

## LTCC 를 이용한 SnO<sub>2</sub> 가스 센서

조평석 · 강종윤\* · 김선중 · 김진상\* · 윤석진\* · Nguyen Van Hieu\*\* · 이종훈†

고려대학교 신소재공학과, \*한국과학기술연구원 박막재료연구센터, \*\*하노이공과대학 재료과학연구소

### SnO<sub>2</sub> Gas Sensors Using LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics)

Pyeong-Seok Cho, Chong-Yun Kang\*, Sun-Jung Kim, Jin-Sang Kim\*, Seok-Jin Yoon\*,  
Nguyen Van Hieu\*\* and Jong-Heun Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, \*Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of  
Science and Technology, \*\*International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Technology

(2007년 11월 22일 접수 : 2008년 1월 2일 채택)

**Abstract** A sensor element array for combinatorial solution deposition research was fabricated using LTCC (Low-temperature Co-fired Ceramics). The designed LTCC was co-fired at 800°C for 1 hour after lamination at 70°C under 3000 psi for 30 minutes. SnO<sub>2</sub> sol was prepared by a hydrothermal method at 200°C for 3 hours. Tin chloride and ammonium carbonate were used as raw materials and the ammonia solution was added to a Teflon jar. 20 droplets of SnO<sub>2</sub> sol were deposited onto a LTCC sensor element and this was heat treated at 600°C for 5 hours. The gas sensitivity ( $S = R_a/R_g$ ) values of the SnO<sub>2</sub> sensor and 0.04 wt% Pd-added SnO<sub>2</sub> sensor were measured. The 0.04 wt% Pd-added SnO<sub>2</sub> sensor showed higher sensitivity ( $S = 8.1$ ) compared to the SnO<sub>2</sub> sensor ( $S = 5.95$ ) to 200 ppm CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> at 400°C.

**Key words** LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics), combinatorial solution deposition, SnO<sub>2</sub> sol, gas sensor.

## 1. 서 론

산업이 고도화 되어 감에 따라 환경 모니터링, 스마트 홈 네트워크, 식품품의 품질관리, 농수산물의 신선도 측정 등 냄새나 맛 같은 복합 화학량의 정량적인 측정이 필요하다. 이를 위해서는 사람의 코와 같이 복합적인 화학량을 동시에 분석하고 판단할 수 있는 지능형 인공후각<sup>1,2)</sup> 기능이 요구된다.

현재까지의 후각 감지 기술은 단일 화학량의 검출에 최적의 감응 물질 설계에 초점이 맞춰져 왔다. 복합 화학량은 감도가 비슷한 물질들을 조합하여 이들의 감응 패턴을 인식함으로써 검출할 수 있다. 검출된 복합 화학량의 판별을 위해 수많은 복합 화학량에 대한 감응 패턴 라이브러리가 요구된다. 이를 위해서는 단 시간에 감응 물질의 구성과 조성을 체계적으로 연구할 수 있는 콤비나토리알<sup>3,4)</sup> 접근법이 바람직하다.

Low temperature co-fired ceramics(LTCC)는 저온 소성이 가능하며 비교적 성형이 자유로운 실용적 물질이고, sol을 이용한 용액 적하법은 여러 조성의 용액을 손쉽게 합성할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 콤비나토리

알 화학 용액에 의해 복합 가스센서를 제작하는 기초연구로서 LTCC와 용액적하법을 이용하여 여러 개의 단위 센서가 나열된 센서 array를 제작하고 그 특성을 평가했다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 전극 구조체의 제조

Fig. 1과 같이 설계한 4종류의 LTCC green sheet(가로: 1.7 cm, 세로: 1.7 cm, 두께: 114 μm, 951 Green Tape™, DuPont)을 이용하여 전극 구조체를 제작하였다. 패턴 전극과 감응 전극은 Au 페이스트를 스크린 프린팅방법으로 형성하였고 via는 Au 페이스트를 물리적으로 밀어 넣어 제조하였다. Fig. 2에서 보는 것처럼 2장의 green sheet 위에 전극 패턴 sheet(sheet 1) 1장을 올려 전극 패턴 층(layer 1)을 제조하였고, 전극 패턴과 감응 전극을 연결할 수 있도록 설계된 via sheet(sheet 2) 을 2장 쌓은 후, 감응 전극 sheet(sheet 3) 을 적층하여 감응 전극 층(layer 3)을 제조하였다. 적하된 화학용액이 다른 곳으로 번지지 않도록 하는 guide 층(layer 4)은 guide sheet(sheet 4) 10장을 적층하여 제조하였다. 각 층은 100°C에서 5분간 건조한 후, 70°C, 3000 psi의 압력을 30분간 가하여 lamination 하고, 800°C에서 1시간 동안 공소결하여 전극 구조체를 형성하였다.

