

ITO 인쇄박막을 이용한 원격 감시형 위험유해물질 검출 센서 모듈 제작에 관한 연구

이석환¹ · 조성민² · 김창민³ · 김형호⁴ · 양한욱⁵ · 오지은⁶ · 장지호[†]

(Received February 22, 2016 ; Revised April 12, 2016 ; Accepted April 22, 2016)

A study on fabrication of HNS remote sensor module with printed ITO films

Seok-Hwan Lee¹ · Sung-Min Cho² · Chang-Min Kim³ · Hyeong-Ho Kim⁴ · Han-Uk Yang⁵ · Ji-Eun Oh⁶ · Ji-Ho Chang[†]

요약: 본 연구에서는 Indium-Tin-Oxide 인쇄 박막의 원격 검출이 가능한 해양오염 방제용 센서로서의 응용 가능성에 대해 연구하였다. 우선 양질의 박막제작을 위한 바인더 비율, Indium-Tin-Oxide 중 주석 농도, 열처리 온도 등의 Indium-Tin-Oxide 인쇄박막 제작 조건을 최적화시켰다. 이를 이용하여 전기저항형 액체 센서를 제작하였고, 센서 동작을 확인하기 위하여 대기 중과 해수 중에서 저항 변화를 확인하였다. 이때 저항 변화의 원인은 전해질 속에서 표면에 일어난 환원반응에 의한 것으로 해석하였다. 또한 제작된 센서를 Arduino를 사용하여 작동시키고 취득한 데이터의 원격 검출이 가능함을 확인하였다.

주제어: ITO(indium-tin-oxide), 인쇄박막, 전기저항형 센서, Arduino, 위험유해물질 (HNS: Hazardous and Noxious Substances)

Abstract: In this study, we investigated the feasibility of using printed Indium Tin Oxide (ITO) film as a remote sensor for Hazardous and Noxious Substances (HNS). To improve the quality of the ITO films, binder mixing ratio, Sn concentration in ITO, thermal treatment temperature, and printing process conditions were optimized. We fabricated an electrical resistance-type liquid sensor, and to confirm the sensor operation, the change in resistance in air and seawater was monitored. The change in resistance of the ITO sensor was explained in terms of reduction reaction on the surface. Further, the sensor was controlled by Arduino, and the remote data acquisition was demonstrated.

Keywords: Indium-Tin-Oxide, printed films, Arduino, electrical resistance-type sensor, Hazardous and noxious substances

1. 서론

최근 해상 안전에 대한 국민적 관심이 높아지고 있다. 하지만 해상으로 수송되는 위험 유해 물질 (HNS: Hazardous and Noxious Substances)에 대한 효과적인 사고 대응 기술은 아직 부족한 실정이다. HNS는 물질의 종류가 다양하고 유독성 및 화재 폭발로 인한 복합적 위험성을 내재하고 있어 심각한 환경오염과 인명피해의 우려가 있다. 특히, 화학물질 대부분이 해상에 유출되면 해수에 용해되거나 증발되는 특성이 있어 신속한 조기대응과 원인물질(화학물질)의 종

류를 파악하는 것이 매우 중요하다[1][2].

종래의 HNS를 감지하기 위한 검출 방법으로는 위성을 이용한 방법, 분광기술을 이용한 방법, 센서 표면에서의 물리화학적 반응을 이용한 방법 등이 개발되어 왔다. 하지만, 현재의 기술적인 상황으로는 원격 검출이 불가능 하거나, 실시간 검출이 곤란한 점 등 사고 현장에서의 활용성은 떨어지는 편이다. 따라서 본 연구에서는 원격 탐지가 가능해야 하며, 해상에서 변화하는 상황을 신속히 파악할 수 있는 성능을 갖춘 센서 시스템으로 방제용 부이 (bouy) 네트워크

† Corresponding Author (ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8736-8745>): Major of Electronic Material Engineering & Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Korea Maritime and Ocean University, 727, Taejong-ro, Yeongdo-gu, Busan 49112, Korea, E-mail: jiho_chang@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4783

1 Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: seokhwan-lee@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4833

2 Department of Convergence Study on the Ocean Science and Technology, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: sungmin1118@kmou.ac.kr, Tel: 051-410-4833

3 Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: changmin.kim0317@gmail.com, Tel: 051-410-4780

4 Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: gudgh10@daum.net, Tel: 051-410-4780

5 Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: uhy0120@gmail.com, Tel: 051-410-4780

6 Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, E-mail: dhwdms6278@naver.com, Tel: 051-410-4780

구성을 제안하였고, 그 구체적인 구현 방법으로 경제적인 다목적 센서의 실현과 그 센서에서 발생한 정보를 IoT 플랫폼을 이용하여 전송 하는 기술을 구현하는 것을 목표로 실험을 실시하였다.

