

A Study on the Electrical Properties of Thin Film Type Humidity Sensor

柳道鉉[†]
(Do-Hyun You)

Abstract - $TiO_2-V_2O_5$ sol was fabricated using sol-gel method and $TiO_2-V_2O_5$ thin films were fabricated using dip-coating method. V_2O_5 sol was added 0.01mole, 0.03mole, 0.05mole into TiO_2 sol. As a results of crystalline properties, V_2O_5 peaks were not found in spite of V_2O_5 additive. Thickness of thin films increased 0.1~0.25 μm every a dipping. Capacitance of thin films increased with increasing heat treatment temperature and it increased largest at 700 $^{\circ}C$. Capacitance of thin films decreased with increasing V_2O_5 additive and it increased largest at 0.01mole. Because adsorption time and desorption time of thin films was about 2 minutes 40 seconds and about 3 minutes 40 seconds respectively, adsorption time was faster about 1 minutes than desorption time.

Key Words : $TiO_2-V_2O_5$ Thin Films, Sol-Gel Method, Capacitance of Thin Films, Adsorption Time, Desorption Time

1. 서 론

솔젤법이란 금속의 유기화합물과 무기화합물을 출발용액으로 균질한 용액을 제작하기 위하여 용매를 첨가하고 가수분해와 중, 축합 반응속도를 제어하기 위하여 촉매를 첨가함으로써 솔을 형성하고 시간이 경과함에 따라서 겔을 제작할 수 있는 나노기술이다. 이와 같이 형성된 겔은 다양한 소성 절차에 따라서 비정질 물질, 다결정체 및 유리 등을 제작할 수 있는 이점이 있다.

최근 들어 일상생활에서나 여러 분야의 생산공정에서 습도의 감지와 조절이 더욱 중요해지고 있는 가운데, 많은 연구자들이 세라믹스, 고분자 및 복합체 습도센서를 개발하였지만, 습도센서가 갖추어야 할 고감도, 반응성 및 재현성을 모두 만족시키지 못하고 있는 실정이다. 이런 가운데 출발물질이 세라믹스의 일종인 금속산화물은 기존 다른 출발물질과 비교하여 물리적, 화학적으로 가장 안정하기 때문에 이온, 전자 타입의 변화를 이용한 습도센서가 널리 채택되고 있다[1, 2].

습도센서는 형태 및 감지기구에 따라서 정전용량형, 저항형, 수정진동자형 및 FET형 등이 있으며[3], 최근에는 정전용량형이 대부분을 차지하고 있다.

정전용량형 습도센서는 감습막 표면에 흡착되는 물 분자량에 따라서 유전율이 변화하는 원리로서 습도측정범위가 넓은 반면, 저항형 습도센서는 저습도와 고습도에서 측정이 어렵고 온도변화에 대한 변화폭이 크며 수증기의 응결, 소금물, 화학물질에 취약하다. 정전용량형 습도센서의 기본요건

은 물 분자가 감습막에 흡착이 되면 감습막의 유전을 변화가 일어난다. 유전을 변화에 의한 감습막은 고분자가 널리 쓰이고 있으나 사용온도가 낮고 고습도에서 센서를 장시간 두면 감습막이 들뜨는 단점이 있다[4].

이와 같은 이유로 외부 분위기에 비교적 안정적으로 습도를 감지할 수 있는 감습막으로는 금속산화물이 있으며, 금속산화물 중 습도감지특성이 우수한 rutile형 TiO_2 는 O-H기 흡착성이 우수하여 물 분자량에 따라서 유전율이 크게 변화하며 기공을 조절이 비교적 용이한 이점이 있다. 또한 V_2O_5 는 열처리 시 액상을 형성하여 치밀화를 촉진할 수 있으며 센서의 비저항을 낮추는 것이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 출발용액으로 하여 TiO_2 솔을 제작하고 첨가제로서 $VO(OC_3H_7)_3$ 를 0.01, 0.03, 0.05[mole] 평량하여 V_2O_5 솔을 제작한 후, 미리 제작한 TiO_2 솔에 V_2O_5 솔을 혼합하여 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 $TiO_2-V_2O_5$ 솔 내에 기판을 dipping하여 dipping횟수에 따른 박막의 두께를 측정하였고, 솔을 겔화시켜 겔 분말의 결정구조를 분석하였다. 또한 열처리온도와 V_2O_5 비에 따른 박막의 습도감지특성 및 흡착, 탈착에 따른 반응시간을 검토하였다.

2. 실험

2.1 솔의 제작

본 실험에서 이용한 시약은 $Ti(OC_3H_7)_4$, $VO(OC_3H_7)_3$, C_2H_5OH , H_2O , HCl 이며, 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(일본), Rare Metallic Co.(일본), Hayman Limited(영국), Tedia Co.(미국), Matsunoen Chemicals(일본)이다.

우선 8.50[mole] C_2H_5OH /1[mole] $Ti(OC_3H_7)_4$ 비율로 C_2H_5OH 용액을 평량한 후 2[mole] H_2O /1[mole] $Ti(OC_3H_7)_4$ 비율로 제작한 0.0826[mole] HCl 수용액과 혼합하여 분액여두 속에

[†] 교신저자, 正會員 : 安山工科大学 電氣科 副教授 · 工博

E-mail : dhyou@act.ac.kr

接受日字 : 2008年 4月 18日

最終完了 : 2008年 4月 28日

넣어둔다. 또 다른 8.50[mole] C₂H₅OH/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 제작한 C₂H₅OH용액을 평량한다. N₂ 가스가 주입되고 있는 실온의 glove box 내에서 Ti(OC₃H₇)₄ 용액을 평량하고 이것을 미리 제작한 C₂H₅OH 용액과 혼합한 후 이렇게 하여 제작한 혼합용액에 분액여두 속에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여 TiO₂ 솔을 제작한다.

또한 C₂H₅OH/VO(OC₃H₇)₃을 각각 0.01, 0.03, 0.05 [mole] 비율로 혼합하여 V₂O₅ 솔을 제작한 후 이미 제작한 TiO₂ 솔과 혼합함으로써 TiO₂-V₂O₅ 솔을 제작한다. TiO₂-V₂O₅ 솔의 제작도를 그림 1에 나타낸다.

