미세구조 TiO_2계 습도센서의 특성

Characteristics of Fine Structure TiO_2-based Humidity Sensors

°임 재 영*, 윤 여 경*, 이 성 필*, 고 성 택**
* 경남대학교 전자공학과 ** 제주대학교 전자과

°J. Y. Rim*, Y. K. Yun*, S. P. Lee*, S. T. Ko**
* Dept. of Electronics, Kyungnam University ** Dept. of Electronics, Jaeju University

Abstract

TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 humidity sensors have been fabricated in the ceramic type and their physical and hygroscopic characteristics have been investigated. The additives and sintering conditions affect the humidity sensitivity. XRD patterns, SEM photographs were used for the analysis of crystal structures and surface morphology. TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 humidity sensors had good linearity in the range from 20%RH to 90%RH and the sensitivity of sensor sintered at 1,000℃ for 1hr was 73% at operating temperature 60℃.

I. 서 론

최근 자동화 시스템의 급속한 발달로 다양한 종류의 물리적 및 화학적 센서의 요구가 팽배해지고 있다. 이러한 현실속에서 습도는 우리의 환경에서 매우 일반적인 구성요소이며, 습도의 측정이나 조절은 인간생활의 안락함 뿐만아니라 산업과 기술의 광범위한 분야에서 그 중요성이 인식되고 있으며, 안정된 습도센서 개발의 필요성을 강조하고 있고 이러한 안정된 습도센서가 갖춰야할 조건들은 (1)광범위한 습도범위에서의 좋은 감도; (2)빠른 응답특성; (3)좋은 재생산성; (4)회로와의 적합성; (5)오염에 대한 저항성과 긴 수명; (6)온도 비의존성과 낮은 가격등이다[1]. 습도센서는 섬유, 전자재료, 정밀계측기, 식료품 등의 산업체 뿐만 아니라 공기조절기나 감전사고 예방 등 일반가정이나 병원에서도 많이 사용되고 있다. 따라서 습도조절 장치의 핵심인 습도감지 물질에 관한 연구가 정력적으로 행해지고 있고 그 구조나 전극에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다[1-5].

낮은 가격이며 비교적 안정된 저항-습도 특성을 갖는 습도센서는 1978년 Nitta등에 의해 개발되었다. 이 센서는 스피넬 고용체의 웨이퍼를 이용한 것이었으며, 이어 TiO_2-Nb_2O_5, $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$ 및 Al_2O_3 등을 이용한 세라믹형 습도센서가 개발 되었다[2-4]. 지금까지의 습도센서의 형태는 세라믹형[1], 후막형[5], 박막형[6] 및 CMOS 공정을 사용한 캐패시터형[7] 등이 있다. 이중 세라믹형이나 후막형은 제조공정은 비교적 간단하나 재생산성이나 오염에 대한 저항성등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 CMOS 캐패시터형은 공정상의 복잡성이 문제가 되고 있다.

이러한 상황하에서도 아직까지 여러가지 세라믹 물질이 유망한 습도센서로서의 기대를 가지는 것은 비교적 고온에서 열처리된 세라믹은 다른 물질에 비해 물리적, 화학적 및 열적으로 안정되기 때문이다. 그러므로 많은 종류의 금속산화물이 세라믹형 습도감지 물질로 넓게 연구되고 있다.

본 연구에서는 산화물 반도체 습도 감지소자 물질인 TiO_2 습도감지 센서와 TiO_2에 V_2O_5-Nb_2O_5를 첨가한 TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 세라믹 습도센서를 제작하고 첨가량의 변화, 열처리 온도 및 그 시간에 따른 습도감지 특성 및 동작온도에 따른 특성등을 조사하였다.

II. 실 험

여러가지 습도 감지물질 중에 습도 감지능력이 뛰어난 TiO_2를 주 물질로 하였다. 그 이유는 열처리온도에 따라 아나타제(anatase)구조에서 안정된 루틸(rutile)구조로

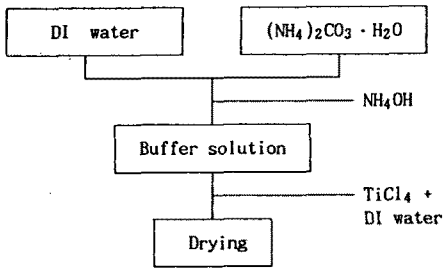

Fig. 1. Process of TiO_2 material.