우선 경제적인 센서를 실현하기 위하여 금속 산화물을 이용한 센서를 제안하였다. 금속산화물은 종류가 다양하고 제작방법에 따라 경제성도 우수하고 해수 중 내부식성 또한 양호하다는 장점이 있다[3]. 우리는 금속산화물 중에서도 낮은 비저항(약 $10^{-3} \Omega \cdot m$)에 따른 높은 전기전도성을 가지며 다양한 물질을 감지하는 센서로써 이용 가치가 우수함을 보여 온 ITO를 주목하고, 경제적인 센서용 박막을 구현하기 위하여 인쇄전자기술을 사용하기로 하였다.

한편, 원격 검출을 구현하기 위해서는 상용화된 Arduino 등의 IoT 플랫폼을 이용하는 방법을 통하여 센서의 구동과 측정값의 전송 및 취합이 가능함을 확인하기로 하였다. 최근에 Arduino나 라즈베리파이 같은 마이크로 컨트롤러를 내장한 IoT 플랫폼은 복잡한 회로 구성이 아닌 간단한 코딩을 통해 손쉬운 장비제작이 가능하게 되어 로봇, 드론, 센서 분야 등 다양한 분야에 널리 이용되고 있다[4].

본 연구에서는 해상 유해위험물질 탐지에 응용할 목적으로 센서 네트워크 구성을 통한 원격 탐지가 가능한 센서 모듈을 구성하기 위하여, ITO 인쇄박막의 제작공정을 최적화 하여 우수한 검출 성능을 갖는 검출부를 구성하고, 표준 IoT플랫폼을 이용한 센서 구동부를 제작하여 측정값의 원격 확인 가능성을 구현하기 위한 연구를 진행하였다.

2. 실험

본 실험에서 기판으로 1mm 두께의 석영 (SiO_2)을 사용하였고 또한 모든 석영 기판은 ITO 박막 인쇄 전에 아세톤, 메탄올 용액을 사용하여 각각 15분간 유기세척을 하였다. 인쇄 시 기판에 대하여 ITO 페이스트의 접착성과 인쇄의 유동성을 부여하는 바인더로써 ethyl cellulose ($C_{20}H_{38}O_{11}$, 454.50912 g/mol)를 사용하였고, 페이스트 제작 시 사용된 용매는 α -Terpineol ($C_{10}H_{18}O$, 154.24932 g/mol)를 선택하였다. 또한 인쇄 시에는 상용화된 Sn 10 wt.%의 ITO 파우더와 α -Terpineol, Ethyl Cellulose가 혼합된 Binder를 섞어 만든 ITO 페이스트를 이용하였다.

인쇄 박막을 제작하기 위한 방법으로는 스크린 (screen), 오프셋 (offset), 임프린트 (imprint), 잉크젯 (inkjet) 등의 인쇄 방법이 있지만, 본 실험에서는 스크린인쇄 방법을 이용하여 ITO 인쇄 박막을 제작하였다. 두께의 균일도, 박막 패턴의 형상 제어의 용이성을 확보하기 위해 바인더의 점도와 패턴의 선폭을 최적화하였다. 바인더의 점도는 평균 250 dPa·s 의 점도로 조정하였고, 패턴의 선폭 또한 50 μm 정도를 유지하여 인쇄의 정밀도를 최적화 하였다.

인쇄된 박막은 바인더 제거 공정을 통하여 인쇄용 바인더에 포함된 유기용매를 제거하였다. 바인더 제거 공정의

시간은 1 시간으로 고정하였고, 대기 분위기에서 열처리를 진행 하였다.

안정적이고 양호한 센서 특성을 확보하기 위해서 ITO 인쇄박막의 제반 공정을 최적화 하였다. 우선 정확한 인쇄 패턴을 형성시키기 위하여 ITO 분말과 바인더의 비율의 최적화를 진행하였고, ITO 내의 Sn 농도를 최적화 하였으며, 마지막으로 시료의 저항을 감소시켜 안정적 동작 특성을 확보하기 위한 열처리 온도의 최적화를 진행하였다.

