

SnO₂/TiO₂ 후막소자의 감습특성

박 효 덕 · 이 덕 동

경북대학교 전자공학과

Humidity Characteristics of SnO₂/TiO₂ Thick Film Devices

H.D. Park and D.D. Lee

Dept. of Electronics, Kyungpook National University

초 록 TiO₂가 5-50wt% 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막형 감습소자를 스크린 프린팅법을 이용하여 제조하였다. 소자의 표면결정구조를 XRD, SEM 그리고 FTIR로 조사하였으며, 전기적 특성에 의한 후막소자의 감습특성을 측정하였다. SnO₂/TiO₂ 후막은 TiO₂ 결정상 보다 주로(SnO₂)·6T 결정상으로 나타났으며, 1300°C에서 소결된 후막소자의 평균입경은 2.0μm이었다. 또한 1300°C에서 소결된 10wt% TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막소자는 상대습도 20-90%에서 높은 감습특성을 나타내었다.

Abstract The SnO₂/TiO₂ thick film type humidity sensing devices containing 5 to 50 wt% TiO₂ have been fabricated by a typical screen printing technique. The surface crystal structure and microstructure were investigated by XRD, SEM and FTIR analyses. And the measurement of sensing characteristics of the thick film devices have been carried out. The crystalline phase of the thick films were mainly identified as (SnO₂)·6T crystal structure with XRD analysis, and the thick films sintered at 1300°C showed an average particle size of 2.0μm. The SnO₂/TiO₂ device sintered at 1300°C containing 10 wt% TiO₂ showed high sensitivity to humidity in the range of R.H. 20-90%.

1. 서 론

산업 전 분야에 걸쳐 기술수준이 향상되고 품질이 고급화됨에 따라 제품의 관리 측면에서 습도조절의 필요성이 날로 높아지고 있다. 이밖에 습도 조절은 쾌적환경의 조성이나 각종 시스템의 최적동작을 위해 고려되어야 할 주요 인자로서 제어측면에서도 매우 중요시되고 있다. 이와 같이 습도의 조절을 위해서는 고감도 습도센서가 필요하게 되고 그 개발을 위한 연구가 최근 활발히 전개되고 있다.

습도센서는 1939년 Dunmore등¹⁾에 의해 LiCl 전해질을 이용한 습도센서가 제작된 이래 높은 감도, 작은 이력(hysteresis)특성, 빠른 응답특성(≤180초), 고신뢰성 그리고 긴수명을 가지는 습도센서개발에 중점을 두고 셀룰로오스나 폴리아미드등의 유기물 고분자계^{2, 3)}, Se, Ge 및 Si의 금속 반도체의 증착막 혹은 복합 금속 산화물(세라믹스)계⁴⁻⁷⁾등에 대한 연구가 다각도로 이루어지고 있다. 최근

재료의 조성, 화학구조, 특히 세공경의 분포를 제어할 수 있는 기술이 축적되고 소결기술이 발전됨에 따라 유기물 고분자와 전해질 보다 물리적, 화학적 그리고 열적으로 안정한 복합 금속 산화물을 이용한 습도센서의 개발이 적극 추진되고 있다.

본 연구에서는 rutile 구조를 가지고 n형 반도체인 SnO₂와 TiO₂를 정량비로 혼합하여 스크린 프린팅법으로 후막형 SnO₂/TiO₂ 감습소자를 제조하였다. FTIR, XRD 그리고 SEM으로 조성비와 제조조건에 따른 후막의 표면상태를 조사하고 상대습도(20-90%)에 따른 소자의 저항변화를 통하여 SnO₂/TiO₂ 후막의 습도 의존성을 비교, 분석하였다.

2. 실 험

2-1. 후막형 감습소자 제조

그림 1은 후막형 감습소자의 개략적인 제조공정도를 나타낸 것이다. 감습소자제조를 위하여 SnO₂(순도 99.9%, Aldrich사)를 주물

질로 하고 TiO₂(순도 99.9%, Aldrich사)를 5-50wt%의 무게비로 칭량하여 첨가하였다. 이 혼합분말에 탈이온수(deionized water)를 가하여 자석교반기로 충분히 혼합한 뒤 이를 120℃분위기의 오븐에서 건조시켰다. 건조된 분말을 600℃에서 한시간 동안 하소한 후 아게이트 몰타르를 이용하여 혼합, 분쇄하였다.

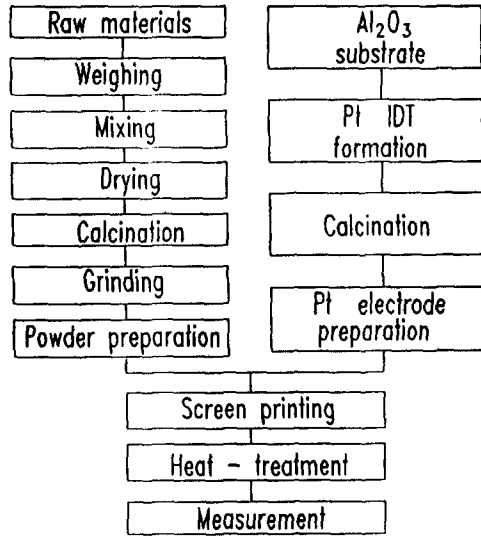


Fig. 1. Process flow chart for fabrication of SnO₂/TiO₂ thick film humidity sensing devices.

