

Sol-Gel법에 의한 $TiO_2-V_2O_5$ 박막형 습도센서

이덕출*, 유도현**

 $TiO_2-V_2O_5$ Thin Film Type Humidity Sensor Fabricated by Sol-Gel Method

D.C.Lee*, D.H.You**

요 약

본 논문은 졸겔법에 의해 $TiO_2-V_2O_5$ 습도센서를 제조하고, 미세구조 및 결정구조를 분석하여 습도감지특성이 뛰어난 최적 제조조건을 찾았다. 그레인 크기는 Ti^{4+} 사이트에 치환되는 V^{5+} 비에 비례하여 증가하였다. X-선 회절분석결과, V_2O_5 비에 관계없이 V^{5+} 피크는 확인할 수 없었다. 실험결과로부터 V_2O_5 비가 1mol%, 열처리온도가 700°C 일때 가장 우수한 습도감지특성을 나타내었다. 시편의 정전용량은 주파수가 증가할수록 감소하였다.

Abstract

In this paper, $TiO_2-V_2O_5$ humidity sensors are fabricated by Sol-Gel method. For the establishment of optimum processing condition which is good humidity sensitive characteristics for specimens, their microstructures and crystalline-structures are analysed. Grain size increases with substitution rate of V^{5+} on Ti^{4+} site. From the analysis of XRD, V^{5+} peak can't confirm with V_2O_5 rate. 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 알록사이드 혹은 그 밖의 화합물 용

액을 이용하여 박막을 제작하는 방법으로서 다른 방법에 비하여 넓은 기판에 걸쳐 균일한 코팅막을 얻을 수 있다. 근래 졸겔법에 의해 박막을 제작하여 각종 센서 분야의 소재로 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 세라믹센서는 대상물이 가지고 있는 정보를 감지하는 능력이 뛰어나고 구성물질의 종류가 많으며 고온에서도 안정하게 사용할 수 있는 특징이 있어서 센서소재로 보편화되고 있으며 이를 박막화하려는 것이 최근 연구동향이다.

제품의 소형화, 고도화, 정밀화의 추세에 따라 공업공정, 장비관리 및 제품관리 등의 분야에 대한 습도 감지와 세밀조절의 중요성이 인식되고 [2],[3] 일상생활에서 뿐만 아니라 전자공업에서 농업에 이르기까지 전 산업분야에 걸쳐 습도센서에 대한 수요가 점차 증가하고 있다.

* 인하대학교 전기공학과
(Dept. of Electrical Eng., Inha Univ.)

** 안산공업전문대학 전기과
(Dept. of Electrical Eng., Ansan Tech. Col.)
<접수일자 : 1995년 1월 28일>

습도센서가 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 소개개발에 주목하여[4] 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

제조공정을 나타낸 것이다. TiO_2 Sol은 8.5mol C_3H_7OH 용액과 8.26mol HCl수용액을 혼합하여 분액어 두속에 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 $TiO_2-V_2O_5$ Sol을 제조한 후, 제조된 Sol을 이용하여 dipping법에 의해 알루미늄 기판위에 $TiO_2-V_2O_5$ Sol막을 형성하고 열처리과정을 거쳐 $TiO_2-V_2O_5$ 박막을

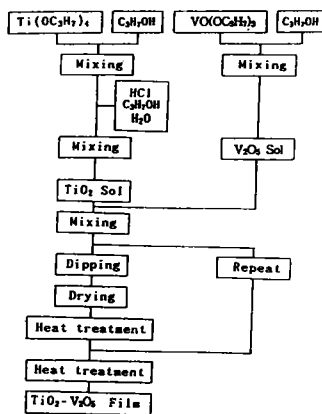


그림 1. $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작공정도

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

제작하였다. 열처리조건은 $600^\circ C$, $700^\circ C$ 에서 2시간 유지하였으며 온도상승율은 $5^\circ C/min$, 하강율은 $1.67^\circ C/min$ 였다.

