

論文
6-3-7

Ca(Ti, V)O₃의 감습특성에 관한 연구

A Study on the Humidity Sensitive Characteristics of Ca(Ti, V)O₃

이덕출*, 육재호* 백영채**, 김영천***
(Duck-Chool Lee, Jae-Ho Yuk, Young-Chai Baik, Young-Chun Kim)

요 약

Ca(Ti, V)O₃의 감습특성에 대하여 조사하였다. 시편의 임피던스는 V₂O₅의 치환량이 증가함에 따라 감소하며 1 mol% V₂O₅를 치환한 시편이 가장 우수한 감도를 나타내었다. 전극물질은 감도에 영향을 미치며 Pt가 가장 적합하였다. 히스테리시스 현상은 거의 나타나지 않으며 감도는 분위기 온도 및 열처리에 안정하였다.

Abstract

The humidity sensitive properties of Ca(Ti, V)O₃ were investigated. The impedance of specimen decreased with increasing V₂O₅ substitution amount, and the specimen substituted 1 mol% V₂O₅ showed the best humidity sensitivity. Electrode materials affected the sensitivity and Pt was the most suitable electrode. Hysteresis phenomenon was hardly observed, and the humidity sensitivity was stable on the atmosphere temperature and heat treatment.

1. 서론

습도는 일상환경에서 일반적으로 접하는 요소이기 때문에 습도에 대한 제어는 일상생활은 물론 모든 산업분야에서 필수적인 요소로 대두되고 있다. 종래 습도의 감지는 모발이나 건습구 습도 측정등 물리적 수단이 널리 이용되었지만 산업이 고도화되고 초정밀화가 요구되어짐에 따라 전기적 신호에 의해 습도를 감지하는 습도센서가 개발되었다.

습도센서에는 염화리튬과 같은 전해질계[1], 유기고분자의 친수성 및 팽윤성을 이용한 유기재료계[2, 3] 그리고 수분의 흡착, 탈리현상을 이용한 세라믹스계[4, 5]가 있다. 습도센서의 요구조건으로는 고감도, 내구성, 내오염성, 온도 비의존성, 회로결합성, 저가격, 비히스테리시스 및 생산성 등 열거되지만 위의 조건을 다 만족시키는 소자는 아직 개발되지 않고 있는 실정이다. 그러나 세라믹스계는 물리적, 화학적, 열적으로 안정하기 때문에 상기 조건들을 만족시킬 수 있는 근접물질로 선택되고 있으며 이에 대한 연구 또한 가장 활발히 진행되고 있다.[6, 7]

본 연구에서는 친수성이 강한 알칼리토족 이온 Ca를 페로브스카이트형(ABO₃) 산화물의 A위

치(site)에 함유한 CaTiO₃에 V₂O₅를 Ti 위치에 치환함에 따른 제반 감습특성을 관측하였다.

2. 실험

Ca(Ti_{1-x}V_x)O₃, x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04의 조성비로 평량한 후 에틸알콜을 분산매로 하여 20시간 볼밀링(ball-milling)하였다. 혼합 분쇄된 시료를 100℃에서 2시간 건조시킨 후 불순물의 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 850℃에서 2시간 하소(calcination)하였다. 하소된 분말을 분쇄한 후 다시 증류수와 함께 12시간 볼밀링을 하였다. 이때 볼밀링 끝나기 1시간 전에 바인더(binder)를 첨가하였다. 그 다음 200℃ 정도의 열판(hot plate)에서 저으면서 건조시킨 후 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다. 시편은 1 ton/cm²의 압력을 가해 디스크형으로 성형하였다.

소결은 1100℃에서 1시간 행하였으며 시편의 크기는 직경 7.5[mm], 두께 0.6[mm]로 하였다. 전기적 특성 측정을 위해 전극은 Pt, Ag 그리고 Au를 사용하였다. Pt와 Ag는 페이스트狀의 것을 이용하여 시편 양면에 도포한 후 600℃에서 10분간 전극 소결을 하였고 Au는 이온 스퍼터링에 의해 증착하였다.

임피던스 측정은 Impedance analyser (HP4192 A)를 이용하였고 온도 및 습도분위기 설정은 Thermostatic humidity generator (HC 7005, Heraeus V tsch)를 사용하였다. 측정장치 전경

* : 인하대학교 전기공학과
** : 인천기능대학교 전기공학과
***: 서울산업대학교 전기공학과
接受日字: 1993年 1月 27日

을 그림 1에 나타내었다.

