

논문 2006-43IE-3-1

CaZrO₃ 세라믹스의 감습 특성(The humidity sensitive characteristics of CaZrO₃ ceramics)

육재호*, 김용운**

(Jae Ho Yuk and Yong Woon Kim)

요약

고상반응법을 이용하여 CaZrO₃ 습도센서를 제작하였으며 그의 감습특성에 대하여 연구하였다. 습도센서의 임피던스는 상대습도가 증가함에 따라 감소하며 감습도는 주파수에 의존하였다. 센서의 감습도는 열처리에 안정되고 흡습 탈습에 따른 히스테리시스 현상이 거의 나타나지 않았으며 전기전도 활성화에너지는 흡습에 따라 감소하였다.

Abstract

CaZrO₃ humidity sensors were prepared using the solid-state synthetic method and their humidity sensitive characteristics have been investigated. It was found that the impedance of the humidity sensors decreased with increasing relative humidity and the humidity sensitivity depended on the applied frequencies. The sensitivity of sensor is stable with heat treatment and a negligible hysteresis under cyclic humidity changes is shown, and the activation energy for electrical conduction is reduced with water adsorption.

Keywords: humidity sensor, hysteresis, activation energy

I. 서론

습도에 대한 제어는 가전, 자동차, 항공, 빌딩공조, 식품, 제지, 농업, 의료 산업 등 여러 산업분야에서 요구되어지고 있으며, 산업이 고도화됨에 따라 습도제어의 초정밀화가 이루어지고 있다. 습도센서에는 전해질계^[1], 유기고분자계^[2,3], 세라믹스계^[4,5]가 있으며 고분자계와 세라믹스계가 주종을 이루고 있다. 습도센서의 요구조건으로는 고감도, 내구성, 내오염성, 온도 비의존성, 회로 결합성, 저가격, 고속 응답성, 비히스테리시스 및 생산성 등이 있지만 위의 조건을 완벽하게 만족시키는 소자는 아직 개발되지 못한 실정이다.

이와 같이 완벽한 성능의 습도센서의 개발이 어려운 이유는 습도센서는 수증기 뿐만 아니라 여러가지 성분

이 포함된 공기중에 노출되기 때문에 화학변화를 일으키기 쉽고, 열 또는 오염물질 등에 의해 습도검출기능이 열화되기 쉽기 때문이다. 고분자계는 제조가 용이하고 가격이 저렴한 장점은 있으나 사용온도의 범위가 좁으며 장기간 사용에 의한 특성열화가 문제가 되고 있다. 이에 반해 세라믹스계는 물리적, 화학적, 열적으로 안정하기 때문에 습도센서의 재료로는 최적이라 할 수 있으며, 이를 위하여 재료의 선택, 제조공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 습도에 의한 감도를 우수하게 하기 위하여 결정 구조적으로 수분 흡착이 용이한 페로브스카이트형(Perovskite)의 구조를 지니고, 친수성이 강한 알칼리토족 이온 Ca를 함유한 CaZrO₃ 세라믹스 감습소자에 대해 연구하였다. 시편의 제조는 공정제어 및 생산성이 우수하고 미세구조 제어가 용이한 고상반응법을 이용하였다. 또한 제작된 감습소자의 감습기구를 해명하고 감습특성의 온도 및 주파수 의존성, 히스테리시스 특성, 경시변화 특성, 열처리 특성 등 제반 감습특성에 대해 연구하였다.

* 정회원, 유한대학 전기정보과
(Department of Electrical Engineering, Yuhan College)

** 정회원, 세경대학 소방안전관리과
(Department of Fire Safety Management, Saekyung College)

접수일자: 2006년6월27일, 수정완료일: 2006년8월29일

II. 본 론

1. 측정주파수에 따른 감습특성

CaZrO₃ 센서의 상대습도에 대한 임피던스 변화 특성에 대한 측정주파수 영향을 그림 1에 나타내었다. 이때 측정주파수는 60 [Hz], 1 [kHz], 100 [kHz], 1 [MHz]로 하였고 공기 분위기 온도는 25 °C로 하였다. 결과에서 보면 각각의 주파수에서 흡습에 따라 임피던스가 감소, 즉 전기전도도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 J. H Anderson이 제시한 전도모델에 의해 설명될 수 있다.^[6]

