

PMMA를 이용한 저항형 습도감지소자*

이성필*, 임재영**, 윤여경**

A Resistive-Type Humidity Sensor Using PMMA Thin Film

Sung Pil Lee, Jae Young Rim, and Yeo Kyoung Yoon

요 약

습도감지물질로서 PMMA박막을 사용하여 저항형 습도감지소자를 제조하고 그 특성을 조사하였다. PMMA에 DVB를 첨가하여 가교결합을 일으키고 여기에 PVA를 섞어 제조된 습도센서는 상대습도의 증가에 따라 저항의 변화를 나타내었으며, 흡착에 비해 탈착 시 약 3% 미만의 히스테리시스 특성을 나타내었다. 또한 제조된 소자는 좋은 장기안정도를 보였으며, 응답시간은 흡착시에는 약 7분, 탈착시에는 약 5분이었다.

Abstract

A resistive-type humidity sensors have been fabricated using cross-linked PMMA thin film as sensing material and their humidity characteristics have been investigated. The sensor coated of the cross-linked PMMA with PVA exhibited largely variation of resistance by increase of relative humidity and less than 3% of hysteresis. Furthermore, the fabricated sensor exhibited superior long-term stability. The response time of the PMMA humidity sensor was about 7 min. for adsorption and about 5 min. for desorption respectively.

I. 서 론

최근 습도 조절의 중요성은 많은 영역에서 인식되고 있으며, 안정된 습도센서 개발의 필요성이 강조되고 있다. 습도센서는 섬유, 전자재료, 정밀계측기 및 식료품 등의 산업체 뿐만 아니라 공기조절기나 감전 사고 예방 등 일반가정이나 병원에서도 많이 사용되고 있다.

따라서 습도 조절 장치의 핵심인 습도감지물질에 관한 연구가 정력적으로 행해지고 있고 그 구조나 전극에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다.

비교적 안정된 습도센서는 1978년 스피넬고용체

의 웨이퍼를 이용한 것이었으며 이어 $TiO_2-Nb_2O_5$, $MgFe_2O_4$, $ZnCr_2O_4-LiZnVO_4$ 및 Al_2O_3 등을 이용한 습도센서가 개발되었다.^[1~4] 지금까지의 습도센서의 형태는 세라믹형,^[1] 후막형,^[5] 박막형^[6] 및 MOS 공정을 사용한 캐패시터형^[7] 등이 있다. 이중 세라믹형이나 후막형은 제조공정이 비교적 간단하나 재생산성이나 오염에 대한 저항성 등이 문제가 되고 있으며, 박막형이나 MOS 캐패시터형은 공정상의 복잡성이 나타나고 있다. 한편 폴리머 재료를 이용한 센서기술도 최근에는 습도센서의 중요한 역할을 차지하게 되었다.^[6~8] 폴리머형 습도센서에서는 습도를 결정하기 위해 주로 센서의 저항이나 캐패시턴스 변화를 측정한다. 습도센서에 이용된 유기 폴리머는 Polyphenyl-acetylene, Cellulose acetate, Cellulose acetate butyrate, Poly-4-vinylpyridine 및 각종 Copolymer가 있다.^[9] 폴리머는 이렇게 습도센서에 널리 사용되고 있지만 히스테리시스, 비선형성, 낮은 안정도 및 짧은 수명 등 아직까지 여러가지 해결해야 할 많은 단점들을 가지고 있다. 또한 어떤 폴리머 센서는 팽윤(swelling)

* 正會員 : 慶南大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungnam Univ.)

** 慶南大學校 電子工學科
(Dept. of Electronics, Kyungnam Univ.)
<접수일자 : 1992년 7월 8일>

※ 본 연구는 1991년도 교육부 학술연구조성비에 의해 수행되었음.

및 산화에 의해 그 기능을 발휘하지 못하는 때가 종종 나타난다.^[9] 이러한 단점들은 온도가 증가할 때와 높은 상대습도에서 심각하게 일어나며 이를 해결하기 위해 많은 노력이 경주되고 있다.

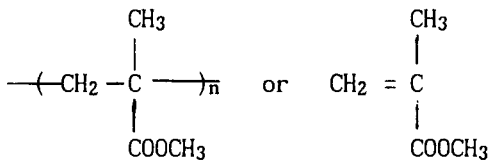
본 연구에서는 알루미늄 기판 위에 금 전극을 형성한 후 Polymethyl methacrylate(PMMA)를 spin coating하여 폴리머 습도센서를 제조하고 측정온도에 따른 습도-저항 특성, 히스테리시스 특성, 장기안정도 및 응답특성을 조사하였다.

