

## 졸겔법에 의한 박막형 습도센서 소재개발에 관한 연구(II)

유 도현<sup>\*)</sup>, 감 대하<sup>\*\*</sup>, 나 동근<sup>\*\*\*</sup>, 황 명환<sup>\*\*\*\*</sup>, 육 재호<sup>\*</sup>, 이 덕출<sup>\*</sup>  
\* 인하대 전기공학과    \*\* 부산공업대 전기공학과  
\*\*\* 목포전문대 전기과    \*\*\*\* 인천대 산업안전공학과  
+ 유한전문대 전기과

A Study on the Development of Thin Film Type Humidity Sensor Materials by Sol-Gel Method(II)

D.H.You<sup>\*)</sup>, D.H.Kang<sup>\*\*</sup>, D.K.Na<sup>\*\*\*</sup>, M.W. Hwang<sup>\*\*\*\*</sup>, J.H.Yuk<sup>\*</sup>, D.C.Lee<sup>\*</sup>  
\* Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.  
\*\* Dept. of Electrical Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech.  
\*\*\* Dept. of Electrical Eng., Mokpo Jr. Col.  
\*\*\*\* Dept. of Industrial Safety Eng., Inha Univ.  
+ Dept. of Electrical Eng., Yuhan Jr. Col.

### Abstract

In this paper,  $TiO_2-V_2O_5$  thin films are fabricated by Sol-Gel method and their humidity-sensing characteristics have been investigated. The microstructure of specimen is porous. The humidity-sensing characteristics of thin films are good according to increasing heat treatment temperature and decreasing measurement frequency.

### 1. 서 론

초미세구조인 원자나 분자단위로 원하는 구조와 물성을 가진 정밀요업체를 제조할 수 있는 졸겔법은[1] 초기 제조공정상에 있어서 표면이나 계면상태를 조절함으로써 재료내에서 발생할 수 있는 불균질을 제거하여 우수한 물성의 세라믹스를 얻을 수 있다.

졸겔법을 이용하여 박막을 제작하는 방법에는 dipping법, spinning법 및 spray법등이 있는데 이 가운데 dipping법은 금속 알콕사이드 혹은 그 밖의 화합물 용액을 이용하여 박막을 제작하는 방법으로서 넓은 기판전체에 걸쳐 균일한 코팅막을 용이하게 얻을 수 있는 이점이 있다. 이러한 이점을 지닌 졸겔법에 의해 박막을 제작하여 센서분야에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 센서의 종류중에서 대상물이 가지고 있는 정보를 감지하는 능력이 뛰어난 세라믹스 센서는 구성물질의 종류가 많고 고온에서도 안정하게 사용할 수 있기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 들어 세라믹스를 이용한 센서중 습도센서는 공장공정, 장비관리 또는 제품의 관리등에 있어서 습도감지와 조절의 중요성이 더해 가고 있는 가운데[2],[3] 국내,외에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.

특히 습도감지회로분야에 있어서 감지된 습도에 비해

하여 얻을 수 있는 전기적 신호를 A/D변환 및 증폭이 가능한 전자적 회로가 개발됨으로써 더욱 정확하고 간편하게 습도를 측정이 가능하다.

본 연구에서는 졸겔법에 의해 금속 알콕사이드인  $Ti(OC_2H_5)_4$ 에  $VO(OC_2H_5)_3$ 를 첨가하여 세라믹스 박막을 제작하였으며 시편 표면상에서 수분의 흡착에 의한 전기전도도의 변화를 이용하여 감습특성이 우수한 습도센서소재를 개발하는데 역점을 둔다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 시편제작

본 실험에서 사용한 시약은  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $VO(OC_2H_5)_3$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ 를 사용하였으며 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(Japan), Rare Metallic Co.(Japan), Junsei Chemical Co.(Japan), Tedia Co.(U.S.A), Matsunoen Chemicals(Japan) 이다.

박막의 제작방법은 다음과 같다.  $1/2 \times 17.00$ [mole]  $C_2H_5OH$ 와 8.26[mole%]  $HCl$ 수용액을 혼합하여 분액여두속에 넣어 둔다. 그리고 또 다른  $1/2 \times 17.00$ [mole]  $C_2H_5OH$ 을 평량한다.  $N_2$  가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서  $Ti(OC_2H_5)_4$ 용액을 평량하고 이것을 미리 제조된  $C_2H_5OH$ 용액과 혼합한 후 이렇게 하여 제작된 혼합용액에 분액여두에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여  $TiO_2$  Sol을 제작한다.

