

전기방사를 이용한 $\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{LiCl}$ 나노섬유 습도 센서의 제작과 평가

유효봉¹ · 김범주² · 권혁진¹ · 허준성¹ · 임근배^{1,+}

Evaluation of Electrospun $\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{LiCl}$ Nanofiber Array for Humidity Sensing

Hyobong Ryu¹, Bumjoo Kim², Hyukjin Jean Kwon¹, Joonseong Heo¹, and Geunbae Lim^{1,+}

Abstract

Recently, tremendous application utilizing electrospun nanofibers have been actively reported due to its several advantages, such as high surface to volume ratio, simple fabrication and high-throughput manufacturing. In this paper, we developed highly sensitive and consistent nanofiber humidity sensor by electrospinning. The humidity sensor was fabricated by rapid electrospinning (~2 sec) $\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{LiCl}$ mixed solution on the micro-interdigitated electrode. In order to evaluate the humidity sensing performances, we measured current response using DC bias voltage under various relative humidity levels. The results show fast response / recovery time and marginal hysteresis as well as long-term stability. In addition, with the aid of micro-interdigitated electrode, we can reduce a total resistance of the sensor and increase the total reaction area of nanofibers across the electrodes resulting in high sensitivity and enhanced current level. Therefore, we expect that the electrospun nanofiber array for humidity sensor can be feasible and promising for diverse humidity sensing application.

Keywords: Humidity sensors, Titania, Electrospinning, Direct current

1. 서 론

현대의 다양한 사회환경 속에서 습도센서는 여러 방면으로 활용되고 있다. 산업 현장과 연구환경, 일상 생활에까지 이용되고 있으며, 각각 사용되는 목적에 따라 다양한 습도 센서들이 개발되고 있다[1,2]. 그 중에서도 일반적으로 많이 개발되고 있는 습도 센서의 방식은 정전기형 방식[3], 저항 변화 방식[4], 광학 측정 방식[5] 등 이다. 특히 센서의 측정 성능 향상과 소형화를 위해서 다양한 나노 기술[6]들이 접목되고 있는데, 나노 와이어[7]나 나노 구조[8]를 이용하여 습도센서를 제작하는 연구들이 많이 보고되고 있다. 그러나 이러한 기술들은 나노 물질 제작 방법 자체에 어려움이 따르게 되고, 센서 제작 공정이 복잡해지

며, 그에 따라 전반적인 제작 가격도 상승하게 된다는 한계점이 있다. 또한, 습도 측정 방법에 있어서 센서에 흡착된 물 분자의 분극화(polarization)를 피하기 위하여 주로 교류 전류(AC)를 사용하여 측정하게 되는데, 이렇게 되면 그에 따르는 회로가 복잡해지고 전체적인 센서의 소형화에도 한계가 발생하게 된다[9,10].

본 연구에서는 이러한 한계점들을 해결할 수 있는 센서를 개발하였다. 일반적인 초소형기전공학(micro electro mechanical systems; MEMS) 기술을 사용하여 기판을 만들고, 그 위에 전기방사(electrospinning) 기술을 이용하여 손쉽게 나노 섬유를 제작하여 위치 시켰다. 또한 직류 전류(DC)를 이용하여 특별한 추가 회로 제작 없이도 센서의 성능 평가를 거쳐, 소형화된 센서로서의 안정된 사용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 센서의 제작

본 연구에서는 Fig. 1에서 보이는 것과 같이, 일반적인 초소형기전공학 공정을 통하여 미리 제작된 컬렉터(collector)에 전기방사 섬유를 모아 습도센서를 제작하였다. 먼저, 전기 방사 파이버를 모으는 컬렉터(collector)의 제작은 파이렉스(pyrex) 유리 기판 위에서 이루어진다. 유리 기판 위에 교차전극을 만드는 형

¹포항공과대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, POSTECH)

Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyungbuk 790-784, Korea

²Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

⁺Corresponding author: limmems@postech.ac.kr

(Received: Nov. 28, 2013, Revised: Dec. 28, 2013, Accepted: Dec. 30, 2013)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

