

졸겔법에 의한 박막형 습도센서 소재개발에 관한 연구(III)

유 도현^o, 강 대하^o, 이 은학^o, 육 재호^o, 정 순용^o, 이 덕출^o
 * 안산공업전문대 전기과 ** 부산공업대 전기공학과
 *** 한라공업전문대 전기과 **** 유한전문대 전기과
 + 부산전문대 전기과 ++ 인하대 전기공학과

A Study on the Development of Thin Film Type Humidity Sensor Materials
 by Sol-Gel Method(III)

D.H.You^o, D.H.Kang^o, E.H.Lee^o, J.H.Yuk^o, S.Y.Jeong^o, D.C.Lee^o
 * Dept. of Electrical Eng., Ansan Tech. Col.
 ** Dept. of Electrical Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech.
 *** Dept. of Electrical Eng., Hanla Tech. Col.
 **** Dept. of Electrical Eng., Yuhan Jr. Col.
 + Dept. of Electrical Eng., Pusan Jr. Col.
 ++ Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.

Abstract

In this paper, $TiO_2 \cdot x mol\% V_2O_5$, $x=0.0, 1.0, 2.0, 3.0$ specimens are fabricated by Sol-Gel method. For the improvement of humidity sensitive characteristics for specimens, their microstructures are analysed and the optimum processing condition is established. Grain size increases with substitution rate of V^{5+} on Ti^{4+} site. Their humidity sensitive characteristics is good at 1mol% of V_2O_5 rate and heat-treated at 700°C. The capacitance of specimens decreases with frequency.

I. 서 론

졸겔법은 가수분해에 의해 초미립자단위로 정밀세라믹스를 제작할 수 있는 합성방법으로서[1] Sol 제작시 입자의 형상등을 조절할 수 있기 때문에 균일성이 우수한 세라믹스를 얻을 수 있다.

졸겔법으로 박막을 제작하는 방법에는 dipping법, spinning법 및 spray법등으로 크게 분류되며 이 중 dipping법은 금속 알콕사이드 혹은 그 밖의 화합물 용액을 이용하여 박막을 제작하는 방법으로서 다른 방법에 비하여 넓은 기판에 걸쳐 균일한 코팅막을 얻을 수 있다. 근래 졸겔법에 의해 박막을 제작하여 각종 센서분야의 소재로 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데 세라믹센서는 대상물이 가지고 있는 정보를 감지하는 능력이 뛰어나고 구성물질의 종류가 많으며 고온에서도 안정하게 사용할 수 있는 특징이 있어서 센서소재로 보편화되고 있으며 이를 박막화하려는 것이 연구동향이다.

최근 일상생활에서 뿐만 아니라 전자공업에서 농업에 이르기까지 전 산업분야에 걸쳐 습도센서에 대한 수요가 점차 증가하고 있는 가운데 감습특성이 좋은 습도센서로서 갖추어야 할 조건으로는 고감도, 고속 응답성, 낮은 온도의존성 및 내오염성 등이 있으나 이와 같은

조건을 모두 만족하는 센서는 아직 개발되지 않고 있다.

본 연구에서는 전기저항형에 비해 감습부에서의 발열이 작고 정밀한 측정이 가능한 정전용량형 습도센서 소재개발에 주목하여[2] 졸겔법에 의해 금속 알콕사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 에 $VO(OC_3H_7)_3$ 를 치환하여 박막형 세라믹스를 제작하였으며 Ti^{4+} 위치에 V^{5+} 를 고용시킴에 따른 감습특성의 변화를 분석하였다.

II. 실험 방법

1. 시편제작

그림 1은 Sol Gel법에 의한 박막형 습도센서의 제조공정을 나타낸 것이다. TiO_2 Sol은 8.5mol C_3H_7OH 용액과 8.26mol HCl수용액을 혼합하여 분액여두속에 넣어 둔 A용액과 8.5mol C_3H_7OH 용액과 1mol $Ti(OC_3H_7)_4$ 용액을 N_2 분위기의 glove box내에서 혼합한 B용액을 교반기로 혼합하여 제조하였다. 또한 V_2O_5 Sol은 glove box내에서 원하는 mol%비에 따라 $VO(OC_3H_7)_3$ 와 C_3H_7OH 용액을 혼합하여 제조하였다. 이렇게 제조된 TiO_2 Sol과 V_2O_5 Sol을 배합하여 $TiO_2 \cdot V_2O_5$ Sol을 제조한 후, 제조된 Sol을 이용하여 dipping법에 의해 알루미늄 기판위에 $TiO_2 \cdot V_2O_5$ Sol막을 형성하고 열처리과정을 거쳐 $TiO_2 \cdot V_2O_5$ 박막을 제작하였다. 열처리조건은 600°C, 700°C에서 2시간 유지하였으며 온도상승율은 5°C/min, 하강율은 1.67°C/min였다.

2. 측정방법

미세구조분석은 Scanning Electron Microscopy (X 650, Hitachi)를 이용하였으며 인가전압은 25KV이고 시편표면에서의 Charge-up현상을 막기 위해 Au로 ion-coating하였다.

