

논문 97-6-1-06

Hydroxyapatite계 세라믹스의 감습특성에 관한 연구

육재호*, 조기선*

Humidity-Sensitive Characteristics of Hydroxyapatite Ceramics

Jaeho Yuk*, Kisun Cho*

요 약

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 감습소자를 고상반응법을 이용하여 제조하고, 그의 감습특성을 조사하였다. 상대습도가 증가함에 따라 임피던스는 감소하며 30~90 %의 습도영역에서 임피던스의 변화가 약 $10^2 \Omega$ 정도로 우수한 감도를 보임을 알 수 있다. 또한 감습도는 주위 온도변화와 습기에의 장시간 노출에 안정된 특성을 나타내었다. 시편의 열처리에서도 감도의 변화가 없으며, 흡습 및 탈습에 따른 히스테리시스 특성은 거의 나타나지 않았다.

Abstract

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ humidity-sensitive devices were fabricated by a solid reaction method, and their humidity-sensitive characteristics were investigated. The impedance decreases with increasing relative humidity, and the good sensitivity is shown in which impedance changes by about $10^2 \Omega$ over the region of 30~90 %. Also, It is shown that the humidity sensitivity is stable in temperature variations and long time exposures to the humidity. The sensitivity of the specimens is not affected by a heat treatment, and the hysteresis in one humidity cycle is negligible.

1. 서론

습도센서는 습도변화에 따른 전기적 성질의 변화를 이용하는 것으로써 일상 생활환경에서의 공기조절 뿐만 아니라 전자공업에서 농업에 이르기까지 전 산업분야에서 광범위하게 필요로 하고 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 습도센서는 많은 성능향상이 이루어졌으나 아직까지 완벽한 성능의 습도센서의 개발은 이루어지지 않고있는 실정이다. 그 이유는 습도센서는 수증기 뿐만 아니라 여러가지 성분이 포함된 공기중에 노출되기 때문에 화학변화를 일으키기 쉽고, 열 및 오염물질 등에 의해 습도검출기능이 열화되기 쉽기 때문이다. 그러나 세라믹스계는 물리적, 화학적, 열적으로 안정하기

* 유한전문대학 전기과

(Dept. of Electrical Eng., Yuhan Jr. College)

<접수일자 : 1996년 9월 16일>

때문에 습도센서의 재료로는 최적이라 할 수 있으며, 이에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.¹²⁾

본 연구에서는 물리적, 화학적, 열적으로 안정한 세라믹계 원료를 이용한 감습소자를 제작하고, 그동안 문제시 되었던 공기중 노출에 의하여 -OH-기의 시편표면에의 형성에 따른 시편자체의 임피던스 증가 및 감도의 저하현상을 개선하기 위하여 -OH-기를 자체적으로 내포하고 있는 Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)계 세라믹스의 감습특성을 연구하고자 한다. 또한 최적의 제조조건을 확립하여 감습특성을 우수하게 하고 측정조건에의 영향, 경시변화 및 내열특성, 열처리 영향등 습도센서로서의 응용가능성을 연구하고자 한다.

2. 실험

각 시료 CaHPO_4 , CaCO_3 를 다음 화학반응식($6\text{CaHPO}_4 + 4\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 \uparrow$)에 따라 평량한 후, 에틸알콜을 분산매로 하여 24 시간 볼밀링을 하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 충분히 건조시킨 후 불순물 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 800 [°C]에서 하소하였다. 하소된 시료를 에틸알콜을 분산매로 12 시간 볼밀링 하여 분쇄한 후 시브 (# 170)를 이용하여 입도를 균일하게 하였다.

시편의 성형은 1 ton/cm²의 압력을 가해 직경 1 cm, 두께 1 mm의 디스크형으로 하였다. 소결은 1000 ~ 1200 °C에서 1시간 소결하였다. 전극형성은 실버페이스트(Ag-Paste)를 사용하였으며 600 [°C]에서 10분간 전극소결을 하였다.

온도 및 습도분위기 설정은 항온항습조(KM3-2)를 사용하였으며, 상대습도에 따른 임피던스 변화는 임피던스분석기(HP 4192A)를 이용하였다.

3. 결과

3-1. DTA 분석

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 의 하소온도를 정하기 위하여 시차열분석(Differential Thermal Analysis)을 행하였으며 그에 대한 결과를 그림 1에 나타내었다. 800 °C 부근에서 흡열반응이 일어났으며 이는 CO_2 의 발생에 기인한다. 시편제작시 불순물의 제거 및 소결시 수축방지를 위하여 하소(calcination) 과정을 거치는데 CO_2 가스가 발생한 후인 800 [°C]로 하소온도를 정하였다.

