

Iodine-doped PPA 박막의 감습특성

민남기*, 강현식**, 김태윤**, 김석기*, 홍석인*
 *고려대 교수, **고려대 대학원

Humidity Sensing Properties of Iodine-doped PPA Thin Films

Nam Ki Min, Hyun Sik Kang, Tae Yoon Kim, Suk Ki Kim, Suk In Hong
 Korea university

Abstract - A capacitive humidity sensor is used as a test device to characterize the performance of iodine doped polyphenylacetylene (PPA) thin films in relative humidity sensing application In comparison with undoped PPA thin films. the iodine doped PPA films showed higher sensitivity(0.19pF/%RH), better linearity(4.2%FS), much lower hysteresis and lower temperature coefficients(0.043~ 0.067pF /°C) over a wide range of relative humidity.

1. 서 론

Polyphenylacetylene(PPA)는 각 단량체 unit당 phenyl기를 가지고 있는 polyenic 화합물로서 공기중에서 화학적으로 매우 안정한 복합 고분자이다. 최근 PPA는 CO, CO₂, CH₄, 습도등과 같은 가스를 흡착하거나, 또는 광전도성 및 비선형 광학특성을 갖는 것으로 알려져 새로운 센서재료로 관심을 끌고 있다.[1-6]

Polyphenylacetylene는 polyenic 성질에도 불구하고, 불순물을 도우평하지 않으면 절연체이며, 이를 이용한 가스, 습도센서는 감도가 매우 낮아 비실용적이다.[1] PPA에 도우너나 역셉터를 도우평하면 전기저항이 감소한다. Furlani[2-3]등은 iodine을 도우평한 PPA가 흡습하였을 때 전기 전도도가 증가하여 감도가 크게 향상된다고 보고하였다. 그러나, 저항 검출형 습도센서의 출력 특성은 비선형으로 되고, 온도의존성이 높은 단점을 가진다.

본 논문에서는 이러한 전기저항형 습도센서의 단점을 개선하기 위해서 iodine-doped PPA 박막을 이용해 정전용량형 습도센서를 제작하고 iodine의 농도, 측정 주파수, 온도변화에 따른 감습특성의 변화를 고찰하였다.

2. PPA 합성 및 구조 분석

2.1 Polyphenylacetylene의 합성

Polyphenylacetylene의 합성은 그림 1과 같이, 단량체로 Phenylacetylene(PA)을, 개시제로서 Lewis acid 촉매인 Aluminium Chloride를, 용매로서 Carbon disulfide를 이용하여 양이온 중합방법으로 합성하였다. Carbon disulfide 100ml를 플라스크에 담고 여기에 Phenylacetylene 27ml를 첨가한 후 실온, 질소 분위기하에서 Aluminium Chloride 0.5g을 첨가하여 격렬하게 교반시키면서 중합반응을 시작하였다. 반응 시작전에는 투명한 노란색 용액에서, 반응시작 후 30분 정도가 지나면서 적갈색의 불투명한 용액으로 변화하였다. 이러한 상태에서 24시간 반응시킨 후 isobutanol을 과량 첨가하여 생성물을 침전시켰다. 이후 침전된 생성물을 여과시켜 얻어내고 다시 Carbon disulfide와

isobutanol로 수차례 세척한 후 여과시켜 진공오븐속에서 하루이상 건조하면 적갈색 분말상태의 PPA가 얻어진다.

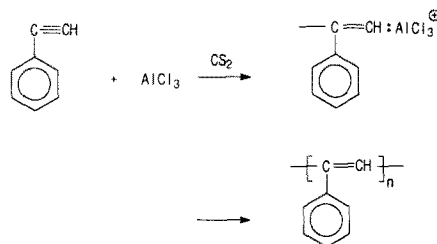


Fig.1 Synthetic scheme for the polymerization of PPA.

2.2 Polyphenylacetylene(PPA)의 특성 조사

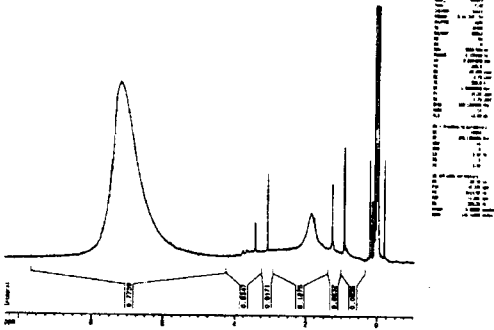
합성한 고분자의 화학적 구조를 밝히기 위해 ¹H-NMR(Bruker의 AM-300 NMR spectrometer)을 이용하여 시료를 분석하였다. 용매는 CDCl₃를 사용하였고 내부 표준물질로는 TMS(Tetramethylsilane)을 사용하였다. PPA의 유리전이온도(T_g)는 시차주사 열분석기(Differential Scanning Calorimeter, Perkin-Elmer의 DSC-7)를 이용하여 분석하였다. 유리전이온도는 열용량의 계단변화의 중간점에서 결정하는 중간점법(mid-point method)으로 측정하였다. 온도는 75~280°C 범위에서 20°C/min의 속도로 승온하였으며, 온도보정은 Indium을 사용하였다.

