

Al₂O₃/Al 및 SnO₂-Al₂O₃/Al 박막습도 센서에 관한 연구

전 춘 생

인하대학교 공과대학 전기공학과

A Study on the Al₂O₃/Al and SnO₂-Al₂O₃/Al Thin Film Humidity Sensors

Choon Sang Jeon

Department of electrical Engineering Inha University, Incheon 402-751

초 록 순수한 알루미늄을 양극산화한 Al₂O₃/Al 소자 및 그 위에 SnO₂를 증착, 소자를 제작하여 그들의 전기적인 특성을 여러 습도 분위기 중에서 조사하였다.

단위습도당의 표면저항 변화는 Al₂O₃/Al 소자에서는 $1.40 \times 10^{-2} \Omega/\text{RH}$ 이었다.

두 소자는 습도에 따른 표면저항 변화중에서 hysteresis 현상을 나타내고 있지만, SnO₂-Al₂O₃/Al 소자쪽이 더 작은 hysteresis현상을 나타내었다.

SnO₂-Al₂O₃/Al 소자에 있어서 표면저항에 대한 온도의존성은 40-60°C에서 $2.50 \times 10^{-2} \Omega/^\circ\text{C}$ 인 것에 비해 0~20°C에서는 $0.56 \times 10^{-2} \Omega/^\circ\text{C}$ 와 같이 적기 때문에, SnO₂-Al₂O₃/Al 소자는 실온영역에서 습도 센서로 쓸 수 있다고 결론할 수 있다.

Abstract Two kinds of humidity sensor are made, one by anodizing pure aluminum and the other by evaporation SnO₂ on the anodized pure alumia film, and their electrical characteristics are investigated in various humidity atmosphere.

The change of surface resistance with humidity of Al₂O₃/Al and SnO₂-Al₂O₃/Al sensors are found to be $1.40 \times 10^{-2} \Omega/\text{RH}$ and $1.56 \times 10^{-2} \Omega/\text{RH}$, respectively.

The hysteresis phenomena associated with the irreversibility of surface resistance-humidity is less in SnO₂-Al₂O₃/Al sensor than in Al₂O₃.

It is concluded that SnO₂-Al₂O₃/Al film can be used as humidity sensor in room temperature region because temperature dependence of surface resistance of the film is found to be as $0.56 \times 10^{-2} \Omega/^\circ\text{C}$ in 0~20°C range, where as $2.50 \times 10^{-2} \Omega/^\circ\text{C}$ in 40-50°C.

1. 서 론

습도센서는 품질관리면에서 반도체, 철강, 섬유, 식품, 전자부품 등의 공업적인 제작과정에서 습도의 제어에 이용되며, 환경관리면에서는 병원, 각종 연구소의 습도관리, 거주환경 조절, 광산에서의 안전관리, 직물의 수분공급, 산림에서의 화재예측을 위하여 광범위하게 응용되고 있다¹⁾.

현재 습도센서의 재료로서는 금속, 반도체 및 절연체, 고분자 물질들이 있는데 대부분 습기의 흡수정도에 따라 전기적, 구조적인 성질이 변하는 성질을 이용한 것이다. 그러나

구조적인 성질을 이용하는 경우에는 주위 분위기의 영향을 받아 변형되기 쉽기 때문에 신뢰도가 떨어지고, 또 수명도 짧기 때문에 전기적 성질을 이용한 것이 습도센서로 유력시되고 있다.

습도센서로 이용되고 있는 절연재료 중에서 알루미늄을 양극산화시킨 Al₂O₃유전체²⁾ 표면이 습도소자로서 이미 일본의 古市氏^{11, 12)} 등에 의해서 연구되고 있는데, 이것은 다공성 표면막을 이용한 것으로 표면적이 크기 때문에 보통상태에서는 습도감지가 쉽지만, 일단 고습도에서 습기가 포화상태가 된 후 저습도로 할 경우 기공에 함유되어 있는 습기를 제

거하는데 긴 시간이 소요될 뿐만 아니라, hysteresis 현상도 크게 된다. 또 Al_2O_3 표면막과 순수 알루미늄 사이에 존재하는 barrier층은, 화학적으로 불안정한 상태이므로 Al_2O_3 막을 뚫고 침투된 물분자가 이 barrier층과 반응하여^{1, 12)} 소자의 성질이 달라져 경시 효과를 증대시키기 때문에 센서의 열화를 촉진시킨다.

