

## TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자의 감습특성에 관한 연구

박재환·박순자

서울대학교 무기재료공학과

(1989년 6월 7일 접수)

---

### Studies of the Impedance-Humidity Characteristics of TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Humidity Sensor

Jae-Hwan Park and Soon-Ja Park

Dept. of Inorg. Mat's Eng., S.N.U.

(Received June 7, 1989)

#### 요 약

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자의 감습 특성을 결정하는 여러 인자에 대하여 고찰하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량, 소결 시간, 소결 온도 등과 같은 제조상의 인자와 임피던스간의 정량적인 관계를 얻고자 여러가지 실험을 행하였다. 상대습도를 20-80%로 변화시키면서 complex impedance 법으로 capacitance 와 임피던스를 측정하였다. 실험결과 임피던스 대 상대습도 특성은 소자에 첨가되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양, 전 기공부피(total pore volume) 및 소자의 bulk 저항에 의해 지배됨을 명백히 알 수 있었다. 각 소자의 등가회로를 가정하여 device 제조에 중요한 역할을 하는 직선적 감습곡선을 얻을 수 있었다. 4 mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>를 900°C에서 10분간 소성한 소자는 직선적 log(Z) vs. RH 를, 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>를 900°C에서 20분간 소성한 소자는 직선적 (Z) vs. RH 를 나타내었다.

#### ABSTRACT

This paper describes the factors which control the impedance-relative humidity characteristics of the TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> humidity sensor. To obtain the quantitative relationships between impedance and many manufacturing parameters such as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>mol%, the sintering time and temperature, various sets of samples are prepared and tested. With changing relative humidity from 20% to 80%, it is measured that the corresponding capacitance and impedance from the semicircles which complex impedance plots make. As a result we found that the impedance-relative humidity characteristics are mainly controlled by the doping amount of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, total pore volume and bulk resistance of the elements. We can assume the equivalent circuits of each samples and finally control the sintering time to get a linear humidity impedance response curve which plays an important role in device making. 4mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> specimen sintered at 900°C for 10min. show linear log(Z) vs. RH characteristics and 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> specimen sintered at the same temp for 20min. show linear (Z) vs. RH.

### 1. 서 론

최근에 들어와서 일상생활에서나 공업적 생산공정에서 습도의 감지와 조절이 점차 중요한 문제로 대두되고 있다<sup>1)</sup>. 이에 따라 습도감지소자에 대한 활발한 연구가 이루어져 왔는데 근본적으로 이러한 습도감지소자의 필요성은 공업적인 측면에서 생산공정의 자동화, 에너지의 절약 등에 기인하게 되며 안정적이고 감도가 좋은 습도감지소자가 활용된 생산 공정을 채택할 때에 검출된 습도를 가지고 제어회로와 제어기구를 통해 최적화된 습도를 유지함으로써 상기한 목적들을 이룰 수 있다. 현재까지 금속산화물계 습도센서로서 마그네사이트-코로이드 감습소자<sup>2)</sup>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>계<sup>3)</sup> 및 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계<sup>4)</sup> 감습소자가 개발되어 사용되고 있다.

금속 산화물계의 습도감지소자는 수 백도 이상의 고온에서 쓸 수 있다는 장점과 물리적, 화학적 안정성 때문에 습도감지소자로서 적합한 성질을 많이 가지고 있으나 대부분 높은 비저항을 가진다는 점과 시간의 경과에 따른 표면의 화학적 불안정성이 문제가 되고 있다<sup>2)</sup>. Katayama<sup>4)</sup>는 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 습도센서를 개발하면서 이것의 전도기구가 semiconductor type 이라고 발표한 바가 있다. 그러나 Han<sup>3)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자의 감습기구 및 전기적 물성에 대해 연구한 바 있는데 그는 TiO<sub>2</sub>분말에 0.5 mol% ~ 5mol%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하여서 800-1000°C에서 소결한 후 특성을 조사하였는데, 직류 전계하에서의 시편에 나타나는 polarization 등의 현상을 통해 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자에서 mobile carrier는 proton인 것을 밝혔다. 또한 미량 첨가하는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 역할에 대하여는 물분자의 흡착성을 증진시키고 소결시 액상을 형성하여 치밀화를 촉진하며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 incorporation으로 인한 소자의 비저항을 낮추는 것으로 설명하였다.