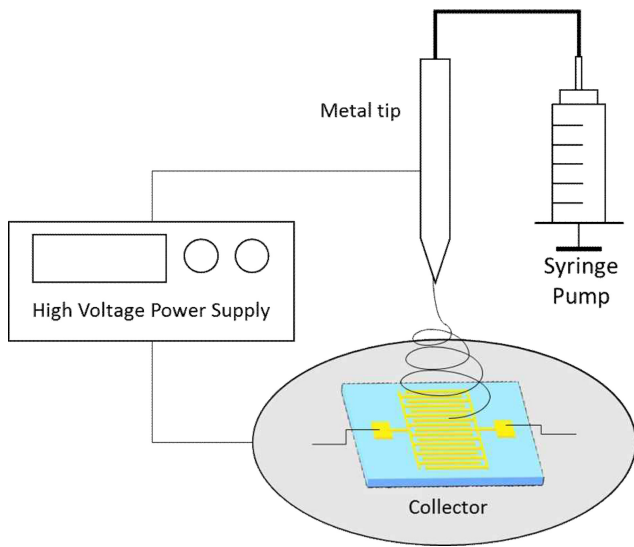


Fig. 1. Schematics of TiO₂/PVP/LiCl electrospinning.

태로 감광수지(photoresist; PR)를 패터닝하고, 그 위에 Cr/Au를 20/200 nm 증착 한다. 그 후에 아세톤 용액에 담가 리프트 오프(lift-off) 공정을 진행하여 컬렉터를 완성한다.

TiO₂/PVP/LiCl 전기 방사 파이버는 Fig. 1의 기기 구성을 이용하여 제작하였는데, 그 방법은 다음과 같다. 우선 전기방사를 하기 위한 용액으로서 TiO₂의 전구물질로서 Titanium Isopropoxide 3 mg과 Acetic acid 1 ml를 사용하였고 전기방사를 위한 폴리머와 이의 용매로서 PVP 1 mg과 ethanol 6 ml를 각각 사용하였다, 또한 LiCl 0.1 mg을 첨가하여 리튬(lithium)이 도핑되도록 하였다.

제조된 용액은 제작된 컬렉터로부터 5 cm 위에서 메탈 팁을 통하여 일정한 속도로 분무되며, 이때 컬렉터와 팁 사이에는 고전압발생기로 8 kV의 전압이 인가되었고, 전기방사 시간은 약 1.5초 정도로 유지하였다.

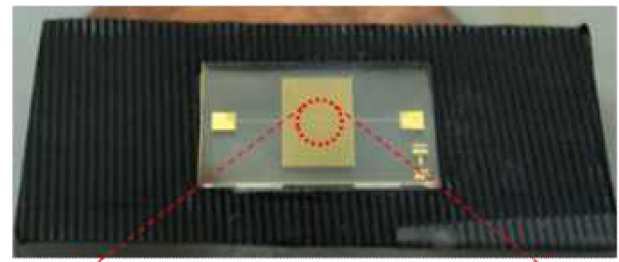
위의 방법으로 Fig. 2(a) 컬렉터 위에 TiO₂/PVP/LiCl 용액을 방사하여 센서를 제작하게 되며, Fig. 2(b)는 교차 전극 사이에 나노 섬유가 정렬된 모습을 보여주며, 제작된 나노 섬유의 두께는 약 200 nm이다[11].

이렇게 제작된 습도 센서는 85 %RH 환경에서 약 12시간 동안 보관하여 안정화 작업을 거쳤으며, 각각 전압-전류 그래프를 확인하고, 유사한 값을 보이는 센서들만 선정하여 실험에 사용하였다.

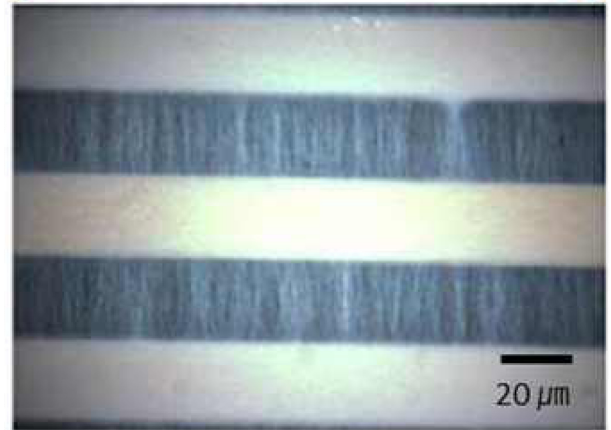
2.2 측정 방법

전기 방사를 위하여 Matsusada Precision Inc. 의 EQ-30-P1-L 고전압장치를 이용하였으며, 습도센서의 전기적 특성은 반도체 분석기(HP 4156A) 장비를 이용하였다. 제작된 센서에 1 V DC를 인가하고, Labview 프로그램을 이용하여 컴퓨터로 흐르는 전류를 측정 및 기록하였다.

