

TiO₂가 습도센서용 MgFe₂O₄ 세라믹스의 구조적 특성에 미치는 영향

Effects of TiO₂ Addition on the Structural properties of MgFe₂O₄ Ceramics for Humidity Sensor Substrate

소지영*, 백동수**, 박창엽**

(Ji-Young So, Dong-Su Paik, Chang-Yub Park)

요 약

본 논문에서는 MgFe₂O₄ 세라믹스의 구조적 특성을 개선하기 위하여 TiO₂를 0~10(wt%) 첨가하여 세라믹스를 만들고, TiO₂가 습도센서용 MgFe₂O₄ 세라믹스의 구조적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 각 시편은 TiO₂가 첨가되는 양이 증대함에 따라 MgTi₂O₅의 이상이 나타났다. TiO₂의 첨가량이 6(wt%)일 때 까지는 시편의 밀도가 증가하여 기공율의 저하를 가져왔고, 기공의 크기가 최소가 되는 조성은 5(wt%)의 TiO₂가 첨가되었을 때이며 이때의 평균 기공의 크기는 1615(Å)이었다. 따라서 5(wt%)의 TiO₂를 첨가했을 때가 기공의 크기 조절에 최적이라고 생각되며 센서용 기판으로 응용하기 적합하다고 생각된다.

Abstract

In this paper, to improve the structural properties of MgFe₂O₄ ceramics, MgFe₂O₄ ceramics, modified TiO₂ additions(form 0(wt%) to 10(wt%)), were manufactured and the effects on the structural properties of TiO₂ modified MgFe₂O₄ ceramics were investigated. As TiO₂ additions were increased, second phase MgTi₂O₅ appeared. The densities of specimens were increased up to 6(wt%) TiO₂ addition and porosities of specimen were decreased. The average pore size was minimized at 5(wt%) TiO₂ addition and average pore size was 1615(Å). Therefore, 5(wt%) TiO₂ addition was optimized pore size control and it is sufficient to apply the humidity sensing substrate.

* 순천대학교 전기공학과

** 연세대학교 전기공학과

1. 서 론

마이크로 컴퓨터등의 자동화 기술이 발달함에 따라 이에 연결하여 사용하는 기술이 발전되어 여러 종류의 센서들이 필요하게 되었다. 이 센서들에 요구되는 조건은 컴퓨터와 연결 가능한 물리량을 센서의 출력이 나타내는 것이다. 그중에서도 습도센서에 대한 연구는 물의 흡착이 금속 산화물의 표면 전기전도도를 증대시키는 효과에 착안하여 시작¹⁾된 이래로 加納亨²⁾, Egashira³⁾ 등이 여러 가지 습도센서용 재료에 대하여 연구하였고, 그외에도 금속산화물 및 후막(thick film) 센서의 물 흡착에 대한 연구가 이루어졌다.^{4,5)} 또한 一ノ瀬昇⁶⁾은 알루미늄 산화막 습도센서 이상의 성능을 갖는 세라믹스 습도센서를 얻었고, 이의 성과로 Nitta⁷⁾ 등에 의해 MgCr₂O₄-TiO₂ 다공질 세라믹스가 대표적인 습도센서로 개발되었다.

MgFe₂O₄ 세라믹스의 습도센서로의 응용은 1980년도 부터 모색되어 왔으나 기공이 크다는 문제 때문에 실용화되지 못하고 다른 성분들을 첨가시키거나 소결온도를 조정하는 방향으로 이루어져, Suzuki⁸⁾ 등이 여러가지 성분들을 첨가하여 기공의 크기를 작게 하는 시도를 성공적으로 수행하였다.

본 연구에서는 MgFe₂O₄ 세라믹스의 단점인 기공의 크기를 작게 하기 위하여 TiO₂ 첨가 방법을 이용하여 산화물 혼합법으로 세라믹스를 만들고, 습도센서용 기판으로 가장 중요한 요소인 기공등의 구조적 성질을 규명하여 최적의 TiO₂ 첨가량을 결정하고 습도센서로서의 응용가능성을 연구하였다.

2. 실험 및 측정

원료분말 순도 99(%) 이상의 MgO와 Fe₂O₃를 등분비로 평량한후 TiO₂를 0(wt%)에서 10(wt%) 까지 1(wt%) 단위로 첨가하여 제조하였다.

