

논문 98-7-2-01

고주파 마그네트론 스퍼터링에 의한 TiO_{2-x} 박막 습도센서의 습도감지특성

이성필*, 윤여경**

Hygroscopic Characteristics of TiO_{2-x} Thin Film Humidity Sensors
by RF Magnetron Sputtering

Sung Pil Lee*, and Yeu-Kyung Yoon**

요 약

TiO_{2-x} 박막 습도센서를 스퍼터링법에 의해 제조하고, 스퍼터링 조건과 열처리조건에 따른 습도 감지특성 및 동작온도에 따른 특성 등을 조사하였으며, Auger 전자 분광기와 전자현미경으로 그 원인을 분석하였다. TiO_{2-x} 박막 습도센서는 부임피던스 습도특성을 보였으며, rf power가 200 W, 압력은 50 mTorr 및 기판 온도는 200°C에서 증착하고, 600°C에서 1시간 동안 열처리한 소자의 상대습도 변화에 따른 임피던스 변화는 0.794 K Ω /%RH로 가장 컸으며, 응답 시간은 흡착시 약 2분, 탈착시 약 3분이었다.

Abstract

TiO_{2-x} thin film humidity sensors have been fabricated by sputtering method and their physical and hygroscopic characteristics have been investigated. The sputtering conditions and sintering conditions affect the sensor's sensitivity toward humidity. AES and SEM micrographs were taken for the analysis of crystal structures, surface morphology caused by adsorbed water vapour. TiO_{2-x} humidity sensors showed negative impedance-humidity characteristics and the sensor which was fabricated by experimental condition 2(rf power of 200W) showed higher sensitivity and linearity than others. Then the slope of the sensor was about 0.794 K Ω /%RH and the response time of TiO_{2-x} humidity sensors was about 2 min. for adsorption and about 3 min. for desorption at the operating temperature of 30°C.

1. 서 론

현대사회는 눈부신 과학기술의 혁신으로 정보화사회로 신속하게 진입하고 있으며, 각양각색의 정보가 센서

에 의하여 채취되고, 채취된 정보는 컴퓨터에 의하여 신속, 정확하게 처리되고 있다. 원시적인 정보를 포착, 채취하는 센서기술은 복합적이어서 컴퓨터기술이나 통신기술에 비하여 훨씬 낙후되어서 각종 시스템의 기능 확대나 고도화에 주된 걸림돌이 되고 있다. 그 중 습도 제어는 정밀공업, 섬유, 식품산업 및 전자산업 등 많은 영역에서 그 중요성이 인식되고 있으며, 고성능, 저가격 및 장수명의 안정된 습도센서 개발이 강하게 요망되어져 왔다^[1].

* 경남대학교 전자공학과(Dept. of Electronic Engineering, Kyungnam University)

** 마산창신전문대학 전자과(Dept. of Electronics, Masan Changshin College)

※ 본 연구는 센서기술연구소 및 경남대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

<접수일자 : 1997년 5월 21일>

저렴한 가격의 비교적 안정된 저항-습도 특성을 갖는 습도센서는 1978년 Nitta 등^[2]에 의해 개발되었다.

이 센서는 $MgCr_2O_4$ - TiO_2 스피넬 고용체의 웨이퍼를 이용한 것이었으며, 이어 TiO_2 - V_2O_5 ^[3], $MgAl_2O_4$ ^[4], $ZnCr_2O_4$ - $LiZnVO_4$ ^[5] 및 Al_2O_3 ^[6] 등을 이용한 세라믹형 습도센서가 개발되었다. 그후 유기물 중합체를 이용한 습도센서^[7]가 발표되었으며, 최근에는 박막형^[8]이나 CMOS 공정기술^[9]을 이용한 습도센서의 연구도 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 산화물 반도체를 이용한 박막 습도센서를 제작하고, 스퍼터링 조건, 열처리 온도 및 동작온도에 따른 습도센서의 특성을 조사하였으며, AES와 SEM 등으로 조성비 및 열처리에 따른 표면상태를 조사하였다.

