

TiO₂ - Co₃O₄ 습도센서의 제조 및 감습 특성

이정호, 정재업, 이성필
경남대학교 전기전자공학부

Fabrication and Humidity Sensing Characteristics of TiO₂ - Co₃O₄ Humidity Sensors

Jung-Ho Lee, Jae-Up Jung, Sung Pil Lee

Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungnam University

Abstract

TiO₂ - Co₃O₄ humidity sensors were fabricated by conventional ceramic process and their humid sensing characteristics were investigated. The sample which was added 10wt% Co₃O₄ and heat-treated 1,200°C showed the highest sensitivity to humidity changes and improved a linearity. As Co₃O₄ content was increasing, the sensor consists a uniform pore distribution and grain in the surface. This was analyzed by SEM photographs.

Key Words : Humidity sensors, TiO₂ - Co₃O₄, Ceramics, Linearity improvement

1. 서 론

습도센서는 가전제품, 식품포, 섬유, 전자재료, 정밀계측기와 같이 대부분 공업 및 과학분야 그리고 일반가정이나 병원 등 다양한 분야에서 그 수요가 더해가고 있다. 습도측정의 원리는 물분자나 수증기가 가지는 고유한 물리적 성질을 이용하는 것과 흡습성 물질에 물분자가 흡착되어 그 물질의 물리적 성질의 변화를 측정하는 것이 있다. 전자에 속하는 것은 노점습도계, 건습구습도계, 확산식습도계, 및 적외선습도계 등이고 후자에 속하는 것은 모발습도계, 박막 또는 후막 습도계 및 색습도계 등이다.

지금까지 연구되었던 다공성 세라믹형 습도센서로는 MgCr₂O₄-TiO₂, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-Nb₂O₅, ZnCr₂O₄-LiZnVO₄, ZnCr₂O₄-LiCr₂O₄, Sr_{1-x}La_xSnO₃, ZrO₂-MgO, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, Ta₂O₅-MnO₂, Al₂O₃ 등을 있다[1-4]. 이들 세라믹 습도센서는 제조공정이 간단하고, 감도는 높으나 저습 영역에서 선형성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 세

라믹 습도센서의 선형성을 개선하기 위해 산화물 반도체 습도감지소자 물질인 TiO₂에 Co₃O₄를 첨가한 TiO₂-Co₃O₄ 세라믹형 습도센서를 제작하고 첨가량의 변화, 열처리 온도 및 동작온도에 따른 감습특성 및 Hysteresis 등을 실험하였으며, 그 특성의 규명을 위해 SEM 및 XRD 분석 등을 행하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 실험에 사용된 재료는 ㈜대정화학의 rutile TiO₂ 와 Co₃O₄ 분말을 사용하였으며, 분말의 성분비는 TiO₂ 100wt%, TiO₂ 99wt% : Co₃O₄ 1wt%, TiO₂ 95wt% : Co₃O₄ 5wt%, TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%, TiO₂ 85wt% : Co₃O₄ 15wt%로 칭량한 후에 ceramic pot에 D.I water와 분말을 섞고 24시간동안 볼밀(ball-mill)하였다. 채로 지르코니아 볼과 분말을 걸러서 Drying Oven에 넣고 90°C에서 건조하였다. 건조한 분말에 D.I water 와 10:1의 비율로 혼합한

PVA를 첨가하여 agate mortar로 1시간동안 갈아서 다시 100 mesh의 체에 걸은 후에 $300\text{kg} \cdot \text{f}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 가압성형하였다. 열처리는 heating rate 및 cooling rate를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하고 1000°C , 1100°C , 1200°C , 1300°C 로 각각 소결하였다. 전극은 Ag paste를 사용하여 시편의 양면에 screen printing 한 후에 150°C 에서 건조하였다. 실험방법의 순서도를 그림 1에 요약하였다.

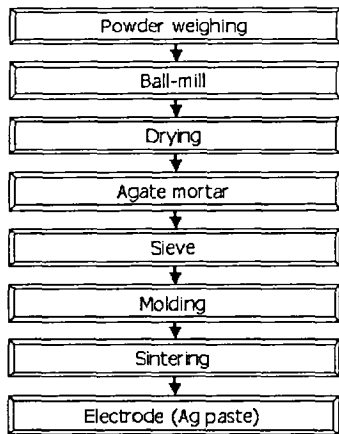


그림 1. 실험 순서도.

