

폴리(페닐렌에테르설폰)을 이용한 용량형 습도센서의 제조

조재익 · 최 균[†] · 김창정 · 김병익 · 박승현* · 방기석*

요업기술원, * (주)지비엠아이앤씨

(2005년 11월 10일 접수, 2006년 5월 3일 채택)

Fabrication of Capacitive-Type Humidity Sensor with Poly(*p*-phenylene ether sulfone)

Jae-Ick Cho, Kyoan Choi[†], Chang-Jung Kim, Byung-Ik Kim, Sueng-Hyun Park*, and Gi-Suk Bang*

Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., 233-5 Gasan-dong,

Gumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

*GBM Inc., Ltd., 170-5 Guro-dong, Guro-gu, Seoul 152-050, Korea

(Received November 10, 2005; accepted May 3, 2006)

초록 : ITO 코팅 글라스를 기판으로 사용하고 폴리(페닐렌에테르설폰) (PES)을 감습막으로 하여 정전용량형 습도센서를 제작하였다. 감습막은 PES를 *m*-cresol에 용해한 후 스핀코팅으로 제조하였고, 그 상부에 다공성 Au 막을 스퍼터링으로 증착하였다. 상대습도 20~90%의 범위에서 센서의 용량은 감습막 두께에 반비례하였고 1% 미만의 비선형 특성을 나타내었다. 또한 1.4 μm 두께의 샘플에서는 20 kHz에서 1.3%의 히스테리시스와 1.14의 우수한 감도를 얻을 수 있었다.

Abstract : We fabricated a capacitive-type humidity sensor using poly(*p*-phenylene ether sulfone) (PES) as a humidity sensitive layer. The PES was dissolved in *m*-cresol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) and spin-coated on ITO-coated glass substrate. Gold was deposited by sputtering as a water-permeable upper electrode. The capacitance of the sensor was inversely proportional to sensing film thicknesses and showed an excellent linearity of less than 1% in the humidity range of 20 to 90%. The sensor having a 1.4 μm sensing layer showed a hysteresis of 1.3% and a good sensitivity of 1.14 at 20 kHz.

Keywords : humidity sensor, sulfone, capacitive-type, *p*-phenylene ether sulfone.

서 론

습도센서의 감습막에 사용되는 재료로는 크게 세라믹, 고분자 또는 그 두 가지를 혼합한 복합체로 구분되며, 출력신호 형태에 따라서 저항형과 정전용량형으로 구분된다. 정전용량형 습도센서는 저항형 습도센서에 비해, 고감도, 적은 히스테리시스, 좋은 선형성, 광역의 습도 측정범위, 빠른 반응시간을^{1,2} 가지기 때문에 현재 저가인 저항형 시장을 빠르게 대체하고 있으며 앞으로의 전망도 밝다.

정전용량형 습도센서에 사용되는 감습재료는 PMMA (poly (methyl metacrylate))와³ CAB (cellulose acetate butyrate),⁴ polyimide⁵ 등 여러 가지 유기물이 이용되는데 본 연구에서는 sulfone계⁶ 감습재 중에서 poly(*p*-phenylene ether sulfone : PES)을 용매인 *m*-cresol에 희석하여 감습막으로 사용하였고 두께에 따른 감습특성을 비교하였다.

실 험

기판으로는 상용으로 판매되고 있는 0.7 mm 두께의 무알칼리 유리 (Corning 1737, Samsung Corning Precision Glass Co., Ltd.) 위에 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 9 : 1$, 99.99%, High Purity Chemicals Co., Ltd.) 타겟과 RF 마그네트론 스퍼터링 장치 (Ultech Co., Ltd., Korea)를 이용하여 증착하였으며 면저항은 $8.5 \pm 1.5 \Omega/\text{sq.}$ 으로 측정되었다.⁷

감습재료는 고형의 PES (Acros Organics) 3~10 g을 100 mL의 *m*-cresol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, EP grade, Junsei Chemical Co., Ltd.)에 용해하여 사용하였으며, 이 용액의 점도는 2170~3500 cP이었다. 먼저 ITO 유리를 아세톤과 메탄올을 사용하여 초음파 세척한 후 Clean booth 내에서 스핀코터 (Model P-6700, Specialty Coating Systems Inc., USA)를 사용하여 2000~4000 rpm으로 코팅하였다.