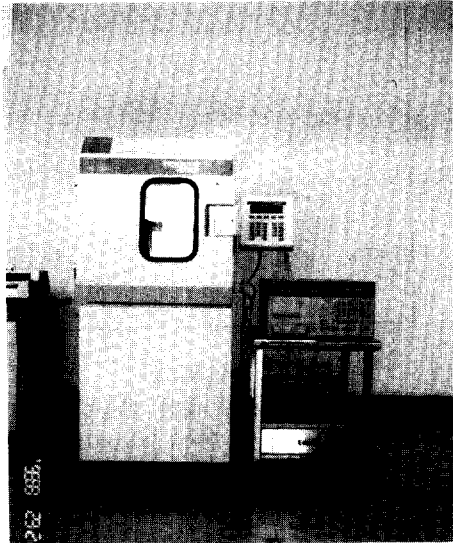


그림 1. 측정장치
Fig. 1 Measurement apparatus

3. 결과 및 검토

3-1. 미세구조 및 기공율

V_2O_5 를 0 mol%, 1 mol%, 2 mol%, 3mol%, 4mol%로 각각 치환하였을때 시편표면의 미세구조의 변화를 그림 2에 나타내었다.

V_2O_5 의 치환량이 증가함에 따라 그레인(grain)이 성장함을 알 수 있다. 이는 V_2O_5 에 의해 液狀燒結이 이루어지므로서 소결 촉진된 결과로 해석 할 수 있다.

V_2O_5 의 치환량에 따른 氣孔率의 변화를 그림 3에 나타내었다. 기공은 수증기흡착의 통로역활을 하며 기공율은 습도감지를 위한 중요한 요소중의 하나이다. 기공율은 아르키메데스법에 의하여 구하였다. [8]

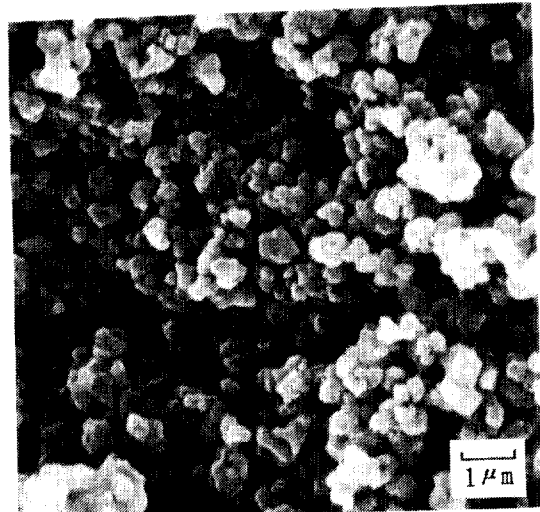
V_2O_5 의 치환량이 증가함에 따라 기공율은 감소하였다. 이는 V_2O_5 에 의해 소결 촉진이 이루어짐에 따라 그레인이 성장하면서 그레인 사이에 존재하던 기공들이 소멸되어진 것으로 생각된다.

3-2. 임피던스

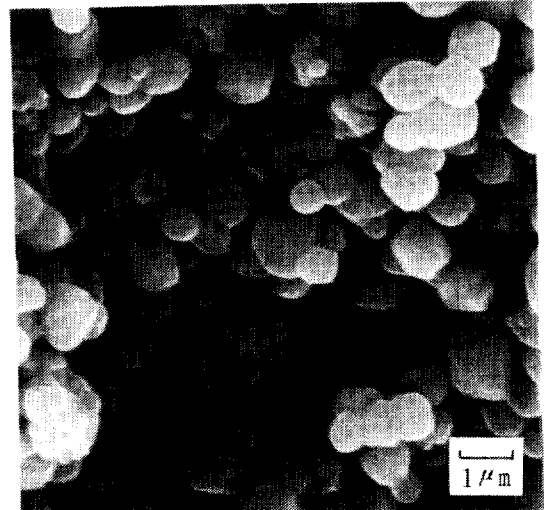
고 임피던스의 센서는 전극 리드선의 浮遊容量에 의한 노이즈 대책이 요구되기 때문에 회로와의 결합성을 양호하게 해야하며 이를 위하여 센서의 임피던스를 낮추는 것이 바람직하다 [9].

