

A Study on the Humidity-Sensitive Characteristics of (Ba, Ca)TiO₃

李能憲*·陸宰豪**·金龍赫***·李德出§
(Neung-Heon Lee·Jae-Ho Yuk·Yong-Hyuk Kim·Duck-Chool Lee)

Abstract—The humidity-sensitive specimens—(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 — were fabricated by a solid-state reaction method which is easy in process control of microstructure and good in mass production, and their humidity-sensitive characteristics were examined. Ca inhibits grain growth and the open porosity increases with Ca substitution, and the specimens at x=0.5 show the best humidity sensitivity. Their humidity sensitivity is higher at the lower frequencies, and drift phenomenon in humidity sensitivity is exhibited with aging in the air, which disappears by a heat treatment. The electrical conduction with water adsorption is dominated by the ions, and the activation energy decreases with increasing relative humidity.

Key Words : Humidity Sensitivity, Ions, Activation Energy

1. 서론

습도는 주변에서 항상 접하는 요소이기 때문에 습도에 대한 제어는 일상생활은 물론 모든 산업분야에서 필수적인 요소로 대두되고 있다. 습도의 측정은 1783년 프랑스의 De Saussure에 의해 모발 습도계가 발명되면서 시작되었다. 그후 1851년 Gay Lussac이 건습계 공식을 유도하여 건습구 습도계를 발명하면서 정밀도에 있어서 많은 향상을 이루었다.

그러나 그들은 모두 물리적 수단에 의한 방식으로 정밀도는 물론 적용분야에도 많은 한계점을 가지고 있다. 따라서 이러한 한계점들을 극복하기 위해 1938년 Dunmore에 의해 전해재료인 LiCl을 이용한 습도센서가 개발되었고, 이는 습도변화에 따른 전기적 성질의 변화를 이용한 최초의 센서가 되었다[1]. 그후 유기고분자계, 세라믹스계 습도센서가 개발되면서 많은 성능향상

이 이루어졌으나 아직까지 완벽한 성능의 습도센서의 개발은 이루어지지 않고있는 실정이다. 그 이유는 습도센서는 수증기 뿐만 아니라 여러 가지 성분이 포함된 공기중에 노출되기 때문에 화학변화를 일으키기 쉽고, 열 및 오염물질 등에 의해 습도검출기능이 열화되기 쉽기 때문이다. 그러나 세라믹스계는 물리적, 화학적, 열적으로 안정하기 때문에 습도센서의 재료로는 최적이라 할 수 있으며, 이에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다[2,3].

본 연구에서는 세라믹스계 원료를 이용한 고온소결체의 감습소자를 제작하였으며 소자의 제조는 생산성을 우수하게 하고 소성공정 변화 및 도펀트의 첨가 등에 의해 미세구조의 제어가 용이한 고상반응법을 이용하였다. 감습소자로는 친수성이 우수한 알칼리토족계 이온 Ba²⁺, Ca²⁺을 이용하여 (Ba,Ca)TiO₃를 제조하였고, 이들 시편에 대한 제반 감습특성에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

각 시료 BaO, CaCO₃, TiO₂를 (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5의 조성비로 평량한

*正會員: 暎園大 工大 電子工學科 教授·工博

**正會員: 유한專門大 電氣科 專任講師·工博

***正會員: 暎園專門大 電氣科 教授·工博

§正會員: 仁荷大 工大 電氣工學科 教授·工博

接受日字: 1994年 2月 26日

1次修正: 1994年 6月 15日

후 아세톤을 분산매로 하여 24시간 불밀링하였다. 이때 평량은 10^{-4} [g] 범위까지 행하였다. 이와 같이 혼합, 분쇄된 시료를 100°C 에서 1시간 건조시킨 후 850°C 에서 2시간 하소시켰다. 하소된 분말을 다시 아세톤과 함께 12시간 불밀링하여 분쇄한 후 100°C 에서 2시간 건조시켰다. 그다음 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다.

