

R · F 스퍼터링에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막의 감습특성  
Hygroscopic Characteristics of TiO<sub>2</sub>  
Thin Films Deposited by R · F Sputter

이수정\*<sup>o</sup> 이성필\*\* 박제윤\* 박상현\* 고희석\* 이덕출\*\*\*  
\* 경남대학교 전기공학과  
\*\* 경남대학교 전자공학과 \*\*\* 인하대학교 전기공학과

S. J. Lee\* S. P. Lee\*\* J. Y. Park\* S. H. Park\* H. S. Koh\* D. C. Lee\*\*\*  
\* \*\* Kyungnam University \*\*\* Inha University

Abstract

TiO<sub>2</sub> thin films for humidity sensors have been deposited by RF magnetron sputter and hygroscopic characteristics were investigated. Grain diameter of thin films were increased and hygroscopic characteristics were good as discharge power. Hygroscopic characteristics of thin films heated for 15 min at 500 °C were better and more linear than that at 400 °C and were unchanged as Ar flow rate.

1. 서론

최근 지구 환경은 산업 사회가 발달함에 따라 분출되는 각종 오염원에 의하여 더욱 고온다습화 되어 가고 있다. 따라서 처음에는 온도를 중심으로 환경 제어가 시작되었으나 보다 양호한 환경 제어를 위하여 온도와 습도를 동시에 제거할 필요성이 있다. 또한 산업 전반에 시스템화가 촉진되고 습도센서를 포함한 각종 센서의 개발이 요망되고 있다. 가정의 전기제품, 냉난방 기구 및 식품 조리기의 습도검지등 습도센서의 응용 분야는 다양하다. 그러나 이것의 응용에 있어서는 광범위한 범위의 습도를 고도로 안정하게 측정할 필요가 있지만 이와

같은 조건을 만족하는 고 신뢰도의 습도센서는 상당히 얻기 어렵다. 이와 같은 시스템화에 필요한 습도센서의 개발이 어려운 이유는 습도센서는 수증기뿐만 아니라 특히 오늘날에는 환경오염에 의한 화학 성분이 다량 포함된 공기 중에 노출해서 사용되기 때문에 센서의 재질과 화학변화를 일으키기 쉽고 재질의 표면에 부착해서 습도 검출 기능을 약화시킨다.<sup>[1-2]</sup> 또한 습도는 공기 중의 수증기압 및 온도에 따라 광범위하게 변화한다. 따라서 이들의 문제점이 동시에 해결되지 않으면 고신뢰성의 센서를 얻는 것은 어렵다. 이들중 습도센서는 염화 리튬으로 대표되는 전해질에 의한 것으로부터 유기 고분자 재료의 친수성 및 팽윤성을 이용하는 것, 금속 반도체 또는 금속 산화물의 흡수성 및 탈착현상을 이용한 것으로 발전되고 있다. 이들 재료중 금속 산화물은 일부의 예외를 제외하고 물리적, 화학적 및 열 적으로 매우 안정하다. 따라서 이들을 이용한 각종 센서의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[3]</sup>

본 연구에서는 이들의 금속 산화물 중에 습도센서로 유망한 산화 티타늄을 재료로 박막 제작방법중 하나인 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막 저항형 습도센서를 제작하고 그 특성을 측정 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1 센서제작

미국 Cerac사의 직경 5cm 및 두께 3mm이고 99.99%의 순도를 가진  $TiO_2$  Target를 사용하여 R·F 마그네트론 스퍼터링법(magnetron Sputtering Method)으로 그림 1에 도시한 것과 같은  $Al_2O_3$  기판위에 형성된 빗살형 Au전극 위에  $TiO_2$  박막을 형성하였다. 이때 증착전의 초기 진공도는  $2 \times 10^{-6}$  Torr였으며 스퍼터링시의 챔버내의 진공도는 Ar가스의 유량을 2, 6 SCCM (Standard cubic centimeter per minute)으로 흘려주면서 진공밸브의 크기를 조절하여  $1 \sim 2 \times 10^{-2}$  Torr를 유지하였다. 방전 전력은 180, 210, 240 [W]이며, Ar유량은 2 및 6 [SCCM]였다.