†Corresponding author

E-Mail : jongheun@korea.ac.kr (J. H. Lee)

2.2. Chemical sol의 제조

$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (GR, Kanto Chemical Co., Inc., Japan) 수용액과  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ( $\geq 95\%$ , Junsei Chemical Co., Ltd., Japan) 수용액을 혼합한 용액을 원심분리기에서 세척하여 gel 을 얻었다. 이 gel을 55 ml의 암모니아 수용액 (pH 10.5)에 분산시킨 후 테프론 용기에 넣고, 200°C에서 3 시간 동안 수열합성을 하여 맑은  $\text{SnO}_2$  sol을 얻었다.

위에서 얻은  $\text{SnO}_2$  sol에 Pd가 0.04wt%가 되도록  $\text{PdCl}_2$  수용액을 첨가하여 Pd- $\text{SnO}_2$  sol을 제조하였다.

2.3. 센서 소자의 제조

2.2에서 제조한 sol을 마이크로 피펫(DV 10, High Tech Labs)을 이용하여 1방울(=0.87  $\mu\text{l}$ ) 적하한 후, 100~150°C

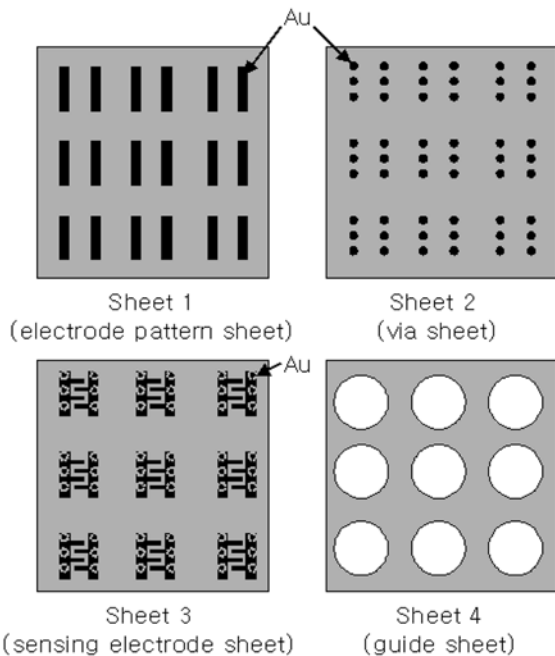


Fig. 1. Designs of LTCC sheets, where black areas indicates gold electrodes formed by screen printing.

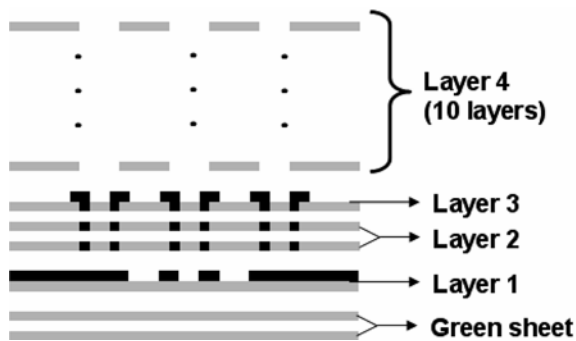


Fig. 2. Sectional schematic diagram of each layer (layer 1: electrode pattern layer, layer 2: via electrode layer, layer 3: sensing electrode layer, layer 4: guide layer).