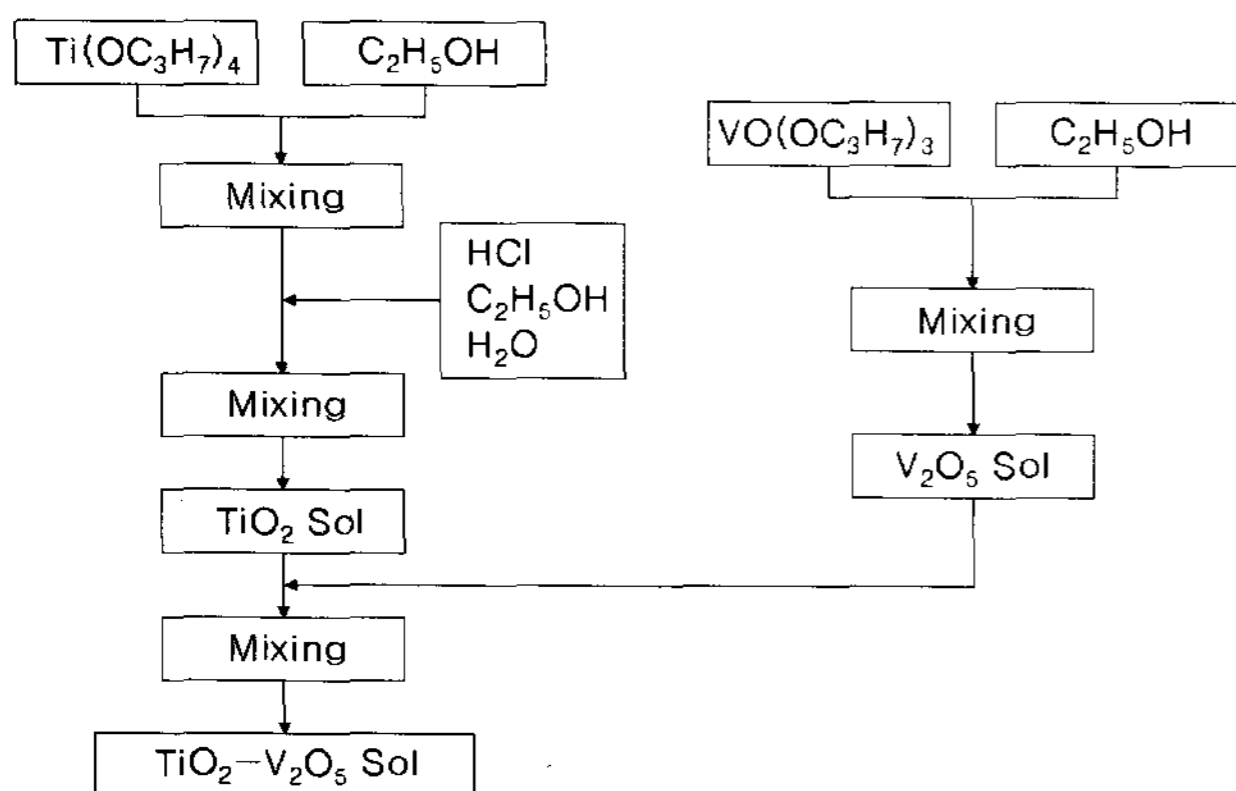


그림 1 TiO₂-V₂O₅ 솔의 제작도
Fig. 1 Fabrication flow chart of TiO₂-V₂O₅ sol

2.2 박막의 제작

미리 제작한 TiO₂-V₂O₅ 솔 내에 기판을 dipping과 withdrawing과정을 반복함으로써 TiO₂-V₂O₅ 박막을 제작하였다. 이 때 박막제작용 기판으로는 Al이 빗살무늬형태로 증착된 알루미늄기판을 이용하였으며 제작한 박막형태를 그림 2에 나타낸다.

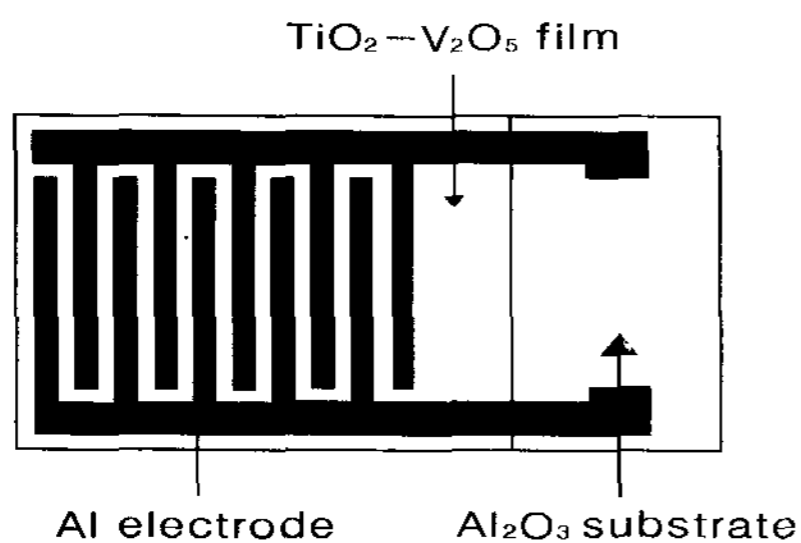


그림 2 TiO₂-V₂O₅ 박막의 형태
Fig. 2 Shape of TiO₂-V₂O₅ thin films

매 회 dipping-withdrawing이 끝난 후에는 N₂가스 분위기에서 10분 동안 건조하고 500[°C]에서 10분 간 예비 열처리를 실시하였다. Dipping이 모두 끝난 후에는 500[°C], 600[°C], 700[°C]에서 최종 열처리를 하였으며 최종 열처리 조건은 각각의 열처리온도까지의 승온속도를 5[°C/분], 각각의 온도에서 2시간 유지, 각각의 온도에서 상온까지의 하강속도를 1.67[°C/분]으로 하였다. TiO₂-V₂O₅ 박막의 제작도를 그림 3에 나타낸다.