시편의 성형은 1 ton/cm²의 압력을 가해 디스크형으로 하였다. 소결은 1100°C 에서 1시간 행하였으며, 시편의 크기는 직경 10[mm], 두께 0.6[mm]로 하였다. 전극형성은 백금 페이스트(Pt-Paste)를 사용하였으며 600°C 에서 10분간 전극소결을 하였다.

2.2 측정

시편의 미세구조는 주사전자현미경(Hitachi, X-650)를 이용하여 분석하였으며 상대습도 변화에 따른 임피던스 및 유전율의 변화는 임피던스 분석기(HP4192A, Hewlet Packard, U.S.A)를 이용하였다. 그리고 온도 및 습도분위기 설정은 항온항습조(HC 7005, Heraeus Vötsch, German)를 사용하였으며 측정장치 전경을 그림 1에 나타내었다.

시편의 기공율은 아래식의 아르키메데스법[4]에 의하여 구하였다. 이때 각 시편의 평량은 10^{-4} [g]범위까지 측정하였다.

$$\text{기공율}[\%] = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

W₁: 시편의 건조무게

W₂: 포수(飽水)시편의 수중무게

W₃: 포수(飽水)시편의 공기중의 무게

3. 결과 및 검토

3.1 조성비에 따른 미세구조 및 기공율

(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5인 시편의 주사전자현미경을 통한 시편의 미세구조를 그림 2에 나타내었다. 결과로 부터 x=0인 BaTiO₃ 시편에 비해 x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5인 (Ba,Ca)TiO₃ 시편은 그레인의 성장이 억제되었음을 알 수 있다. 이는 Ca²⁺에 의하여 입성장이 억제됨을 알 수 있다.

조성비의 변화에 따른 기공율 변화를 측정할 결과를 그림 3에 나타내었다. 기공은 수증기 흡착의 통로역할을 하며, 기공율은 습도감지를 위한 중요한 요소중의 하나이다. 결과로 부터 BaTiO₃ 시편의 기공율이 가장 낮았으며 (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃ 시편의 기공율이 높게 나타났다. 이는 Ca가 치환되면서 그레인의 성장을 억제시킴으로써 기공율의 증대효과를 가져다 주는 것으로 생각된다.

3.2 감습특성

3.2.1 조성비에 따른 감습특성

(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃, x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 시편의 조성비에 따른 상대습도에 대한 임피던스의 변화를 그림 4에 나타내었다. 측정은 분위기 온도 25°C , 주파수는 1[kHz]에서 행하였다. 감습특성이 우수하다는 것은 습도변화에 대해 임피던스와 같은 전기적 특성량의 변화가 크고 선형성이 우수함을 의미하는데, Ca을 치환하지 않은 시편에 비해 Ca을 치환한 시편의 감습특성이 양호함을 알 수 있으며 이는 Ca가 그레인 성장을 억제시킴으로써 기공율이 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 x=0.5 일때 즉, (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃ 시편이 감습특성이 가장 우수하였는데, 이는 기공율이 가장 높기 때문에 수분의 흡착영역이 가장 많이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

흡습에 따라 임피던스가 감소하는 것은 J. H Anderson이 제시한 전도모델에 의해 설명될 수 있다[5].

