

V₂O₅ 첨가에 따른 TiO₂ 세라믹스의 감습특성

유도현
안산공과대학 전기과

Humidity Sensitive Properties of V₂O₅-added TiO₂ Ceramics

You Do Hyun
Dept. of Electrical Engineering, Ansan College of Technology

Abstract - TiO₂-V₂O₅ sol was fabricated using sol-gel method and TiO₂-V₂O₅ thin films were fabricated using dip-coating method. V₂O₅ sol was added 0.01mole, 0.03mole, 0.05mole into TiO₂ sol. Capacitance of thin films decreased with increasing V₂O₅ 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.

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

이와 같은 이유로 외부 분위기에 비교적 안정적인 습도를 감지할 수 있는 감습막으로는 금속산화물이 있으며, 금속산화물 중 습도 감지특성이 우수한 rutile형 TiO₂는 O-H기 흡착성이 우수하여 물 분자량에 따라서 유전율이 크게 변화하며 기공을 조절이 비교적 용이한 이점이 있다. 또한 V₂O₅는 열처리 시 액상을 형성하여 치밀화를 촉진할 수 있으며 센서의 비저항을 낮추는 것이 가능하다.

따라서 본 연구에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 Ti(OC₃H₇)₄를 출발용액으로 하여 TiO₂ 솔을 제작하고 첨가제로서 VO(OC₃H₇)₃를 0.01, 0.03, 0.05[mole] 평량하여 V₂O₅ 솔을 제작한 후, 미리 제작한 TiO₂ 솔에 V₂O₅ 솔을 혼합하여 TiO₂-V₂O₅ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 솔 내에 기판을 dipping하여 TiO₂-V₂O₅ 박막을 제작하고, V₂O₅비에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량특성을 측정하였고, 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량특성 및 수분의 흡착, 탈착에 따른 반응시간을 검토하였다.

2. 실 험

2.1 솔의 제작

본 실험에서 이용한 시약은 Ti(OC₃H₇)₄, VO(OC₃H₇)₃, C₂H₅OH, H₂O, HCl이며, 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(일본), Rare Metallic Co.(일본), Hayman Limited(영국), Tedia Co.(미국), Matsuno Chemicals(일본)이다.

우선 8.50[mole] C₂H₅OH/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 C₂H₅OH 용액

을 평량한 후 2[mole] H₂O/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 제작한 0.0826[mole] HCl수용액과 혼합하여 분액여두 속에 넣어둔다. 또 다른 8.50[mole] C₂H₅OH/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 제작한 C₂H₅OH 용액을 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 들어 있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여 TiO₂ 솔을 제작한다. 또한 C₂H₅OH/VO(OC₃H₇)₃를 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.

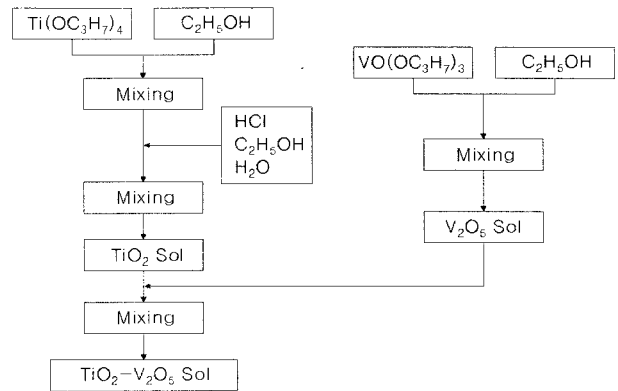


그림 1 TiO₂-V₂O₅ 솔의 제작도
Fig. 1 Fabrication flow chart of TiO₂-V₂O₅ sol

2.2 박막의 제작

미리 제작한 TiO₂-V₂O₅ 솔 내에 기판을 dipping과 withdrawing 과정을 반복함으로써 TiO₂-V₂O₅ 박막을 제작하였다. 이 때 박막제작용 기판으로는 Al이 빛살무리형태로 증착된 알루미늄기판을 이용하였으며 제작한 박막형태를 그림 2에 나타낸다. 매 회 dipping과 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.

