

TiO₂-V₂O₅ 세라믹 습도감지소자의 제조 및 그 특성

The Fabrication of TiO₂-V₂O₅ Ceramic Humidity Sensors and Their Characteristics

이성필*, 임재영*, 고성택**

(Sung-Pil Lee, Jae-Young Rim, Sung-Taek Ko)

요 약

습도 감지소자의 물질 중 이온형의 대표적인 물질인 TiO₂ 습도 센서와 TiO₂에 V₂O₅를 첨가한 TiO₂-V₂O₅ 세라믹 습도센서를 제작하고 V₂O₅함량의 변화, 열처리 온도 및 열처리 시간에 따른 습도감지 특성 및 동작온도에 따른 특성 등을 조사하였으며, XRD와 SEM으로 그 원인을 규명하였다. TiO₂에 V₂O₅를 첨가하면 선형성이 좋아지는 것을 알 수 있었고, 제작한 시료 중 V₂O₅의 함량이 1mol%, 열처리 조건이 1000℃, 1시간인 소자는 동작온도 40℃에서 약 95%의 감도를 나타내었다.

Abstract

TiO₂ and TiO₂-V₂O₅ humidity sensors have been fabricated in the ceramic type and their physical and hygroscopic characteristics have been investigated. The addition of vanadium and sintering conditions affect the humidity sensitivity. XRD patterns and SEM photographs were used for the analysis of crystal structures and surface morphology. TiO₂-V₂O₅ humidity sensors had better linearity than TiO₂ humidity sensors in the range from 20% RH to 90% RH. The sensitivity of TiO₂-1mol% V₂O₅ humidity sensors sintered at 1,000℃, 1hr. was 95% at operating temperature 40℃.

1. 서 론

최근 습도 조절의 중요성은 많은 영역에서 인식되고 있으며, 안정된 습도센서 개발의 필요성을 강조하고 있다. 습도센서는 섬유, 전자재료, 정밀계측기, 식료품 등의 산업체 뿐만 아니라 공기조절기나 감전사고 예방 등 일반 가정이나 병원에서도 많이 사용되고 있다. 따라서 습도조절 장치의 핵심인 습도감지 물질에 관한 연구가 정력적으로 행해지고 있고

그 구조나 전극에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹¹⁾

낮은 가격이며 비교적 안정된 저항-습도 특성을 갖는 습도센서는 1978년 스피넬 고용체의 웨이퍼를 이용한 것이었으며, 이어 TiO₂-Nb₂O₅, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, ZnCr₂O₄-LiZnVO₄ 및 Al₂O₃ 등을 이용한 세라믹형 습도센서가 개발되었다.²⁻⁴⁾ 지금까지의 습도센서의 형태는 세라믹형¹⁾ 후막형⁵⁾, 박막형⁶⁾ 및 CMOS 공정을 사용한 캐패시터형⁷⁾ 등이 있다. 이중 세라믹형이나 후막형은 제조공정은 비교적 간단하나 재생산성이나 오염에 대한 저항성 등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 CMOS캐패시터형은 공정상의 복잡성이 문제가 되고 있다.

* 경남대학교 전자공학과

** 제주대학교 전자공학과

接受日字:1992년 8월 17일

이러한 상황에서도 아직까지 여러가지 세라믹 물질이 유망한 습도센서로서의 기대를 가지는 것은 비교적 고온에서 열처리된 세라믹은 다른 물질에 비해 물리적, 화학적 및 열적으로 안정되기 때문이다. 그러므로 많은 종류의 금속산화물이 세라믹형 습도감지 물질로 넓게 연구되고 있다.

본 연구에서는 습도감지소자의 물질 중 이온형의 대표적 물질인 TiO₂에 V₂O₅를 첨가하여 TiO₂-V₂O₅ 세라믹 습도센서를 제조하고, V₂O₅ 함량의 변화, 열처리 온도 및 열처리에 따른 습도 감지 특성 및 동작온도에 따른 특성 등을 조사하였으며, XRD와 SEM으로 그 원인을 규명하였다.

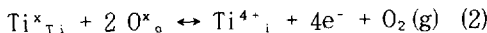
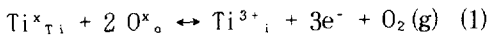
2. 이 론

TiO₂는 anatase, brookite 및 rutile의 3가지 형태로 나타난다^{1,2)}. 이중 가장 안정된 형태는 rutile 구조로 정방정계 대칭 결정성을 가지고 있는데, 격자상수는 a=4.59 Å, c=2.96 Å이다. 또한 밀도는 4.26g/cm³이고 녹는점은 2120°K이다. 표 1은 TiO₂의 구조와 물성을 정리한 것이다.