즉, 처음 소량의 수증기가 존재 할때 수증기는 입자의 넥크 (neck)부분에 화학흡착하여 수산기(-OH-)를 형성하게 된다. 그 다음 물분자는 물리흡착에 의해 수산기에 이중수소결합을 이루며, 이때 주요 캐리어는 H₃O⁺가 된다. 점점 다량의 수증기가 존재하면서 대향 전극간에 연속적인 수분흡착에 의한 물분자의 다중층(전해질층)이 형성되며, 이로 인해 전기 전도도가 증가한다. 이때 물분자는 수산기에 단일수소결합을 이루며 H₃O⁺는 H⁺와 H₂O로 된다. 즉 고습영역에서 주요캐리어는 H⁺가 된다.

그리고 고주파 영역보다 저주파 영역에서 상대습도에 대한 임피던스 변화의 폭이 크고 선형성이 양호, 즉 습도에 대한 감도가 우수함을 알 수 있다. 이는 주파수가 높아지면 수소결합된 물분자 재배열이 고주파의 영향으로 어려워지기 때문에 임피던스의 변화가 둔화된다.

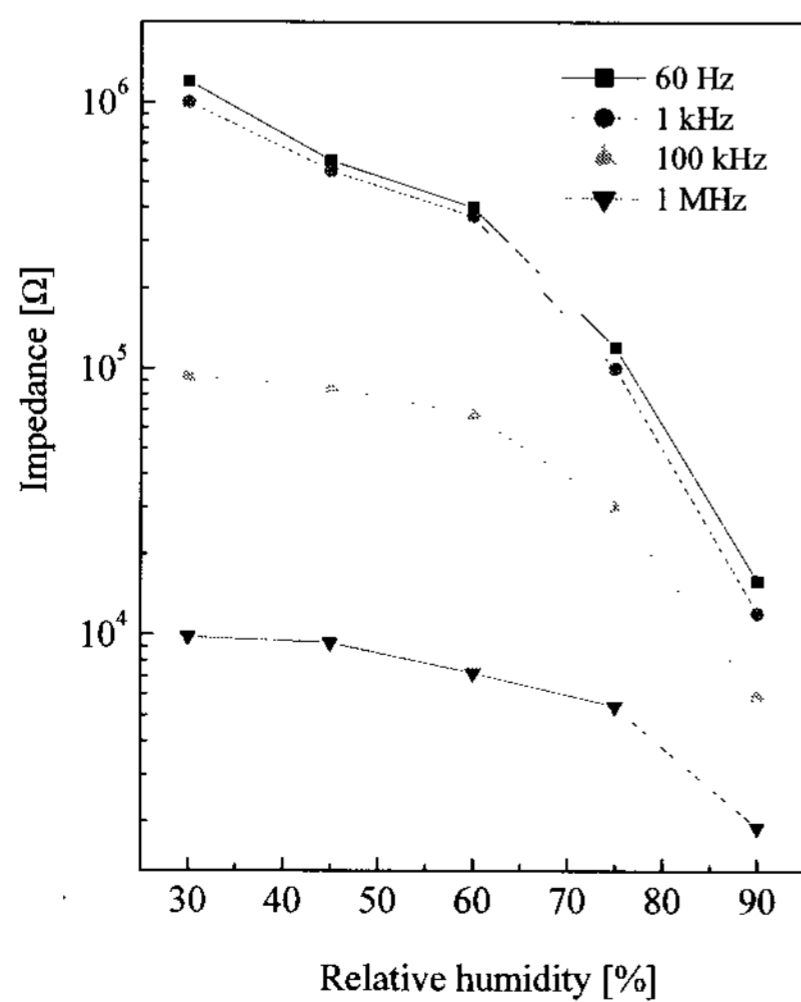


그림 1. 주파수에 대한 상대습도 대 임피던스 특성
Fig. 1. Impedance vs. r.h as a function of frequencies.

