

論文98-35T-9-1

# CaSnO<sub>3</sub> 세라믹스의 감습특성

## (Humidity Sensitive Characteristics of CaSnO<sub>3</sub> Ceramics)

陸 宰 豪 \*

(Jae Ho Yuk)

## 요 약

CaSnO<sub>3</sub> 시편을 고상반응법에 의해 제작하고, 그의 감습특성에 대해 조사하였다. 커패시턴스는 상대습도가 증가함에 따라 증가하며, 저주파 영역에서 우수한 감습도를 나타냈다. 감습도는 온도변화에 안정되며, 흡습, 탈습에 따라 약간의 히스테리시스 현상이 나타났다. 대기중 노출에 의해 드리프트 현상이 나타나며, 가열클리닝에 의해 오염에 의한 감습도 저하를 방지할 수 있다.

## Abstract

CaSnO<sub>3</sub> specimens were fabricated by solid reaction method, and their humidity sensitive characteristics have been investigated. Capacitance increases with increasing relative humidity, better humidity sensitivity are shown at lower frequencies. Humidity sensitivity are stable at variable temperatures, and hysteresis phenomenon is shown with adsorption and desorption. Drift phenomenon is exhibited by exposing the specimens in the air, and a decrease of humidity sensitivity by contamination is inhibited by heat cleaning.

## I. 서 론

최근 산업이 고도화됨에 따라 전기, 전자, 섬유, 기계, 의학, 농업등 많은 분야에서 습도를 정밀하게 제어할 수 있는 습도센서에 대한 개발이 요구되어지고 있다. 습도란 습기의 정량적 표현 방법으로 절대습도와 상대습도로 구별할 수 있다. 절대습도란 공기 1m<sup>3</sup>에 포함되어 있는 수증기량을 g 단위로 표시한 것이고, 상대습도란 공기중의 수증기압 P와 이 온도에서의 포화수증기압 P<sub>s</sub>와의 비를 백분율 ( $P/P_s \times 100 = RH\%$ )로 표시한 것이다. 우리가 흔히 말하는 습도란 후자를 말한다. 습도를 검출하는 데는 모발, 유기필름을 이용한 기계적 센서, 건습구온도계, 적외선흡수를 이용한 센서, 전기적 성질 (저항 또는 커패시턴스)의 변화

를 이용하는 센서등이 이용된다. 최근의 습도센서는 습도를 검출할 뿐만 아니라 습도제어 혹은 시스템화까지 이루어져야 하므로 전기적 성질의 변화를 이용한 센서가 가장 널리 연구되고 있다. 습도센서에는 염화리튬과 같은 전해질계<sup>[1]</sup>, 유기고분자의 친수 및 팽윤성을 이용한 유기재료계<sup>[2,3]</sup>, 수분의 흡착, 탈리 현상을 이용한 세라믹스계<sup>[4,5]</sup>가 있다. 전해질 센서와 고분자 센서는 사용영역이 제한되고 사용온도의 범위가 좁으며 개발 및 생산에 많은 투자를 필요로 한다. 이에 비해 세라믹스계 센서는 그 특성이 온도에 비교적 안정하고 적은 투자로써 생산이 가능할 뿐만 아니라, 고온에서도 사용이 가능하므로 앞으로 습도센서의 주종을 이룰 것으로 기대된다.

본 연구에서는 감습특성을 우수하게 하기 위하여, 고온소결에 의한 우수한 내열성을 얻을 수 있고 흡습에 적합한 다공질의 미세구조를 얻기 용이한 고상반응법을 이용하여 시편을 제작하였으며, 결정 구조적으로 수분 흡착이 용이한 페로브스카이트형(ABO<sub>3</sub>)의 구조

\* 正會員, 柳韓大學 電氣科

(Dept. of Electrical Engineering, Yuhan College)

接受日字: 1998年4月15日, 수정완료일: 1998年7月20日

를 지니고 친수성이 강한 알칼리토족 이온 Ca를 함유한 CaSnO<sub>3</sub> 세라믹스 감습소자에 대해 연구하였다. 또한 제작된 감습소자의 감습기구를 해명하고 감습특성의 온도 및 주파수 의존성, 히스테리시스 특성, 경시변화 특성, 가열클리닝 특성등 제반 감습특성에 대해 연구하였다.