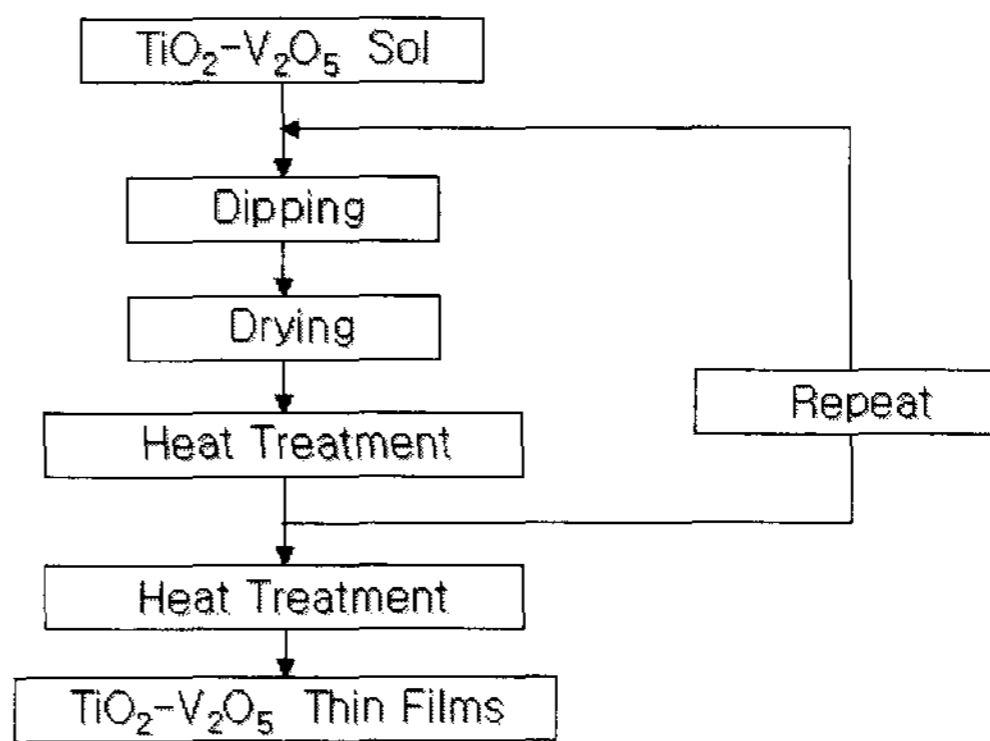


그림 3 TiO₂-V₂O₅ 박막의 제작도
Fig. 3 Fabrication flow chart of TiO₂-V₂O₅ thin films

2.3 측정방법

2.3.1 결정구조 측정

V₂O₅비에 따른 젤 분말의 결정구조변화를 측정하기 위하여 결정구조분석에 이용한 젤 분말은 솔을 젤화시키고 젤을 분말화하여 24시간동안 건조시킨 후 700[°C]에서 열처리한 것이다. 측정장치는 XRD(PW 1730, Philips, 네덜란드)를 이용하였으며 측정조건은 인가전압 40[kV], 인가전류 25[mA], Target CuKα, Filter Ni, 주사속도 0.085[2θ/sec], 주사범위 20°~90°로 하였다.

2.3.2 박막의 두께 측정

Dipping 횟수에 따른 박막의 두께변화를 측정하기 위해 α-step을 이용하였다.

2.3.3 습도감지특성 측정

상대습도에 따른 정전용량변화를 측정하기 위하여 박막을 제작한 후 측정온도를 25[°C], 상대습도를 30~90[%RH]로 변화시켜 가면서 박막의 정전용량을 측정하였다. 측정장치는 항온항습조(HC 7005, Heraeus Vötsch)와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 이용하였다.

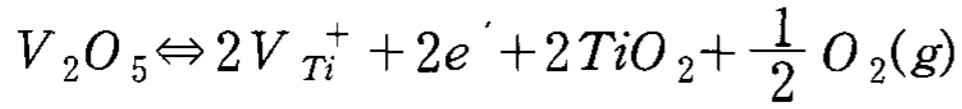
2.3.4 반응속도특성 측정

항온항습조에 습도센서소자를 넣어 두고 항온항습조 내의 측정온도를 25[°C]로 맞춘 채, 상대습도를 각각 45, 90[%RH]로 유지하였을 때의 정전용량값을 먼저 측정해둔다. 그 후 상대습도가 45[%RH]인 상태에 있던 소자를 90[%RH]인 곳으로 이동시킬 때 소자의 정전용량값이 먼저 측정하였던 90[%RH]일 때의 측정값에 이르기까지 걸리는 흡습시간을 측정하였으며, 반대로 상대습도가 90[%RH]인 상태에 있던 소자를 45[%RH]인 곳으로 이동시킬 때 소자의 정전용량값이 먼저 측정하였던 45[%RH]일 때의 측정값에 이르기까지 걸리는 탈습시간을 측정하였다. 측정장치는 항온항습조(HC 7005, Heraeus Vötsch)와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard) 그리고 Stop Watch(TT-002, Time Art)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 V₂O₅비에 따른 젤 분말의 결정구조특성

V₂O₅비에 따른 젤 분말의 결정구조특성을 그림 4에 나타낸다. 그림에 나타난 피크는 전부 rutile형 TiO₂상으로서 V₂O₅ 피크는 확인할 수 없었다. 이는 아래의 화학식을 통하여 알 수 있다.



여기서, V_{Ti}⁺는 Ti⁴⁺이온격자위치에 V⁵⁺가 치환된 것을 말함

須藤 儀一에 의하면 두 이온 간의 고용가능한 두 이온반경 차이는 약 15[%]정도[5]로서, 본 실험에서 Ti⁴⁺의 이온반경이 0.68[Å], V⁵⁺의 이온반경이 0.59[Å]으로 반경차이가 15[%]이내이기 때문에 Ti⁴⁺이온위치에 V⁵⁺이온이 고용되어 V₂O₅ 피크가 확인되지 않았다고 사료된다.

V₂O₅의 피크가 확인되지 않는 또 다른 이유는 V₂O₅의 융점이 658[°C]이므로 그림 4의 열처리온도인 700[°C]에서는 V₂O₅의 액상에 의한 치밀화가 일어났기 때문이다.