II. 실험

1. 소자의 제조

PMMA는 divinylbenzene(DVB), ethyleneglycol dimethacrylate(ED) 등의 첨가에 의해 가교결합을 일으킨다. 본 실험에서는 DVB를 사용하여 가교결합을 일으켰으며, 중합된 PMMA와 Polyvinylalcohol(PVA)을 사용하여 감습막을 형성하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 PMMA와 PVA의 구조를 나타낸 것이며, 그림 2는 상호침투된 고분자망(interpenetrating polymer networks ; IPN)을 나타내고 있다. DVB가 PMMA를 상호 cross-linking시키고 있으며 그 사이사이로 PVA가 다시 cross-linking 되어 안정된 구조를 형성하는 것으로 생각할 수 있다.^[10] PVA는 PMMA와 가교를 형성할 뿐만 아니라 기판과의 접착력개선에 중요한 역할을 한다.

1) PMMA (polymethyl methacrylate)



2) PVA (polyvinyl alcohol)

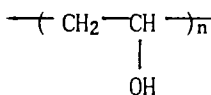


그림 1. 사용된 폴리머의 구조
Fig. 1. The structure of polymer.

공증착하였다. Photolithography 공정으로 전극간격 400 μm의 interdigit형 전극을 형성한 후 850°C에서 20분 동안 열처리하였다. PMMA는 자기교반기를 사용하여 benzene에 녹이고 DVB 2 wt%와 미리 용해된 PVA를 섞어 준비된 기판에 spin coating 하였다. 이 때의 막 두께는 약 10 μm이었다. 그 후 170°C에서 2시간 동안 curing하였다. 일반적으로 170°C에서 중합된 PMMA는 원래의 PMMA와 같은 감도를 나타내는 것으로 알려져 있다.^[11]

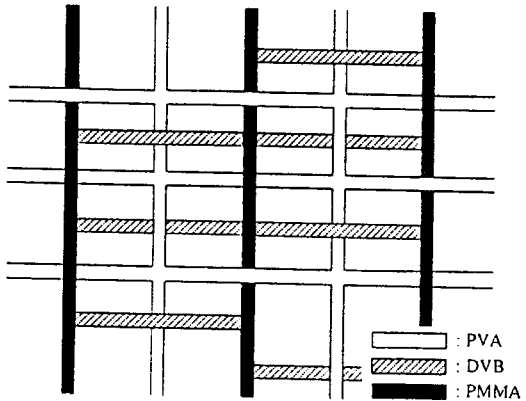


그림 2. 상호 관통된 폴리머망
Fig. 2. Illustration of IPN.

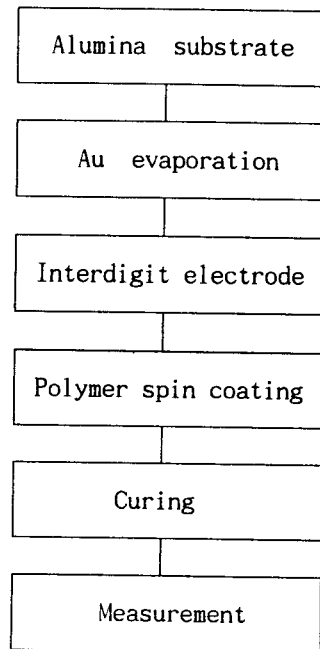


그림 3. 습도센서의 제조과정
Fig. 3. Process sequence of humidity sensors.

그림 3은 습도센서의 제조과정을 나타낸 것이다. 1mm 두께의 알루미늄 기판 위에 약 1 μm의 금을 진

2. 측정장치의 제작

그림 4는 소자의 측정장치에 대한 개략도이다. 습도변화를 위한 장치로는 습한 공기와 건조한 공기를 mixing chamber에서 혼합시킨 후 원하는 습도에 도달하도록 강제순환 방식을 사용하였으며 chamber 내부의 상대습도는 Chino사의 HN-P30으로 측정하였다. 소자 온도의 변화는 hot plate와 열전대를 사용하여 조절 및 측정하였다.

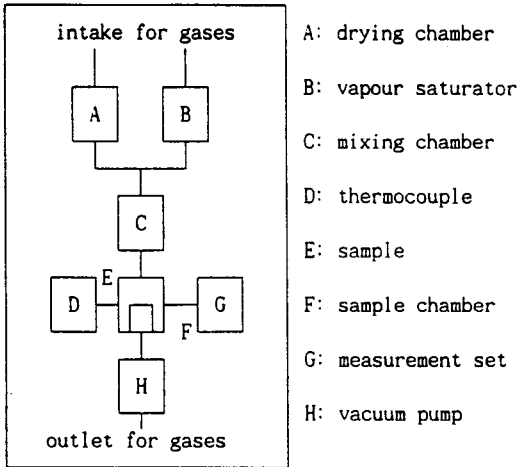


그림 4. 측정장치의 개략도
Fig. 4. Block diagram for measuring.