표 1 TiO₂의 특성
Table 1 Characteristics of TiO₂

Crystal type Properties	Anatase	Brookite	Rutile
System	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
Dielectric constant	ε = 48	ε = 78	ε = 100-117
Density (g/cm ³)	3.90	4.18	4.26
Δ H _f	- 218.1	—	- 225.5

TiO₂의 결합구조와 전자수송에 관한 모델은 R.N.Blumenthal 등¹³⁾에 의해 발표된 바 있다. 이 모델에 따르면 TiO₂내에서 원자 및 전자결합의 형성과정은 다음과 같다.

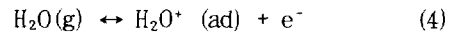


여기서 Ti_{Ti}는 격자간 원자로 존재하는 Ti이다.

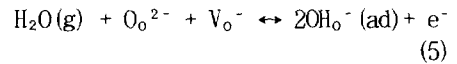
물분자가 반도체 산화물의 표면에 흡착될 때 그 전도도는 산화물이 n형이나 p형이냐에 따라 증가되거나 감소된다. TiO₂는 도너의 활성화 에너지가 0.02eV인 n형 반도체이므로 물

분자의 흡착에 의해 전도도가 증가한다. 이것은 전자가 물분자로부터 산화물로 전송되는 것을 나타낸다. 환원성 가스와 접촉하는 경우에는 산화물 표면에서 흡착된 산소와 격자 산소와의 환원 반응은 산화물에 전자 전달을 야기하지만 수분의 흡착에서는 이러한 전자 전달반응은 심각하지 않으며 물분자로 부터 산화물의 전자 전달이 지배적이며 아래와 같은 기구로 설명될 수 있다¹⁾

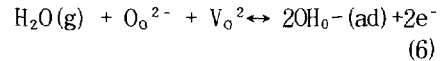
i) 하나의 전자를 전달하는 비분해 흡착 기구



ii) 하나의 전자를 전달하는 분해 흡착 기구



iii) 두개의 전자를 전달하는 분해 흡착 기구



여기서 V_o⁻와 V_o²⁻는 하나 혹은 두개의 전자를 포획하는 산소공공이며, O_o²⁻는 산소자리에 있는 이온화된 산소이다. 또한 K₁, K₂ 및 K₃는 반응상수이다. 각각의 경우 전도도는 증기압의 1/2, 1/3 및 1/4에 비례한다. perovskite형 산화물의 α 값은 1/3 이하이며 기구 ii)와 iii)이 지배적인 것으로 보고되고 있다.

이온화된 산소공공과 같은 표면 결합들은 산소를 포획하게 되고 여기에 물 분자가 흡착되면 포획된 산소들을 자유롭게 한다. 표면결합에 관한 정확한 성질은 아직까지 분명하지 않으며 많은 연구가 요구되는 부분이다.

3. 실험

3.1 소자의 제작

본 실험에서는 여러가지 습도 감지물질 중 습도 감지능력이 뛰어난 TiO₂를 주 물질로 하였다. 그 이유는 열처리온도에 따라 anatase 구조에서 안정된 rutile 구조로 변화하는 TiO₂는 좋은 O-H기 흡착성과 porosity조절이 비교적 용이하기 때문이다⁹⁾. 첨가물질로는 V₂O₅를 사용하였는데 V₂O₅를 미량 첨가하면 저항률을 낮추고 저항률의 온도에 대한 의존성이 줄어들기 때문이다.

그림 1은 실험순서를 나타낸 것이다⁹⁾. 본 실험에서 사용된 시약은 Aldrich사 제품이며 순도는 TiO₂ 및 V₂O₅가 각각 99.9% 및 99.99%이다. TiO₂를 주 물질로 하여 V₂O₅를 각각 0 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 및 1.5mol% 첨가하여 혼합한 후 900°C에서 1시간 동안 하소하였다. 하소된 시료는 에칠알콜로 습식 혼합하여

2000 psi의 압력으로 tablet를 제작한 후 열처리온도를 각각 900°C, 1000°C 및 1100°C로, 열처리 시간은 각각 30분, 1시간, 2시간, 및 3시간으로 하였다. 여기에 전극을 형성하기 위하여 RuO₂ paste를 200 메쉬 스크린 프린터로 양면에 도포한 후 850°C에서 25분간 어닐링하였다. 이때 제조된 시편의 크기는 10mm, 두께는 2mm였다.