원료분말은 증류수를 매체로 하여 볼밀로 10시간 동안 혼합한 후, 오븐에서 완전히 건조하여 1000[°C]에서 5시간 하소하였다. 하소된 시료는 다시 볼밀로 혼합분쇄 및 건조의 공정을 거쳐, 지름 15(mm)인 원형 mold에 넣고 700(Kg/cm²)의 힘으로 성형하여 각 시편을 1250, 1270, 1280, 1350[°C]에서 소결하여 TiO₂의 첨가량과 소결온도에 따라 표1과 같

표 1. TiO₂ 첨가량과 소결온도에 따른 시편의 분류

Table 1. Classifications of specimens with TiO₂ additions and sintering temperature

소결온도(°C)	첨가량 (wt%)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1250		H0-1	H1-1	H2-1	H3-1	H4-1	H5-1	H6-1	H7-1	H8-1	H9-1	H10-1
1270		H0-2	H1-2	H2-2	H3-2	H4-2	H5-2	H6-2	H7-2	H8-2	H9-2	H10-2
1280		H0-3	H1-3	H2-3	H3-3	H4-3	H5-3	H6-3	H7-3	H8-3	H9-3	H10-3
1350		H0-4										
선택된 시편		H0-4	H1-3	H2-3	H3-2	H4-3	H5-3	H6-2	H7-1	H8-2	H9-1	H10-1

이 분류하였으며, 소결이 끝난 시편의 기공율과 밀도는 서로 반비례하므로 소결온도가 다른 동일조성의 시편들 중에서 밀도가 낮은 시편을 표1과 같이 선택하였다.

TiO₂의 첨가에 의한 구조적 특성을 알아 보기 위하여 X선 회절시험을 하였다. 사용된 X선 회절분석기는 Philips사의 DM9953/O2 X-ray Generator였고 λ=1.542(Å)인 Cuk α를 이용하여 회절각 20~70[°C] 사이에서 조사하였다. 그래인의 크기와 표면상태는 OPTOMAX V PSA 3.08로 관찰하였고 기공율과 기공분포를 얻기위해 Mercury Penetration Porosimetry(Micromeritics, Auto pore II 9220)로 측정하였다.

3. 결과 고찰

3-1. 미세구조에 미치는 영향

TiO₂의 첨가가 일으키는 가장 뚜렷한 구조적인 변화는 MgFe₂O₄ 스핀넬 구조^{9,10)} 이외에 MgTi₂O₅가 생성되는 것이다. 그림 1, 2, 3은 하소된 시료의 X선 회절모양이다.

그림1에는 위로부터 H1, H2, H3의 회절 모양으로 세 개의 피크가 주성분인 MgFe₂O₄를 나타내며 MgTi₂O₅의 피크가 나타나고 있다. 그림 2는 H4, H5, H7의 회절 모양으로 그림 1과 같은 경향을 나타낸다. 그림 3의 H8, H9는 앞의 그림과 같은 경향이나 H10의 경우는 MgTi₂O₄의 피크가 두드러진다. 위의 세 그림 모두 MgFe₂O₄ 스핀넬이 나타나며 동시에 스핀넬과 흡사한 MgTi₂O₅가 나타나고 있는데 이는 TiO₂가 Fe₂O₃를 치환함을 나타내는 것이다.

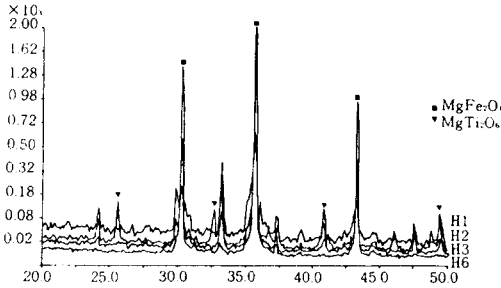


그림 1. 하소된 시료의 X선 회절모양 (H1, H2, H3, H6)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of calcined powder (H1, H2, H3, H6)

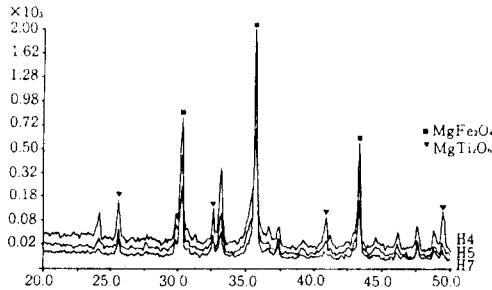


그림 2. 하소된 시료의 X선 회절모양 (H4, H5, H7)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of calcined powder (H4, H5, H7)

