T.IEEME.VOL.6,NO.4 1993

論 文
6-4-5

습도센서용 플라즈마중합 유기박막의 감습특성에 관한 연구

A Study on Humidity Sensing Properties of Plasma Polymerized Organic Thin Films

박 구 범, 신 태 현, 박 찬 복*, 박 성 희**, 이 덕 출***
Gu-Bum Park, Tae-Hyun Shin, Chan-Bok Park, Sung-Hee Park, Duck-Chool Lee

요 약

정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 이용하여 여러가지 모노머에 대한 유기고분자 박막을 빗모양 전극위에 형성하고 이들 박막의 감습특성을 검토하기 위해 주파수범위를 60[kHz]~100[kHz]로 변화시켜 가면서 상대습도 20~90[%RH] 범위에서 정전용량의 변화를 측정하였다.

상대습도가 증가함에 따라 정전용량은 일반적으로 증가했으며 방전조건중 방전전력이 낮을수록 그리고 중합시간이 짧을수록 정전용량의 증가폭이 크게 나타났다. 그리고 정전용량 측정시 박막에 인가한 전원의 주파수가 낮을수록 정전용량의 변화에 대한 선형성과 증가폭이 분명함을 알았다.

Abstract

In this thesis,organic polymer thin films were deposited from several monomers on the interdigitated type electrode by the capacitively coupled gas flow type plasma polymerization reactor.

The humidity sensing properties of thin films were investigated in the relative humidity range of 20~90[%RH], changing the frequency from 60[Hz] to 100[kHz].

The capacitance of humidity sensing films were increased in accordance with the increase of relative humidity, and their increasing rates were inversely proportional to the discharge power and polymerization time. The linearity and increasing rate of capacitance were larger at low measuring frequency.

유한전문대학 전기과
*: 한국표준과학연구원 온도연구실
**: 호서대학교 전자공학과
***: 인하대학교 전기공학과
接受日字:1993年 3月 4日

1. 서론

1874년 Thenard와 Wilde에 의해 탄화수소의 증기속에서 방전을 일으키면 반응기벽에 고체물질이 생성되는 현상이 확인된 이래로 글로우방전을 이용한 플라즈마 중합

법이 전자부품의 소형 집적화와 고신뢰화 추세에 부응하는 새로운 박막제조 기술로 크게 주목을 받고 있다.[1)2)3)4)]

최근 박막의 응용범위가 확대되고 세분화되어 각 분야마다 고유한 기능성을 가진 박막의 형성에 대한 필요성이 요구되고 있으며 Dunmore가 polyvinyl acetate에 LiCl을 전해질로 분산시킨 고분자 감습막을 사용해 습도를 검출하는 방식을 처음으로 채택한 이래로 습기에 민감한 많은 종류의 물질들이 조사되어 왔다.[5)6)]

습도는 전기적 저항이나 정전용량의 변화로부터 조사되고, 감습막의 표면에 물분자가 흡수되는 것에서 비롯된다. 전기적 검출방식에 의한 습도센서의 감습막은 크게 세라믹 계열과 고분자 계열로 분류할 수 있으며, 초기에는 세라믹 계열의 센서가 대다수였으나, 최근 10년간에는 고분자박막을 이용한 정전용량형 습도센서의 연구개발에 관심이 집중되고 있다.

습도센서의 전극형태는 두개의 금속전극 사이에 유전체막이 끼여있는 샌드위치형과 감습막 위에 빗모양 전극을 입힌 형 및 빗모양 전극위에 감습막이 입혀진 형의 세가지로 분류된다. 본 연구에서는 안정성이 우수하고 상대습도의 함수로서 정전용량응답의 선형성이 우수한 빗모양 전극위에 감습막이 입혀진 센서구조를 사용하였다.