의 온도에서 핫플레이트로 건조하였다. 이와 같은 방법으로 sol 20방울을 떨어뜨린 후 600°C에서 5시간 열처리 함으로써  $\text{SnO}_2$  센서 소자를 완성하였다. Fig. 3은 완성된 센서의 미세구조이다. 센서 엘리먼트 하나의 크기는 가로4.7 mm, 세로 4.7 mm, 두께 2 mm 이고, 용액이 증착되는 구멍의 크기는 지름이 3 mm 이었다. Pt를 이용한 히터를 추가로 제작하여 연결할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 제작한  $\text{SnO}_2$  센서 표면의 미세구조사진이다. 제조한 센서의 표면이 편평하고, 구형의 균일한 나노입자(10~15 nm)로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Scherrer의 식<sup>5)</sup>을 이용하여 X-선 회절 패턴의  $\text{SnO}_2$  (101) peak로부터 구한 입자의 크기는 11.4 nm로 SEM 관찰결과와 일치하였다.(Fig. 5)

Fig. 6은 0.04wt% Pd를 첨가한  $\text{SnO}_2$  sol을 전극 구조체에 증착하여 제작한 센서의 여러 가지 가스에 대한 감응특성을 400°C에서 측정하여 나타낸 것이다. 각 가스

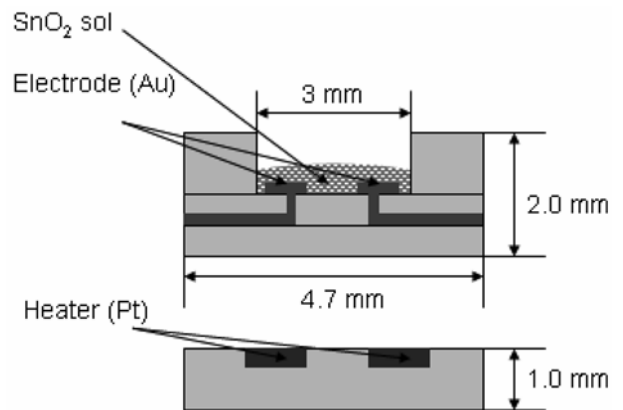


Fig. 3. Sectional diagram of prepared sensor element and heater.

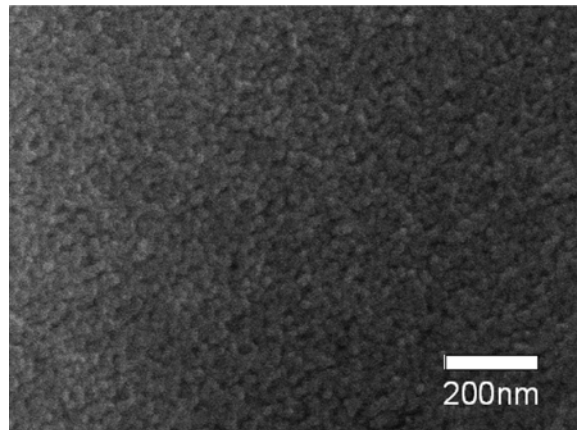


Fig. 4. SEM microstructure of  $\text{SnO}_2$  sensor.

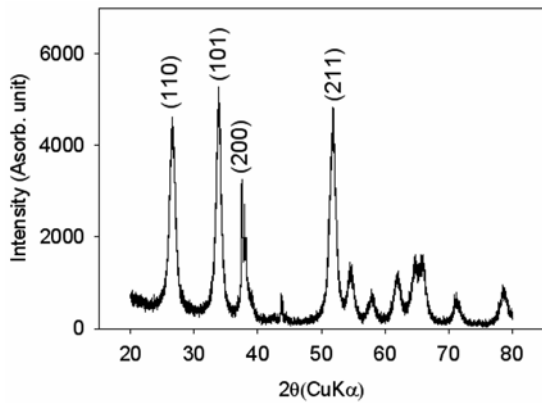


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of tin dioxide heat treated at 600°C.

에 대한 감도  $S$ 는  $R_a/R_g$  ( $R_a$ : 공기 중 센서소자의 저항,  $R_g$ : 측정 가스에 노출되었을 때 센서소자의 저항)로 계산하였다. 수소와 에탄올, 아세톤 가스에 높은 감도를 보인 반면(Fig. 6. (d), (e), (f)), 일산화 탄소와 이산화 질소, 프로판 가스에 대한 감응성은 낮게 나타났다(Fig. 6 (a), (b), (c)).