ITO인쇄 박막의 특성 분석은 광학현미경과 주사전자현미경을 이용한 표면관찰, Keithley 2400 Source Meter 를 이용한 전기적 특성 평가를 수행하였다. 박막의 비저항 측정은 4-단자 법을 이용 하였다. ITO 인쇄 박막의 두께는 약 10 μm 로 일정한 두께를 이룬 것으로 마이크로미터를 이용하여 확인하였다. 일정한 간격으로 (2mm) 떨어져서 일렬로 정렬되어 있는 4개의 단자를 이용하여 측정을 진행하였고, 다음과 같은 식 (1)을 이용하여 비저항을 계산하였다[5].

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot CF \cdot W(\Omega cm) \quad (1)$$

여기서 ρ =비저항, W =막의 두께, CF 는 보정계수 ($CF=d/a$; 시료의 폭/길이의 비로 본 연구에서는 ~1) 이다[6].

이렇게 최적화 조건으로 제작 한 박막을 이용하여 액체 감지가 가능한 센서를 제작하였다. 센서의 구동은 5V 외부 바이어스를 인가하여 측정 하였고, 원격 감지가 가능하도록 Arduino를 구동부로 사용하였다. 이때 ITO 박막을 가변저항으로 가정하고, 기준이 되는 저항과 직렬로 연결하여 ITO 박막에 가해지는 전압의 크기를 읽어내도록 설계하여 ITO 박막의 전압 변화 값을 컴퓨터에서 확인 할 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 ITO 인쇄 박막을 제작 시, 박막의 저항과 전사율의 관점에서 ITO powder와 유기 바인더의 비율을 최적화 시켰다. Figure 1 (a)는 ITO powder와 유기적 바인더의 비율이 각각 1:2, 1:1, 2:1 일 때 I-V 특성을 나타낸 것으로 1:1일 때 가장 낮은 저항 값을 가지는 것을 확인하였다. Figure 1 (b) ~ (d)는 각각의 혼합비에서 전사 정밀도를 나타낸 그림으로, 역시 1:1의 혼합비일 때 가장 정밀한 인쇄가 가능한 것을 알 수 있다. 이때 전사 정밀도를 나타내기 위한 전사율 (R_p)은 아래 식 (2)와 같이 정의하였다.

$$R_p = \frac{W_{print}}{W_{pattern}} (\%) \quad (2)$$

인쇄 박막의 전기적 특성은 동일한 재료를 사용하여 실험한 경우 일반적으로, 입자들의 평균 직경과 (결정립의 크기), 입자들간의 결합 정도 (공극률)에 의해서 결정된다[7]. 본 실험에서는 동일한 평균직경을 갖는 입자를 사용하였으므로, 입자들 간의 결합 정도가 전기저항의 크기를 결정할

것으로 판단된다. 에틸 셀룰로오스는 절연체로 알려져 있어[8], 바인더 혼합 시 적은 양을 사용 할수록 인쇄박막의 전기저항은 감소할 것으로 생각되지만, 바인더 혼합비 1:1에서 전기저항이 최소값을 갖는 이유는 최적의 혼합비에서 박막의 공극률이 최소화 되어 입자들의 결합 정도가 높아져 낮은 전기저항 값을 나타내는 것으로 판단된다. 이러한 고찰은 인쇄 정밀도를 나타내는 Figure 1 (b) ~ (d)를 통해서도 추정할 수 있는데 최적의 바인더 혼합비의 경우에 가장 균일한 형태의 박막이 얻어지는 것을 알 수 있다.

Figure 2는 실온(20°C), 습도 55% 조건에서 Keithley 2400 sourcemeter를 이용하여 4단자 법으로 ITO 내 Sn 농도 변화에 따른 비저항 변화를 측정된 그래프이다. 사각형으로 나타낸 결과는 인쇄 후 측정된 값이며, 원형으로 나타낸 결과는 350도에서 1시간 열처리한 후 측정된 값이다. 일반적으로 ITO powder는 In₂O₃ 90wt.% / SnO₂ 10wt.%를 상업적으로 가장 많이 사용 된다[9]. 하지만 InO 보다 SnO가 센서로서 높은 감도를 나타내는 결과가 존재하므로 센서 응용에 적합한 조성비를 결정하기 위해서는 조성별 특성의 변화를 조사할 필요가 있다고 판단하였다[10].

