

MgO 및 TiO₂가 첨가된 ZnCr₂O₄ 세라믹 후막 습도센서의 감습 특성

윤상옥, 김관수, 조태현, 심상홍,
강릉대학교, 삼척대학교

Humidity-Sensitive Characteristics of MgO and TiO₂ Addition on ZnCr₂O₄ Ceramic Thick-Film Humidity Sensors

Sang-Ok Yoon, Kwan-Soo Kim, Tae-Hyun Jo, and Sang-Heung Shim
KangNung Nat. Uni., SamCheok Nat. Uni.

Abstract

ZnCr₂O₄를 모물질로 하고 MgO, TiO₂를 몰비로 2:1, 4:1, 6:1, 및 8:1이 되게 정량적으로 조합한 후, Li₂CO₃, V₂O₅를 첨가한 감습재료에서 screen printing법으로 알루미늄 기판 위에 후막으로 인쇄하고 650~750°C에서 소결하여 후막 습도센서를 제작하였으며, 30~90%RH 범위에서 상대습도에 따른 저항 특성을 조사하였다.

ZnCr₂O₄-MgO와 ZnCr₂O₄-TiO₂를 X-선 분석한 결과 spinel 결정구조를 형성하였으며, 또한 SEM과 EDX 분석결과 각각 Li₂CrO₄와 Li₃VO₄의 형성으로 인하여 저항 특성이 나타나는 것을 알 수 있었다.

ZnCr₂O₄-MgO, ZnCr₂O₄-TiO₂에서 MgO의 양이 증가할수록 저항값은 약간 감소하는 반면, TiO₂의 양이 증가할수록 저항값이 급격히 증가하는 특성을 나타내었고, 감습 특성에서도 MgO보다 TiO₂가 더 높게 나타내었다.

습에 따른 복원 특성의 경우 700°C에서 소결한 (ZnCr₂O₄:MgO=4:1)과 (ZnCr₂O₄:TiO₂=6:1) 조성의 센서가 가장 양호하였다.

Key Words : ZnCr₂O₄, 후막습도센서, MgO, TiO₂

1. 서 론

센서는 자동화, 정밀화, 고기능화, 고성능화 등 각종 산업기술의 고도화를 위해서 필수적인 핵심 부품이다. 센서는 각종 전자기기와 FA, OA, 로봇, 자동차, 항공기, 우주 및 해양 탐사, 경보기 등의 분야에서 수요가 급증하고 있다.

습도센서는 최근들어 마이크로 컴퓨터 기술의 발전과 더불어 산업공정의 자동화를 위한 공조시스템에 온도센서, 가스센서와 함께 핵심부품으로 등장하였다. 습도센서는 공기중의 수분량을 검출하는 센서로 습도를 전기적, 광학적 등으로 전기신호

로 처리할 수 있는 방법으로 검출할 수 있는 매체로 정의된다. 습도센서는 사용재료의 종류에 따라 세라믹 습도센서, 고분자 습도센서, 전해질 습도센서 등으로 대별되는데, 그 중 다공성 세라믹스를 이용한 습도센서가 수명과 재현성을 위한 성질인 우수한 기계적 특성과 강한 내화확성으로 인해 습도감지 소자의 대표로서 자리잡아왔다.

특히, MgFe₂O₄, ZnCr₂O₄ 등의 spinel형 산화물은 높은 감도와 빠른 응답시간을 가지고 있으며 또한 저항과 상대습도의 비가 선형적인 특성으로 인해 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다.

따라서, 본 연구에서는 감습특성이 우수한 재료로 알려진 spinel형 ZnCr₂O₄를 모물질로 하고, 여

기에 미세구조를 제어하여 감습 특성을 향상시키기 위하여, MgO, TiO₂, Li₂CO₃, V₂O₅ 등을 첨가한 물질을 센서재료로 하여 Au전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 후막으로 제조하여, 소성온도와 첨가제를 달리하여 상대습도의 변화에 따른 전기적 특성 및 복원 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서 행한 후막형 세라믹 습도센서의 제반 제조공정에 대한 것을 도표로서 그림 1.에 나타내었다.

기판재료는 알루미늄을 사용하였으며, 빗살형으로 Au전극을 형성하였고 습도 감지막으로는 우수한 감습 특성을 나타내는 ZnCr₂O₄에 MgO, TiO₂를 물비로 2:1, 4:1, 6:1, 및 8:1이 되게 정량적으로 조합한 후, 10wt% Li₂CO₃, 5wt% V₂O₅를 첨가하여 제작하였다.