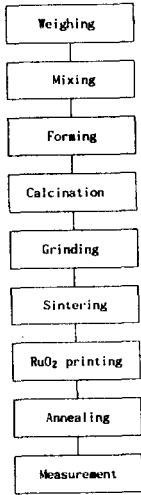


그림 1 습도 센서의 제작과정
Fig. 1 Sample fabrication process for humidity sensors.

3-2. 측정장치의 제작

그림 2는 소자의 측정장치에 대한 개략도이다. 밀폐된 상자내에 48개의 시료를 동시에 측정할 수 있도록 프로우브를 설치하고, 소자의 전도도 변화를 알 수 있도록 부하저항 (20M)을 사용하여 부하저항 양단에 나타나는 전압의 변화를 A/D컨버터를 통해서 컴퓨터로 분석하였다. 48개의 소자를 순서에 따라 제어하기 위하여 멀티플렉서를 사용하였고, A/D 컨버터와 소자의 임피던스를 고려해 48개의 버퍼를 설치하였다.

그림 3은 측정장치 회로를 나타낸 것이다. 습도변화를 위한 장치로는 습한 공기와 건조한 공기를 혼합 시켜 주입 하였고, 습도변환 시간을 줄이기 위해 chamber 내의 공기를 다시 feedback 시키는 강제 순환 방식을 사용하였다. 흡착시의 산소분압 측정을 위해 진공펌프를 설치하였다. 소자온도의 변화는 열판과 열전대를 사용하여 조절 및 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

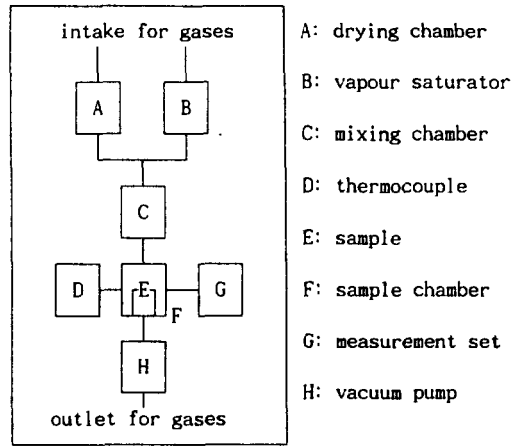


그림 2 측정장치의 개략도
Fig. 2 Block diagram for measuring

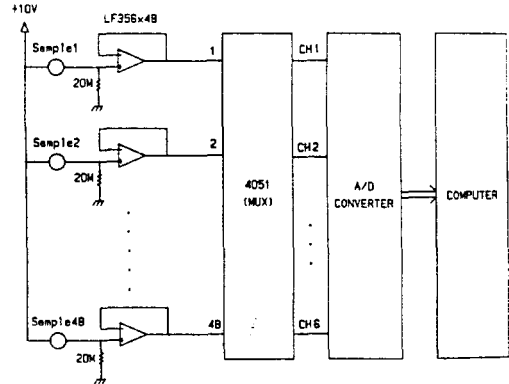


그림 3 측정장치의 회로도
Fig. 3 Circuit diagram of measuring system.

그림 4는 900°C, 1,000°C 및 1,100°C에서 1시간동안 각각 열처리한 소자의 XRD패턴이다. 그림에서 보는 바와 같이 전형적인 rutile 구조로 나타남을 알 수 있었다. K. Katayama⁴⁾ 등의 보고에 의하면 열처리온도가 1,000°C 이하에서는 anatase구조를 가지지만 1,000°C 이상이 되면 rutile 구조로 바뀐다고 보고하고 있다. 그러나 본 실험에서는 900°C에서도 rutile 구조를 보이고 있다.

그림 5는 900°C, 1,000°C에서 1시간 그리고 1,100°C에서 1시간, 3시간 동안 각각 열처리한 TiO₂소자의 SEM사진이다. 열처리 온도가 900°C나 1,000°C에 비해 1,100°C소자의 grain이 분명하게 커짐을 알 수 있고 응결(aggregation) 현상까지 관찰할 수 있다. SEM사진으로 관찰할 수 있는 grain의 크기는 1,100°C에서는 2μm이상임을 알 수 있었다. 세라믹형 습도