습도감지막의 제조를 위하여 정전결합형 플라즈마중합장치와 R.F 전원을 사용하여 5가지 각종 모노머(monomer)로써 단층 고분자박막을 형성하였다. 또한 단일 고분자박막의 특성을 분석하고 이들의 감습특성을 향상시키기 위해 플라즈마 공중합 폴리(비닐아세테이트-메틸메타크릴레이트)감습막을 이용하였으며 중합시 방전조건에 대한 감습특성을 검토 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 플라즈마 중합장치

감습막의 형성에 이용된 플라즈마중합장치는 방전부 양단외부에 탄소전극이 부착된 정전결합형을 사용하였다. 방전부 하단에는 알루미늄 노즐을 달아 낮은 방전전력에서도 활성화된 모노머가 기판에 고르게 분포되도록 하였으며 모노머 개스가 아르곤플라즈마로 역류되는 것을 방지하도록 하였다. 모노머 유입구는 방전부 하단에 설치하고 방전부와 격리시킴으로써 모노머의 활성영역이 방전부와 분리되도록 하였다.[7)]

2-2. 감습막 형성

모노머로는 플라즈마 중합막의 형성이 용이한 스티렌(styrene:St),메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate:MMA)등과 물흡수율이 우수한 비닐아세테이트 (vinylacetate: Va

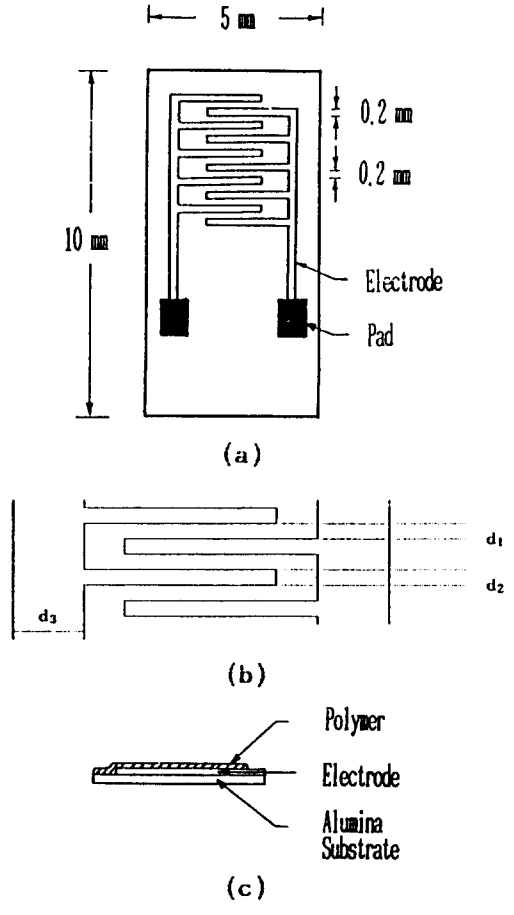

그림 1 빗모양 전극과 습도센서의 구조
Fig. 1 Structure of interdigitated type electrode and humidity sensor.

c), 그리고 파라크시렌(p-xylene),아세틸아세톤(acetylacetone:Acac)등을 사용하여 단일막을 형성했으며, 메틸메타크릴레이트와 비닐아세테이트를 1:1 비율로 섞어 공중합막[PP(VAc-Co-MMA)]을 형성했다. 중합조건으로 방전전력을 15~40[W],방전시간을 5~90[min],반응계의 압력을 0.2~0.5[torr]로 변화를 주었으며, 아르곤 개스의 유입량과 모노머의 유입량은 일정하게 유지시켰다.

그림 1은 알루미나(Al_2O_3) 기판위에 금전극이 빗모양으로 프린팅된 전극(interdigitated type electrode)과 그 위에 여러가지 고분자 감습막을 형성시킨 센서의 구조를 나타낸다.