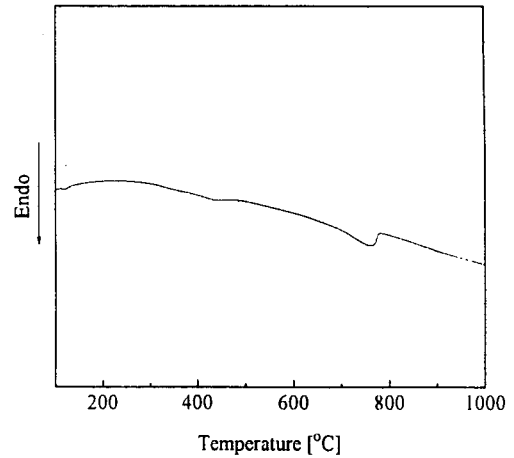


그림 1. 시차 열분석 특성

Fig. 1. Differential Thermal Analysis characteristics

3-2. 결정구조 분석

소결온도에 의한 결정구조의 변화를 보기 위하여 소결온도를 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C에서 각각

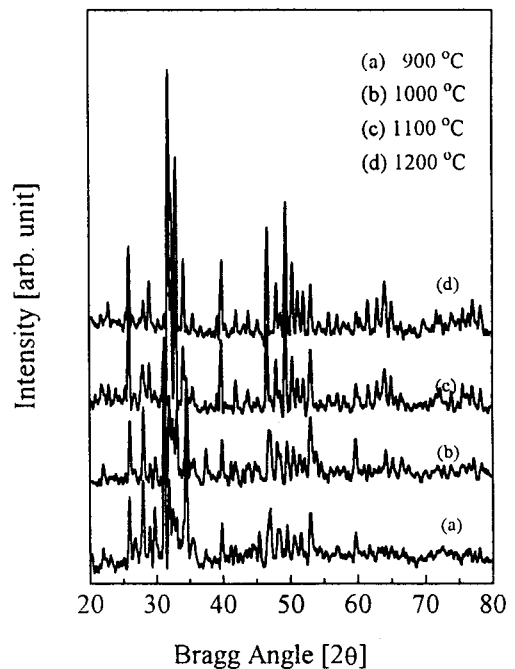


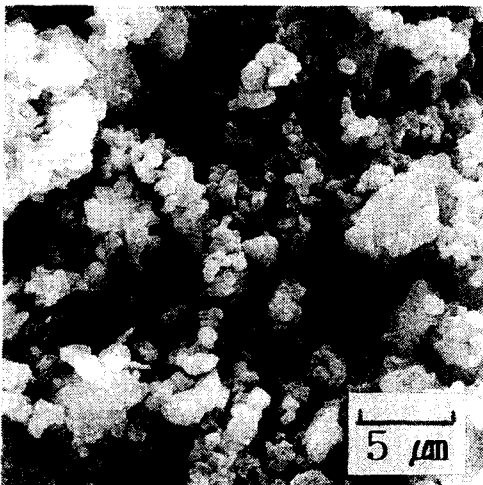
그림 2. X선 회절형태

Fig. 2. X-ray diffraction patterns

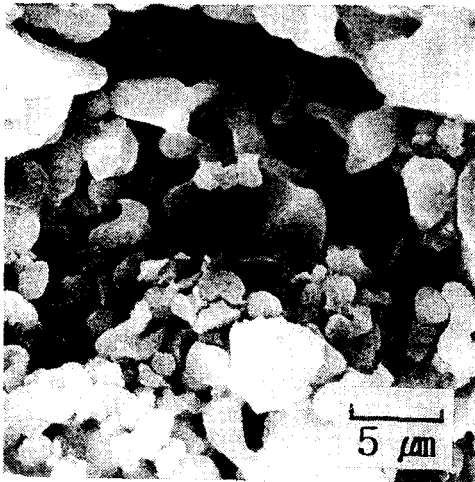
1시간 소결한 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 시편에 대한 결정구조를 X-ray Diffraction을 통해 분석하였으며, 그의 결과를 그림 2에 나타내었다. JCPDS 카드와 비교, 분석해 본 결과 900 °C의 소결온도에서는 Hydroxyapatite의 결정이 형성되지 않았으며, 1000 °C 이상의 소결온도에서 Hydroxyapatite 결정이 형성됨을 알았다.