2. 경시변화 특성

측정주파수 60 [Hz], 공기 분위기온도 25 [°C]에서 CaZrO₃ 센서의 상대습도에 대한 임피던스 변화의 경시변화 특성을 그림 2에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 각 습도영역에서 임피던스가 거의 일정하다고 할 수 있으나 조금씩 증가한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다.

표면에 흡착된 수산기가 적을 때에는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이루며, 수산기가 다량 존재할 때는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이룬다. 이중수소결합된 물분자는 단일수소결합된 물분자에 비해 재배열이 어려워지기 때문에 이온 전도도의 감소를 초래한다.^[7]

즉 임피던스가 증가한 것은 습기중 노출시간이 증가하면서 시편표면에 수산기(-OH-)의 흡착이 증가하여 수산기에 이중수소 결합을 이루는 물분자가 증가한 결과에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

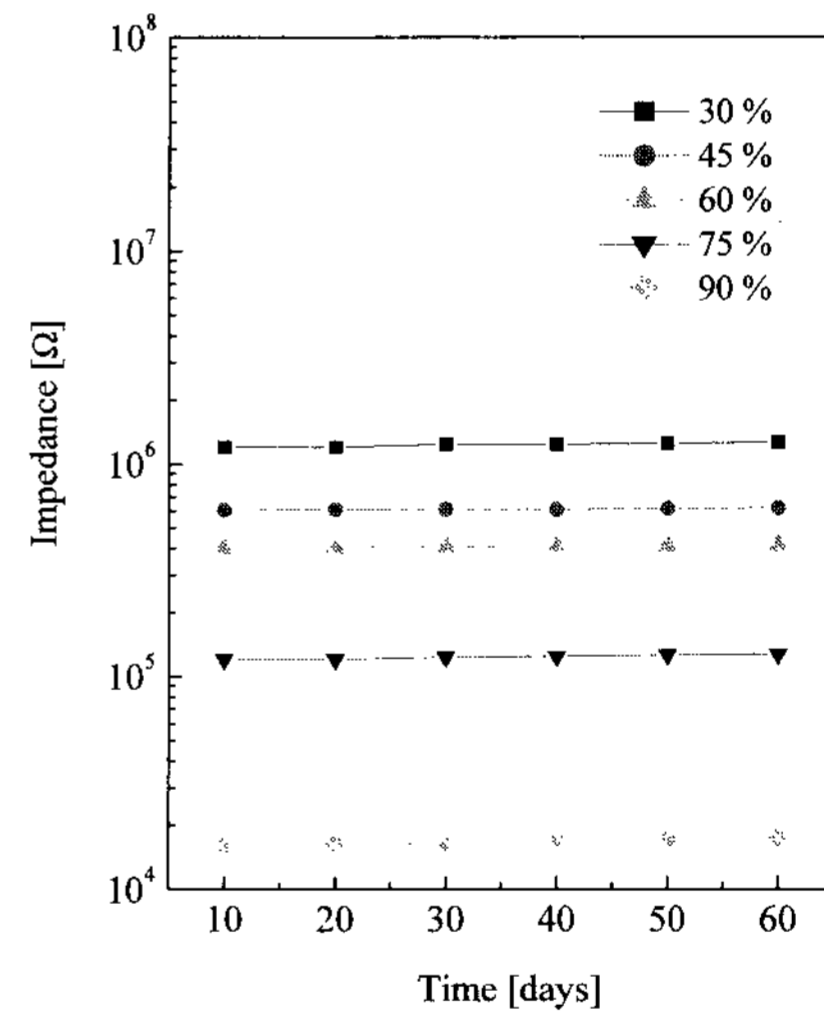


그림 2. 경시변화 특성
Fig. 2. Drift characteristics.

3. 열처리 효과

측정주파수 60 [Hz], 공기 분위기온도 25 [°C]에서 CaZrO₃ 센서의 열처리 효과를 그림 3에 나타내었다. 가열 조건은 500 [°C]에서 24시간 행하였다. 결과로부터 열처리에 의해 감습특성의 변화가 나타나지 않는 우수한 내열성을 지님을 알 수 있고, 그림 2의 결과와 같은 시편표면에의 수산기 흡착에 의한 특성변화를 열처리에 의해 흡착된 표면의 수산기를 제거함으로써 특성변화를 방지할 수 있으리라 생각한다.

