

Fabrication and Characteristics of Humidity Sensing Device using TiO₂ Sol

金鍾澤*·李白洙*·金哲洙**·柳道鉉***·李德出§

(Jong-Taek Kim · Beak-Su Lee · Chul-Soo Kim · Do-Hyun You · Duck-Chool Lee)

Abstract - Humidity sensors using TiO₂ thin films were fabricated on the multi-electrode device by Sol-Gel method and their wettability, surface potential decays and humidity sensing characteristics were investigated. Contact angle of thin films was 28° at 400°C and surface potential decayed rapidly at 400°C. The specimen showed best humidity sensing characteristics at 400°C. From the results, they were confirmed that humidity sensing characteristics of thin films have connection with contact angle and surface potential decays.

Key Words : Humidity sensor, TiO₂ thin film, Sol-Gel method, Surface potential decay, Contact angle, Humidity sensing characteristics

1. 서 론

최근 들어 여러 환경하에서 습기의 양을 조절하거나 측정하기 위한 소자로서 습도센서의 역할과 중요성에 대해 관심이 집중되고 있다. 이러한 습도센서는 앞으로 여러 분야에 적용될 것으로 예상되며 주로 에너지 소비의 절감이라든가 다양한 환경제어용 장치들의 신뢰성 향상을 목적으로 개발되고 있다. 실제로 이미 상품화되어 사용되고 있는 몇가지 예를 들어보면 에어컨이나 전자렌지 등과 같은 가전제품을 비롯하여 국가기간 산업인 원거리 전력전송 및 통신선로에 사용되고 있는 전력구, 통신구 그리고 자동차, 비행기와 같은 수송기계 등의 환경제어 및 전력소비 절감용으로 그 적용분야가 점차 확대되어 가고 있는 추세이다[1].

Kanoo 등이 Fe₃O₄ 콜로이드 센서를 개발한 이래로 다양한 종류의 세라믹 센서가 개발되어 왔다. 그 중에서도 TiO₂는 물리적, 화학적으로 안정하고 다공질막의 제조가 용이하여 지금까지 중요한 습도센서용 소재로서 주목을 받아오고 있다[2,3].

솔젤법을 이용하여 박막을 제조하는 방법에는 dipping, spinning 및 spray법 등이 있는데 위와 같은 방법들은 CVD, PVD, sputtering법 등에 비해 장비가 복잡하지 않고 제작방법이 간단한 장점을 지니고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 솔젤법에 의해서 TiO₂ sol을 합성한 후 새롭게 제안된 복합센서전극위에 spin coating법으로 박막을 제작하였으며 열처리온도에 따른 박막의 물성변화와 젖음성, 전기적 특성 그리고 습도감지특성을 조사하였다. 이와 같은 제반특성을 기초로 하여 넓은 습도범위에서 양호한 특성을 나타내는 습도센서로서의 활용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제작

습도센서용 TiO₂ 박막의 제조공정도를 그림 1에 나타내었다. 먼저 TIPT(Tetra Iso Propoxide Titanate, 1 mol)와 C₃H₇OH(10 mol)를 상온에서 1시간동안 stirring한 후 acetyl-aceton(1 mol), H₂O(4 mol), C₃H₇OH(10 mol)를 각각 혼합하여 1시간씩 stirring하였다. 이 때 용액의 pH를 조절하기 위해서 약 0.01 mol의 HNO₃를 첨가하였다. 이와 같은 방법으로 만들어진 TiO₂ sol에 PEG(Poly Etylene Glycol, 0.6 mol)를 첨가한 후 6~8시간동안 침전이 생기지 않도록 충분히 교반하였다.

이렇게 제조된 sol을 이용하여 spin coating법에 의해 전극상에 TiO₂ sol막을 형성하고 열처리과정을 거쳐 TiO₂박막을 제작하였다. TiO₂ sol막은 300 rpm, 15 sec와 1000 rpm, 25 sec의 조건으로 spin coating법에 의해 제작한 후 hot plate에서 건조하는 것을 5회 반복하였다.

