

## Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 후막의 감습 특성에 미치는 영향

### The Influence of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on Humidity Sensing Properties of SnO<sub>2</sub> Thick Film Devices

김종택\*, 김철수\*\*, 이덕출\*

(Jong-Taek Kim\*, Chul-Soo Kim\*\*, Duck-Chool Lee\*)

#### Abstract

For practical application as a humidity sensor, SnO<sub>2</sub> thick films devices were fabricated on the refresh type electrode by screen printing method and their material and humidity sensing properties were investigated.

As a function of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition rate, grain size was increased, while porosity and initial resistance were rapidly decreased. And the area of resistance variation according to relative humidity, was decreased with increasing heat treatment temperature.

SnO<sub>2</sub> thick film device heat treated at 950°C and contained 0.05mole% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had a best humidity sensing properties. From this result, it is conformed that humidity sensing properties of SnO<sub>2</sub> thick film devices could be approved by very small amount of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition.

**Key Words(중요용어)** : humidity sensor (습도센서), screen print method(스크린 인쇄법), SnO<sub>2</sub> thick films(산화주석 후막), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive (산화 안티몬 첨가제)

#### 1. 서 론

최근 들어 산업용 공정제어 자동화 시스템 등에 전기적인 저항변화를 이용한 센서에 대한 수요가 급속히 증가하고 있다. 이러한 저항변화형 센서는 신호처리의 효율성 및 시스템의 안정성 면에서 그 유용성이 입증되어 이미 여러 분야에서 각 물리, 화학적인 환경변화를 검출하는 방법으로 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

저항변화형 센서의 감지 소자로서 지금까지 많은 종류의 세라믹, 고분자 그리고 복합재료가 개발되었으며 또한 이러한 재료들은 각각의 장점과 단점을 가지고 있다.<sup>2)</sup>

이중에서도 금속 산화물계 세라믹 재료를 이용한 반도체형 센서는 다른 재료에 비해 안정성 및 재현성이 우수하여 새로운 응용분야의 증가 및 설계 기법 개선에 따라 많은 연구가 진행되어왔다.<sup>3)</sup>

SnO<sub>2</sub>는 광대역 n형 반도체로서 1968년 프로판용 가스센서로서 개발된 이래 가장 많이 사용되는 센서용 금속 산화물계 재료 중의 하나로서 이미 여러 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.<sup>4)</sup>

또한 SnO<sub>2</sub>는 습도센서로서 요구되는 rutile형 구조와 산소 공공에 의한 전기전도 특성을 가지고 있어서 일찍부터 습도센서용 재료로도 각 계의 관심이 집중되어오고 있다. 그러나 높은 융점과 안정적인 구조로 인하여 기판과의 접착성이 좋지 않고 초기 저항이 매우 높아 상온에서 동작되는 센서로서 사용이 곤란한 제한요소를 지니고 있다.<sup>5)</sup>

따라서 본 연구에서는 SnO<sub>2</sub> 습도센서의 상용화에 필요한 기판과의 접착성 향상과 초기

\* 인하대학교 전기공학과

인천시 남구 용현동 253, Fax : 032-863-5822

Tel : 032-860-7393, E-mail : revokim@kmail.com

\*\* 전자부품연구원 전자소자연구센터

1999년 8월 7일 접수, 2000년 3월 13일 심사완료

저항의 개선을 위해서 친수성 실리카 졸과  $Sb_2O_3$ 를 첨가제로 각각 사용하였으며 스크린 인쇄법을 이용하여 백금 히터를 이용한 refresh형 감지소자를 제작하여 첨가제의 mole%변화에 따른 물성과 각 습도 정점에서 감습 특성 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료의 제작

그림 1에 습도센서용  $SnO_2$  감지 소자의 제조공정을 나타내었다. 먼저  $SnO_2$  Powder(日, 고순도화학, 99.9%)에  $Sb_2O_3$ 를 각각 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1mole%로 각각 칭량하여 혼합한 후 에탄올을 분산매로하여 2시간 동안 planetary milling을 하였다.