II. 이 론

대부분의 금속산화물은 공기중에서 그 표면에 수산기가 흡착되어 있다. 이 수산기는 금속산화물 표면 위에서 촉매작용을 일으키기도 하고 선택적 가스 흡착성, 친수성 및 표면 전기전도 등에서 여러가지 역할을 하는 것으로 밝혀지고 있으며, 이것과 관련된 연구가 활발히 진행중이다^[1,10,11]. 그림 1은 금속산화물에서의 습도감지기구를 보여주고 있다. 낮은 수증기압하에서는 작은 수의 물분자들이 화학적으로 흡착하여 표면수산기를 형성하고, 이때 naked proton(H^+)이 형성되어서 금속 산화물상에서 hopping conduction을 일으키게 된다. 점차 많은 물분자가 흡착되면서 표면에 있는 수산기에 물분자가 수소결합을 하게 되는데, 이때 M-OH 결합에서 proton이 전달되어 안정한 H_3O^+ 가 주전하 전달자가 된다^[10]. J. H. Anderson^[11] 등은 표면피복 (surface coverage θ : 단위면적당 흡착 site 수)과 주전도기구 변화를 조사했는데, 만약 물분자가 하나도 존재하지 않으면 ($\theta=0$) H^+ 가 주 전하 전달자가 되고, 존재하는 물의 양이 적어 표면을 완전히 덮지 못하거나 ($0 < \theta < 1$), 물이 충분해서 표면을 완전히 덮으면 ($\theta > 1$) H_3O^+ 가 확산된다고 보고하고 있다. 이를 흡착이론으로 설명하면, 낮은 수증기압에서는 결합력이 강한 화학적 흡착을 하게 되고, 점차 수증기압이 높아질수록 화학흡착층 위에 결합력이 약한 물리적 흡착이 일어난다. 그림 1에서 알 수 있듯이 첫번째 물리적 흡착층에서의 물분자들은 두개의 표면수산기와 결합되어 있어 마치

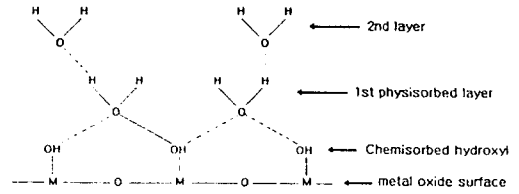


그림 1. 금속산화물에서의 습도감지 기구

Fig. 1. Humidity sensing mechanism of metal oxides.

얼음과 비슷한 구조이고, 두번째의 물리적 흡착층에서는 하나의 결합으로 되어 있어 액체와 비슷한 구조이기 때문에 물분자의 이동이 첫번째 물리적 흡착에 비해서 자유롭다. 이 결과 유전상수의 변화 혹은 전기전도도의 증가가 야기된다. 이처럼 수증기압이 점점 증가할 때 물리적 흡착층은 단일층에서 다중층으로 변화하게 된다.

III. 실 험

표 1은 박막의 제조 조건과 열처리 조건을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 면저항이 5-10 Ω cm인 P-type (100) Si 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 습도 감지막을 형성하기 위해 CERAC사 제품의 99.995% 순도의 tetragonal anatase TiO_2 target을 사용하여 Ar 분위기에서 스퍼터링 하였으며, 제조한 TiO_{2-x} 박막의 두께는 약 1,000 Å이었다. 표 1과 같이 제조된 TiO_{2-x} 박막에 전극을 형성하기 위해 RF magnetron sputter를 사용하여 약 800 Å의 다공질 Cr/Au를 증착하였다. 전극물질을 Cr/Au로 선택한 이유는 다공질 Cr/Au가 물분자를 쉽게 투과시키며 TiO_{2-x} 와의 접착력(adhesion)이 좋기 때문이다. 또한 뒷면은 산화막을 식각한 후 Ag paste를 도포하여 전극을 형성하였다.

표 1. TiO_{2-x} 박막의 제조 조건

Table 1. Preparation conditions of TiO_{2-x} thin films.