변화하는 TiO_2는 좋은 O-H기 흡착성과 porosity조절이 비교적 용이하기 때문이다. 첨가 물질로는 Nb_2O_5와 V_2O_5를 사용하였는데 이는 습도 감지특성의 선형성 개선과 소자의 저항을 줄이기 위함이다.

그림 1은 TiO_2 원료 분말의 합성공정을 나타낸 것이다. 0.1몰 $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ 수용액에 NH_4OH를 첨가하여 일정한 pH(8.5 ~ 10.5)를 유지시킨 후 이를 완충용액으로 사용하였다. 0.1몰 $TiCl_4$ 수용액을 완충용액에 떨어뜨리면서 자기교반기 (magnetic stirrer)로 혼합한 후 오븐에서 110℃로 약 8시간 건조시켜 TiO_2 수화물을 얻었다. 이때 원료분말의 pH는 약 8.5 였다. 표 1은 각 실험에서 사용된 첨가물질의 양과 열처리 조건을 나타내었고, 그림 2는 실험순서를 나타낸 것이다.

Table 1. Contents of the additive material and sintering conditions.

종류 / 조건	소결 온도	소결 시간	첨 가 량
TiO_2-V_2O_5	900~1,300℃	30min.~ 3hr.	0, 0.5, 1, 3, 5 mol%
TiO_2-Nb_2O_5	900~1,300℃	30min.~ 3hr.	0, 0.5, 1, 3, 5 mol%
TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5	900~1,300℃	30min.~ 3hr.	V_2O_5 : 1 mol%, Nb_2O_5 : 3 mol%

표 1과 같이 첨가물질을 넣어 혼합한 후 ball mill로 48시간 동안 혼합하였다. 혼합된 시료를 900℃에서 5시간 동안 하소한 후 바인더를 첨가하였다. 바인더는 Dupont Binder 5200을 아세톤에 녹여 사용하였는데, 바인더를 첨가한 시료를 50℃의 자기교반기에서 교반을 한 후 80℃에서 건조하였다. 이를 다시 mortar로 분쇄하여 80 mesh의 망으로 sieve작업을 한 다음, 2000psi의 압력으로 tablet을 제작한 후 600℃에서 2시간 열처리하였다. 열처리가 끝난 시료를 다시 각 온도당 30분, 1시간, 2시간, 3시간으로 소결하였다. 여기에 전극을 형성하기 위하여 RuO_2 paste를 300 mesh screen printer로 양면에 도포한 후, 850℃에서 25분간 어닐링하였다.

그림 3은 소자의 측정장치에 대한 개략도이다. 본 실험에서는 측정을 위하여 항온항습조를 제작하였다. 기존 시판되고 있는 항온 항습조는 20% RH에서 90% RH 까지의 습도 변환시간이 25분 이상으로 응답시간 특성의 측정에는 어려움이 많다. 빠르고 정밀한 항온 항습을 위해서 항온부는 비례제어, 습도부는 on/off 제어방식을 사용하였고, 습도 변환시간을 줄이기 위해 chamber 내의 공기를 다시 feedback시키는 강제 순환방식을 사용하였다. 온도 변화를 위해서는 히터와 에어콘을 사용하였다. 밀폐된

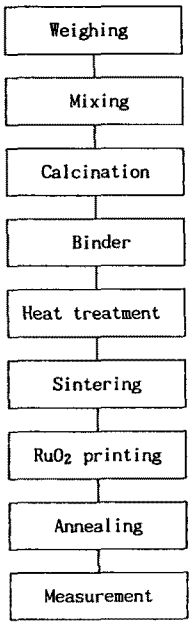

Fig. 2. Sample fabrication process for humidity sensors

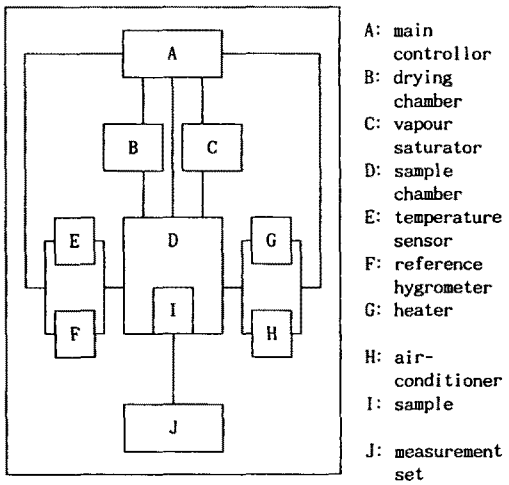

Fig. 3. Block diagram for measuring.

