

## 진공증착중합법에 의해 제조된 폴리이미드 박막의

### 습도감지 특성에 관한 연구

#### A Study on the Humidity Sensing Properties of Polyimide thin films prepared by Vapor Deposition Polymerization

황 선양\* · 김 형권\* · 이 봉주\* · 박 구범\*\* · 김 영봉\*\*\* · 이 은학\*\*\*\* · 이 덕출\*  
( Sun-Yang Hwang\*, Hyeong-Gweon Kim\*, Boong-Joo Lee\*, Gu-Bum Park\*\*,  
Young-Bong Kim\*\*\*, Eun-Hak Lee\*\*\*\*, Duck-Chool Lee\*)

\*인하대학교 전기공학과 \*\*유한대학교 정보통신과 \*\*\*인하공업전문대학 전기과  
\*\*\*\*한라대학교 전기공학과

#### Abstract

The Study of this paper is to establish the optimum fabricating condition of specimens using Vapor Deposition Polymerization Method which belongs to a mode of preparation of functional organic thin films with dry process and to develop thin film type humidity sensor which has good humidity sensitive characteristics. Scanning electron microscopy, Atomic force microscopy were used to analyze the characteristics of thin film and the basic structure of the humidity sensor is a parallel capacitor which consists of three layers of Al/PI/Al. The characteristics of fabricated samples were measured under various conditions, and obtained linear characteristics in the range of 20~80%RH, independent of temperature change, and low hysteresis characteristics.

#### 1. 서론

고분자는 오랜동안 전자공업에서 절연재료로 사용되어왔다. 그러나 최근에는 모든 전자장치들이 소형, 경량, 고기능화됨에 따라 기존의 고분자보다 열적 안정성과 화학적 저항성이 우월한 새로운 고분자 물질에 대한 요구가 커졌다. 발표된 고분자중에서 폴리이미드는 높은 온도에서의 열안정성, 약 3~3.5의 낮은 유전상수, 용매와 산등에 대한 높은 저항성, 그리고 다층구조에서 작은 틈을 채우는 능력을 가지고 있기 때문에 전자공업의 재료로써 쓰여왔다. 폴리이미드는 특히 감습능력이 있으며, 흡수된 습기는 기계적, 전기적 성질에 영향을 줄뿐만 아니라 유전상수도 증가시킨다.[3][4][5][6] 그리고 이와같은 물의 흡수능력은 경화온도등 여러 가지 요인에 영향을 받는 것으로 알려졌다. 특히 경화온도가 높으면 흡수되는 물의 양이 줄어든다고 알려져 있다. 따라서 경화도에 따른 폴리이미드의 흡습과 이에 따른 성질변화등은 상당한 관심을 끌게 되었으며, 이

에 대한 활발한 연구가 이어왔다.[7][8]

본 연구에서는 흡습에 의한 폴리이미드의 유전상수 변화가 정전용량변화를 일으켜 그에 따른 상대습도를 측정하여 감습재료로서 타당성을 알아보는 것이다.

#### 2. 본론

##### 2.1 진공증착 중합법에 의한 폴리이미드 합성

건식법의 하나인 진공증착중합(Vapor Deposition Polymerization:VDP)법은 복수의 다른 두 단량체를 진공중에서 가열 증발시켜 기판 위에 입사시키면 단량체끼리의 충돌반응과 anhydride에 의한 아민의 아실화 반응이 일어나 유기분자 관능기 자신의 성질에 의해 기판상에서 폴리아믹산(Polyamic acid)박막으로 중합된다. 합성된 폴리아믹산을 열경화(thermal curing)나 탈수제(dehydrating agent)를 사용하여 고리탈수화(cyclodehydration)반응으로 폴리이미드가 제조된다.

그림1에는 6FDA와 DDE 단량체가 증발되어 기판상

에서 폴리이미드막으로 증합되고 열경화에 의해 폴리이미드로 되는 증합기구를 개략적으로 나타내었다.