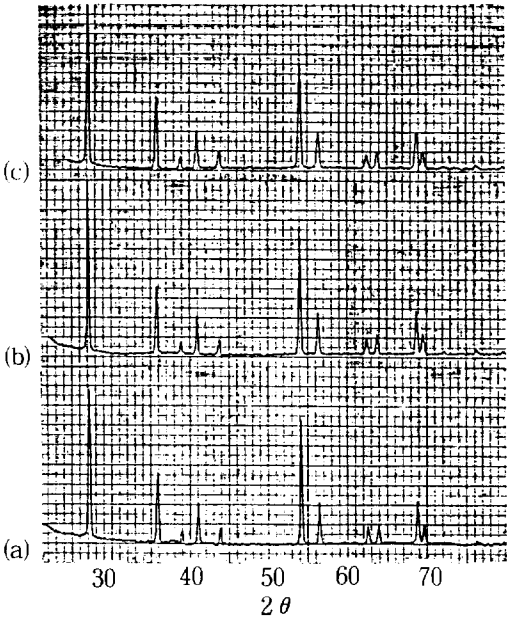
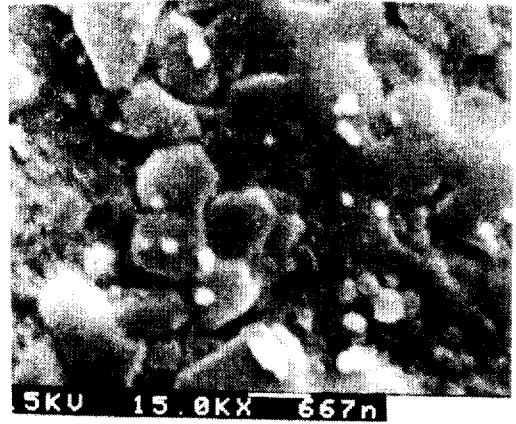


그림 4 TiO₂ ceramics의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 4 XRD patterns of sintered TiO₂ ceramic:

(a) 900°C, (b) 1,000°C, (c) 1,100°C



(c)

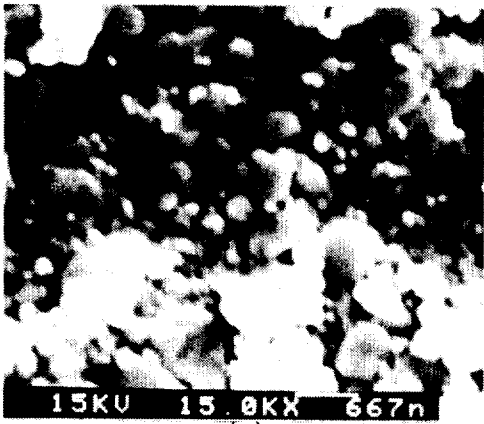


(d)

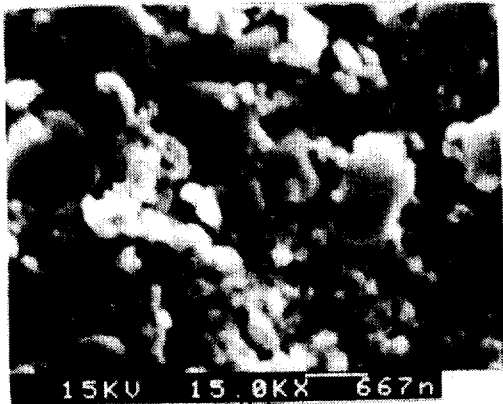
그림 5 열처리 조건에 따른 TiO₂의 SEM 사진

Fig. 5 SEM photographs of TiO₂ for various sintering conditions:

(a) 900°C 1hr., (b) 1,000°C 1hr., (c) 1,100°C 1hr., (d) 1,100°C 3hr.



(a)



(b)

감지소자로 사용하기 위해서는 입도의 분포와 pore size가 중요한 작용을 한다. K. Katayama 등²⁾은 TiO₂에 Nb₂O₅를 첨가한 소자의 SEM 사진을 발표한 바 있다. 이들의 보고에 따르면 열처리 온도가 증가함에 따라 grain의 크기가 증가하며 1,000°C에서 열처리한 소자의 grain size는 약 0.3μm이었다. 또한, Y. Shimizu 등¹⁰⁾에 의하면 pore size가 300 Å 이상이 되면 임피던스-습도 특성이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 1100°C 이상에서 열처리한 소자는 습도센서로 적합하지 않을 것으로 사료된다.