### II. 실험

각 시료 CaCO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>를 에틸알코올을 분산매로 하여 24 시간 불밀링을 하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 충분히 건조시킨 후 불순물 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 800 [°C] 에서 하소하였다. 시편의 성형은 1 [ton/cm<sup>2</sup>]의 압력을 가해 직경 1 [cm], 두께 1 [mm]의 디스크형으로 하였다. 소결은 1100 [°C]에서 1시간 소결하였다. 전극형성은 실버 페이스트(Ag-Paste)를 사용하였으며 600 [°C]에서 10분간 전극소결을 하였다. 온도 및 습도분위기 설정은 항온항습조(KM3-2)를 사용하였으며, 상대습도에 따른 커패시턴스 변화는 임피던스분석기(HP 4192 A)를 이용하여 측정하였다.

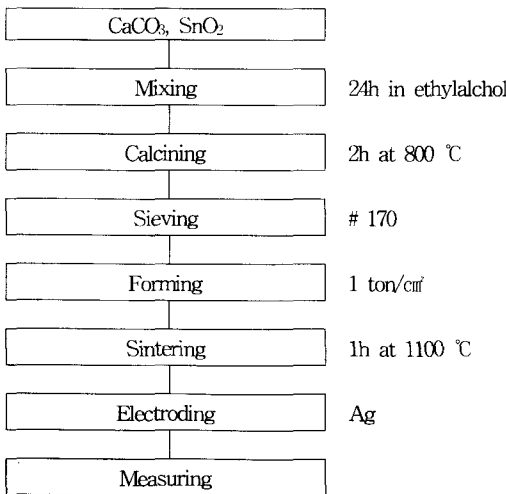


그림 1. CaSnO<sub>3</sub> 시편의 실험 공정도  
Fig. 1. Experimental flow chart of CaSnO<sub>3</sub> specimen.

### III. 결과

#### 1. DTA 분석

CaSnO<sub>3</sub> 시편의 시차열분석(Differential Thermal

Analysis)에 대한 결과를 그림 2에 나타내었다. 740 [°C] 부근에서 흡열반응이 일어났으며 이는 CO<sub>2</sub>의 발생에 기인한다. 시편 제작시 불순물의 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 하소(calcination) 과정을 거치는데 CO<sub>2</sub> 가스가 발생한 후인 800 [°C] 로 하소온도를 정하였다.

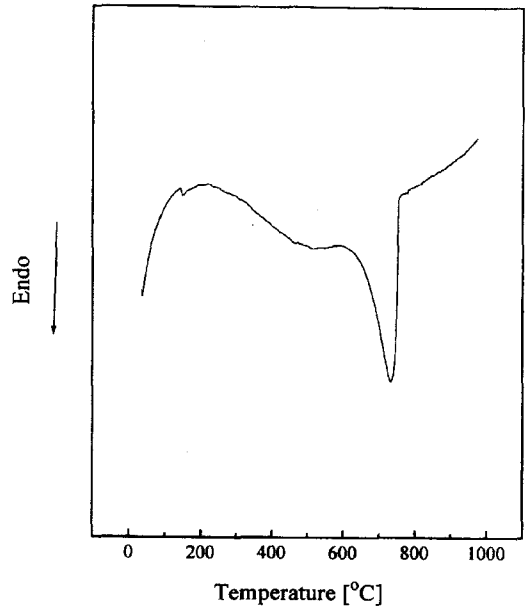


그림 2. CaSnO<sub>3</sub> 시편의 시차열분석 특성  
Fig. 2. Differential thermal analysis characteristics of CaSnO<sub>3</sub> Specimen.

#### 2. 미세구조 분석

시편의 미세구조 변화를 전자주사현미경을 통해 분석하였으며, 그의 결과를 그림 3에 나타내었다. 배율은

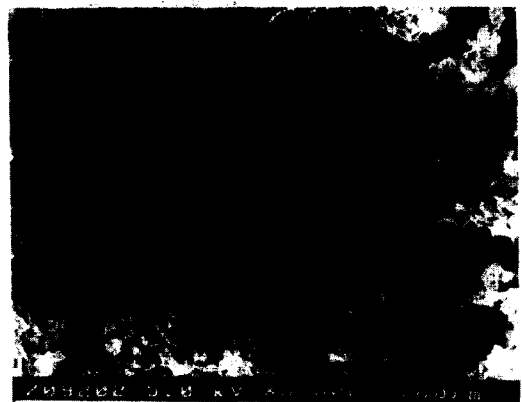


그림 3. CaSnO<sub>3</sub> 시편의 미세구조  
Fig. 3. Microstructure of CaSnO<sub>3</sub> specimen.