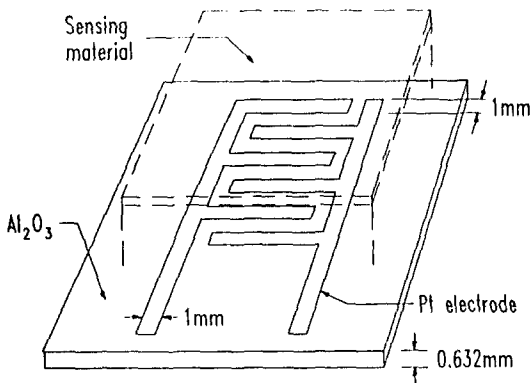


Fig. 2. Schematic diagram of thick film humidity sensing device.

이 분말에 탈이온수를 가하여 슬러리로 만든 후 100메쉬의 실크 스크린을 사용하여 10×10mm² 크기의 후막을 전극형성된 알루미늄기판위에 프린팅하였다. 이렇게 제조된 후막을

900-1300℃의 전기로에서 각각 1시간씩 열처리하여 감습소자를 제조하였다. 기판은 0.632mm인 알루미나 플레이트였으며 전극은 Pt 페이스트로 300메쉬의 실크 스크린을 이용하여 선폭과 선간 간격이 1mm인 세 쌍의 Interdigit형으로 제조한 것이다. 이때 형성된 후막전극의 소결은 1200℃에서 1시간 동안 행하였다.

그림 2는 제조된 소자의 모양을 개략적으로 나타낸 것이다. 제조된 소자의 전체 크기는 12×17mm²이었다.

2-2. 특성 측정

그림 3은 제조된 소자의 특성을 측정하기 위한 장치도이다. 소자의 습도 변화에 따른 저항변화를 측정하기 위하여 밀폐된 용기 내에 소자를 고정시킨 후 Keithley electrometer (model 617)를 소자와 직렬로 연결하였다. 소자의 습도의존성을 조사하기 위하여 습도변화에 따른 저항변화를 측정하였다. 가습을 위해 밀폐된 용기 내에 습기를 붙여 넣었으며, 그리고 감습시킬 때는 로타리펌프로 용기 내의 공기를 뽑아내면서 반대편에서 황산과 실리카겔을 통하여 건조한 공기를 유입시켜 행하였다. 금속산화물 표면에서의 수분의 흡착을 확인하기 위해 Bruker FRIR spectrometer로 IR 스펙트럼을 측정하였다. 또한 후막의 결정상을 조사하기 위해 XRD(JDX-88, 타겟 및 필터: Cu 및 Ni)분석을 하였으며, 표면의 미세구조를 SEM(Akashi DS-130)으로 분석하였다.

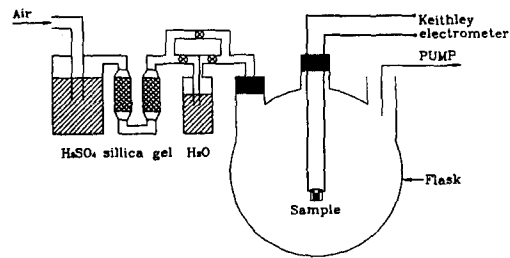


Fig. 3. Schematic diagram of the measurement system for sensing devices.

3. 결과 및 고찰

3-1. SnO₂/TiO₂ 후막소자의 표면분석

고온에서 진공처리한 금속산화물은 공기 중에 노출되면 공기 중에 함유된 물과 화학흡착하여 그 표면에 수산기가 생긴다. 즉 완전히 탈수된 금속이온과 산소이온이 노출되어 있는 산화물 표면상에서는 먼저 H₂O가 해리되어 H⁺와 OH⁻가 되고 OH⁻는 금속이온상에 그리고 H⁺는 산소이온상에 화학결합하여 각각 표면수산기를 생성하는 화학흡착이 일어나는 것으로 알려져 있다⁴⁾.

그림 4는 금속산화물 표면에 물분자의

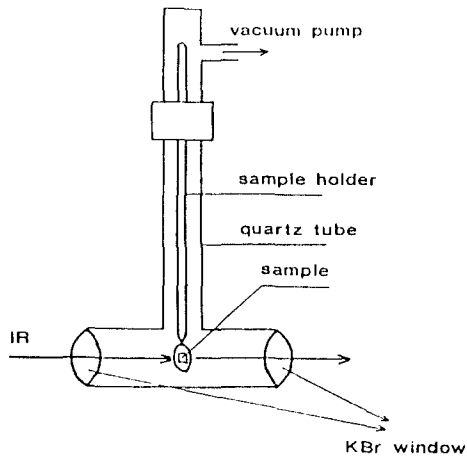


Fig. 4. Chamber for FTIR measurement.