제작한 습도 센서의 성능평가를 위한 주변 환경의 습도 변화



(a)



(b)

Fig. 2. Optical images of (a) micro-fabricated collector and (b) magnified center view of the humidity sensor nanofiber array.

는 다양한 염의 과포화 수용액을 이용하였다. 밀폐된 챔버(chamber)에 LiCl, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, NaCl, KCl, KNO₃ 과포화용액을 넣어 각각 11, 33, 54, 75, 85, 95 %RH의 공간을 만들었다[12].

3. 결과 및 고찰

3.1 습도 측정 성능 평가

본 연구에서 제안한 방법으로 제작된 습도센서의 반응성을 측정해 보았다. 상대 습도에 따라 저항 변화를 측정하는 다른 연구에서의 센서들은 일반적으로 교류를 이용하여 임피던스 변화를 측정한다. 그러나 이 연구에서는 회로의 간소화와 소형화에 유리하게 하기 위하여, 직류 측정 방식을 도입하여 센서의 성능을 확인하여 보았다[13]. 전기 방사 방법으로 다량의 나노 섬유를 전극 위에 모음으로써, 제작된 센서의 전체적인 저항 값을 감소시킬 수 있다. 그리하여 센서의 전류 레벨이 증가함에 따라 일정한 잠음 환경에서 신호대 잡음비를 증가시킬 수 있고, 결과적으로 센서의 성능을 향상 시키는데 기여할 수 있다.

Fig. 3의 결과에서 보이는 것과 같이, 일정한 전압 하에서 센서의 주변 상대 습도가 감소함에 따라 센서에 흐르는 전류가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 곧 저항이 증가한다는 것이

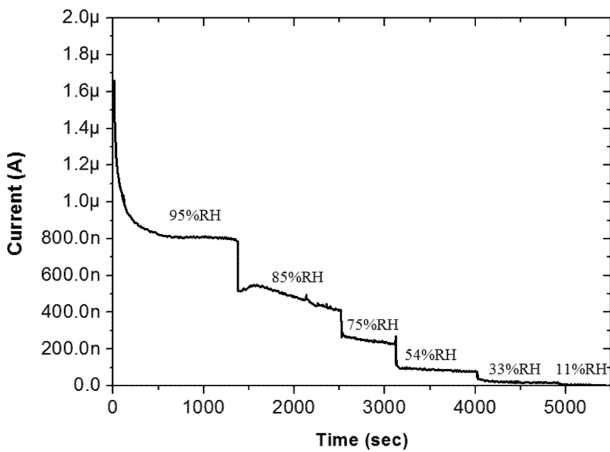


Fig. 3. Current change depends on various relative humidity measured at 1 V DC, 25°C.

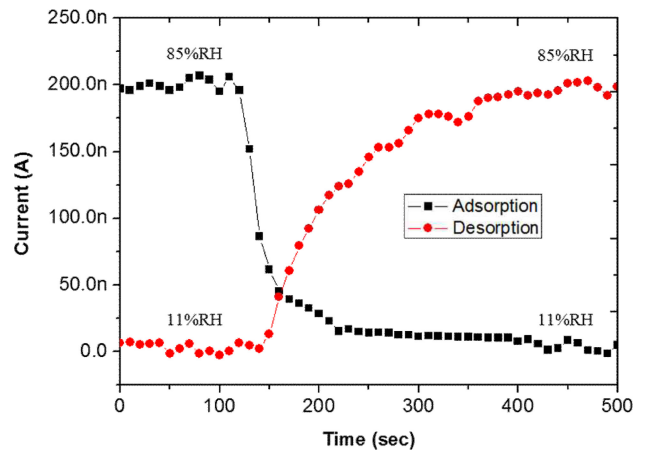


Fig. 5. Response-recovery properties of the humidity sensor measured at 1 V DC, 25°C.

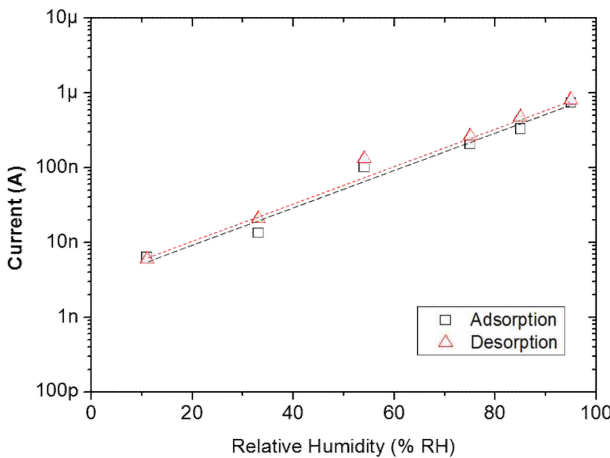


Fig. 4. Sensitivity measurement of the humidity sensor during humidification and desiccation.