5,000배로 하였다. 감습소자에서 흡습은 많은 기공들을 통해서 이루어지는데, 시편은 흡습에 적당한 많은 기공이 형성돼 있음을 알 수 있다.

3. 커패시턴스—상대습도 특성의 주파수 의존성

60 [Hz] ~100 [kHz] 의 주파수에서 상대습도 증가에 따른 커패시턴스의 특성을 그림 4에 나타내었다. 이때 측정 분위기온도는 25 [°C] 로 하였다. 고습영역으로 갈수록 커패시턴스가 증가하였으며, 고주파 영역 보다 저주파 영역에서 습도변화에 대한 커패시턴스 변화량이 크고 변화 비율이 일정하였다. 이는 저주파 영역에서 습도에 대한 감도가 우수함을 알 수 있다. 흡습에 따라 커패시턴스가 증가하는 것은 다음과 같이 해석할 수 있다. 저습영역에서는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이루며 고습영역에서는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다. 따라서 고습영역으로 가면서 이중수소결합을 이루던 물분자가 단일수소결합을 이루면서 재배열이 쉽게 이루어져 분극이 용이하게 일어나므로 고습영역으로 갈수록 커패시턴스가 상승하게 된다.<sup>[6]</sup>

그리고 고주파 영역으로 갈수록 각 상대습도에서 볼 때 커패시턴스 값이 감소하고 습도변화에 대한 커패

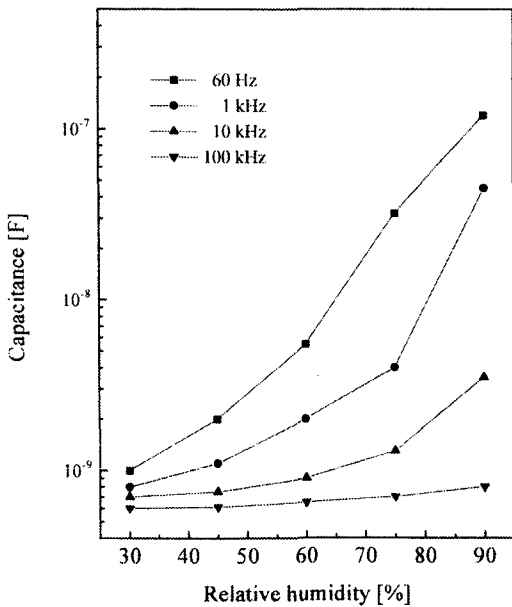


그림 4. 주파수에 대한 상대습도 대 커패시턴스 특성  
Fig. 4. Capacitance vs. r.h. characteristics as a function of frequency.

시턴스 변화가 작아지는 것은 주파수가 높아질수록 분극이 전체의 변화를 따라가지 못하는 유전분산 현상에 기인한다.

4. 커패시턴스—상대습도 특성의 온도 의존성

상대습도에 대한 커패시턴스 변화 특성의 분위기온도 의존성을 그림 5에 나타내었다. 측정주파수는 60 [Hz] 에서 행하였다. 흡습에 따라 커패시턴스는 증가하며 분위기 온도변화에 대해서도 습도증가에 따른 커패시턴스 변화폭 및 기울기가 변하지 않는 안정된 감도를 유지하였다.

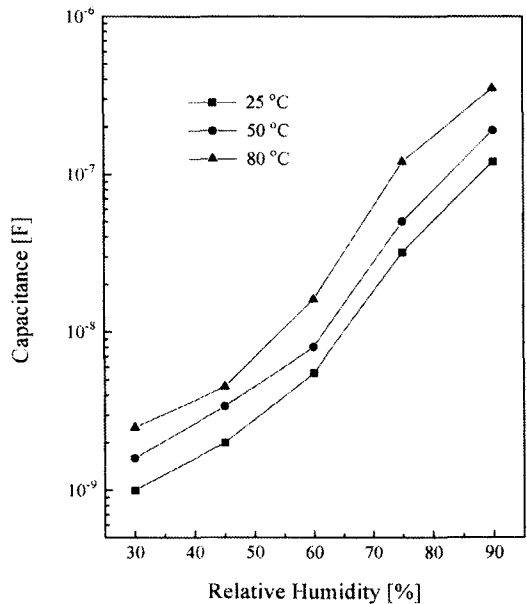


그림 5. 온도에 대한 상대습도 대 커패시턴스 특성  
Fig. 5. Capacitance vs. r.h. characteristics as a function of temperature.