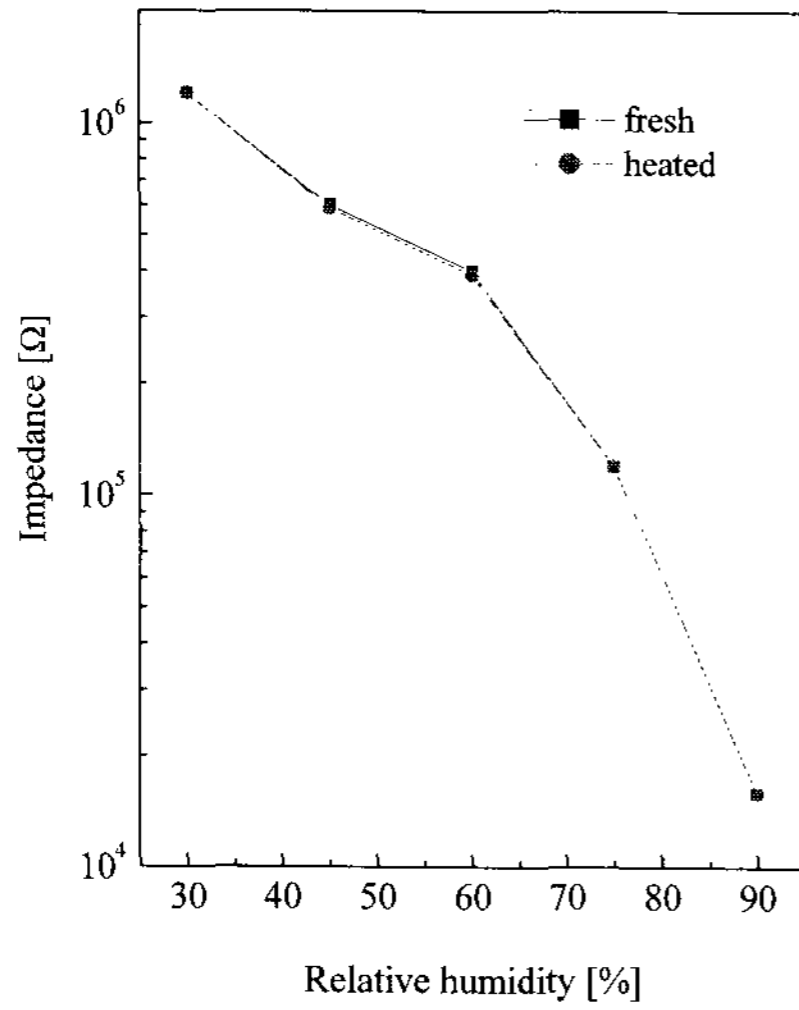


그림 3. 열처리 특성
Fig. 3. Heat treatment characteristics.