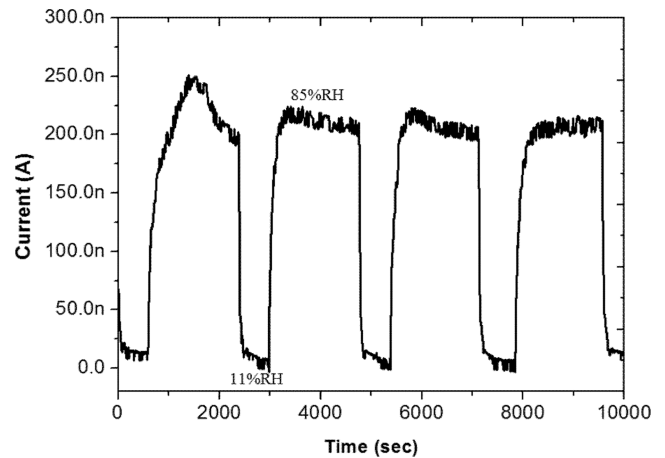


Fig. 6. Repeated measurement of the humidity sensor between low (11 %RH) and high (85 %RH) relative humidity.

다. 이 것은 나노 섬유 표면에 붙는 물 분자 층의 변화에 따른 저항 변화의 결과이다. 제작된 나노 섬유의 TiO₂와 PVP는 친수성을 띄고 있다. 습도에 따라 주변에 존재하는 물 분자들이 나노 섬유에 달라붙어 층을 형성하게 된다. 습도에 따라 Li⁺, Cl⁻, H₃O⁺ 이온이 발생하고, 이온의 흐름에 의하여 제작한 센서의 전류 신호가 변화하게 된다[14].

직류 전압 인가에도 각각의 상대습도에서 신호가 안정화 되어 값을 유지하는 것을 확인할 수 있었으며, 주변 습도 변화 시에 즉각적으로 전류 신호 변화도 나타나는 것을 확인하였다.

Fig. 3 에서는 습도가 감소하는 상황에서 각각의 상대 습도에 따른 안정화 전류를 연속적으로 측정하였다. 여기서 측정된 전류 값은 Fig. 4 에서와 볼 수 있는 것과 같이, 상대 습도가 감소할수록 전류의 대수(logarithm) 값이 선형적으로 감소하는 결과를 보였다. 뿐만 아니라, 상대 습도가 증가하는 방향으로의 측정에서도 선형적인 변화를 확인하였다. 습도가 증가하는 방향과

감소하는 방향의 두 실험의 결과가 습도의 증가(R²=0.978)와 감소(R²=0.984) 방향 모두에서 1에 가까운 R²값(coefficient of determination) 이 나타남에 따라 선형성을 잘 유지한다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 각각의 습도 측정치 11, 33, 54, 75, 85, 95 %RH 에서의 전류 값의 차이는 약 5, 35, 24, 22, 30, 8% 로 계산되었다. 그에 따라 이력현상(hysteresis)이 다소 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

습도 센서의 성능에 있어서 중요한 지표 중 하나는 센서의 반응 속도이다. 11 %RH의 저습도 상태와 85 %RH의 고 습도인 두 상태 사이에서의 전류 변화를 측정하여 반응속도를 평가하였다.

Fig. 5에서 주변 상대습도 변화에 빠르게 반응 하며, 변화 후에는 그 값을 잘 유지하는 것을 볼 수 있다. 먼저, 85 %RH에서 신호 안정화가 이루어진 센서를 11 %RH로 변화시켜 센서에서의 수분 탈착(desorption)시의 변화를 보았다. 이 때는 약 90 초 정도의 반응시간(response time)을 보였다. 또한, 반대의 경

우인 흡착(adsorption)시에는 약 140초 정도의 시간(recovery time)을 보였다. 여기서 습도센서의 반응 시간은 안정화 전류가 되기까지의 시간에 90%를 기준으로 하였다. 이 반응시간에는 챔버 내의 습도 안정화 시간까지 포함하고 있는 것이기 때문에, 실제 센서의 반응시간은 그보다 더 짧을 것이다.

