

정전용량형 고분자 습도센서

임창섭*, 광광중*, 강문식**, 민남기**
 *대양전기공업(주), **고려대학교

Capacitive Polymer Humidity Sensor

Chang Seob Lim*, Kwang Jong Kwak*, Moon Sik Kang**, Nam Ki Min**
 *DAEYANG ELECTRIC CO., LTD, ** Korea University

Abstract - 본 논문에서는 polyimide를 감습물질로 한 정전용량형 정밀습도센서를 개발하여 실용화한 결과를 보고한다. 유리기판에 제작된 습도센서는 상대습도 11%RH~96%RH 범위에서 다음과 같은 특성을 나타내었다. 감도; 0.5689 pF/%RH, 비선형성; 1.5%RH 미만, 히스테리시스; 약 1.5%RH, 감도특성의 온도 의존성; 0.08pF/°C, 주파수 특성; 10, 100kHz에서 직선적.

1. 서 론

정전용량형 습도센서는 저항형 습도센서에 비하여 감도가 높고, 신뢰성이 우수하고, 히스테리시스가 적은 특성을 가진다. 선진국에서는 오래 전에 정전용량형 고분자 정밀습도센서를 실용화했으나, 국내의 경우는 범용 저항형 고분자 습도센서만을 생산하고 있다.

정전용량형 습도센서의 기본 원리는 이미 잘 알려져 있다.[1] 감습 물질이 가져야할 적합한 조건은 상대습도 변화에 따른 정전용량의 큰 변화(감도), 낮은 히스테리시스, 선택적 응답성 등이다. 현재 상용화된 정전용량형 고분자 습도센서의 감습 물질로는 상대습도의 변화에 대해 적절한 정전용량의 변화를 보이는 polyimide, PMMA, cellulose acetate 등이 사용되고 있다. 이러한 고분자 물질 들은 비교적 약친수성이고 히스테리시스가 낮을 것으로 기대되는 카르보닐기를 분자구조 내에 가지고 있으며 전체적으로 친수기와 소수기가 균형을 이루고 있다.

본 논문에서는 물리적 및 화학적 특성이 우수한 polyimide를 감습재료로 사용한 정전용량형 습도센서의 개발결과를 보고한다. polyimide는 비유전율은 약 3인 반면 순수한 물의 비유전율은 25°C에서 78.54로 매우 큰 값을 갖는다. 따라서 고분자 재료에 물이 흡수되면 흡습량에 비례해서 비유전율의 값이 증가하므로 정전용량 값도 민감하게 변화한다.

2. 습도센서 소자의 설계 및 제작

그림 1은 제작된 정전용량형 고분자 습도센서의 기본 구조와 외관을 나타낸 것으로, 감습 고분자는 두 전극사이에 샌드위치 되어있다. 기판으로는 8~10 Ωcm인 유리를, 하부 및 상부 전극으로는 습기에 강한 순도 99.99%의 금을 사용하였다.

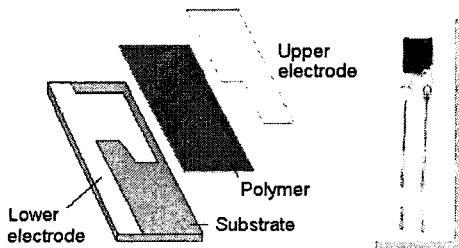


그림 1 정전용량형 습도센서의 구조와 외관

습도센서 제작공정을 간단히 설명하면 다음과 같다. 먼저 유리기판을 TCE, 아세톤, 메탄올 순서로 초음파 세척한 다음, 기판의 기공에 잔류하고 있는 각종 가스 및 물분자를 제거하기 위해서 80°C의 항온조에서 30분간 건조시켰다. 하부전극은 스퍼터링에 의해서 증착하였다. 기판과 타겟 사이의 거리를 5cm로 고정하였고, 챔버 압력은 10⁻⁶ Torr이하로 유지하였다. outgassing하는 동안 기판은 400°C로 가열되어 1시간 유지되었고, 타겟 표면의 산화피막 및 오염물질을 제거하고 증착되는 박막의 조성을 균일하게 하기 위하여 증착 전에 기판과 타겟의 셔터를 닫고 2 mtorr의 Ar분위기에서 15분 동안 Presputtering을 행하였다. Ar가스는 MFC를 통하여 10 sccm의 유속으로 챔버 내로 주입되었다. 챔버 내의 반응압력은 throttle valve를 사용하여 7~8 mtorr로 일정하게 유지하였다. 막의 두께는 SEM(JEOL, JSM820) 및 α-STEP (VEECO instrument, Dectak)으로 측정하였다. 증착된 전극은 접착력 및 막 특성 개선을 위하여 450°C 질소 분위기에서 어닐링을 수행하였고, 이 과정에서 분자들은 유리기판의 기공 속으로 조밀하게 침투함으로써 기판과 전극 간에 접착력이 향상된다. polyimide 고분자를 spin coating한 다음 오븐에서(140°C, 질소 분위기) 약 1분간 소프트 베이킹을 하였다. PR을 약 3μm 두께로 스퍼코팅 한 뒤 포토 리소그래피 공정에 의해서 원하는 패턴을 형성하였으며, 최종 경화과정을 통하여 이상적인 두께의 고분자 막을 얻었다. 제작된 센서에 리드프레임을 부착하고 전도성 에폭시로 고정하여 센서 소자를 완성하였다.