2. 측정방법

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

상변화분석은 XRD(PW 1730, Philips)를 이용하였고 XRD의 측정조건은 인가전압 40KV, 인가전류 25mA, 주사속도 0.085 $2\theta/sec$, 주사범위 $20^\circ \sim 90^\circ$, 타겟은 $Cu\ \alpha$ 및 필터는 Ni였다.

습도감지측정을 위하여 항온항습조 (HC 7005, Heraeus Vötsch)와 LF 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 그레인과 같은 평탄한 부분에서의 비표면적보다 크기 때문에 넥크부분이 평탄한 부분보다 더 많은 양의 물분자를 흡착한다[5].

그림의 결과로부터 V_2O_5 조성비가 증가함에 따라 액상소결로 인한 이온이동도가 증가하게 되고 그로 인해 소결도가 향상되어 그레인이 성장하고 있음을 알 수 있다. K. Katayama등[6]에 의하면 고상반응법에 의해 제작된 습도센서에서 가장 우수한 감습특성을 나타내는 그레인 크기는 약 $1\mu m$ 정도로 보고한 바가 있으며 이와같이 그레인 크기는 감습특성을 결정짓는 중요한 요인 중의 하나라 할 수 있다.

2. 상변화 분석

V_2O_5 조성비를 1mol%로 일정하게 하고 각각의 온도

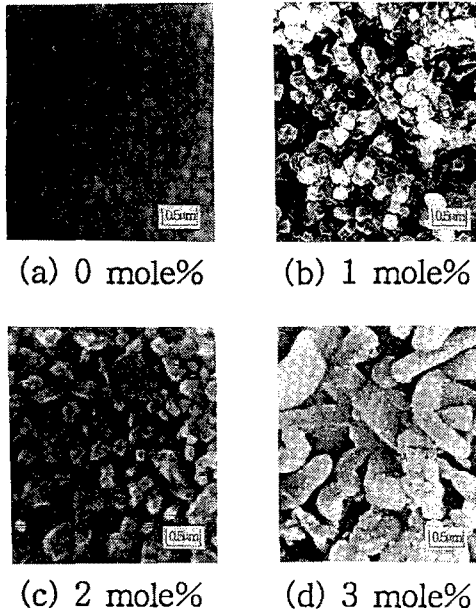


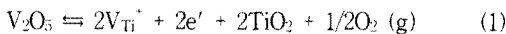
그림 2. V₂O₅비에 따른 박막의 미세구조
(열처리온도 : 700℃)

Fig. 2. Microstructures of thin films as a function of V₂O₅ rate (heat treatment temperature : 700℃)

에서 열처리한 Gel powder의 X-선 회절형태를 그림 3에 나타낸다.

열처리온도가 50℃에서 400℃까지는 비정질상태를 나타내다가 400℃부터 anatase형 TiO₂상이 나타나기 시작하여 500℃까지 anatase형을 유지하였으며 600℃부터 rutile형 TiO₂상이 보이기 시작하였고 700℃ 이상에서는 전부 rutile형으로 상전이함을 알 수 있다.

그림 3의 결과로부터 TiO₂상이 전부 rutile형으로 상전이한 700℃를 열처리온도로 하여 V₂O₅ 조성비에 따른 Gel powder의 X-선 회절형태를 그림 4에 나타낸다. 그림에 나타난 피크는 조성비에 관계없이 전부 rutile형 TiO₂상으로서 anatase형 TiO₂상은 확인할 수 없었고 V₂O₅ 피크도 확인할 수 없었다. 이는 아래의 식으로 표현할 수 있다.



여기서, V_{Ti}[·]는 Ti⁴⁺ 이온격자위치에 V⁵⁺가 치환된 것을 말함.