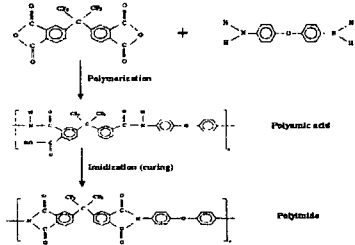


그림1 진공증착증합에 의한 폴리이미드의 합성기구  
Fig. 1 The mechanism of polyimide synthesis during VDP

## 2.2 폴리이미드 박막의 제조

진공증착증합장치는 크게 전원부, 배기 및 진공검출, 증발속도검출부로 나뉘어져 있다. 열원은 할로겐 램프의 복사열을 이용하였고, Substrate와 단량체의 증발속도 제어는 PID온도조절기(한영전자, HY-P100, DX4)를 사용하였다. 배기는 로터리 펌프와 확산펌프를 이용하여  $10^{-6}$  torr이하의 진공으로 하였으며, 진공의 검출은 Vacuum ionization gauge(Varian, Multi-Gauge:  $10^{-2} \sim 2 \times 10^{-10}$ )를 사용하여 측정하였다. 단량체의 증발속도는 수증기진동자 막두께 측정장치(Maxtex, TM-103R)를 사용하여 관찰하였다. VDP장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다.[1][2]

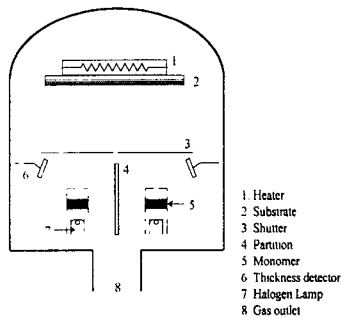


그림 2 진공증착증합장치의 개략도  
Fig. 2 Schematic diagram of VDP

박막의 제작은 자체 제작한 진공증착증합장치를 사용하여 진공조내에 6FDA와 DDE의 화학량적 불비를 이루었을 때 셔터를 열고 증합하여 PAA을 만들고, 이를 열경화에 의해 PI을 합성하였다.

표 1 진공증착증합의 실험조건

Table 1 Experimental condition of VDP

	6FDA	DDE
Monomer 의 증발온도	$214 \pm 1^\circ\text{C}$	$137 \pm 1^\circ\text{C}$
증착중 진공도	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr	
기판온도	상온	
증착율	240 ~ 350 Å/min	
증발원과 기판의 거리	300 mm	
기판	Glass, KBr, Si	

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 박막의 표면분석

주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope:SEM)을 이용하여 증착증합박막의 열경화 온도에 따른 폴리이미드 박막의 단면을 그림 3에 나타내었다.

그림에서 보던 열경화 온도가 증가함에 따라 박막의 두께가 감소됨을 알 수 있다. 또한, 박막의 표면은 열경화 온도가 증가에 따라 균일해 짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 증착증합한 시료는 열경화 온도가 증가함에 따라 박막의 부피가 줄어들어 두께가 감소되고 표면의 상태가 균일하게 됨을 알 수 있다.

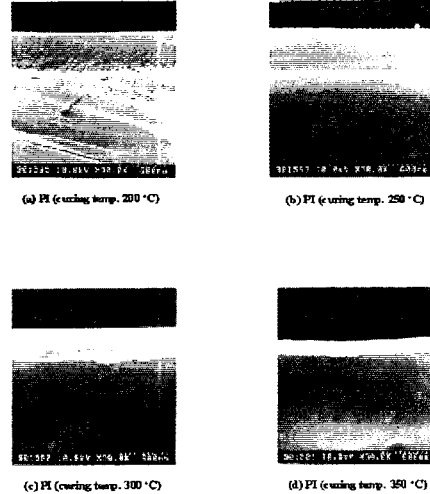


그림 3 열경화된 폴리이미드 박막의 SEM 단면  
Fig. 3 SEM cross section of polyimide thin film  
(a) 200°C (b) 250°C (c) 300°C (d) 350°C