2-2. 감습특성의 측정

감습특성을 측정하기 위해 항온항습조에서 자동노점습도계를 사용하여 기준습도를 측정한 후 항온항습조안에 시료를 설치하였다. 온도를 20[℃]로 고정시키고, 상대습도를 20[%RH]에서 95[%RH]까지 변화시켜 가면서 상대습도의 증가에 따른 정전용량과 임피던스의 변화량을 측정하였다. 항온항습조안의 상대습도는 10~15[%]씩 증가시키고,상대습도가 ±1[%]로 안정된 값을 나타낼 때의 정전용량을 측정했으며, 각 상대습도 사이의 시간간격은 대략 90[min]정도였다. 정전용량 측정시 인가전원의 주파수는 60[Hz], 120[Hz], 300[Hz], 500[Hz], 1[kHz], 10[kHz], 100[kHz]로 변화시켰다. 습도감지특성 측정시스템을 그림 2에 도시한다.

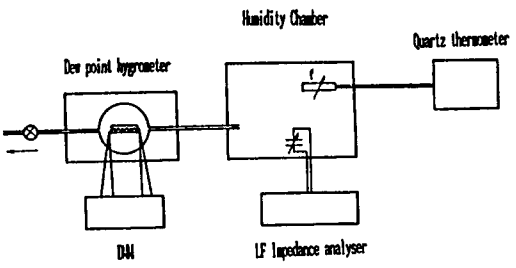

그림 2 습도감지특성 측정 시스템
Fig. 2 Measurement system of humidity sensing characteristics.

3. 결과 및 고찰

3-1. 각종 플라즈마중합막의 습도감지특성

MMA와 VAc는 약한 친수성을 갖는 카보닐기(C=0)를 포함하고 있으므로 습기에 어느정도 민감할 것으로 생각된다. 또한, 적외선 흡수스펙트럼은 모두 거의 같은 특성피크를 나타내고 있다.[8]

한편, 통상적인 VAc의 경우 구조적인 특성에 의해 다른 고분자들과 비교해서 월등한 흡습성(3~6 volume %)을 가지고 있을 것 같고[9], 통상의 폴리스티렌은 수분의 흡착이 거의 없을것으로 생각된다. 플라즈마 중합법을 사용할 경우 가교도가 더 증가하므로 이 현상은 더욱 심해질 것으로 사료된다.

P-xylene, MMA, Acac, St를 모노머로 사용하여 형성한 플라즈마 중합막의 상대습도에 따른 임피던스의 변화를 그림 3에 나타냈고, 그림 4는 p-xylene, St, MMA, VAc, Acac를 모노머로 사용하여 형성한 플라즈마 중합막의 상대습도에 따른 정전용량의 변화이다. 일반적으로 상대습도 증가에 따라 임피던스는 감소하며 정전용량은 상승하는 경향을 나타낸다.

임피던스형의 경우, 상대습도가 증가하여 감습막내로 수증기가 흡착되면, 흡착된 물분자가 이온의 전리를 돕고 이로써 생긴 이온과 양성자들이 주요 전하반송자 역할을 하는 이온성 전도메카니즘에 의해서 임피던스가 감소하는 현상을 나타내며 정전용량형은 상대적으로 유전상수가 매우 큰 물분자(증류수, 0[℃]일때 81)가 고분자내로 침투함으로써 혼합계의 유전상수가 증가하는 현상에[10]기인하는 것으로 생각된다.

P-xylene과 MMA는 임피던스의 변화폭이 현저한 편이나 St의 경우는 비교적 완만하게 감소추세를 보여주고 있다. 정전용량 변화의 경우, VAc와 p-xylene이 60[%RH] 이상의 습도에서 급격한 증가를 보여주고 있으며, MMA도 비슷한 경향을 나타냈으나 기울기가 비교적 완만하고 변화폭이 적다. 특히 St는 정전용량형에서도 가장 미약한

