

## 전기영동법에 의해 제작된 폴리이미드 박막의 습도 특성

조동현\*0 정병기\* 한상욱\* 김종석\*\* 박강식\*\*\* 이덕출\*\*\*\*  
\*충남대학교 \*\*대전산업대학교 \*\*\*충남전문대학 \*\*\*\*인하대학교

### Characteristics Of Polyimides Humidity Sensor Fabricated by using Electrophoretic Deposition

D. H. CHO\* B. K. JEONG\* S. O. HAN\* J. S. KIM\*\* K. S. PARK\*\*\* D. C. LEE\*\*\*\*  
\* CHUNGNAM National Univ. \*\* CHUNGNAM Junior college  
\*\*\* TAEJON National Univ. of Tech. \*\*\*\* INHA Univ.

#### ABSTRACT

On this study, we fabricated humidity sensor with polyimide thin film from the nonaqueous emulsion by the electrophoretic deposition as a function of film thickness. then evaluated performance of the sensor with increasing relative humidity in constant temperature constant humidity chamber, which is electronically controlled.

we designed upper electrode of the sensor to brush type to make moisture particles permeate into the polymer bulk. sensing properties of the sensor on % RH shows proportion on the low %RH

For the 30V-30S- 200 °C sample, percentage changing of capacitance on from 30 %RH to 90 %RH is 45.8 %, and increasing rate per 1 %RH of capacitance is 11.25 pF.

#### 1. 서 론

현재까지는 환경제어라는 개념을 온도조절 중심으로 행해져 왔지만 제지 공업이나 전자공업, 식품공업 뿐만아니라 섬유공업에서 생산관리 및 품질 향상을 위하여 습도제어의 필요성이 높아지고 있다. 또한 습도제어는 생활환경에서의 공기조절 (40~70% RH) 뿐만아니라 전자공업으로 부터 농업에 이르기 까지 모든 산업 분야에서 광범위하게 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 그리고, 대기상태 뿐만아니라 여러가지 습도 분위기에 있어서, 극저온으로부터 초고온까지의 습도를 검출할 수 있는 소자의 개발이 요망되고 있다.<sup>2)</sup>

습도센서에 요구되는 조건으로는 고감도, 속도성, 재현성, 내구성, 온도 안정성, 내오염성, 작은 히스테리시스성을 들 수 있다.

습도센서로서는 염화리튬으로 대표되는 전해질 계<sup>3)</sup>와, Se, Ge, Si 등의 금속반도체의 증착막 또는

금속산화물과 같은 세라믹계<sup>4)</sup>, 유기고분자 재료의 친수성 및 팽윤성을 이용한 유기재료계 등이 있다. 초기에는 세라믹계의 센서가 주종을 이루고 있으나, 최근에는 고분자박막을 이용한 습도센서의 연구개발에 관심이 집중되고 있다.<sup>5)</sup> 이와 같이 고분자계 센서에 관심이 집중되는 이유는 주로 저항검출형인 세라믹계열의 감습막은 리프레쉬를 위해 주기적으로 소자를 가열해야 하는 번거로움이 있다. 또한 재료자체의 성질뿐만 아니라 시편의 제작시 그 조건에 따라 기공의 분포나 기공율의 미시적인 구조변화가 감도나 응답속도와 같은 센서 특성을 좌우되므로 습도센서 소자를 제작시 재현성을 좋지 않은 것이 단점으로 지적되고 있다.<sup>6)</sup> 반면에 고분자막은 막의 제작시 습도특성에 영향을 미치는 기공분포나 기공율이 막의 제작조건에 따라 그다지 큰 영향을 받지않기 때문에 재현성을 얻기 쉬운 장점이 있다.

본연구에서는 박막의 제작이 비교적 용이하고 두께의 제어도 자유로운 전기영동법을 이용하여 비수용성 에멀전 용액으로 부터 내열성과 절연성이 우수한 폴리이미드 박막을 제작한 후 작성된 박막의 특성과 함께 습도변화에 따른 감습특성을 평가하고자 한다.