V_2O_5 를 0 mol%, 1mol%, 2mol%, 3mol%, 4mol%로 치환하였을때 주파수 1kHz에서 임피던스의 변화를 그림 4에 나타내었다. 이때 전극은 Pt를 사용하였다.

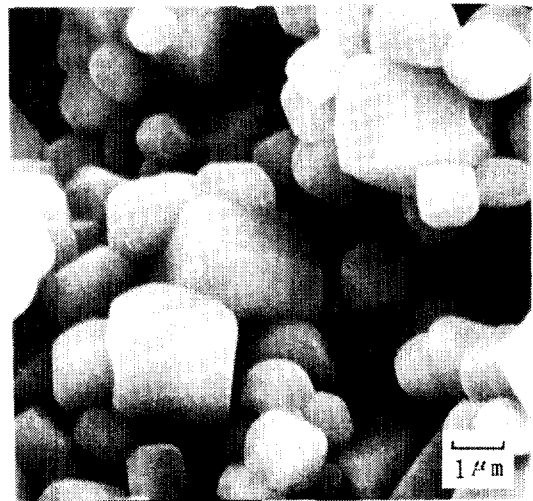
V_2O_5 의 치환량이 증가하면서 임피던스가 감



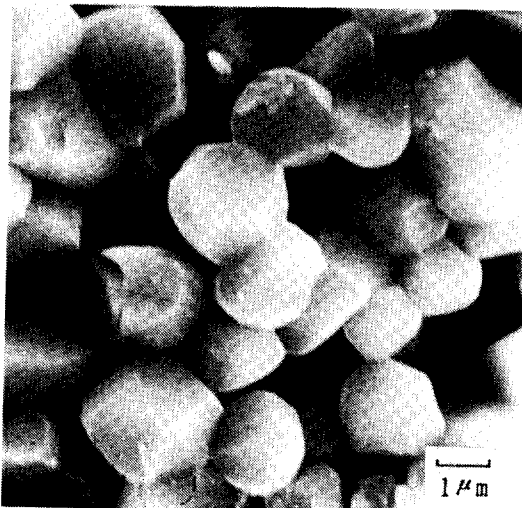
(a) $CaTiO_3$



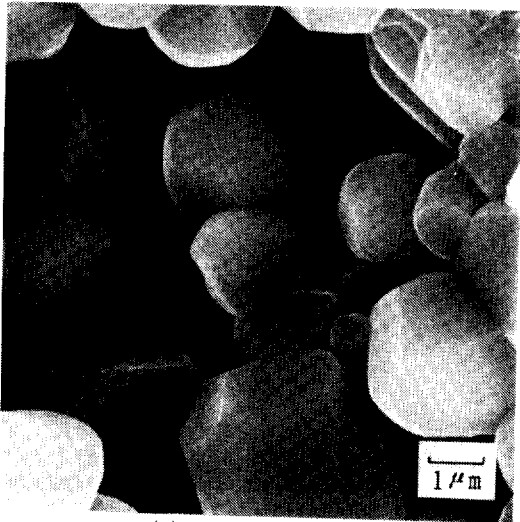
(b) $Ca(Ti_{0.99}V_{0.01})O_3$



(c) $Ca(Ti_{0.98}V_{0.02})O_3$



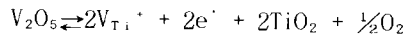
(d) $\text{Ca}(\text{Ti}_{0.97}\text{V}_{0.03})\text{O}_3$



(e) $\text{Ca}(\text{Ti}_{0.96}\text{V}_{0.04})\text{O}_3$

그림 2. 시편의 미세구조
Fig. 2 Microstructure of specimen.

소하였는데 이는 원자가 이론에 의해 해석할 수 있다.



즉 Ti^{4+} 위치에 V^{5+} 가 置換固溶됨에 따라 전도자가 증가하는 결과로 해석할 수 있다.

3-3. 감습도

3-3-1. V_2O_5 의존성

상대습도에 대한 임피던스 변화에서 V_2O_5 치환량 의존성을 그림 5에 나타내었다. 이때 측정 온도는 분위기 온도 25°C , 주파수는 1 kHz 에서 행하였다. 전극은 Pt를 하용하였다.