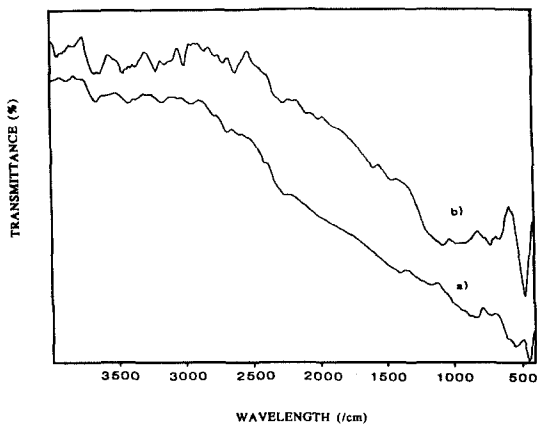


Fig. 5. FTIR adsorption spectrum of SnO₂/TiO₂ powder (a) after pre-treatment(200°C, 30min) (b) R.H. 60%

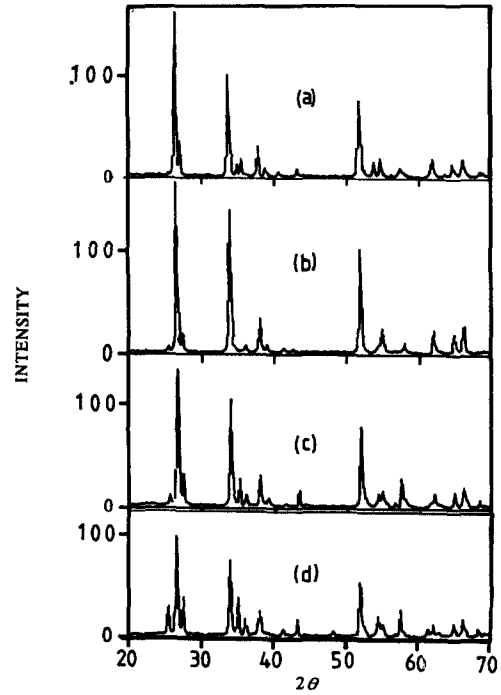


Fig. 6. XRD analyses of SnO₂/TiO₂ thick films for different composition ratios(heat treatment temp. : 1200°C) (a) 90 : 10wt% (b) 80 : 20wt% (c) 70 : 30wt% (d) 50 : 50wt%

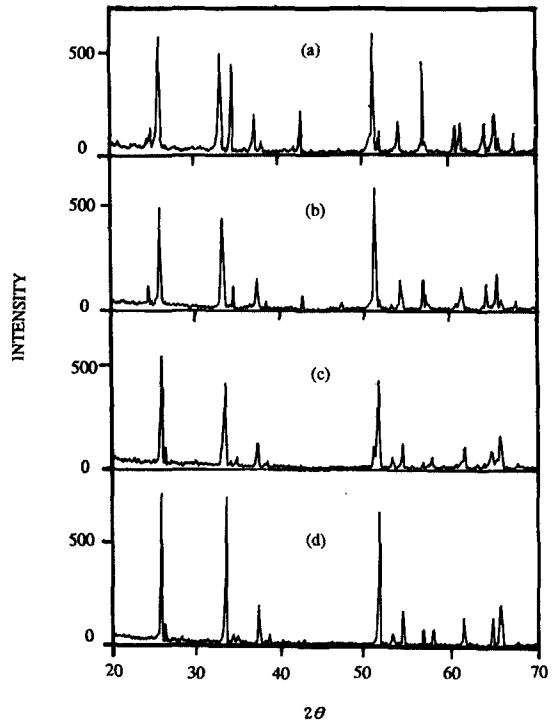


Fig. 7. XRD analyses SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick films for different heat treatment temperature (a) 900°C (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C.