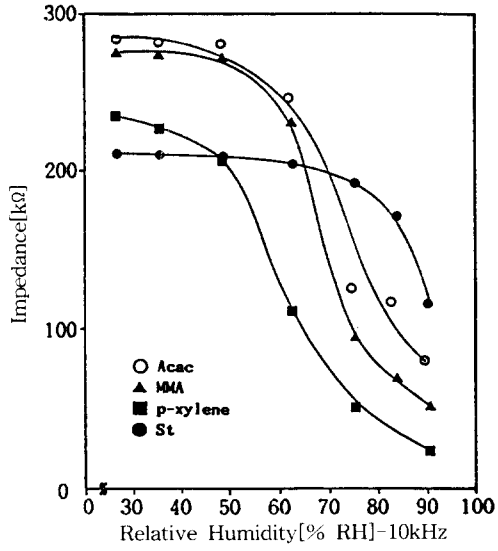

그림 3. 여러가지 플라즈마 중합막의 습도 감지특성(임피던스형)

Fig. 3 Humidity sensing characteristics of various plasma polymerized films(impedance type)

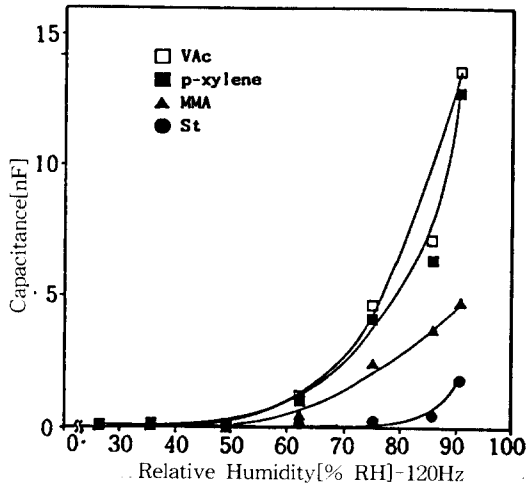

그림 4 여러가지 플라즈마 중합막의 습도 감지특성(정전용량형)

Fig. 4 Humidity sensing characteristics of various plasma polymerized films(capacitance type)

변화를 보여주고 있어 다른 감습막에 비해 습기 침투가 용이하지 못함을 볼 수 있으며, 또한 중합시의 가교도가 크게 작용하고 있는 것으로 추정된다.

통상의 Poly VAc는 다른 고분자보다 월등하게 흡습성이 뛰어나[9] 상대습도의 증가에 따른 정전용량의 증가가 다른 고분자막보다 현저할 것으로 기대했으나, 플라즈마 중합법으로 제작한 막에는 Poly VAc의 고유한 흡습성이 나타나지 못한 것으로 생각된다.

P-xylene의 경우도 50[%RH]이하의 영역에서 정전용량의 변화는 거의 없는 반면, 임피던스의 변화는 명확한 감쇄경향을 갖고 있다. 그러나 다른 막들은 50[%RH]이하의 저습도에서 임피던스의 변화가 거의 없었고 또한 주파수 5[kHz]이상에서만 임피던스값이 검출된 반면, p-xylene만이 120[Hz]에서도 임피던스값을 나타낸다. p-xylene의 습도변화에 대한 임피던스 및 정전용량 특성의 주파수 의존성을 그림 5와 6에 나타낸다. 이 결과로부터 p-xylene은 정전용량형보다는 임피던스형에 더 적합한 것으로 생각되며, 이것은 Poly p-xylene이 다른 고분자중합막보다 높은 도전성을 가지기 때문일 것이라 사료된다.

정전용량형에서 시료 모두 50[%RH]이하의 영역에서는 상대습도의 증가에 따른 정

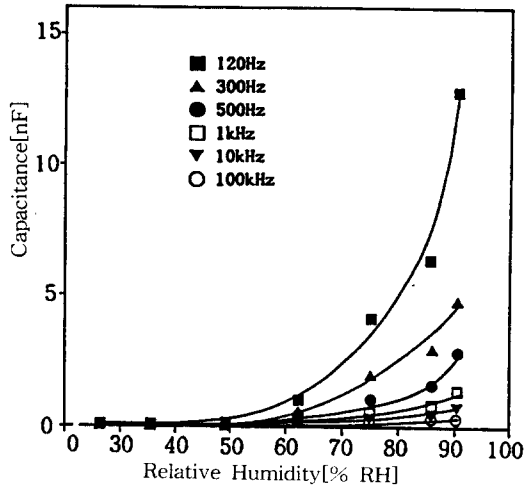

그림 5 플라즈마중합 p-xylene의 습도감지 특성의 주파수 의존형(정전용량형)