Sputtering condition	Rf-power (W)	Working Pressure (mTorr)	Substrate temp.(°C)
1	200	10	200
2	200	50	200
3	200	20	100
4	200	20	300
5	100	20	200

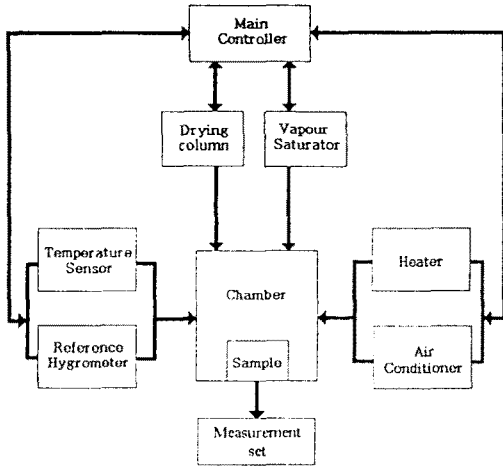


그림 2. 센서의 습도 측정 장치의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of humidity characteristics measurement set-up of the sensor.

본 실험에서는 특성 측정을 위하여 자체 제작한 항온습습기를 사용하였다. 빠르고 정밀한 항온 습습을 위해서 항온부의 경우 비례제어, 습도부의 경우 on/off 제어방식을 사용하였고, 또한 습도변환시간을 줄이기 위해 chamber 내의 공기를 다시 feedback시키는 강제 순환방식을 채택하였다. 온도 변화를 위해서는 히터와 에어컨을 사용하였다. 그림 2는 제작된 항온습습기에 대한 개략도이다. 밀폐된 상자 내에 48개의 시료를 동시에 측정할 수 있도록 부하저항(0.5 MΩ, 1 MΩ)을 사용하여 부하저항 양단에 나타나는 전압의 변화와 시료의 캐패시턴스 변화를 DVM, LCR미터 및 A/D 변환기를 통해서 컴퓨터로 분석하였고 48개의 소자를 순서에 따라 제어하기 위해 릴레이를 사용하였다.

IV. 결 과 및 고 찰

그림 3은 스퍼터링 시간에 따른 TiO_{2-x} 박막의 두께를 나타낸 것이다. 이때의 스퍼터링 조건은 rf power가 200 W, 스퍼터링 압력은 50 mTorr 및 기판 온도는 약 200℃였다. 스퍼터링 시간에 따라 박막의 두께가 선형적으로 증가하였으며, 이때 TiO_{2-x}의 증착율은 약 6.7 Å/min 였다.

그림 4는 제조된 TiO_{2-x} 박막의 AES 분석결과이다. 383 eV와 417 eV에서 전형적인 Ti 피이크가 나타났으며, 510 eV근방에서 산소 피이크가 나타났다.

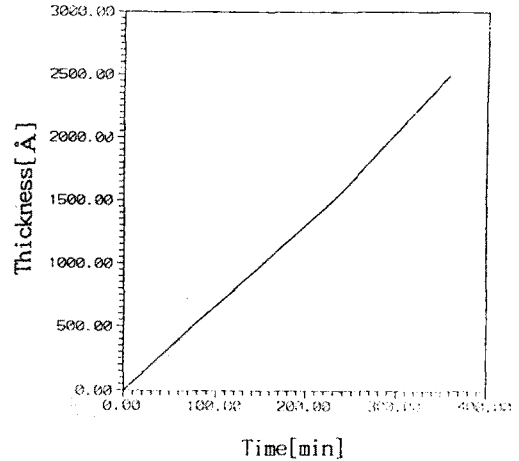


그림 3. TiO_{2-x} 박막의 두께-스퍼터링 시간 특성
Fig. 3. TiO_{2-x} thin film thickness-sputtering time characteristics.