이러한 다공성 Al_2O_3 표면막 소자의 단점을 개선하기 위하여 습도감지가 떨어지지 않는 한도내에서 막의 기공 부피층을 감소시켜서 고습도 영역에서의 Hysteresis 특성을 줄이고 수명도 연장시킬 수 있도록 습도감응특성이 좋은 SnO_2 유전체¹⁰⁾를 Al_2O_3 표면막 위에 증착시키는 방법을 사용하였다.

일반적으로 박막은 제작방법에 따라서 전기적 성질 뿐만 아니라 화학적, 물리적 특성도 달라질 수 있다^{4, 5, 6, 7)}. SnO_2 박막의 증착은 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 구분할 수 있는데, 전자에는 분무법(spray), CVD (chemical vapor deposition)법이 있고 후자에는 진공 증착법(vacuum evaporation)과 스퍼터링법(sputtering)이 있다.

본 실험에서는 Al_2O_3 다공성 표면막 소자가 갖는 단점을 보완하고자 진공 증착법을 이용한 $SnO_2-Al_2O_3/Al$ 박막 감습소자와 또 알루미늄을 양극산화한 Al_2O_3 소자를 제작하고, 이들을 여러 습도 분위기중에서의 전기적 특성을 비교 조사하였다.

2. 실험 장치 및 시료 제작

2-1. 실험 장치

실험에 사용된 항온항습 chamber는 Tenny Engineering Inc.(U.S.A) 제품으로 내부구조의 개요는 Fig.1-1과 같다.

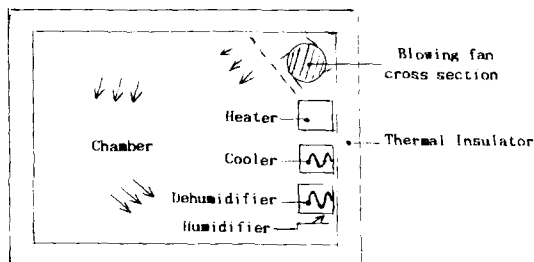


Fig. 1-1. The internal structure of controllable temperature and humidity chamber

이것은 평형상태의 온도 및 습도 조절방식을 채용한 것으로 측정 범위는 $-40 \sim +85^\circ C / 20 \sim 95\% RH$ 이다.

증착장치는 본 연구실에서 제작한 것으로서 그 주요 구성성분은 전원부, 증착부, 배기계통, 냉각계통등으로 되어 있고 약 5×10^{-6} torr의 진공도를 유지할 수 있다.

증착된 박막의 두께를 측정하는 장치로 Varian사(U.S.A) Model #980-4000 Interferometer를 이용하였다.

Permascope라는 Al_2O_3 박막의 두께를 측정하는 계기로서 Helmut Fisher GmbH+CO (Germany)에서 제작된 것이다.

2-2. 시료제작

시료는 다음과 같은 방법으로 제작하였다.

a) Al_2O_3/Al 소자(Type A)

알루미늄(Purity : 99.99%, SOEKAWA CHEMICALS CO., JAPAN, $0.3mm \times 26mm \times 76mm$)판을 10%의 황산 용액 중에서 30분~2시간 동안 전해전압 DC 10~30V 및 전류 50~250mA를 흘려서 양극산화(Anodizing)하였는데, 이때 음극에 쓰인 재료는 탄소로서 크기는 양극면적의 1/2로 하였다.¹⁰⁾

산화시키기 전에 알루미늄판 표면에 부착된 각종 불순물을 제거하기 위해 농도가 약한 Alkali 용액중에서 탈지와 화학연마를 한 후에 이용하였다.

탈지는 탄산소다 6-18g/l 및 제3인산소오도 6g/l의 용액¹⁰⁾을 70-80°C로 가열시킨 상태에서 약 1분정도 담그었다가 증류수로 씻어서 화학연마액 $H_3PO_4 : HNO_3 : CH_3COOH = 1 : 5 : 3$ 의 중량비¹¹⁾로 하여 연마시킨 후에 다시 증류수에서 세척하였다.