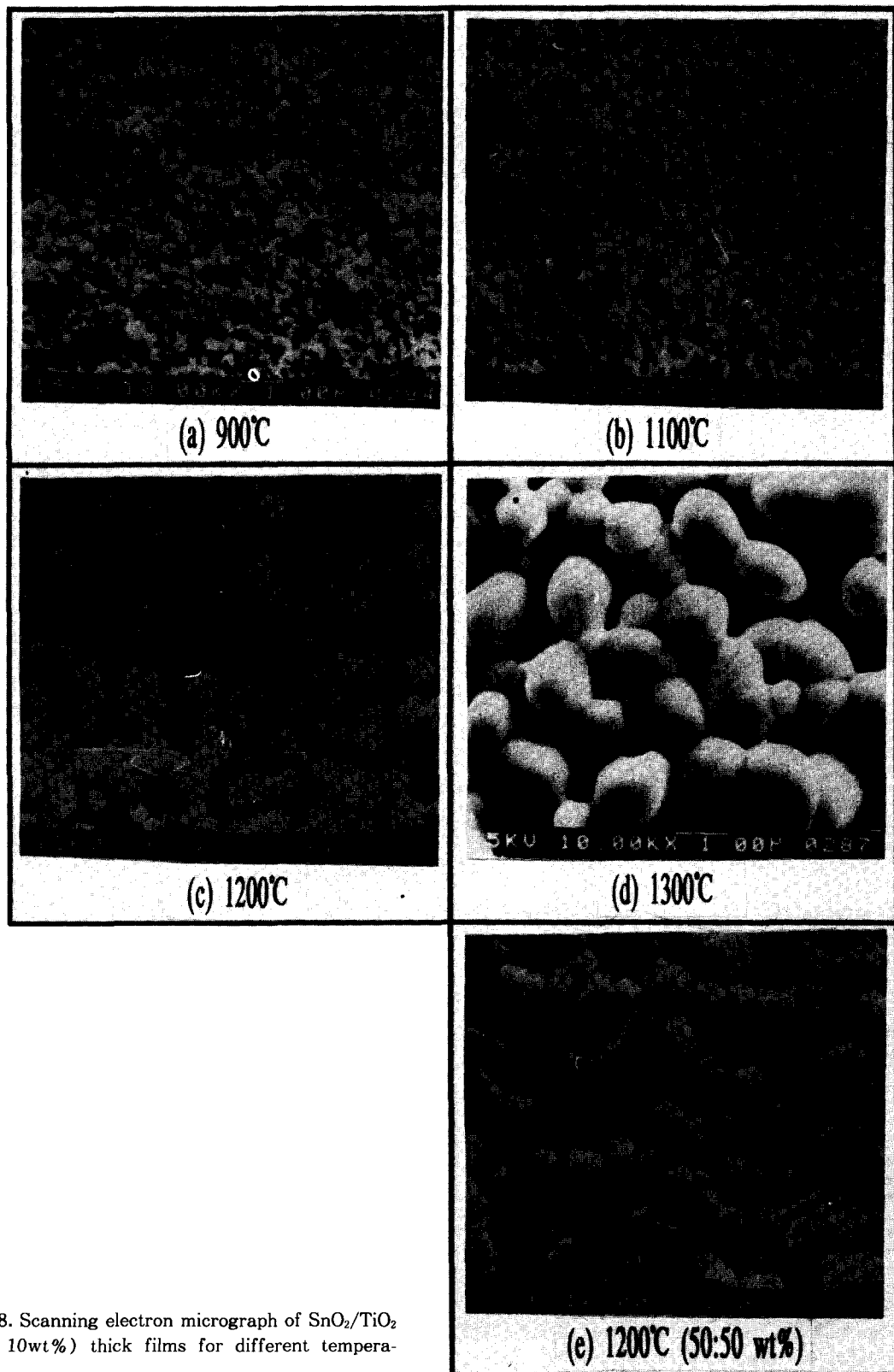


Fig. 8. Scanning electron micrograph of $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ (90 : 10wt%) thick films for different temperature.

흡착상태를 확인하기 위하여 제조된 FTIR 측정용 chamber이다. 측정용 chamber는 quartz 관을 사용하여 양 면에 적외선이 투과할 수 있도록 KBr 결정으로 만든 둥근 원반의 창과 중간에 시료를 지지할 수 있는 시료지지대 그리고 관 내에 진공상태를 조절하기 위한 로타리펌프와의 연결부로 되어 있다.

그림 5는 측정 chamber를 사용하여 진공상태에서 200°C, 30분 동안 가열한 SnO₂/TiO₂ 혼합분말의 표면을 측정한 FTIR 흡수밴드와 상대습도 60%의 공기중에서 측정한 흡수밴드를 비교하여 나타낸 것이다. 그림 b)의 경우 파수 3500cm⁻¹ 부근에서 물분자의 O-H기에 의한 stretching band가 넓게 나타나고 파수 1640cm⁻¹에서 물분자의 bending vibration band가 나타남을 알 수 있다. 이와 같이 FTIR 흡수밴드로부터 금속산화물표면에 물분자가 흡착되어 있음을 알 수 있었다.

그림 6은 1200°C에서 열처리한 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 조성비에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. SnO₂/TiO₂ 후막은 (SnO₂)·6T 결정상을 나타내며, TiO₂의 첨가량이 증가할수록 TiO₂의 결정상이 서서히 나타나고 상대적으로 SnO₂의 회절패턴이 감소함을 알 수 있었다. 이로부터 소량의 TiO₂가 첨가될 때는 SnO₂의 결정구조가 지배적이나 TiO₂의 첨가량이 증가하면서 SnO₂와 TiO₂의 결정상이 겹쳐서 나타남을 알 수 있다.

그림 7은 10wt%의 TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 열처리온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 후막소자의 결정상은 열처리온도에 따라 상변이를 나타내지 않았으며, 1100°C이하의 열처리온도에서 2θ=51.7°인 (211)이 주방향성으로 나타나지만 1200°C 이상의 열처리온도에서는 2θ=26°인 (110)으로 주방향성이 바뀌어 나타났다.