3-3. 미세구조 분석

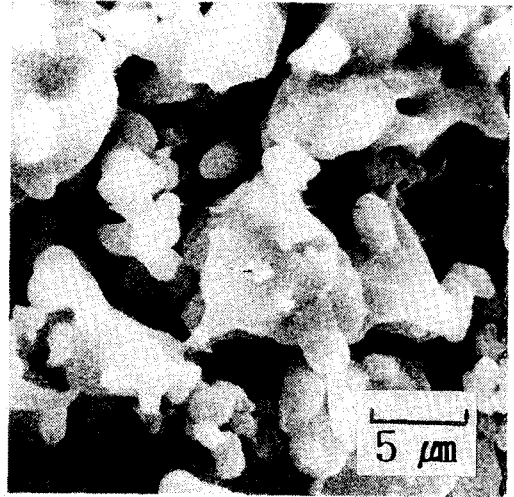
소결온도를 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C에서 각각 1시간 행한 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 시편의 소결온도에 따른



(a) 1000 °C



(b) 1100 °C



(c) 1200 °C

그림 3. 시편의 미세구조

Fig. 3. Microstructure of the specimen

결정의 미세구조 변화를 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 분석하였으며, 그의 결과를 그림 3에 나타내었다. 감습소에서 흡습은 시편에 존재하는 다수의 기공들을 통해서 이루어지는데, 시편들은 흡습에 적당한 많은 기공이 형성되어 있음을 알 수 있으며 소결온도가 증가함에 따라 그레인도 조금씩 성장되었다.

3-4. 임피던스—상대습도 특성의 소결온도 의존성

상대습도에 대한 임피던스 변화특성의 소결온도 의존성을 그림 4에 나타내었다. 측정은 분위기온도 25 °C, 주파수는 1 kHz에서 행하였다. 소결온도가 증가함에 따라 저습에서 고습영역에 걸쳐 임피던스의 변화폭이 감소하였으며, 변화의 선형성도 나빠졌다. 즉, 소결온도가 증가 할수록 습도에 대한 감도가 저하됨을 알 수 있다. 이는 소결온도가 증가함에 따라 시편의 그레인이 성장하여 흡습된 습기의 통로역할을 하는 입체 기공들의 수가 감소되기 때문이다.

3-5. 임피던스—상대습도 특성의 측정온도 의존성

1000 °C에서 소결한 시편의 상대습도에 대한 임피던스변화 특성의 측정온도 의존성을 그림 5에 나타내었다. 측정주파수는 1 kHz로 하였다. 흡습에 따라 임

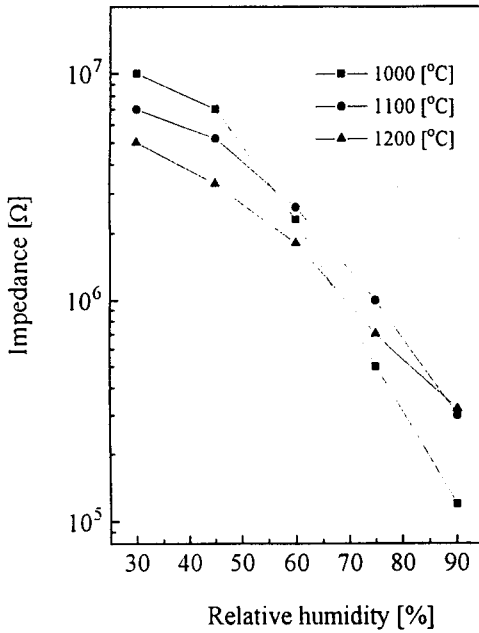


그림 4. 소결온도에 따른 상대습도 대 임피던스 특성
Fig. 4. Impedance vs. r. h. characteristics as functions of sintering temperatures

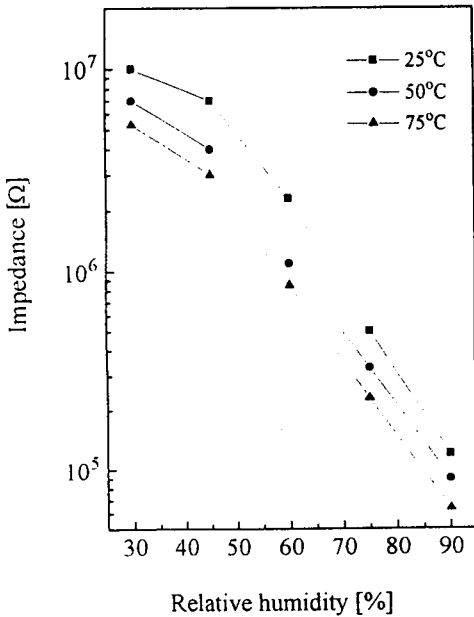


그림 5. 온도변화에 따른 상대습도 대 임피던스 특성
Fig. 5. Impedance vs. r. h. characteristics as functions of temperatures

피던스는 감소하며, 임피던스의 변화폭이 크고 선형성이 뛰어난 우수한 감습특성을 나타내었다. 그리고 온도변화에 대해서도 임피던스의 변화폭 및 기울기가 변하지 않는 안정된 감도를 유지하였다.