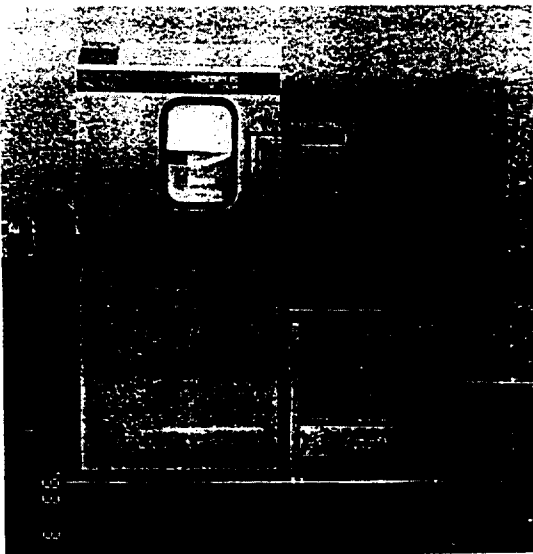
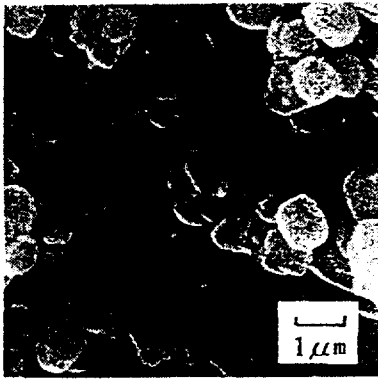
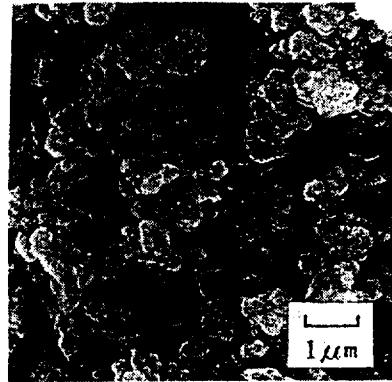


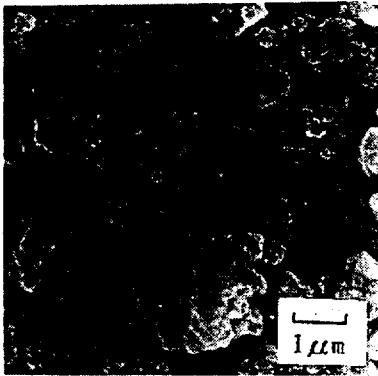
그림 1 습도 측정장치
Fig. 1 Humidity measurement apparatus



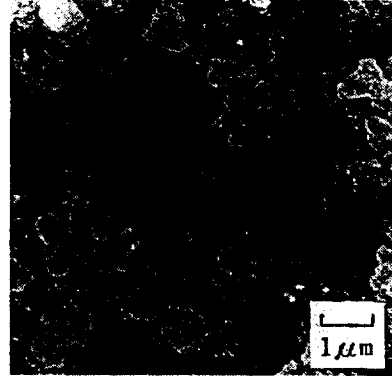
(a) BaTiO₃



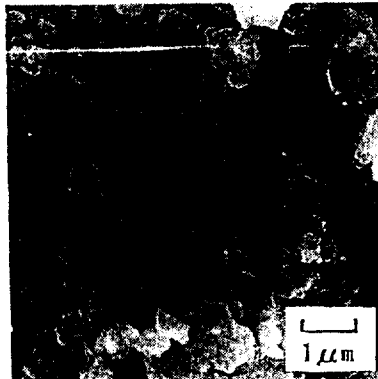
(b) (Ba_{0.9}Ca_{0.1})TiO₃



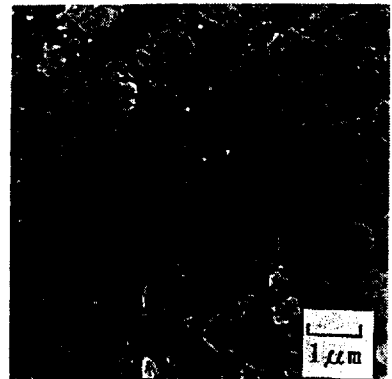
(c) (Ba_{0.8}Ca_{0.2})TiO₃



(d) (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃



(e) (Ba_{0.6}Ca_{0.4})TiO₃



(f) (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃

그림 2 시편의 미세구조

Fig. 2 Microstructures of the specimens

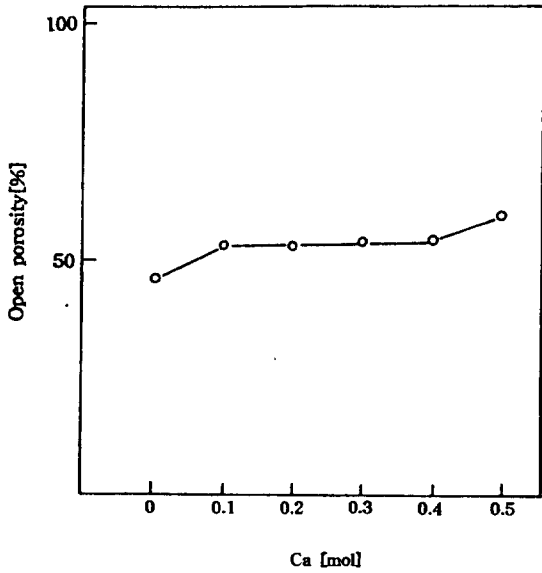


그림 3 조성비에 따른 기공율 변화
Fig. 3 Open porosity variations as a function of composition rate