양극산화가 끝난 후에 알루미늄판 표면에

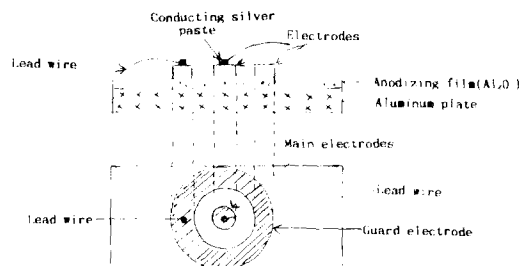


Fig. 1-2. Sample of Type A.

생성된 Al₂O₃ 표면막은 다공성이므로 잔류된 황산을 완전히 제거할 필요성이 있다. 이를 위하여 암모니아 수용액과 증류수에서 충분히 씻어 건조시킨 후에 증착기판으로 사용하였다. 그리고 시편의 전기 전도성을 측정할 목적으로 각 시편에 전극을 ASTM D-257¹⁾과 문헌 18에 의거 주전극과 보조전극의 크기를 결정하여 도전성이 좋은 은(Ag) 또는 알루미늄을 증착하고 Silver paste로 리드선을 접속시켜¹⁾ Fig.1-2와 같은 도형의 구조를 완성하였다.

b) SnO₂-Al₂O₃/Al(Type B).

Type A와 같은 방법으로 알루미늄을 양극 산화시켜 얻은 다공성 Al₂O₃ 표면막 위에 습도에 대한 저항변화가 큰 SnO₂(Purity 99.9999%, m. p. 999°C Aldrich Chemical Co. U. S. A)를 진공증착 시킨 후 Type A와 동일한 크기의 전극을 제작하였다. 증착장치의 heater는 텅스텐 wire(0.65mm×3분)을 spiral 형으로 감고, 증착시 진공도는 5×10⁻⁵ torr 정도를 유지시켰다.

substrate와 heater의 거리는 10cm이며 substrate온도는 50°C로 하였다.

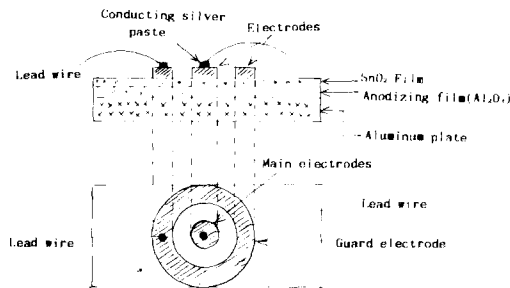


Fig. 1-3. Sample of Type B.

3. 실험 및 측정방법

3-1. 전도도 측정

Fig. 2-1은 습도분위기 중에서 전도도를 측정하기 위한 장치의 회로도이다.

전도도 측정은 우선 항온항습 조내의 온도를 20°C, 30°C, 50°C로 각각 일정히 유지하고, 상대습도를 30%, 50%, 70%, 90%로 변화시키면서 직류전압을 10V인가했을 때 시편에 흐르는 전류를 micro ammeter로 측정하고, 또

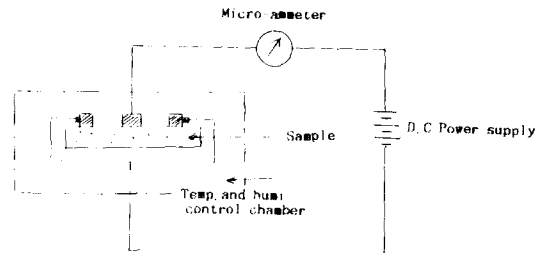


Fig. 2-1. Circuits of measuring resistance.

역으로 90%, 70%, 50%, 30%로 했을 때의 특성도 조사하여 hysteresis 현상을 관찰하였다.

다음엔 습도와 전압을 65%, 10V로 유지하고 온도를 40-80°C로 변화시켜서 측정하였다. 그러한 후에 측정된 전류에서의 표면저항을 구하였다.