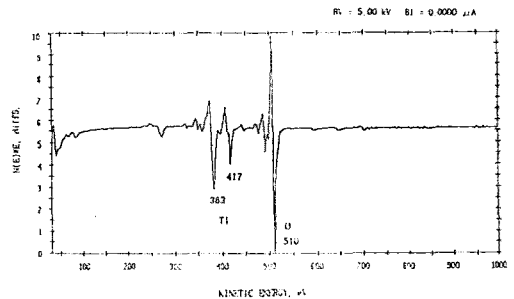


그림 4. TiO_{2-x} 박막의 Auger 스펙트럼
Fig. 4. Auger electron spectrum of TiO_{2-x} thin film.

그림 5는 표 1의 조건에서 제조한 TiO_{2-x} 박막의 습도감지 특성을 나타낸 것이다. 이때 TiO_{2-x} 박막형성시 열처리하는 600℃에서 1시간동안 했다. TiO_{2-x} 박막은 부 임피던스-습도 특성을 나타내고 있으며, 그림 5의 기울기는 다음의 식 (1) 및 (2)로부터 계산할 수 있다.

$$Z_2 - Z_1 = \alpha (RH_2 - RH_1) \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{(Z_2 - Z_1)}{RH_2 - RH_1} \tag{2}$$

여기서 RH₁과 RH₂는 상대습도이고 Z₁과 Z₂는 이때 측정된 각각의 임피던스 값이며 α는 상대습도 변화에 따른 임피던스의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 각

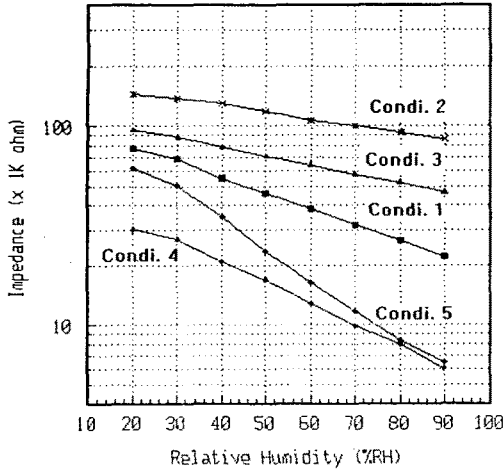


그림 5. TiO_{2-x} 박막의 제조조건에 따른 센서의 임피던스-상대습도 특성 변화

Fig. 5. Dependency of impedance-relative humidity characteristics of the sensor on the preparation conditions of the TiO_{2-x} thin film.

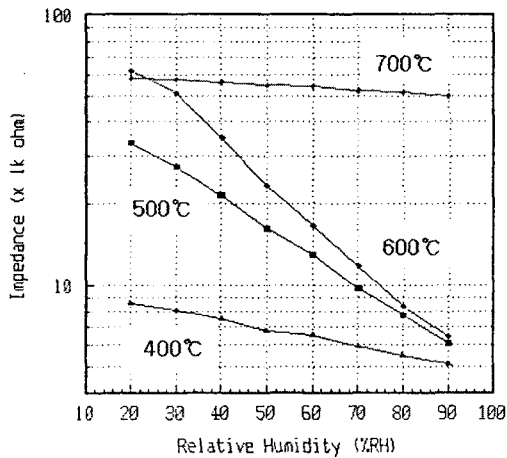


그림 6. 열처리온도에 따른 센서의 임피던스-상대습도 특성 변화

Fig. 6. Dependency of impedance-relative humidity characteristics of the sensor on heat-treatment temperatures.

막의 제조조건에 따른 상대습도 변화의 변화는 제조 조건 2 즉 rf power가 200 W, 압력은 50 mTorr 및 기판 온도는 200°C인 소자가 약 0.794 KΩ/%RH로 가장

크며, 제조조건 3 즉 rf power가 200 W, 압력은 20 mTorr 및 기판 온도는 300°C인 소자가 약 0.011 KΩ/%RH로 가장 작게 나타났다.

공기중에서 온도를 각각 400°C, 500°C, 600°C 및 700°C로 변화시키면서 1시간 동안 열처리하여 제조한 TiO_{2-x} 소자의 상대습도에 따른 임피던스 특성을 그림 6에 나타내었다. 이때의 제조조건은 표 1의 스퍼터링 조건 2였으며, 측정온도는 30°C였다. 그림 6은 전체적으로 부임피던스-습도특성을 나타내고 있으며, 600°C에서 열처리한 소자의 기울기가 가장 크고 선형성이 높은 것을 알 수 있다.