V_2O_5 를 치환하지 않은 시편보다 V_2O_5 를 1mol

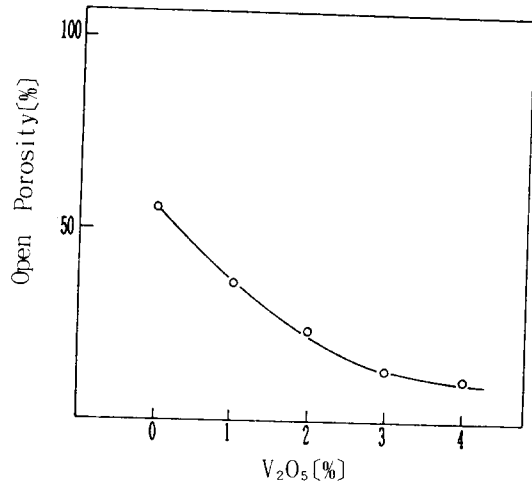


그림 3. V_2O_5 치환량에 대한 기공율의 변화
Fig. 3 Variation of open porosity to V_2O_5 substitution amount.

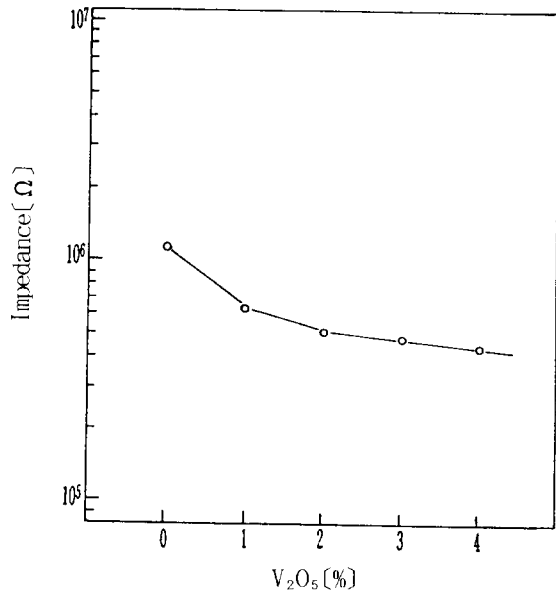


그림 4. V_2O_5 치환량에 대한 임피던스의 변화
Fig. 4 Variation of impedance to V_2O_5 substitution amount.

% 치환한 시편이 저습영역에서 고습영역까지 $10^3[\Omega]$ 정도의 임피던스 변화폭을 나타내는 가장 우수한 감도를 나타냈으며 2 mol%, 3mol%, 4mol% 치환한 시편에서는 감도가 상당히 떨어졌다. 이와같이 2 mol% 이상의 V_2O_5 를 치환한 시편의 감도가 떨어지는 현상은 그림 3의 결과에서와 같이 이 시편들은 20% 이하의 낮은 기공율을 갖기 때문에 기공을 통한 수증기의 흡착이 어려워 지기 때문이다.

반면에 V_2O_5 를 1mol% 치환한 시편이 0 mol%인 시편보다 낮은 기공율을 지니지만 감도가 우수한 것은 기공율이 39%의 비교적 높은 부분

에 있고 V_2O_5 를 치환함에 따른 산소결함 (oxygen vacancy)의 증가에 기인한다. 이 산소결함은 수증기 흡착을 위한 활성화 장소 (activated site)를 증가시킨다. [10]

흡습에 따른 전기 전도성의 변화는 J.H Anderson이 제시한 이온성 전도 모델에 의해 규명할 수 있다. [11]

즉, 처음 소량의 수증기가 존재할때 수증기는 입자의 표면에 화학흡착하여 수산기 (-OH-)를 형성하게 된다. 그다음 물분자는 물리흡착에 의해 수산기에 이중수소결합을 이루며 이때 주요 캐리어는 H_3O^+ 가 된다.

점점 다량의 수증기가 존재하면서 대항 전극간에 연속적인 수분흡착에 의한 전해질층이 형성되고 이로 인해 전기 전도도가 증가한다. 이때 물분자는 수산기에 단일수소결합을 이루며 H_3O^+ 는 수화 (hydration)에 의해 H^+ 와 H_2O 로 된다. 즉 고습영역에서 주요 캐리어는 H^+ 와 H_2O 로 된다. 즉 고습영역에서 주요 캐리어는 H^+ 가 된다.

