속도 의존성을 그림 3에 나타내었다. 1000°C까지 100°C/hr의 속도로 냉각하여 1시간동안 유지한 후 로냉한 소결조건 ②와 1000°C 유지 없이 냉각한 ③의 경우에는 냉각조건에 관계없이 첨가된 dopant의 특성에 의해 상온저항이 결정됨을 알 수 있다. 그러나 1300°C에서 10분간 유지한 후 바로 로냉한 ④의 경우는 ②, ③에 비해 매우 낮은 상온저항을 나타내고 있는데, 이러한 결과는 소결온도로 유지한 후 바로 급냉하면 소결온도에서 형성된 전체 점결함 농도가 동결되어 점결함의 전하(charge)상태가 변하기 때문에 낮은 상온저항을 나타내게 되는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 결과는 일정한 입계의 형성과 일정한 형태의 결정립(grain) 형성이 어려워져 양호한 PTCR 특성을 얻기가 곤란하다. 따라서 적당한 상온저항과 안정한 PTCR 특성을 얻기 위해서는 소결 조건①을 선정하여 실험하였다.

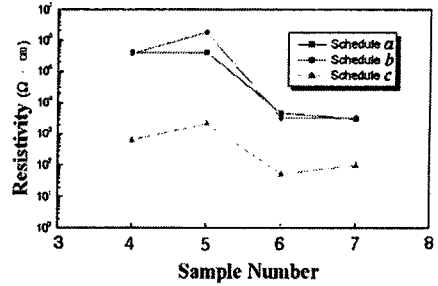


그림 3 냉각조건에 따른 상온저항 (1300°C, 10분 소결)

3.3 소결온도에 따른 상온저항변화

그림 4는 소결온도에 따른 상온저항 값의 변화를 나타낸다. 시료 5를 제외한 4, 6, 7의 경우 1280°C에서 10분간 소결하였을 때 가장 낮은 상온저항 값을 나타내고 있으며, 시료 5는 소결온도가 증가함에 따라 상온저항 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 소결온도가 낮은 1250°C의 경우 아직 소결의 진행이 불충분하여 입자의 충분한 성장이 일어나지 않아 다소 높은 저항을 나타내는 것으로 보이며, 소결이 충분히 진행된 1280°C의 경우 낮은 저항을 나타내는 것으로 보인다. 시료 4와 5는 소결온도를 1280°C 이상으로 올리면 Pb의 휘발량이 증가하여 저항이 증가하는 반면, 시료 6과 7은 거의 일정한 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 MnO₂ 첨가시 소결온도에 따른 상온저항 값은 각 조성에 따라 별 차이를 나타내고 있지 않으나, Nb₂O₅ 첨가량에 따른 상온저항 값은 시료에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 즉 시료 4와 5는 소결온도가 증가함에 따라 저항 증가가 큰 반면 시료 6과 7은 별다른 변화 없이 거의 일정한 저항 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 특히 Pb의 많은 양이 첨가된 시료의 경우 deep level acceptor의 소량 첨가에 의해 상온저항이 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉 deep acceptor들은 상온에서 전자농도에 영향을 주므로 매우 작은 양으로도 상온저항에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 시료 6과 7의 경우 어느 정도 소결이 일어나는 1280°C 이상에서 1×10³ Ω · cm 정도의 상온저항을 갖는 소자를 제작할 수 있었다.

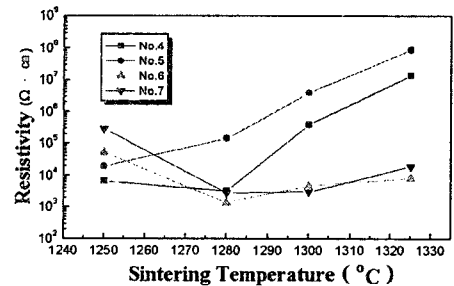


그림 4 소결온도에 따른 상온저항 (소결 조건 ①)

3.4 냉각속도에 따른 상온저항변화

조건 ①에서 1300°C, 10분간 소결한 시료 4, 5, 6, 7의 온도변화에 따른 저항변화를 그림 5에 나타내었다. 4개의 조성 모두 비슷한 경향의 저항변화를 보여주고 있으며, 5번 시료의 경우 PTCR 특성은 10² order 정도로 비슷하지만 전반적으로 저항 값이 너무 높아 가스센서의 발열기판으로는 부적합하다.

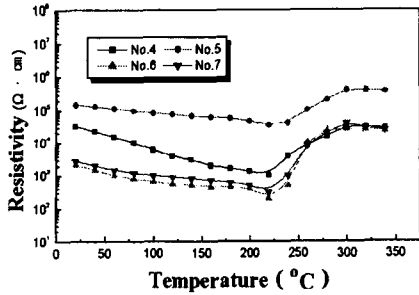


그림 5 온도변화에 따른 저항변화(1300°C, 10분 소결)

3.5 소결 분위기에 따른 상온저항변화

시료 6번에 대해, 1300°C에서 10분 동안 공기와 N₂ 분위기에서 소결한 소자의 온도에 따른 저항변화를 그림 6에 나타내었다. N₂ 분위기에서 소결한 시료가 공기 중에서 소결한 경우에 비해 약 10¹ order 정도의 낮은 상온저항을 가지며, PTCR 특성도 N₂ 분위기에서 소결한 경우가 10⁴ order 정도의 jump를 보여 공기인 경우 (10³ order)보다 훨씬 더 크다. 보통 Pb량이 증가하면 전자농도는 감소하고 금속이온 vacancy와 정공농도는 증가하는데, 전자농도의 감소는 저항 증가와 낮은 PTCR 특성을 가져온다. 따라서 전자농도를 증가시키기 위해서는 소결과정 중 산소의 부분압력을 조절하여야 하는데 N₂ 분위기 소결은 이러한 산소의 부분압력을 조절하여 전자농도를 증가시키는 것으로 보인다.