본 실험에서는 상대습도 변화에 따른 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>소자의

impedance 변화특성을 좌우하는 인자에 대하여 고찰하여 보고 감습특성곡선을 제조공정 등을 변화시켜서 원하는 형상으로 얻고자 하였으며, 최종적으로는 직선적인 감습 특성을 얻고자 하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 시편제작

GR 급 TiO<sub>2</sub>(Hanawa 사, Japan)와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Wako 사, Japan)를 원하는 비율로 정량하여 ball mill로 혼합하였는데 혼합비는 TiO<sub>2</sub>에 대하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0, 0.5, 2, 4, 10 mol% 첨가하였다. 이와 같이 혼합된 분말을 전극을 실을 수 있도록 제작된 지름 5mm의 원형 mold에 0.2g 넣어서 0.5ton/cm<sup>2</sup>로 성형하였으며 전극으로는 지름 0.2mm의 백금선을 사용하였다. 이와 같이 성형된 시편들을 900°C, 1050°C에서 소성시간을 달리하면서 여러가지 공정에 따라 소결하였다.

#### 2.2. 물성 측정

습도 조절<sup>5)</sup>은 건조공기와 포화조를 통과한 습윤공기를 섞어서 25°C, 상대습도 20%~90%의 공기가 얻어지도록 하여 측정실로 주입하였다. Impedance와 capacitance는 Yokogawa Hewlett Packard사 제품인 4192A LF Impedance analyzer, 4274A multi frequency LCR meter를 사용하여 구했으며 I-V 특성은 4140B pA meter를 사용하여 측정하였다<sup>7)</sup>. 상대습도 0%에서 나타나는 수백 Mohm의 고정항은 pA meter를 사용하여 전류와 전압의 관계로 부터 계산하였으며, Fig.1에 전체적인 측정의 개략도를 나타내었다. 또 측정용 시편과 동일하게 제조된 시편을 각각 5개씩 한꺼번에 묶어서 micrometrics사 제 #9035 pore analyzer로 부피비중, 기공공부피, 기공분포를 구하였다.

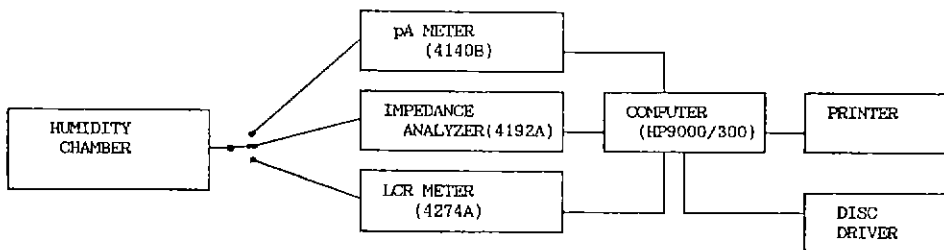


Fig.1. Computer assisted measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 658°C에서 녹으므로 900°C 이상에서 소성할 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 액상에 의한 치밀화가 일어나게 된다. Table 1에는 mercury porosimeter에 의한 측정값들로서 소결조건 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량을 변화시켜 소결하였을 때의 전 기공부피, 밀도 등의 변화를 요약하여 나타내었다.

