

# TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막형 습도센서의 개발에 관한 연구

## A Study on the Development of TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Film Type Humidity Sensors

유도현\*<sup>o</sup> 진윤영\* 박춘배\*\* 김영봉\*\*\* 조성욱\*\*\* 이덕출\*  
D. H. You\* Y. Y. Jin\* C. B. Park\*\* Y. B. Kim\*\*\* S. Y. Cho\*\*\* D. C. Lee\*

\*인하대 전기공학과 \*\*원광대 재료공학과 \*\*\*인하공전 전기과  
\* Dept. of Electrical Eng. Inha Univ.  
\*\* Dept. of Materials Eng. Wonkwang Univ.  
\*\*\* Dept. of Electrical Eng. Inha Industrial Col.

### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films are fabricated by Sol-Gel method and humidity sensing properties have been investigated.

As the results of humidity sensing properties of thin films fabricated as humidity sensor, it is confirmed to have good humidity sensing properties in high humidity and low frequency regions.

### 1. 서론

예로부터 습도감지를 위해 건습구습도계, 모발습도계, 염화리튬습도계 등을 이용해온 이래, 감습특성을 높이기 위해 광범위한 습도변화를 전기적인 신호로의 변환할 수 있으며 내구성이 우수한 센서를 개발하여 왔다.

습도감지의 필요성은 일반 생활환경으로부터 각종 생산공정, 의료, 농업분야등 넓은 범위에서 요구되고 있다. 그러므로, 기본적으로는 동작영역이 적당하고 반응속도가 우수하며 사용환경에 대해서 내구성을 갖는 센서에 대한 연구가 필요하다.<sup>1)</sup>

최근 금속alkoxide를 이용한 세라믹스 합성법인 Sol-Gel법은 콜로이드 또는 전구체(precursor) 상태인 Sol을 제작한 후 건조, 열처리과정을 거쳐 세라믹스분말을 합성하는 방법이다. 그래서 원료

상태가 Sol 또는 Gel상태로 되기 때문에 성형, 가공시 자유도가 증가되고 고상반응법에서는 실현할 수 없었던 세라믹스를 제작할 수 있다.<sup>2)</sup>

본 실험에서는 Sol-Gel법을 이용하여 금속alkoxide인 Ti(O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>에 V(O(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>3</sub>를 첨가하여 세라믹스 박막을 제작하였으며 습도센서로서의 응용을 위해 습도감지 특성에 대해서 측정하였다.

### 2. 시편의 제조

본 실험에서 사용한 시약은 금속alkoxide로서 순도가 99%인 Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>, 99.999%인 V(O(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>3</sub>, 99.9%인 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, H<sub>2</sub>O, HCl를 사용하였으며, 회사는 각각 고순도화학연구소(일본), Rare Metallic Co.(일본), Hayman Limited(영국), Tedia Company(미국), 松野園製藥所(일본)이다.

3원도의 비율에 따라 1/2×1.53mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH와 8.26mole% HCl수용액을 혼합하여 분액여두속에 넣은 후 또 다른 1/2×1.53mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 병량한다. N<sub>2</sub>가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 1/2×1.53mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH용액에 0.09mole Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>용액을 병량하여 혼합한 다음 분액여두안에 들어있는 HCl수용액과 1/2×1.53mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH혼합용액과 천천히 혼합하고 혼합이 끝난 후에도 잘 섞이게 교반기를 더 돌려주어 0.09mole TiO<sub>2</sub> Sol을 제작한다.

한편 glove box내에서 0.01mole V(O(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>))<sub>3</sub>와 0.01mole C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 혼합하여 0.01mole V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sol을

제작한다.

이렇게 하여 제작된 0.01mole  $V_2O_5$  Sol을 0.09mole  $TiO_2$  Sol에 교반기로 돌려 주면서 혼합함으로써 0.09mole  $TiO_2$ -0.01mole  $V_2O_5$  Sol을 제작했다.

제작된 Sol을 이용하여 slide glass기판위에 dipping-withdrawing을 반복하여  $TiO_2$ - $V_2O_5$  Gel막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후에 건조, 열처리 과정을 행하였다.

