

# ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계 후막 습도센서의 감습 특성에 미치는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 영향

윤상옥, 김관수, 조태현, 박종국\*

강릉대학교, 삼척대학교\*

## The Effect of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Addition on Humidity-Sensitive Characteristics of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Based Thick-Film Humidity Sensors

Sang-Ok Yoon, Kwan-Soo Kim, Tae-Hyun Jo, and Jong-Guk Park\*

KangNung Nat. Uni., SamCheok Nat. Uni.\*

### Abstract

ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 5~30wt% 범위에서 정량적으로 첨가한 감습재료에서 screen printing법으로 알루미늄 기판 위에 후막으로 인쇄하고 650~750℃에서 소결하여 후막 습도센서를 제작하였으며, 30~90%RH 범위에서 상대습도에 따른 저항 및 정전용량 특성을 조사하였다.

ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 5wt%가 첨가된 조성의 센서는 70%RH이상에서, 25wt%이상 첨가된 조성의 센서는 40%RH이하에서 저항 및 정전용량이 급격히 변화하는 switching 현상을 나타내었다.

반면, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 15wt%가 첨가된 조성의 센서는 선형적으로 저항은 감소하였고, 정전용량은 증가하였다.

**Key Words** : 후막 습도센서, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Switching현상

### 1. 서론

센서는(sensor)는 인간의 감각기관을 대행하여 그 기능을 보완하는 것으로, 가정용, 산업용, 자동차용, 의료용, 환경용, 군사용 등 그 응용범위가 날로 확대되고 있다. 특히, 에너지 사용량이 많은 세탁건조기, 식기세척기, 냉장고, 전자레인지 등 가전 제품에 습도센서가 적용되고 있으며 이와 같은 가전제품들은 내부 작동조건으로 0-100%RH 및 -40~100℃에서 작동되며, 빠른 응답성과 신뢰성, 에너지 절약 및 성능향상을 위해 습도센서가 적용되고 있다. 최근에 세라믹 습도센서는 광범위한 영역

의 수분검출, 짧은 응답시간, 불순물의 오염에 대한 저항성, 재현성(no hysteresis), 장수명, 작은 신호의 온도의존성, 간단한 구조, 저렴한 가격에 연구가 요구되고 있다.

특히, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 spinel형 산화물은 높은 감도와 빠른 응답시간을 가지고 있으며 또한 저항과 상대습도의 비가 선형적인 특성으로 인해 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다.

세라믹입자 표면에 특수코팅을 하여 화학흡착을 방지한 세라믹 습도센서로서 대표적으로 ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-LiZnVO<sub>4</sub>가 있다. 이는 크롬산 아연이 2-3μm의 미세한 결정입자로 되어 있어서 공기가 통하기 쉬운 다공질 세라믹스로 되어 있고, 이 작은 결정입자들

의 표면에는 유리질 막인  $\text{LiZnVO}_4$ 로 둘러싸여 있어서 수분의 흡착이 없다.

따라서, 본 연구에서는 비가열형인  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 의 조성에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 수wt% 첨가한 센서재료를 만들어 Au전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 후막으로 제조하여,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량에 따라 상대습도의 변화에 따른 저항 및 정전용량의 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  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 5~30wt% 범위에서 정량적으로 첨가하여 제작하였다.

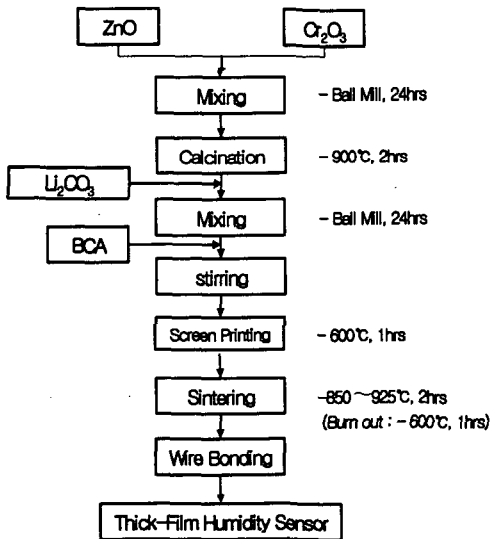


그림 1. 후막형 습도센서 시편 제조 공정.

출발원료는 삼보의  $\text{ZnO}$ (99.9%), Junsei의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (99.9%), 고순도화학의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (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 실크스크

린을 이용하여 Au전극이 형성된 알루미늄 기판 위에 후막으로 인쇄하고 850~925°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)를 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 및 정전용량 특성값을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2.는  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 를 900°C에서 열처리한 각각의 분말을 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다.