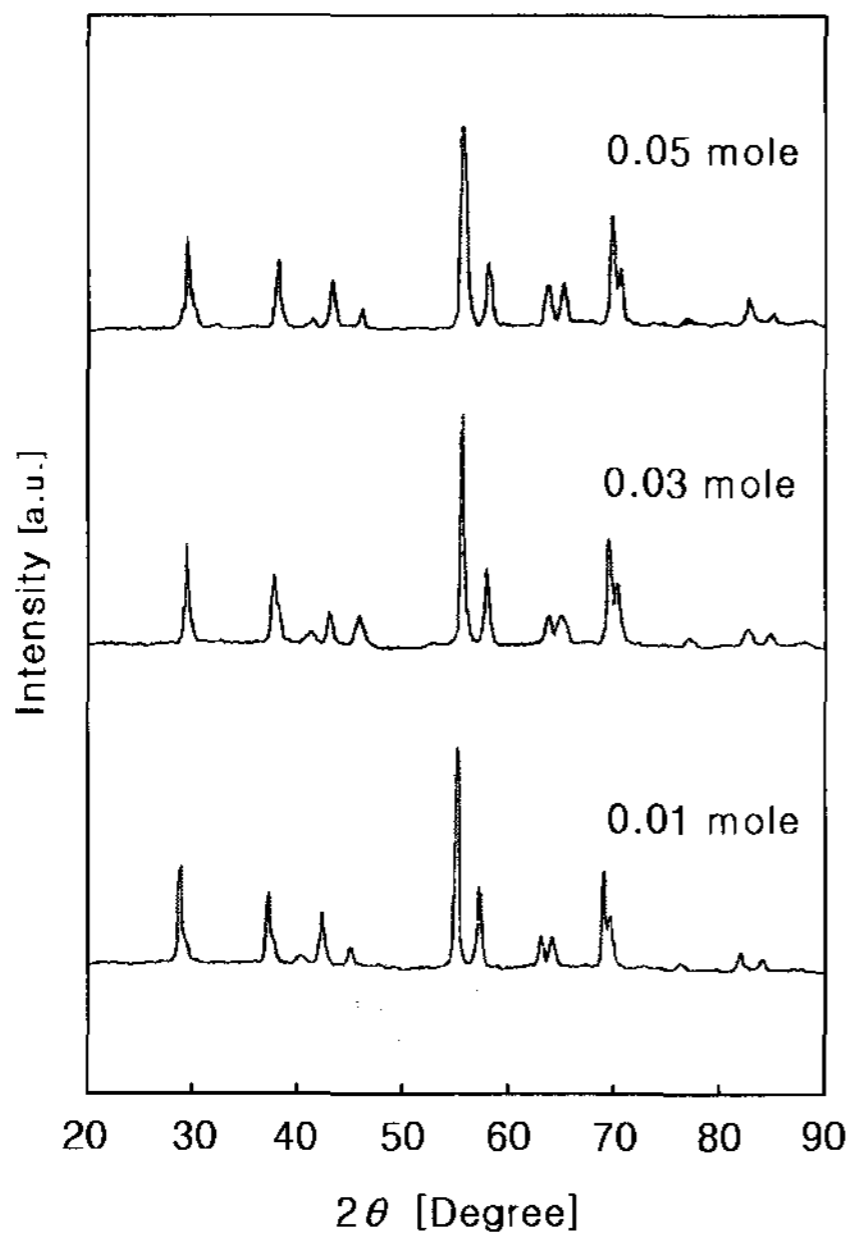


그림 4 V₂O₅비에 따른 젤 분말의 결정구조특성 (열처리온도 : 700°C)

Fig. 4 Crystalline properties of gel powder according to V₂O₅ rate (heat treatment temperature : 700°C)

3.2 Dipping 횟수에 따른 박막의 두께특성

Dipping 횟수에 따른 박막의 두께변화를 그림 5에 나타낸다. 박막은 Al₂O₃ 기판에 막을 제작하고 500[°C]에서 10분간 열처리한 후, dipping을 반복하여 막두께를 증가시켜 제작하였다. 그림으로부터 1회 dipping 당 약 0.1~0.25[μm] 정도로 막두께가 증가하고 있음을 알 수 있다.

박막의 두께는 여러 가지 요인에 의해 영향을 받는 가운데, 용액의 산화물 농도와 용액점도가 높고 withdrawal속도

가 빠를수록 막은 두꺼워지며 가열온도가 낮고 가열시간이 짧을수록 막두께는 두꺼워진다[6].