흡습에 따라 전기전도성이 증가하는 것은 습기가 전도캐리어의 밀도를 증가시키기 때문이며, J. H. Anderson이 제시한 전도모델에 의해 설명될 수 있다. 즉, 처음 소량의 습기가 존재할 때 습기는 입자의 넥크(neck)부분에 화학흡착하여 수산기(-OH-)를 형성하게 된다. 그 다음 물분자는 물리흡착에 의해 수산기에 이중수소결합을 이루며, 이때 주요 캐리어는 H_3O^+ 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 H_3O^+ 는 수화(hydration)에 의해 H^+ 와 H_2O 로 된다. 즉 고습영역에서 주요캐리어는 H^+ 가 된다.^[3]

3-6. 경시변화 특성

측정주파수 1 kHz, 분위기 온도 25 °C, 상대습도 30 %, 60 %, 90 %에서 시편의 시간경과에 따른

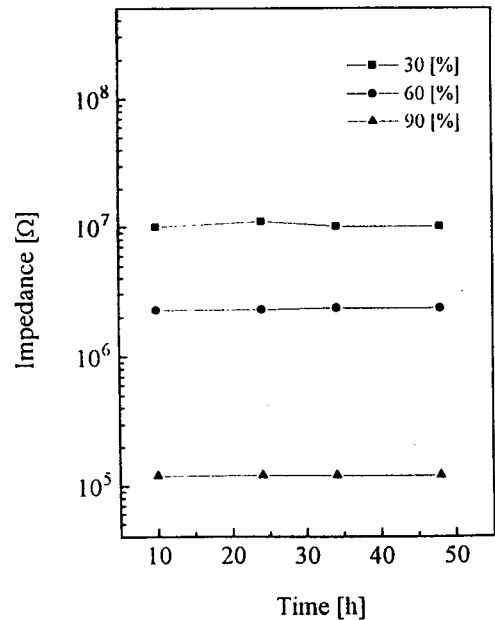


그림 6. 시간경과에 따른 임피던스 변화
Fig. 6. Impedance variations with time

임피던스변화 특성을 그림 6에 나타내었다. 습기에 노출되면 시편표면에 수산기가 흡착되는데, 표면에 흡착된 수산기가 다량 존재할 때는 하나의 물분자는 두개의 수산기에 이중수소결합을 이루며 흡착된 수산기가 적을 때에는 하나의 물분자는 하나의 수산기에 단일수소결합을 이룬다. 이중수소결합된 물분자는 단일수소결합된 물분자에 비해 재배열이 어려워지기 때문에 전기전도도의 감소, 즉 임피던스의 증가를 초래한다.^[4]

하지만 결과로부터 습기에 노출된 시간이 증가하여도 임피던스의 변화가 거의 없는 안정된 상태를 유지하였다. 이는 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 시편자체에 수산기(-OH-)를 내포하고 있기 때문에 시편 표면에의 수산기 흡착을 억제해주기 때문이다.

3-7. 열처리 특성

시편의 내열 특성을 보기 위하여 500 °C에서 24시간 열처리 하였으며, 이의 상대습도에 대한 임피던스 특성을 그림 7에 나타내었다. 이때 측정조건은 주파수 1 kHz, 분위기온도 25 °C로 하였다. 결과에서 보면 열

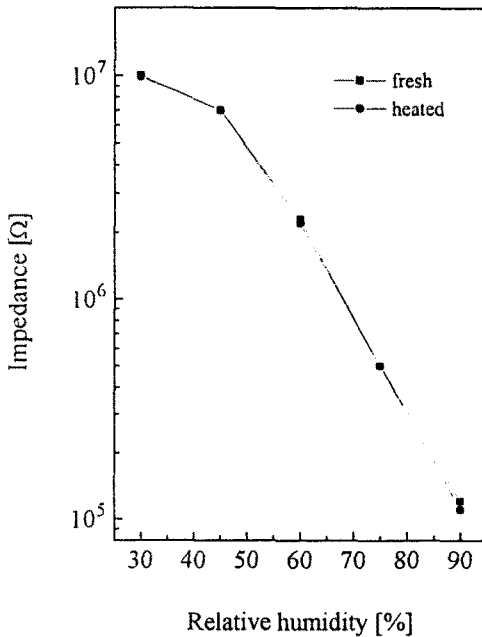


그림 7. 상대습도 대 임피던스 특성의 열처리 영향
Fig. 7. Heat treatment effects on impedance vs. r. h. characteristics

처리하지 않은 시편과 열처리 한 시편의 감습특성의 변화가 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이는 세라믹 자체가 내열성이 강하기 때문이며, 고온영역에서의 사용에 유리할 것으로 기대된다.