3-3-2. 전극 의존성

V_2O_5 의 치환량이 1 mol% 인때가 상대습도에 대한 임피던스 변화특성이 가장 양호한 편임을 알았다.

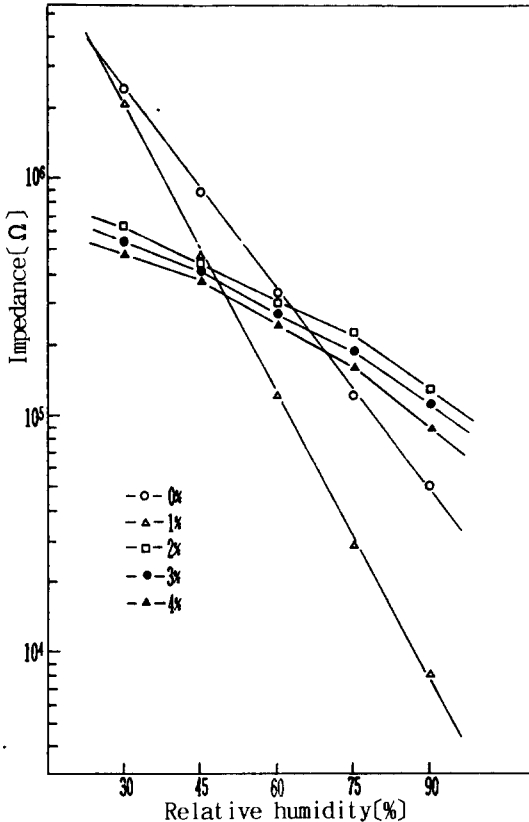


그림 5. 상대습도-임피던스 특성의 V_2O_5 치환량의 의존성

Fig. 5 Dependence on V_2O_5 substitution amount of relative humidity-impedance

V_2O_5 를 1 mol% 치환한 시편에 대하여 상대습도-임피던스 변화의 전극 의존성을 그림 6에 나타내었다. 이때 온도와 측정 주파수는 각각 25°C, 1 kHz로 하였다. Ag전극인 경우 임피던스 변화폭은 적고 비선형적인 특성을 나타내고 있으나 Au전극과 Pt전극인 경우에는 임피던스의 변화폭에는 큰 차이가 없는 편이지만 Pt전극이 임피던스 변화의 선형성이 가장 우수하였다. 즉 P.전극이 최적의 전극물질임을 제시할 수 있다.

3-3-3. 주파수 및 온도 의존성

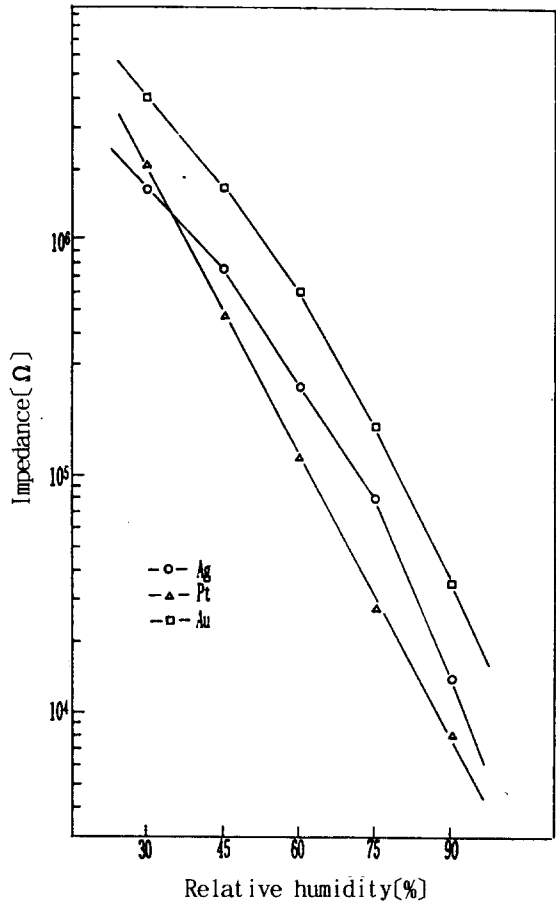


그림 6. 상대습도-임피던스 특성의 전극 의존성
Fig. 6 Dependence on the electrode of relative humidity-impedance

V_2O_5 를 1 mol% 치환한 시편의 상대습도에 대한 임피던스 변화특성의 측정 주파수 영향을 그림 7에 나타냈다. 이때 분위기 온도는 25°C로 하였다. 또한 주파수 1 kHz에서 분위기 온도 영향을 그림 8에 나타내었다.