이 때 사용된 전극은 알루미늄 기판위에 스크린 인쇄법으로 제작된 것으로 습도변화에 따른 저항변화와 정전용량변화를 동시에 측정 가능하도록 하였으며 자

* 准會員 : 仁荷大 電氣工學科 博士課程

** 正會員 : 電子部品研究院 電子素子研究센터 首席研究員 · 工博

*** 正會員 : 安山工科大 電氣科 助教授 · 工博

§ 正會員 : 仁荷大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 6月 23日

最終完了 : 1999年 12月 9日

체 히터부를 내장한 refresh형으로 설계하여 센서의 재현성을 강화시켰다. 또한 센서소자와 신호처리부의 연결시 zero offset설정과 온도변화에 따른 출력변화를 절감시키기 위해서 기준전극을 배치하였다. 소자의 형태를 그림 2에 나타내었다.

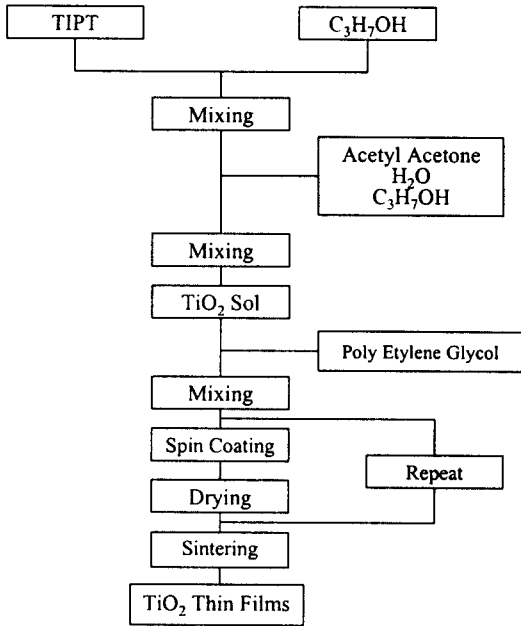


그림 1 TiO₂ 박막의 제조공정도
Fig. 1 A process sequence for TiO₂ thin films

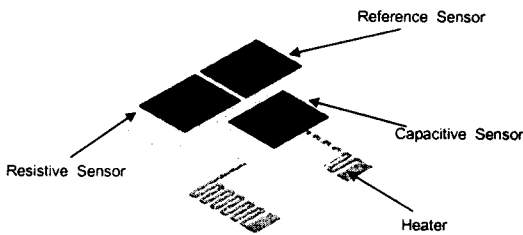


그림 2 습도감지소자의 개략도
Fig. 2 Schematic diagram of humidity sensing device

2.2 측정방법

제작된 TiO₂박막표면의 미세구조는 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 분석하였으며 상변화분석은 박막 X선회절분석기(XRD)를 이용하여 측정하였다. 또한 열처리온도에 따른 표면의 접촉각을 측정하여 열처리온도변화에 따른 박막표면의 젖음성 변화를 분석하였으며 박막표면의 전기적 특성을 조사하기 위해서 코로나 방전을 이용한 표면전위감쇠특성을 자체 제작한 코로나 대전장비로 측정하였다. 코로나 대전장치의 개략도를 그림 3에 나타내었다.

습도감지특성을 측정하기 위해 항온항습조(HC 7005, Heraus Vötsch사)와 Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard사)를 사용하였으며 측정습도범위는 30~90%RH, 온도범위는 10~70℃이었다.