이상 제작 공정도를 그림 1에 나타냈다.

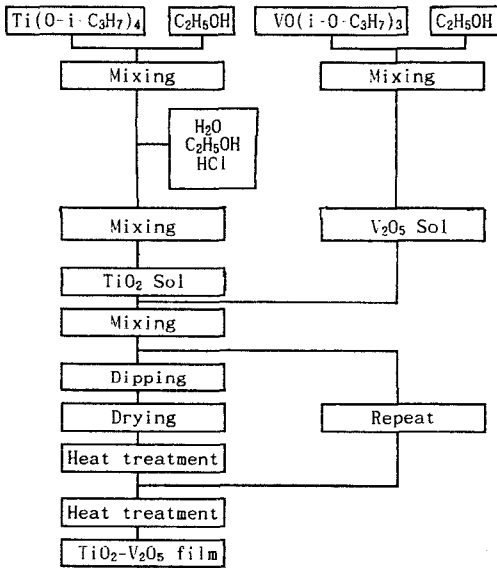


그림 1.  $TiO_2$ - $V_2O_5$  film의 제작 공정도

Fig. 1. Fabrication process diagram of  $TiO_2$ - $V_2O_5$  films

### 3. 측정방법

Gel powder의 결정구조를 알아보기 위해  $TiO_2$ - $V_2O_5$  Sol을 Gel화시킨 후 50°C 건조기에서 48 시간 동안 건조시키고 각각 400°C, 500°C, 600°C, 700°C의 온도에서 열처리한 다음 X선회절측정을 행하였다.

또한 습도감지 특성에 대해서는 slide glass위에 제작된 박막을 향온습조(Heraeus Vötsch HC7005)와 LF Impedance Analyzer (Hewlett packard 4192A)를 사용하여 측정하였다. 측정시편은 500°C, 600°C, 700°C로 열처리한 박막을 사용하였으며 측정조건은 상대습도가 35-90%RH 범위내에서 온도를 25°C로하고 주파수를 변화시켰을때의 capacitance에 대해서 측정하였다.

그림 2는 습도센서의 전극형태에 대해 나타냈다.

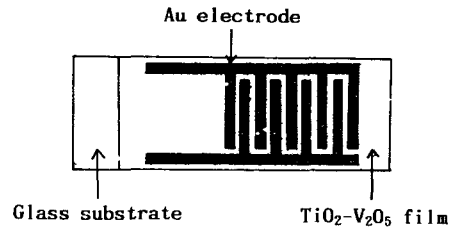


그림 2. 습도센서의 전극형태

Fig. 2. Electrode shape of humidity sensors

### 4. 결과 및 고찰

시간에 따른 점도 변화를 그림 3에 나타냈다. 초기 Sol은 낮은 점도 상태를 유지하다가 어떤 시점에서 급격히 증가하여 최종적으로는 건조 Gel로 됨을 보이고 있다. 즉 직쇄상인 Sol구조가 망목상인 Gel 구조로 되는 것을 알 수 있다.

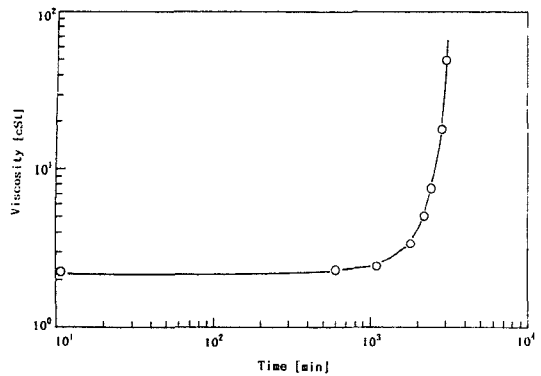


그림 3.  $TiO_2$ - $V_2O_5$  Sol의 시간에 따른 동점도변화

Fig. 3. Changes in viscosity of  $TiO_2$ - $V_2O_5$  Sol with time

그림 4는  $TiO_2$ - $V_2O_5$  powder에 대한 X선회절측정 결과로서 400°C까지는 anatase형 peak가 확인되었고 500°C이상 부터는 rutile형 peak가 확인되었다.