Fig. 7에는 300°C와 400°C에서 Pd를 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub> 센서와 Pd를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 센서의 각 가스에 대한 감도를 나타내었다. NO<sub>2</sub> 5 ppm에 대한 감도는 측정온도가 300°C일 경우, Pd를 첨가하지 않은 경우가 Pd를 첨가한 경우보다 높은 감응성을 보였으나, 측정온도가 400°C로 높아질 경우에는 감도차이가 거의 나타나지 않았다. 또 300°C에서는 에탄올과 아세톤 200 ppm에 대한 감도가 NO<sub>2</sub>가스를 제외한 다른 가스(CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>)에 대한

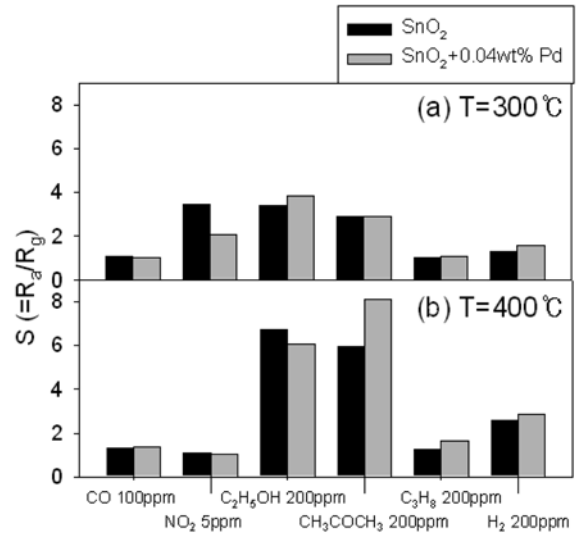


Fig. 7. Sensitivity of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> + 0.04wt% Pd sensor to each gas(operating temperature (a) at 300°C, (b) at 400°C).

감도에 비해 조금 높은 수준이었다(Fig. 7 (a)). 하지만 측정온도를 400°C로 높였을 시에는 에탄올과 아세톤에 대한 감도가 NO<sub>2</sub>를 포함한 다른 가스에 비해 크게 증가한 것을 볼 수 있다(Fig. 7 (b)). 이는 감응온도의 증가에 의해 알콜 및 아세톤의 선택성을 높일 수 있음을 의미한다.

특히 Pd를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 센서는 아세톤 가스에 대한 감응성( $S = 8.10$ , 200 ppm, 400°C)이 높게 나타났다. Fig. 7에서 300°C에서는 에탄올과 아세톤에 비슷한 감도를 보이는 것을 감안하면 Pd가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 센서는 아세톤

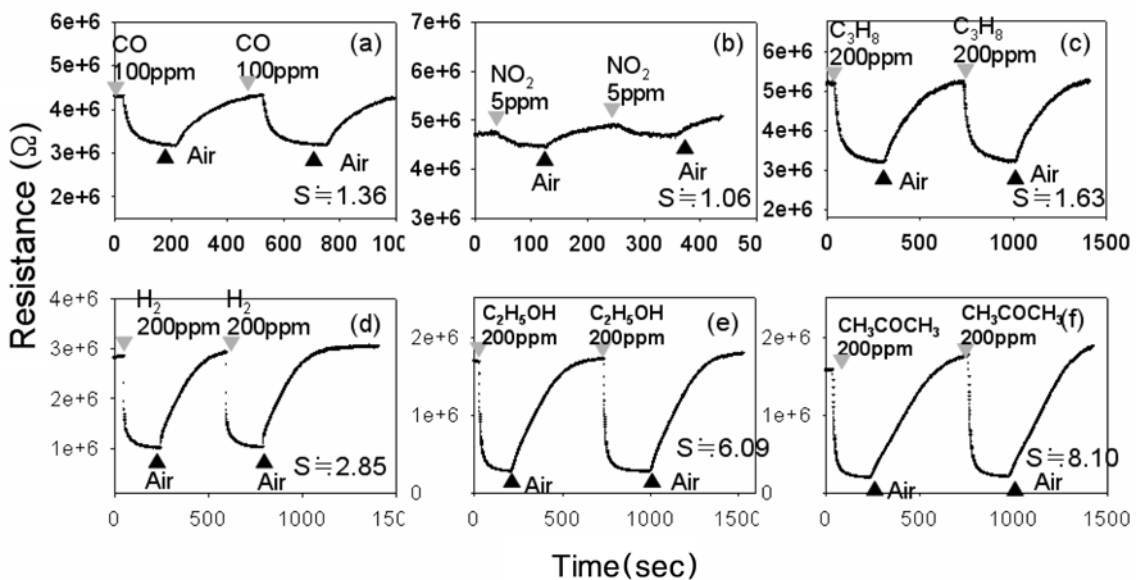
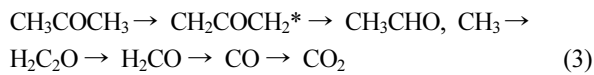
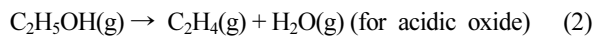
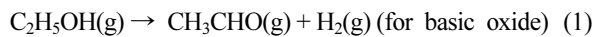