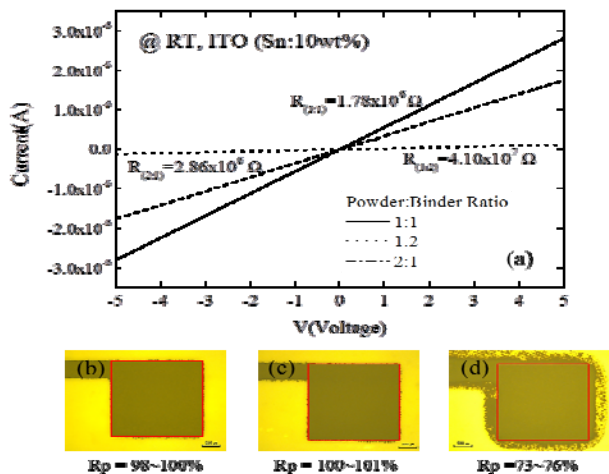


Figure 1: (a) Resistance of ITO printed films with various ITO:binder mixing ratio, and the reproducibility of ITO paste with various ITO:binder mixing ratio, (b) 1:1 ratio (Rp = 98~100%), (b) 1:2 ratio (Rp = 100~101%), (c) 2:1 ratio (Rp = 73~76%).

Figure 2에서 SnO 100 wt.%일 때 비저항이 가장 높았고, SnO 10 wt.% 일 때가 가장 저항이 낮게 나타났다. 이러한 현상은 스퍼터링으로 제작한 ITO 박막의 경우에 확인된 경향과 동일한 결과로 10 wt.%의 SnO 농도까지는 Sn 이 도핑됨에 따라 ITO 내 자유전자의 농도가 높아져 비저항이 감소하지만 10wt.% 이후로는 높은 전하 농도에 따른 이동도의 감소가 일어나서 비저항이 증가하게 된다고 판단된다 [11]. 또한 열처리 전 후를 비교해 보면 열처리 후에 전체적으로 비저항이 감소됨을 관찰 할 수 있다. 이것은 열처리과정을 거치면서 치환된 주석의 재결정화로 인해 결정성이

개선됨에 기인하는 것으로 판단된다[11][12].

위 결과와 같이 일반적으로 ITO 박막은 성막 후 결정성 향상을 위해 열처리를 하는데 이때 열처리 온도에 따라 비저항이 다른 값을 가진다. ITO 박막의 경우에는 350~385°C 정도가 적합한 것으로 알려져 있다[3]. 본 실험에서는 250~450도의 범위에서 실험을 실시하여 적합한 열처리 온도를 조사하였다.

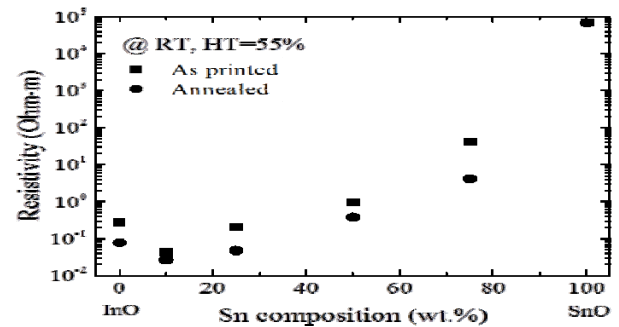


Figure 2: Resistivity of ITO films with various Sn composition. Rectangles indicate the resistivity of as-printed samples, while circles represent the resistivity of annealed ones

Figure 3은 Sn 농도 10 wt.%의 ITO 박막을 각각의 온도에서 1시간 동안 열처리 한 뒤의 비저항 변화를 나타내며, 400°C 일 때 비저항이 가장 낮은 것으로 확인 되었다. 이러한 결과는 스퍼터링으로 제작한 박막의 경우와 유사한 현상으로 400°C 까지는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성이 좋아져 비저항이 감소하지만, 400°C 이후에는 산소 공공형 결합의 빠른 증가로 인하여 결정성이 오히려 열화 되어 비저항이 증가하는 것으로 고찰 하였다[13]. 본 연구에서와 같이 결정립간 계면을 가지는 경우의 전기전도 현상은 결정립 계면에서 발생하는 포텐셜 장벽이 전도현상에 중요한 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다. Shalish 등은 결정립 계면은 직접적으로 전자를 속박하거나 포획할 수 있으며, 밴드 굽음 (band bending)을 통해 전자 이동을 방해하는 포텐셜 장벽을 만들어 낸다고 하였다[14][15]. 따라서 열처리에 의해서 ITO 결정립들의 병합(merging)이 진행되어 결정립 경계가 감소하면 저항은 감소하는 경향을 보이게 된다고 설명할 수 있다.