먼저 Table 1에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 증가될수록 액상소결에 의한 치밀화가 촉진되어 부피 비중(bulk density)은 점점 증가하는 것을 알 수 있으며 겉보기 비중(apparent density)은 변화가 없이 거의 일정한 것으로 보아 대부분의 기공들은 개기공임을 알 수 있다. 전 기공부피(이하 TPV로 표시)도 감소하였는데 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 10mol% 첨가된 경우에 TPV 값은 0.5mol%가 첨가된 경우에 비해 1/5정도로 떨어졌다. TPV는 습도 감지소자에 물분자가 흡착할 수 있는 공간을 의미하기 때문에 TPV만을 고려한다면 0.5mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>소자가 가장 감습성이 좋아야 할 것임을 짐작할 수 있다.

3.2. Complex impedance plot.

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자의 전기전도는 소자 자체에 의한 전자 전도의 표면 및 내부기공에 흡착된 물분자에 의한 이온 전도로 나눌 수 있다. 본 실험에서 얻은

impedance plot의 예를 Fig.2에 나타내었는데, 저주파 영역에서 길게 꼬리를 만들고 있으며 최저 주파수인 100 Hz에서도 위상각이 10°이상까지도 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 낮은 주파수영역에서 큰 값의 capacitance가 발생됨을 보여 주는 것으로서 고습도 영역에서 물분자가 소자와 전극사이의 공간에 수분의 응축이 일어나기 때문이다. 이러한 응축수는 relaxation time constant( $\tau=R_e C_e$ ) 값이 작게되어 저주파영역에서 먼저 나타나게 된다고 생각할 수 있다. 또한 계속하여 주파수가 증가함에 따라 pore에 흡착 또는 응축된 수분의 R<sub>n</sub>, C<sub>n</sub>성분에 의해 relaxation이 일어나며 그 relaxation time constant( $\tau=R_n C_n$ )는 전극에 의한 것보다 크다.  $\tau$ 가 크다는 것은 mobile carrier가 움직이는데 시간이 길다는 뜻이므로 carrier가 움직이기 힘든 정도를 나타낸다. 습도감지소자의 등가회로는 여러가지로 제안될 수 있겠지만 bulk에 의한 전자전도와 표면의 흡착수를 통한 이온전도가 동시에 이루어지는 것이므로 Fig.3과 같이 등가회로를 구성할 수 있다. 등가회로에서 R<sub>a</sub>, C<sub>a</sub>는 물리 흡

Table 1. Pore Analysis

(a) 900°C, 10min Sintered

Mole % of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TPV [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore dia. [μm]	Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	porosity (%)
0.5	0.175	0.16	2.47	4.35	32
2.0	0.050	0.056	2.98	3.51	3
4.0	0.073	0.047	3.27	4.30	5
10.0	0.045	0.03	3.34	3.94	3

(b) 1050°C, 2h Sintered

Mole % of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TPV [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore dia. [μm]	Bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]	Apparent density [g/cm <sup>3</sup> ]	porosity (%)
0.5	0.147	0.11	2.69	4.45	10
2.0	0.085	0.13	3.18	4.36	17
4.0	0.063	0.03	3.59	4.65	4
10.0	0.037	0.04	3.78	4.40	7

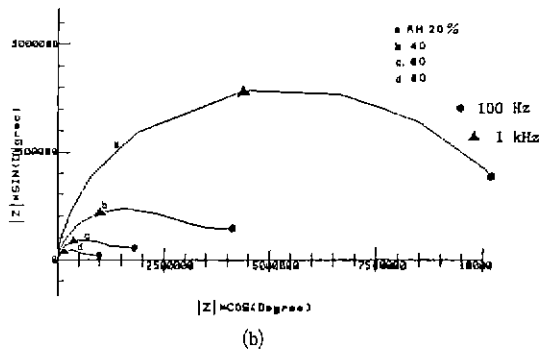
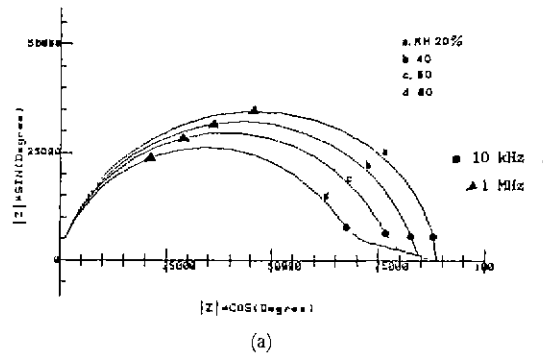


Fig.2. Variation of features in complex impedance plots with increasing RH.