상자내에 48개의 시료를 동시에 측정할 수 있도록 probe를 설치하고, 소자의 전도도 변화를 알 수 있도록 부하저항(20M, 10M)을 사용하여 부하저항 양단에 나타나는 전압의 변화와 시료의 캐패시턴스 변화를 DVM과 LCR 미터 그리고 A/D 변환기를 통해서 컴퓨터로 분석하였다. 이를 위해 48개의 소자를 순서에 따라 제어하기 위하여 릴레이를 사용하였다.

Ⅲ. 결 과 및 고 찰

금속 산화물위에서의 습도 감지기구는 낮은 수증기압 하에서는 작은수의 물분자들이 화학적으로 흡착하여 표면

수산기를 형성하고, 이때 naked proton(H^+)이 형성되어서 금속 산화물상에서 hopping conduction을 일으키게 된다. 점차 많은 물분자가 흡착되면서 표면에 있는 수산기에 물분자가 수소 결합으로 결합하게 되는데 이때 M-OH 결합에서 proton이 전달되어 안정한 H_3O^+ 가 주 전하 전달자가 된다. 이 결과 유전상수의 변화, 혹은 전기 전도도의 증가를 야기시키게 된다.

그림 4는 Aldrich사 제품의 TiO_2와 제조된 TiO_2의 입자크기를 비교한 것이다. 입자크기 분석은 Shimadzu사의 Centrifugal particle size analyzer (SA-CP3)를 사용하였다. Aldrich사의 TiO_2의 평균 입자크기는 직경이 약 0.26μm 정도이고, 제조된 TiO_2도 약 0.26μm정도로 두 시료 모두 그 크기면에서는 균일함을 보였으나, 비 표면적이 Aldrich사 제품의 TiO_2는 6.544(m^2/g), 제조된 TiO_2는 8.165(m^2/g)로 TiO_2입자의 비 표면적이 더 큼을 알 수 있어서 흡습성이 더 좋을것으로 사료되어진다.

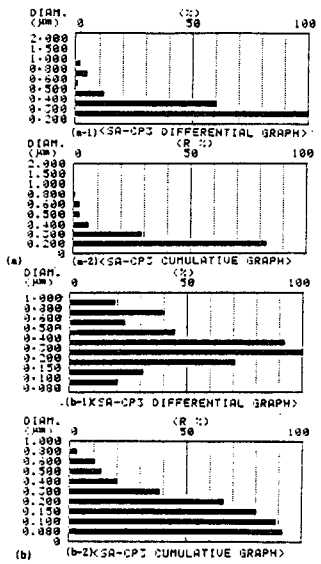

Fig. 4. Particle size analysis of the sample.
(a) TiO_2 of Aldrich Co. and
(b) Prepared TiO_2.

그림 5는 Aldrich사 제품의 TiO_2와 합성한 TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 시료의 900℃, 1,000℃, 1,100℃ 및 1,300℃에서 1시간동안 각각 열처리한 소자의 X-선 회절분석(XRD)이다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO_2는 아나타제구조를 나타내고 TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5의 시료는 전형적인 루틸구조를 나타내었다. K. Katayama등[2]의 보고에 의하면 TiO_2는 열처리온도가 1,000℃이하에서는 아나타제구조를 가지지만 1,000℃이상이 되면 루틸구조로 바뀐다고 보고하고 있다. 그러나 본 실험에서는 900℃에서도 루틸구조를 나타내고 있다.

그림 6은 TiO_2에 V_2O_5-Nb_2O_5의 함유량이 3mol%-1mol%, 열처리 시간을 1시간, 열처리 온도를 각각 900℃, 1,000℃ 및 1,100℃로 변화시키면서 측정한 TiO_2 V_2O_5-Nb_2O_5 소자의 임피던스-온도특성이다. 열처리 온도가 증가 할수록 임피던스의 변화가 작아지는 것을 알 수있고, 온도가 상승함에 따라 부 임피던스- 온도 특성을 나타내는데

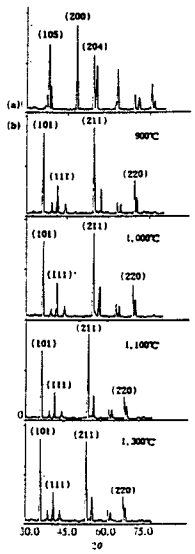

Fig. 5. XRD patterns of TiO_2 and TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 ceramics sintered at various temperatures (a) TiO_2, and (b) TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5.