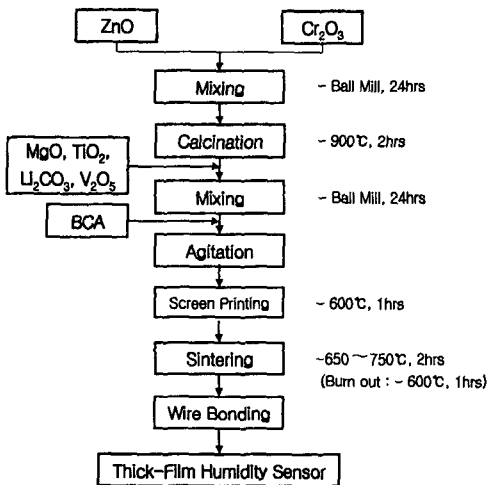


그림 1. 후막형 습도센서 시편 제조 공정.

출발원료는 삼보의 ZnO(99.9%), Junsei의 Cr₂O₃(99.9%), 고순도화학의 MgO(99.9%), TiO₂(99.9%) Li₂CO₃(99.9%), V₂O₅(99.9%) 분말을 사용하였으며, 소정의 조성대로 칭량하여 ball mill로 혼합한 후, 900°C에서 2시간 하소하여 감습재료를 합성하였다. 합성된 조성의 분말에 35wt% BCA(n-butyl carbitol Acetate + ethyl cellulose(20wt%))와 교반하여 paste를 제작하여 325mesh 실크스크린을 이용하여 Au

전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 후막으로 인쇄하고 650~750°C에서 2시간 동안 소결하였다.

2.2 특성측정

감습재료를 하소하였을 때 합성 상태를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석은 X-ray 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)로 조사하였고, 표면의 미세구조 관찰 및 성분분석은 SEM(Scanning Electron Microscope. LEO420, UK)와 EDX(Energy Dispersive X-ray Sepctroscopy)을 사용하였다.

재료의 감습특성은 항온항습 chamber(PDR 3KP, Espec, Japan)에서 측정온도 25°C의 온도에서 상대습도 30~90%RH범위에서 LCR meter(3532, Hioki, Japan)를 이용하여 상대습도에 따른 저항 특성값을 측정하였다. 센서의 복원력(R)는 다음 식(1)에 대입하여 계산하였다.

$$R(\%) = \frac{R_{(60')}}{R_{60}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,

R_{60} = 상대습도 60%RH의 저항

$R_{(60')}$ = 상대습도 90%RH에서 60%RH으로 변화시의 복원된 저항

3. 결과 및 고찰

그림 2.는 각각의 합성된 분말을 700°C에서 열처리하여 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다.

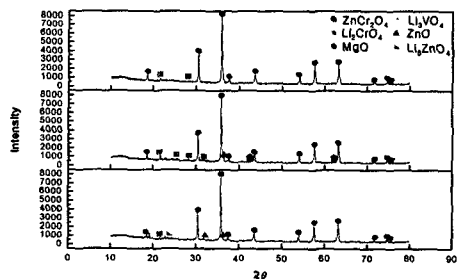


그림 2. MgO와 TiO₂를 첨가한 ZnCr₂O₄를 700°C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴.

spinel구조를 갖는 $ZnCr_2O_4$ 가 합성된 것을 확인하였으며 $ZnCr_2O_4$ -MgO에서 2차상 피크가 많이 나타났으며 $Mg^{+2}(0.72nm)$ 의 경우 $Zn^{+2}(0.75nm)$ 와 완전치환이 이루어지지 못하는 반면, $ZnCr_2O_4$ -TiO₂는 2차상이 거의 나타나지 않는 것으로 보아 $Ti^{+4}(0.61nm)$ 이온은 $Cr^{+3}(0.62nm)$ 자리에 치환되어 완전고용이 이루어지는 것으로 나타났다. $ZnCr_2O_4$ -MgO의 경우 Li_2CrO_4 의 2차상이 많이 나타나는 반면 $ZnCr_2O_4$ -TiO₂의 경우에는 Li_3VO_4 가 많이 형성되는 것을 알 수 있었다.

그림 3은 $ZnCr_2O_4$ 에 MgO와 TiO₂의 정량적으로 합성하여 제조한 센서 시편을 650~750℃에서 2시간 동안 열처리한 특성을 나타내었다. 700℃에서 열처리한 시편이 감습특성이 가장 우수하였다.