감지막의 습도에 대한 응답상태에 따라 습도센서의 감습특성이 결정되므로, 습도센서 제작에 있어서 감지막의 형성은 가장 중요한 부분이다. 그림 2는 코팅 속도에 따른 감지막의 두께변화를 나타낸 것이며, 감지막으로서의 폴리머 열처리를 행하면 약 67%로 줄어드는데, 이때의 폴리머 상태가 다공성 물질로서 부피변화가 제일 큰 상태가 된다. 열처리는 먼저 150°C, 공기 분위기에서 4°C/min의 속도로 상승시켜 30분간 전처리를 한 다음, 질소 분위기에서 250°C까지 2.5°C/min로 상승시켜 30분간 열처리를 수행한다. 이후는 질소 분위기에서 상온까지 자연 냉각을 시켰다.

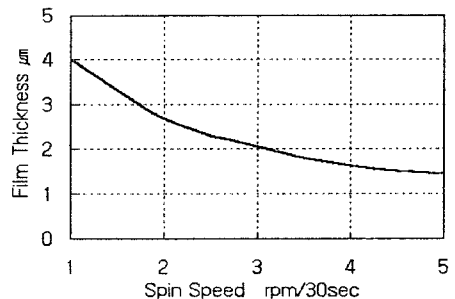


그림 2 코팅속도에 따른 폴리머의 두께 변화

평행평판구조의 정전용량형 습도센서에서는 각 층간의 계면 균일성이 바로 우수한 센서특성에 영향을 주므로, 계면특성 개선이 바로 우수한 센서특성으로 이어진다. 그림 3은 완성된 소자의 단면을 나타내는 SEM사진이며, 하부전극과 고분자 사이에 위치한 SiO₂ 층의 계면특성이 고분자의 접착력 및 기생용량을 최소화 할 수 있는 부분이 된다. 이 부분의 표면특성을 개선하기 위해 증착 시 압력 변화 및 어닐링을 실시하여 개선된 특성을 얻을 수 있었다.

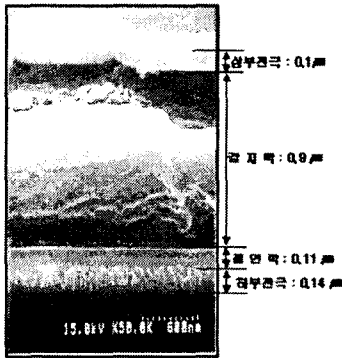


그림 3 소자 단면을 보여주는 SEM 사진

그림 4는 증착 시, 압력의 변화에 대한 AFM 이미지를 비교해서 나타낸 것으로, 압력이 4mT로 낮은 상태에서 증착 한 표면 상태가 40mT에서 증착한 표면보다 향상됨을 알 수 있다. 이것은 증착 압력이 고진공으로 갈수록 타겟에서 떨어져 나온 SiO₂ 들이 낮은 바이어스 상태에서 낮은 운동 에너지를 가지고 기판에 흡착되므로 표면 손상이 감소되는 것으로 생각된다.

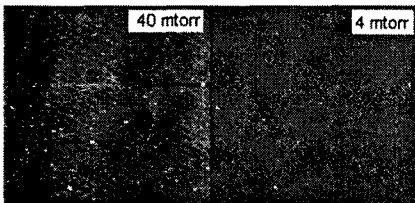
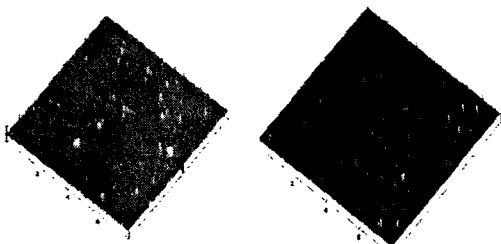


그림 4 SiO₂의 AFM 이미지

그림 5는 표면 어닐링을 한 경우이며, 표면에 존재하는 droplet들 또한 상당히 감소하여 표면상태가 크게 향상됨을 볼 수 있는데, 이것은 어닐링을 400°C에서 실시하므로 에너지를 가진 입자들이 migration에 의해 표면상태가 향상되는 것으로 생각된다.