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 수화(hydration)에 의해 H⁺와 H₂O로 된다. 즉 고습영역에서 주요캐리어는 H⁺가 된다. 즉, 이와같이 흡습에 따라 전기전도가 증가하는 것은 이온성전도에 의한 결과로 해석할 수 있다.

3.2.2 측정주파수 및 온도변화에 따른 감습특성

전항의 결과로 부터 (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃ 시편의 감습도가 가장 우수함을 알 수 있었다. (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃ 시편의 상대습도에 대한 임피던스 변화 특성의 측정주파수의 영향을 그림 5에 나타내었다. 이때 측정주파수는 1[kHz], 5[kHz], 10[kHz]로 하였고 분위기 온도는 25[°C]로 하였다.

고주파 영역으로 갈수록 상대습도 변화에 대

한 임피던스 변화의 선형성이 저하되는 경향이 며, 저주파 영역에서 전습도 영역에 걸쳐 임피던스 변화가 선형적인 우수한 감습특성을 나타내었다.

그림 6에는 (Ba_{0.5}Ca_{0.5})TiO₃ 시편의 상대습도에 대한 임피던스 변화 특성의 분위기온도 영향을 나타내었다. 분위기온도는 25[°C], 50[°C], 70[°C]로 변화시켰고 측정주파수는 1[kHz]로 하였다. 분위기온도 변화에 대해 상대습도에 대한 임피던스 변화의 선형성 및 기울기에는 변화가 없었으나 각각의 상대습도에서 볼 때 온도가 증가함에 따라 임피던스는 감소하였다. 이는 이온들이 열 에너지에 의해 이동이 활발해 짐으로써 임피던스가 감소하는 것으로 사려된다.

이와같이 일정 상대습도에서 온도변화에 따른 임피던스의 변화는 실제 응용시 온도보상을 통

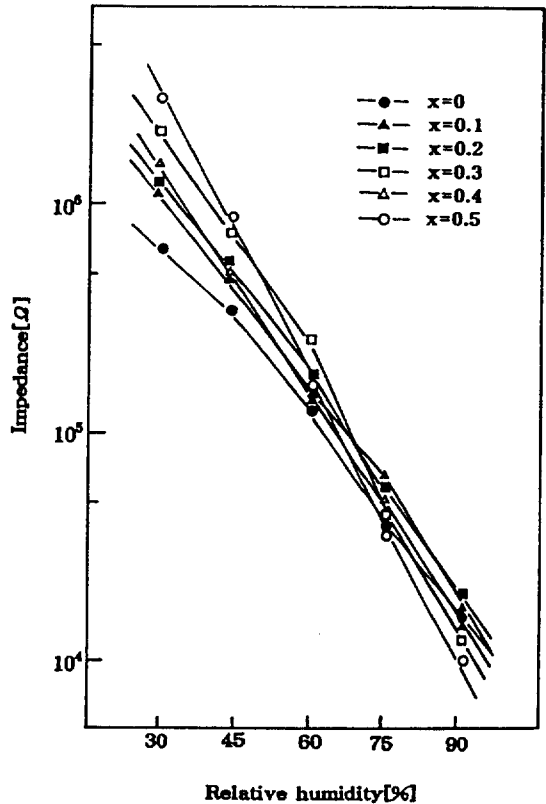


그림 4 조성비에 따른 상대습도 대 임피던스 특성
Fig. 4 Impedance vs. relative humidity characteristics as a function of composition rate

해서 해결할 수 있다. 온도보상은 발열방지에 충분한 고저항의 서미스터(thermister)를 직렬로 접속해서 행한다[6].