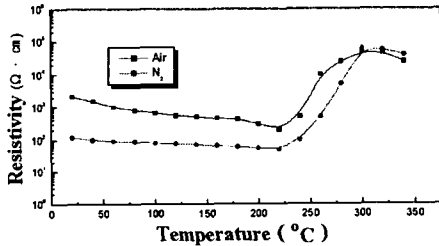


그림 6 공기와 N₂ 분위기에서 소결한 소자의 온도변화에 따른 저항특성 (1300°C, 10분)

3.6 코팅 두께

그림 7은 Si-sol의 코팅 횟수와 Si mol 수에 따른 두께 측정 결과를 나타낸 것으로, 1회 코팅한 경우는 Si mol 수 의존성이 아주 낮는데 반해 10회 코팅한 경우 두께는 Si mol 수에 따라 두께가 직선적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 1회 코팅한 경우는 코팅하고자 하는 소자 표면에 직접 Si-sol이 코팅되므로 Si mol 수에 상관없이 코팅되나, 코팅 회수가 10회로 증가하면 코팅된 표면에 Si-sol이 코팅되므로 표면의 흡착이나 장력 등으로 인하여 코팅두께가 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 코팅의 최적조건은 Si 0.5 mol 수로 1회 코팅한 것으로 생각된다.

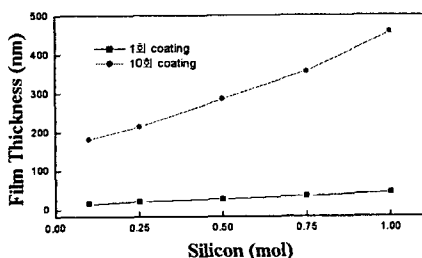


그림 7 코팅 두께와 Si mol 수의 관계

3.7 소자표면온도

표 2는 제작한 PTC 기판의 전압에 대한 온도변화를 나타낸 것이다. 3~9V까지 0.5V Step으로 전압을 변화시키며 소자의 표면온도를 측정된 결과 인가전압 5V에서 약 300~330°C 정도의 가장 높은 값을 나타내어 당초의 목표였던 250°C보다 훨씬 높은 온도를 나타냈다. 또한, 단위면적(1mm²)당 전력소모는 약 50~60mW 정도로 나타나 기존의 가스센서에 사용되고 있는 히터보다 1/3~1/4 이하로 전력손실을 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다.

표 2 인가전압에 대한 소자표면온도

인가전압 (V)	표면온도 (°C)		
	시료 1	시료 2	시료 3
3.0	237	257	192
3.5	260	268	214
4.0	310	287	279
4.5	334	342	302
5.0	332	324	295
5.5	310	313	293
6.0	305	306	292
6.5	303	304	289
7.0	301	302	290
7.5	300	303	291
8.0	300	297	292
8.5	299	302	292
9.0	298	303	293

4. 결 론

가스센서의 소형화 저전력화를 위해 본 연구에서는 BaTiO₃, PbTiO₃를 기초원료로 하여 가스센서용 (Ba,Pb)TiO₃ PTC 자기발열기판을 개발하였다. Nb₂O₅ 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지고 낮은 상온 비저항 값을 나타냈으며, Nb₂O₅ 첨가량이 0.11mol.%~0.13mol.% 범위에서 균일하고 치밀한 구조가 얻어졌다. 상온에서 비저항 값은 1280°C에서 10분간 소결하였을 때 가장 작았으며, N₂ 분위기에서 소결한 시료가 공기 중에서 소결한 경우에 비해 훨씬 낮은 비저항 값을 나타냈는데, 이것은 N₂ 분위기가 산소의 부분압을 조절하여 전자농도를 증가시키는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 제작된 PTC 소자의 표면온도 측정결과, 단위면적(1mm²)당 전력소모가 약 50~60mW 정도로 되었으며, 이것은 기존의 가스센서에 사용되고 있는 히터보다 1/3~1/4배 정도 낮은 값이다. PTC 히터는 제조공정이 매우 단순하고, 원료가 저가이기 때문에 제조단가가 낮은 장점이 있을 뿐만 아니라 센싱 재료인 SnO₂와의 열팽창계수 차이가 적어 센서 기판용 히터로 적합하다. 또한 기판과 히터를 일체화함으로써 기존의 제조공정을 탈피하여 새로운 제품으로 응용할 수 있기 때문에 여러 가지 이점을 얻을 수 있다.

본 논문은 산업자원부에서 시행한 산업기반기술개발사업 (공장 자동화 센서개발)의 기술개발결과입니다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. Briand et al, "Thermal optimization of micro hotplates that have a silicon island", J. Micromech. Microeng., 12, 971-978, 2002.
- [2] S. Semancik et al, "Microhotplate platforms for chemical sensor research", Sensors and Actuators B, 77, 579-591, 2001.