(a) 어닐링 전 (b) 어닐링 후

그림 5 어닐링 전후에 대한 SiO₂의 AFM 이미지

3. 소자 특성 및 검토

3.1 감습특성

상대습도에 따른 측정된 정전용량의 변화는 그림 6과 같다. 상대습도가 0%RH일 때의 정전용량을 오프셋이라 하고, 전체 출력 값에서 오프셋을 제외한 값이 스펠이 된다. 습도센서의 감도는 상대습도가 0~100%RH로 변할 때 정전용량 값의 변화로 나타나며, 그림으로부터 계산된 감도는 전 범위에 대해 0.5689pF/%RH이다.

또한 그림 6을 이용하여 비직선성 및 히스테리시스를 과 종점을 이은 직선에서 실제 출력의 벗어난 정도를 말하며, %FS 나타낸다. 비직선성은 센서의 기하학적 설계와 공정오차에 의해 발생되는 값이다. 그림으로부터 계산된 비직선성은 1.5%RH 미만으로 나타났다. 히스테리시스는 상대습도의 증가, 감소의 1사이클에 대한 최대 편차를 말하며, 그림으로부터 측정된 값은 약 1.5%RH 미만 이었다.

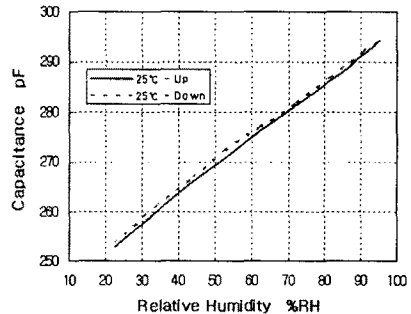


그림 6 습도센서의 감도특성

응답특성은 상대습도의 증가에 대해 센서가 응답하는 시간으로서, 초기 상대습도에서 포화 상대습도(100%)로, 또는 역으로 포화상태에서 초기 상대습도로 환경을 변화시켰을 때, 센서 응답이 10%일 때의 시간(t₁₀)과 응답이 90%일 때의 시간(t₉₀)의 차 (t₁₀-t₉₀)로 정의된다. 그림 7은 상승응답시간(흡습과정)과 하강응답시간(탈습과정) 특성을 나타낸 것이다. 계산된 응답시간은 30초 이내로 우수하였다.

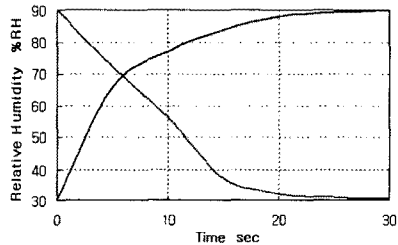


그림 7 습도센서의 응답 특성

3.2 온도 및 주파수 의존성

습도센서는 대부분 일반 공기 중의 상대습도를 측정하게 되며, 습도는 공기의 온도에 따라 많은 변화를 일으키게 된다. 따라서 정밀하고 신뢰성 있는 습도센서는 온도 의존성이 작고 온도에 따른 장기 안정성이 좋아야 한다. 온도 의존성을 측정하기 위하여 센서를 항온항습기에 넣어서 상대습도를 50%RH로 조절하고 상온(25°C)부터 80°C까지 분위기 온도를 10°C씩 증가시키면서 센서의 용량변화를 측정하였다. 센서 자체의 온도 의존성 시험 결과는 0.08pF/°C로 나타났다. 이는 폴리머 감지막의 온도특성과 유리기판의 온도특성이 복합적으로 작용한 것으로, 폴리머 감지막이 온도에 따라 기공의 축소 변화

를 일으킴을 알 수 있다.

또한 주파수 의존성을 확인하기 위하여 일정온도(25°C)에서 120Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz의 주파수에서 습도를 변화시키면서 센서의 감도를 측정하여 그림 8과 같은 결과를 얻었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 정전용량은 10kHz, 100kHz의 주파수에서 선형적인 특성을 나타내었다.

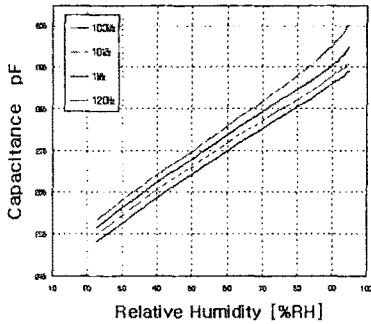


그림 8 감습특성의 주파수 의존성(25°C)

3.3 신뢰성 평가

습도센서는 사용 환경에 의하여 각종 오염원 및 환경에 영향을 받아 특성변화가 일어나게 된다. 먼저 고온 방치 실험을 하기 위해 항온항습기에 20개의 시료를 넣고 10°C에서 500시간동안 방치하였으며, 저온 방치를 위해 -50°C에서 500시간 동안, 온도 변화시험을 위해 -30°C에서 30분간 방치 후 85°C로 상승하여 30분 방치하는 사이클 실험을 1000회 반복하였다. 또한 저습 조건에서 특성 변화물 일으키는지를 확인하기 위해 10°C, 20%RH 조건에서 500시간 동안 방치하였다. 그림 9-12는 신뢰성 시험 결과를 나타낸 그래프이다. 4가지 조건에서 모두 2%RH 미만의 특성 변화를 보여 우수한 습도센서임을 확인 할 수 있었다.