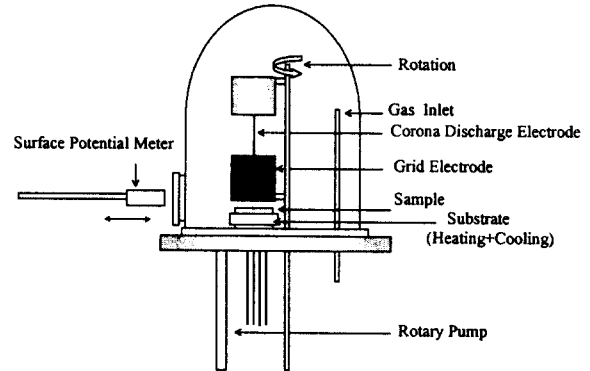


그림 3 코로나 대전장치의 개략도
Fig. 3 Schematic diagram of corona charging apparatus

3. 결과 및 고찰

3.1 상변화 분석

열처리온도에 따른 TiO₂박막의 X선회절형태를 그림 4에 나타내었다. 열처리전과 300℃까지는 비정질형태를 나타내었고 400℃부터 anatase상이 보이기 시작하여 600℃까지 anatase상을 유지하였으며 700℃에서는 anatase상과 rutile상이 공존하다가 800℃부터 전부 rutile상으로 상전이하였음이 확인되었다. 이 때 열처리 전 비정질 TiO₂에서 나타난 피크는 기판으로 사용된 α-Al₂O₃에 의한 것으로 추측된다.

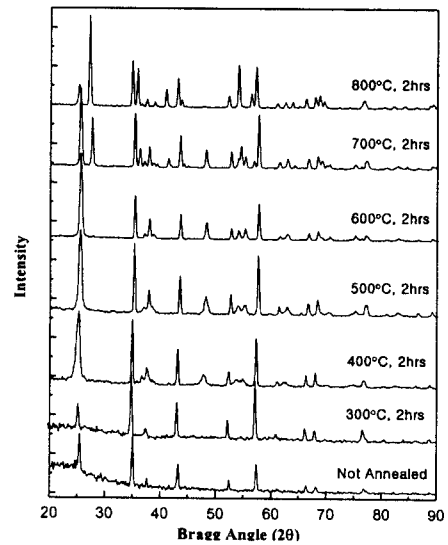


그림 4 열처리온도에 따른 TiO₂박막의 X선회절형태
Fig. 4 XRD patterns of TiO₂ thin films at various sintering temperatures

3.2 박막표면의 접촉각 측정에 의한 젖음성 평가

열처리온도에 따른 TiO₂박막표면의 젖음성변화를 확인하기 위해서 물방울낙하법을 이용하여 접촉각을 측정하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

열처리 전의 시료의 경우 물에 대한 접촉각이 약 37° 정도로 낮게 나타났으며 이는 박막제조원료로 사용된 TiO₂ sol 자체가 친수성을 갖기 때문인 것으로 추측된다. 열처리온도가 300°C인 시료는 표면의 접촉각이 58°로 급격히 증가하다가 400°C에서 열처리된 시료에서 다시 28°로 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 표면의 친수성이 제거된 상태에서 표면층의 고용화 등에 의해 증가되었던 접촉각이 표면의 porosity 및 anatase상 증가 등에 의해 다시 감소된 것으로 판단된다. 그 이후 500°C 이상의 열처리온도에서는 anatase상의 증가는 계속되었으나 결정의 성장 등에 의해 표면의 porosity가 오히려 감소하여 접촉각은 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

결과적으로 열처리온도에 따른 TiO₂박막의 접촉각은 내부결정의 상변화보다는 표면의 porosity증가에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다[5].

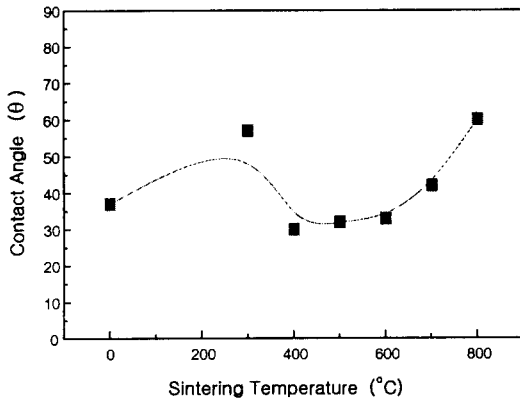


그림 5 열처리온도에 따른 TiO₂박막의 접촉각
Fig. 5 Contact angle of TiO₂ thin films at various sintering temperatures

3.3 박막의 표면전위 감쇠특성

열처리온도, 방전시간 및 방전전압에 따른 표면전위 감쇠특성을 그림 6에 나타내었다. 본 연구에서 적용된 코로나 대전법은 정, 부캐리어의 분리가 가능하고 분위기에 따라서 캐리어의 종류를 변화시킬 수 있는 특성을 가지고 있어서 박막의 습도에 따른 출력변화와 내부전하이동에 대한 연관관계를 조사하는데 유용한 방법이다[6].