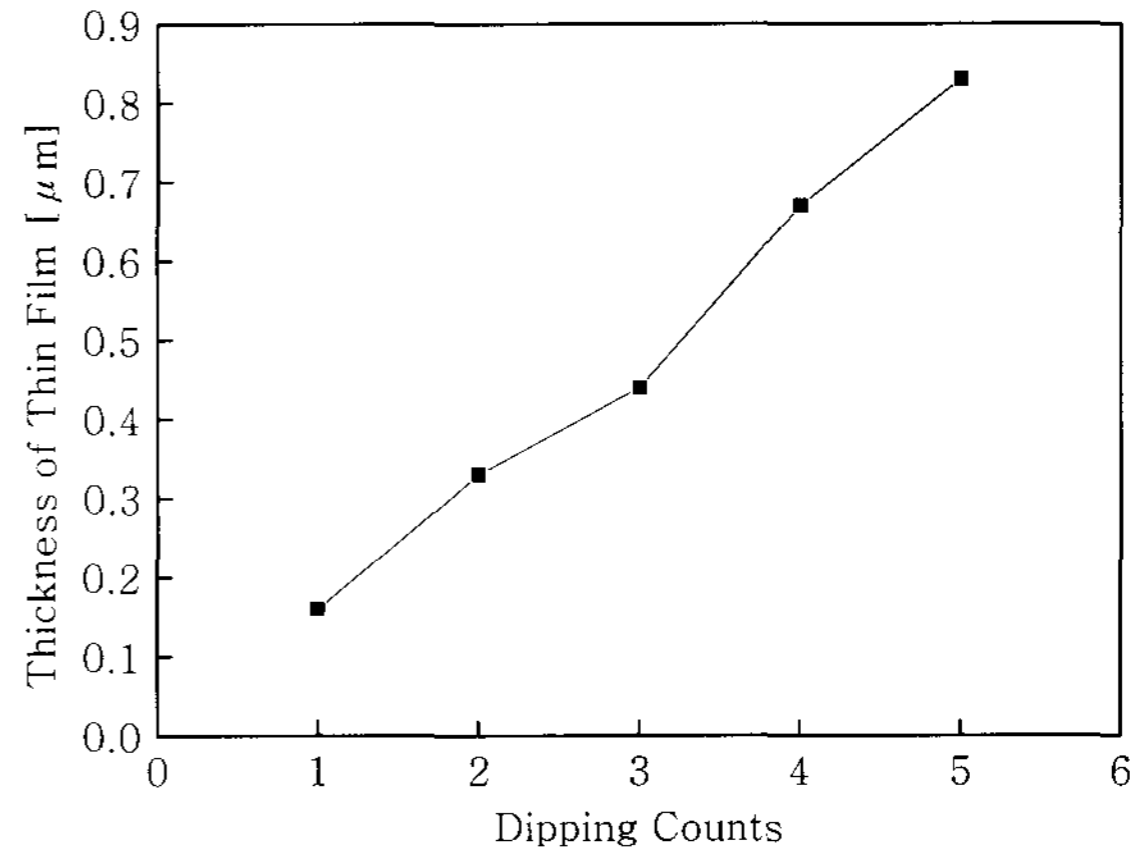


그림 5 Dipping 횟수에 따른 박막의 두께특성

Fig. 5 Thickness properties of thin films according to dipping counts

3.3 열처리온도에 따른 박막의 습도감지특성

열처리온도에 따른 박막의 습도감지특성을 그림 6, 7, 8에 나타낸다. 그림을 보면 전반적으로 열처리온도가 증가함에 따라서 정전용량은 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다. D. H. You에 의하면 TiO₂-V₂O₅ 젤 분말은 열처리온도가 400[°C]에서 결정화된 상태의 anatase형으로 존재하여 600[°C]까지 anatase형이 유지되었고 700[°C]이상에서는 전부 rutile형으로 상전이한다[7]고 보고하고 있다. 그리고 TiO₂의 결정상은 일반적으로 anatase형, rutile형, brookite형으로 이루어진 가운데, rutile형의 비유전율은 110~117정도로서 anatase형의 48, brookite형의 78보다 높은 것으로 알려져 있다.

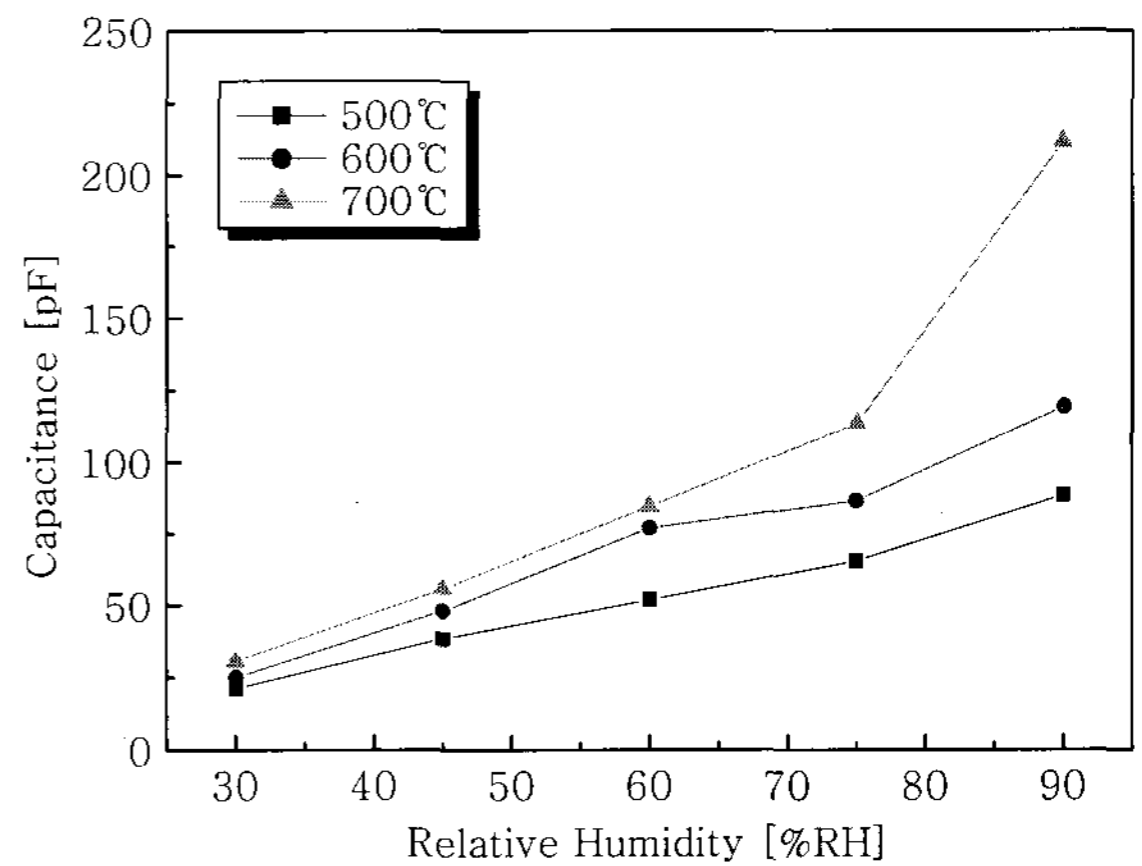


그림 6 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성 (V₂O₅비 : 0.01mole)

Fig. 6 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to heat treatment temperature (V₂O₅ rate : 0.01mole)