(a) 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b) 4mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

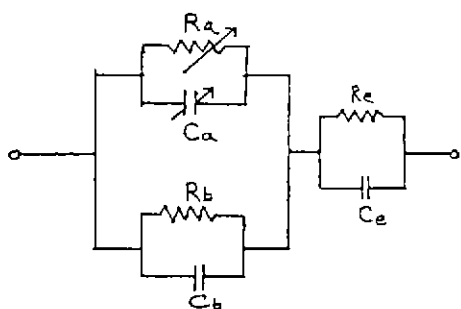


Fig. 3. Equivalent circuit for the samples.

착수나 응축수에 의한 성분들로서 Ca 값은 주파수에 크게 의존하고 있으며 Rb와 Cb는 소자 자체가 갖는 값들이네 소결조건이나 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량에 의하여 결정된다

본 실험에서는 impedance plot을 정확한 semicircle로 가정하였을 때 실수축과 impedance plot이 만나는 점을 소자의 직류 저항( $\omega=0$ 에서의 impedance)이라고 보았고, 꼬리가 있는 경우는 반원을 extrapolation해서 모든 측정값들을 분석하였다.

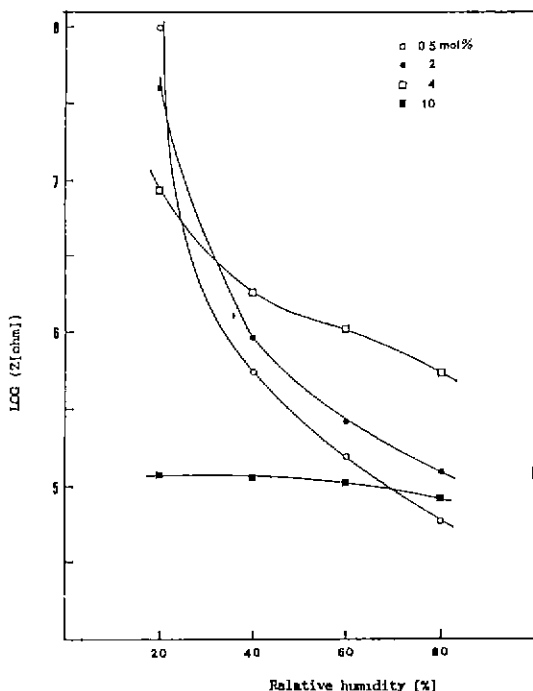
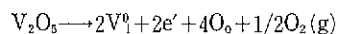


Fig. 4. Relative humidity dependence of the element impedance (900°C, 2h sintered).

### 3.3. 감습곡선

Fig 4에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.5-10mol% 첨가시켜서 900°C에서 2시간 소결한 후 상대습도 변화에 따른 소자의 impedance가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 고용으로 인해서 아래의 식<sup>1)</sup>과 같이 전기전도에 기여하는 전자들이 생성되었기 때문이다.



또한 감습 곡선의 양상을 보면 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>소자의 경우 저항감소가 직선적인 경향을 보이는 반면 4mol%의 경우는 지수 함수적으로, 2mol% 이하는 super-exponential하게 감습현상을 보여주고 있는데 근본적으로 이러한 감습양상은 소자 자체의 impedance와 밀접한 관

Table 2. Measured Rt, Rb Values and Calculated Ra Values.