그림 6은 열처리 온도 변화에 따른 TiO₂ 세라믹의 습도 감지특성을 나타낸 것이다. 이때의 열처리 시간은 1시간으로 고정하였고 측정

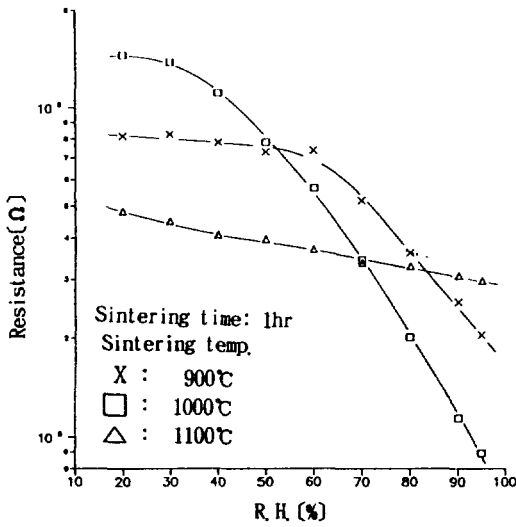


그림 6 열처리 온도에 따른 TiO₂ 세라믹의 습도 감지특성
 Fig. 6 Humidity characteristics of TiO₂ ceramics for various sintering temperatures.

온도는 40°C였다. 900°C와 1000°C에서 열처리한 소자에 비해 1,100°C에서 열처리한 소자의 기울기가 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 그림 5의 SEM사진에서 나타난 바와 같이 1,100°C에서 열처리한 소자는 grain이 커지면서 O-H기의 흡착 site가 감소하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

그림 7은 열처리 온도를 1,000°C로 고정하고 열처리 시간을 30분, 1시간, 2시간 및 3시간으로 변화하면서 만든 소자들의 습도 감지 특성이다. 열처리 시간을 1시간으로 한 소자의 기울기가 가장 큼을 알 수 있었고, 3시간 동안 열처리한 소자는 기울기가 완만해지는 것을 알 수 있었다.

그림 8은 열처리조건을 1,000°C, 1시간으로 고정하고 V₂O₅ 함량을 0 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 및 1.5 mol% 변화시킨 소자의 각각에 대한 습도감지 특성이다. V₂O₅를 첨가하지 않고 TiO₂만으로 만든 소자는 낮은 습도 영역에서 선형성이 떨어지지만 V₂O₅가 첨가된 소자들은 선형성이 좋아짐을 알 수 있다. 그림에서 V₂O₅를 1 mol%첨가한 소자의 기울기가 가장 큼을 알 수 있다. 그림 8의 기울기는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$\log R_1 - \log R_2 = \alpha (RH_1 - RH_2) \quad (7)$$

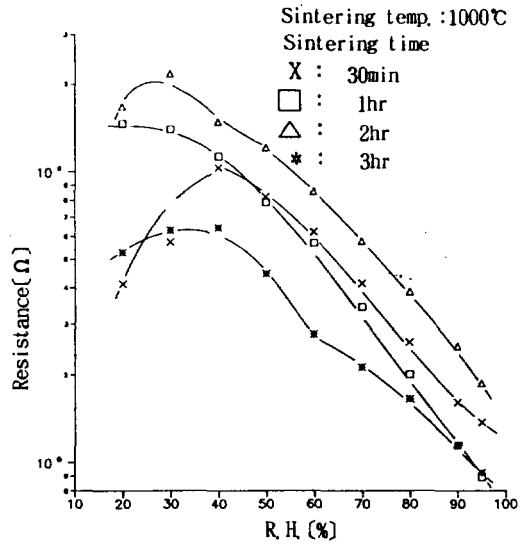


그림 7 열처리 시간에 따른 TiO₂ 세라믹의 습도 감지특성
 Fig. 7 Humidity characteristics of TiO₂ ceramics for various sintering times.

$$\alpha = \frac{\log (R_1 / R_2)}{RH_1 - RH_2} \quad (8)$$

여기서 RH₁과 RH₂는 상대습도이고, R₁과 R₂는 이때 측정된 각각의 저항값이다. 또한 α는 기울기이다. 그림 8에서 함유량이 0mol%의 α는 약 -0.0238이고, 1mol%의 α는 약 -0.0303으로 계산된다.

그림 9는 V₂O₅의 함량을 1mol%, 열처리시간은 1시간으로 고정하고 열처리 온도 변화에 따른 습도감지 특성이다. 열처리온도를 1,000°C로 한 소자의 기울기가 가장 큼을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 900°C 이하이면 grain이 거의 형성되지 않으며 열처리온도가 1,100°C 이상이 되면 grain의 크기가 증가되고 응결현상에 의해 흡착 site가 줄어들기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이는 그림 5에서 예상한 바와 일치함을 알 수 있다.