3.2.3 경시변화 및 열처리 효과

측정주파수 1[kHz], 분위기 온도 25[°C]에서 (Ba_{0.9},Ca_{0.1})TiO₃ 시편의 상대습도에 대한 임피던스 변화의 외기의 영향 및 열처리에 대한 특성을 그림 7에 나타내었다. 외기의 영향을 보기 위해 시편을 대기중 2개월 동안 방치시켰고, 열처리는 위 시편을 300[°C]에서 50시간 열처리하였다.

대기중 방치시킨 시편은 대기중 노출시키지 않은 시편보다 각 습도영역에서 임피던스가 조금 증가한 것을 알 수 있다. 표면에 흡착된 수산기가 다량 존재할 때는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이루며, 흡착된 수산기

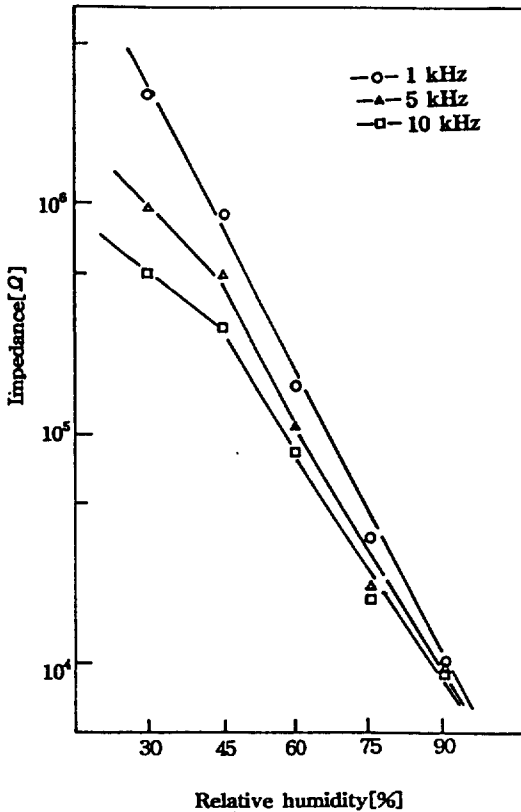


그림 5 측정주파수에 따른 상대습도 대 임피던스 특성

Fig. 5 Impedance vs. relative humidity characteristics as a function of measurement frequency

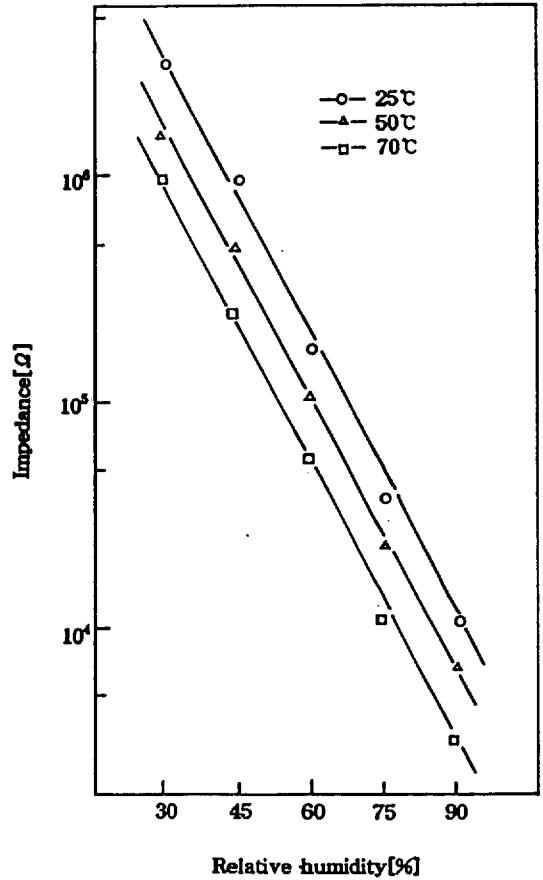


그림 6 온도에 대한 상대습도 대 임피던스 특성
Fig. 6 Impedance vs. relative humidity characteristics as a function of temperature

가 적을 때에는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다. 이중수소결합된 물분자는 단일수소결합된 물분자에 비해 재배열이 어려워지기 때문에 이온 전도도의 감소를 초래한다[7].