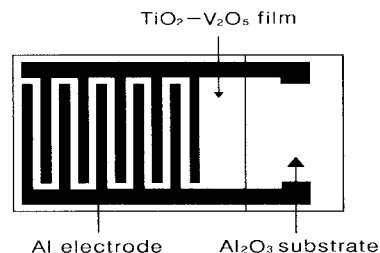


그림 2 TiO₂-V₂O₅ 박막의 형태
Fig. 2 Shape of TiO₂-V₂O₅ thin films

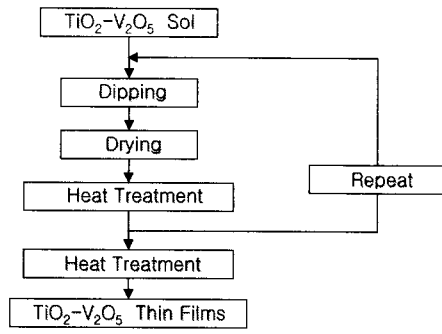


그림 3 TiO₂-V₂O₅ 박막의 제작도
Fig. 3 Fabrication flow chart of TiO₂-V₂O₅ thin films

2.3 측정방법

2.3.1 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.

2.3.2 반응속도특성 측정

항온항습조에 습도센서소자를 넣어 두고 항온항습조 내의 측정온도를 25[°C]로 맞추어, 상대습도를 각각 45, 90[%RH]로 유지하였을 때의 정전용량값을 먼저 측정해준다. 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 흡착시간을 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 탈착시간을 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 박막의 습도감지특성

V₂O₅비에 따른 박막의 습도감지특성을 그림 4, 5에 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[5] 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.

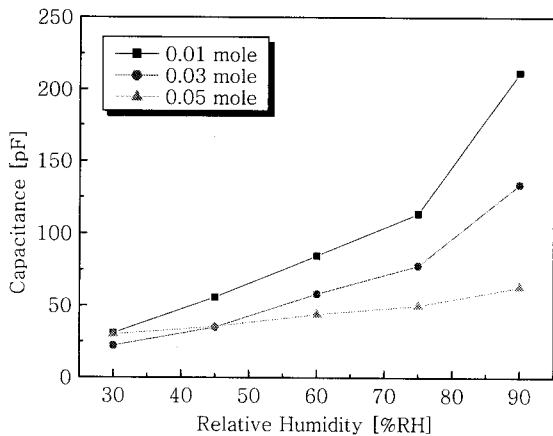


그림 4 V₂O₅비에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성
(측정주파수 : 500Hz, 열처리온도 : 700°C)
Fig. 4 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to V₂O₅ rate(measuring frequency : 500Hz, heat treatment temperature : 700°C)

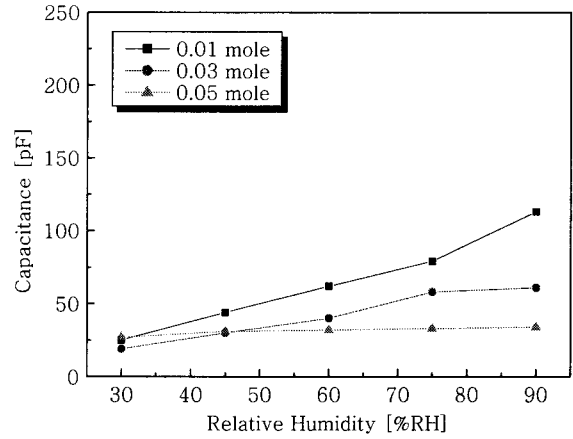


그림 5 V₂O₅비에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성
(측정주파수 : 5kHz, 열처리온도 : 700°C)
Fig. 5 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to V₂O₅ rate(measuring frequency : 5kHz, heat treatment temperature : 700°C)

3.2 열처리온도에 따른 박막의 습도감지특성

열처리온도에 따른 박막의 습도감지특성을 그림 6에 나타낸다. 그림을 보면 전반적으로 열처리온도가 증가함에 따라서 정전용량은 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다.

또한 상대습도가 증가함에 따라서 정전용량은 작게나마 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 liquid like network 형태인 물 분자가 수소결합하여 다중층을 형성하기 때문이며[6], 물 분자 같은 극성분자가 흡착되면 유전상수가 증가하고 유전상수의 증가는 물의 헤리에너지를 감소시킴으로써 정전용량이 증가하는 것이다.