(900°C 10min. Sintered Specimen) [ohm]

(a) 0.5mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

RH(%)	Rt	Rb	Ra
20	340M	5000M	365M
40	430K	"	430K
60	112K	"	112K
80	48K	"	48K

(b) 2mol%

	Rt	Rb	Ra
20	40M	80M	80M
40	1100K	"	1115K
60	310K	"	311K
80	155K	"	155K

(c) 4mol%

RH(%)	Rt	Rb	Ra
20	3900K	4100k	80M
40	1320K	"	1950K
60	660K	"	790K
80	380K	"	420K

(d) 10mol%

	Rt	Rb	Ra
20	560K	581K	15M
40	400K	"	1280K
60	300K	"	620K
80	240K	"	410K

런이 있다. 높은 상대습도 영역에서 0.5mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 소자가 가장 낮은 impedance를 나타내는 것은 TPV가 가장 크므로 물분자 층이 흡착하거나 응축할 수 있는 면적이 넓기 때문이며 10mol% 시편의 경우 TPV가 가장 작아도 상대습도 80%에서 impedance가 가장 크게 나타나지 않는 이유는 소자 자체의 impedance가 작기 때문이라고 생각된다. Table 2에는 Fig. 3에서 세운 등가 회로에 따라서 측정된 Rt(total impedance)와 상대습도 0%에서 측정된 소자 자체의 impedance(Rb)로부터 순수하게 흡착된 물분자에 의한 impedance(Ra)를 계산하여 나타내었다. 표의 결과에서 10mol% 시편의 경우에 낮은 상대습도 구역에서(20%) 다른 시편에 비해 가장 낮은 Ra값을 보여주고 있는데 TPV가 가장 낮은데도 불구하고 가장 많은 물분자가 흡착된 것으로 보아 TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 습도감지소자에서 감습성은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의하여 부여됨을 생각할 수 있다. 그리고 0.5mol%, 2mol% 시편이 상대습도 60%, 80%에서 10mol% 시편보다 낮은 impedance를 보이는 것은 물의 흡착성은 작지만 TPV가 크기 때문인 것으로 여

겨진다

이상의 결과들을 종합하여 900°C에서 10분 소결한 0.5 mol%, 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 시편에 대하여 등가 회로를 Fig. 5에 구성해 보았다. 본 실험에 사용된 모든 시편에 대하여 이와 같이 등가 회로를 구성할 수 있는데 등가 회로에서 Rb의 값은 시편에 첨가된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량에 의해 주로 좌우됨을 Table 2의 결과로부터 알 수 있다. 즉 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 습도감지소자의 경우 고용된 Vanadium ion과 함께 발생하는 전자에 의해 전기전도도가 순수한 TiO<sub>2</sub>(절연체)보다 크게 증가하므로, 첨가한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 많으면 전도도가 증가하는 것은 당연한 일이다. pA meter로 측정하였을 때 10mol% 시편의 경우는 Rb가 60~600Kohm의 범위 내의 값을 나타내었고 4mol% 시편들의 경우는 4Mohm~23Mohm 정도의 값을, 2mol% 시편들의 경우는 80~220Mohm의 값을, 0.5mol% 시편들의 경우는 5000Mohm 이상의 저항을 나타내었는데, 이상과 같이 Rb는 소결시간이나, 온도보다도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 의한 영향이 큰 것을 명확히 보여준다. 흡착수가 가지는 저항성분 Ra는 Table 2에 나타낸 것과 마찬가지로 0.5mol% 시편의 경우(900°C, 10min) 365Mohm~48Kohm 사이의 값을 나타내었으며, 2mol% 시편의 경우는 80Mohm~155Kohm, 4mol% 시편의 경우 80Mohm~420Kohm, 10mol% 시편의 경우는 15Mohm~410Kohm의 값을 나타내었다. Ra값도 Ca와 마찬가지로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량과 TPV가 증가할수록 감소하게 되는데 저습도 구역에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 크게 좌우되게 된다. 이상의 결과에서부터 Fig. 4의 감습 곡선을 잘 이해할 수 있게 되는데 즉 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 작을 때 낮은 상대습도 구역에서는 Rb값과 Ra값은 동시에 크게 되고, 높은 상대습도 구역에서는 TPV가 커서 Ra가 크게 감소하므로 감습곡선의 기울기가 매우 급하게 되어 super-exponential한 양상을 보이게 되고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 증가되면서 위에서 설명한 이유로 인해 곡선의 기울기는 급격하게 완만하게 바뀌게 되어 10mol%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였을 때에는 거의 직선적인 감습 곡선이 얻어졌다.