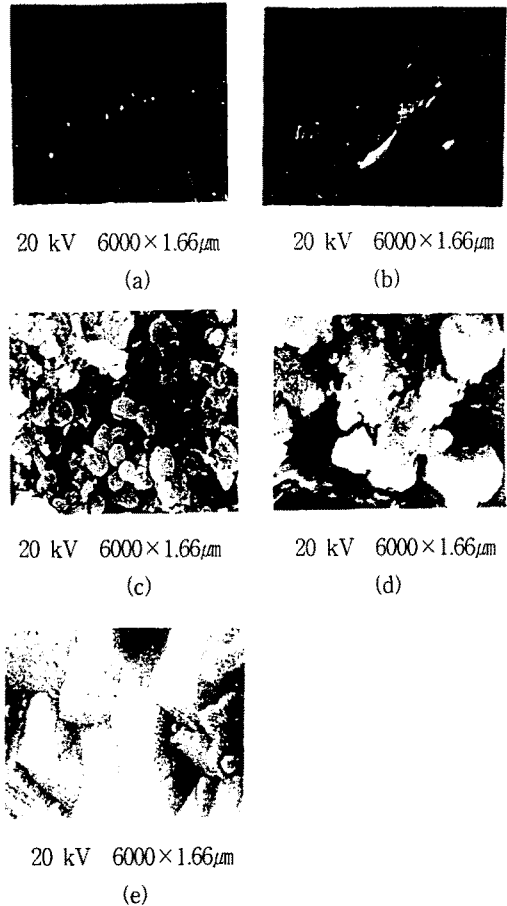


그림 7. 열처리온도에 따른 TiO_{2-x} 박막의 SEM사진 (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C 및 (e) 800°C

Fig. 7. SEM photographs of TiO_{2-x} thin films annealed at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, and (e) 800°C.

그림 7(a)에서부터 그림 7(e)까지는 공기중에 400°C, 500°C, 600°C, 700°C 및 800°C로 각각 열처리한 TiO_{2-x} 박막의 SEM 사진이다. 400°C로 열처리한 경우 기공이 거의 나타나지 않았으며, 500°C 이상의 온도에서 열처리한 박막에서는 기공이 나타남을 알 수 있다. 그러나 700°C부터 열처리한 박막에서는 입자들의 응축(aggregation)에 의해 기공의 분포도가 낮아지고 기공의 크기가 증가함을 알 수 있다. 또한 800°C에서 열처리한 박막은 결정립이 성장된 것을 발견할 수 있으며, 이때의 결정립의 크기는 약 4.6 μm 였다. 그림 7에서 600°C로 열처리한 박막은 입자의 크기가 비교적 균일하고 기공의 분포가 작은 것에서부터 큰 것까지 균일하기 때문에 그림 6의 결과에서 나타난 바와 같이 감습특성이 높은 것으로 추정할 수 있다. 그러나 700°C에서 열처리한 소자의 기울기는 습도에 대한 임피던스 변화가 거의 없었는데, 이것은 700°C 이상에서는 결정립의 크기가 증가되어 흡착 사이트(site)를 줄이기 때문인 것으로 생각된다.

그림 8은 공기중에 600°C에서 1시간 동안 열처리한 TiO_{2-x} 박막 습도센서를 상대습도 20%에서부터 90%까지와 90%부터 20%까지 변화시키면서 얻은 히스테리시스 특성이다. 이때 측정 온도는 30°C로 하였으며, 3회