한편 glove box내에서 각각 0.01[mole]씩  $VO(OC_2H_5)_3$ 와  $C_2H_5OH$ 를 혼합하여  $V_2O_5$  Sol을 제작한다. 이렇게 제작된  $V_2O_5$  Sol을  $TiO_2$  Sol에 혼합함으로써  $TiO_2-V_2O_5$  Sol을 제작한다.

제작한 Sol을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써  $TiO_2-V_2O_5$  박막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후에는 건조, 열처리과정을 행하였다. 이상 시편의 제작과정을 그림 1에 나타낸다.

## 2.2 측정방법

### 2.2.1 미세구조 분석

미세구조분석을 위한 시편은 dipping-withdrawing법에 의해 박막을 제작한 후 HF으로 etching 하여 미세구조를 분석하였다. 미세구조분석에 이용된 장치는 Scanning Electron Microscope(Hitachi, X-650)를 이용하였다.

### 2.2.2 결정구조 분석

결정구조 분석에 사용된 powder는  $V_2O_5$ 가 1[mole%] 첨가된 Sol을 Gel화 시킨 후 Gel을 분말화하고 24시간동안 건조시켜 제작된 것으로서 각각의 열처리온도에서 측정하였다. 결정구조는 XRD(PW 1730, Philips)를 이용하여 분석하였으며 XRD의 측정주사범위는  $20^\circ \sim 90^\circ$ 로 하였다.

### 2.2.3 습도감지특성

측정시편은 기관위에 dipping-withdrawing에 의해 박막을 제작한 후 측정온도를  $25[^\circ C]$ , 상대습도를 30-90[%]로 변화시켜 가면서 시편의 정전용량을 측정하였다. 습도감지특성을 측정하기 위하여 항온항습조(Heraeus Vötsch HC 7005)와 LF Impedance Analyzer(Hewlett Packard 4192A)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세구조 분석

시편의 미세구조를 그림 2에 나타낸다. 시편의 감습특성은 그래인과 기공에 있어서의 크기 및 비율의 영향을 받는 가운데, 그림으로 부터 입내 폐기공은 확인할 수 없으나 입간 기공은 확인되었는데 이와 같은 기공은 감습특성에 큰 영향을 준다.

다공질 세라믹스에서는 기공을 통해 수분이 세라믹스 내로 확산되어 결정표면에 흡착되며 특히 평탄한 면보다 벡크부분에 흡착되기 쉬운 특징이 있다.

### 3.2 결정구조 분석

$Nb_2O_5$  첨가량을 1[mole%]로 일정하게 하고 각각의 온도에서 열처리한 Gel powder의 X-선 회절형태를 그림 3에 나타낸다.

열처리온도가  $50^\circ C$ 일때는 amorphous상을 나타내었다가  $400^\circ C$ 부터 anatase상이 확인하면서 결정화하기 시작하여  $500^\circ C$ 까지 anatase상을 유지하였으며  $600^\circ C$ 부터 rutile상이 보이기 시작하여  $700^\circ C$ 에는 전부 rutile상으로 상전이함을 알 수 있다.

### 3.3 습도감지특성 분석

#### 3.3.1 열처리온도에 따른 습도감지특성 분석

$V_2O_5$  첨가량이 1[mole%]인 시편을 제작한 후 열처리온도변화에 따른 상대습도-정전용량특성을 그림 4에 나타낸다.

정전용량은 상대습도가 증가함에 따라 증가한다. 이는 물의 비유전율이 80으로서 공기의 비유전율인 1보다 훨씬 크기 때문인 것으로 사료된다. 또한 저습도영역에서는 물분자가 단층 물리흡착을 이루고 산화물 입자표면에 고정되어 표면상을 회전할 수 없기 때문에 유전율이 증가하지 않지만 고습도영역에서는 물분자가 2층이상의 물리흡착을 이루어 자유롭게 회전할 수 있기 때문에 유전율이 상승하게 되어 결과적으로 정전용량이 증가하게 된다.[4]

열처리온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하는데 이는 열처리온도가 증가하면 그래인사이의 접촉저항이 감소함으로 인해 도전성이 증가하여 활성화에너지는 감소한다. 그리고 활성화에너지가 낮아진다는 것은 유전율의 상승을 의미하고 결론적으로 정전용량의 증가를 가져오기 때문이다.