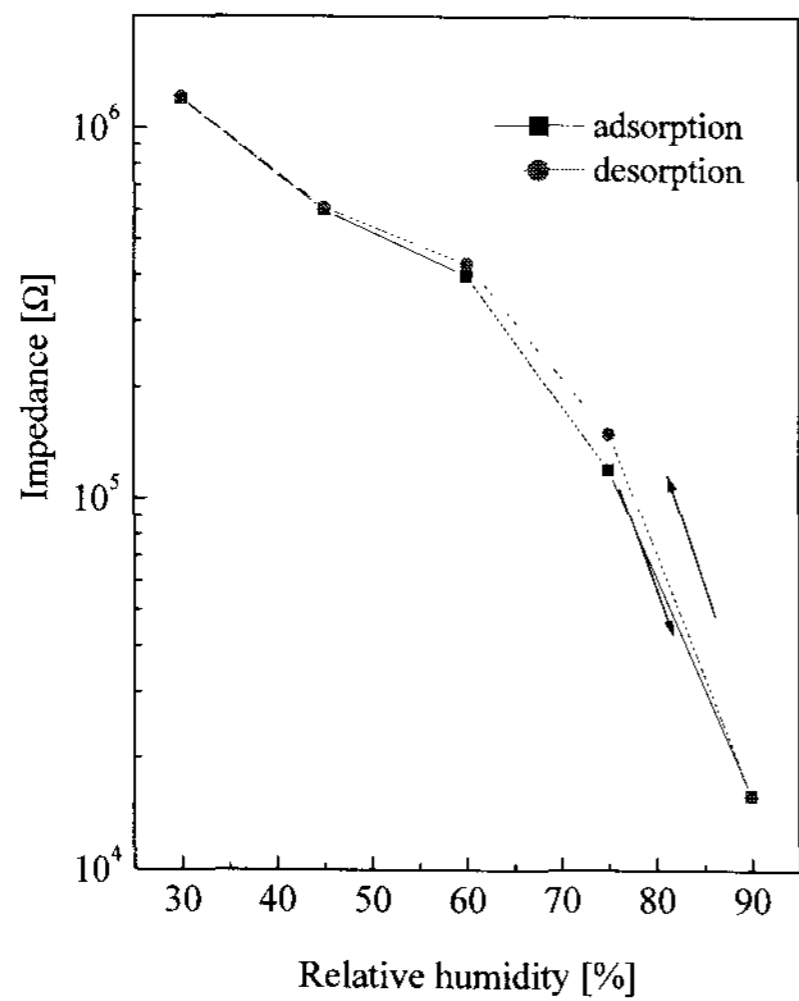


그림 4. 히스테리시스 특성
Fig. 4. Hysteresis characteristics.

4. 히스테리시스 특성

측정주파수 60 [Hz], 공기 분위기온도 25 [°C]에서 CaZrO₃ 센서의 흡습과 탈습에 따른 히스테리시스 특성을 그림 4에 나타내었다. 고습영역에서 약간의 히스테리시스 현상이 나타남을 알 수 있다. 이와 같은 히스테리시스 특성의 원인은 감습부에 있는 물분자의 평형 증기압이 흡착시와 탈착시에 다르기 때문이다. 이 증기압의 차 ΔP 는 아래 (1)식으로 나타낸다.

$$\Delta P = \sigma \Delta S / V \text{ [N/m}^2\text{]} \quad (1)$$

ΔP: 평형증기압의 차 [N/m²]

σ: 표면장력 [N/m]

ΔS: 물의 표면적의 변화 [m²]

V: 물의 체적 [m³]

즉, 체적이 일정한 물의 표면적이 변화함에 의해 증기압이 변화함을 알 수 있다. 따라서, 흡착된 물이 모세관 응축에 의해 표면적이 감소하는 경우 표면자유에너지의 저하가 히스테리시스의 주요 원인이 된다.

5. 활성화 에너지의 변화

세라믹의 입계에는 일반적으로 활성화 에너지 (activation energy)가 존재하게 되며^[8] 활성화 에너지는 다음 아레니우스 법칙(Arrhenius' law)에 의해 구할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Phi / kT) \quad (2)$$

σ: 도전율(Ω⁻¹.cm⁻¹)

k: 볼츠만 상수(1.38×10⁻²³ J/K)

T: 절대온도(K)

Φ: 활성화 에너지[eV]

그림 5에는 CaZrO₃ 센서의 상대습도 30 [%], 60 [%], 90 [%]에서 온도 1/T [K]에 대한 도전율 σ를 나타내었으며 결과로부터 선형적 관계를 가짐을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 Φ를 구할 수 있으며 그의 결과는 상대습도 30 [%], 60 [%], 90 [%]에서 1.07 [eV], 0.81 [eV], 0.79 [eV]를 각각 나