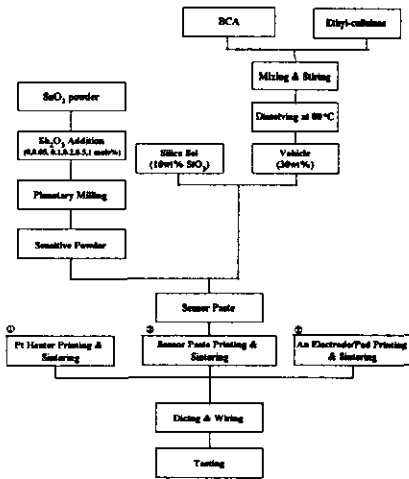


그림 1.  $SnO_2$  후막형 습도센서의 제조 공정  
Fig. 1. Preparation Process of the  $SnO_2$  Thick-film Humidity Sensor

또한 유기바인더의 제조를 위해서 BCA(butyl carbitol acetate)와 Ethyl-cellulose를 7대 3으로 섞은 후 2시간동안 Hot Plate위에서 혼합하였으며 여기에 Silica Sol (10wt%  $SiO_2$ )를 넣은 후 1시간 동안 혼합하였다. 이렇게 제조된 유기바인더와  $Sb_2O_3$ 가 첨가된

$SnO_2$  파우더를 혼합하여 센서용 페이스트를 제조하였다.

센서용 감지소자에 대한 구조도를 그림 2에 나타내었다. 알루미늄 기판 위에 Au 전극을 스크린 인쇄한 후 배면에는 센서의 재현성을 강화시키기 위해서 Refresh용 Pt 히터를 인쇄하였으며 배선의 효율성과 전기전도의 안정성을 기하기 위해서 각각에 Au 패드를 인쇄하였다. 각각의 인쇄 공정이 끝난 후에는 적절한 소성공정을 행하였다.

이렇게 제작된 감지 디바이스 위에 센서용 페이스트를 인쇄하여, 750°C, 850°C, 950°C의 온도에서 열처리를 1시간씩 행한 후, 3×5mm의 크기로 Cutting하여 To-5형 패키징위에 선을 연결하여 장착하였다.

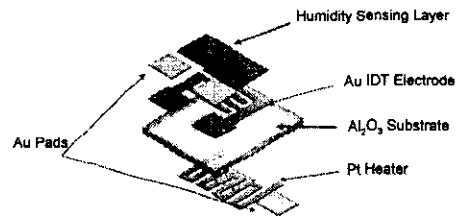


그림 2.  $SnO_2$  후막형 습도 감지 소자의 형태  
Fig. 2. Shape of the  $SnO_2$  thick-film humidity sensing device

### 2.2 측정 방법

제작된  $SnO_2$  후막 표면의 미세구조는 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 촬영 분석하였으며 상변화분석은 박막 X선회절분석기(XRD)를 이용하였다.

습도감지특성의 측정을 위해 항온항습조(HC 7005, Heraus Votsch사)와 Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard사)를 사용하였으며 측정습도범위는 30 ~ 90%RH, 온도범위는 30~70°C 였다.

그리고 열처리 온도 및  $Sb_2O_3$ 첨가량 변화에 따른  $SnO_2$  후막의 초기저항 변화 및 감습특성 그리고 온도 증가에 따른 출력 특성변화를 측정하였다.

그림 3에 감습특성 측정장치의 개략도를 나타내었다.

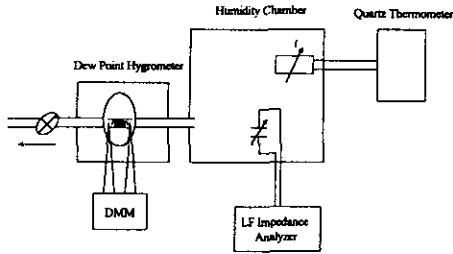


그림 3. 감습 특성 측정 장비의 개략도  
Fig. 3. Schematic diagram of humidity sensing characteristic measuring system

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면의 미세구조 분석

열처리 온도에 따른 SnO<sub>2</sub> 감지막 표면의 미세구조를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따라 그래인의 크기가 성장함을 알 수 있었다. 이는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SnO<sub>2</sub>에 치환 고용되어 소결이 진행된 결과로 해석할 수 있다.