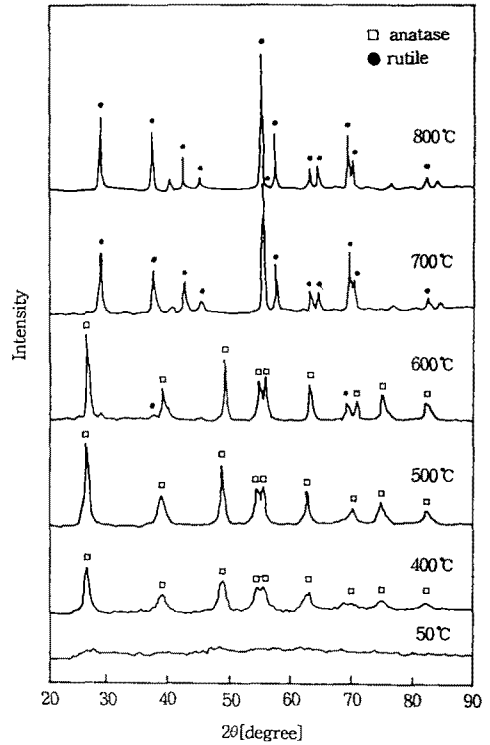


그림 3. 열처리온도에 따른 Gel powder의 X-선 회절형태 (V₂O₅ : 1mol%)

Fig. 3. X-RD patterns of Gel powder as a function of heat treatment temperature (V₂O₅ : 1mol%)

須藤 儀一[7]에 의하면 두 이온간의 고용가능한 두 이온반경 차이는 약 15%정도로서 본 실험에서는 Ti⁴⁺의 이온반경이 0.68[Å], V⁵⁺의 이온반경이 0.59[Å]으로 반경차이가 15% 이내이기 때문에 Ti⁴⁺이온위치에 V⁵⁺이온이 고용되어 V₂O₅ 피크가 확인되지 않았다고 사료된다.

3. 습도감지특성 분석

3.1 조성비에 따른 습도감지특성 분석

열처리온도를 600℃, 700℃로 하고 V₂O₅ 조성비에 따른 상대습도-정전용량특성을 그림 5, 6에 나타낸다. 일반적으로 습도증가에 따라 정전용량이 증가하는 경향이다.

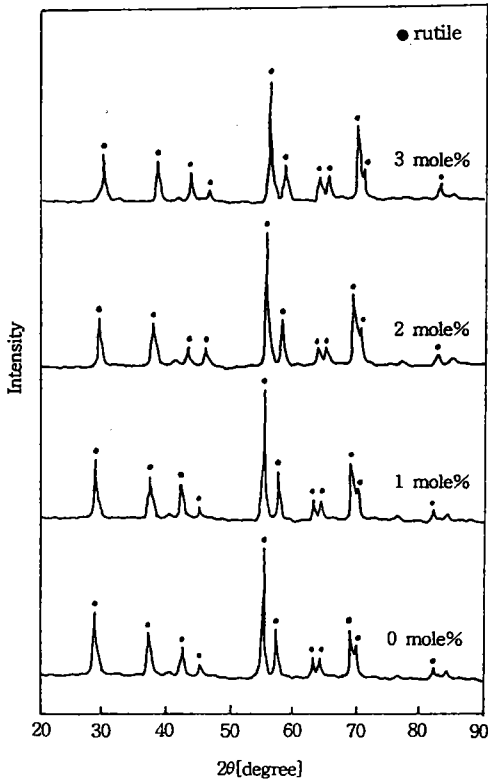


그림 4. V_2O_5 비에 따른 Gel powder의 X-선 회절 형태 (열처리온도 : 700°C)

Fig. 4. X-RD patterns of Gel powder as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 700°C)

저습도영역에서는 물분자가 약한 쌍극자결합으로 두개의 수산기와 결합하여 화학흡착된 표면수산기를 이루기 때문에 물분자가 표면에 고정되어 회전할 수 없으므로 유전율의 증가가 크지 않지만 고습도영역으로 갈수록 화학흡착된 표면수산기층위에 물분자가 물리흡착을 이루면서 물분자가 한개의 수산기와 결합을 이루어 자유롭게 회전할 수 있기 때문에 유전율의 증가가 현저하게 되어 결과적으로 정전용량이 증가하게 된다[8].