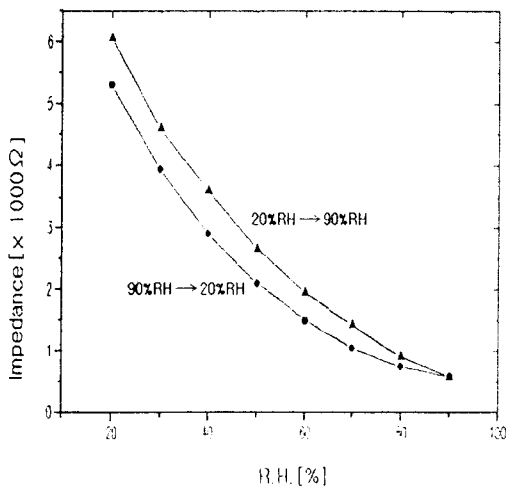


그림 8. TiO_{2-x} 박막의 흡착 및 탈착에 따른 등온 히스테리시스 특성

Fig. 8. Isothermal hysteresis characteristics caused by adsorption and desorption of TiO_{2-x} thin film.

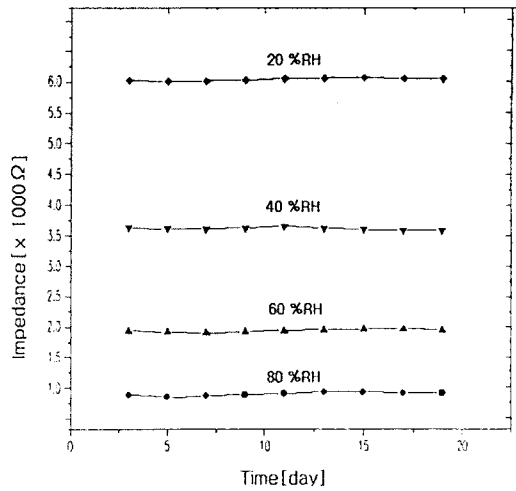


그림 9. TiO_{2-x} 박막 습도센서의 안정도
Fig. 9. Stability of TiO_{2-x} thin film humidity sensor.

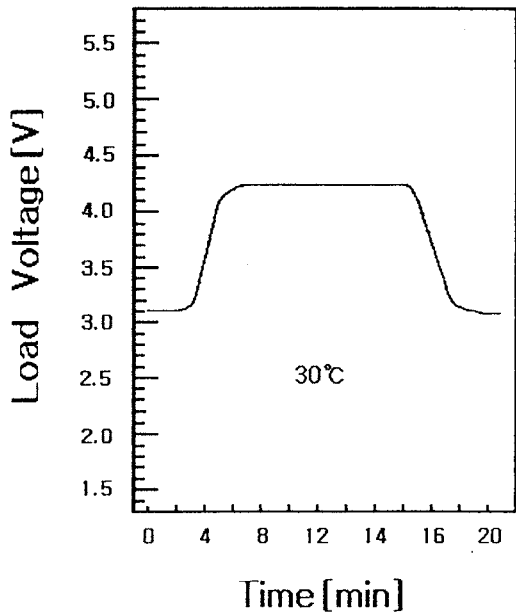


그림 10. TiO_{2-x} 박막 습도센서의 수증기 흡착 및 탈착에 대한 응답 시간

Fig. 10. Response time of TiO_{2-x} thin film humidity sensor for H_2O -adsorption and desorption

의 반복 측정결과에서 얻은 값들을 평균하여 나타내었다. 높은 습도에서 낮은 습도로 변화시킬 때, 즉 탈착 과정이 일어나는 동안에 약 5%미만의 히스테리시스가

일어나는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 기공의 모양이 안으로 갈수록 공간이 넓어지는 전형적인 잉크병(ink bottle)모양을 형성하기 때문에 이러한 히스테리시스가 나타난다고 사료된다^[12].

그림 9는 공기중에 600°C에서 1시간동안 열처리한 TiO_{2-x} 박막 습도센서의 안정도를 나타낸 것이다. 측정 온도는 30°C로 하였고 20일 동안의 변화를 관찰하였다. 낮은 습도영역에서 높은 습도영역까지 전체적인 특성이 비교적 안정하다는 것을 알 수 있다.