5. 히스테리시스 특성

분위기온도 25 [°C], 80 [°C] 에서 흡습과 탈습에 따른 히스테리시스 특성을 그림 6에 나타내었다. 이때 측정주파수는 60 [Hz] 로 하였다. 결과에서 보면 각 온도영역에서 약간의 히스테리시스 현상이 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 히스테리시스 특성의 원인은 감습부에 있는 물분자의 평형증기압이 흡착시와 탈착시에 다르기 때문이다. 따라서 흡착된 물이 모세관 응축에 의해 표면적이 감소하는 경우 표면자유에너지의 저하가 히스테리시스의 주요 원인으로 된다.<sup>[7]</sup>

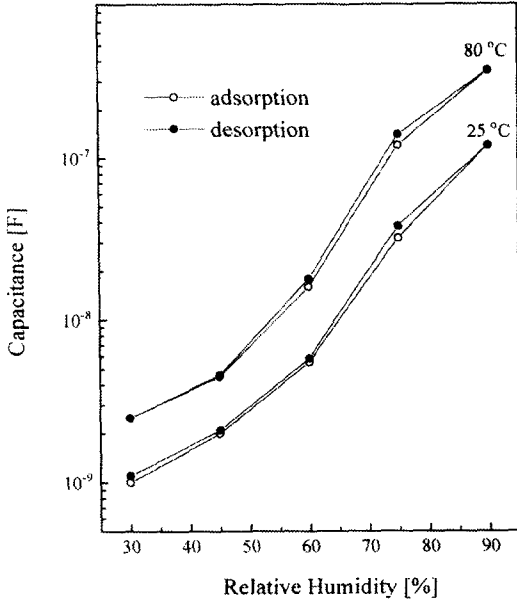


그림 6. 히스테리시스 특성  
Fig. 6. Hysteresis characteristics

6. 경시변화 특성

대기 중에 1 개월, 3 개월 동안 시편을 노출시킨 후 상대습도에 대한 커패시턴스 변화 특성을 측정하였으며, 이를 그림 7에 나타내었다. 이때 측정주파수 60

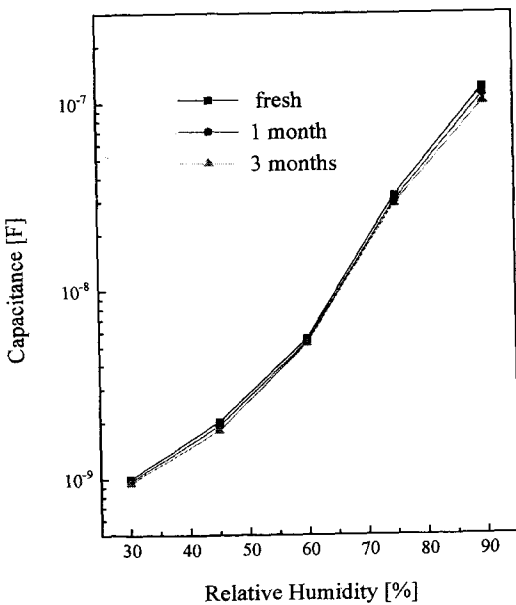


그림 7. 드리프트 특성  
Fig. 7. Drift characteristics.

[Hz], 분위기 온도는 25 [°C]로 하였다. 시간이 경과함에 따라 각 상대습도에서 볼 때 커패시턴스가 약간 감소함을 알 수 있다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 시편이 대기중에 노출되면 시편 표면에 수산기가 흡착되는데 표면에 흡착된 수산기가 다량 존재할 때는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이루며, 흡착된 수산기가 적을 때에는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다. 따라서 이중수소결합된 물분자는 단일수소결합된 물분자에 비해 재배열이 어려워지기 때문에 커패시턴스가 감소한다.<sup>[8]</sup>