2.2 실험장치

습도센서의 특성인 재현성, 시간응답, 히스테리시스, 온도의존성, 안정도 등을 평가하기 위해서는 기존에 널리 사용되는 건·습구온도 조절방식에 의한 항온항습조로써는 어려움이 있으며, 보다 넓은 범위의 습도를 발생시킬 수 있고 습도를 급격히 변화시킬 수 있는 분류식 습도발생장치가 필요하였다[5]. 분류식 습도발생장치의 원리는 건조공기의 흐름을 둘로 나누어 각각 유량을 측정한 후 한 방향은 포화조에서 수증기를 포화시키고 다시 건조흐름과 혼합시켜서 시험조에 도달하게 하며 유량비로부터 상대습도를 정한다. 본 연구에서 분류식 습도발생장치를 설계하여 습도센서의 감습특성을 측정하였으며, 아래의 그림 2에 그 측정 시스템을 나타내었다.

제조된 세라믹 습도센서는 실온에서 dc에 의한 저항은 무한대로 나타났다. 따라서 감습 특성에 따른 저항변화를 측정하기 위해 HP사의 LCR Meter 4263B를 사용하여 주파수 100kHz 와 전압 1V 로 impedance를 측정하였다[6]. Chamber 내의 습도 측

정을 위해 기준센서로써 Cole-Parmer사의 NIST-Traceable Thermohygrometers를 사용하였다.

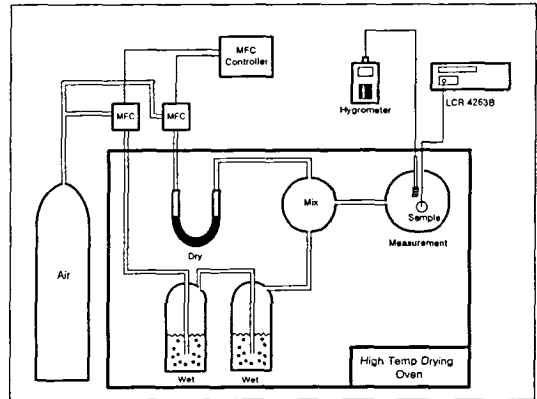


그림 2. 측정 시스템의 개략도.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절분석

제조된 습도센서의 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 XRD분석을 행하였으며, XRD분석기는 Philips사의 X'Pert APD system을 사용하여 X-ray tube $\text{CuK}\alpha$ 선, Generator tension 45kV , Generator current 35mA , Step size 0.0400 , Time per step(s) 2.00 의 조건 하에서 Scan angle(2θ) $10\sim 70^\circ$ 범위에서 행하였다. 그림 3에서 TiO_2 100wt%, 열처리 1200°C 의 시편은 전형적인 rutile 상(phase)으로 나타났으며, Co_3O_4 의 첨가량이 높아질수록 intensity가 높게 나타났다. 1200°C 에서 소결한 후에 결정상의 변화는 크게 나타나지 않았다.

3.2 SEM 분석

세라믹형 습도센서의 표면은 다공성을 띄고 있어서 흡·탈착 시에 pore 및 grain의 상태에 따라서 그 특성을 달리 하게 된다. SEM분석기는 일본 히타치사의 S-4200과 미국 케복스사의 Sigma MS2를 사용하여 분석하였다. TiO_2 만을 사용한 시편은 기공이 일정하지 않고 결정립의 성장이 거의 없는 반면 TiO_2 90wt% : Co_3O_4 10wt% 시편은 기공의 분포도 일정하고 결정립도 일부 성장되어 균질한 표면을 관찰할 수 있었다.