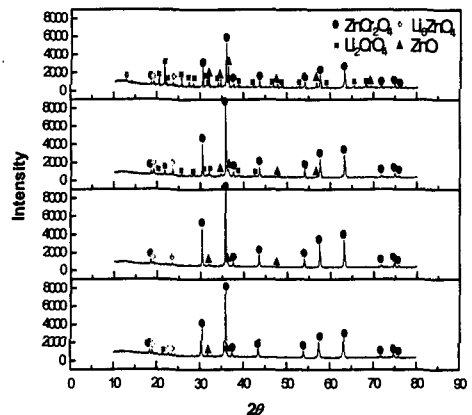


그림 2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 를 900°C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴.

spinel구조를 갖는  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 가 합성된 것을 확인하였으며,  $\text{Li}^+$ 와  $\text{Zn}^{2+}$ 가 합성되어  $\text{Li}_2\text{ZnO}_4$ 가 형성되

있으며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양이 증가할수록  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  결정 피크가 증가되는 것을 알 수가 있다.

그림 3.에서  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 정량적으로 첨가하여 제조한 센서 시편을 850~925°C에서 2시간 동안 열처리한 특성을 나타내었다.

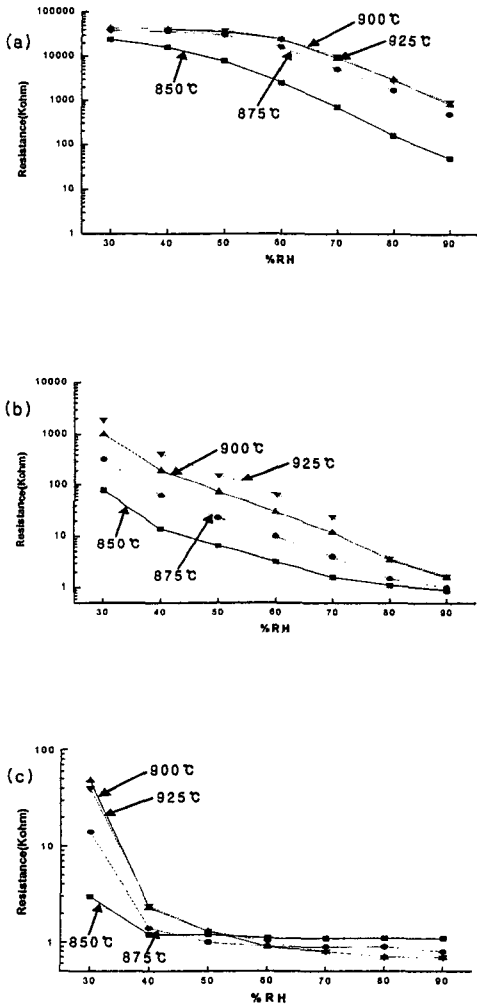


그림 3. 열처리 온도에 따른 (a)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (5\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$ , (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$ , (c)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (25\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$ 의 감습특성.

15wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 첨가한 시편의 경우 선형적인 저항의 변화를 나타내는 반면, 5wt%와 25wt%를 첨가한 경우 습도에 따른 switching 현상을 관찰할 수 있으며, 다른 온도에 비해 850°C가 감습특성

의 큰 차이가 나타나는 것으로 보아 치밀화가 이루어지지 않는 것으로 보이며, 900°C에서 열처리한 시편이 감습특성이 가장 우수하였다.

그림 4.는 900°C에서 열처리한 센서 시편의 SEM 미세구조를 나타낸 것이다.

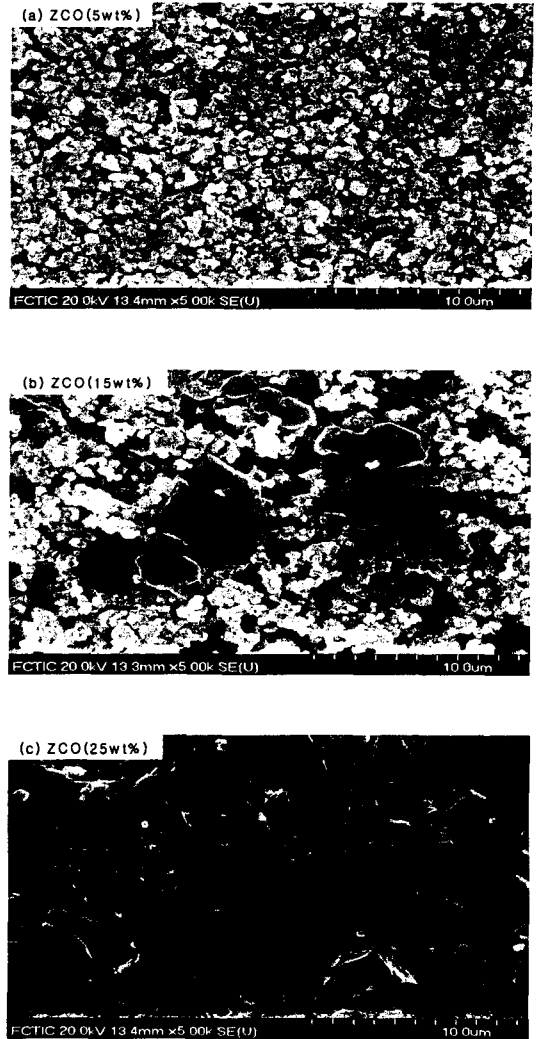


그림 4. 900°C에서 열처리한 (a)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (5\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$ , (b)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (15\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$ , (c)  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + (25\text{wt}\% \text{Li}_2\text{CO}_3)$  SEM 사진.