Fig. 6. Transient response of SnO<sub>2</sub> + 0.04wt% Pd sensor to (a) CO 100 ppm, (b) NO<sub>2</sub> 5 ppm, (c) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 200 ppm, (d) H<sub>2</sub> 200 ppm, (e) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 200 ppm, (f) CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> 200 ppm at 400°C.

에 대해 비교적 높은 선택성을 보이는 것으로 판단된다.

고온에서 에탄올과 아세톤의 분해 과정은 아래 식과 같다.<sup>6,7)</sup> 에탄올과 아세톤은 분해과정 중 공히 CH<sub>3</sub>CHO의 단계를 통하여 분해됨에 따라 SnO<sub>2</sub>를 이용하여 제작한 센서가 에탄올과 아세톤에 대하여 유사한 감도를 보이는 것으로 판단된다. 반면, Sn(전기음성도: 1.96)보다 산성이 강한 Pd(전기음성도: 2.20)가 첨가될 경우 (1)번의 에탄올 분해반응보다 (2)의 반응이 상대적으로 증가하게 되어 에탄올에 대한 감응성이 낮아지게 되고, 이에 의해 아세톤에서 보다 높은 감응성을 보이는 것으로 판단된다.



상기 결과에서 가스센서의 동작온도, 촉매의 첨가여부에 따라 특정가스에 대한 감응성이 변화하였다. 이는 복합화합량을 패턴인식으로 구별하는 기초로 활용될 수 있다.

본 연구는 LTCC와 콤비나토리아얏 용액적하법을 결합하여 다양한 조성의 센서 물질에 대한 가스 감응성을 용이하게 측정할 수 있는 가능성을 보여준다. 특히 센서 조성 및 촉매물질의 변화는 가스 감응라이브러리 구축에 도움이 될 것으로 판단된다. 이후 차세대 인공후각이나 전자코 같은 지능형 인공후각 기능이 복합전극 구조체를 이용한 소형센서 array로 제조될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

복합 화합량 검지를 위해 중요한 콤비나토리아얏 용액 증착 연구를 위해 센서 어레이와 증착 용액을 만들었다.

LTCC를 이용하여 전극 구조체를 제작하였고, 전극 구조체에 증착시킬 화학용액은 수열합성법을 이용하여 SnO<sub>2</sub>와 Pd가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 두가지의 sol을 제조하였다. 제작한 센서 표면의 미세구조를 관찰한 결과 10~15nm의 나노입자가 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었고, 400°C에서 높은 감도를 나타내었다. 특히 Pd 첨가 SnO<sub>2</sub> sol을 이용한 센서는 아세톤에 높은 감응성과 선택성을 나타내었다. 본 연구는 특별한 공정 없이 용액 증착만으로도 가스 감응에 유리한 나노구조를 얻을 수 있고, SnO<sub>2</sub> 외의 여러 sol을 만들 경우, 여러 가지 조성을 가진 감응 물질을 한꺼번에 테스트할 수 있으므로 복합화합량 검출이나 인공후각 연구에 많은 도움이 될 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004년도 산업자원부의 핵심연구사업에 의해 지원되었음.

#### 참 고 문 헌

1. J. W. Gardner, Trends Anal. Chem., **15**, 486 (1996).
2. C. D. Natale, F. Davide, A. D'Amico, Sensors and Actuators B, **23**, 111 (1995).
3. J. R. Engstrom and W. H. Weinberg, AIChE J., **46**, 2 (2000).
4. B. Wessler, V. Jehanno, W. Rossner, W. F. Maier, Appl. Surf. Sci., **223**, 30 (2004).
5. B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3rd ed., p. 170, Prentice Hall, USA, (2001).
6. T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, J. Molecular Catal. A, **155**, 193 (2000).
7. T. Tsuboi, K. Ishii and S. Tamura, Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen, **67**, 2797 (2001).