### 3.2 박막의 표면 분석

$0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$  크기의 폴리이미드 박막의 열경화 온도에 따른 표면의 거칠기(roughness)와 표면의 미세구조(surface morphology) 형상은 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보던 열경화

온도가 증가함에 따라 표면의 거칠기 값은 감소됨을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 열경화가 증가함에 따라 박막이 수축됨에 의해 내부의 기공구조가 감소되고 박막의 표면상태가 균일해짐으로써 보다 양호한 폴리이미드 박막을 형성할 수 있다고 생각되어 진다.

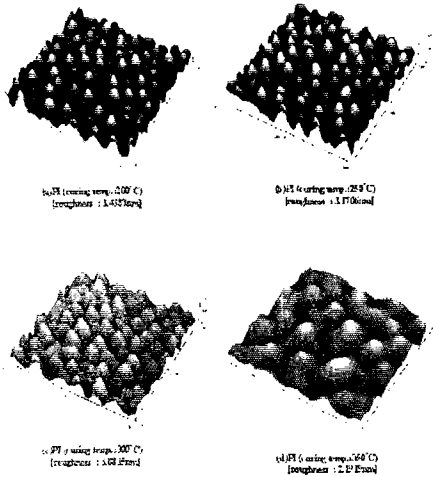


그림 4 열경화 온도에 따른 폴리이미드의 AFM형상  
Fig. 4 AFM image of Polyimide as a function of curing temp.  
(a)PI (curing temp. : 200°C) (b) PI (curing temp. : 250°C)  
(c) PI (curing temp. : 300°C) (d) PI (curing temp. : 350°C)

### 3.3 감습 특성

본 연구에서는 폴리이미드 감습막을 사이에 두고 감습막의 상하부에 금속전극을 형성한 평행판 커패시터 구조의 소자를 설계하였다. 상대습도와 온도의 조절을 위하여 광명과학사(Kwang Myung Scientific Co., LTD)에서 제작된 KMB-1 항온항습조(Constant Temperature & Humidity Chamber)를 사용하였다. 사용된 항습조는 온도범위 -40°C~100°C까지 상대습도를 조절할 수 있도록 되어 있으며, ±3% 상대습도의 정확도를 갖는다. 제작된 습도센서소자의 정전용량 값은 임피던스 분석기(Impedance analyzer, Hewlett Packard, LF 4192A)를 사용하여 측정하였다. 그림 5는 측정주파수에 따른 출력특성으로서 이 때 사용된 주파수는 120Hz, 1KHz, 10KHz이며 폴리이미드 박막의 두께는 0.37 $\mu$ m이다. 그림에서와 같이 1KHz이상의 측정주파수에서 출력값은 상대습도 20~80% 사이의 범위에서 선형적인 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

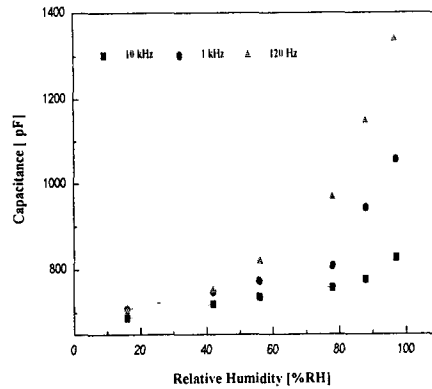


그림 5 폴리이미드 박막의 습도감지 특성 (T=20°C)  
Fig. 5 Humidity sensing characteristics of polyimide thin film at 20°C

그림 6은 폴리이미드 박막의 두께를 0.37 $\mu$ m로 한 경우와 0.63 $\mu$ m, 0.88 $\mu$ m로 형성한 경우에 두께의 변화에 따른 습도센서의 출력특성을 보여주고 있다.