3-2. 막 두께 측정

a) 양극산화 표면막 두께

알루미늄판의 위쪽을 양극 산화시켜 얻어진 Al₂O₃막의 두께를 측정하기 위하여 전술한 permascope(범위 0-30/150μm)로 표준시료(2.5μm, 25±1μm)을 이용하여 측정범위를 설정한 후에 제작된 시료의 두께를 측정하였다.

b) 진공증착막의 두께



Fig. 2-2. Sample for measuring thin film thickness.

Type B에 증착된 SnO₂ 박막의 두께를 측정함에 있어 SnO₂는 유리(glass)에 대한 부착력이 강하고, 기판(substrate) 자체는 굴곡이 없어야 하기 때문에, microscope에 이용되는 slide glass 위이다 Type B를 제작할 때의 증착과 동시에 증착하였다. 이때 증착된 SnO₂ 박막은 거의 투명상태이므로 반사율을 크게 할 수 있는 보조재료 알루미늄을 선정하여 이 위에 Fig. 2-2와 같이 증착하였다.

단색광(여기서 Sodium lamp의 광)의 다중간섭현상을 이용한 interferometer로 SnO₂박막의 두께를 Fig.2-3과 같이 박막의 경계면에

서 생기는 간섭무늬에서 a와 b를 구한 후 단색광원(sodium lamp)의 파장 $\lambda=5892\text{\AA}$ 을 대입한 다음 식으로 산출하였다.

$$t = \frac{1}{2} \cdot \frac{b}{a} \times \lambda [\text{\AA}]$$

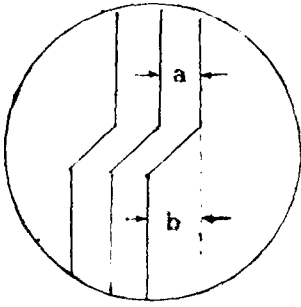


Fig. 2-3. The boundary surface of thin film.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 전압-전류 특성

Type A와 Type B의 시료에 대한 직류 I-V 특성을 측정된 결과는 Fig.3-1과 같다.

일반적으로 고체유전체에서는 기체나 순수 액체에서 존재하는 전압에 대한 전류 포화영역을 거의 나타내지 않는다. 곡선에서는 저전계 영역중에서의 전압과 더불어 전류가 거의 직선적으로 상승하고, Ohm의 법칙이 성립함을 알 수 있다.

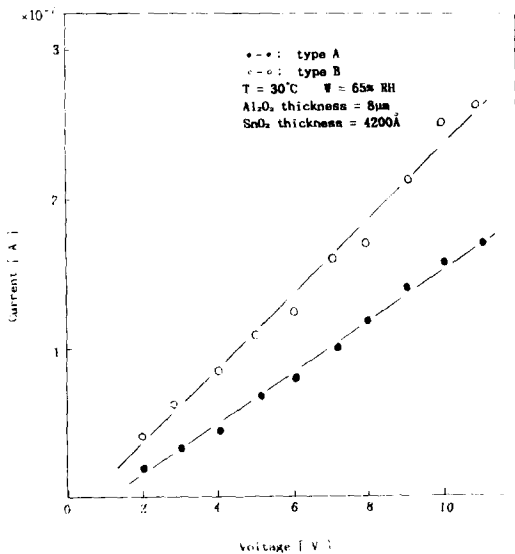


Fig. 3-1. Voltage-Current Characteristics.

4-2. 습도-표면저항 특성

수증기 흡착은 물분자의 ion성 전도와 전자성 전도 이외에 해리성 물질의 해리 작용을 촉진하고 분자 사이를 떼어놓아 그 ion의 이동통로를 개척하고 이동능도를 증가시키는 작용을 하므로, 표면전류를 증가시키게 된다.^{14, 15)}

Fig. 3-2에서 습도증가에 따라 표면저항이 감소하고 있는데, 특히 Al_2O_3 양극산화 표면막은 다공성이므로 수증기 흡착표면적이 기하학적 표면적보다 훨씬 커진다. 두 소자에서 표면저항은 저습도에서는 예민하게 변화하고, 고습도에 갈수록 둔화되어 감소하고 있다.¹⁶⁾ 저습 영역에서 Type A는 Type B보다 완만하게 감소하고, 고습도에서는 비교적 천천히 습기가 포화되기 때문에 감소가 늦어진다.