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 열처리한 시편의 상대습도-임피던스 특성은 대기중 노출로 인하여 증가된 임피던스가 열처리 과정을 거치면서 처음의 대기중 노출 시키지 않은 시편의 특성과 동일하게 되어졌다. 이는 열처리에 의해 시편 표면에 흡착된 수산기가 소거되었기 때문이며, 대기중

노출에 의해 임피던스가 증가한 것이 수산기 형성에 의한 것이라는 결과를 뒷받침 해준다. 이와 같이 대기중 노출로 인한 특성의 열화가 나타났으며 이는 실제 응용시 히타장착을 통한 가열크리닝을 해주므로써 해결할 수 있으리라 본다.

3.2.4 유전율의 변화

100[Hz]-1[MHz]의 주파수에서 상대습도 증가에 따른 비유전율의 특성을 그림 8에 나타내었다. 이때 측정 분위기온도는 25[°C]로 하였다. 고습영역으로 갈수록 대체적으로 유전율이 증가하는 경향이 나타났으며 이는 아래와 같이 해석할 수 있다.

저습영역에서는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이루며 고습영역에서는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다[7]. 따라서 습영역으로 가면서 이중수

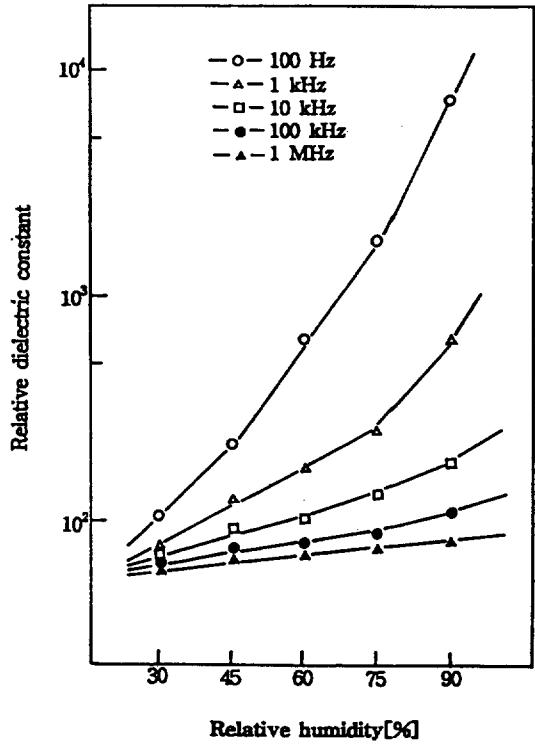


그림 8 100 Hz-1 MHz의 주파수에서 상대습도 대 비유전율 특성

Fig. 8 Relative dielectric constants vs. relative humidity characteristics when the measurement frequency is varied from 100 Hz to 1 MHz

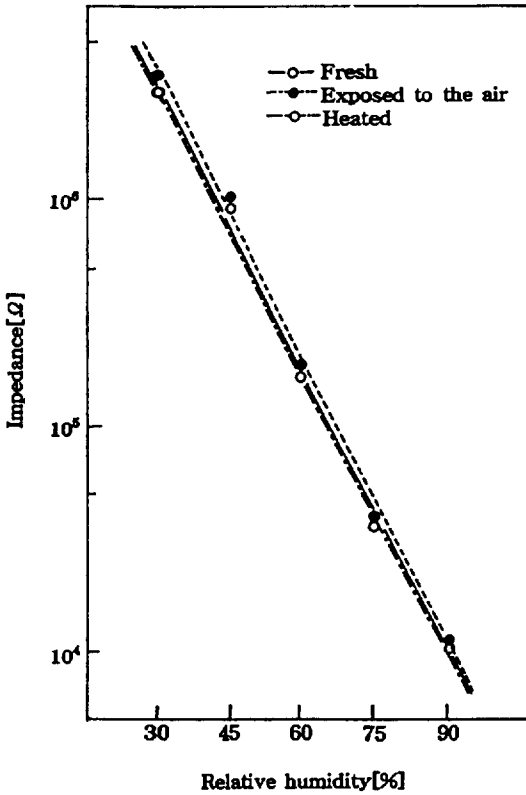


그림 7 상대습도 대 임피던스 특성의 경시변화 및 열처리 효과

Fig. 7 Progressive drift and heat treatment effects on impedance vs. relative humidity