타겟과 기판과의 거리는 4.5cm로 유지하였고, 스퍼터링시의 기판온도는 150℃였다. 제작된 센서를 그대로 특성 측정을 할 경우 감습특성이 매우 불안정하기 때문에 공기중에서 400℃에서 15분간 열처리하여 사용하였다.

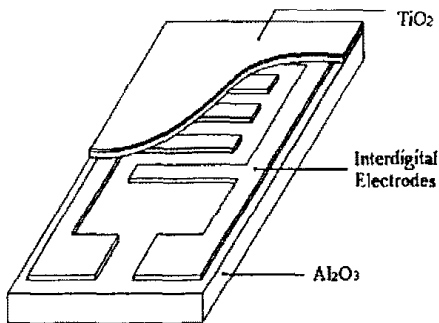


그림 1 전극 및 센서구조

### 2.2 미세구조 분석

시편의 미세구조는 Scanning Electron Microscope (SEM)를 이용하여 분석하였다. 이때 인가 전압은 15[KV]로 하였고, 시료 표면에서의 Charge-up 현상을 막기 위해 Au로 시료 표면을 ion-coating 하였다.

### 2.3 감습특성 측정

그림 2는 감습특성 측정 모식도를 도시한 것이다. 상대습도 변화에 따른 임피던스의 변화특성을 측정하기 위하여 그림에서와 같이 주파수발생기(function generator)를 사용하여 일정한 측정주파수의 일정한 전압을 전원으로 사용하여 습도 변화에 따라서 1700[K.Ω]인 측정 저항( $R_m$ ) 양단에 나타나는 전압 변화를 Tektronix사의 Digital 486 오실로스코프를 사용하여 측정하였다. 이 측정 저항 양단의 전압으로부터 센서양단의 전압을 계산하고 센서의 임피던스 변화를 계산하였다.

측정은도 및 습도분위기 설정은 항온항습조를 사용하였다.