그림 10은 열처리시간의 변화에 따른 습도 감지 특성이다. 열처리시간을 1시간으로 한 소자의 기울기가 가장 큼을 알 수 있다. 이것은 그림 11의 SEM 사진으로 추정할 수 있는데 그림 11(a)에서와 같이 30분 동안 열처리한 소자는 기공의 크기가 너무 크고 안으로 갈수록 공간이 넓어지는 전형적인 잉크 병(ink bottle)모양을 형성하여 감도가 떨어지는 것

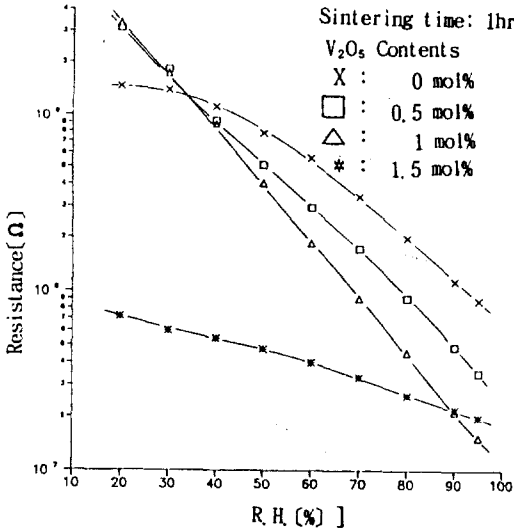


그림 8 V_2O_5 함량에 따른 $TiO_2-V_2O_5$ 세라믹의 습도 감지특성
Fig. 8 Humidity characteristics of $TiO_2-V_2O_5$ ceramics for V_2O_5 contents.

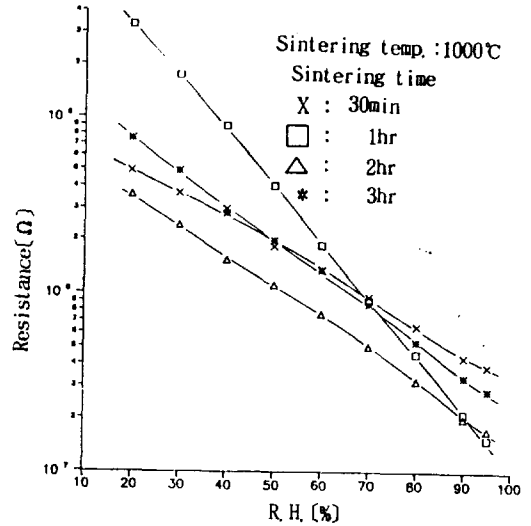


그림 10 열처리 시간변화에 따른 $TiO_2-V_2O_5$ 세라믹의 습도 감지특성
Fig. 10 Humidity characteristics of $TiO_2-V_2O_5$ ceramics for various sintering times.

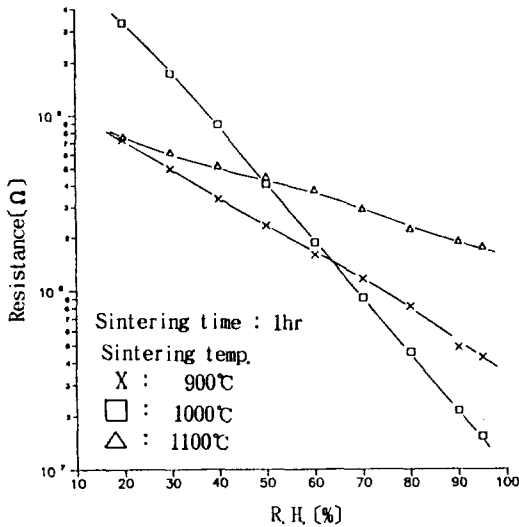


그림 9 열처리 온도변화에 따른 $TiO_2-V_2O_5$ 세라믹의 습도 감지특성
Fig. 9 Humidity characteristics of $TiO_2-V_2O_5$ ceramics for various sintering temperatures.

에는 응결현상이 일어나 표면에 생긴 기공의 크기가 점차 증가함을 알 수 있다. N. Ichinose 등¹¹⁾은 습도센서에 가장 적합한 grain의 크기는 $1\mu m$ 로 보고하고 있다. SEM사진으로 관찰할 수 있는 grain의 크기는 $1,000^\circ C$ 에서 약 $0.6-1\mu m$ 로 그 결과가 비슷함을 알 수 있었다.

그림 12는 V_2O_5 의 함량이 1mol% 열처리조건을 $1,000^\circ C$, 1시간으로 한 소자의 동작온도에 따른 습도감지특성이다. $15^\circ C$ 에서 $40^\circ C$ 까지는 비교적 비슷한 특성이 나타났지만, $50^\circ C$ 에서는 감도가 매우 낮아짐을 알 수 있다. 이때의 감도 S는 아래와 같다.

$$S(\%) = \frac{R_{20} - R_x}{R_{20}} \times 100 \quad (9)$$

여기서 R_{20} 은 상대습도 20%에서의 저항값이고 R_x 는 습도 변화시 측정된 저항값이다. 동작온도 $40^\circ C$, 60%RH에서의 감도는 약 95%로 나타났다.