위의 결과를 순수한  $TiO_2$ 의 X선 회절결과와 비교하면  $TiO_2$ - $V_2O_5$ 의 X선회절결과는 rutile형 peak가 보다 저온측으로 이동하고 있음을 나타내고 있다.

또한,  $V_2O_5$ 의 회절 peak는 확인되지 않았는데 이는  $V_2O_5$ 가  $TiO_2$ 에 고용되었기 때문이라고 사료된다.

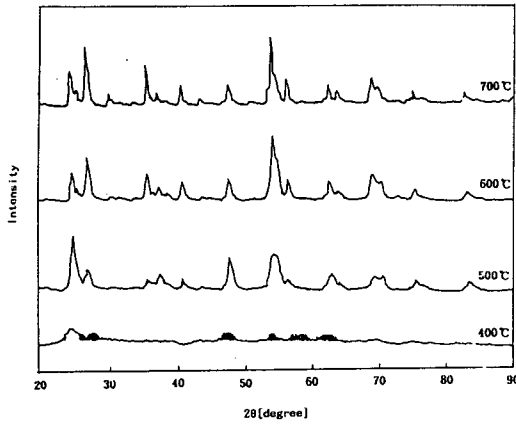


그림 4. 열처리 온도에 따른  $TiO_2-V_2O_5$  Gel powder의 X선회절 결과

Fig. 4. XRD Patterns of  $TiO_2-V_2O_5$  Gel powder with heat treatment temperature

$TiO_2-V_2O_5$  Gel powder의 DTA에 대한 결과를 그림 5에 나타냈다. 그림을 보면  $100^\circ C$  부근에서 흡열 peak가 확인되었는데 이는 용매의 증발, OH기의 해리에 의한 것이라고 생각된다.  $180^\circ C$  부근에서의 발열 peak는 용매의 연소 또는 산화에 의한 것으로 보여진다.

또한  $440^\circ C$  부근의 발열 peak는 R기의 산화에 의한 것으로 사료된다.<sup>3)</sup>

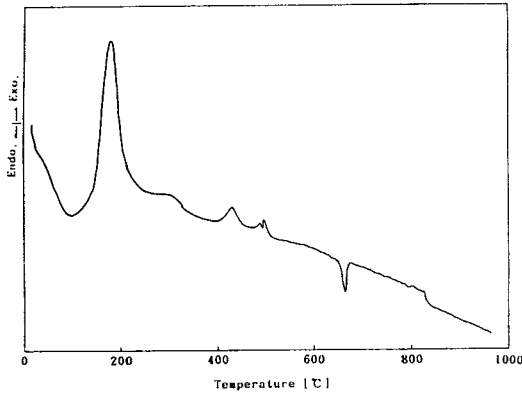


그림 5.  $TiO_2-V_2O_5$  Gel powder의 DTA곡선

Fig. 5. DTA curves of  $TiO_2-V_2O_5$  Gel powder

그림 6은 열처리 온도에 따른 습도감지특성에 대해 측정하였다.

습도감지 특성이 확인되는 부근부터 정전용량이 증가함을 알 수 있다. 이 정전용량의 증가는 센서 표면에 흡착된  $H_2O$ , OH 등과 같은 쌍극자모멘트에 의한 것이라고 생각되어진다.<sup>4)</sup>

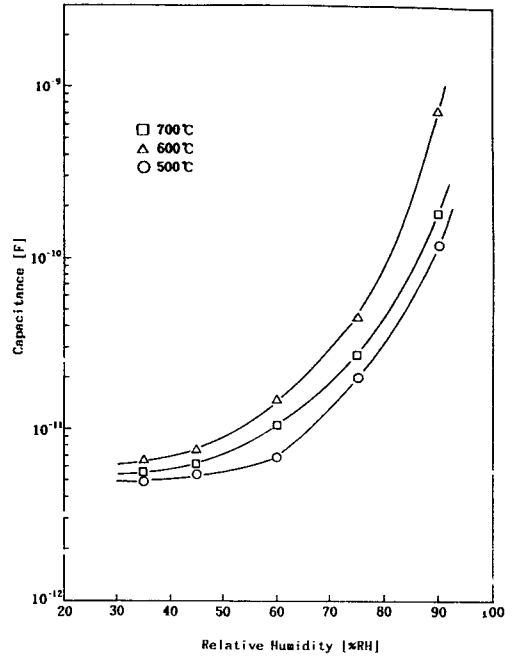


그림 6. 열처리 온도에 따른  $TiO_2-V_2O_5$  박막의 습도감지특성 ( $T=25^\circ C$ )