그림 8은 10wt%의 TiO₂가 첨가된 소자의 열처리온도에 따른 SEM사진을 나타낸 것이다. 후막표면은 1100°C이하에서 치밀하고 작은 입경을 나타내었으나 1200°C의 열처리온도에서 부터 입경은 급격히 증가하여 1300°C에서 열처리된 소자에서는 약 2.0μm로 소결체의 안쪽까지 수분흡착이 되는 큰 세공을 가지는 다공성을 나타내었다. 그림 e)는 50wt%의 TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막의 표면사진으

로 c)의 경우 보다 세공경이 감소하여 나타났다. 이로부터 세공경의 크기는 SnO₂, TiO₂의 조성비와 열처리온도에 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

3-2. 감습 특성

금속산화물의 전기전도도는 물분자가 금속산화물표면에 흡착되어 전자를 줌으로써 산화물의 형(n형, p형)에 따라 증가하거나 감소한다.

그림 9는 1200°C로 열처리된 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 경우 상대습도 20%~90%의 변화에 따른 감습특성을 반대수 그래프로 나타낸 것이다. TiO₂의 첨가량이 10wt%에서 가장 높은 저항값을 나타내었으며, 아울러 가장 큰 저항변화와 양호한 직선성을 나타내었다. 제조된 SnO₂/TiO₂ 후막소자는 TiO₂의 첨가량이 10wt%이상의 과량이어서 함량과 저항값 사이에 뚜렷한 상관관계를 보이지 않았으나 그림 8 c)와 e)에서 나타난 것과 같이 SnO₂와 TiO₂의 조성비 보다는 소자표면의 세공경의 크기에 더 큰 영향을 받는 것으로 추측된다.

그림 10은 10wt%의 TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 열처리온도에 따른 감습특성을 반대수 그래프로 나타낸 것이다. SnO₂/TiO₂ 후막소자는 열처리온도가 증가할수록 큰 저항값을 나타내었으며 습도변화에 따른 저항변화도 크게 나타났다. 이는 1100°C 이하에서는 후막소자의 입경이 0.1μm 정도로 적어 큰 저항값 차이를 나타내지 않았으나 1200°C에서 부터 급격히 입경과 세공경이 증가하여 큰 저항값과 큰 감습특성을 나타내는 것으로 추측된다.

그림 11은 10wt%의 TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 동작온도에 따른 감습특성을 나타낸 것이다. 본 실험에서 제조된 SnO₂/TiO₂ 후막소자는 동작온도가 증가할수록 저항값이 증가하였으며 직선적인 저항변화를 나타내었다. 이와 같이 온도가 증가할수록 저항값이 증가하는 것은 약 100°C까지의 동작온도에서 SnO₂/TiO₂ 후막소자가 정온계수(positive temperature coefficient)를 갖는 정저항특성을 나타내기 때문이다.

그림 12-16은 가습과 감습에 따른 SnO₂/

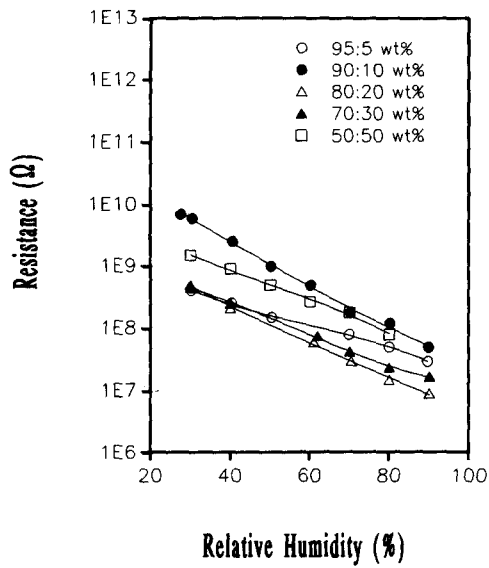


Fig. 9. Resistance–relative humidity characteristics of SnO₂/TiO₂ thick films for different composition ratios(heat treatment temp. : 1200°C)

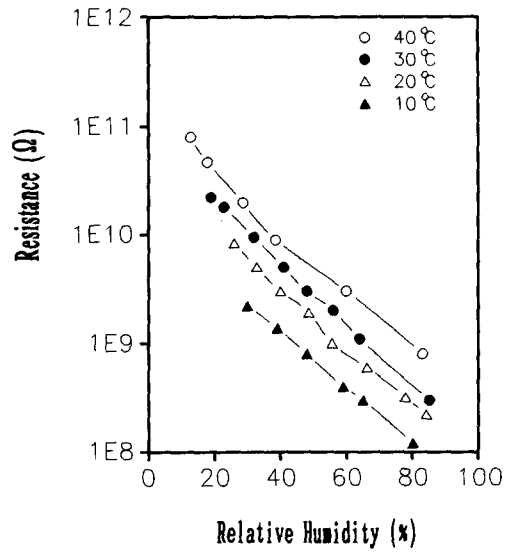


Fig. 11. Resistance–relative humidity characteristics of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film for different measuring temperature(heat treatment temp. : 1200°C)