이 때 주전압은 5kV이었으며 코로나 대전은 2분으로 수행한 후 30초마다 표면전위값의 변화를 측정하였다. 그림 6에서 알 수 있듯이 300°C에서 열처리된 시료의 경우는 표면전위감쇠가 매우 완만하게 진행되는 것에 반하여 400°C~700°C에서 열처리된 시료는 매우 큰

폭의 전위감쇠효과를 나타내고 있다. 또한 전반적인 표면전위 감쇠경향이 앞서 언급한 TiO₂박막표면의 접촉각 변화와 매우 유사한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

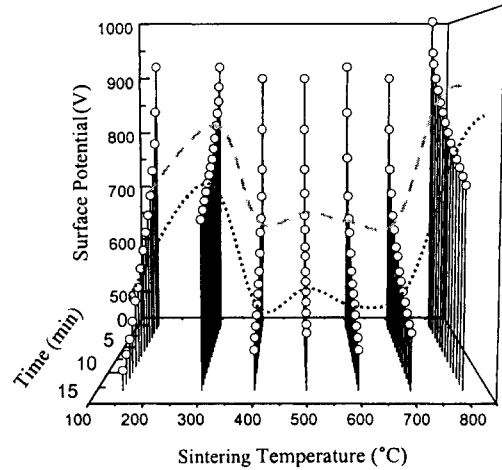


그림 6 TiO₂박막의 표면전위 감쇠특성
Fig. 6 Characteristics of surface potential decay for TiO₂ thin films

3.4 TiO₂박막의 습도감지특성

TiO₂ sol에 의해서 제작된 박막의 열처리온도에 따른 상대습도 대 저항특성을 그림 7에 나타내었다. 그림으로부터 상대습도가 증가함에 따라서 저항은 감소한다. 이는 저습도 영역에서는 소량의 수증기가 벙크부에 화학흡착되어 수산기를 형성한다. 이 때 수산기는 해리되어 이온을 공급하며 이온은 사이트에서 사이트로 이동하게 된다. 중습도 영역에서 수증기는 표면 수산기상에 물리흡착되어 물의 다분자층을 형성하게 되고 수증기가 계속 흡착되어 고습도 영역에 이르면 연속적인 수분흡착에 의한 전해질층이 형성되면서 전기전도도가 증가함으로써 저항은 감소한다. 그림에서 열처리온도가 400°C~600°C에서는 상대습도변화에 따라서 저항이 선형적으로 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

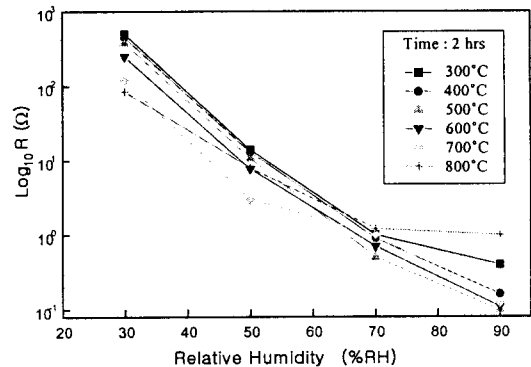


그림 7 열처리온도에 따른 상대습도 대 저항특성(측정온도: 50°C)
Fig. 7 Relative humidity vs. resistance characteristics at various temperatures(measuring temperature: 50°C)

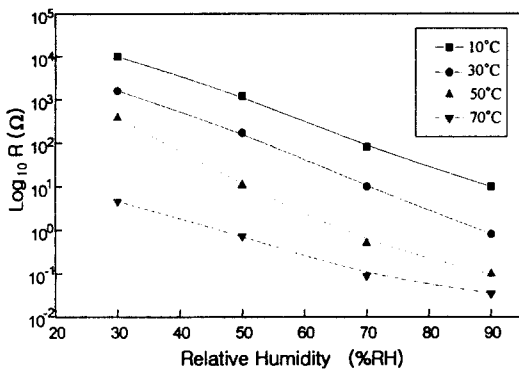


그림 8 측정온도에 따른 상대습도 대 저항특성(열처리온도: 400°C)

Fig. 8 Relative humidity vs. resistance characteristics at various measuring temperatures(sintering temperature: 400°C)

이 중 400°C에서 열처리된 TiO₂박막이 가장 우수한 습도감지특성을 나타내었으며 이를 기초로 400°C에서 열처리된 TiO₂박막의 측정온도에 따른 상대습도 대 저항특성을 그림 8에 나타내었다. 전반적으로 측정온도가 증가함에 따라서 저항은 감소하는 경향을 나타내었다.