$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양이 증가할수록 입자생장이 크게 일어나는 것을 볼 수 있으며, 또한 고립기공을 액상으로 채워지면서 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있다.

EDX 성분분석 결과 5wt%의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 에서는  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ 가 거의 존재하지 않았으며, 25wt%의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가된  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 에서는 다량의  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ 가 검출되었다. 이는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양이 증가함에 따라  $\text{Zn}^{2+}$ 의 양이 줄어들고  $\text{Li}^+$ 의 양이 증가하는 것으로 확인되었으며, 즉  $\text{Li}^+$ 가  $\text{Zn}^{2+}$ 에 치환되면서  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ 를 형성하면서 저항과 정전용량의 특성값에 변화를 주는 것으로 확인되었다.

그림 5는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량을 달리하여 900°C에서 열처리한 센서 시편을 상대습도에 따라 저항 및 정전용량의 변화를 나타낸 것이다.

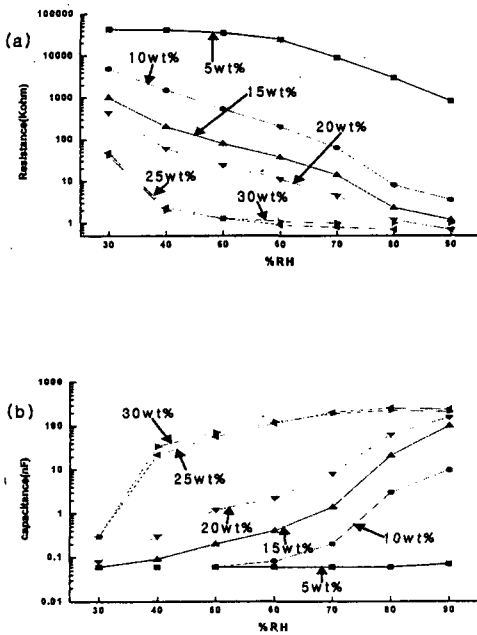


그림 5. 조성변화에 따른 ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4+x\text{wt}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), (a) 저항 및 (b) 정전용량의 감습특성.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량에 따라 습도변화에 따른 저항 및 정전용량은 크게 변화되고 있으며 저항값과 정전용량 값은 서로 상반된 특성을 보여주고 있다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 5wt%가 첨가된 경우에는 저항 및 정전용량의 변화가 70%RH이상에서,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 25wt% 이상 첨가된 경우에는 40%RH이하에서 급격히 switching하는 특성을 나타내었으며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 15wt% 첨가한 시편의 경우 선형적인 저항 및 정전용량의 변화를 나타내었다.

#### 4. 결론

- [1]  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 정량적으로 첨가한  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 를 열처리한 시편은 Li계 화합물을 제2상으로 형성하였으며 850°C에서 감습특성의 큰 차이가 나타나는 것으로 보아 치밀화가 이루어지지 않는 것으로 보이며, 900°C에서 열처리한 시편이 감습특성이 가장 우수하였다.
- [2]  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가량에 따라 습도변화에 따른 저항 및 정전용량은 크게 변화되고 있으며 저항값과 정전용량 값은 서로 상반된 특성을 나타내었다. 특히,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 5wt%가 첨가된 경우에는 저항 및 정전용량의 변화가 70%RH이상에서,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 25wt%이상 첨가된 경우에는 40%RH이하에서 급격히 switching하는 특성을 나타내었으며,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 10~20wt% 첨가한 시편의 경우 선형적인 저항의 변화를 나타내었으며  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  15wt% 첨가한 시편이 가장 양호한 감습특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] E. Joanni, J. L. Brptista, "ZnO-Li<sub>2</sub>O humidity sensors", Sens. Actuators. B 17, (1994) 69-75.
- [2] Suman Pokhrel, B. Jeyaraj, K. S. Nagaraja, "Humidity-sensing properties of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -ZnO composites", Materials Letters. 57, (2003) 3543-3548.
- [3] M. K. Jain, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma, "Effect of  $\text{Li}^+$  doping on  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  humidity sensor", Sens. Actuators, B 55, (1999) 180-185.
- [4] Yuji Yokomizo, Shigeki Uno, Mituo Harata and Hideaki HirakiKeiji Yuki, "Microstructure and humidity-sensitive properties of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{LiZnVO}_4$  ceramic sensors", Sens. Actuators, Vol. 4, (1983), 599-606.
- [5] M. E. V. Costa, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, "Effect of electrode alterations on the a.c. behaviour of  $\text{Li}_2\text{O}$ -ZnO humidity sensors", Sens. Actuators, B 26-27, (1995), 312-314