#### 2. 에멀전의 제작및 시편의 준비

##### 2-1. 에멀전의 제작

본 실험에서 이용한 폴리이미드는 듀폰사에서 생산된 RC-5057 pyro ML 에 용매인 (N-methyl pyrrolidone:NMP) 을 혼합하여 4 시간 동안 교반하였다. 또한 아민(tri-ethyle amine:TEA) 에 침전제인 acetone 을 40 °C 에서 4 시간 동안 교반한후 아민 염을 형성시키기 위하여 기능성 그룹을 함유하고 있는 폴리이미드 희박 용액에 유기 아민을 40 °C 에서 서서히 반응 시켰다. 이 반응에 의해 아민 염은 불용성 용매에 분산되어 에멀전이 제작된다. 이와 같은 과정에 의해 고분자와 용매, 침전제를 포함하는 미셀이 형성되며 미셀의 특성은 각성분의 농도에 의해 영향을 받게 된다. 분산된 이들 입

자방울은 해리등의 방법에 의해 표면전하를 갖게 된다. 이와 같은 방법에 의해 제작된 에멀전의 색깔은 유백색으로 비이커의 바닥에 소량의 침전물이 생성되었지만 에멀전의 안정성은 우수하여 밀봉상태로 실온에서 수십일간 보관하여도 이상이 없음이 관측되었다.

### 2-2. 실험 장치

전기영동에 이용한 전극시스템의 구조도를 그림 1에 나타냈다. 에멀전이 들어 있는 비이커 안에 - 전극을 설치하고 전착하고자 하는 기판전극을 +에 설치한다. 센서의 제작에 이용한 전극은 Al 기판과 glass 기판을 이용하였다. +극은 COVER GLASS 기판(22 mm × 40mm × 0.17 mm t)위에 알루미늄(하부전극)을 진공증착하여 사용하였고, -극은 동판(75mm × 50 mm)을 사용하였다. 전극간의 거리는 15 [mm]이고 에멀전에 잠긴 전극 길이는 55 [mm]이다. 따라서 에멀전에 잠긴 +극의 면적은 1925 [mm<sup>2</sup>]이다.

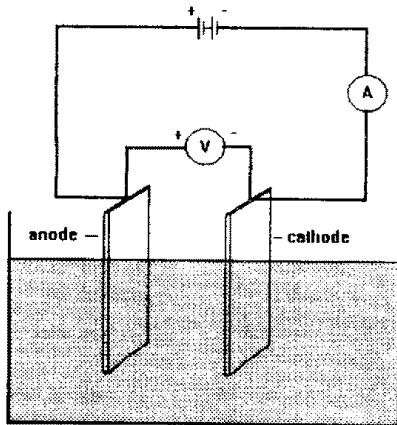


그림 1 전기영동법에 의한 전기증착 실험장치

### 2-3. 시료 제작

글라스 기판에 Al 전극을 진공증착하여 하부전극으로 하였으며 하부전극의 크기는 16 mm × 17 mm로 하였으며 하나의 글라스 기판위에 2개씩 증착하였다. 하부전극을 증착한 기판을 전기영동법을 이용하여 이미드 박막을 제작하였다. 영동전압은 DC 30 V로 하였으며 영동시간은 각각 30s, 40s, 50s, 60 s로 하였다. 영동에 의한 전착이 끝난 시편은 70 ℃로 설정된 오븐내에서 2 시간 동안 건조시켰다. 건조가 끝난 시료는 센서의 이미드화 온도의 존성을 조사하기 위하여 실험 조건에 따라 각각 200 ℃와 300℃ 에서 5 시간 동안 열처리 하였다. 열처리가 끝난후 상부전극을 증착하였다. 이때 상부전극의 구조는 수분의 침투를 쉽게 하기 위하여 가능한 얇게 하였으며 또한 수분의 침투를 용이하게 하기 위하여 빗살형의 구조로 창을 내어 수분의 침투가 쉽게 하였다. 상부전극을 증착한후 동선을 이용하여 상하부 전극에 실버페이스트를 이용

하여 리드선을 접속하였으며 증착전극과 리드선사이에 힘이 가해져 리드선의 탈리를 방지하기 위하여 에폭시 접착제로 고정시켰다. 제작된 센서의 사진을 사진 1에 도시하였다. 또한 제작된 센서의 구조를 그림 3에 나타냈다.