위의 결과로부터 열처리온도가 400°C일 때 우수한 저항특성, 작은 접촉각 그리고 큰 표면전위감쇠를 나타낸다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 특성이 상대습도 대 정전용량변화에서도 동일하게 나타나는지 조사하기 위해서 상대습도 30~90%RH범위에서 동일한 실험을 수행하였으며 그 결과를 그림 9에 나타내었다.

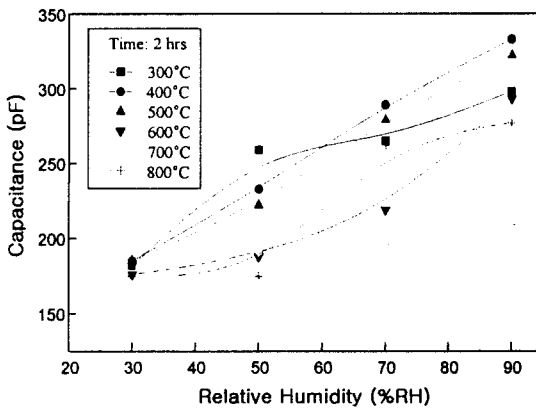


그림 9 열처리온도에 따른 상대습도 대 정전용량특성(측정 온도: 50°C)

Fig. 9 Relative humidity vs. resistance characteristics at various sintering temperatures(measuring temperature: 50°C)

전반적으로 상대습도가 증가함에 따라 정전용량도 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 저습도 영역에서는 물분자가 두 개의 수산기와 약한 쌍극자결합을 하여 화학흡착된 표면수산기를 이루기 때문에 물분자가 표

면상에 고정되어 회전할 수 없으므로 유전율의 증가가 크지 않지만 고습도 영역으로 갈수록 화학흡착된 표면 수산기층위에 물분자가 물리흡착을 이루면서 물분자가 한 개의 수산기와 결합을 이루어 자유롭게 회전할 수 있고 그로 인해 유전율이 증가하였기 때문이다[7]. 그림으로부터 400°C에서 열처리된 시편이 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 가장 우수한 습도감지특성을 나타내는 조건인 400°C에서 열처리된 시편을 측정온도 변화에 따른 정전용량특성을 측정하여 이를 그림 10에 나타내었다.

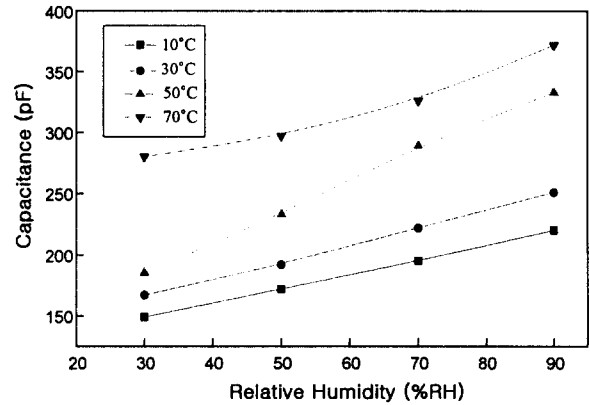


그림 10 측정온도에 따른 상대습도 대 정전용량특성(열처리 온도: 400°C)

Fig. 10 Relative humidity vs. resistance characteristics at various measuring temperatures(sintering temperature: 400°C)

결론적으로 TiO₂박막표면의 접촉각 변화와 표면전위 감쇠현상은 습도감지특성과 긴밀한 연관관계가 있음이 확인되었다. 이러한 현상은 TiO₂박막에만 국한되어 나타나는 것이 아니라 박막형 습도센서 전반에 걸쳐서 공통적으로 나타나는 특성일 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 솔젤법을 이용하여 TiO₂ sol을 합성한 후 복합센서형 전극위에 spin coating법으로 박막을 제작하였으며 열처리온도에 따른 박막의 물성변화와 젖음성, 전기적 특성 그리고 습도감지특성을 조사함으로써 각각의 특성간의 연관관계와 습도센서로서의 활용 가능성을 검토한 후 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 박막의 상변화를 분석한 결과, 400°C부터 anatase 상이 보이기 시작하였으며 700°C에서는 anatase상과 rutile상이 공존하였으며 800°C부터는 전부 rutile상으로 상전이하였다.