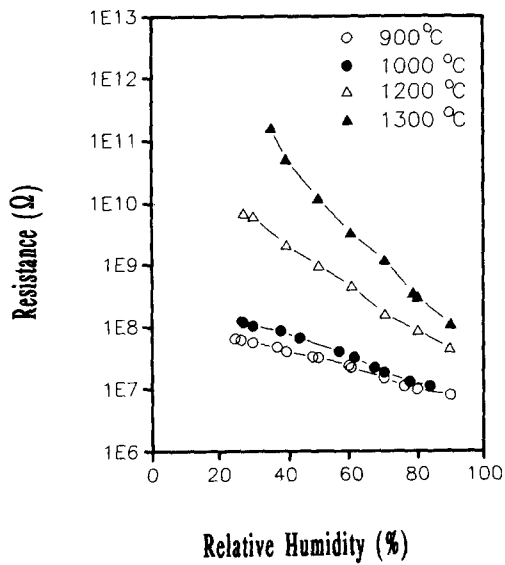


Fig. 10. Resistance–relative humidity characteristics of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick films for different heat treatment temperature.

TiO₂ 후막소자의 감습특성을 나타낸 것이다. 이력(hysteresis) 특성은 다공체에서 흡착제의 세공에 응축된 물의 탈착을 방해하는 Kelvin 효과에 기인하며 동시에 세공경에 의존한다고 Gregg와 Sing¹²⁾에 의해 제안된 것과 같이 본

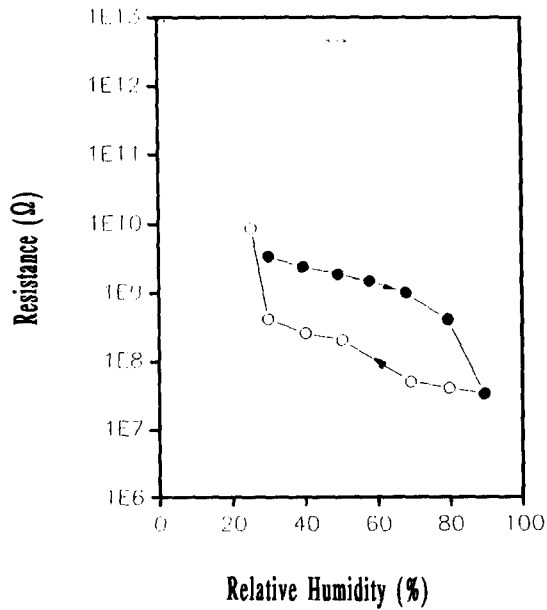


Fig. 12. Electrical response characteristics of SnO₂/TiO₂(95 : 5wt%) thick film(heat treatment temp. ; 1200°C)

실험에서 제조된 소자에서도 이력특성을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 10wt%이외의 TiO₂가 첨가된 후막소자에서는 열처리 온도에 상관없이 높은 이력특성을 나타내었으

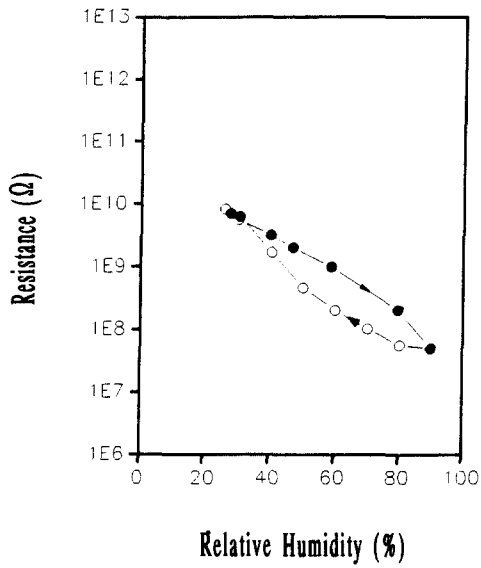


Fig. 13. Electrical response characteristics of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film(heat treatment temp. : 1200°C)

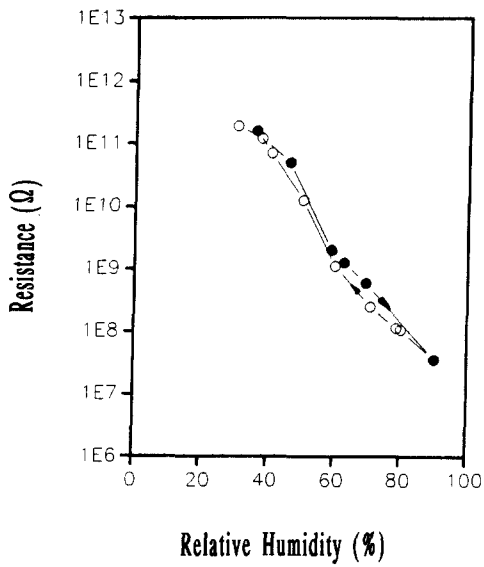


Fig. 14. Electrical response characteristics of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film(heat treatment temp. : 1300°C)

나 10wt%의 TiO₂가 첨가된 후막소자는 낮은 이력특성을 나타내었다. 이는 1200°C와 1300°C로 열처리된 10wt%의 TiO₂가 첨가된 후막소자에서 큰 세공경으로 인해 소결체 안쪽까지 쉽게 수분의 흡착과 탈착이 일어나기 때문

으로 추측된다. 그림 17은 10wt%의 TiO₂가 첨가된 후막소자의 장기안정도를 나타낸 것이다. 제조된 소자는 14일 동안의 측정결과로부터 동일한 습도 분위기에서 일정한 저항값을 나타내는 안정한 특성을 나타내었다. 이때 분위기 온도는 20°C이었다.