이 때 측정주파수는 1KHz이다. 평행판 커패시터의 일반적인 성질과 마찬가지로, 폴리이미드 박막의 두께가 얇을수록 정전용량의 값이 커짐을 알 수 있다.

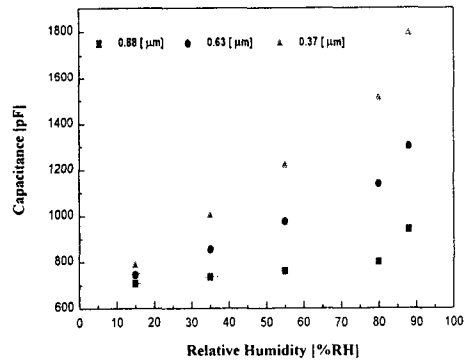


그림 6 폴리이미드 박막 두께에 따른 상대습도 대 정전용량 특성  
Fig.6 Capacitance vs. relative humidity as a polyimide thin film thickness

그림 7은 1KHz의 주파수에서 측정한 습도센서의 히스테리시스(hysterwsis) 특성을 보여주고 있다. 일반적으로 사용되고있는 상용습도센서의 허용 오차범위는 ±2.5%RH이다. 본 실험에서 제작된 습도센서의 히스테리시스의 특성은 ±2%RH의 범위에

서 관찰되었다.

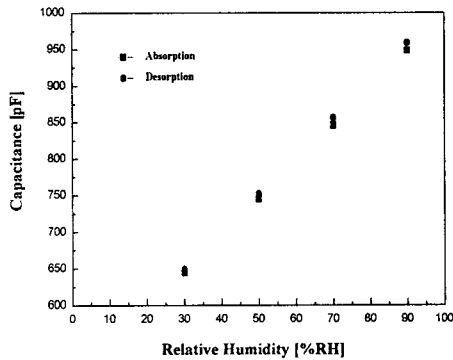


그림 7 습도센서의 히스테리시스 특성  
Fig. 7. Hysteresis characteristic of humidity sensor

#### 4. 결론

본 연구는 자체 제작된 진공증착중합장치에서 단량체 6FDA와 DDE를 사용하여 중합박막(PAA)을 만들고, 열경화에 의해 폴리이미드(PI)박막을 제조한 다음 흡습에 의한 폴리이미드의 유전상수 변화가 정전용량변화를 일으켜 그에 따른 상대습도를 측정하여 감습재료로서 타당성을 알아보았다.

- (1) 열경화에 의해 폴리아믹산박막은 폴리이미드박막으로 변화된다.
- (2) 열경화 온도가 증가함에 따라 박막의 내부기둥구조의 감소로 인한 조밀도가 증가하여 박막의 표면은 열경화 온도가 증가함에 따라 균일해 짐을 알 수 있었다.
- (3) 제작된 폴리이미드 습도센서는 상대습도 20%~80%의 범위에서 선형적인 출력특성을 나타내었으며, 폴리이미드 박막의 두께가 얇을수록 감습특성이 우수했으며, 무시할만한 히스테리시스 특성을 보이고 있음을 알 수 있었다.

#### 5. 참고 문헌

1. A. M. Wilson, "Polyimides: Synthesis Characterization and Applications", ed by K. L. Mittal, vol. II. p715 Plenum, New York and London, 1980
2. J. R. Salem, F. O. Segueda, J. Duran, W. T. Lee, R. M. Yang, J. Voc. Sci. Technol., A4(3), pp. 369~374(1986)
3. E. Sacher, J. R. Susko : J of Applied Polymer Science,

- 23 2335(1979)
4. E. Sacher, J. R. Susko : J of Applied Polymer Science, 23 2335(1981)
5. E. Sacher : IEEE Trans. Electr. Insul., 14 85 (1979)
6. R. Deiasi, J. Russel : J. of Appl. Polym. Sci., 15 2965 (1971)
7. Peter J. Schubert, Joseph H. Nevin : IEEE Trans. on Electr. Devices, 32 1220 (1985)