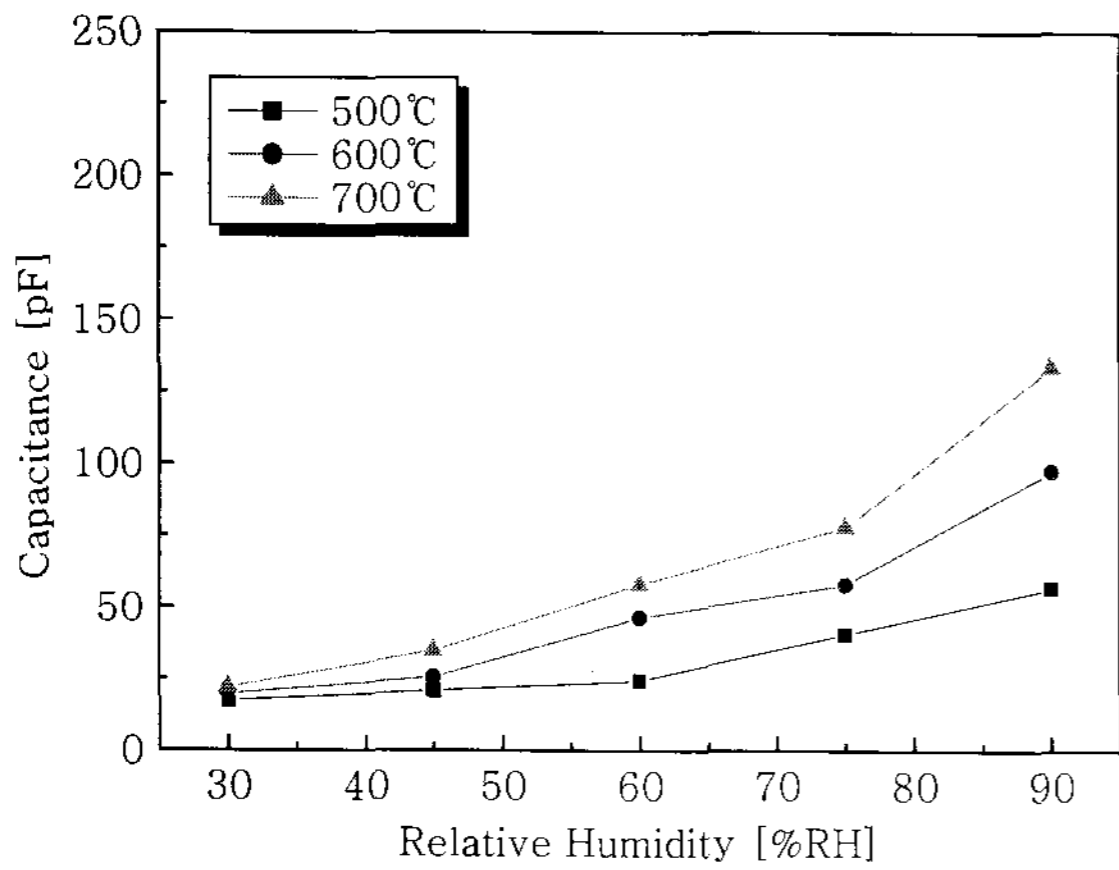


그림 7 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성 (V₂O₅비 : 0.03mole)

Fig. 7 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to heat treatment temperature (V₂O₅ rate : 0.03mole)

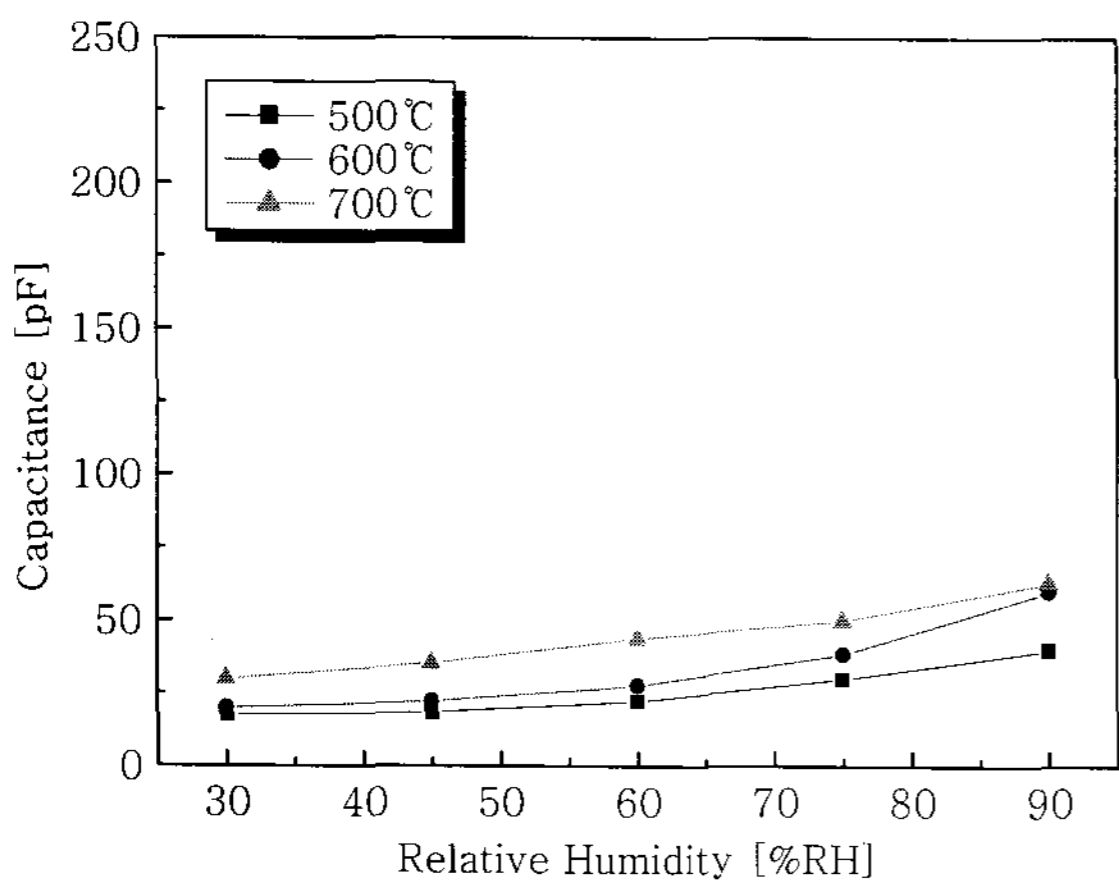


그림 8 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성 (V₂O₅비 : 0.05mole)

Fig. 8 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to heat treatment temperature (V₂O₅ rate : 0.05mole)

따라서 위의 두 가지 이유에 의해 그림 6, 7, 8로부터 습도변화에 따른 정전용량변화는 전부 rutile형으로 상전이한 온도인 700[°C]에서 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

또한 상대습도가 증가함에 따라서 정전용량은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 liquid like network 형태인 물 분자가 수소결합하여 다중층을 형성하기 때문이며[8], 물 분자 같은 극성분자가 흡착되면 유전상수가 증가하고 유전상수의 증가는 물의 해리에너지를 감소시킴으로써 정전용량이 증가하는 것이다.