그림 7에서 보면 고주파 영역으로 갈수록 감습도가 저하되는 현상이 나타났으며 특히 100 [kHz] 이상의 영역에서는 임피던스 변화가 거의 없는 현상이 관측되었다. 그림 8에서 보면 분위기 온도가 변하여도 감습도에는 변화가 없는

안정된 특성을 나타냈으며 각각의 상대습도에 서 볼때 온도가 증가함에 따라 임피던스는 감소하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 프로톤 (proton)이 열 에너지를 받아 이동이 활발해진 결과로 해석 할 수 있다.

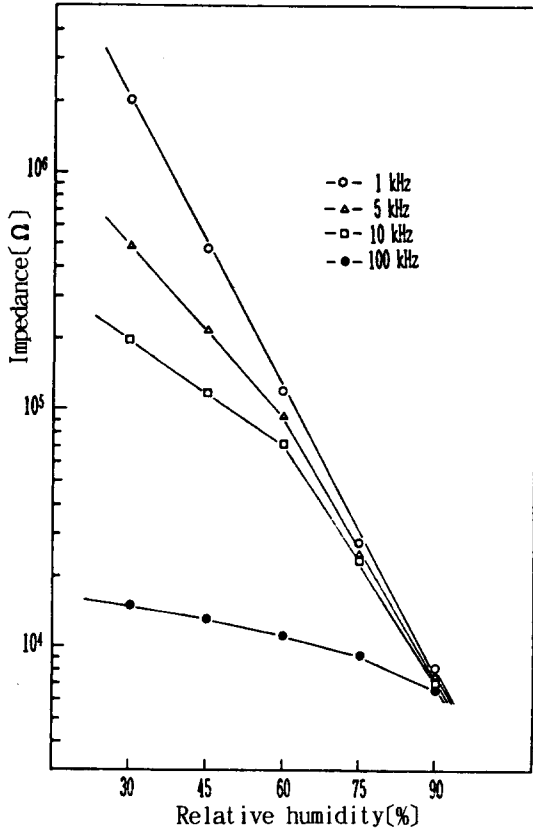


그림 7. 상대습도-임피던스 특성의 주파수 의존성
Fig. 7 Dependence on frequency of relative humidity-impedance

3-3-4. 히스테리시스 및 경시변화

V₂O₅의 1 mol% 치환한 시편에 전극을 Pt로 하고 측정 분위기 온도 25°C, 주파수 1 kHz로 일정히 하고 상대습도를 증감시킴에 따른 임피던스의 변화 특성을 그림 9에 나타내었다. 수증기의 흡착 및 탈착에 따른 히스테리시스 현상이 거의 나타나지 않는 양호한 특성을 나타내고 있다.

그리고 측정조건을 그림 9에서와 같이 하고 외기 및 열처리에 대한 경시변화 특성을 그림 10에 나타내었다. 대기중 3개월 동안 방치시킨 시편에서 보면 대기중 노출시키지 않은 시편보다 저습도에서 임피던스가 약간 증가한 것을 알 수 있다.