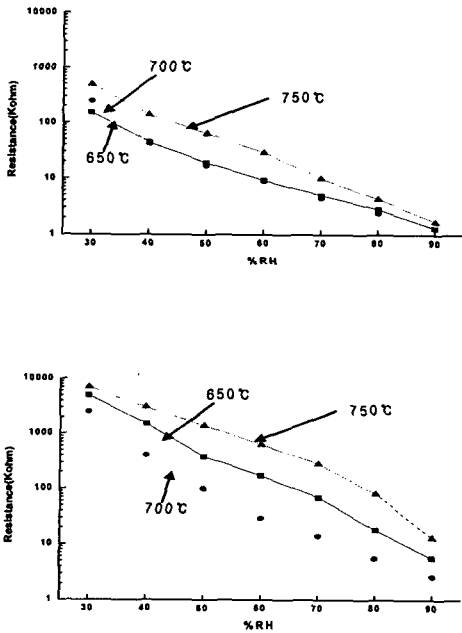


그림 3. 열처리 온도에 따른 (a) $ZnCr_2O_4$:MgO, (b) $ZnCr_2O_4$:TiO₂의, 감습특성.

$ZnCr_2O_4$ -MgO와 $ZnCr_2O_4$ -TiO₂에서 750℃ 열처리온도에서 저항이 크게 증가하는 이유는 첨가한 소결조제로 인해 Li_2CrO_4 및 Li_3VO_4 등과 절연성 제2상이 과량 생성됨으로 인한 것으로 판단된다.

그림 4는 700℃에서 열처리한 센서 시편의 SEM 미세구조를 나타낸 것이다. $ZnCr_2O_4$ -MgO,

$ZnCr_2O_4$ -TiO₂에서 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고 있으며 일부 큰 비정상 결정이 생기는 것으로 보아 Li_3VO_4 , Li_2CrO_4 의 형성에 의한 것으로 알 수 있으며 $ZnCr_2O_4$ -TiO₂는 $ZnCr_2O_4$ -MgO보다 기공이 많이 형성되는 것으로 나타났다.

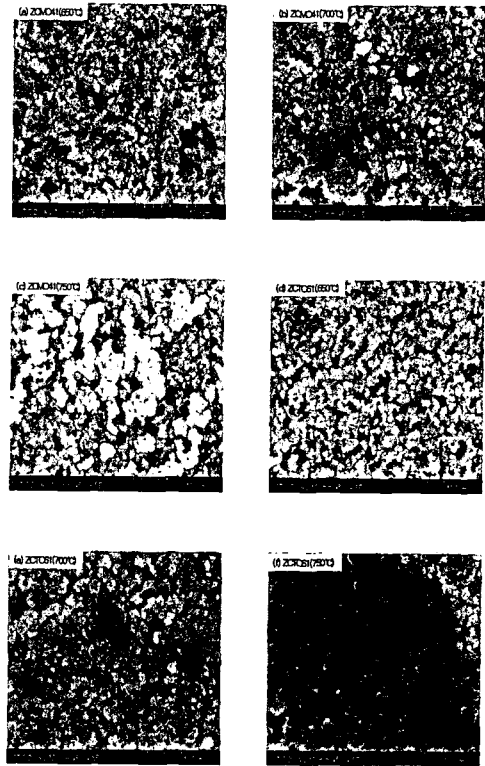


그림 4. 열처리한 (a) $ZnCr_2O_4$:MgO(650℃), (b) $ZnCr_2O_4$:MgO(700℃), (c) $ZnCr_2O_4$:MgO(750℃), (d) $ZnCr_2O_4$:TiO₂(650℃), (e) $ZnCr_2O_4$:TiO₂(700℃), (f) $ZnCr_2O_4$:TiO₂(750℃) SEM의 사진.

EDX 성분분석 결과 $ZnCr_2O_4$ -MgO에서 열처리 온도의 증가에 따라 Li_2CrO_4 가 650℃, 700℃에서는 소량 존재하다가 750℃에서 급격히 형성되는 것으로 보아 750℃에서의 급격한 저항 증가는 Li_2CrO_4 가 다량 형성된 것이며, $ZnCr_2O_4$ -TiO₂에서 열처리 온도의 증가에 따라 650℃에서 700℃까지 입자성장에 따른 치밀화로 저항값이 줄어들다가 750℃에서 다량의 Li_3VO_4 액상이 형성되면서 저항값이 다시 높아지는 특성값을 EDX 확인결과 알 수 있었다.

그림 5.에서 700℃에서 열처리한 센서 시편을 상대습도에 따라 전기적 특성을 나타낸 것이다. ZnCr₂O₄에 MgO를 첨가한 것보다 TiO₂를 첨가한 것이 저항 특성이 높게 나왔다. ZnCr₂O₄에 MgO를 정량적으로 첨가한 결과 ZnCr₂O₄와 MgO의 mol비가 4:1에서, TiO₂를 정량적으로 첨가한 결과 ZnCr₂O₄와 MgO의 mol비가 6:1 조성의 센서가 감습특성(선형성)이 가장 우수하였다.