#### 3.3.2 측정주파수에 따른 습도감지특성 분석

저주파 영역에서는 상대습도에 대한 정전용량의 변화는 크게 나타나지만 고주파 영역에서는 정전용량의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 분극을 완화시키려면 어느 정도 시간이 소요되는데 주파수가 높아질수록 분극이 전계변화를 따라가지 못하기 때문인 것이다.[5]

## 4. 결론

졸겔법에 의하여 금속산화물체인  $TiO_2-V_2O_5$  박막을 제작하고 이들 시편의 습도감지특성을 측정한 결론은 다음으로 요약할 수 있다.

1. 주사전자현미경 사진으로 부터 입내 폐기공은 확인할 수 없으나 입간 기공은 확인되었다. 이와 같은 기공은 감습특성에 큰 영향을 준다.
2. 열처리온도의 증가에 따라 정전용량은 증가한다. 이는 열처리온도가 증가하면 그래인사이의 접촉저항이 감소함으로 인해 도전성이 증가하여 활성화에너지는 감소하며 그로인해 유전율이 증가하기 때문이다.
3. 주파수변화에 따른 정전용량-상대습도특성에 있어서 저주파에서는 상대습도변화에 따라 정전용량의 변화가 크지만 고주파에서는 변화가 감소된다.

## 참고 문헌

1. L.L.Hench : "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Wiley, New York (1984) 3-5
2. T.Suzuki and N.Matsui : "Properties of Humidity Sensitive Oxides with Alkali Additive", Proc. of the Int. Meeting on Chemical Sensor (1983) 381-386
3. Tsuneharu Nitta : "Ceramic Humidity Sensor", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 (1981) 669-674

4. Hideki Yagi and Michitoshi Nakata : "Humidity Sensor Using  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $SnO_2$  Prepared by Sol-Gel Method", Journal of the Ceramic Society of Japan, 100, 2 (1992) 152-156

5. 鳳誠三郎外 : "誘電體現象論", 120-121

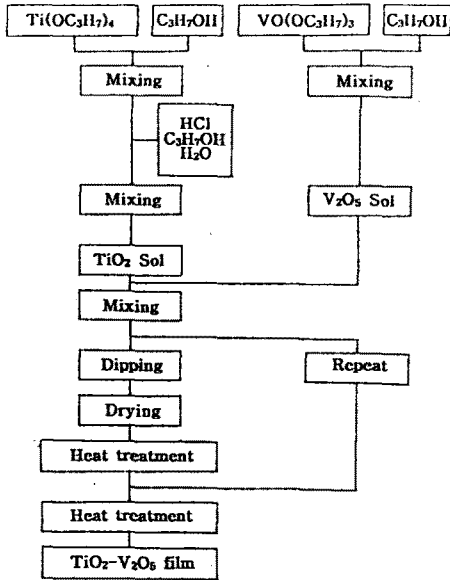


그림 1  $TiO_2-V_2O_5$  막막의 제작공정도  
Fig. 1 Process flow chart of  $TiO_2-V_2O_5$  thin films



그림 2 시편의 미세구조  
Fig. 2 Microstructures of the specimens

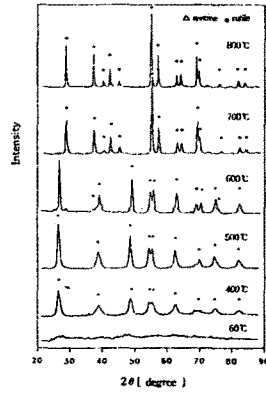


그림 3 열처리온도에 따른 Gel powder의 X-선 회절형태  
Fig. 3 X-RD patterns of Gel powder as a function of heat treatment temperature

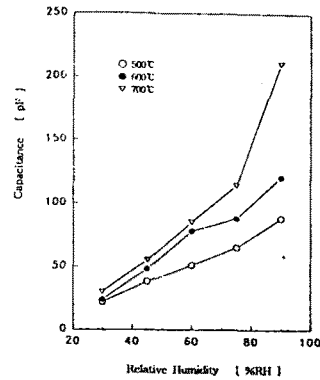


그림 4 열처리온도에 따른 상대습도 대 정전용량특성  
Fig. 4 Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of heat treatment temperature

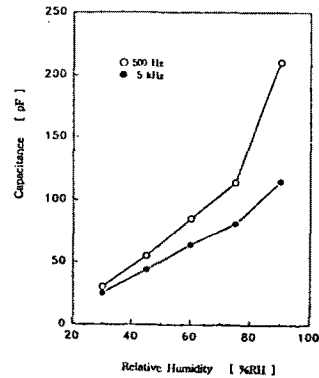


그림 5 측정주파수에 따른 상대습도 대 정전용량특성  
Fig. 5 Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of measurement frequency