Fig. 5 Frequency dependency of humidity sensing characteristics of plasma polymerized p-xylene(capacitance type)

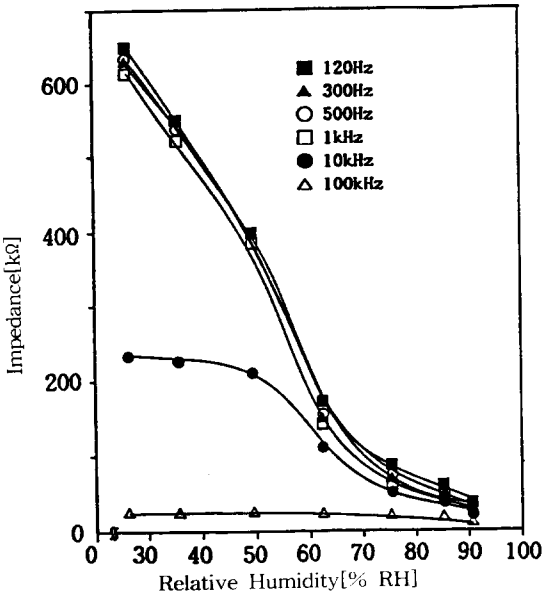

그림 6 플라즈마중합 p-xylene의 습도감지 특성(임피던스형)

Fig. 6 Humidity sensing characteristics of plasma polymerized p-xylene (impedance type)

전용량의 변화가 거의 없다가 50[%RH]이상에서 급격히 증가했으며, 변화폭의 면에서는 VAc나 p-xylene이 큰 편이라 할 수 있으나 선형성의 면으로는 MMA가 가장 양호한 편으로 볼 수 있다. 따라서 VAc와 MMA를 공중합한 VAc-Co-MMA막을 감습막으로 형성할 경우, 선형성과 변화폭의 면에서 우수한 특성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

한편 본 실험에 사용된 빗모양 전극구조에서도 저항성분과 정전용량성분이 모두 무시할 수 없을 정도로 존재하고 있으므로, 정전용량형으로 습도센서를 동작시키려면 그림 1(b)의 d_1과 d_2를 최소화하여 정전용량을 최대로 하고 d_3를 d_1과 d_2보다 크게하여 전극의 직렬저항을 감소시켜야 할것으로 생각된다.

또한 플라즈마중합막 표면의 잔류 라디칼은 대기중에서 산화되어 고분자의 표면에 산화층을 형성하며, 이 산화층은 대기중의 수분의 흡착을 활성화시킨다. 따라서 수분의 흡탈착은 주로 고분자의 표면부근에서만 일어나며, 플라즈마 고분자의 수분 흡탈착 현상은 자유체적 뿐만 아니라 그 표면의 잔류 라디칼에 의한 산화층의 영향도 고려해야 할 것으로 사료된다.

3-2.플라즈마공중합막의 습도감지특성

방전전력이 감습막의 습도감지특성에 미치는 영향을 고려하기 위해 모노머의 유량과 방전압력을 고정시키고 방전전력변화에 대한 정전용량특성을 그림 8에 나타낸다. 그림 7은 VAc 박막, 그림 8은 VAc-Co-MMA박막의 습도감지특성의 방전전력 의존성을 보여준다. 두 경우 모두 방전전력이 낮을수록 상대습도의 증가에 따라 정전용량이 큰 폭으로 변화했다.