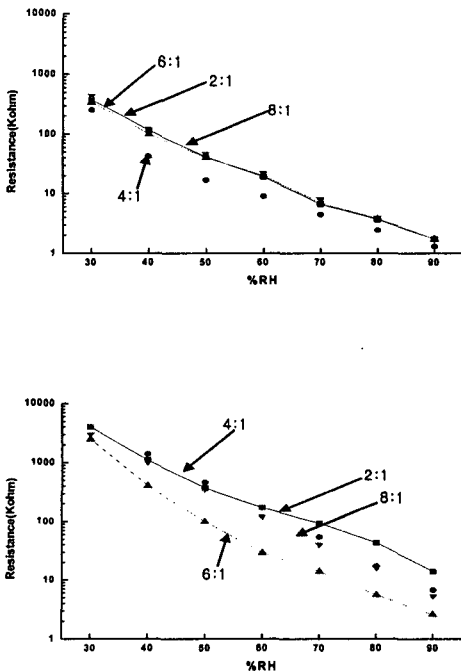


그림 5. 조성별 (a) ZnCr₂O₄:MgO, (b) ZnCr₂O₄:TiO₂, 감습특성.

표 1.은 상대습도 60%RH에서 90%RH까지 변화시킨 후 전기적 특성을 측정하고, 다시 항온항습 chamber에서 내에서 60%RH까지 습도를 변화시켜서 전기적 특성이 복원되는 것을 나타내었다.

ZnCr₂O₄에 MgO를 넣은 조성의 경우 TiO₂를 넣은 것보다 전체적으로 저항 특성값은 낮게 나왔지만 복원 특성은 높게 나타났으며, 특히 (ZnCr₂O₄:MgO=4:1)과 (ZnCr₂O₄:TiO₂=6:1) 조성의 센서가 복원 특성이 가장 우수하였다.

표 1. ZnCr₂O₄-MgO, ZnCr₂O₄-TiO₂의 복원특성.

조 성	60%RH 저항(kΩ)	60%RH 복원된 저항(kΩ)	복원률(%)
ZnCr ₂ O ₄ :MgO=2:1	19	11	58%
ZnCr ₂ O ₄ :MgO=4:1	8.9	6.9	78%
ZnCr ₂ O ₄ :MgO=6:1	20	6.9	35%
ZnCr ₂ O ₄ :MgO=8:1	22	12	55%
ZnCr ₂ O ₄ :TiO ₂ =2:1	170	80	47%
ZnCr ₂ O ₄ :TiO ₂ =4:1	170	42	25%
ZnCr ₂ O ₄ :TiO ₂ =6:1	29	19	66%
ZnCr ₂ O ₄ :TiO ₂ =8:1	120	33	28%

4. 결 론

- [1] MgO와 TiO₂가 첨가된 ZnCr₂O₄-MgO, ZnCr₂O₄-TiO₂ 모두 700℃에서 2시간 동안 열처리한 센서가 감습 특성이 가장 우수하였으며, ZnCr₂O₄에 MgO를 첨가한 것보다 TiO₂를 첨가한 것이 저항 특성은 높았으나 복원률은 MgO를 첨가한 것이 높게 나왔다.
- [2] ZnCr₂O₄에 MgO를 정량적으로 첨가한 결과 ZnCr₂O₄와 MgO의 mol비가 4:1에서, TiO₂를 정량적으로 첨가한 결과 ZnCr₂O₄와 MgO의 mol비가 6:1 조성의 센서가 감습특성 및 복원 특성이 가장 우수하였다.

참고 문헌

- [1] 편영미, 김태송, 유광수, "MgCr₂O₄계 박막 습도센서의 감습 특성", J. of KCERS(in Korean), Vol. 37, No. 6, pp. 537-544 2000.
- [2] Suman Pokhrel, B. Jeyaraj, K. S. Nagaraja, "Humidity-sensing properties of ZnCr₂O₄-ZnO composites", Materials Letters. 57, 3543-3548. (2003)
- [3] M. T. Wu, H. T. Sun, L. Ping, "CuO-doped ZnCr₂O₄-LiZnVO₄, thick film humidity sensors", Sensors and Actuators, B, 17, (1994) 109-112.
- [4] A. M. Edwin Suresh Raj, C. Mallika, K. Swaminathan, "Zinc(II) oxide-zinc(II) molybdate composite humidity sensor", sens. Actuators, B 81, 229-236, (2002)