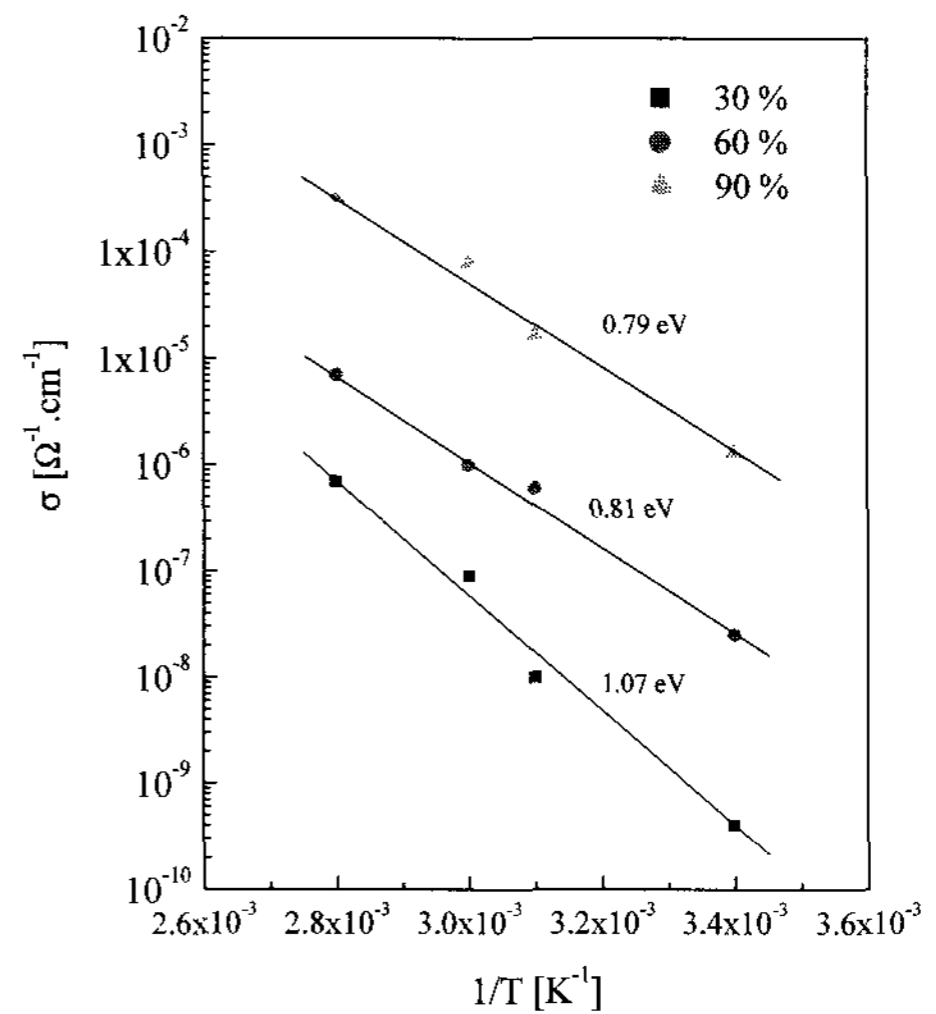


그림 5. 도전율-온도 특성
Fig. 5. conductivity-temperatures characteristics.

타범을 알 수 있다. 즉 고습영역으로 갈수록 활성화 에너지가 다소 낮아짐을 알 수 있다. 이 활성화 에너지는 유전상수의 함수로써 유전상수가 높을 때는 활성화 에너지가 낮아져 도전성이 증가하게 된다.^[8]

다공질 세라믹스에서는 기공을 통해 수증기가 흡수되고 입자 및 입계의 표면에 응축하게 된다. 이때 수증기는 해리되어 OH⁻를 형성하고 금속이온상에 화학흡착을 이루게 되며, 다시 수산기에 물분자는 수소결합을 이루게 된다. 그후 연속적인 수분흡착에 의하여 비유전율이 상승하게 된다. 이와 같이 고습영역으로 가면서 유전율이 상승하게 됨으로써 입계에 존재하는 활성화 에너지가 낮아지는 것으로 생각된다. 즉 고습영역으로 갈수록 전기전도도가 증가하는 것은 캐리어의 증가뿐만 아니라 활성화 에너지가 낮아지는 효과에도 기인하는 것으로 추정된다.