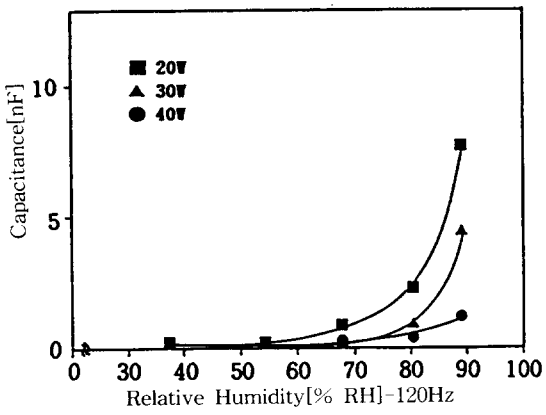

그림 7 플라즈마중합 VAc의 습도감지특성의 방전전력 의존성

Fig. 7 Discharge power dependency on the humidity sensing characteristics of plasma polymerized VAc.

일반적으로 플라즈마중합 박막은 낮은 방전전력에서도 일반 고분자보다 월등히 높은 가교도를 가지는 특성을 갖고있다. 따라서 방전전력을 조절하여 가교도를 조절하려는 시도는 이미 수행된 바 있으며, 방전전력을 낮춤으로써 가교도를 떨어뜨릴 수 있다.

그림 8에서 나타난 경향을 볼때, 방전전력이 낮을수록 유기 고분자막의 가교도는 떨어진다고 생각된다. 고분자의 가교도는 유리천이온도 T_g와 밀접한 관계가 있으며, 서로 비례하므로 고분자의 가교도가 낮아지면 고분자의 T_g도 낮아지고, T_g의 저하는

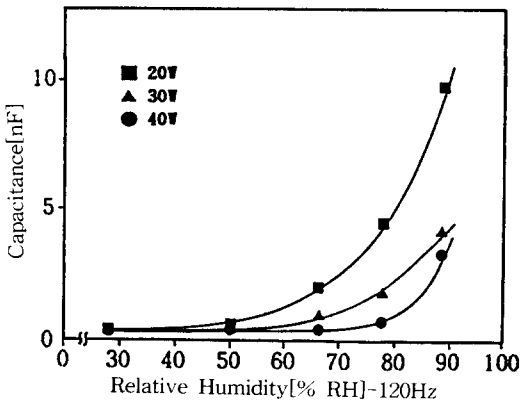

그림 8 플라즈마중합 VAc-Co-MMA의 습도감지특성의 방전전력 의존성

Fig. 8 Discharge power dependency on the humidity sensing characteristics of plasma polymerized VAc-Co-MMA.

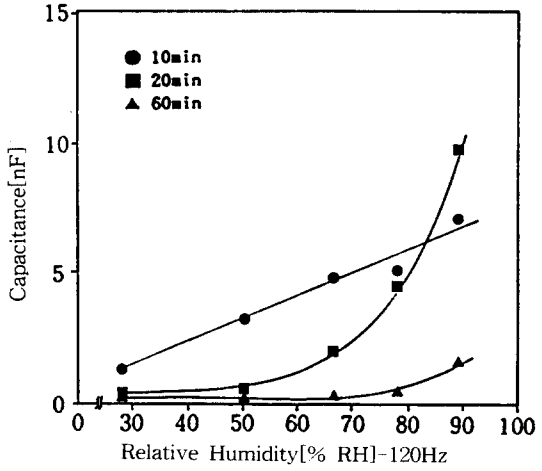

그림 9 플라즈마중합 VAc-Co-MMA의 습도 감지특성의 중합시간 의존성:20[W]

Fig. 9 Polymerization time dependency on the humidity sensing characteristics of plasma polymerized VAc-Co-MMA:20[W]

자유체적의 증가를 의미한다. 따라서, 본 실험에서 제작한 고분자 박막은 방전전력이 낮을수록 자유체적이 증가하고, 증가한 자유체적은 고분자내에 빈공간(voids)을 증가시켜 더 많은 물분자가 침투할 수 있는 것으로 생각된다.