3-8. 히스테리시스 특성

흡습과 탈습에 따른 히스테리시스 특성을 그림 8에 나타내었다. 고습영역에서 약간의 히스테리시스 현상이 나타남을 알 수 있다. 이와같은 히스테리시스 특성의 원인은 감습부에 있는 물분자의 평형증기압이 흡착시와 탈착시에 다르기 때문이다. 이 증기압의 차 ΔP 는 아래 식으로 나타낸다.

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

ΔP : 평형증기압의 차 [N/m^2] σ : 표면장력 [N/m]

ΔS : 물의 표면적의 변화 [m^2] V : 물의 체적 [m^3]

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 원인으로 된다.^[5]

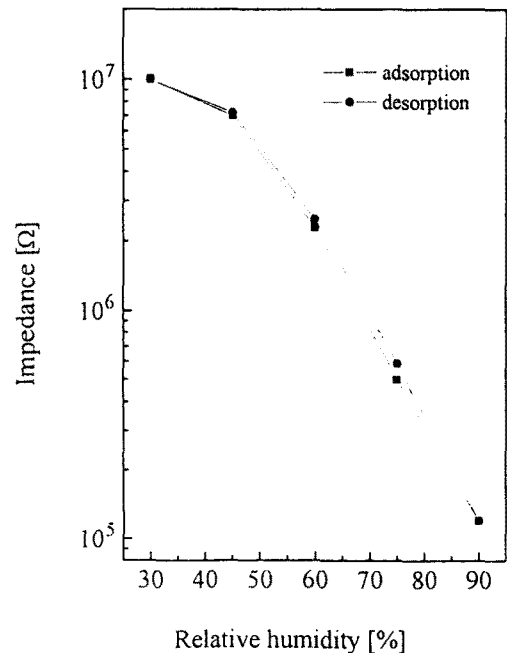


그림 8. 히스테리시스 특성
Fig. 8. Hysteresis characteristics

4. 결 론

본 연구에서는 Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 계 세라믹 감습소자를 고상반응법을 이용하여 제조하였고, 그의 결론은 다음과 같다.

Hydroxyapatite 결정형성은 1000 °C 이상에서 형성되며 소결온도가 증가함에 따라 그레인 크기가 약간씩 성장하였다. 습도에 대한 감도는 온도변화에 안정되며, 습기에의 장시간 노출에 임피던스의 변화가 거의 없는 안정된 특성을 유지하였다. 또한 500 °C의 고열에 의한 열처리에서도 감도의 변화가 없으며 히스테리시스 특성이 거의 나타나지 않았다. 따라서 본 감습소자는 습도센서로써 응용가능성을 나타내며, 추후 박막화에 대한 연구도 계속하고자 한다.

5. 참고문헌

- [1] F. W. Dunmore, "An improved electric hygrometer," J. Res. Nat. Bur. Stand., vol. 23, pp. 701~714, 1939
- [2] T. Nitta et al., "Humidity Sensitive Electrical Conduction of MgCr_2O_4 - TiO_2 Porous Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 63, no. 5-6 pp. 295~300, 1980
- [3] J. H. Anderson, G. A. Parks, "The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water," J. Phys. Chem., vol. 72, pp. 3662~3668, 1968.
- [4] T. Seiyama, N. Yamazoe and H. Arai, "Ceramic Humidity Sensors," Sensors and Actuators, vol. 4, pp. 85~96, 1983.
- [5] Kazuhiro Suzuki, "Moisture Sensing Materials and Mechanism in Capacitive Humidity Sensors," T. IEE Japan, vol. 112-A, no. 9, pp. 782~788, 1992.

著 者 紹 介



육 재 호

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



조 기 선

1950년 12월 14일생. 1973년 인하대 전기공학과 졸업. 1976년 인하대 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1985년 중앙대 대학원 전기공학과 졸업 (박사). 현재 유한전문대학 전기과 교수