그림 2(a),(b)는 PPA의 ¹H-NMR 스펙트럼이다. 그림에서 예시 볼 수 있듯이 δ = 7.25ppm(2H)의 피크가 넓게 분포되어 있는 것으로 보아 PPA가 합성되었음을 알 수 있다.

그림 3은 시차 주사 열분석 결과를 나타낸 것으로, 유리전이온도(T_g)는 165°C로 측정되었다. 이러한 결과는 Cataldo 등[6]에 의해 합성된 PPA의 여러 결과들과 거의 일치하고 있다. 일정 두께의 고분자 박막의 경우 유리전이온도 이상이 되면 박막의 물리적 변형이 발생하여 두께 변화 및 박막 파열 등이 일어날 수 있다.



(a) Phenylacetylene(monomer).
Fig.2 ¹H-NMR spectrum of PPA.



(b) Polyphenylacetylene(PPA)
Fig.2 (Continued)

따라서, 센서소자 제작시, 온도가 T_g 이상인 공정이 있으면, PPA 박막의 두께 및 물리적 변화가 일어날 수 있으므로 주의해야 한다.

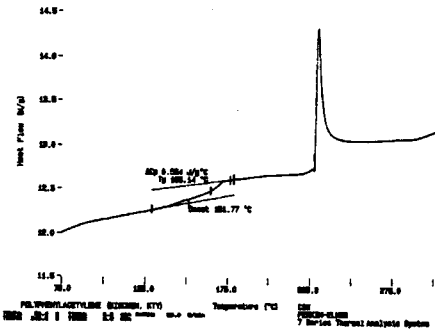
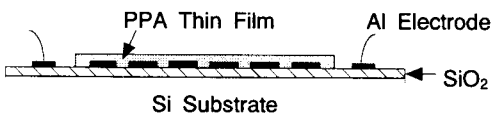


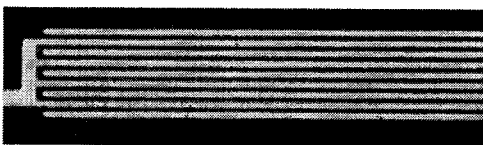
Fig.3 DSC thermogram of PPA at heating rate of 20K/min.

3. 소자 제작

그림 4는 PPA박막의 감습특성을 정전용량 변화로 측정하기 위한 소자 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 실리콘 기판의 크기는 약 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$, 전극 폭은 $10\mu\text{m}$, 길이는 $1200\mu\text{m}$, 전극사이의 간격은 $10\mu\text{m}$ 이며, 소자 제작과정을 간단히 설명하면 다음과 같다. 먼저, 실리콘 웨이퍼를 세정한 후, 1000°C 에서 340 min 동안 wet/dry oxidation cycle로 두께 $1\mu\text{m}$ 의 산화막을 성장시켰다. 다음, 알루미늄(Al)을 thermal evaporator를 사용해 진공도는 $1\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr에서 30 \AA/s 의 속도로 5000 \AA 두께의 알루미늄 막을 증착한 후, 포토 리소그래피 공정에 의해서 전극을 패터닝하였다.



(a) cross section



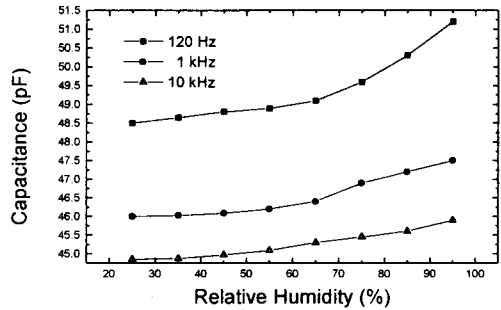
(b) top view

Fig.4 Cross section and top view of the PPA humidity sensing structure.