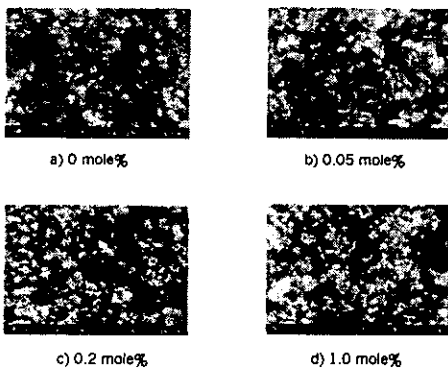


그림 4. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub> 후막 표면의 미세구조 (950°C, 1시간)  
Fig. 4. Microstructures of SnO<sub>2</sub> thick films as a function of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition rate (Heat treatment temp. 950°C, 1hr)

또한 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환량에 따른 기공율의 변화를 그림 5에 나타내었다. 기공은 수증기흡착의 통로역할을 하며 기공율은 습도감지를 위한 중요한 요소 중의 하나이다. 기공율은 아르키메데스법에 의해서 구하였다.<sup>6)</sup> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라서 기공율은 감소하였다. 이는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 소결 촉진에 이루어짐에 따라 그래인이 성장하여 그래인 사이에 존재하던 기공들이 감소되어진 것으로 생각된다.

이러한 현상은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub> 후막과 0.05mole% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 후막 사이에서 가장 현저하게 나타남을 알 수 있었으며 그 이상의 첨가량에서는 기공이 완만한 감소 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다.

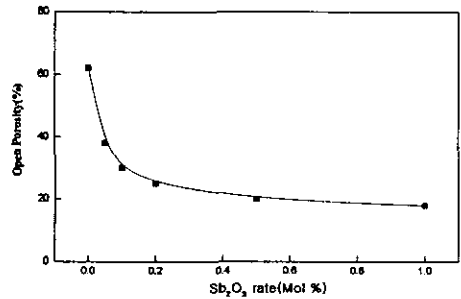


그림 5. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 SnO<sub>2</sub> 후막의 기공율 변화  
Fig. 5. Open porosities of SnO<sub>2</sub> thick films as a function of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition rate

#### 3.2 상변화 분석

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1mole% 첨가된 따른 SnO<sub>2</sub> 후막의 X선 회절 형태를 그림 6에 나타내었다. 기판의 접착강도 개선을 위해서 첨가된 친수성 Silica Sol(SiO<sub>2</sub>)와 전도성 첨가제인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 감지 물질질인 SnO<sub>2</sub>의 피어크가 미약하게 남아 공존하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 결정 격자 내에 존재하는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 SnO<sub>2</sub>과 일정한 고용도를 가지고 있으므로 대부분은 입자와의 치환 또는 공유의 형태로 결합에 관여하여 후막의 전기전도도 향상에 기여하고 나머지는 격자와 격자사이에 부유하고 있는 것으로 생각된다.

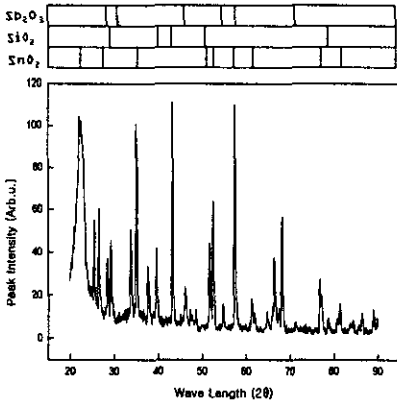


그림 6. 1 mole%의  $Sb_2O_3$ 의 첨가된  $SnO_2$  후막의 X선 회절 형태 (950°C, 1시간)  
Fig. 6. XRD pattern of  $SnO_2$  thick films added 1 mole% of  $Sb_2O_3$

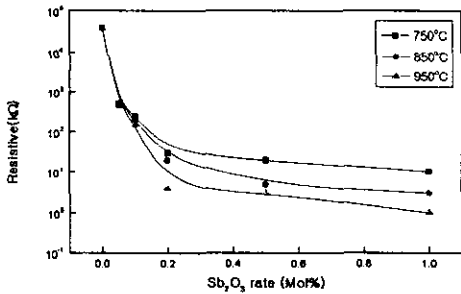


그림 7.  $Sb_2O_3$ 의 첨가량 증가에 따른 초기 저항 변화(측정온도 25°C)  
Fig. 7. Initial resistance variation as a function of  $Sb_2O_3$  addition Rate

### 3.3 습도감지 특성

#### 3.3.1 $Sb_2O_3$ 조성비 증가에 따른 초기저항 변화

열처리 온도는 각각 750, 850, 950°C로 하고  $Sb_2O_3$ 의 조성비 증가에 따른 초기저항변화를 그림 7에 나타내었다. 전반적으로 열처리 온도에 따라 초기저항은 크게 감소함을 알 수 있었으며  $Sb_2O_3$ 의 첨가량이 0.2mole%이하의 영역에서 급속한 저항 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 초기 저항의 변화

는 원자가 이론으로 해석할 수 있다. 즉  $Sn^{4+}$ 의 위치에  $Sb^{3+}$ 가 치환 고용됨에 따라 전도 정공이 증가한 결과로 해석할 수 있다.