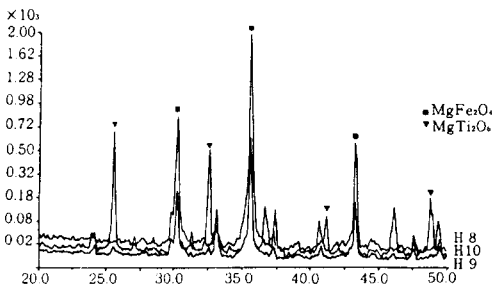


그림 3. 하소된 시료의 X선 회절모양 (H8, H9, H10)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcined powder (H8, H9, H10)

MgFe₂O₄ 스핀넬 구조에서 Fe³⁺ 이온은 절반이 4면체 위치에 놓여있고, 나머지 절반이

8면체 위치에 놓여 있는데 이 중에서 4면체 위치에 있는 Fe³⁺이온이 Ti⁴⁺ 이온에 의해 먼저 치환되며 TiO₂의 첨가량이 증가하면 8면체 위치의 Fe³⁺ 이온도 치환되어 MgTi₂O₅가 된다.¹¹⁾

따라서 10(wt%) 이상의 TiO₂가 첨가된 경우 MgFe₂O₄ 스핀넬의 양은 상당히 줄어들게 되고 여러가지 상이 나타나는데 소결된 10 (wt%)의 TiO₂를 첨가한 시편의 상분석 결과는 MgTi₂O₅ 이외에 FeTi₂O₇가 나타났다.

3-2. 밀도에 미치는 영향

표2는 각 시편의 밀도를 측정 한 결과이다. 밀도는 TiO₂를 6(wt%) 첨가할때 까지 증가했지만 7(wt%) 이상에서는 감소하였다. 이는 6 (wt%)까지의 TiO₂ 첨가가 MgFe₂O₄ 스핀넬의 그레인 성장을 도와주어 치밀하게 되나 그 이상 첨가하면 Ti와 치환된 Fe의 양이 많아지고 그 일부가 소결시 석출되므로 밀도의 감소를 가져오게 되는 것으로 생각된다.

기공율은 이론밀도에 대한 실제 밀도의 비를 퍼센트로 환산하여 100에서 뺀것으로 기공율은 감소하다가 다시 증가하는 양상을 나타내게 된다.

표 2. 시편의 밀도

Table 2. Density of specimens

소결온도(°C) \ 첨가량 (wt%)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1250	3.85	3.88	3.97	3.99	3.97	4.02	4.03	3.90	3.91	3.80	3.81
1270	3.84	3.91	3.94	3.91	4.01	4.00	4.01	3.95	3.85	3.91	3.84
1280	3.71	3.85	3.89	4.01	3.95	3.98	4.05	4.01	3.97	3.87	3.85
1350	3.69										

3-3. 그레인의 크기에 미치는 영향

TiO₂의 첨가량에 따라 그레인의 크기는 증가되며 표면에 Fe가 나타나게 된다. 특히 H6-2, H7-1, H8-2, H9-1의 경우는 Fe가 표면에 상당히 많이 나타나 그레인이 명확하게 보이지 않았다. 이는 TiO₂ 첨가량이 많아질수록 Ti가 Fe를 치환하는 양이 많아지기 때문이며 이의 결과로 소결온도가 높아지면 많은 양의 Fe가 배출되므로써 밀도를 저하시키는 것으로서 생각된다. 이는 표2에 나타났던 밀도의 증감 원인을 보여주고 있는 것으로써, 실제로 습도센서용 기판재료로써 6(wt%) 이상의 TiO₂가 첨가되었을 경우는 Fe가 석출되는 현상이 나타나므로 소결온도를 낮출 필요성이 있다.