5. 결론

산화물 반도체를 이용한 습도감지소자를 개발하기 위하여 $TiO_2-V_2O_5$ 습도 감지소자를 만들고 물리적, 전기적 특성 및 습도감지특성을

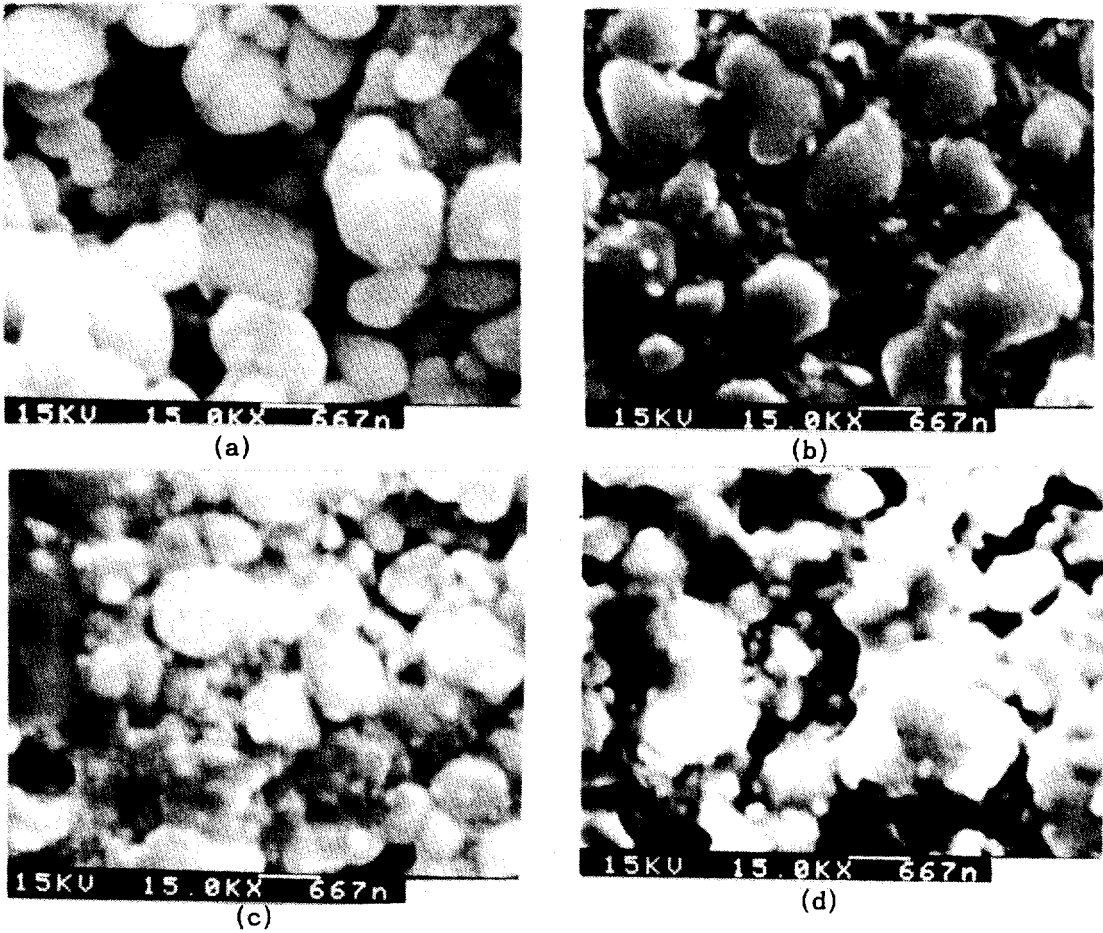


그림 11 1000°C에서 열처리된 TiO₂-V₂O₅ 세라믹의 표면 SEM 사진

Fig. 11 SEM photographs of 1,000°C sintered TiO₂-V₂O₅ surface (a) 30min., (b) 1hr., (c) 2hr., (d) 3hr.

조사하여 다음의 결론을 얻었다.

XRD 패턴으로 TiO₂의 결정성을 조사한 결과 TiO₂는 열처리 온도가 900°C, 1,000°C 및 1,100°C에서 전형적인 rutile 구조를 가졌다. 또한 SEM사진을 통하여 열처리 온도가 증가함에 grain의 크기가 증가하였고, 1,000°C에서 1시간 동안 열처리한 소자의 grain의 크기는 약 0.6-1μm, 1,100°C에서 1시간동안 열처리한 소자의 grain의 크기는 2μm이상으로 나타났다.