그리고 Fig. 5의 (a)에 나타난 0.5mol% 시편의 경우 Rb값이 5000Mohm 이상의 큰 저항치를 갖고있는데 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 아닌 미량의 첨가제를 첨가함으로써 TPV나 미세구조에 큰 영향을 주지 않으면서 소자저항(Rb)을 감소시킬 수 있다고 가정한다면 감습곡선은 Fig. 6과 같이 simulation된다. 소자를 실제적으로 응용할 때 직선적인 감습특성이 무엇보다 중요하므로 이상의 결과를 토대로 하여 소결시간

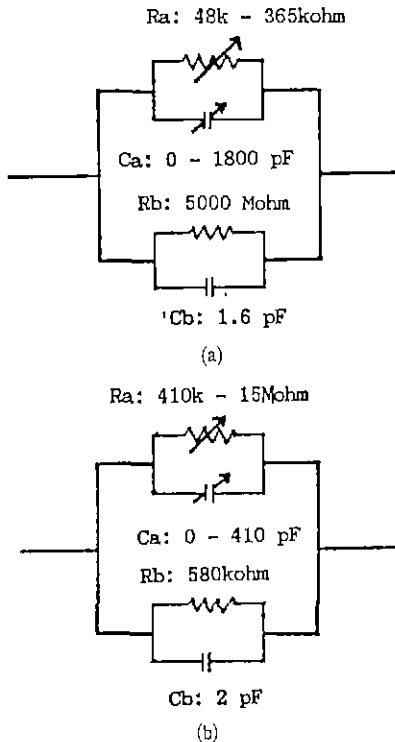


Fig. 5. Equivalent circuits for, (a) 0.5mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 900°C 10min sintered (b) 10mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 900°C 10min sintered.

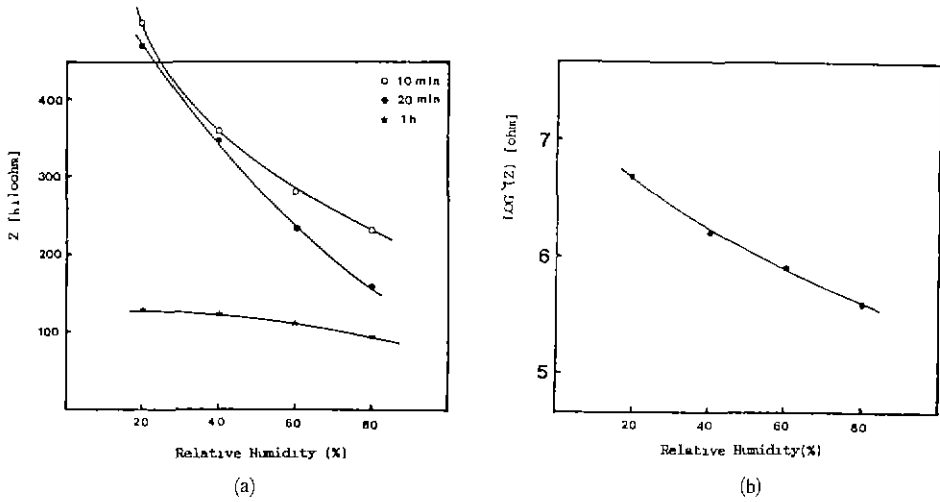


Fig. 7. Specimens showing linear curve.  
 (a) 10mol%  $V_2O_5$ - $TiO_2$  (900°C for 20min.) (b) 4mol%  $V_2O_5$ - $TiO_2$  (900°C for 10min.)