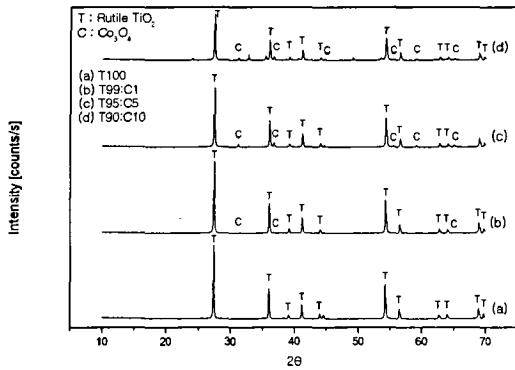


그림 3. TiO₂ - Co₃O₄의 습도센서의 X-선 패턴.

3.3 제조된 습도센서의 감습 특성 측정

제조된 분말의 각각의 성분비에 따라 가로와 세로를 3mm로 하고, 시편의 두께를 3mm로 하여 사각형의 시편을 제조하였다. 감습 특성은 chamber 내의 온도를 30℃로 하여 측정하였다. 그림 5은 TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%의 시편에 대하여 열처리 온도에 따른 감습 특성을 나타내고 있다. 열처리 온도가 1,000℃에서 1,200℃로 증가함에 따라 감도가 증가하다가 1,300℃에서 다시 감소하기 시작하였다. 그림 6은 1200℃에서 열처리한 시편의 Co₃O₄의 첨가량에 따른 감습 특성을 나타내고 있다. Co₃O₄의 함량이 증가함에 따라 감도도 뛰어나고, 선형성도 점차 개선됨을 알 수 있다. 그러나 Co₃O₄ 함량이 15wt% 첨가하였을 때는 감도가 다시 감소함을 알 수 있다. 이는 그림 4의 SEM사진에서 나타난 바와 같이 TiO₂에 Co₃O₄가 첨가됨에 따라 표면의 기공분포가 일정하고 결정립이 균질하게 형성되기 때문인 것으로 사료된다. 그림 7에서는 우수한 특성을 나타내었던 TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%, 1200℃에서 열처리한 시편의 온도특성을 조사하기 위하여 chamber 내의 온도를 30℃, 50℃, 80℃로 변화시키면서 감습 특성을 조사하였다. Chamber 내의 온도변화에 따른 특성은 습도범위에서 온도가 높아지면 저항이 떨어지는 특성을 보여주고 있으며, 이것은 온도가 높아질수록 수분의 흡착보다는 탈착이 빨리 일어나서 저항변화가 둔감해진 원인으로 분석되었다. 그림 8은 측정온도 50℃에서의 TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt% 소자의 히스테리시스 특성을 나타낸 것이다. 세라믹 습도센

서의 흡·탈착 시 전형적으로 나타나는 히스테리시스를 보이고 있다. 히스테리시스 특성은 제습하는 경우에 impedance가 최대 1kΩ정도의 오차를 나타내었다. 이것은 세라믹 습도센서의 표면에서 흡착되는 양에 비해 탈착이 쉽게 일어나지 않기 때문으로 사료된다.

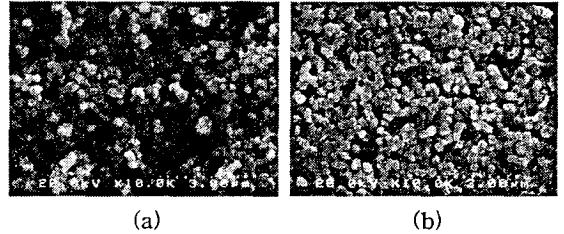


그림 4. TiO₂ 습도센서의 표면사진 (a) TiO₂ 100wt%, (b) TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%.

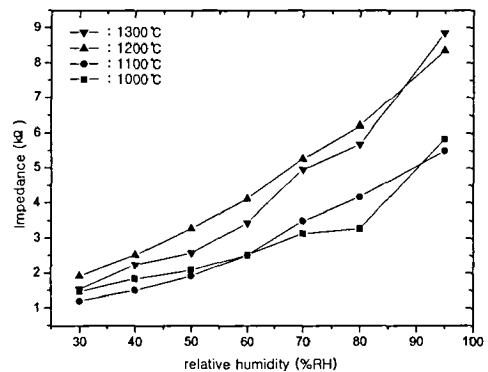


그림 5. 열처리 온도에 따른 감습 특성 (TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%).