TiO₂ 세라믹의 습도감지 특성에서는 900°C 나 1,000°C에서 열처리한 소자에 비해 1,100°C에서 열처리한 소자의 기울기가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이는 SEM사진의 예상과 일치하였다. TiO₂-V₂O₅ 습도감지소자는 V₂O₅의 함량이 1mol%첨가된 소자의 기울기가 가장 큼을 알 수 있었고, 열처리 조건은 1,000°C, 1시간인 소자의 기울기가 가장 크게 나타났으며,

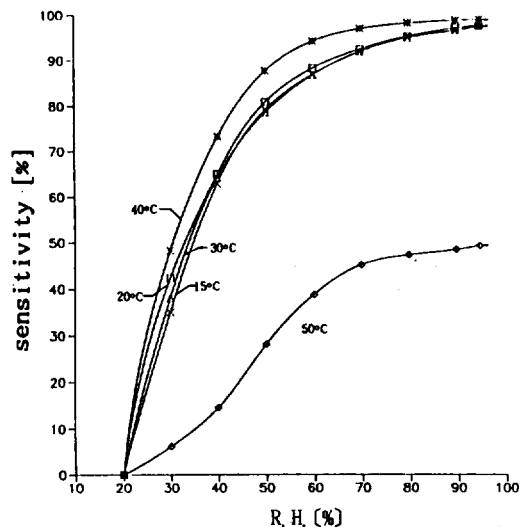


그림 12 동작 온도변화에 따른 습도 감지특성
Fig. 12 Humidity sensitivities at various operating temp.

TiO₂ 세라믹의 특성에 비해 선형성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. V₂O₅의 함량이 1 mol%이고 열처리 조건이 1,000℃, 1시간인 소자의 기울기는 약 -0.0303 이었다. 또한 V₂O₅의 함량이 1 mol%, 열처리 조건이 1,000℃, 1시간으로 한 소자는 동작온도 40℃에서 약 95%의 감도를 나타내었다.

※ 이 논문은 1991년도 센서기술연구소 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, Sensors and Actuators, Vol. 4, pp. 85-96 (1983).
2. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi and Y. Akiba, Sensors and Actuators A, 24, pp. 55-60 (1990).
3. Y. Yokomizo, et al., Sensors and Actuators, Vol. 4, pp. 599-6 (1983).
4. Z. Chen, M. Jin and C. Zhen, Sensors and Actuators B, Vol. 2 pp. 167-171 (1990).
5. W. Sementana and W. Wiedermann Proc. 4th European Hybrid Microelectronics Conf., Copenhagen, Denmark, May, pp. 203-210 (1983).
6. M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara and A. Jinda, Sensors and actuators, 4, pp. 307-315 (1983).
7. M. Parameswaran, H. P. Baltus, M. J. Brett, D. E. Fraser and A. M. Robinson, Sensors and Actuators, 15, pp. 325-335 (1988).
8. T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa, J. Amer. Cer. Soc., 63, pp. 259-300 (1980).
9. 임재영, 이성필, "TiO₂-V₂O₅ 세라믹의 습도 감지 특성," 센서기술 학술대회 논문집, 제 2권, 제 1호, pp. 275-278 (1991).
10. Y. Shimizu, et al., Sensors and Actuators, 7, pp. 11-22 (1985).
11. N. Ichinose, et al., Sensors and Materials 2, pp. 73-81 (1988).
12. Z. M. Jarzebski, "Oxide Semiconductors," Pergamon Press, Oxford, pp. 212-225 (1973).
13. R. N. Blumenthal, et al., J. Electrochem. Soc., 114, 172 (1967).

著者紹介



이성필

1957년 5월 13일생. 1983년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업. 1985년 2월 경북대학교 전자공학과 석사. 1989년 2월 경북대학교 전자공학과(공박). 1991년. 현재 경남대학교 전자공학과 조교수.



임재영

1965년 7월 22일생. 1991년 2월 경남대학교 전자공학과 졸업. 1991년. 현재 경남대학교 대학원 전자공학과



고성택

1955년 1월 12일생. 1980년 인하대학교 전자공학과 졸업. 1984년 험프턴대학교(미국) 물리학과 졸업(석사). 1989년 올드도미니언 대학교(미국) 전기공학과 졸업(공박). 1990-91년 경남대학교 전임강사. 1993년 현재 제주대학교 조교수.