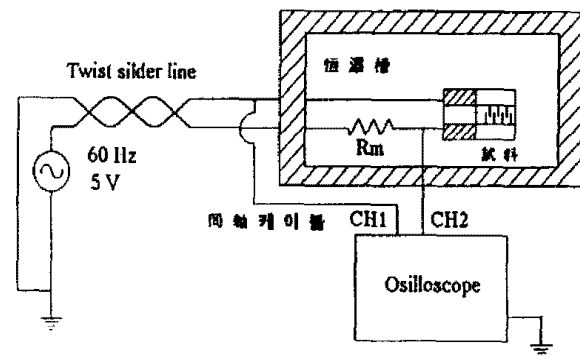


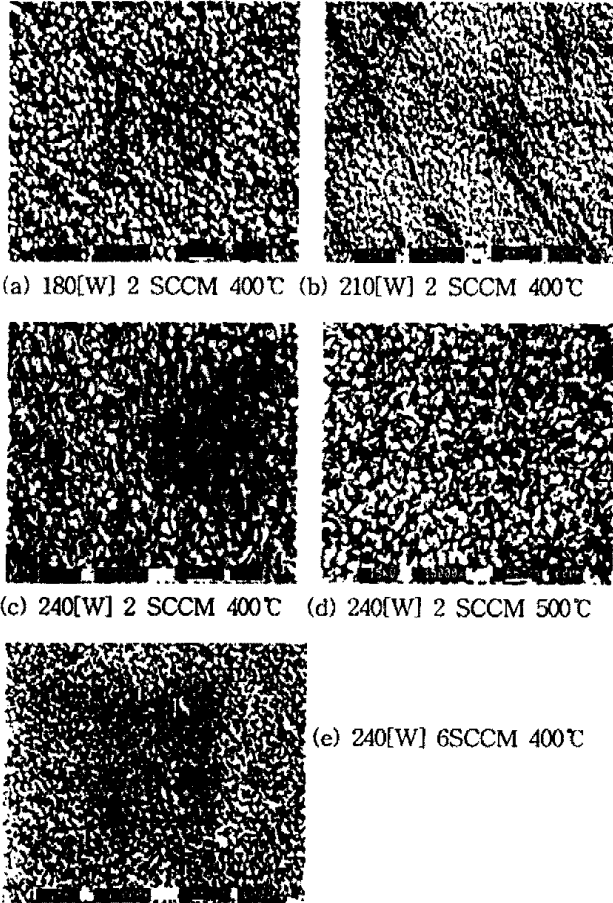
그림 2 측정장치 구조

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 박막의 형태 및 구조

그림 3은 박막의 형태를 나타낸 SEM사진을 도시한 것이다. 그림에서 큰 차이는 없지만 잘 배열된 결정성을 갖기보다는 아몰포스 성분이 많이 포함된 것으로 사료된다. 그림(a), (b), (c)에서 방전전력이 증가함에 따라 grain의 크기가 약간 증가하는 것으로 사료된다. 또한 방전전력이 180[w]에서는 작성된 박막은 210[W]와 240[W]에서 작성된 박막보다 결정 형성이 명확하게 형성되지 않고 방전 전력이 증가할수록 뚜렷하게 grain이 형성되는 것으로 사료된다. 그림(c), (d)에서 방전 전력이 240[W]의 박막의 열처리 효과를 보면 400℃에서 열처리한 시료

보다 500℃에서 15분간 열처리한 경우가 결정화도가 약간 증가되었다. 그림(d), (e)에서 Ar 유량이 증가함에 따라 grain의 크기가 작아지는 것으로 나타났다.



(a) 180[W] 2 SCCM 400℃ (b) 210[W] 2 SCCM 400℃  
 (c) 240[W] 2 SCCM 400℃ (d) 240[W] 2 SCCM 500℃  
 (e) 240[W] 6SCCM 400℃

그림 3 스퍼트링된 TiO<sub>2</sub>박막의 SEM사진

### 3.2 방전 전력의 영향

그림 4는 Ar유량이 2[SCCM]인 경우에 스퍼트링된 TiO<sub>2</sub> 박막의 상대습도에 대한 임피던스 특성의 영향을 도시한 것이다. 그림에서 방전 전력의 증가에 따라 저습에서는 특성의 차이는 크게 알 수 없지만 상대 습도가 50%이상의 고습에서는 방전전력이 증가함에 따라 임피던스의 변화율이 약간 증가되는 것으로 나타났다. 방전 전력이 240[W]인 경우의 임피던스의 변화는 3오더 정도였으며 방전전력이 180[W]인 경우의 임피던스 변화폭이 2오더 정도였다. 이것은 스퍼트링된 박막의 SEM사진에서도 볼 수 있는 것처럼 박막을 구성하는 grain이 방전

전력이 증가함에 따라 약간 증가되기 때문인 것으로 사료된다. 저습영역에서는 박막의 표면에 물분자의 single-layer coverage (physi-sorption)가 지배적이기 때문에 감습특성이 좋지 않는 것으로 사료된다.

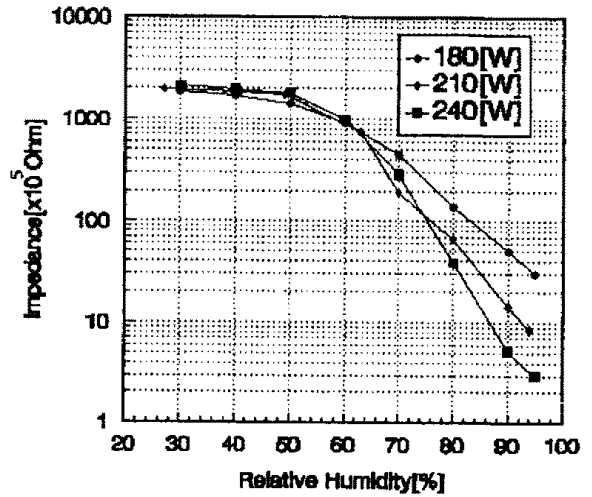


그림 4 방전전력의 영향 [Ar: 2SCCM]

### 3.3 Ar유량의 영향

그림5는 Ar유량이 6[SCCM]의 경우에 작성된 TiO<sub>2</sub> 박막의 상대습도에 따른 임피던스 특성을 나타낸 것이다. 그림4의 Ar유량이 2[SCCM]인 TiO<sub>2</sub>의 임피던스 변화율보다 Ar유량이 6 [SCCM]인 240[W]의 경우는 오히려 약간 감소된것으로 나타났다. 이는 SEM사진에서 볼 수 있는 바와 같이 Ar유량이 2[SCCM]인 경우의 스퍼트링된 TiO<sub>2</sub> 박막보다 Ar유량이 6[SCCM]인 경우의 TiO<sub>2</sub> 박막의 grain이 더욱 작게 되는 것이 원인인 것으로 생각된다.