Type B는 처음부터 Type A보다 급경사를 이루다가 약간 빨리 포화상태로 진입하고 있다.

또 Type A는 90%이상이 고습도에서 다시 저습도로 할 경우 원상태로 회복할 때 hysteresis(Loop a. b. c. d. e. f)가 크게 되고, Type B의 hysteresis(Loop l.m.n.o.p.q)는 Type A보다 다소 적어졌음을 알 수 있다.

이것은 또, Type A의 표면에 있는 기공의 크기가 SnO_2 막을 증착하면 감소되어 기공에 대한 습기의 흡착 및 이탈과정이 용이해졌음

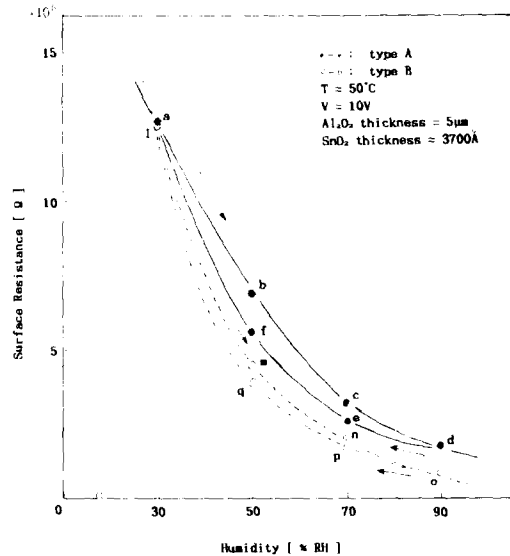


Fig. 3-2. Relative Humidity-Surface Resistance Characteristics.

을 의미한다.

Type A는 직접 물분자가 Al₂O₃표면막과 순수한 알루미늄 사이에 침투하여 화학적으로 불안정한 상태에 있는 barrier층과 반응하여 경시효과가 커지는 것으로 추정된다¹⁴⁾.

반면에, Type B는 물분자가 SnO₂ 증착막을 통과하여 Al₂O₃ 표면막을 뚫고 barrier층까지 침입할 가능성이 적어지므로, 경시효과도 감소되고, 소자의 사용 수명도 연장될 것으로 생각한다.

4-3. 온도-표면저항 특성

고체유전체에 흐르는 누설전류는 저전계의 일정전압하에서 온도상승과 더불어 크게 증가한다.

그러나 실제 Fig. 3-3에서의 표면저항은 이론값보다 적게 감소되는데 이것은 표면저항이 체적고유저항과는 달리 온도의 영향을 비교적 적게 받기 때문인 것으로 생각된다¹⁵⁾.

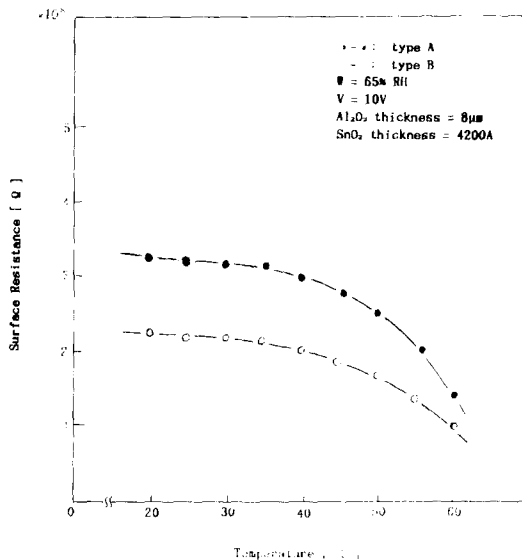


Fig. 3-3. Temperature-Surface Resistance Characteristics.

일반적으로 센서는 온도의존성이 적어야 하는데 Fig.3-3에서 저온영역에서는 온도의존성이 적고 고온에 들어갈수록 커지는 것을 볼 수 있는데, 적어도 상온부근(20°C~30°C)에서는 센서로 이용할 가치가 있다고 본다.