2) 표면의 젖음성을 나타내는 접촉각을 측정한 결과, 열처리온도가 400°C에서 가장 낮은 접촉각을 나타내었으며 열처리온도가 증가함에 따라 접촉각도 증가함을 알 수 있었다. 이는 물에 대한 흡착성이 400°C에서 가

장 크게 나타나는 것을 의미한다.

3) 표면전위 감쇠특성은 열처리온도가 400℃에서 가장 급격히 감쇠하는 경향을 보였으며 표면의 접촉각과 유사한 형태의 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

4) 박막의 습도감지특성을 측정한 결과, 상대습도 대 저항 특성은 습도가 증가함에 따라 저항은 감소하는 특성을 보였으며 상대습도 대 정전용량특성은 상대습도가 증가함에 따라 정전용량도 증가함을 알 수 있었다.

5) 가장 우수한 습도감지특성을 나타내는 열처리온도는 400℃이었으며 이는 습도감지특성이 박막표면의 접촉각 및 표면전위 감쇠특성과 긴밀한 연관관계가 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] Tsuneharu Nitta et al., "Ceramic Humidity Sensors", IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Tech., Vol.CHMT-3, No.2, pp.237-243, 1980.

[2] M.Sakamoto et al., "私の生活とTiO₂", セラミックス, Vol.21, No.4, pp.312-324, 1986.
 [3] Tsuneharu Nitta et. al., "Humidity-Sensitive Electrical Conduction of MgCr₂O₄-TiO₂ Porous Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol.63, No.5, pp.295-300, 1980.
 [4] 尾崎 義治, "粒子から進化するセラミックス", 日本の科學と技術, 日本科學技術振興團, pp.43-51, 1984.
 [5] 김종택, 이덕출, "이온주입법에 의한 폴리이미드 박막의 표면개질에 대한 연구", 한국전기전자재료학회 논문지, 제11권, 제4호, pp.293-297, 1998.
 [6] 이백수, 이덕출, "열처리된 유리섬유 강화 복합재료의 전기적 및 기계적 성질에 미치는 영향" 한국전기전자재료학회 논문지, 제11권, 제3호, pp.174-180, 1998.
 [7] Hideki Yagi, 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.

저 자 소 개

김 종 택 (金鍾澤)

1965년 9월 15일생. 1989년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년~1996년 대성전기기술연구소 전임연구원. 1996년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 032-860-7393

E-mail : revokim@kmail.net



이 백 수 (李白洙)

1970년 2월 5일 생. 1995년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 졸업(석사). 1997~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (032) 860-7393

E-mail : g9731483@inhavision.inha.ac.kr



김 철 수 (金哲洙)

1958년 1월 6일생. 1980년 연세대 공대 금속공학과 졸업. 1986년 미시간 주립대 금속공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 금속공학과 졸업(공학박사). 1991년~1992년 한라중공업 발전사업부 부장. 1992년~현재 전자부품연구원 전자소재 연구센터 수석연구원.

Tel : 0333-6104-376

E-mail : kimcs@nuri.keti.re.kr



유 도 현 (柳道鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 졸업(석사). 1996년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1995년~현재 안산공과대학 전기과 조교수.

Tel : 0345-490-6056

E-mail : dhyou@ansantc.ac.kr



이 덕 출 (李德出)

1939년 1월 22일 생. 1963년 2월 인하대 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과(공학박사). 1981~1982년 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1996년~

1998년 인하대 공대 학장. 1998~현재 인하대 전기공학과 교수.

Tel : (032) 860-7393

E-mail : leedc@dragon.in.ha.ac.kr