그림 5는 측정장치 회로를 나타낸 것이다. 밀폐된 상자내에 48개의 sample을 동시에 측정할 수 있도록 probe를 설치하고, 소자의 전도도 변화를 알 수 있도록 부하저항을 사용하여 부하저항 양단에 나타나는 전압의 변화를 A/D converter를 통해서 computer로 분석하였다. 48개의 소자를 순서에 따라 제어하기 위하여 multiplexer를 사용하였고, A/D converter와 소자의 임피던스를 고려해 48개의 buffer를 설치하였다.

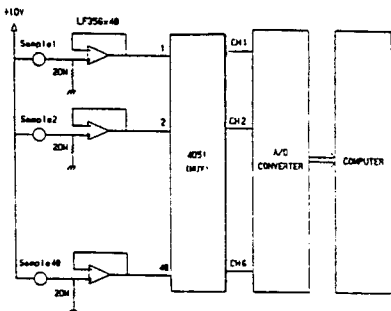


그림 5. 측정시스템의 회로도
Fig. 5. Circuit diagram of measuring system.

III. 결과 및 고찰

상대습도 변화에 따른 저항변화와 측정온도에 따른 변화를 조사하였다. 그림 6은 측정온도를 10°C에서 70°C까지 증가시키면서 측정한 PMMA 센서의 전기저항 대 상대습도 변화를 나타낸 것이다. PMMA 센서의 전기저항은 상대습도에 따라서 변화할 뿐만 아니라 주위온도에 따라서도 변화한다. 습도의 영향에 의해 상대습도가 증가할수록 저항은 지수함수적으로 감소하고 있다. 이것은 폴리머상의 이온쌍의 해리가 수분의 흡착에 의해 고체표면에서 일어나고 그 결과로 인해 생긴 이온이 전하운송자로 작용하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.^[12] 나타난 결과를 볼 때 30~95% RH에서 전기저항은 $3 \times 10^6 [\Omega] \sim 2.7 \times 10^5 [\Omega]$ 으로 변화하고 있다. 또한 온도가 증가할수록 저항이 감소하는 것은 활성화 에너지의 공급에 의해 해리된 이온이나 전자의 증가에 기인한 것이다.^[9]

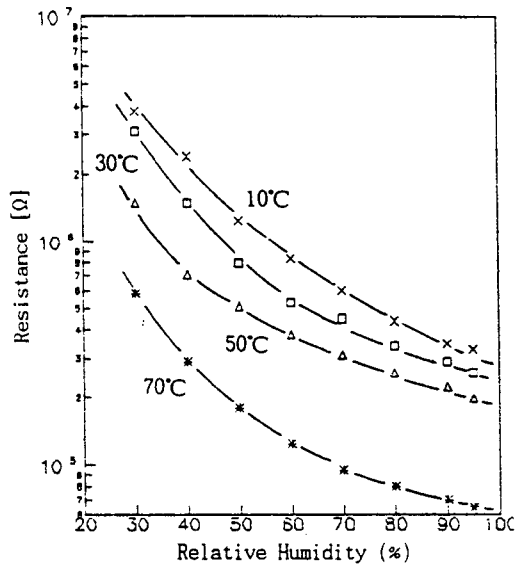


그림 6. PMMA센서의 습도감지 특성
Fig. 6. Comparison of the humidity sensitivities of the PMMA sensors with different temperatures.

그림 7은 상대습도 30%RH에서 95%RH까지 95%RH에서 30%RH까지 변화시키면서 얻은 히스테리시스 특성이다. 이 때의 측정온도는 30°C로 하였으며 3번의 측정결과에서 얻은 값들을 평균한 것이다. 높은 습도에서 낮은 습도로 변화시킬 때 즉 탈착과정이 일어나는 동안에 약간의 히스테리시스가 나타나는 것을

알 수 있다. 본 실험에서 나타난 결과는 흡착에 비해 탈착 시 약 3%RH 미만의 히스테리시스가 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 막의 내부에 존재하는 일부 기공에서 흡착된 수분의 응결현상이 생기기 때문에 탈착시간이 길어지는 이유와 어떤 기공은 안으로 갈수록 공간이 넓어지는 전형적인 잉크병(ink bottle)모양을 형성하기 때문에 이러한 히스테리시스 특성이 나타나는 것으로 생각된다.^[13]