표면에 흡착된 수산기가 다량 존재할때는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합

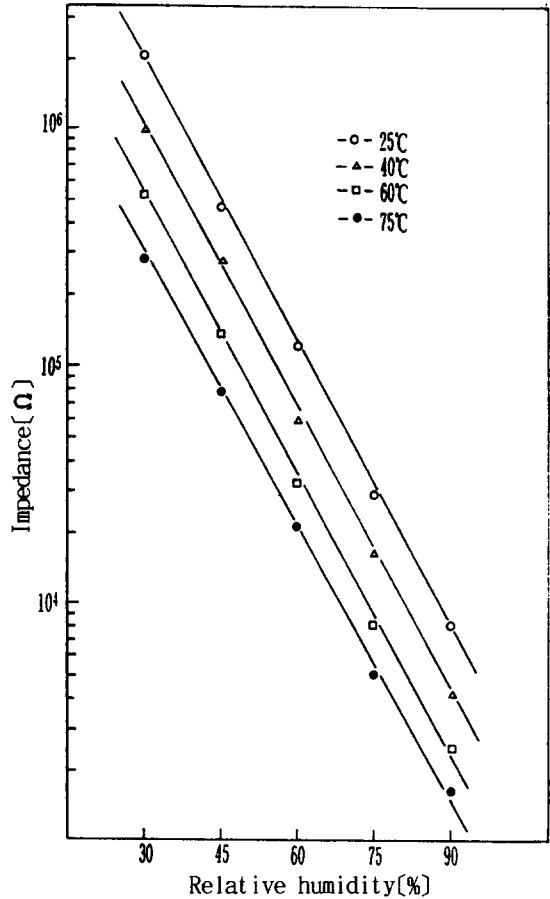


그림 8. 상대습도-임피던스 특성의 온도 의존성
Fig. 8 Dependence on temperature of relative humidity-impedance

을 이루며 흡착된 수산기가 적을 때에는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다. 이중수소결합된 물분자는 단일수소결합된 물분자에 비해 재배열이 어려워지기 때문에 이온 전도도의 감소를 초래한다. [12]

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

그리고 위 시편을 300°C에서 50시간 열처리 한 시편의 상대습도-임피던스 특성은 대기중 노출로 인하여 증가된 임피던스가 열처리 과정을 거치면서 대기중 노출 시키지 않은 시편의 특성과 동일하게 되어진다. 이는 열처리에 의해 시편 표면에 흡착된 수산기가 소거되었기 때문이며 대기중 노출에 의해 임피던스가 증가한 것이 수산기 형성에 의한 것이라는 결과를 뒷받침 해준다.

이러한 결과로부터 V₂O₅의 1 mol% 치환한 시편의 감습도는 매우 열에 안정된 특성을 나타냄을 알 수 있다.