소결합을 이루던 물분자가 단일수소결합을 이루면서 재배열이 쉽게 이루어져 분극이 용이하게 일어나므로 고습영역으로 갈수록 유전율이 상승하게 되는 것이다. 이와같이 유전율의 상승은 고습영역으로 가면서 물분자가 단일수소결합을 이룬다는 사실을 뒷받침해준다.

그리고 저주파 영역에서는 저습에서 고습영역에 걸쳐 유전율의 변화가 뚜렷하지만 고주파 영역으로 갈수록 유전율의 변화가 감소되었다. 그리고 각각의 상대습도에서 볼 때 고주파 영역으로 갈수록 유전율이 감소하였다. 이는 분극을 완화하는데는 어느정도 시간이 소요되는데 주파수가 높아질수록 분극이 전체의 변화를 따라가지 못하기 때문에 유전율이 감소하게 되는 것이다 [8].

3.2.5 활성화에너지의 변화

세라믹의 입제에는 일반적으로 활성화에너지가 (activation energy)가 존재하게 되며 활성화에너지는 다음 아레니우스 법칙(Arrhenius' law)에 의해 구할 수 있다.

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

σ : 도전율 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

k : 볼츠만 상수 ($1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$)

T : 절대온도(K)

Φ : 활성화 에너지[eV]

그림 9에는 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 시편에 대해 상대 습도 40[%], 60[%], 90[%] 에서 온도 $1/T$ [°K]에 대한 도전율 σ 를 나타내었으며 결과로부터 선형적 관계를 가짐을 알 수 있다. 이 직선의 기울기로 부터 활성화 에너지 Φ 를 구할 수 있으며 그의 결과는 상대습도 40[%], 60[%], 90[%]에서 0.46[eV], 0.43[eV], 0.39[eV]를 각각 나타냄을 알 수 있다. 즉 고습영역으로 갈수록 활성화 에너지가 다소 낮아짐을 알 수 있다. 이 활

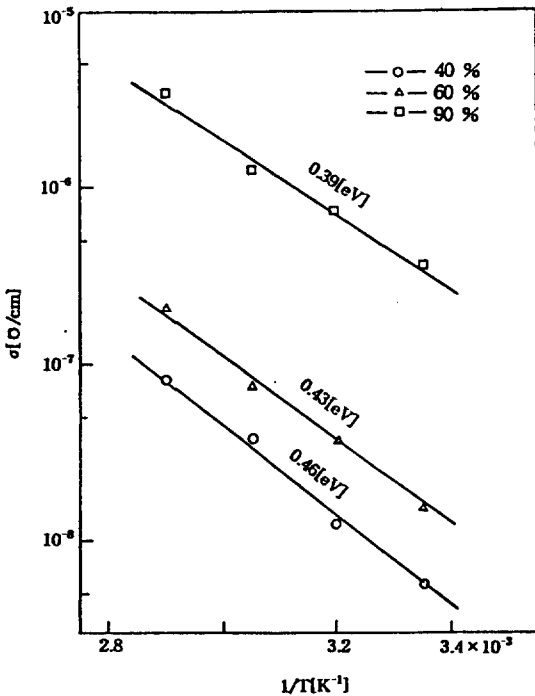


그림 9 도전율 - 온도 특성
Fig. 9 $\sigma - 1/T$ characteristics

성화 에너지는 유전상수의 함수로서 유전상수가 높을 때는 활성화 에너지가 낮아져 도전성이 증가하게 된다[9].