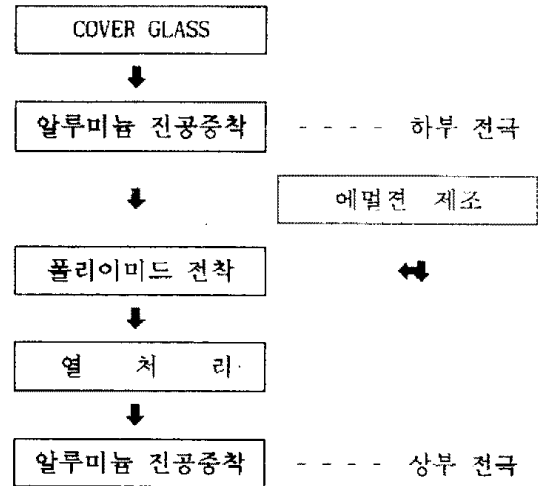


그림 2 감습막 제조공정

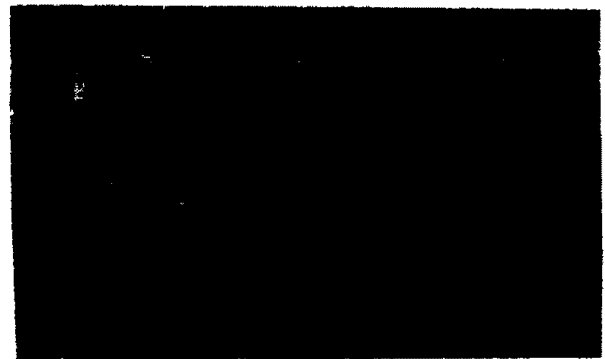


사진 1 제작된 센서의 사진

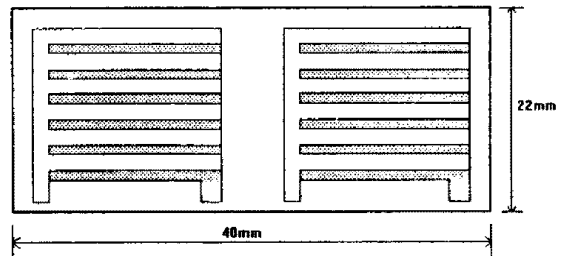


그림 3 습도센서 구조

### 2-4. 측정방법

완성된 시료의 감습특성은 항온항습조내의 상대습도를 30 ~ 90 [% RH]로 변화시켜가면서 상대습도의 증가에 따른 정전용량의 변화량을 측정하였으며 상대습도는 10[%RH] 씩 증가시켰고, 상대습도가 11[%RH]로 안정된 값을 나타낼때의 정전용량을 측

정하였다.

전착된 이미드막의 두께는 같은 조건으로 다른 기판에 이미드막을 전착시켜 이들의 캐패시턴스를 수회 측정후 최대치와 최소값을 나타내는것을 제외한 다른값들을 평균하여 얻었으며 이로 부터 두께 d를 계산에 의해 구하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 전착된 폴리이미드 박막의 전착시간 의존성

폴리이미드 전착막의 두께를 조사하기 위하여 영동시간에 따른 증착량의 크기 변화를 그림 4에 나타냈다. 영동시간이 증가될수록 증착막의 중량이 증가함을 관측할수 있었으며 또한 영동 전압의 증가에 비례하여 전착된 폴리 이미드의 두께가 증가함을 관측할수 있다. 이들의 두께를 측정하기 위하여 미리측정한 캐패시턴스를  $d = \epsilon_0 \epsilon_r S / C$  관계식에 의해 계산한 값을 플롯트 하여 그림 5에 나타냈다. 전착막의 두께는 영동시간에 거의 비례적으로 증가하였으며 영동 전압 30V에서 영동시간을 30초, 40초, 50초, 60초하였을 경우 전착막의 두께는 각각 2.13  $\mu\text{m}$ , 2.69 $\mu\text{m}$ , 3.16 $\mu\text{m}$ , 3.94 $\mu\text{m}$ 로 나타냈다.