표3은 그레인의 평균크기의 변화 및 계산된 기공율과 함께 mercury penetration prosimetry로 측정된 기공율 및 평균 기공 크기를 나타낸 것이다. 그레인의 평균크기는 H0-4의 0.4(μm)에서 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 커지는 양상을 나타내며, 평균 기공의 크기는 TiO₂의 첨가량에 따라 감소하다가 5(wt%) 첨가시 최소가 되었다. 기공의 평균 크기가 작은 시편일수록 센서로서의 감도가 좋아지

표 3. 소결된 시편의 구조 데이터
Table 3. Structure data for sintered specimens

시편	밀도 (% 이론)	평균입경크기 [μm]	계산된 기공율 (%)	기공율 (%)	평균기공크기 [Å]
H0-4	70	0.4	30	29	6000
H1-3	73	1.5	27	26	5700
H2-3	73.7	2	26.3	25	5300
H3-2	74	2	26	25	3800
H4-3	74.9	2.4	25.1	24	3150
H5-3	75.5	2.6	24.5	23.5	1615
H6-2	76	2.7	24	23	1880
H7-1	74	3	26	25	2130
H8-2	73	3	27	26	2200
H9-1	72	3	28	27	2380

때문에 5(wt%)의 TiO₂ 첨가가 기공 크기의 조절에 최적이라고 생각된다.

기공의 크기의 분포는 그림 4에 나타내었다. 기공 분포는 기공의 크기 분포를 나타내므로 기공 분포가 큰 경우는 기공에 수증기가 차기 어렵기 때문에 습도 센서의 전체적인 저항과 용량변화가 완만하게 되며 반대의 경우는 급격한 변화를 나타내게 된다. 기공분포는 TiO₂ 첨가량이 5(wt%)일때 평균 기공의 크기가 작아지게 되는데 이는 센서의 습도에 대한

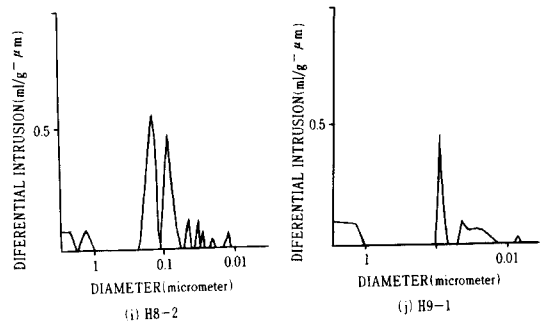
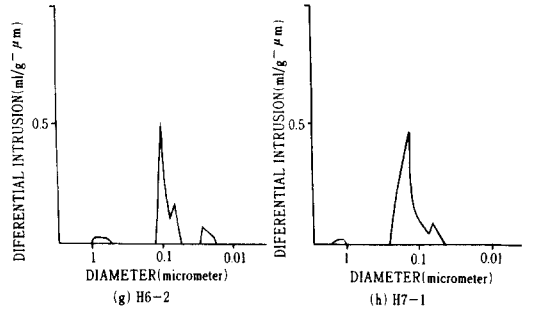
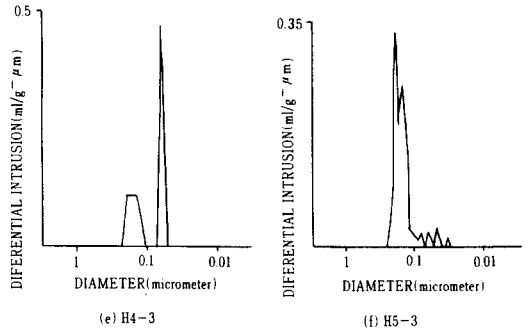
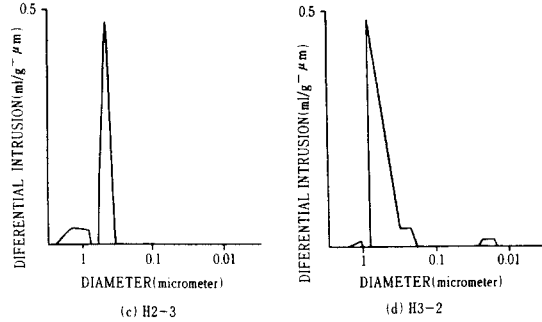
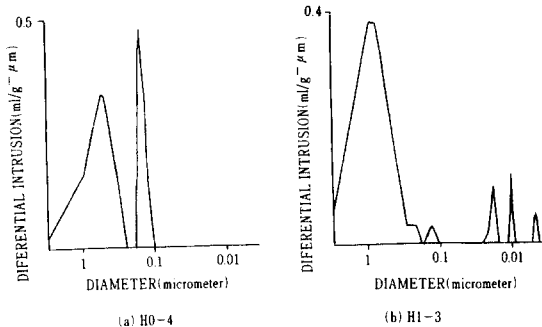


그림 4. 시편의 기공 분포
Fig. 4. Pore size distributions of specimens

저항 및 용량의 변화가 용이하도록 만들어 준다.