반면에 0.2mole%이상의 첨가량에서는  $SnO_2$ 의 초기저항이 일정한 형태로 유지되고 있음을 알 수 있다. 따라서  $Sb_2O_3$ 의 미량 첨가는  $SnO_2$  후막의 초기저항 감소가 큰 영향을 주나 일정량 이상의 첨가는 후막의 전도성 향상에 아무런 영향을 주지 않는 것이 확인되었다.

#### 3.3.2 상대습도 대 저항 변화 특성

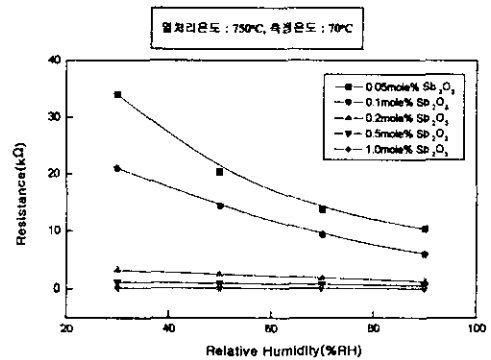


그림 8. 열처리 온도에 따른 상대습도 대 저항 특성

Fig. 8. Relative humidity vs. resistance characteristics as a function of heat treatment temperature

수증기의 존재량에 따른 이온의 이동기구는 다음과 같이 분류할 수 있다. 즉 수증기가 존재하지 않을 때에는  $H^+$ 의 호핑이 지배적이고 수증기가 존재하나 표면 흡착이 완전히 이루어지지 않았을 때는  $H_3O^+$ 의 확산이 대부분을 차지한다. 또한 수증기의 표면흡착이 완전히 이루어졌을 때는  $H^+$ 의 이동이 지배적이게 된다. 따라서 그림 8과 같이 상대습도가 증가함에 따라서 임피던스가 감소하는 현상을 나타내는 것이다.<sup>7)</sup>

저습도 영역에서 소량의 수증기가 네크 부분에 화학 흡착되어 수산기를 형성하고 이 때 수산기는 해리되어 이온을 공급하며 이온은 사이트(Site)에서 사이트로 이동하게 된다. 중습도 영역에서 수증기는 표면 수산기상에 물리 흡착되어 물의 다분자 층을 형성하게 되고 수증기가 계속적으로 흡착되어 고습도 영역에 이르면 대향전극간의 연속적인 수분흡착에 의

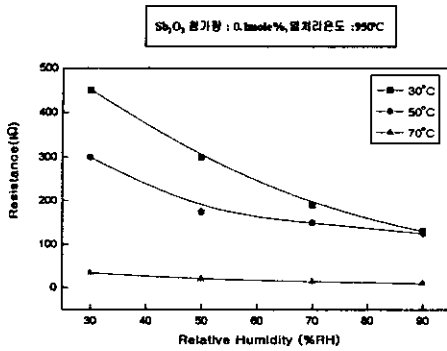


그림 9. 측정 온도에 따른 상대습도 대 저항 특성  
Fig. 9. Relative humidity vs. resistance characteristics as a function of measuring temperature

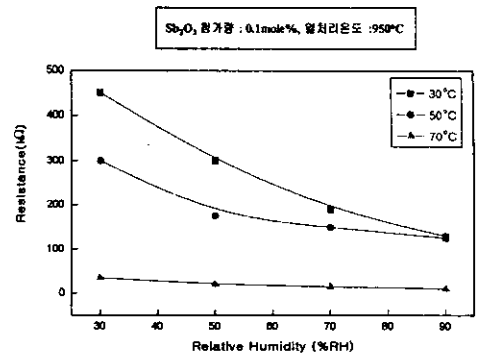


그림 10. 측정 온도에 따른 상대습도 대 저항 특성  
Fig. 10. Relative humidity vs. resistance characteristics as a function of measuring temperature

한 전해질층이 형성되면서 전기전도도가 증가하므로 임피던스는 감소하게 된다.