4-4. 양극산화 표피막 두께에 따른 습도-표면저항 특성

Fig. 3-4는 알루미늄의 양극산화 정도에 따른 Al₂O₃ 다공질 표면막의 습도-표면저항 특성을 나타낸다.

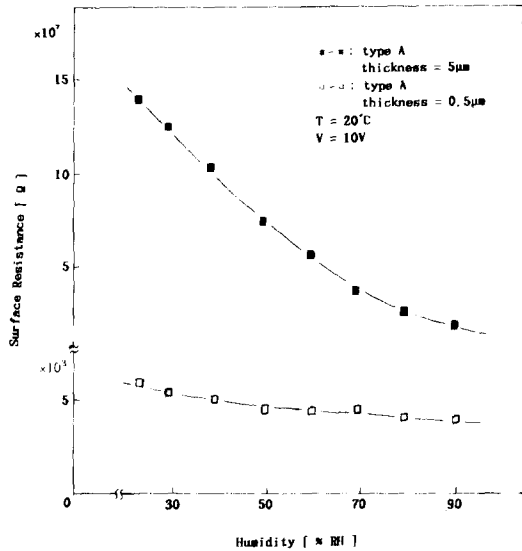


Fig. 3-4. Relative Humidity-Surface Resistance Characteristics.

시료는 Al₂O₃막의 두께를 각각 5µm 및 0.5µm로 제작한 것인데, 전자는 후자보다 표면적이 크고 Al₂O₃표면막 유전체로 완전히 형성되었으므로 표면저항이 크게 나타났다.

반면에, 두께를 0.5µm로 작성한 시료는 순수알루미늄이 Al₂O₃로 산화되는 과정이기 때문에 두께가 5µm로 작성된 시편보다 저항도 작고 또 습도에 대한 저항변화도 작아서 센서로서 이용될 가능성이 희박하다.

그리고 두께를 5µm로 작성한 시료는 고습도로 된 후 습기포화 현상이 오래 지속되므로 응답성이 떨어진다는 것은 쉽게 짐작할 수 있다.

4-5. SnO₂ 박막 두께에 따른 습도-표면저항 특성

Fig.3-5는 알루미늄판에 두께 5µm정도의 양극산화피막(Al₂O₃ 표면막)을 형성시킨 후 그 위에 SnO₂박막을 각각 2500A, 3700A의 두께로 증착시킨 경우인데 박막의 두께가 큰쪽의

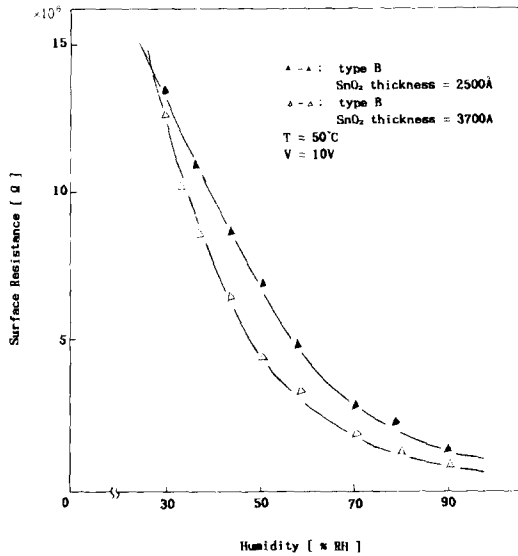


Fig. 3-5. Relative Humidity-Surface Resistance Characteristics.

표면저항이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이것은 Al_2O_3 다공성 표면막 구조 자체의 영향(왜냐하면, Al_2O_3 표면막의 두께는 $5\mu m$ 정도이기 때문이다.)을 많이 받게 된 것이며 두꺼운 쪽의 표면적이 얇은 쪽 보다 감소하였다고 볼 수 있다.

습도특성이 박막의 두께가 3700Å인 시료는 저습도에서 민감한 표면저항의 감소를 나타내고 있으며, 고습영역으로 가면서 박막의 두께가 2500Å인 시편보다 일찍부터 포화현상에 들어가고 있다. 또 박막의 두께가 2500Å인 시편은 저습도에서 부터 둔한 감소를 보이고, 고습에서는 천천히 습기포화현상이 일어나고 있다. 응답특성면에서는 다소 박막의 두께가 큰 쪽이 양호할 것이나, barrier층에 대한 물분자의 침투로 인한 반응 때문에 신뢰도와 수명에 문제점이 있을 것으로 생각된다. 따라서 SnO_2 증착막의 두께를 Al_2O_3 표면막과의 상호관계에서 결정하는 것이 좋을 것으로 본다.