100 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 5분간 건조된 시편을 Au 타겟 (99.99%, Tae-won Sci. Co., Ltd., Korea)으로 DC 스퍼터링하여 상부전극을

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: knchoi@kicet.re.kr

증착하였다. 이때 초기 진공도는 $5E-7$ Torr이었고 Ar 가스를 50 sccm 흘리면서 10 mTorr에서 400 V, 80 mA의 조건으로 5분간 presputtering한 후 3분간 증착하여 상부전극을 형성하였다. 시편과 타겟간의 거리는 80 mm이었고 메탈 마스크를 사용하여 전극의 면적을 결정하였다. 측정은 상대 습도 20~90% 사이에서 이루어졌으며, 제조된 시편은 항습기(HUMOR-20, Epluse Co., Ltd., France)와 impedance analyzer(HP 4192A)를 사용하여 평가하였고 상대습도 10%씩 변화시키면서 5분씩 유지한 후 정전용량을 측정하였다. 또한 감습막의 두께는 단차측정기(step profilometer, Surfcoorder ET-3000, Kosaka Lab., Ltd.)로 측정하였다.

결과 및 토론

두께에 따른 감습특성. 스피코터의 회전수에 따른, 정전용량의 변화를 주파수 20 kHz, 1 V의 조건에서 측정하여 Figure 1에 나타내었다. 회전수 즉, 감습막의 두께와 상관없이 정해진 습도 범위 내에서 좋은 선형성을 나타내었다. 각 시편의 감습막의 두께는 단차측정기로 평가하였는데 2000, 3000, 4000 rpm에서 각각 3, 2, 1.4 μm 로 측정되었다. 습도센서의 감도(sensitivity)는 다음과 같이 정의되어 사용되었다.

$$S = C_{90}/C_{20} \quad (1)$$

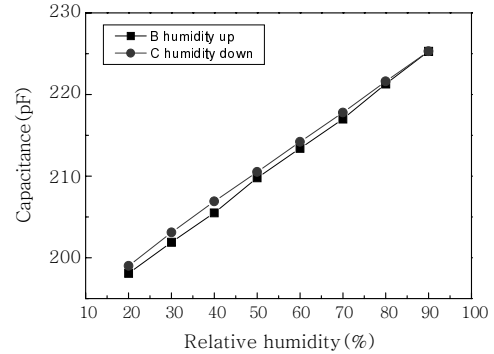
여기서 C_{90} 과 C_{20} 는 각각 습도 20% 및 90%에서의 정전 용량 값이다. 이에 따라 각 시편의 감도를 평가해 보면 각각 1.14, 1.13, 1.13으로 두께와 관계없이 거의 일정한 감도를 나타내었으며 이런 감도 값은 상업적으로 판매되고 있는 용량형 습도센서(Model HUMICAP 1638HM, Vaisala Co., Ltd., Sweden)의 1.12에 근접하는 것으로 평가된다. 물 분자의 흡탈착에 따른 히스테리시스 값은 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\text{Hys}(\%) = \frac{(C_{90} - C_{20})_{\text{up}} - (C_{90} - C_{20})_{\text{down}}}{(C_{90} - C_{20})_{\text{up}}} \times 100 \quad (2)$$