습도감지측정을 위하여 항온항습조 (HC 7005, Heraeus Vötsch)와 L.F Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 미세구조 분석

V_2O_5 조성비에 따른 시편의 미세구조를 그림 2에 나타낸다. 시편의 감습특성은 그레인과 기공의 크기 및 비율에 따라 영향을 받는데 그림으로 부터 입내 폐기공은 확인할 수 없었던 반면, 입간 기공은 확인되었다. 이와 같이 다공질 세라믹스에서는 기공을 통해 물분자가 세라믹스내로 확산되면서 그레인표면에 흡착되는데 그레인과 그레인사이에 존재하는 넥크부분에서의 비표면적이 그레인의 평탄한 부분에서의 비표면적보다 크기 때문에 넥크부분이 평탄한 부분보다 더 많은 양의 물분자를 흡착한다[3].

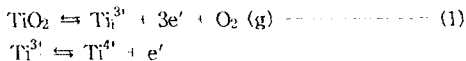
그림의 결과로 부터 V_2O_5 조성비가 증가함에 따라 역상소결로 인한 이온이동도가 증가하게 되고 그로 인해 소결도가 향상되어 그레인이 성장하고 있음을 알 수 있다.

2. 습도감지특성 분석

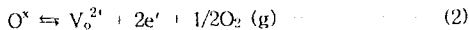
2.1 조성비에 따른 습도감지특성 분석

열처리온도를 600°C , 700°C 로 하고 V_2O_5 조성비에 따른 상대습도-정전용량특성을 그림 3, 4에 나타낸다. 일반적으로 습도증가에 따라 정전용량이 증가하는 경향이다.

그림 3과 4에서 V^{5+} 이온을 치환하지 않은 시편에 비해 치환한 시편의 정전용량이 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 V^{5+} 이온을 치환함에 따라 산소공공(oxygen vacancy)이 증가하며 식 (1), (2)와 같이 TiO_2 내에서 원자나 전자결합의 형성과정으로 부터 알 수 있다.



또한 산소공공이 생성되는 경우에는



로 나타낼 수 있다.

여기서, i 는 격자간 위치, o 는 산소의 격자위치, x 는 격자위치에 있어서 원자가 차이가 없음, V_o^{2+} 는 두개전자를 포획하는 산소공공을 함함.

V_2O_5 를 치환함에 따라 전도전자수가 증가하게 되면 (2)식에 있어서 산소공공이 증가하게 되고[4] 이와 같이 산소공공과 같은 결합의 증가로 인해 활성화영역이 확대된다. 활성화영역이 확대되면서 이 영역내에 물분자의 흡착량이 많아지게 됨으로 인해[5] 활성화에너지가 감소하게 되어 유전율이 증가하기 때문이다.

그림으로부터 V_2O_5 몰 1mol% 치환한 시편이 2mol%, 3mol%인 시편보다 감습특성이 우수하게 나타났다. Y. C. Yeh에 의하면 고상반응법에 의해 제작된 $TiO_2-V_2O_5$ 습도센서에 있어서 V_2O_5 를 1mol% 치환한 시편의 기공율은 40%정도이고 2mol%, 3mol%인 시편의 기공율은 20%이하로써 거의 2배정도의 차이가 있다고 보고한 것[6]을 인용하면 이해가 된다. 따라서 본 실험에서 가장 우수한 감습특성을 나타내는 제작조건은 열처리온도가 700°C , V_2O_5 조성비가 1mol%일 때인 것을 알 수 있다.

2.2 측정주파수에 따른 습도감지특성 분석

그림 5는 상대습도에 따른 주파수 대 정전용량특성을 나타낸다. 시편에 전계를 인가하면 각각의 물분자들은 전계방향으로 회전하여 쌍극자 모멘트를 발생시키며 분극된다. 이때 물분자가 전계방향으로 회전할 때 주변의 다른 물분자와 충돌하게 되는데 이 충돌이 회전운동을 막는 요소로 작용하게 된다.

중폭회로 제작시 시편특성에 따른 주파수의 선정은 중요한 요소로서 본 연구결과로부터 가장 우수한 감습특성을 나타내는 주파수는 500Hz이었으며 제작된 시편을 중폭회로에 연결할 때 사용주파수 선정에 대해서는 계속 연구가 이루어져야 할 것이다.

IV. 결 론

졸겔법에 의하여 금속산화물계인 $TiO_2-V_2O_5$ 박막을 제작하고 이들 시편의 습도감지특성을 측정한 결론은 다음으로 요약할 수 있다.