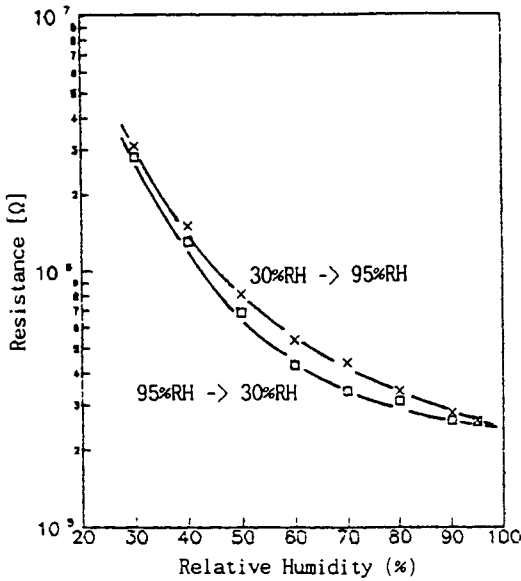


그림 7. 제조된 센서의 흡착과 탈착의 히스테리시스 특성
Fig. 7. Hysteresis of adsorption and desorption isotherms for response of the sensor.

폴리머를 이용한 습도 감지소자의 문제점 중 하나는 장기안정도가 나쁘다는 점이다. 그 원인은 주위의 습도가 지속적으로 높게 유지될 때는 팽윤(swelling) 현상이 일어나기 쉽고, 주위온도가 증가하면 산화가 일어나기 쉽기 때문이다. 또한 가교결합이 깨어짐에 따라 장기 안정도가 급격히 감소하는 경우도 있다. 그림 8은 PMMA 습도센서의 장기안정도를 나타낸 것이다. 측정온도는 30°C로 고정하였고 30일 동안의 변화를 관찰하였다. 상대습도가 낮은 경우(30%RH)에서는 5일 이후 안정된 특성을 보이고 있으며 상대 습도가 높은 경우(95%RH)에서는 장기안정도가 뛰어난 것을 알 수 있다. 본 실험의 결과에서 적어도 30일까지는 결합분리(segment motion) 현상이나 swelling 현상이 일어나지 않는 것을 알 수 있고 비교적 기판

과의 접착력이 양호한 것으로 생각할 수 있다.

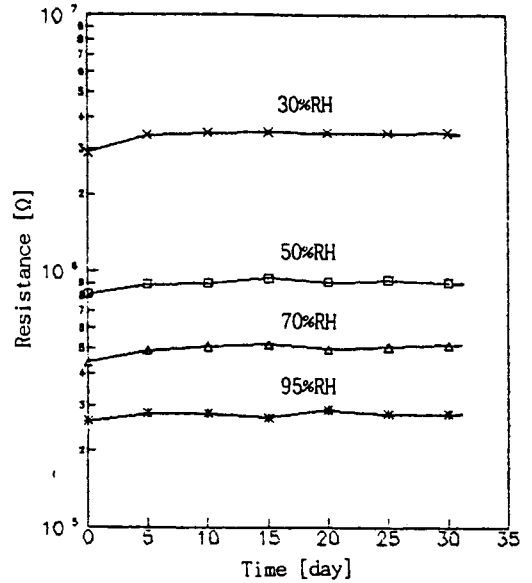


그림 8. PMMA 센서의 장기안정도
Fig. 8. Long-term stability test of the PMMA sensor.

그림 9는 습도 변화에 따른 PMMA 습도센서의 응답특성을 나타낸 것이다. 상대습도 40%RH에서 80%RH로 변화시키면서 흡착상태의 저항변화시간을 측정

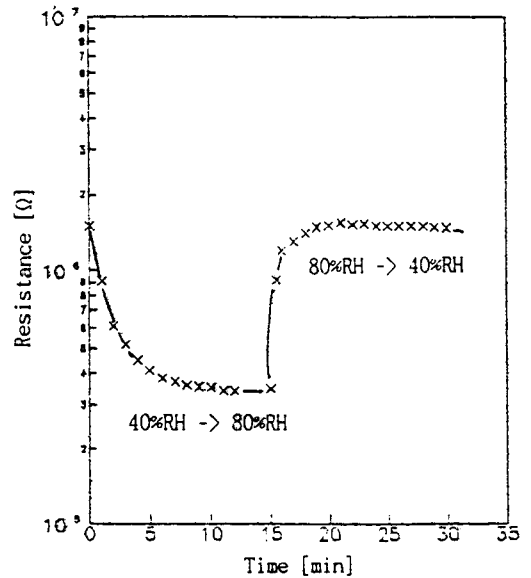


그림 9. PMMA센서의 흡착, 탈착시의 응답특성
Fig. 9. Adsorption and desorption response time characteristics of the PMMA humidity sensor.