4. 결론

TiO₂에 Co₃O₄를 첨가한 세라믹 습도센서를 제조하고 감습 특성을 조사하였다. 제조된 습도센서의 성분비에 따른 분석결과를 보면 TiO₂ 100wt%, 1200℃에서 열처리한 시편보다 Co₃O₄를 첨가하였을 경우에 그 특성이 개선되었으며, TiO₂ 90wt% : Co₃O₄ 10wt%, 1200℃에서 열처리한 시편이 가장 우수한 감습 특성을 나타내었다. 또한 측정온도가 증가할수록 감습 특성은 감소하였으며, 전형적인 히스테리시스가 관찰되었다.

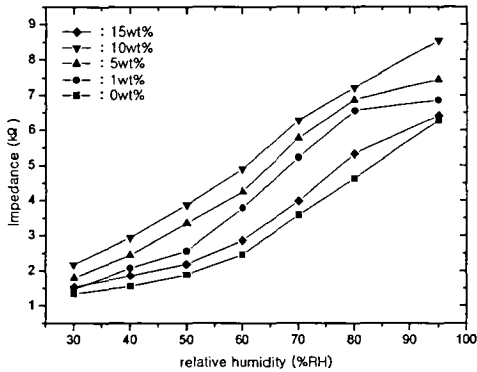


그림 6. Co_3O_4 함량에 따른 감습 특성 (Sintering temp.:1200°C)

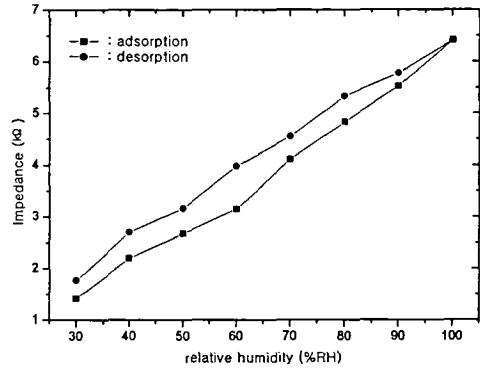


그림 8. $\text{TiO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$ 습도센서의 hysteresis 특성

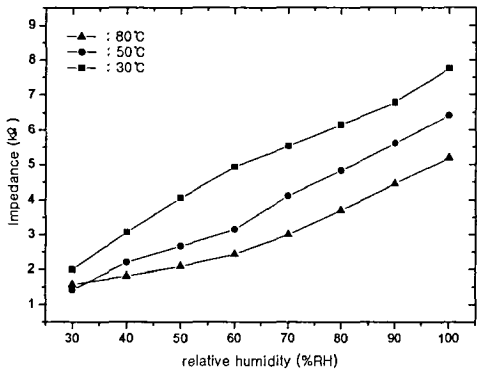


그림 7. 측정 온도에 따른 감습 특성 비교 (sintering temp.:1200°C, TiO_2 90wt% : Co_3O_4 10wt%).

참고 문헌

- [1] N. Yamazoe and Y. Shimizu, "Humidity sensors: Principles and Application", Sensors and Actuators, 10, pp. 379-398, 1986.
- [2] T. Nitta, Z. Terada, S. Hayakawa, "Humidity-sensitive electrical conduction of $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ porous ceramics", J. Am. Cer. Soc., vol. 63, no. 5-6, pp. 295-300, 1980.
- [3] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa, "Humidity-sensitive electrical properties of MgAl_2O_4 thin films", Sensors and Actuators, 13-14, pp. 525-527, 1993.
- [4] T. Y. Kim, D. H. Lee, Y. C. Shim, J. U. Bu, S. T. Kim, "Effects of alkaline oxide additive on the microstructure and humidity sensitivity of $\text{MgCr}_2\text{O}_4 - \text{TiO}_2$ ", Sensors and Actuators, 9, pp. 221-225, 1992.
- [5] E. Joanni, J. L. Baptista, "ZnO-Li₂O humidity sensors", Sensors and Actuators, 17, pp. 69-75, 1993.
- [6] C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri, M. Pelino, "Microstructure and electrical properties of Si-doped $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ humidity sensor", Sensors and Actuators, 15-16, pp. 293-298, 1993.