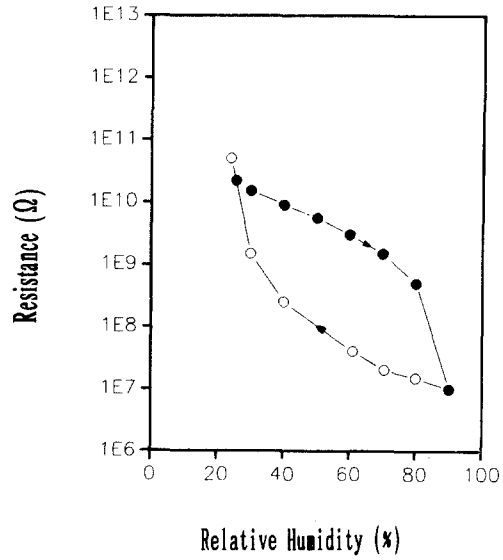


Fig. 15. Electrical response characteristics of SnO₂/TiO₂(80 : 20wt%) thick film(heat treatment temp. : 1200°C)

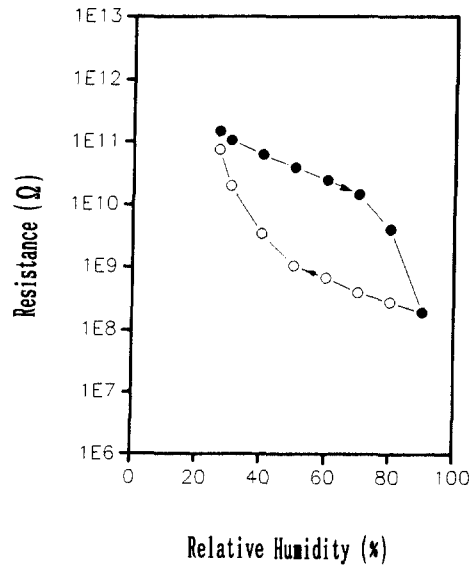


Fig. 16. Electrical response characteristics of SnO₂/TiO₂(80 : 20wt%) thick film(heat treatment temp. : 1300°C)

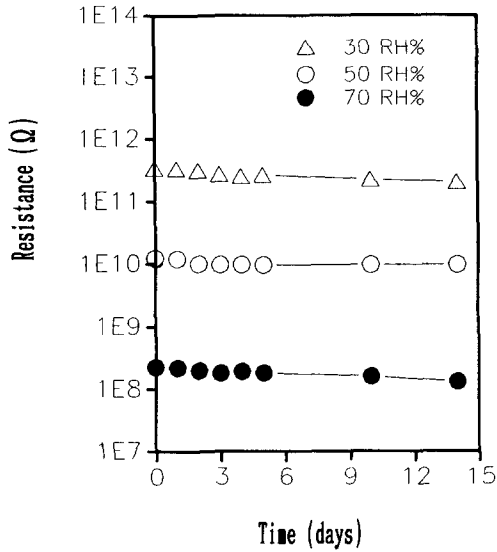


Fig. 17. Long-term stability of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film at 20°C (heat treatment temp. : 1200°C)

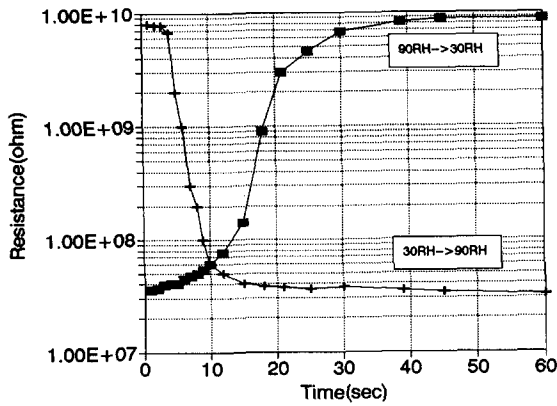


Fig. 18. Response time of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film (heat treatment temp. : 1200°C)

그림 18과 19는 각각 1200°C와 1300°C에서 열처리된 10wt%의 TiO₂가 첨가된 후막소자의 응답특성을 나타낸 것이다. 1200°C로 열처리된 소자는 수분의 흡착과 탈착시 각각 12초와 25초 정도의 빠른 응답시간을 나타내었으나 1300°C로 열처리된 후막소자에서 40초와 65초 정도의 응답특성을 나타내었다. 이 결과 SnO₂/TiO₂ 후막소자는 소자표면의 세공경의 크기가 이력특성에 영향을 주지만 1200°C 이상의 열처리온도에서 큰 영향을 주지 못

하는 것으로 생각된다. 이때 습도변화에 따른 시간응답은 20°C에서 상대습도 30%와 90%인 습도분위기인 chamber에서 측정되었으며, Keithley electrometer로 소자의 저항값을 2초 간격으로 기억시켜 측정하였다.