그림 8에 나타난 바와 같이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 후막의 저항은 상대습도의 증가에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 초기저항이 급속하게 감소하여 포화되기 시작하는 시점인 0.2mole% 첨가량 이후에서는 상대습도 변화에 따른 저항변화가 거의 없는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 첨가된 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 SnO<sub>2</sub>입자를 싸고 표면에 피막을 형성하여 수증기의 흡착에 방해하거나 급격한 기공율의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

그림 9에 0.05mole%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 후막의 열처리 온도에 따른 감습특성 변화를 나타내었다. 전반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라서 습도에 따른 저항변화 영역이 감소함을 알 수 있었다. 또한 습도 증가에 따른 저항 감소폭 즉 감도는 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

0.1mole%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되고 950°C에서 열처리된 SnO<sub>2</sub>후막의 측정온도에 따른 감습특성 변화를 그림 10에 나타내었다. 상온에서 30°C의 측정온도 영역에서는 상대습도 증가에 따른 저항 변화폭이 일정하게 유지되어 센서로서의 기능을 유지하고 있으나 50°C 이상의 측정온도 영역에서는 큰 변화폭을 보이지 못하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 습도센서는 사용 온도범위의 개선에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가가 SnO<sub>2</sub> 후막의 감습특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 refresh형 전극 위에 SnO<sub>2</sub> 후막을 제작하여, 첨가제의 양 및 열처리온도에 따른 후막의 물성 변화와 초기저항 변화 그리고 감습특성을 조사함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다

1) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따라 결정 입자의 크기가 증가하고 기공율은 감소함을 알 수 있었으며 이러한 현상은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하지 않은 SnO<sub>2</sub> 후막과 0.05mole% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 SnO<sub>2</sub> 후막 사이에서 가장 현저하게 나타났다. 따라서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소량 첨가는 SnO<sub>2</sub> 후막의 초기저항 감소에 큰 영향을 주는 것이 확인되었다.

2) 또한 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05mole%이하의 첨가는 SnO<sub>2</sub> 후막의 초기저항 감소가 큰 영향을 주나 0.2mole%이상에서는 저항 변화가 없었다.

3) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SnO<sub>2</sub> 후막의 저항은 상대습도의 증가에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나 초기저항이 급속하게 감소하여 포화되기 시작하는 시점인 0.2mole% 첨가량 이후에서는 상대습도 변화에 따른 저항의 변화가 거의 없었다. 따라서 습도센서용 SnO<sub>2</sub>후막의 제조에 있어서 초기저항을 감소시키고 일정한 감도를 유지하기 위한 최적의

$Sb_2O_3$ 첨가량은 0.05mole%이하인 것으로 판단된다.

4)  $Sb_2O_3$ 가 첨가된  $SnO_2$  습도센서는 측정온도 50 $^{\circ}C$ 이상의 영역에서 포화되는 경향을 나타내었다.

5) 상기의 내용을 토대로  $SnO_2$  후막이 습도센서로서 활용되기 위해서 초기저항을 낮추고 균일한 선형성을 나타내는 최적의 조건은  $Sb_2O_3$ 의 첨가량 0.05mole%와 950 $^{\circ}C$ 의 열처리 온도였으며 넓은 온도범위에 사용 가능성이나 다른 첨가제에 대한 충분한 연구가 진행된다면 습도센서로서의 활용 가능성이 클 것으로 판단된다.

### 참고 문헌

- [1]. N. Ichinose, "Electronic Ceramics for Sensor -s." Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 12, No. 64, pp. 1581 - 1581, 1985
- [2]. B. Kulwicki, "Humidity Sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol 4, No. 74, pp. 697 - 708, 1991
- [3]. T. Nitta, "Development and Application of Ceramic Humidity Sensors", Chemical Sensor Technology, Vol 1, pp 57 - 78, 1988.
- [4]. N. Taguchi, "Gas Detecting Device", U. S. Pat. No. 3,631,436, 1970
- [5]. Kousuke Ihokura, Joseph Watson, " The Stanic Oxide Gas Sensor" 1st. Ed. CRC Press, pp 58 - 59, 1994
- [6]. 苫松, "セラミックス 實驗マニュアル", pp. 119 - 126, 1989
- [7]. H. Arai, "Humidity Sensor", Denki Kagaku, No. 1, pp. 38 - 45, 1982