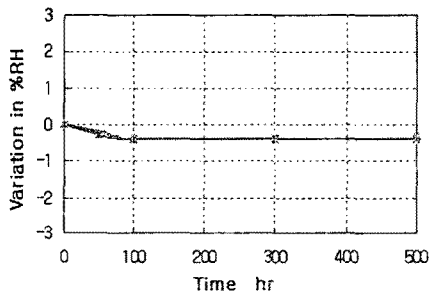


그림 9 고온 방치시험 : 100°C에서 500시간

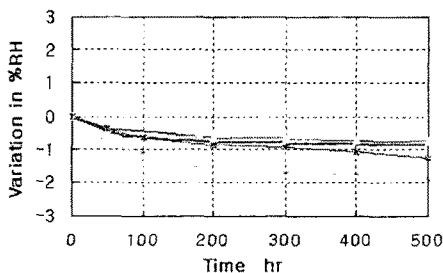


그림 10 저온 방치시험 : -50°C에서 500시간

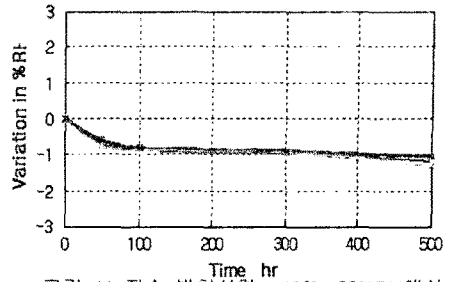


그림 11 저습 방치시험 : 10°C, 20%RH에서 500시간 방치

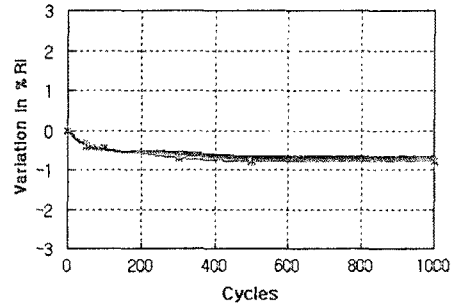


그림 12 온도변화시험 : -30°C→85°C, 1000사이클

4. 결 론

본 연구는 정전용량형 고분자 습도센서의 독자적인 기술력과 생산기반을 구축하여 국내 습도센서 시장의 기술적 취약성을 극복하고 국산화를 이룸으로서 국내 센서산업의 국제 경쟁력 토대를 마련하고자 수행하였다. 제작된 습도센서는 11%RH - 96%RH의 습도범위에서 감도특성을 평가하였으며, 상대습도 전 범위에 대하여 감도는 0.5689pF/%RH, 비선형성은 1.5%RH 미만, 히스테리시스 특성은 약 1.5%RH로 나타났다. 또한 온도 및 주파수 의존성을 실험한 결과 온도의존성은 0.08pF/°C, 주파수 특성은 10, 100kHz에서 출력특성이 직선적으로 됨을 알 수 있었다. 습도센서는 여러 환경에서 사용되기 때문에 신뢰성을 확인하기 위하여 고온 및 저온 방치, 온도 변환, 저습 방치 등의 신뢰성 시험을 행한 결과 모든 조건에서 2%RH 미만의 우수한 특성을 확인하였다.

개발된 습도센서는 국내에서 처음으로 양산화 된 정전용량형 센서로써, 습도 전역의 검출이 가능하고, 공정이 쉽고 재현성이 우수하며, 반도체 센서의 장점인 대량생산을 통하여 고정밀도의 센서를 저가에 공급할 수 있게 되어 외산이 전부였던 국내시장에서 경쟁력 있는 제품을 개발함으로써 큰 수입대체 효과를 얻게 되었다. 향후, 기존의 저항형 습도센서로는 응용이 힘들었던 초정밀 계측기나 반도체 제조용 공기 청정기, 의료기기 등에 응용이 기대된다.

본 논문은 산업자원부에서 시행한 산업기반기술개발사업(공장 자동화 센서개발)의 기술개발결과입니다.

[참 고 문 헌]

[1] 閔南基, 金壽遠, 洪錫仁, "폴리이미드 박막을 이용한 투 칩 집적화 습도 센서" 대한전자공학회지, 第 35卷 D編, 第 9號, 77, 1998.