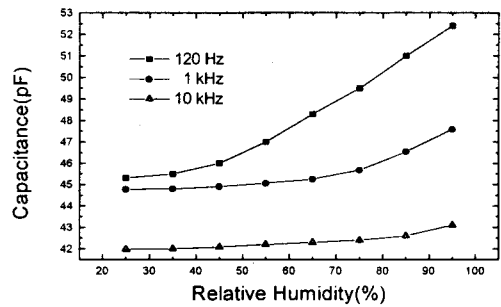
합성한 PPA를 벤젠에 녹인 용액과, iodine-doped PPA를 dichloromethane(CH_2Cl_2)에 녹인 용액을 스프인 코팅하여 PPA 박막을 만들었다. 벤젠이나 디클로메탄은 휘발성이 매우 높아서, 저속 코팅시 원형의 띠를 이루며 균일하지 못한 막이 형성된다. 실험결과 스프인 속도 $2500\sim 3500\text{rpm}$ 범위에서 가장 균일한 막이 얻어졌다. 또, PPA 용액속에 잔류하는 미세입자들도 균일한 박막을 얻는데 상당한 영향을 미치는 것이 확인되었으며, 따라서 기공 크기가 $0.45\mu\text{m}$ 인 tepleon 필터(MILIPORE사)를 사용하여 PPA 용액을 여과하였다. 그림 4(b)는 PPA을 3000rpm 의 속도에서 20초간 코팅한 감습부분을 관측한 현미경 사진이다.

4. 실험결과 및 검토

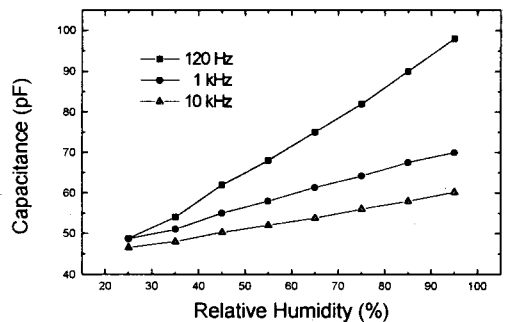
그림 5는 여러 조건에서 제작한 PPA박막의 감습특성을 나타낸 것이다. iodine을 도우핑하지 않은 PPA박막의 정전용량은 변화가 매우 작으며, 또 10 kHz 에서 측정을 제외하고는 지시가 매우 불안정하여 정확한 값을 기록하기가 곤란하였다.



(a) PPA



(b) PPA:iodine = 1:0.5 (wt.)

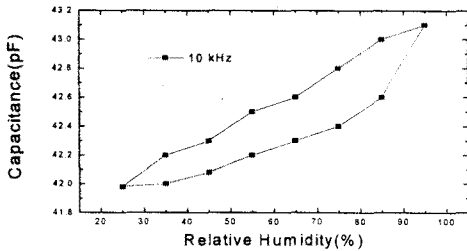


(c) PPA:iodine = 1:1 (wt.)

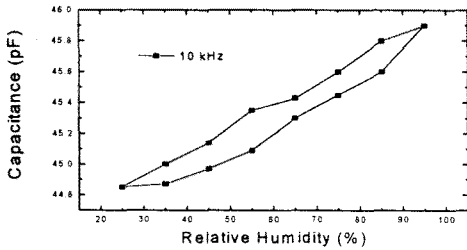
Fig.5 Capacitance vs. relative humidity
그러나, iodine의 농도가 증가하면, 측정값이 안정되고 비직선성이 개선되고, 감도도 증가하였다. 특히 PPA: iodine=1:1(wt.)인 시료의 경우, 계산된 감도는 0.19 pF/%, 직선성은 4.2%FS로 나타났다.

또, 모든 시료에서 측정 주파수가 증가하면 정전용량이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 계면분극이 제거된 것에 기인한다고 생각된다.

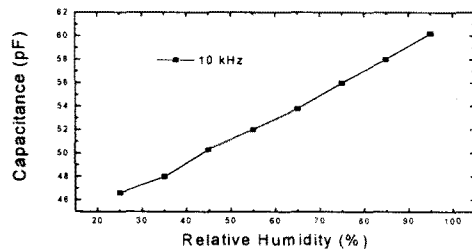
그림 6은 가습과 감습을 반복하면서 감습특성의 히스테리시스를 측정 한 결과이다. 시료(a)(b)의 경우는 모든 측정 주파수에서(120Hz, 1kHz, 10kHz) 히스테리시스가 매우 컸다. 그러나, 시료(c)의 경우는 모든 측정 주파수에서 히스테리시스가 거의 0으로 되었다. 이러한 특성은 iodine-doped PPA 박막이 습도센서 재료로 사용 가능이 매우 큼을 보여주는 것이다.