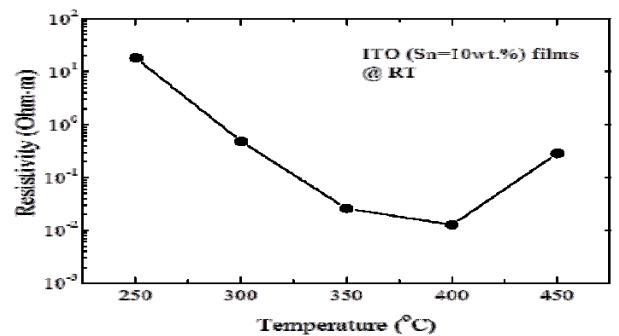


Figure 3: Resistivity variation of ITO (Sn = 10wt.%) film annealed at the elevating temperatures.

Figure 4는 본 연구에서 제작한 ITO 인쇄 박막 센서 검출부를 Arduino 구동부로 구동하기 위하여 구성된 회로의 사진 (Figure 4 (a))과 상온에서 별도의 외부 전원을 구동부로 사용하여 액체를 검출하는 동작의 결과 (Figure 4 (b)), 마지막으로 Arduino 구동 모듈을 적용한 경우의 검출 결과 (Figure 4 (c))를 나타내고 있다.

Figure 4 (a)는 Sn 10%의 ITO 센서 검출부에 인가전압 5V 상태에서 공기 중과 전해질 액체에 접촉 했을 때의 저항 변화를 나타내고 있다.

Figure 4 (b)에서는 액체에 접촉하였을 때 저항이 3 오더 정도 급감 했다가 약간 증가하며 안정화 되는 현상이 관찰되었는데 이러한 결과는 다음과 같이 설명 할 수 있다. 먼저 저항의 변화는 전해질 액체와 ITO 센서 표면의 산화/환원 반응으로 이해할 수 있다. 즉, 대기 중에서 ITO 표면에 흡착된 산소가 전해질과 반응 할 때 탈착되는 형태인 환원 반응이 일어나면 결과적으로는 ITO 인쇄 박막 내에 전하농도가 증가하므로 저항이 감소하는 것이고, 이때 이러한 환원 반응은 전해질과 ITO 표면 사이에 전기 이중층 (Electric Double Layer)의 형성에 의해서 서서히 중단 된 것이므로 저항의 변화가 안정화 되어 가는 것으로 설명할 수 있다.

Figure 4 (c)는 Arduino 모듈을 사용하여 HNS 검출 센서 모듈을 구성하고 그 동작 결과를 확인한 결과이다. 본 실험에서는 Arduino Uno R3 보드를 사용하였고 Arduino 와이파이가 쉴드를 사용하여 와이파이 망을 활용 가능하도록 하였다. 측정값은 5V를 1023 단계로 구분하여 검출하도록 하였고, 노이즈 신호를 생각하여 최대·최소값의 평균값을 측정치로 취하도록 하였다. Figure 4 (c)에 보인 바와 같이 Figure 4 (b)에서는 확인되었던 노이즈나 전해질 접촉 초기에 관찰된 비정상 상태의 반응이 제거된 형태의 결과가 얻어졌음을 알 수 있다.

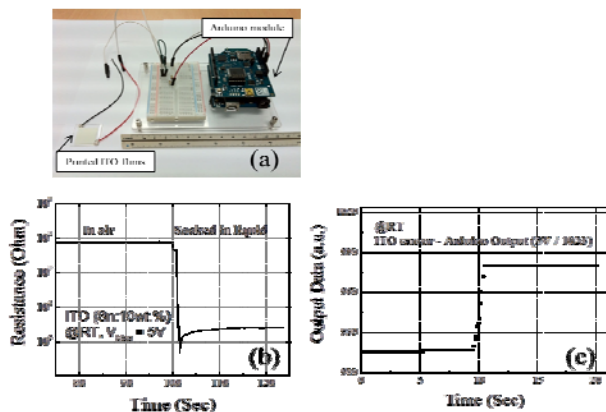


Figure 4: (a) The HNS sensor module with ITO sensor head and Arduino board as a driving circuit. (b) Resistance variation of ITO sensor head, under the applied bias of 5V. when it made a contact with an electrolyte, abrupt resistance variation was observed, (c) Arduino output signal of the ITO HNS sensor module. The output signal was sampled by the ratio of 5V per 1023 steps.