III. 실험

각 시료 CaCO₃, ZrO₂를 에틸알코올을 분산매로 하여 24 시간 불밀링을 하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 충분히 건조시킨 후 불순물 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 900 [°C]에서 하소(calcination)하였다. 시편의 성형은 1 [ton/cm²]의 압력을 가해 직경 1 [cm], 두께 1 [mm]의 디스크형으로 하였다. 소결은 1150 [°C]에서 1시간 소결하였다. 전극형성은 실버 페이스트(Ag-

Paste)를 사용하였으며 600 [°C]에서 10분간 전극소결을 하였다. 온도 및 습도분위기 설정은 항온항습조(THG-180)를 사용하였으며, 상대습도에 따른 커패시턴스 변화는 임피던스분석기(HP 4192 A)를 이용하여 측정하였다.

IV. 결 론

시편의 제조는 미세구조의 제어가 용이하고 생산성이 우수한 고상반응법을 이용하였고 시편은 친수성이 우수한 알칼리토족계 이온을 함유한 CaZrO₃ 하였다.

상대습도 변화에 대한 임피던스 변화는 전 습도영역에 걸쳐 10² [Ω] 이상의 변화를 지닌 우수한 감습도를 나타내었으며 습도에 대한 감도는 고주파 영역보다 저주파 영역에서 우수함을 알 수 있다.

습도 분위기에의 장시간 노출에 의하여 임피던스가 미소하게 증가하는 특성열화가 나타났으나 내열성은 우수하게 나타났으며 흡습, 탈습에 따른 히스테리시스 현상이 거의 없었다.

시편의 활성화에너지는 상대습도 30 [%], 60 [%], 90 [%]에서 각각 1.07 [eV], 0.81 [eV], 0.79 [eV]이며 습도가 증가할수록 전극과 세라믹 사이의 전위장벽이 낮아짐을 알게 되었다.

참 고 문 헌

- [1] K. Nakamura, K. Ono and K. Kawada, "Electrochemical characteristics of a Pt-P2O5 electrolytic hygrometer," *lectroanalytical Chem. Interfacial Electrochem.* vol. 47, pp. 175~179, 1974.
- [2] N. Ichnose and Y. Tanaka, "Preperation and Humidity Sensitive Characteristics of Fluorapatite Compounds," *Sensors and Materials*, vol. 2, pp. 73~81, 1988.
- [3] K. Otsuka, S. Kinoki and T. Ushi, "Organic polymer humidity sensor," *Denshi-Zairyo*, vol. 19, pp. 68~73, 1980.
- [4] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata and H. Hiraki, "Microstructure and Humidity Sensitive Properties of ZnCr2O4-LiZnVO4 Ceramic Sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 599~606, 1983.
- [5] B. M. Kulwicki, *Humidity Sensors*, *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 74 no. 4, pp. 697~708, 1991.
- [6] J. H. Anderson, G. A. Parks, "The electrical