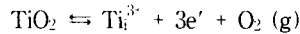
시편의 습도감지특성에 영향을 미치는 요소로서 응답시간특성이 있으며 응답시간특성에는 흡착현상이 있다. 흡착현상은 물리흡착과 화학흡착으로 분류되는 가운데 물리흡착은 결합력이 약한 반데르발스력에 의해 결합되어 흡착과 탈리가 가역적으로 일어나는 반면,

화학흡착은 결합력이 강한 화학흡착을 이루기 때문에 흡착과 탈리가 비가역적으로 일어난다. 따라서 흡착된 물분자는 화학흡착과 같은 비가역적인 흡착기구로 인하여 탈리시간이 흡착시간보다 더 느리다고 보고된 바 있다[9].

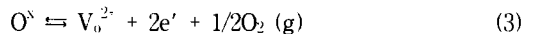
상대습도가 높아감에 따라 시편표면상에서 물분자의 흡착이 증가하는데 물의 비유전율이 80이고 공기의 비유전율이 1이기 때문에 상대적으로 비유전율이 큰 물분자의 흡착량이 증가함으로 인하여 유전율이 상승하여 정전용량이 증가한다고 추정된다.

그림 5와 6을 비교해 보면 열처리온도가 700°C 일 때가 600°C 일 때보다 정전용량변화가 크게 나타났다. 이는 rutile형 TiO_2 상의 비유전율(ϵ/ϵ_0)은 114인 반면, anatase형 TiO_2 상의 비유전율은 48로서 rutile형 TiO_2 상의 비유전율이 일반광물 중에서 가장 크다고 알려져 있다[10]. 이를 그림 3의 결과와 비교하여 고찰하면 열처리온도가 600°C 일 때는 대부분 anatase형 TiO_2 상을 유지하며 일부 rutile형 TiO_2 상을 나타내지만 열처리온도가 700°C 일 때는 전부 rutile형 TiO_2 상으로 상전이하기 때문에 rutile형 TiO_2 상의 높은 유전율로 인하여 700°C 일 때의 정전용량이 600°C 일 때보다 크다고 사료된다.

그림 5와 6에서 V^{5+} 이온을 치환하지 않은 시편에 비해 치환한 시편의 정전용량이 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있다. V^{5+} 이온을 치환함에 따라 산소공공(oxygen vacancy)이 증가하며 식 (2), (3)과 같이 TiO_2 내에서 원자나 전자결합의 형성과정으로부터 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 두개의 전자를 포획하는 산소공공을 말함.

이는 V_2O_5 를 치환함에 따라 (1)식에서 전도전자수가 증가하게 되면 (3)식에 있어서 산소공공이 증가하게 되고[11] 이와 같이 산소공공과 같은 결함의 증가로 인해 활성화영역이 확대된다. 활성화영역이 확대되면서 이 영역내에 물분자의 흡착량이 많아지게 됨으로 인해 [12] 활성화에너지가 감소하게 되어 유전율이 증가하기 때문이다.

그림으로부터 V_2O_5 를 1mol% 치환한 시편이 2mol%, 3mol%인 시편보다 감습특성이 우수하게 나타났다. Y. C. Yeh[13]에 의하면 고상반응법에 의해 제작된 $\text{TiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 습도센서에 있어서 V_2O_5 를 1mol% 치환한 시편의 기공율은 40% 정도이고 2mol%, 3mol%인 시편의 기공율은 20%이하로서 거의 2배정도의 차이가 있다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서 가장 우수한 감습특성을 나타내는 제작조건은 열처리온도가 700°C, V_2O_5 조성비가 1mol%일 때인 것을 알 수 있다.

3.2 측정주파수에 따른 습도감지특성 분석

그림 7은 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.