일반적으로 $Al_2O_3-SnO_2$ 소자에서의 미흡한 점이라면 도시한것과 같이, 습도의 전영역에서의 저항변화가 정확히 직선적이지 아니라는 것과 고온에서의 온도의존성이 크다는 점이다. 또 Al_2O_3 표면막 밑에 barrier층이 존재하는 한 경시변화를 완전히 감소시킨다는 것은

불가능하다. 그러므로 최근에는 Al_2O_3 산화층만 남겨놓고 알루미늄 및 barrier층을 화학적으로 용해시켜 소거하는 방법에 관한 연구도 진행되고 있다¹²⁾.

5. 결 론

순수한 알루미늄을 양극산화시킨 다공성 Al_2O_3 표면막과 그 위에 SnO_2 박막을 증착시켜 만든 두종류의 센서에 대하여 습도 분위기 중에서의 전기적 저항 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 습도 변화에 따른 표면저항 변화는 Al_2O_3 소자에서는 $1.40 \times 10^{-2} \Omega/RH$ 이고, $Al_2O_3-SnO_2$ 소자에서는 $1.56 \times 10^{-2} \Omega/RH$ 이었다.

2) Al_2O_3 소자보다 $Al_2O_3-SnO_2$ 소자에서 습도에 대한 표면저항의 hysteresis 현상이 다소 감소하고 있다. 또한 SnO_2 의 증착막에 의한 기공의 체적 감소로 경시효과도 좋아진 것으로 생각할 수 있다.

3) $Al_2O_3-SnO_2$ 소자 저항의 온도의존성은 고온영역($40 \sim 60^\circ C$)에서는 $2.50 \times 10^{-2} \Omega/^\circ C$ 이고, 저온영역($20 \sim 30^\circ C$)에서는 $0.56 \times 10^{-2} \Omega/^\circ C$ 가 되어 적기 때문에 실온부근에서 센서로 이용하는 것이 좋다.

참 고 문 헌

1. 高橋 清: "센서 技術入門", 136, 131 (1978).
2. 日本化學會: 化學總說, "界面的 電氣化學", No.7.234, 231(1975).
3. 成田賢仁: 外 4人: "電氣材料", 232-234 (1973).
4. Taneo NISHINO and Yoshihiro HAMAKAWA: Japanese J. of Appl. Phys. 9.1085, (1970).
5. James Kane and H. P Schweizer, Werner Kern: J. Electrochem. Soc. SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY. 1144-1149(1975).
6. J. A. Aboaf and C. Marcotte: J. Electrochem. Soc. SOLID STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY. 120(5). 702(1973).
7. Kozo ISHIGURO, Taizo SASAKI, Toshiro ARAI: J. of the Physical Soc. of Japan. 13(3). 137-139(1958).

8. 薄膜工學 Handbook, II-143(1976).
9. ASTM D-257. "D-C Resistance or Conductance of Insulating Materials", 92-112 (1975).
10. 廉熙澤, 呂運寬 : "最新金屬表面處理", 249-260(1979).
11. 古市昭夫 : 日本電氣學會論文誌, 100(1) (1980).
12. 古市昭夫 : 日本前記學會論文誌, 101(3). 325-329(1981).
13. FATEM MOHAMMAD NAZAR and NISAR AMMAD : INT. J. Electronics, 47. (1).81-87(1979).
14. 日本電氣學會 : "電氣物性과 誘電體論", 335-336(1980).
15. 柳井久義 外 2人 : "基礎 電氣材料", 26 (1979).
16. 日本電子技術總合研究所 彙報 : 36.(8-9), 72-76(1972).
17. 一瀬, 小林哲二 : "센서와 그 應用", 185 (1980).
18. 日本電氣學會 彙 : "誘電體 現象論", 310-315(1983).