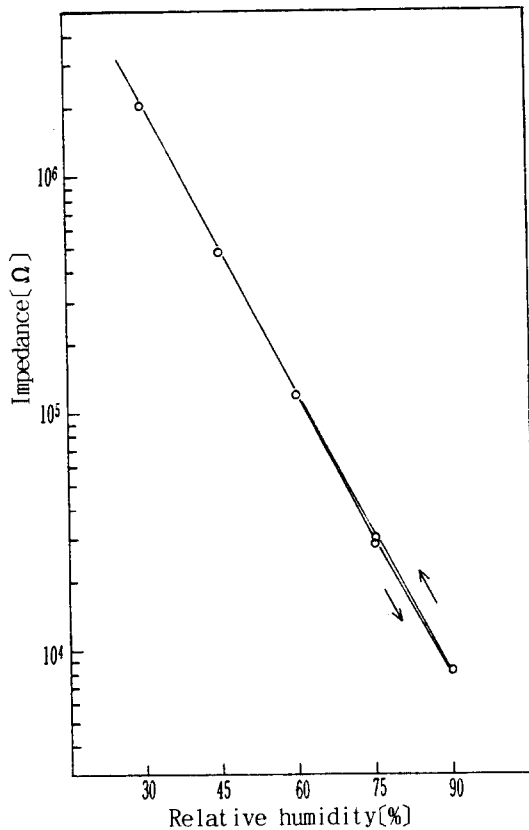


그림 9. 히스테리시스 특성
Fig. 9 Hysteresis characteristics

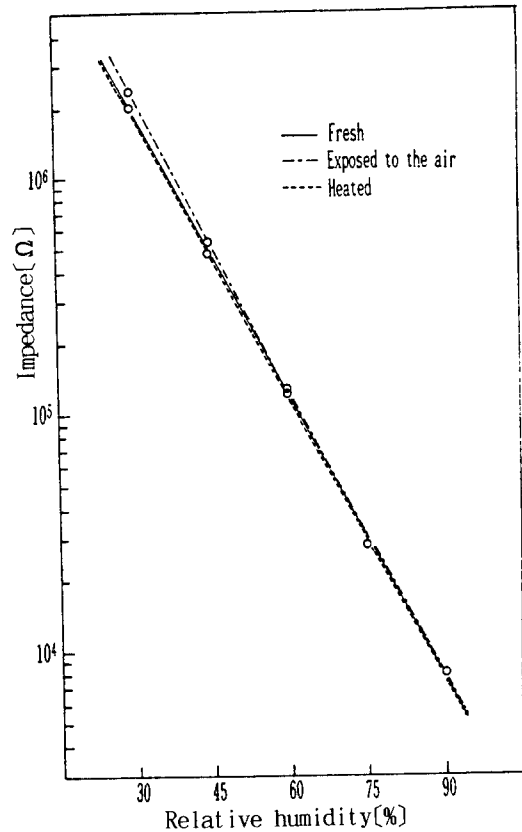


그림 10 경시변화 특성
Fig. 10 Aging characteristics

4. 결론

- Ca(Ti_{1-x}V_x)O₃, x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04의 감습특성의 결과를 요약하면 아래와 같다.
1. 시편은 다공질의 구조를 지니며 V₂O₅의 치환량이 증가함에 따라 그래인은 성장한다.
 2. V₂O₅의 치환량이 증가함에 따라 기공율은 감소하며 도전성은 증가한다.
 3. V₂O₅를 1 mol% 치환한 시편이 임피던스 변화폭이 가장 크고 좋은 선형성을 가진 가장 우수한 감습도를 나타내었고 Pt 전극이 습도 감지를 위한 최적의 전극임을 알았다.
 4. 고주파 영역으로 갈수록 감습도는 떨어지며 분위기 온도에 안정된 감습도를 나타낸다.
 5. 대기중 노출에 의해 임피던스가 조금 증가 하였으며 열처리에는 안정하고 히스테리시스 현상이 거의 없는 우수한 특성을 나타내고 있다.

※본 연구는 경북대학교내 센서기술연구센터의 1992년도 연구지원으로 이루어졌음을 알리며 관계당국에 감사를 드린다.

참고문헌

1. F.W. Dunmore, An improved electric hygrometer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 23(1939) 701-714
2. P.E. Thomas, J.O. Colla and R. Stewart, A capacitance humidity-sensing transducer, IEEE Trans, CHMT-2(1979) 231-233
3. K. Otsuka, S. Kinoki and T. Ushi, Organic polymer humidity sensor, Denshi-Zairyu, 19(1980) 68-73
4. T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa, Humidity-sensitive electrical conduction of MgCr₂O₄-TiO₂ porous ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 63(1980) 295-300
5. Y. C. Yeh, T. Y. Tseng, Electrical properties of TiO₂-K₂Ti₆O₁₃ porous Ceramic Humidity Sensor, J. Am. Ceram. Soc., 73(7) 1992-98 (1990)
6. K. Katamaya et al., Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ Ceramics, Sensors and Actuators, 24(1990) 55-60
7. C. Cantalini and Mario Pelino, Microstructure and Humidity Sensitive Characteristics of α-Fe₂O₃ Ceramic Sensor, J. Am. Ceram. Soc., 75(3) (1992) 46-51
8. 若松; セラミックス 実験マニュアル pp 11-127.

9. T. Yuki and Y. Yokomizo, Highly efficiency humidity sensor, *Sensa-Gijutsu*, 1(1981) 23-27
10. Y. C. Yeh, T. Y. Tseng, Analysis of the d. c properties of K_2O -doped porous $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ceramic humidity sensor, *J. Mater. Sci.*, 24(1989) 2739-2745
11. J. H. Anderson, G. A. Parks, The electrical conductivity of silica gel in the presence of absorbed water, *J. Phys. Chem.*, 72(1968) 3662-3668
12. T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, Ceramic humidity sensors, *Sensors and Actuators*, 4(1983) 85-96

著者紹介



이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학 전기공학과 졸업. 1966년 2월 인하대학 전기공학과 석사. 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과(공박). 1981년 8월 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1993년 현재 인하대학 전기공학과 교수.



육재호

1962년 6월 5일생. 1985년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1989년 8월 인하대학교 전기공학과, 석사. 1993년 2월 인하대학교 전기공학 박사수료.



백영채

1939년 2월 25일생. 1970년 2월 인하대학 전기공학과 졸업. 1979년 2월 연세대학교 산업대학원 전기전자재료공학과(석사). 1985년 7월 중앙대학 전기공학과(공박). 1993년 현재 인천기능대학 전기학과 교수.



김영천

1937년 6월 7일생. 1964년 한양대학 전기공학과 졸업. 1981년 단국대학교 전기공학과(석사). 1993년 현재 서울산업대학 전기공학과 교수.