그림의 결과로부터 저주파 영역에서는 상대습도에 대한 정전용량변화가 크게 나타나는 반면, 고주파 영역에서의 정전용량변화는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이는 전계가 시간적으로 변화하는 경우, 전계방향으로 회전된 분극을 완화시키기 위해서는 어느 정도의 시간을 필요로 하는데 주파수가 높아질수록 분극이 전계변화를 따라가지 못하기 때문이라 사료된다[14].

증폭회로 제작시 시편특성에 따른 주파수의 선정은 중요한 요소로서 본 연구결과로부터 가장 우수

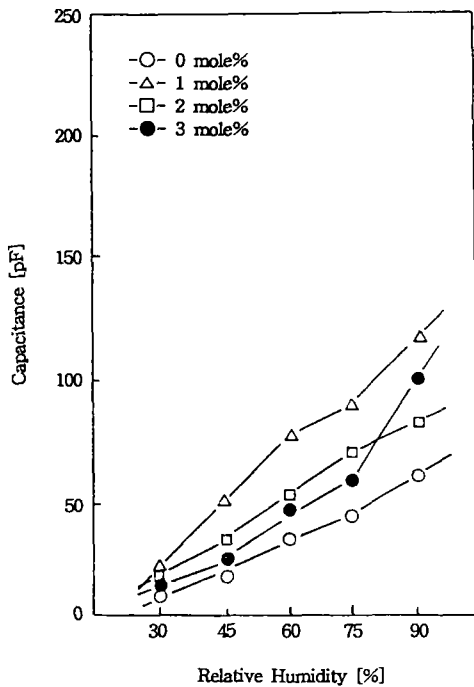


그림 5. V_2O_5 비에 따른 상대습도 대 정전용량특성 (열처리온도 : 600°C)

Fig. 5. Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 600°C)

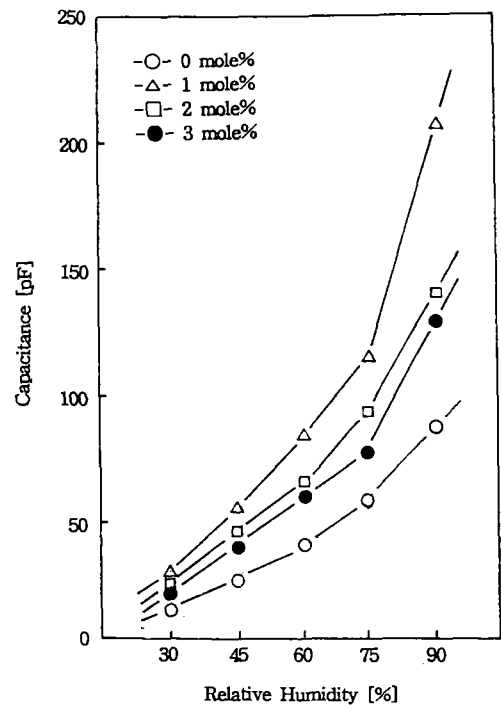


그림 6. V_2O_5 비에 따른 상대습도 대 정전용량특성 (열처리온도 : 700°C)

Fig. 6. Capacitance vs. relative humidity characteristics as a function of V_2O_5 rate (heat treatment temperature : 600°C)

한 감습특성을 나타내는 주파수는 500Hz이었으며 제작된 시편을 증폭회로에 연결할 때 사용주파수 선정에 대해서는 계속 연구가 이루어져야 할 것이다.