그리고 일반적으로 흡착 초기에는 물 분자의 일부가 수산기를 형성하기 위해 소자의 그레이인 표면에 화학흡착되고, 그 이후에는 물 분자가 표면 수산기와 수소결합하여 물리흡착을 형성한다. 이 때 형성된 흡착층은 한 개의 물 분자와 두 개의 표면 수산기가 결합하는 가운데, 물 분자가 더욱 흡착

되면 H⁺는 H₃O⁺를 형성하기 위하여 한 개의 수산기가 한 개의 물 분자와 결합한다. 이 때 물 분자들은 수소결합을 하면서 liquid like network 형태의 다중층을 이루기 위해 서로 응집하며, 이와 같이 물리흡착에 의해 형성된 다중층 내의 물 분자들은 TiO₂ 내에서 쌍극자를 만들어 감습막의 유전율을 증가시킨다[9].

3.4 V₂O₅비에 따른 박막의 습도감지특성

V₂O₅비에 따른 박막의 습도감지특성을 그림 9에 나타낸다. V₂O₅비가 0.01[mole]일 때 약간 비선형적이기는 하지만 정전용량변화가 가장 큰 것으로 나타났다.

J. H. Park에 의하면 TiO₂에 V₂O₅를 0.005, 0.02, 0.04, 0.1[mole] 첨가했을 경우, 전 기공부피(total pore volume)는 각각 0.175, 0.05, 0.073, 0.045[cm³/g]이라고[10] 보고한 바 있다. 따라서 J. H. Park의 실험에서 V₂O₅가 0.01[mole]일 때 전 기공부피에 대한 측정값은 제시하지 않았지만, V₂O₅가 0.005[mole] 부근에서 가장 큰 전 기공부피를 나타내는 것을 참고로 할 때, 본 실험에서도 V₂O₅가 0.005[mole] 부근인 0.01[mole]일 때의 전 기공부피가 0.03, 0.05[mole]일 때보다 크다고 생각할 수 있기 때문에 정전용량변화도 가장 큰 것으로 사료된다.

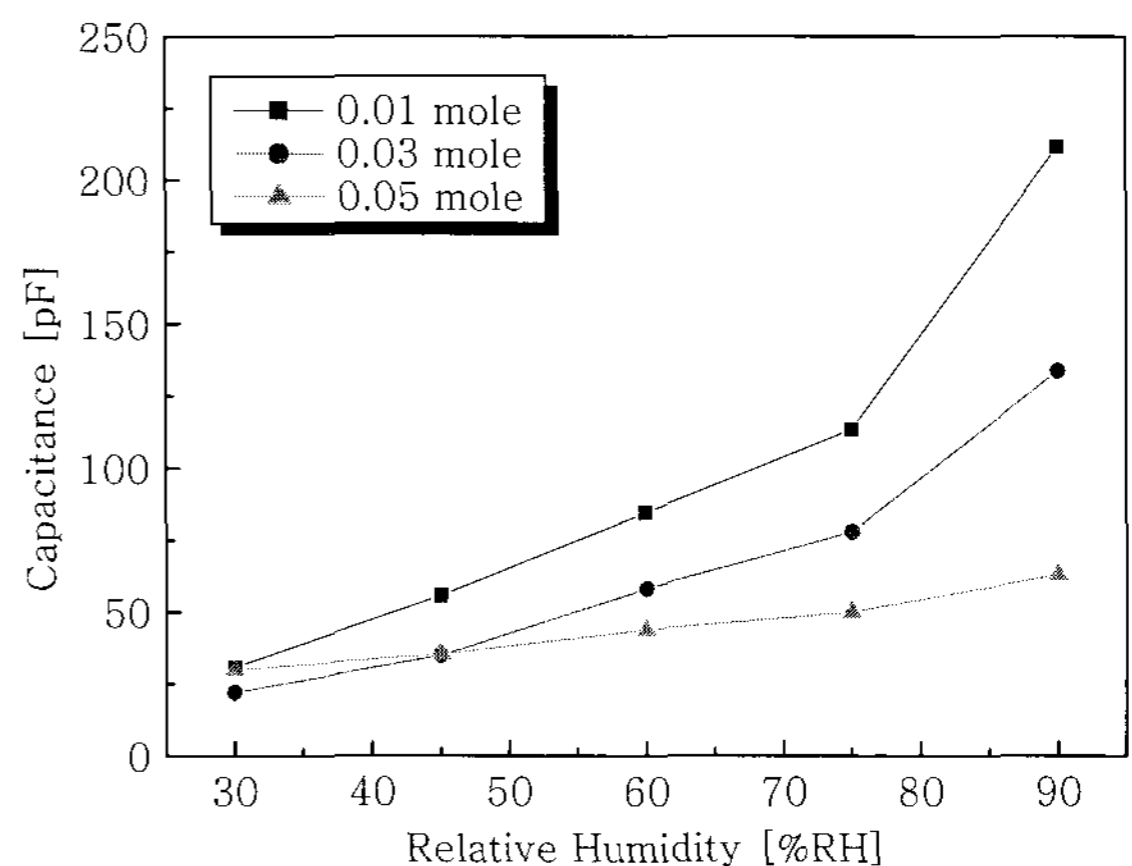


그림 9 V₂O₅비에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성 (측정주파수 : 500Hz, 열처리온도 : 700°C)

Fig. 9 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to V₂O₅ rate (measuring frequency : 500Hz, heat treatment temperature : 700°C)

3.5 응답시간특성

감습막에 물 분자가 어느 정도로 빠르게 흡착되거나 탈착되는가를 측정된 응답시간특성을 그림 10에 나타낸다. 그림으로부터 흡착 시의 응답시간은 약 2분 40초로써 탈착 시의 응답시간인 약 3분 40초보다 빠르게 나타났는데 이는 금속산화물은 물 분자에 흡습성이 좋기 때문인 것으로 사료된다.

일반적으로 정전용량형 습도센서에 사용되는 감습막은 모든 습도조건에서 작동하여 습도감지특성 뿐만 아니라 안정성이 뛰어나야 하며 물 분자를 빠르게 흡착함으로써 정전용량을 빠르게 변화시킴과 동시에 흡착한 물 분자를 신속히 탈착시켜야 한다.