그리고 일반적으로 흡착 초기에는 물 분자의 일부가 수산기를 형성하기 위해 소자의 그레인 표면에 화학흡착되고, 그 이후에는 물 분자가 표면 수산기와 수소결합하여 물리흡착을 형성한다. 이때 형성된 흡착층은 한 개의 물 분자와 두 개의 표면 수산기가 결합하는 가운데, 물 분자가 더욱 흡착되면 H⁺는 H₃O⁺를 형성하기 위하여 한 개의 수산기가 한 개의 물 분자와 결합한다. 이때 물 분자들은 수소결합을 하면서 liquid like network 형태의 다중층을 이루기 위해서 응집하며, 이와 같이 물리흡착에 의해 형성된 다중층 내의 물 분자들은 TiO₂ 내에서 쌍극자를 만들어 감습막의 유전율을 증가시킨다[7].

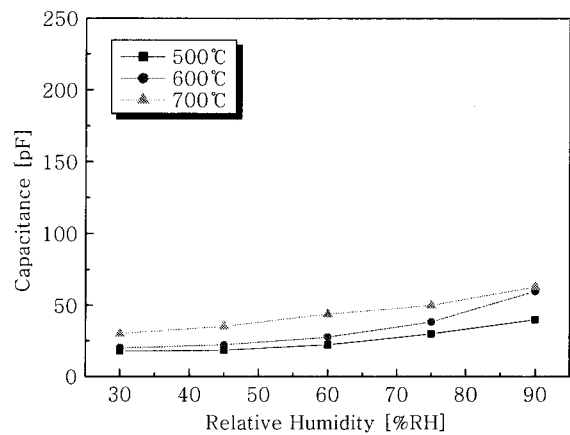


그림 6 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성
(V₂O₅비 : 0.05mole)
Fig. 6 Capacitance properties vs. relative humidity of thin films according to heat treatment temperature (V₂O₅ rate : 0.05mole)

3.3 응답시간특성

감습막에 물 분자가 어느 정도로 빠르게 흡착되거나 탈착되는가를 측정할 응답시간특성을 그림 7에 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 습도 조건에서 작동하여 습도감지특성 뿐만 아니라 안정성이 뛰어나야

하며 물 분자를 빠르게 흡착함으로써 정전용량을 빠르게 변화시키고
과 동시에 흡착한 물 분자를 신속히 탈착시켜야 한다.

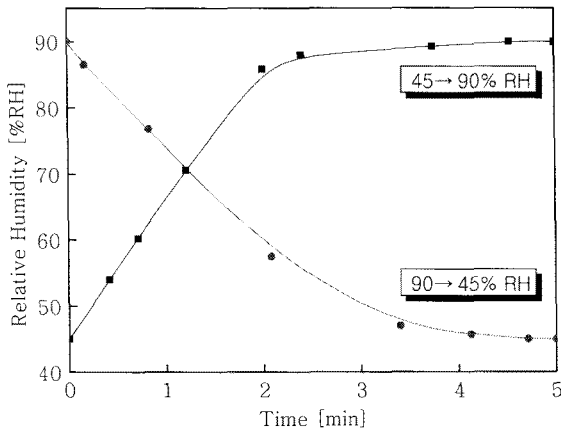


그림 7 응답시간특성
Fig. 7 Properties of response time

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 비와 열처리 온도에 따른 박막의 습도감지특성 및 흡착, 탈착에 따른 반응시간을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 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.
2. 열처리 온도에 따른 박막의 습도감지특성을 측정한 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라서 정전용량은 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 상대습도가 증가함에 따라서 정전용량은 작게나마 증가하고 있음을 알 수 있다.
3. 감습막의 응답시간을 측정한 결과, 흡착 시의 응답시간은 약 2분 40초로써 탈착 시의 응답시간인 약 3분 40초보다 빠르게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 한국산업기술재단 이공계 전문가 기술 지원 서포터즈 사업에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [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] 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.
- [6] 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.
- [7] E. Traversa, "Ceramic sensors for humidity detection : the state-of-the-art and future developments", Sensors and Actuators B23, p.135, 1995.