이는 온도의 증가가 소자의 열에너지를 증가시키고 이로 인해 표면에 흡착되어 있던 O-H기의 탈착이 용이해져 발생된 과잉 H^+가 전도에 기여하는 것으로 사료된다. TiO_2의 결함구조와 전자수송에 관한 모델은 R. N. Blumenthal 등[8]에 의해 발표된 바 있다. 이 모델에 따르면 TiO_2 내에서 원자 및 전자결합의 형성과정은 다음과 같다.

$$Ti^x_{Ti} + 2\,O^x_o \longleftrightarrow Ti^{3+}_i + 3e^- + O_2(g)$$

$$Ti^x_{Ti} + 2\,O^x_o \longleftrightarrow Ti^{4+}_i + 4e^- + O_2(g)$$

$$Ti^{3+}_i \longleftrightarrow Ti^{4+}_i + e^-$$

여기서 Ti_{Ti}는 격자간 원자로 존재하는 Ti이다.

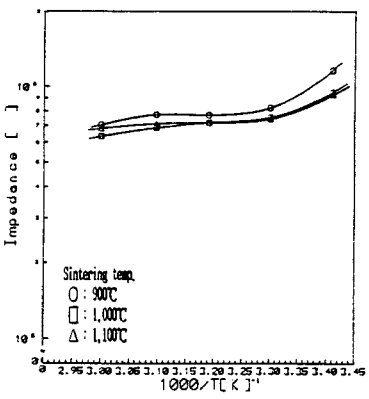

Fig. 6. Temperature dependence on the impedance of TiO-V_2O_5-Nb_2O_5 ceramics at various sintering temperatures.

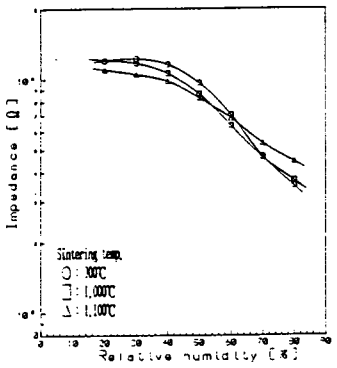

Fig. 7. Humidity characteristics of TiO-V_2O_5-Nb_2O_5 ceramics for various sintering temperatures.

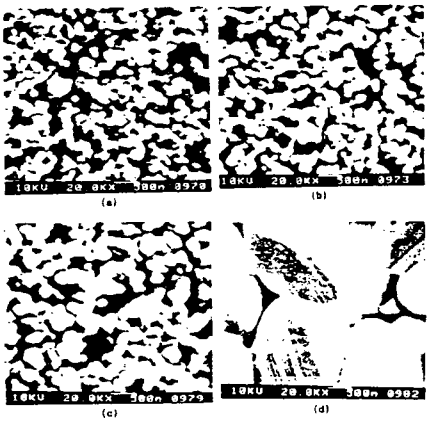

Fig. 8. SEM photographs of TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 ceramics sintered at various temperatures
(a) 900℃ 1 hr., (b) 1,000℃ 1 hr.,
(c) 1,100℃ 1 hr. and (d) 1,300℃ 1 hr.

그림 7은 TiO_2에 V_2O_5-Nb_2O_5의 함유량이 3mol%-1mol%, 열처리 시간을 1시간, 열처리 온도를 각각 900℃, 1,000℃ 및 1,100℃로 변화시키면서 측정한 TiO-V_2O_5-Nb_2O_5소자의 습도감지 특성이다. 열처리 온도를 900℃로 한 소자의 기울기가 1,000℃에 비해 습도가 낮은 영역에서 완만하게 나타났다. 열처리 온도에 따른 표면상태를 알아 보기 위해 SEM사진을 촬영하였다. 그림 8은 900℃, 1,000℃, 1,100℃ 및 1,300℃에서 각각 1시간동안 열처리한 소자의 SEM 사진이다. 900℃에서 열처리한 소자는 기공들이 입자를 둘러싸고 있어 아주 다공성이며 각 입자의 경계가 선명한 것으로 보아 소결은 안된것으로 보인다. 반면에 1,000℃이상 열처리한 소자들은 결정립이 점차 성장되는 것을 알 수 있고, 1,300℃에서 열처리한 소자는 결정립의 성장이 무척 증가하여 다결정 상태로 나타남을 관찰할 수 있다. K. Katayama등[2]은 TiO_2에 Nb_2O_5를 첨가한 소자의 SEM사진을 발표한 바 있다. 이들의 보고에 따르면 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하며 1,000℃에서 열처리한 소자의 결정립의 크기는 약 0.3㎛이었다. 또한, N. Ichinose등[9]은 습도센서에 가장 적합한 결정립의 크기는 1㎛로 보고하고 있다. 본 실험에서는 1,000℃에서 열처리한 소자의 기공크기는 약 0.4㎛, 그리고 결정립의 크기는 약 0.45㎛로 나타났으며 1,300℃에서 열처리한 소자의 결정립의 크기는 약 2㎛ 이상으로 나타났다.