즉, 그림 8의 결과와 같이 고습영역으로 가면서 유전율이 상승하게 됨으로써 입제에 존재하는 활성화 에너지가 낮아지는 것으로 생각된다. 즉 고습영역으로 갈수록 전기전도도가 증가하는 것은 전도이온의 증가뿐만 아니라, 입제에 존재하는 활성화 에너지가 낮아지는 효과에도 기인하는 것으로 추정된다.

4. 결론

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ 의 시편을 고상반응법으로 제작하고 감습소자로써 활용가능성을 분석하기 위하여 감습특성을 분석하였으며 결과를 요약하면 아래와 같다.

- (1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ 의 시편에서는 Ca의 치환에 의한 그레이너 성장억제 효과로 기공율이 향상되었으며, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{TiO}_3$ 시편에서 높은 기공율이 나타났고 감습특성도 우수하였다.
- (2) 상대습도의 변화에 대하여 임피던스의 변화는 저주파영역에서 우수하였다. 그리고 분위기온도 변화에 의해 상대습도에 대한 임피던스 변화의 기울기는 일정한 안정된 감습특성을 나타내었으나, 각각의 상대습도에서 임피던스가 다소 감소하는 현상이 나타났다. 이 문제는 온도보상을 통해 해결할 수 있으리라 본다.
- (3) 대기중 노출에 의해 각 상대습도에서 볼때 임피던스가 다소 증가하는 특성열화가 나타났다. 그러나 열처리에 의해 본래의 특성을 유지하였다. 이는 실제 응용시 히터 장착에 의해 가열크리닝을 해주므로써 특성열화를 방지할 수 있음을 제시해 준다.
- (4) 상대습도가 증가함에 따라 수산기에 이중 수소결합을 이루던 물분자가 단일수소결합을 이루면서 비유전율은 증가하며, 저주파영역에서 비유전율의 변화가 뚜렷하였다.
- (5) 활성화 에너지는 상대습도 40[%], 60[%], 90[%]에서 각각 0.46[eV], 0.43[eV], 0.39[eV]이며, 활성화에너지가 낮아지는 것은 주원인으로는 흡습에 따른 유전율의 증가로 생각된다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] F. W. Dunmore : An improved electric hygrometer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 23 (1939) 701~714

[2] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata and H. Hiraki, Microstructure and Humidity Sensitive Properties of $ZnCr_2O_4-LiZnVO_4$ Ceramic Sensors, Sensors and Actuators, 4 (1983) 599~606

[3] Y. C. Yeh, T. Y. Tseng and D. A. Chang, Electrical Properties of Porous Titania Ceramic Humidity Sensors, J. Am. Ceram. Soc., 72 (8) 1472~75 (1989)

[4] M. Wakamatsu : Ceramic Experimental Manual (N. K. Newspaper Company, Japan, 1989) Chap. 3.

[5] J. H. Anderson, G. A. Parks, The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water, J. Phys. Chem., 72 (1968) 3662~3668

[6] 一ノ瀬 昇 他 : セラミック感濕素子, 電子材料 No. 2, pp. 69 (1977)

[7] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, Ceramic Humidity Sensors, Sensors and Actuators, 4 (1983) 85~96

[8] 鳳誠三郎外, 誘電體 現象論, pp. 120~121

[9] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in doped Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 47, No. 10, pp. 484-490 (1964)

저 자 소개



이능헌(李能憲)

1950년 5월 15일생. 1975년 서울대 사대 물리학과 졸업. 1987년 인하대 공대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1985년 일본 나고야 대학교 객원연구원. 1990년 일본 상지대학교 객원연구원. 1988년~현재 경원대 공대 전자공학과 부교수. 주관심분야 : 전자세라믹스, 센서 및 액츄에이터.



육재호(陸宰豪)

1962년 6월 5일생. 1985년 인하대 전기공학과 졸업. 1989년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 유한전문대학 전기과 전임강사

이덕출(李德出)

전기학회 논문지 제43권 5호 참조



김용혁(金龍赫)

1952년 10월 24일생. 1979년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1983년 인하대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1988년 인하대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 경원전문대학 전기과 조교수.