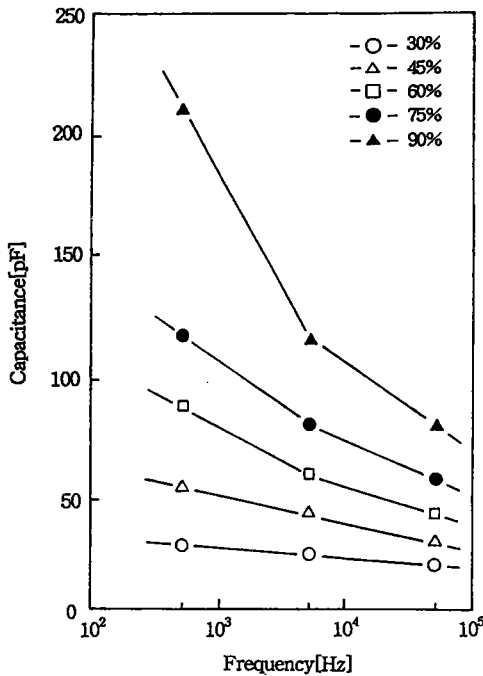


그림 7. 상대습도에 따른 주파수 대 정전용량특성 (열처리온도 : 700°C, V₂O₅ : 1mol%)

Fig. 7. Capacitance vs. frequency characteristics as a function of relative humidity (heat treatment temperature : 700°C, V₂O₅ : 1mol%)

IV. 결 론

졸겔법에 의하여 금속산화물계인 TiO₂-V₂O₅ 박막을 제작하고 이들 시편의 습도감지특성을 측정할 결론은 다음으로 요약할 수 있다.

1. V₂O₅ 조성비가 증가함에 따라 소결도의 향상으로 인해 그래인이 성장함을 보였다.

2. 상변화분석에서 V⁵⁺ 이온은 확인할 수 없었다. 이는 Ti⁴⁺ 이온위치에 V⁵⁺ 이온이 용이하게 치환되었기 때문이라고 사료된다.

3. V⁵⁺ 이온을 치환하지 않은 시편에 비해 치환한 시편의 정전용량이 전체적으로 증가하였다. 이는 V₂O₅

비에 따른 산소공공이 증가하면서 활성화에너지가 감소함으로써 유전율이 증가한 결과라고 볼 수 있다.

4. 주파수특성으로부터 저주파영역에서는 정전용량 변화가 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] T. Suzuki and N. Matsui, "Properties of Humidity Sensitive Oxides with Alkali Additive", Proc. of the Int. Meeting on Chemical Sensor, pp.381-386, 1983.
- [3] Tsuneharu Nitta, "Ceramic Humidity Sensor", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, pp.669-674, 1981.
- [4] 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.
- [5] Tsuneharu Nitta, Ziro Terada and Shigeru Hayakawa, "Humidity-Sensitive Electrical Conduction of MgCr₂O₄-TiO₂ Porous Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.63, No.5-6, pp.295-300, 1980.
- [6] K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi and T. Akiba, "Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ Ceramics" Sensors and Actuators A, Vol.24, pp.55-60, 1990.
- [7] 須藤 儀一, "セラミック感濕素子", 電子材料, pp. 74-78, 1980.
- [8] Hideki Yagi and Michitoshi Nakata, "Humidity Sensor Using Al₂O₃, TiO₂ and SnO₂ Prepared by Sol-Gel Method", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol.100, No.2, pp.152-156, 1992.
- [9] C.Cantalini and M.Pelino, "Microstructure and Humidity Sensitive Characteristics of a α-Fe₂O₃ Ceramic Sensor", J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.3, pp.546-551, 1992.
- [10] 이종근, "무기재료 원료공학", 반도출판사, pp.241-

- 247, 1990.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 願誠三郎外, "誘電體現象論", 電氣學會, pp.120-124, 1988.

著 者 紹 介



이 덕 출 (李 德 出)

1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1966년 동대학원 졸업(석사). 1976년 일본 나고야대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1970년 단국대 공대 전기공학과 부교수. 1981년 일본 나고야대 초빙교수. 1994년-현재 대한전기학회 부회장. 현재 인하대 공대 전기공학과 교수. 주관심분야 : 습도센서, 플라즈마 증합법, 유동대전 및 액츄에이터분야.



유 도 현 (柳 道 鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 졸업(석사). 1995년 동 대학원 전기공학과 박사과정수료. 1992년 7월-8월 일본 아키타대 전기공학과 초청연구원. 현재 안산공업전문대학 전기과 전임강사. 주관심분야 : 박막형 습도센서 및 액츄에이터분야.