그림 9는 V_2O_5-Nb_2O_5의 함량이 3 mol%-1mol%, 열처리 조건이 1,000℃, 1시간일때 동작온도를 각각 20℃, 30℃, 40℃, 50℃ 및 60℃로 변화시키면서 측정한 TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 소자의 감도특성이다. 20℃에서 50℃ 까지는 습도가 낮은영역(20~30%RH)에서 감도가 좋지 않았다. 이때의 감도 S는 아래같이 정의하였다.

$$S\ (\%) = \frac{Z_{20} - Z_x}{Z_{20}} \times 100$$

여기서 Z_{20}은 상대습도 20%에서의 임피던스값이고, Z_x는 습도 변화시 측정된 임피던스값이다. 20℃에서 50℃까지의 감도는 약 68%에서 71%로 비교적 비슷한 특성이 나타났지만, 60℃에서의 감도가 약 73%정도로 가장 좋았다.

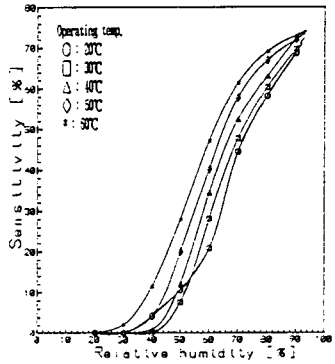

Fig. 9. Humidity sensitivities TiO-V_2O_5-Nb_2O_5 ceramics for various operating temperatures.

Ⅳ. 결 론

주물질인 TiO_2에 V_2O_5 및 Nb_2O_5를 각각 첨가하여 TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 습도 감지소자를 제작하였다. TiO_2-V_2O_5-Nb_2O_5 습도 센서는 XRD 패턴의 결과, 열처리 온도가 900℃이상에서 전형적인 루틸구조를 나타내었다. 또한 SEM 사진으로 분석한 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였고, 1,000℃ 에서 1시간 동안 열처리한 소자의 결정립의 크기는 약 0.45㎛, 기공의 크기는 약 0.4㎛, 그리고 1,300℃ 에서 1시간 동안 열처리한 소자의 결정립의 크기는 2㎛ 이상으로 나타났다. 열처리 온도에 따른 임피던스-온도 특성에서는 열처리 온도가 증가 할 수록 임피던스의 변화가 작아지는 것을 알 수있고 온도가 상승함에 따라 부 임피던스-온도 특성을 나타내었다. 가장 좋은 열처리 조건은 1,000℃, 1시간 이었으며, 동작온도 60℃에서 약 73%의 감도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, N. Yamazeo and H. Arai, Sensors and

Actuators, Vol.4, pp. 85-96 (1983).
2. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Akiba, Sensors and Actuators A, 24, pp. 55-60 (1990).
3. Y. Yokomizo, et al., Sensors and Actuators, Vol.4, pp. 599-606 (1983).
4. Z. Chen, M. Jin and C. Zhen, Sensors and Actuators B, Vol.2 pp. 167-171 (1990).
5. W. Semtaná and W. Wiedermann, Proc. 4th European Hybrid Microelectrics Conf., Copenhagen, Denmark, May, pp. 203-210 (1983).
6. M. Hijikigawa, S. Miydshi, T. Sugihara and A. Jinda, Sensors and actuators, 4, pp. 307-315 (1983).
7. M. Parameswaran, H.P. Baltes, M.J. Brett, D.E. Fraser and A.M. Robinson Sensors and Actuators, 15, pp. 325-335 (1988).
8. R. N. Blumenthal, et al., J. Electrochem. Soc., 114, 172 (1967).
9. N.Ichinose, et al., Sensors and Materials, 2, pp. 73-81 (1988).