또한, 고분자 박막의 물의 흡탈착현상은 주로 박막의 표면에서 이루어지므로 플라즈마박막표면의 잔류 라디칼을 고려할때 자유라디칼 농도는 대략 방전전력에 비례하므로 방전전력이 낮을수록 그 농도는 작을 것이며, 중합후 표면의 잔류 라디칼도 방전전력이 클때보다 작을 것으로 생각된다.

그러므로, 방전전력의 감소는 플라즈마 고분자표면의 수분흡착량이 줄어듬을 의미한다고 볼 수 있다. 그런데, 방전전력의 증가와 함께 고분자 표면의 잔류 라디칼이 증가하는 한편 고분자의 가교도도 증가하므로 결국 실험결과로부터 고분자 습도감지특성의 방전전력에 대한 영향은 잔류 라디칼의 많고 적음보다는 가교도의 높고 낮음에 대한 효과가 더 클것으로 생각된다.

방전조건중 방전전력을 20[W]로 일정히 하고 방전시간을 10,20,60분 중합한 감습막의 상대습도-정전용량특성을 그림 9에 나타낸다. 방전시간이 짧을수록 감습특성이 우수한 결과를 보여준다. 그러나, 방전시간이 너무 짧으면 오히려 감습특성이 나오지 않는 역효과가 있으므로 적절한 중합시간을 채택할 것이 요구된다. 이것은 방전시간이 짧을때 막이 제대로 형성되지 않거나 두께가 너무 얇아서 물분자의 침투가 일어나지 못하는데 기인하는 것으로 생각되며 막의 두께가 너무 두꺼워지면, 침투된 물분자가 주로 막의 표면부근에만 있는 상태에서 전계의 영향을 벗어나 유효한 분극을 일으킬 수 없어 유전율의 증가에 기여하지 못하는 것으로 생각된다.

또한, 막의 두께를 고려할 때에도 플라즈마 박막표면의 잔류 라디칼의 영향을 고려해야 한다. 감습막으로의 물분자의 흡착은 잔류 라디칼에 의해서도 활성화되므로, 감습막의 두께가 전극의 두께보다 작을때 감습막의 표면에 흡착된 물분자도 유전체 역할을 할 수 있다. VAc나 MMA모두 중합시간이 60분을 넘어서면 감습특성이 나빠지며, 90분 이상에서는 정전용량의 변화가 거의 없었다.

이상의 실험결과들을 토대로 방전전력을 가급적 낮추고 중합시간을 짧게하여 VAc-

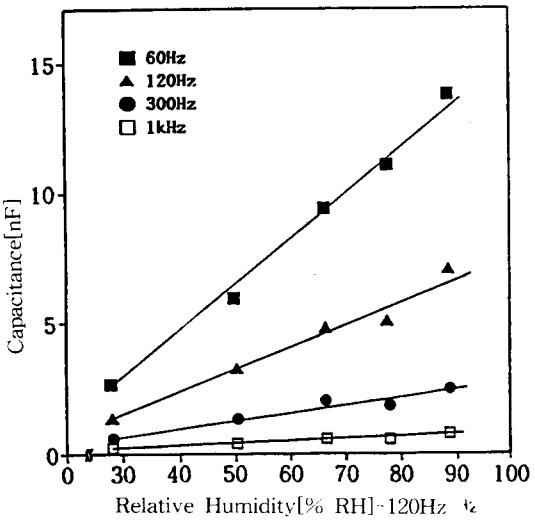

그림 10 플라즈마중합 VAc-Co-MMA의 습도감지특성:20[W], 10[min]

Fig. 10 Humidity sensing characteristics of plasma polymerized VAc-Co-MMA : 20[W], 10[min]

Co-MMA박막을 제작하였다. 방전압력은 캐리어 가스와 모노머가 유입되어 플라즈마가 발생한 상태에서 0.2[torr]로 조절하였으며, 방전전력이 20[W], 중합시간은 10[min]로 하였으며 이 조건으로 제작한 박막의 습도감지특성을 그림 10에 나타낸다.