4. 결 론

본 연구에서는 ITO 인쇄 박막을 이용하여 유해위험물질 검출을 위한 센서 모듈을 구현하였다. ITO 인쇄 박막의 막질을 최적화하기 위하여 ITO 분말과 유기바인더의 혼합 비율, ITO 중 Sn의 농도, 열처리 온도 조건을 조사하고 최적 조건을 조사하였다. 이렇게 최적화된 ITO박막을 센서 모듈의 검출부로 이용하고 Arduino를 사용해 무선망 속에서 동작이 가능한 유해위험물질 센서 모듈을 구현하였고 그 동작을 확인하였다.

후기

본 연구는 한국해양과학기술원의 이사부 창의과제의 지원으로 수행하였다. [해양관측 부이를 위한 해양 IoT 플랫폼 개발] 또한, 2016년 해양수산부 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구 (위험유해물질 (HNS)사고 관리기술 개발)이다.

References

- [1] E. B. Lee, J. H. Yun, and S. T. Chung, "A study on the development of the response resource model of hazardous and noxious substances based on the risks of marine accidents in Korea," *Journal of Navigation and Port Research*, vol. 36, no. 10, pp. 857-864, 2012.
- [2] ITOPF, "Response to Marine Chemical Incidents", 2014, Available: <http://www.itopf.com/knowledge-resources/documents-guides/document/tip-17-response-to-marine-chemical-incidents/> Accessed February 20, 2016.
- [3] V. S. Vaishnav, P. D. Patel, and N. G. Patel, "Preparation and characterization of indium tin oxide thin films for their application as gas sensors" *Thin Solid Films* vol. 487, no. 1-2, pp. 277-282, 2005.
- [4] J. Blum, *Exploring Arduino*, California, U.S.A., A John Wiley & Sons, Inc., publication, 2013.
- [5] J. H. Kang, K. M. Yu, S. O. Han, and K. W. Gu, "Precision measurement of silicon wafer resistivity using the four-point probe method," *The Korea Institute Of Electrical Engineers*, vol. 60, no. 7, pp. 389-391, 2010 (in Korea).
- [6] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 2006.
- [7] J. Puetz and M. A. Aegerter, "Direct gravure printing of indium tin oxide nanoparticle patterns on polymer foils," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4495-4501, 2008.
- [8] A. Pasolini, "Zeoform: The eco-friendly building material of the future?", <http://www.gizmag.com/zeoform/>

form-cellulose-water/28796/, Accessed August 29, 2013.

- [9] I. G. Lee and B. H. Noh, "Effect of process variables and existing ions on highly active nano-sized ITO powders prepared by precipitation method," *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, vol. 15, no. 6, pp. 450-457, 2008.
- [10] C. S. Rout, M. Hegde, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Ammonia sensors based on metal oxide nano-structures," *IOP Science Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205502, 2008.
- [11] N. G. Patel and B. H. Lashkari, "Conducting transparent indium-tin oxide films by post-deposition annealing in different humidity environments," *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 11, pp. 3026-3031, 1992.
- [12] K. K. Makhija, A. Ray, R. M. Patel, U. B. Trivedi, and H. N. Kapse, "Indium oxide thin film based ammonia gas and ethanol vapour sensor", *Bulletin of Materials Science* vol. 28, no. 1, pp. 9-17, 2005.
- [13] J. Koo, S. Park, W. Lee, Y. Cho, H. Lee, S. Lee, and J. Chang, "Room temperature operation of ITO nano-crystal gas sensor," *Physica status solidi (c)*, vol. 10, no. 5, pp 873-876, 2013.
- [14] I. Shalish, L. Kronik, G. Segal, and Y. Shapira, "Grain-boundary-controlled transport in GaN layers," *Physical Review B*, vol, 61, no. 23, p. 245401, 2000.
- [15] S. D. Herzee, J. C. Ramer, and K. J. Malloy, "The Microstructure of Metalorganic - Chemical - Vapor - Deposition GaN on Sapphire," *Materials Research Society Bulletin*, vol. 22, no. 7, pp. 45-51, 1997.