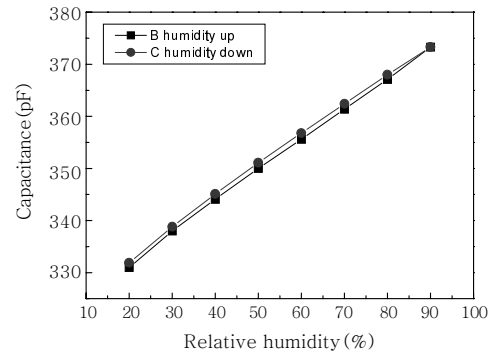
여기서 아래 첨자 up, down은 습도 상승과 하강시의 측정 값을 의미한다. 각 시편에 대하여 이 값을 평가한 결과, 두께에 따라 3.3%에서 2.2, 1.3%로 감습막의 두께가 감소할수록 히스테리시스 값은 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 히스테리시스 값은 기존 센서(Vaisala)의 0.4%에 비하면 다소 높은 값이나 아직 구조나 공정 면에서 개선의 여지가 많으므로 상업적으로 활용되 기에는 무리가 없을 것으로 판단된다.

한편, 비선형성은 일반적으로 정전용량의 시점과 종점을 이은 기준선에서 실제측정치의 벗어난 정도를 나타낸 것으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

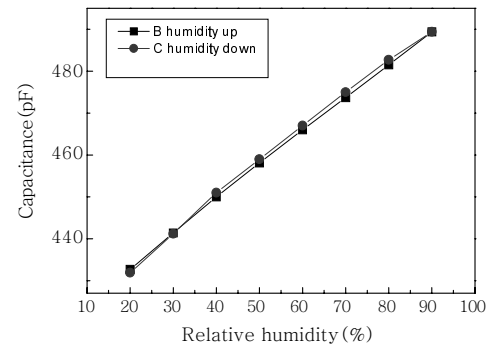
$$\text{NL}(\%) = \frac{\Delta C_{\text{max}}}{(C_{90} - C_{20})_{\text{up}}} \times 100 \quad (3)$$



(a) 2000 rpm



(b) 3000 rpm



(c) 4000 rpm

Figure 1. Humidity vs. capacitance plots of the PES sensors fabricated by spin coating of the given condition.

ΔC_{max} 는 실제 측정값과 기준선 값과의 차이 중에서 최대값을 의미하며 2000, 3000, 4000 rpm에 대하여 각각 1.2, 1.1, 0.91%의 비선형성을 나타내었다. 또한 95% 신뢰도에서의 얻어진 기울기 값에 대한 표준편차는 각각 0.86, 1.14, 0.91%로 뛰어난 핏팅 특성을 나타내었다.

주파수 특성. Figure 2는 3000 rpm으로 형성된 감습막의 주파수에 따른 정전용량의 변화를 나타낸다. 주파수가 증가함에 따라 정전용량은 상대적으로 작아짐을 알 수 있다. 특히 10 kHz 이상에서 선형성이 좋아지면서 동시에 히스테리시스가 작아지는 특성을 나타내고 있다.

가장 이상적인 캐패시터의 정전용량은 주파수에 대해 독립적이어야 하나 실제 분극은 분극유형에 따라 주파수 의존특성을 나타

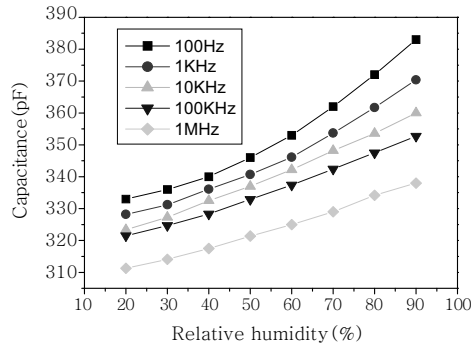


Figure 2. Humidity vs. capacitance plots of 3000 rpm specimen with varying frequency.

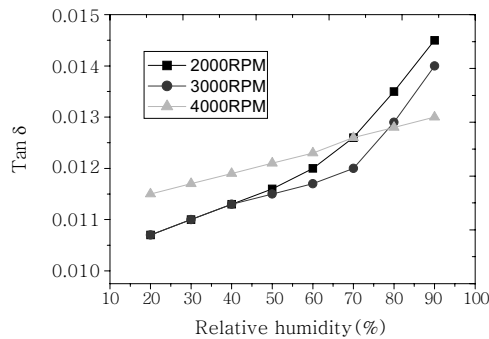


Figure 3. Humidity vs. electric loss plots with varying thin film thickness.