1. V_2O_5 조성비가 증가함에 따라 소결도의 향상으로 인해 그레인이 성장함을 보였다.
2. V^{5+} 이온을 치환하지 않은 시편에 비해 치환한 시편의 정전용량이 전체적으로 증가하였다. 이는 V_2O_5 비에 따른 산소공공이 증가하면서 활성화에너지가 감소함으로써 유전율이 증가한 결과라고 볼 수 있다.
3. 주파수특성으로부터 저주파영역에서는 정전용량변화가 크게 나타나지만 고주파영역으로 갈수록 분극과 전계사이의 위상차로 인하여 정전용량변화가 크지 않음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] L.L.Hench, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Wiley, New York, pp.3 5, 1984.
- [2] Kazuhiro Suzuki, "電氣容量型濕度センサ用材料と感濕機構", T.IEE Japan, Vol.112-A, No.9, pp.782-788, 1992.

[3] Tsuneharu Nitta, Ziro Terada and Shigeru Hayakawa, "Humidity Sensitive Electrical Conduction of $MgCr_2O_4 \cdot TiO_2$ Porous Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.63, No.5 6, pp.295-300, 1980.

[4] K.Katayama, T.Akiba, G.Sudoh, M.Takata and H.Yanagida, "Effect of Addition of Nb_2O_5 on Sintering and Electrical Conductivity of Rutile", Funtai Oyobi-Funmatsu-Yaki, Vol.29, pp.146-150, 1982.

[5] Y.C.Yeh and T.Y.Tseng, "Analysis of the d.c and a.c Properties of K_2O -doped porous $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Ceramic Humidity Sensor", J. Mate. Sci., Vol.24, pp.2739-2745, 1989.

[6] Y.C.Yeh, T.Y.Tseng and D.A.Chang, "Electrical Properties of Porous Titania Ceramic Humidity Sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.72, No.8, pp.1472-1475, 1989.

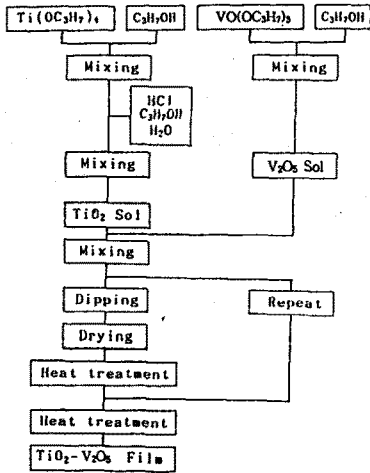


그림 1 $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작공정도.
Fig. 1 Process flow chart of $TiO_2-V_2O_5$ thin films

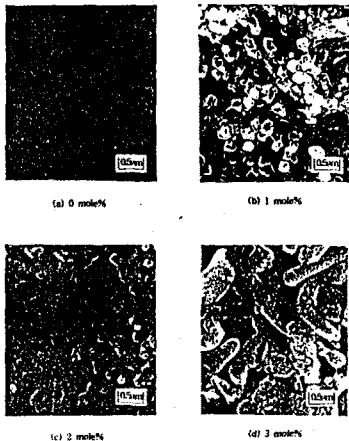


그림 2 V_2O_5 비에 따른 박막의 미세구조 (열처리온도 : 700°C).
Fig. 2 Microstructures of thin films as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 700°C).

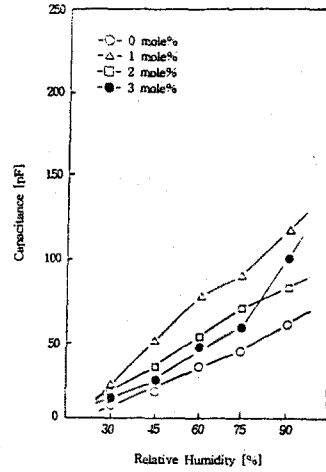


그림 3 V_2O_5 비에 따른 상대습도 대 정전용량특성 (열처리온도 : 600°C).
Fig. 3 Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 600°C).

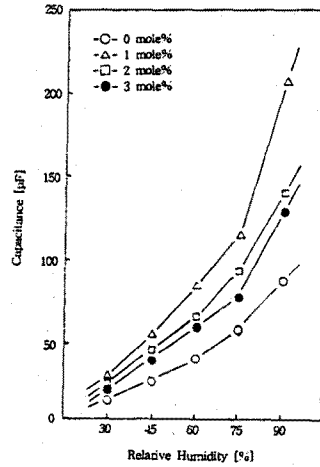


그림 4 V_2O_5 비에 따른 상대습도 대 정전용량특성 (열처리온도 : 700°C).
Fig. 4 Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 700°C).

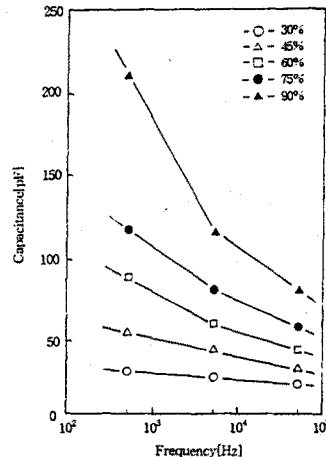


그림 5 상대습도에 따른 주파수 대 정전용량특성 (열처리온도 : 700°C, V_2O_5 : 1mole%).
Fig. 5 Capacitance vs. frequency characteristics as a function of relative humidity (heat treatment temperature : 700°C, V_2O_5 : 1mole%).