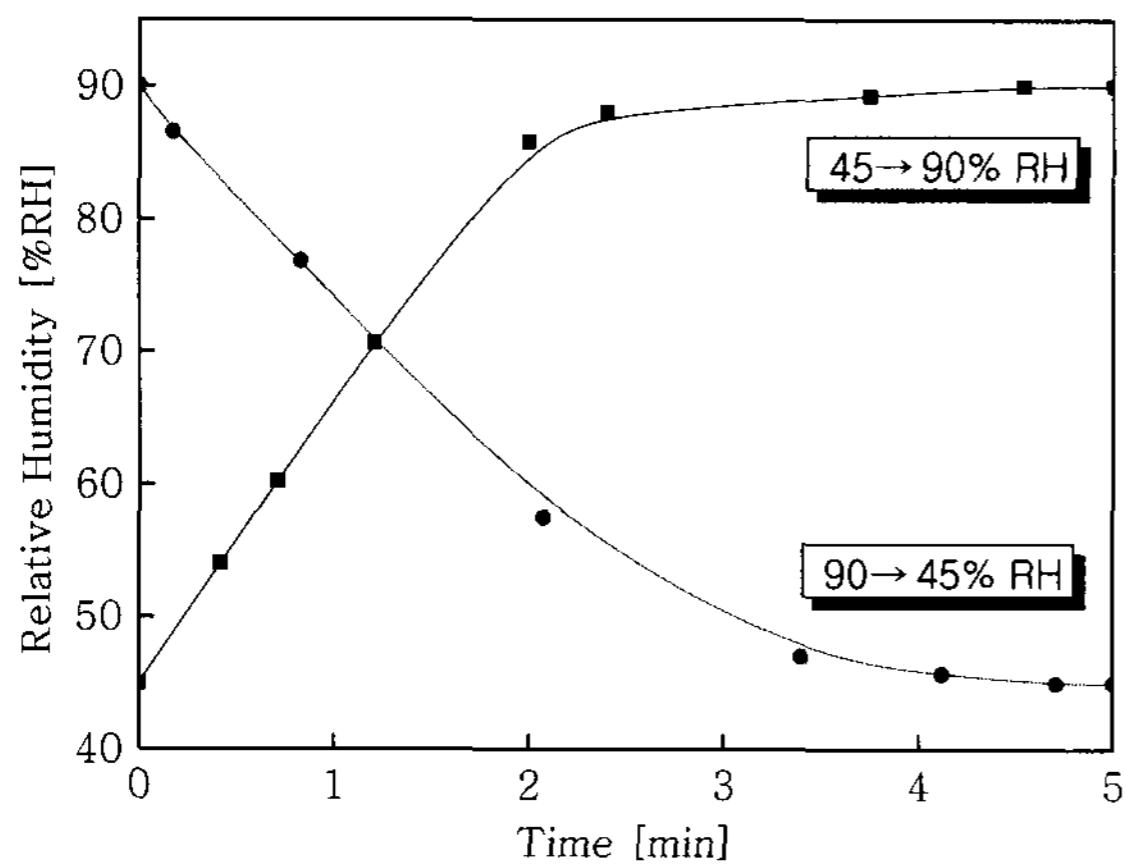


그림 10 응답시간특성
Fig. 10 Properties of response time

4. 결 론

본 논문에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 에 $VO(OC_3H_7)_3$ 를 첨가하여 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작한 후, V_2O_5 비에 따른 젤 분말의 결정구조를 분석하였고 dipping 횟수에 따른 박막의 두께변화를 측정하였다. 또한 열처리온도와 V_2O_5 비에 따른 박막의 습도감지특성 및 흡착, 탈착에 따른 반응시간을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. V_2O_5 비에 따른 젤 분말의 결정구조를 분석한 결과, 피크는 전부 rutile형 TiO_2 상으로서 V_2O_5 피크는 확인할 수 없었다.
2. Dipping 횟수에 따른 박막의 두께변화를 측정한 결과, 1회 dipping 당 약 $0.1 \sim 0.25[\mu m]$ 정도로 막두께가 증가하였다.
3. 열처리온도에 따른 박막의 습도감지특성을 측정한 결과, 전반적으로 열처리온도가 증가함에 따라서 정전용량은 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있으며, 특히 전부 rutile 형으로 상전이한 온도인 $700[^\circ C]$ 에서 정전용량변화가 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다.
4. V_2O_5 비에 따른 박막의 습도감지특성을 측정한 결과, V_2O_5 비가 $0.01[mole]$ 일 때 약간 비선형적이기는 하지만 정전용량변화가 가장 큰 것으로 나타났다.
5. 감습막의 응답시간을 측정한 결과, 흡착 시의 응답시간은 약 2분 40초로써 탈착 시의 응답시간인 약 3분 40초보다 빠르게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2007학년도 안산공과대학 학술연구비에 의하여 연구된 것임

참 고 문 헌

- [1] K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba and H. Yanagita, "Humidity sensitivity of Nb_2O_5 -doped TiO_2 ceramics", Sensors and Actuators A, 24, pp.55-60, 1990.
- [2] T. Y. Kim, D. H. Lee, Y. C. Shim, J. U. Bu and S. T. Kim, "Effects of alkaline oxide additives on the microstructure and humidity sensitivity of $MgCr_2O_4-TiO_2$ ", Sensors and Actuators B, 9, pp.221-225, 1992.
- [3] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic humidity sensors", Sensors and Actuators, 4, p.85, 1983.
- [4] M. C. Glenn and J. A. Schuetz, "An IC compatible polymer humidity sensor", Transducer '85, PA. USA, p.217, 1985.
- [5] 須藤 儀一, "セラミック感濕素子", 電子材料, No.19(9), pp.74-78, 1980.
- [6] L. D. Landau and V. G. Levich, Acta Physica Chim, URSS, 17, 41, 1942.
- [7] D. H. You, "Properties of $TiO_2-V_2O_5$ ceramics prepared by sol-gel method", Trans. KIEE, 56, 7, pp.1255-1260, 2007.
- [8] T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa, "Humidity-sensitive electrical conductivity of $MgCr_2O_4-TiO_2$ porous ceramics", Journal of the American Ceramic Society", 63, pp.295-300, 1980.
- [9] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection : the state-of-the-art and future developments", Sensors and Actuators B23, p.135, 1995.
- [10] J. H. Park and S. J. Park, "Studies of the impedance-humidity characteristics of $TiO_2-V_2O_5$ humidity sensor", Journal of the Korean Ceramic Society, 27, 4, pp.529-535, 1990.

저 자 소 개



유도현 (柳道鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 인하대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1996년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1991, 1992년 일본 Akita 대학 객원연구원. 1995년~현재 안산공과대학 전기과 부교수

Tel : 031-490-6056

Fax : 031-490-6055

E-mail : dhyou@act.ac.kr