하였으며, 상대습도 80%RH에서 40%RH로 변화시키면서 탈착상태의 저항변화를 관측하였다. 습도변화 후 90% 응답때까지의 저항을 측정된 결과 흡착의 경우에는 약 7분 정도의 응답시간이 걸렸으며, 탈착시에는 약 5분 정도의 응답시간이 나타났다. 그러나 탈착의 경우 지정된 응답시간 이후에도 저항이 조금씩 증가하였는데 이는 미세기공 속에 남아있던 수분의 탈착으로 생기는 현상으로 생각된다. 이 때의 측정온도는 30°C였다.

IV. 결 론

알루미나 기판 위에 금 전극을 형성한 후 PMMA를 spin coating하여 풀리며 습도센서를 제조하고 그 특성을 조사하였다. PMMA는 DVB에 의해 가교결합을 일으켰으며 PVA를 첨가하여 표면과의 접착력이 개선되었다. 또한 상대습도 30%에서 95%까지 변화하면서 저항을 측정된 결과, 한 차수 이상의 변화를 나타내었다. 제조된 소자의 히스테리시스 특성은 약 3%RH 미만이며, 비교적 좋은 장기안정도를 나타내었다. 제조된 PMMA 소자의 응답특성은 흡착시에는 약 7분, 탈착시에는 약 5분이었다.

참 고 문 헌

[1] T. Seiyama, N. Yamazoe, and H. Arai, "Ceramic Humidity Sensors," *Sensors and Actuators*, vol.4, pp.85-96, 1983.
 [2] K. Katayama, K. Hasegawa, Y. Takahashi, and T. Akiba, "Humidity Sensitivity of Nb₂O₅-doped TiO₂ Ceramics," *Sensors and Actuators*, A24, pp. 55-60, 1990.
 [3] Y. Shimizu, H. Arai and T. Seiyama, "Theoretical Studies on the Impedance-Humidity Characteristics of Ceramic Humidity Sensors," *Sensors and Actuators*, vol.7, pp.11-22, 1985.
 [4] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, and H. Hirak, "Microstructure and Humidity-Sensitive

Properties of ZnCr O-LiZnVO Ceramic Sensors," *Sensors and Actuators*, vol.4, pp.599-606, 1983.
 [5] H. Grange, C. Bieth, H. Boucher, and G. Delapierre, "A Capacitive Humidity Sensors with Very Fast Response Time and Very Low Hysteresis," *Proc. of the 2nd IMCS*, Bordeaux, pp. 368-371, 1986.
 [6] M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, and A. Jinda, "A Thin-Film Resistance Humidity Sensor," *Sensors and Actuators*, vol.4, pp.307-315, 1983.
 [7] R.T. Howe and R.S. Muller, "Resonant-Microbridge Vapor Sensor," *IEEE*, vol.ED-33, no.4, pp.499-506, 1986.
 [8] Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Fukumoto, "Humidity-Sensitive and Water-Resistive Polymeric Materials," *Sensors and Actuators*, vol.13, pp. 243-250, 1988.
 [9] P.H. Huang, "Halogenated Polymeric Humidity Sensors," *Sensors and Actuators*, vol.13, pp.329-337, 1988.
 [10] Y. Sakai, Y. Sadaoka, Y. Matsuguchi, and V.L. Rao, "Humidity Sensor Composed of Inter-penetrating Polymer Networks of Hydrophilic and Hydrophobic Polymers," *J. Mater.Sci.*, vol.24, pp. 101-104, 1989.
 [11] J. Brandrup and E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, J. Wiley & Sons, New York, 3th ed., pp.v77-79, 1989.
 [12] X. Yaoquan, M. Hirata, and R. Yosomiya, "Quaternized 4-Vinylpyridine-Styrene Copolymer-Perchlorate Complexes as a Humidity Sensor Materials," *Transducers 87*, Tokyo, pp.669-672, 1987.
 [13] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, pp. 135-181, 1967.

 著 者 紹 介

**이 성 필**

1957년 5월 13일생. 1983년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업. 1985년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과 석사. 1989년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과 박사. 현재 경남대학교 전자공

학과 조교수.

**임 재 영**

1965년 7월 22일생. 1991년 2월 경남대학교 전자공학과 졸업(공학사). 현재 경남대학교 대학원 전자공학과 석사과정.

**윤 여 경**

1967년 7월 27일생. 1992년 2월 경남대학교 물리학과 졸업(이학사). 현재 경남대학교 대학원 전자공학과 석사과정.