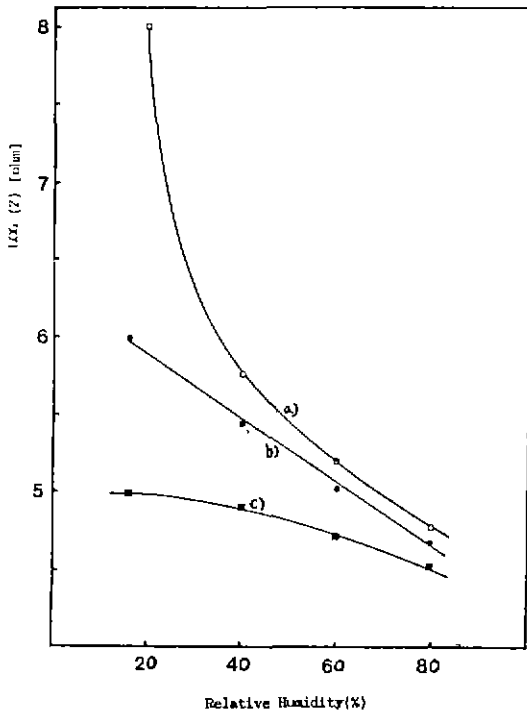


Fig. 6. Simulated curves for 0.5mol%  $V_2O_5$ , 900°C 10 min sintered specimen.  
 (a) curve from experimentally measured values ( $R_b=5000\text{Mohm}$ ), (b) simulated curve when  $R_b=1\text{Mohm}$ , (c) simulated curve when  $R_b=100\text{Kohm}$ .

및  $V_2O_5$  함량을 조절함으로써 Fig. 7에 나타낸 것 처럼 linear 한 감습 특성을 보이는 10mol%  $V_2O_5$ - $TiO_2$  (20 min. sintered) 소결체와 log-linear 한 특성을 보이는 4 mol% (10min. sintered) 소결체를 소성하였다.

#### 4. 결 론

본 연구를 통하여  $TiO_2$ - $V_2O_5$  습도감지소자의 감습 특성은 주로  $V_2O_5$ 의 양, 전기공부피 (total pore volume)에 의해 결정됨을 알 수 있었으며 각 소자에 대한 등가회로를 구성해 보았다. 900°C에서 10분 소성한 4mol%  $V_2O_5$ - $TiO_2$  시편의 경우  $\text{Log}(Z)$  vs. RH 가 직선적인 감습 특성을 나타내었으며, 동일한 온도에서 20분 소성한 10 mol% 시편의 경우  $Z$  vs RH 가 직선적인 감습 특성을 나타내었다. 그리고 이러한 고찰을 통하여 볼 때  $TiO_2$ - $V_2O_5$  습도감지소자에서 감습성은  $V_2O_5$ 에 의해서 부여된다고 생각된다.

#### REFERENCES

1. T. Suzuki, N. Matsui, "Properties of Humidity Sensitive Oxides with Alkali Additive," Proc. of the Int Meeting on Chemical Sensor, 381~86, Tokyo (1983).

- 2 K. Kano, "Humidity Sensor," *Electronic Ceramics* 5 (1) 15(1974), Japan
- 3 Nitta, *National tech Rept.*, 22, 885 (1976)
4. K. Katayama, T. Akiba, "Rutile Humidity Sensor," *Proc of Int Meeting on Chem. Sensor.* 1983 (Fukuoka).
5. Tatsuo Yamamoto, "Some Considerations of Stability of Electrical Resistance of the TiO<sub>2</sub>/Sn Ceramic Moisture Sensor," *IEEE Trans. on Comp.*, Vol. CHMT-5.
6. 한 응학, "TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Humidity Sensor의 미세구조와 전기적 특성에 관한 연구," 서울대학교 석사학위논문 (1987).
7. Hewlett Packard Co, 4192A Service Manual. Section III.
8. T. Moromoto, H. Nagao, "The Relation Between the Amount of Chemisorbed and Physisorbed Water on Metal Oxide," *J. Phys Chem.*, 73 (1) 243-8 (1969).