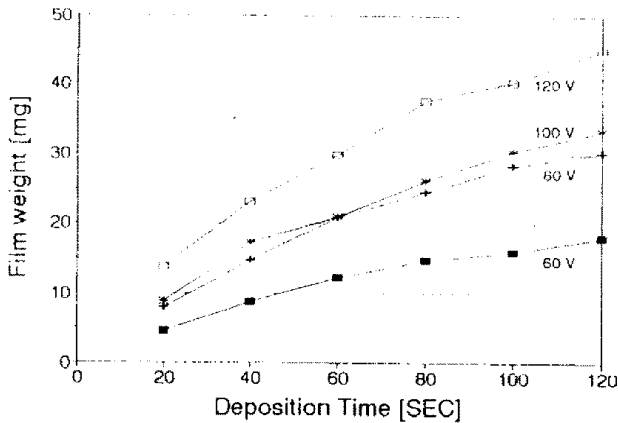


그림 4 증착시간에 따른 증착량의 변화

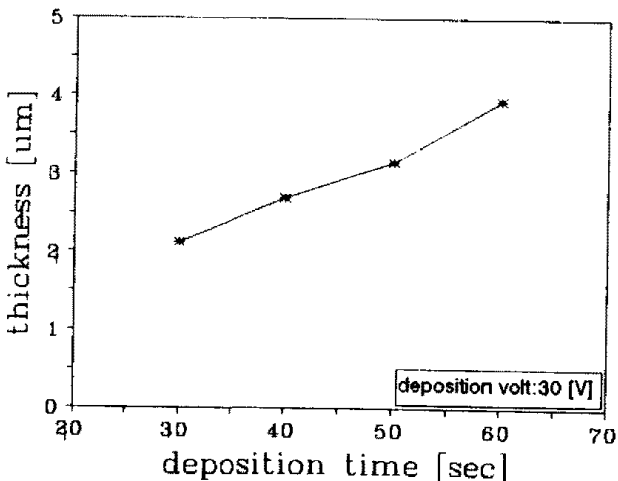


그림 5 증착시간에 따른 증착막의 두께 변화

#### 3-2. 습도특성

본 실험에서 제작된 폴리이미드 습도 센서의 특성을 조사하기 위하여 항온 항습 챔버에 설치하고 상대습도를 30%에서 90%까지 변화시키면서 이들의 정전 용량변화를 측정하였다. 영동전압 30V, 영동시간 30초로 제작하여 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 열처리시킨 시료의 습도특성을 측정하여 그림 6에 나타냈다. 30% RH에서 측정된 캐패시턴스는 491 pF이고 90% RH에서 측정된 값은 716 pF로서 전체 변화율은 45.8%를 보였으며 1%RH당 11.25 pF로 나타났다. 그러나 이와 같은 변화는 주로 80%에서 90%의 고습도하에서 나타난것으로 30%에서 80%까지의 변화량과 변화율은 각각 18.7%와 1.84 pF의 값을 나타냈다.

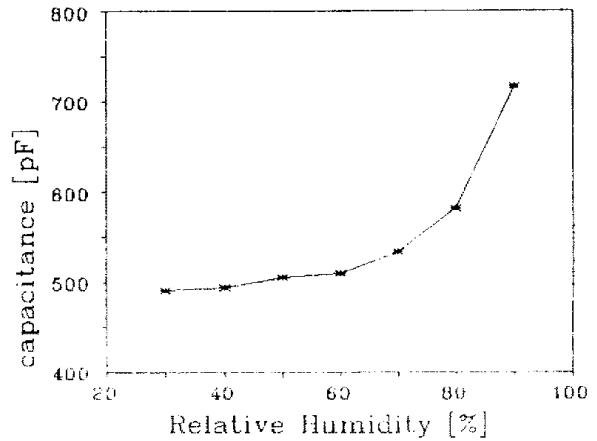


그림 6 상대습도에 따른 감습특성

### 4. 결론

폴리이미드에밀전으로 부터 전기영동법에 의해 제작한 습도센서의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전기영동법에 의해 제작된 막의 중량은 영동시간에 거의 직선적으로 비례하였다.
2. 30V의 영동전압에 대해 30초간 전착시킨 막의 두께는 2.13  $\mu\text{m}$  박막이 얻어졌다.
3. 30%에서 90%까지 습도 변화에 대해 캐패시턴스값의 변화량은 최대 45.8%의 값을 나타냈으며 1%의 상대 습도 변화에 대해 11.25 pF의 변화율을 나타냈다.

## 5. 참고문헌

- 1) 寺田二郎ほか, “濕度センザ, トランジスタ技術”  
April 274 1981
- 2) 加納亨一, “センザ技術入門, 第 9 章 濕度センザ”, 工業調査會, 131 1978
- 3) 山田義郎, “鹽化リチウム濕度センザ”, 電子技術, 21, (9), 26 1979
- 4) 山本達夫, “濕度センザ, 東北大通研シンポジウム, Solid state Chemical sensor, 稿集 I-3, 1980
- 5) 박구범 외4, “습도센서용 플라즈마 중합 유기 박막의 감습특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회 6권 4호, pp.339-346, 1993
- 6) セラミックセンザ, IVセラ出版委員會編技獻