Fig. 6. Humidity sensing characteristics of  $TiO_2-V_2O_5$  thin films with heat treatment temperature ( $T=25^\circ C$ )

그림 7은 상대습도가 변화함에 따라서 주파수 변화에 대한 정전용량의 변화를 측정한 것으로 저주파로 감에 따라 정전용량이 증가함을 보이고 있다.<sup>5)</sup>

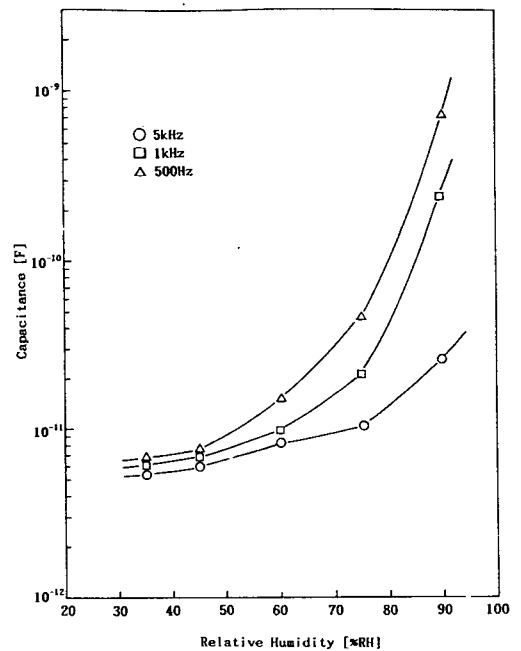


그림 7. 주파수에 따른  $TiO_2-V_2O_5$  박막의 습도감지 특성 ( $T=25^\circ C$ )

Fig. 7. Humidity sensing characteristics of  $TiO_2-V_2O_5$  thin films with frequency

## 5. 결론

본 연구에서는 산화물 반도체인  $TiO_2-V_2O_5$  박막을 Sol-Gel법에 의해 제작하였으며 박막의 물리적 특성 및 습도감지 특성에 대해 검토하였다.

- (1)  $TiO_2-V_2O_5$  Sol은 직쇄상인 Sol구조를 유지하다가 시간이 경과함에 따라 망목상인 Gel구조로 되는 것을 알았다.
- (2) X선회절결과를 보면  $400^\circ C$ 까지는 anatase형 peak를 확인할 수 있었으며  $500^\circ C$ 이상 부터는 rutile형 peak가 확인되었다.
- (3) 박막의 습도감지특성에 대해 살펴보면 고습도 영역과 저주파영역에서 감습특성이 우수함을 알 수 있다.

## 6. 참고문헌

1. 峯岸 敬一: "濕度センサーへの應用", 學獻社, ニューケラス 5, pp.95-99 (1989)
2. 作花 濟夫: "ゾル-ゲル法の科學", アグネ承風社, pp. 8-16 (1989)
3. Noboru Yoshimura, Shigeki Sato, Masashi Itoi: "Electrical and Humidity Sensitive Characteristics of  $TiO_2$  and  $TiO_2-SnO_2$  Films Prepared by Sol-Gel Method", 素材物性學雜誌, Vol.3, No. 2, pp.47-56 (1990)
4. K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Akiba: "Humidity Sensitivity of  $Nb_2O_5$ -doped  $TiO_2$  Ceramics", Sensors and Actuator A, Vol.24, pp.55-60 (1990)
5. 박찬복, 지대성, 김승태: "흡습팽윤성 습도센서의 제작", Korean Applied physics, Vol. 3, No.3, pp.324-329 (1990)