인가전원의 주파수가 가장 낮은 60[Hz]에서 정전용량의 변화가 가장 현저했고 20[%RH]이상에서 정전용량이 현저하게 직선적으로 변화하며,이 변화가 90[%RH]까지 이어지는 우수한 특성을 보였다.

4. 결론

정전결합 유동가스형 플라즈마 중합장치를 사용하여 방전전력, 방전시간등 중합 조건을 변화시켜가면서 빗모양 금전극 위에 여러 유기박막을 중합하고, 이들 시료의 습도센서용 감습막으로서의 기능을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 중합조건으로서 방전전력과 중합시간을 변화시킴에 따라 습기침투가 용이한 감습막을 제작할 수 있었다.
2. 플라즈마 중합막을 감습막으로 이용한 습도센서의 습도감지 특성은 인가전원의 주파수가 낮을수록 상대습도의 변화에 따른 정전용량의 변화치가 현저하므로 저주파 영역에서 최적이다.
3. 감습성을 가지는 플라즈마중합막을 제작할 경우, 중합조건중 방전전력은 가능한 한 낮추어야 한다.
4. 빗모양 전극형태의 센서에서는 감습특성을 향상시키기 위하여 최적두께를 설정하여야 한다.

본 연구수행에 적극 협조해준 독일 Erlangen 대학의 신백균 군에게 감사한다.

본 연구는 1991년도 한국과학재단 일반 기초연구사업의 연구비지원에 의한 것임.

참고문헌

1.長田義仁, "プラズマ重合" ,東京化學同人,p.30(1986)

2.M.Niinomi,H.Kobayashi et al, "Morphology of Plasma Polymerized Ethylene" J.Appl.Phys., Vol.44, No.10,pp.4317-4321 (1973)

3.S.Nakamura,T.Murata,and G.Sawa, "Dielectric properties of Plasma Polymerized Styrene Films" J.Appl.Phys.,Vol.54, No. 12, pp. 7095-7098(1983).

4.이덕출외, "플라즈마 중합법에 의한 유기박막의 유전특성에 관한 연구" ,대한 전기학회논문집,Vol.36,No.4,pp.273-279(1987)

5.S.Morita,T.Tashiro et al, "Linear Chain Polymer Formation by Plasma Polymerization and Application" ,9th international symposium of plasma chemistry,pp.1116-1121(1989)

6.F.W.Dunmore, "An electrical Hygrometer and its Application to Radio Meteorology" ,J.Research NBS.,Vol.20,p.723 (1938).

7.이덕출외, "센서용 플라즈마중합 유기박막의 작성과 분자구조 제어에 관한 연구" 인하대 산과기연 논문집,Vol.19,pp.151-160(1991)

8. D.L.Pavia,G.M.Lampman,G.S.Kriz,Jr., "Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry", Saunders Golden Sunburst Series(1979)
9. J.Brandrup,E.H.Immergut, "Polymer Handbook",3rd.Ed.,John Wiley & Sons (1989)
10. K.S.Goto, "Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensors and Electronic Devices",ELSEVIER Science Publishing Com.Inc.(1988)

著者紹介

박구범

1962년 1월 19일생. 1984년 이하대학 전기공학과 졸엄. 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박) 1993년 현재 유한전문대학 전기과 전임강사.

신태현

1939년 3월 6일생. 1964년 한양대학 전기공학과 졸업. 1990년 한양대 산업대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 현재 유한전문대학 전기과 교수.

박찬복

1952년 3월 15일생. 1987년 인하대학 응용물리학과 졸업. 1993년 현재 한국표준과학 연구원 온도연구실 선임연구원.

이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학 전기공학과 졸업. 1966년 2월 인하대학 전기공학과 석사 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과(공박). 1981년 8월 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1993년 현재인하대학 전기공학과 교수.

박성희

1935년 4월 11일생. 1966년 명지대학 전기공학과 졸업. 1987년 단국대학교 대학원 졸업. 1989년 Carnegie Mellon Univ. 교환교수. 1982년-현재 호서대학교 전자공학과 부교수.