7. 가열클리닝 특성

내오염 특성을 보기 위하여 식용유를 끓여 발생된 증기를 시편에 2 시간 동안 가하였으며, 가열클리닝 특성을 보기 위하여 이 시편을 400 [°C]에서 30분 동안 열처리하여 상대습도에 대한 커패시턴스 변화 특성을 나타내었다. 이때 측정조건은 주파수 60 [Hz], 분위기 온도 25 [°C]로 하였으며 이의 결과를 그림 8에 나타내었다. 결과에서 보면 식용유 증기에 의해 감습도가 저하됨을 알 수 있다. 이는 오일성분에 의해 시편에의 흡습이 방해됨을 알 수 있다. 그러나 열처리에 의해 본래의 감습특성을 회복하였다. 이는 시편주

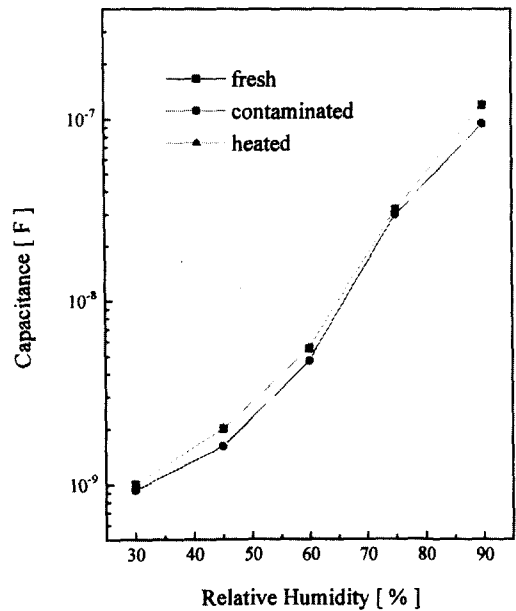


그림 8. 가열클리닝 특성  
Fig. 8. Heat-cleaning characteristics.

위에 히터장착에 의한 가열클리닝을 해줌으로써 오염에 의한 감습도 저하를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는  $\text{CaSnO}_3$  감습소자를 고상반응법을 이용하여 제조하였고, 그의 결론은 다음과 같다. 시편은 흡습에 적당한 다공질의 구조를 지녔으며, 저주파 영역에서 습도변화에 대한 커패시턴스 변화량이 크고 변화비율도 일정한 우수한 감도를 나타냈다. 습도에 대한 감도는 온도변화에 안정되며, 대기중의 장시간 노출에 의해 각 상대습도에서 커패시턴스가 약간 감소하는 특성열화가 나타났으나 감습성능에는 크게 영향을 미치지 않았다. 흡습, 탈습에 따른 약간의 히스테리시스 특성이 나타났으며, 가열클리닝에 의해 오염에 의한 감습도 저하를 방지할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 본 감습소자는 습도센서로써 응용가능성을 나타내며, 최근 세라믹 박막 제조방법으로 널리 이용되고 있는 마그네트론 스퍼터링법에 의한 이 시편의 박막형 습도센서 개발에도 기대를 해본다.

#### 참 고 문 헌

- [1] F. W. Dunmore, "An improved electric hygrometer," J. Res. Nat. Bur. Stand., vol. 23, pp. 701~714, 1939.
- [2] K. Otsuka, S. Kinoki and T. Ushi, Organic polymer humidity sensor, Denshi -Zairyo, vol. 19, pp.68~73, 1980.
- [3] M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, "A Thin-Film Resistance Humidity Sensor," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 307~315, 1983.
- [4] G. Gusmano et al, "Magnesium Aluminum Spinel Thin Film as a Humidity Sensor," Sensors and actuators B, vol. 7, pp. 460~463, 1992.
- [5] C. Cantalini and Mario Pelino, "Microstructure and Humidity Sensitive Characteristics of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Ceramic Sensor," J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, no. 3, pp. 546~551, 1992.
- [6] Y.C Yeh, T.Y Tseng and D.A Chang, "Electrical Properties of  $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  Porous Ceramic Humidity Sensor," J. Am. Ceram. Soc., vol. 73, no. 7, pp. 1992~98, 1990.
- [7] Kazuhiro Suzuki, "Moisture Sensing Materials and Mechanism in Capacitive Humidity Sensors," T. IEE Japan, vol. 112-A, no. 9, pp. 782~788,1992.
- [8] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic Humidity Sensors," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 85~96, 1983.

#### 저 자 소 개



陸宰豪(正會員)

1962년 6월 5일생. 1985년 인하대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 유한대학 전기과 조교수