그림 10은 본 실험에서 제조한 TiO_{2-x} 박막 습도센서의 습도에 대한 응답특성을 나타낸 것이다. 동작온도를 30°C로 하고 상대습도를 40%에서 80%로 변화시키면서 흡착상태의 전압 변화시간을 측정하였으며, 다시 상대습도 80%에서 40%로 변화시키면서 탈착상태의 전압변화시간을 관측하였다. 습도변화 후 90%응답 때까지 전압을 측정한 결과, 흡착의 경우 약 2분 정도의 응답시간이 걸렸으며, 탈착시에는 약 3분 정도의 응답시간이 나타났다.

V. 결 론

TiO_{2-x} 박막 습도센서를 RF 스퍼터링법으로 제작하고, 스퍼터링 조건과 그리고 열처리 조건에 따른 습도감지 특성을 조사하였다. TiO_{2-x} 박막 습도센서는 부임피던스 습도특성을 보였으며, 가장 높은 감도와 선형성을 보일때의 상대습도 변화에 따른 임피던스의 변화는 rf power가 200 W, 압력은 50 mTorr 및 기판 온도는 200°C인 소자가 약 0.794 K Ω /%RH이었다. 센서의 히스테리시스 특성은 5%미만이었고, 20일 동안의 안정도는 비교적 좋게 나타났다. TiO_{2-x} 습도센서의 응답시간은 동작온도가 30°C일 때 흡착시 약 2분, 탈착시에는 약 3분이었다.

참 고 문 헌

- [1] W. Gopel, J. Hesse and J. N. Zemel, *Sensors*, vol. 3, VCH, New York, pp. 981-1012, 1992.
- [2] T. Nitta, Z. Terada and S. Hayakawa, "Humidity-sensitive electrical conductivity of $MgCr_2O_4$ - TiO_2 porous ceramics," *J. Amer. Cer. Soc.*, vol. 63, pp. 259-300, 1980.
- [3] K. Katayama and T. Akiba, "Rutile humidity sensors," *Proc. 1st. Meet. Chemical Sensors, Japan, Kodansha, Tokyo*, pp. 433-438, 1983.
- [4] Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama, "Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 7, pp. 11-22, 1985.
- [5] K. Yuki, T. Sakano and Y. Yokomizo, "Low power consumption solid state humidity sensor," *IEEE Trans. Consumer Electron.*, CE-29, pp. 305-309, 1983.
- [6] C. M. Stover, "Aluminium oxide humidity element for radiosonde weather measuring use," *Rev. Sci. Inst.*, vol. 34, pp. 632-640, 1963.
- [7] M. C. Glenn and J. A. Schuetz, "An IC compatible polymer humidity sensor," *Tech Digest. 3rd Int. Conf. Solid-state Sensors and Actuators (Transducers' 85), P.A. U.S.A.* June 10-14, pp. 217-220, 1985.
- [8] H. Grange, C. Bieth, H. Baucher and G. Delapierre, "A capacitive humidity sensors with very fast response time and very low hysteresis," *Sensors and Actuators*, vol. 12, pp. 291-296, 1987.
- [9] M. Parameswaran, H. P. Baltes, M. J. Brett, D. E. Fraser and A. M. Robinson, "A capacitive humidity sensor based on CMOS technology with adsorbing film," *Sensors and Actuators*, vol. 15, pp. 325-335, 1988.
- [10] V. Ponec, Z. Knor and S. Cerny, *Adsorption on Solid*, Butter worths, London, pp. 419-506, 1974.
- [11] J. H. Anderson and G. A. Parks, "The electrical conductivity of silica gel in the presence of adsorbed water," *J. Phys. Chem.*, vol. 72, pp. 3662-3668, 1968.
- [12] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, pp. 135-181, 1967.

著 者 紹 介

이 성 필

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-15, p. 130 참조.

현재 경남대학교 전자공학과 부교수. 주관심분야 : FFT형 습도 센서, 센서 모델링, 센서재료 개발 등임.

윤 여 경

『센서학회지 제1권 제1호』 논문92-15, p. 130 참조.

현재 경남대학교 전자공학과 박사과정, 1994년 8월~현재 마산창신전문대학 전자과 겸임교수. 주관심분야 : 신경회로망을 이용한 one-chip multi-sensor.