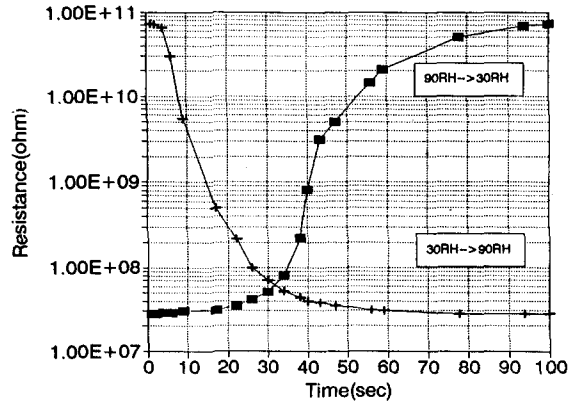


Fig. 19. Response time of SnO₂/TiO₂(90 : 10wt%) thick film (heat treatment temp. : 1300°C).

4. 결 론

실크 스크린을 이용한 스크린 인쇄법으로 n형 반도체인 SnO₂와 TiO₂를 사용하여 5~50wt%의 TiO₂가 첨가된 SnO₂/TiO₂ 후막형 습도센서를 제조하였다. 후막형 SnO₂/TiO₂ 소자는 (SnO₂)·6T 결정상과 TiO₂의 결정상이 겹쳐져 나타났으며, 1200°C 이상의 열처리 온도에서 입경이 급격히 증가하여 1300°C에서 약 2.0μm의 큰 입경을 나타내었다. 파수 3500cm⁻¹과 1640cm⁻¹에서 나타나는 물분자 흡착에 의한 FTIR 흡수 스펙트럼으로 부터 산화물표면에서의 물분자 흡착에 따른 전기전도도 변화를 일으키는 감습기구를 확인할 수 있었다. 또한 SnO₂/TiO₂ 후막소자의 상대습도에 따른 저항변화는 열처리 온도에 따른 소결체의 세공경에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 조성비가 90 : 10wt%이고 1200°C와 1300°C에서 소결된 SnO₂/TiO₂ 후막소자에서 장기안정도를 가지는 우수한 선형성의 큰 저항변화를 나타내었으며, 동시에 적은 이력특성과 빠른 시간응답특성(≤20초)을 나타내었다. 그리고 1200°C 이상에서 열처리된 후막소자는 표면의 급격한 세공경 증가로 인해 1100°C 이하의 열처리된 소자보다 훨씬

큰 저항값을 나타내었으며 동시에 상대습도변화에 대해 큰 저항변화를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. F.W. Dunmore, An improved electric hygrometer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 23 (1939)701-714.
2. K. Otsuka, S. Kinoki and T. Usui, Organic polymer humidity sensor, Denshi-Zairyo, 19(1980)68-73.
3. M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, A thin film resistance humidity sensor, Sensors and Actuators, 4 (1983) 307-315.
4. T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, Ceramic humidity sensors, Sensors and Actuators, 4(1983)85-96.
5. M.L. Jadhav, S.A. Gangal and R.N. Karekar, Study of the effect of humidity on Al₂O₃-x thin film resistors, Sensors and Actuators, 8(1985) 149-159.
6. S. Mukode and H. Futata, A semiconductive humidity sensor, Sensors and Actuators, 16(1989)1-11.
7. Z. M Jayebesk and J. P Martor, Physical properties of SnO₂ materials J. Electrochem. Soc., 123(1976) 199c-205c.
8. N. Yamazoe and Y. Shimizu, Humidity sensors : principles and applications, Sensors and Actuators, 10(1986) 379-398.
9. H. Grange, C. Bieth, H. Boucher and G. Delapierre, A capacitive humidity sensor with very fast response time and very low hysteresis, Sensors and Actuators, 12 (1987)291-296.
10. K. Katayama and T. Akiba, Rutile humidity sensor, Proc. 1st. Meet. Chemical Sensors, Japan, Kodansha, Tokyo(1983)433-438.
11. Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama, Ceramic humidity sensors. I. Microstructure and humidity sensitive characteristics of spinel type oxide, DenkiKagaku, 50(1982) 831-834.
12. S.J. Gregg and K.S.W Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, New York(1967) Ch. 1.
13. T. Nitta, Z. Teraoka and S. Hayakawa, Humidity-sensitive electrical conduction of porous ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980)295-300.
14. Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama, Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors, Sensors and Actuators, 7(1985)11-22.
15. A. Pande, Handbook of Moisture Determination and Control Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York, pp 345-403,(1975).
16. A. Wexler "Vapor Pressure Formulation for Water in the range 0 to 100°C, A revision, J. of Res. National Bureau of Standards, 80A, No. 3, 505, 1976.
17. F. Uchikawa and K. Miyao, K. Shimamoto and K. Nakanishi, Surface OH concentration and electrical resistance of humidity-sensitive silicon composite films, Cerm. Bull., 63(1984) 1043-1046.