(a) PPA



(b) PPA:Iodine = 1:0.5



(c) PPA:Iodine = 1:1

Fig.6 Hysteresis

그림 7은 감습특성의 온도 의존성을 나타낸 것으로, 온도가 증가 할수록 정전용량도 일정한 간격으로 증가함을 볼 수 있으며, 그림으로부터 계산된 정전용량의 온도

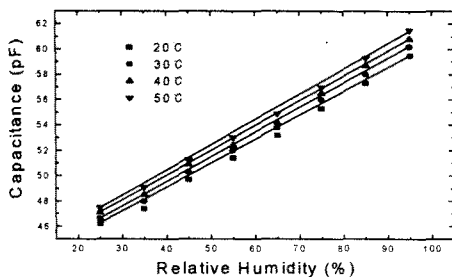


Fig.7 Capacitance vs. relative humidity for different temperatures.

계수는 약 0.043-0.067pF/°C이다.

그림 8은 PPA 박막의 흡습과 탈습에 대한 응답 특성을 나타낸 것이다. 흡습시 응답시간은 약 1.5s 이하이고, 탈습시 응답시간은 약 2s로 약간 더 길었다. 그러나 PPA의 응답시간은 다른 고분자 센서에 비해 매우 짧은 것으로 생각된다.

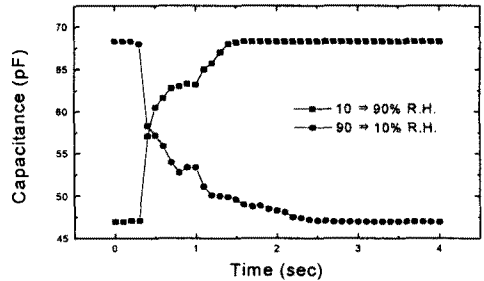


Fig.8 Time responses of the PPA thin films upon exposure to different relative humidity.

4. 결 론

Polyphenylacetylene(PPA)를 이용한 전기저항형 센서의 출력특성은 비직선성과 온도의존성이 매우 높은 단점을 가진다. 본 논문에서는 이러한 문제점을 개선하고자 정전용량형 iodine-doped PPA 박막 습도센서를 제작하여 iodine의 농도에 따른 감습특성의 변화를 고찰하였다. PPA:Iodine=1:0.5 시료의 경우, undoped PPA박막에 비해, 측정주파수가 증가할수록(120Hz→10kHz) 비직선성은 향상되었으나, 아직도 감도는 0.014pF/%RH로 매우 작고, 또 히스테리시스는 크다. 한편, PPA : Iodine=1:1 박막의 경우는, 모든 측정 주파수에서 비직선성이 크게 개선되었고, 감도가 0.19 pF/%RH로 현저히 증가하였다. 특히 히스테리시스는 모든 측정주파수에 대해 거의 0에 가까울 정도로 우수하였으며, 응답시간이 매우 짧았다. PPA박막의 이러한 특성은 직선성을 좀 더 개선하고 온도보상이 이루어진다면, 박막습도센서재료로 사용이 가능하다고 생각된다.

(참고 문헌)

- [1] E. C. M. Hermans, "CO, CO₂, CH₄ and H₂O sensing by polymer covered interdigitated electrode structures," *Sensors and Actuators*, vol.5, 181-186, 1984.
- [2] A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti and A. D'Amico, "Thin films of iodine-polyphenylacetylene as starting materials for humidity sensors," *Sensors and Actuators B*, vol.7, 447-450, 1992.
- [3] A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti and A. D'Amico, "Iodine-doped polyphenylacetylene thin film as a humidity sensor," *Sensors and Actuators B*, vol.8, 123-126, 1992.
- [4] M. Asdente, V. Ottoboni, A. Furlani and M. V. Russo, "The influence of humidity on the electrical conductivity of iodine doped polyphenylacetylene," *Chemtronics*, vol. 5, 75, 1991.
- [5] A. Furlani, M. V. Russo, A. M. Cianciusi, F. Bruno, R. Mercuri, A. Paoletti and A. D'Amico, "FeCl₃ doped polyacetylenes: humidity and temperature dependence of electrical conductivity," *Chemtronics*, vol.3, 239, 1988.
- [6] F. Cataldo, "A New Method of Synthesizing Polyphenylacetylene", *Polymer International*, vol.39, 91-99, 1996.