기공 분포의 변화로 알 수 있는 내용도 TiO_2 의 첨가가 기공의 크기를 작게 한다는 것이다. 즉 $MgFe_2O_4$ 세라믹스의 기공의 크기를 조절하는 성분으로서 TiO_2 가 적합하다는 것을 의미하는 것이다.

4. 결 론

본 논문에서는 습도 센서용 $MgFe_2O_4$ 세라믹스에 TiO_2 를 0~10(wt%)까지 첨가량을 변화시키므로써 TiO_2 가 $MgFe_2O_4$ 세라믹스의 구조적 특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO_2 가 첨가되었을 때 시편은 $MgFe_2O_4$ 스피넬이지만 TiO_2 가 Fe_2O_3 와 치환되어 $MgTi_2O_5$ 의 이상이 나타났다.

2) TiO_2 가 6(wt%)까지 첨가됨에 따라 밀도가 증가하고 기공율이 저하하였으나, 그 이상이 첨가됨에 따라 Ti와 치환되는 Fe의 양이 많아져 일부가 소결시 배출되므로 밀도가 감소되고 기공율은 증가하였다.

3) 기공의 크기가 최소가 되는 조성은 5(wt%)의 TiO_2 가 첨가되었을 때이며, 이때 기공의 평균 크기는 1615[Å]이었다. 따라서 5(wt%) TiO_2 를 첨가했을 때가 기공의 크기 조절에 최적이라고 생각된다.

이상의 결과로 $MgFe_2O_4$ 에 TiO_2 를 첨가함으로써 습도센서용 기판으로 응용가능한 세라믹스를 제조할 수 있었고, 이후 저항 및 용량 모형을 시뮬레이션함으로써 우수한 특성을 갖는 습도센서의 개발이 가능하리라 생각된다.

5. 참고문헌

- 1) J. H. Anderson and G. A. Parks, J. Phys. Chem., Vol.72, No.1, pp.3662-3668(1968)
 - 2) 加納亨一, 電氣試驗所 研究報告, 第700號, pp.32-41(1969)
 - 3) M. G. Egashira, S. Kawasumi, S. Kagawa and T. Seiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.51, No.11, pp.3144-3149 (1978)
 - 4) T. Kawasaki, Z. Minowa and T. Inamatsu, Oyo butsuri, Vol.35, No.5, pp.632-635(1966)
 - 5) N.D.Channon and B. G. Barnwell, Proc. IEEE Conf., No.31, pp.57-62(1972)
 - 6) 一ノ瀬昇, 横溝雄二, 桂正樹, 電子材料, Vol.16, No.2, pp.69-75(1977)
 - 7) T. Nitta, Z. Terada and S. Hayagawa, J. Am. Ceram. Soc., Vol.63, pp.259-300 (1980)
 - 8) T. Suzuki and N. Matsui, Proc. Int. Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka. Sept. 19-22, pp.381-386 (1983)
 - 9) R. C. Buchanon: Ceramic materials for electronics, Marcell Dekker Inc., pp.23-25(1986)
 - 10) E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn and G. W. Van Oosterhout, Philips Res. Rep., Vol.5, No.6, pp.173-187(1950)
 - 11) S. Wang: Solid-state electronics, Mcgraw-Hill, New York, pp.489-494(1966)
- (1991년 12월 18일 접수)

소지영

1960년 11월 20일생. 1983년 명지대 전기공학과 졸업. 1985년 2월 연세대 전기공학과 석사. 1990년 2월 연세대 전기공학과 (공박). 1992년 현재 순천대학 전기공학과 조교수.



백동수

1964년 12월 13일생. 1987년 2월 연세대 전기공학과 졸업. 1989년 2월 연세대 전기공학과 석사. 1992년 현재 연세대 전기공학과 박사과정.



박창엽

1935년 2월 13일생. 1958년 2월 연세대 전기공학과 졸업. 1960년 2월 연세대 전기공학과 석사. 1973년 9월 연세대 전기공학과 (공박). 1992년 현재 연세대 전기공학과 교수.