추가적으로 11 %RH와 85 %RH 로 센서의 주위환경을 반복적으로 변경하는 실험을 진행하였다. Fig. 6 에서 보이듯이, 직류 전류 측정 하에서도 외부 환경의 습도가 일정한 경우에는 오랜 시간 동안(2000초 이상) 신호의 드리프트(drift) 없이 신호를 잘 유지하였다. 또한 반복되는 측정에도 주변 상대 습도 변화에 지속적으로 동일한 수치의 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유리 기판 교차전극 위에 TiO₂/PVP/LiCl 나노 섬유를 형성시켜 상대 습도 센서를 개발하였다. 나노 섬유는 전기 방사 방법을 이용하여 제작하였고, 컬렉터는 일반적인 초소형 기전공학의 공정방법으로 완성하였다. 직류 전원을 이용하여 저항 변화를 측정함으로써, 센서의 성능을 확인하였다. 이렇게 제작된 습도 센서는 상대 습도 변화에 선형적으로 반응하였고, 이력현상이 미미하게 나타났다. 또한, 반복적인 습도 측정에서도 안정성을 잘 유지하였다. 그에 따라 간단한 제작방법으로 초소형 상대 습도 센서를 성공적으로 개발 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012R1A1A2007580).

REFERENCES

- [1] Z. Chen and C. Lu, "Humidity sensors: A review of materials and mechanisms", *Sens. Lett.*, vol. 3, no. 4, pp. 274-295, 2005.
- [2] Z. M. Rittersma, "Recent achievements in miniaturised humidity sensors-a review of transduction techniques", *Sens. Actuator A-Phys.*, vol. 96, no. 2-3, pp. 196-210, 2002.
- [3] U. Kang and K. D. Wise, "A high-speed capacitive humidity sensor with on-chip thermal reset", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 47, no. 4, pp. 702-710, 2000.
- [4] P. G. Su and C. S. Wang, "In situ synthesized composite thin films of MWCNTs/PMMA doped with KOH as a resistive humidity sensor", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 124, no. 2, pp. 303-308, 2007.
- [5] S. Muto, O. Suzuki, T. Amano, and M. Morisawa, "A plastic optical fibre sensor for real-time humidity monitoring", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 6, p. 746, 2003.
- [6] H. B. Ryu, W. S. Choi, T. C. An, J. S. Heo, and G. B. Lim, "Fabrication and calibration of pH sensor using suspended CNT nanosheet", *J. Sensor Sci. & Tech.*, vol. 22, no. 3, pp. 207-211, 2013.
- [7] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, and L. Zheng, "High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ Nanowire", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 19, pp. 6070-6071, 2007.
- [8] Y. Zhang, K. Yu, S. Ouyang, L. Luo, H. Hu, Q. Zhang, and Z. Zhu, "Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films", *Physica B*, vol. 368, no. 1-4, pp. 94-99, 2005.
- [9] T. Zhang, Y. He, R. Wang, W. Geng, L. Wang, L. Niu, and X. Li, "Analysis of dc and ac properties of humidity sensor based on polypyrrole materials", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 131, no. 2, pp. 687-691, 2008.
- [10] P. G. Su and C. C. Shiu, "Electrical and sensing properties of a flexible humidity sensor made of polyamidoamine dendrimer-Au nanoparticles", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 165, no. 1, pp. 151-156, 2012.
- [11] B. Kim, S. J. Cho, T. An, H. Ryu, H. Lim, and G. Lim, "Optical switching patterns using electrospun nanofiber array", *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.*, vol. 6, no. 9-10, pp. 409-411, 2012.
- [12] Z. Li, H. Zhang, W. Zheng, W. Wang, H. Huang, C. Wang, A. G. MacDiarmid, and Y. Wei, "Highly sensitive and stable humidity nanosensors based on LiCl doped TiO₂ electrospun nanofibers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 15, pp. 5036-5037, 2008.
- [13] L. Wang, Y. He, J. Hu, Q. Qi, and T. Zhang, "DC humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber sensors with different electrode materials", *Sens. Actuator B-Chem.*, vol. 153, no. 2, pp. 460-464, 2011.
- [14] Q. Qi, T. Zhang, and L. Wang, "Improved and excellent humidity sensitivities based on KCl-doped TiO₂ electrospun nanofibers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 2, pp. 023105-023105-3, 2008.