낸다.⁸ 특히 감습막이 수분을 흡착함에 따라 생성되는 전도에 의한 영향으로 인해 식 (3)과 같이 표현될 수 있다.⁵

$$C = \epsilon^* C_0 = \epsilon_r - i(\gamma/\omega\epsilon_0) C_0 \quad (4)$$

여기서 ϵ^* 는 복소 유전계수이며 C_0 , ϵ_r 은 각각 이상적인 정전용량과 상대 유전율이며 ϵ_0 는 진공의 permittivity, γ 는 전도도(conductivity)이다. 따라서 감습물질의 정전용량은 전도도에 비례하며 주파수에 반비례하는 형태로 나타나게 된다.⁹ 즉, 전도에 의한 정전용량의 증가로 인하여 고습으로 갈수록, 또한 측정 주파수가 낮을수록 정전용량이 커지게 된다.

유전손실. 센서에서의 유전손실은 센서의 구조나 전극형태보다는 감습물질 자체에 의해 결정된다고 보고되었다.⁴ 유전손실은 물질 고유의 전도와 같은 물리적 특성 뿐만 아니라 유전분극의 주파수 의존 특성에 기인한다.⁸ Figure 3은 20 kHz, 1 V에서 감습막

의 두께에 따른 유전손실을 습도에 대하여 도시한 것이다. 고습일수록 또한 감습막의 두께가 두꺼울수록 손실이 커지며 특히 일정한 습도 이상에서는 손실이 빠르게 증가하는 양상이 관찰되고 있다.

이와 같은 손실의 증가는 저습에서는 폴리머 혹은 계면에서의 전기적 전도가 손실의 주요 원인으로 판단되며 고습에서는 두꺼운 물 분자 층이 전기장에 의해 적절히 배향되지 못하거나 배향시 나타날 수 있는 마찰 등에 의한 열손실 등이 원인으로 추정된다. 한편, 두께가 얇은 시편에서는 이러한 변곡점이 나타나지 않은 것으로 보아 물 분자의 배열에 따른 손실은 감습막의 두께가 중요한 요소로 작용됨을 알 수 있다. 따라서 감습막의 적절한 두께는 막의 두께에 따라 증가하는 감도와 동시에 증가하는 유전손실의 적당한 타협점을 찾음으로써 가능할 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 PES를 *m*-cresol 이라는 새로운 용매를 이용하여 감습용액을 만들고, 이를 스펀코팅 법으로 ITO 유리 위에 구현함으로써 새로운 형태의 습도센서를 제작하였다. 4000 rpm에서 최적의 히스테리시스를 가진 센서를 얻을 수 있었고 비선형성과 감도는 각각 0.7%, 1.14이며 전기적 손실도 적은 우수한 특성의 센서를 제조할 수 있었다.

참고 문헌

1. P. M Harrey, B. J. Ramsey, P. S. A. Evans, and D. J. Harrison, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **87**, 226 (2002).
2. N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sens. Actuators*, **10**, 379 (1986).
3. M. Matsuguchi, M. Yoshida, T. Kuroiwa, and T. Ogura, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **101**, 97 (2004).
4. V. Ducere, A. Bernes, and C. Lacabanne, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **106**, 331 (2005).
5. M. Matsuguchi, T. Kuroiwa, T. Miyagishi, S. Suzuki, T. Ogura, and Y. Sakai, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **52**, 53 (1998).
6. T. Kuroiwa, T. Miyagishi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and Y. Sakai, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **24-25**, 692 (1995).
7. K.-Hyun Kim, K. Choi, E.-S. Choi, J.-H. Hwang, and J.-T. Hwang, *J. Ceram. Proc. Res.*, **4**, 96 (2003).
8. G. G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, Marcel Dekker, New York, 2003.
9. J. Wang, X.-H. Wang, and X.-D. Wang, *Sensors Actuat. B-Chem.*, **108**, 445 (2005).