### 3.4 열처리의 영향

방전전력240[W], Ar유량 2[SCCM]인 스퍼트링된 TiO<sub>2</sub> 박막의 대기중에서 400[℃] 및 500 [℃]에서 열처리한 경우의 상대습도에 따른 임피던스특성을 그림 6에 나타낸다.

500[℃]에서 열처리한 경우의 임피던스특성이 보다 선형적으로 나타났다. 특히 저습에서의

임피던스특성이 매우 개선된 것으로 나타났다.

그림 1과 같이 500[°C]에서 열처리한 경우가 grain의 크기가 조금더 크게 되고 결정화도가 증가 되어 이로 인하여 저습에서도 대기중으로부터 H<sub>2</sub>O분자들을 더 많이 흡수할 수 있기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

R·F 스퍼트링된 TiO<sub>2</sub> 박막은 방전전력의 증가에 따라 저습영역에서는 변화가 없으나 50% 이상의 고습영역에서는 임피던스 변화율이 증가되었으며 Ar유량에 따라서는 큰 변화가 없으나 대기중에서 500°C에서 15분간 열처리한 경우 상대습도 변화에 대한 임피던스 변화 특성이 우수한 선형성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] G. Gusmano, G. Montesperelli and E. Traversa. "Humidity-sensitive electrocal properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films" Sensors and Actuators B, 13-14, pp. 525-527, 1993.
- [2] N. Ichinose, Y. Takana "Preparation and Humidity-Sensitive Characteristics of Fluorapatite Compounds" Sensors and Materials, 2, pp. 73-81, 1988.
- [3] Abdul M. Azad, B. Younkman and Sheikh A. Akbar. "Characterization of TiO<sub>2</sub>- Based Sensor Material Using Immittance Spectroscopy" J. Am. Ceramic Soc., Vol. 77, NO. 2, pp. 481-486, 1994.

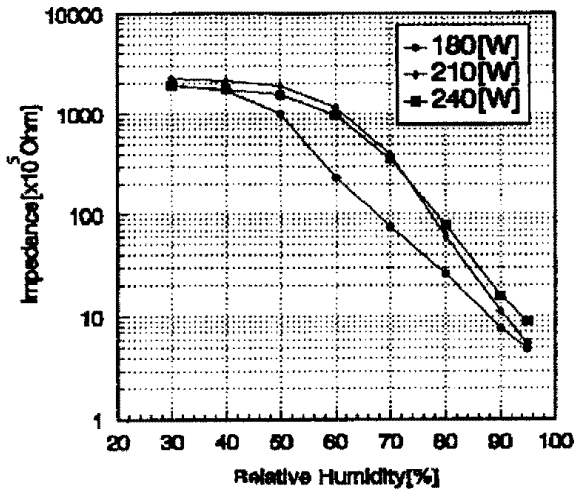


그림 5 Ar 유량의 영향 [Ar: 6SCCM]

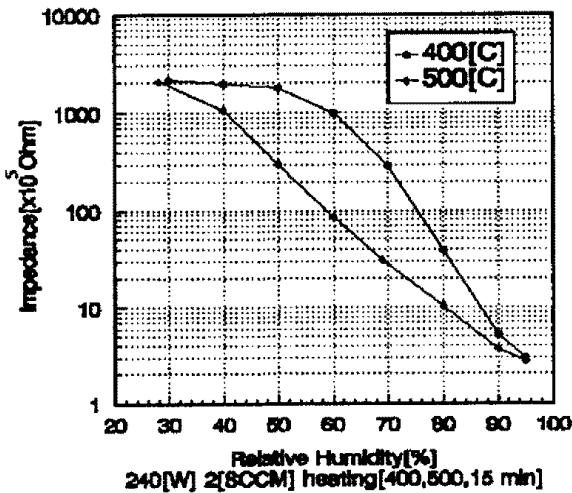


그림 6 열처리의 영향