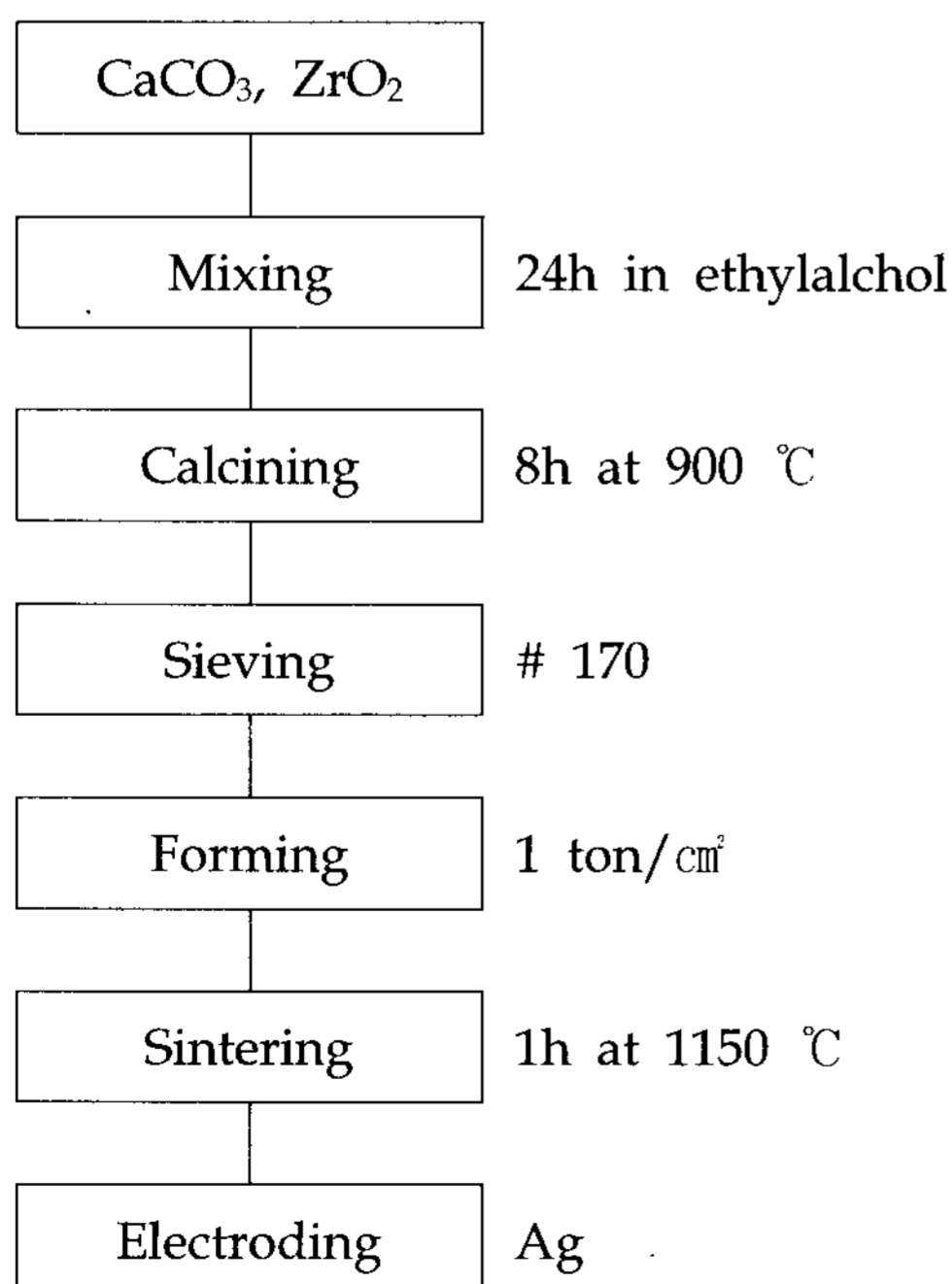


그림 6. CaZrO₃ 센서의 제조 공정도
Fig. 6. Process flow of CaZrO₃ sensor.

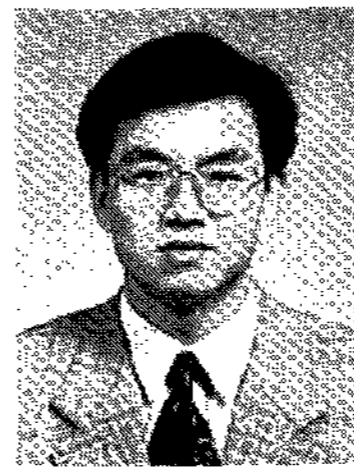
- conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water," J. Phys. Chem., vol. 72, pp. 3662~3668, 1968.
- [7] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic Humidity Sensors," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 85~96, 1983.
- [8] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in doped Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc., vol. 47, no. 10, pp. 484-490, 1964.

저 자 소 개



육 재 호(정회원)
1985년 인하대학교
전기공학과 학사졸업
1989년 인하대학교
전기공학과 석사졸업
1993년 인하대학교
전기공학과 박사졸업

<주관심분야 : 센서, 반도체>



김 용 운(정회원)
1988년 원광대학교
전기공학과 학사졸업
1991년 인하대학교
전기공학과 석사졸업
1998년 인하대학교
전기공학과 박사졸업

<주관심분야 : 정전기, 센서>