

플루오르 그룹을 배제시킨 폴리이미드를 이용한 고감도 습도 센서

심재훈, 이준영, 김중현, 장성훈, 김홍준  
연세대학교 기계공학부, 연세대학교 화학공학과, 삼성전자 종합기술원\*\*

High sensitivity humidity sensors using polyimide films without fluorinated group

Jae-Hun Shim, Jun-Young Lee, Jung-Hyun Kim, Sung-Hoon Choa, Yong-Jun Kim  
Mechanical Eng. Dept, Yonsei Univ, Chemical Eng. Dept, Yonsei Univ, SAIT\*\*

**Abstract** - 고분자 주쇄(Main chain)의 소수성을 가지는 플루오르 그룹을 배제시킨 습도 민감성 폴리이미드를 합성 및 이미드화 하였고, 이를 이용한 초고감도 습도 센서를 제작 및 측정하였다. 사용된 폴리이미드는 다이아민계로 Oxydianiline(ODA)와 다이안하이드라이드계로 Pyromellitic dianhydried(PMDA)를 유기용매 Dimethylacetamide(DMAc) 하에서 폴리이미드 전구체(Polyamic acid)를 합성하였으며, 진공 및 습은 조건에서 유기용매를 제거하여 이미드화(Imidization) 반응을 진행시켜 제조하였다. 본 습도 센서는 정전용량형 고감도 습도 센서로 디자인되었으며, 실리콘 웨이퍼상에 일반적인 반도체 공정을 이용하여 구현하였다. 본 습도 센서는 센서 크기와 유효면적, 감습층의 두께를 주요 변수로 설정하였으며 이에 따른 습도 민감성 효과를 평가 및 분석하였다. 측정 결과 유효면적 70%, 감습층 두께 1.1 $\mu$ m 로 제작된 습도 센서는 상대습도 20%~90% 영역에서 캐패시턴스와 선형적 상관관계를 보여주고 있으며, 습도 민감도는 3.9 pF/%RH 를 얻을 수 있었다.

1. 서 론

대부분의 미세구조의 경우 일정수준 이상의 밀폐성을 요구하게 된다. 이는 패키징된 상태내의 수분은 제작된 소자의 정상적인 구동을 저하시키는 원인으로 작용하기 때문이다. 연구 결과에 의하면 미세 전자 기계 구조물(MEMS)의 구현 시 실패의 약 50%가 패키징 상태내의 수분에 의한 영향인 것으로 보고되고 있다[1]. 이와 같은 수분에 의한 부작용 때문에 패키징된 상태의 습도 측정은 주요한 관심이 되어 왔다[2]. 패키징된 상태내의 습도측정은 대부분 미소 수분량에 대한 측정이며, 따라서 높은 수분 민감도(High sensitivity)를 갖는 습도 센서의 제작이 요구되어진다.

상기에 언급한 사항들을 고려하여 본 연구에서는 패키징된 상태내의 미소 수분량을 측정하기 위하여 높은 수분 민감도를 갖는 정전용량형 고감도 습도 센서를 제작하였다. 높은 민감도를 얻을 수 있는 습도센서의 제작을 위해서 습도 센서의 감습층으로 사용되어진 폴리이미드를 새로이 합성 및 이미드화하여 사용하였으며, 또한 제작된 습도 센서에 대해서 패키징된 상태의 분위기를 재현하여 습도 변화에 따른 습도 센서의 민감도를 측정 및 분석하였다.

2. 본 론

2.1 폴리이미드 전구체의 합성 및 이미드화 반응

플루오르 기(Fluorinated group)를 포함하는 폴리이미드는 플루오르 원자의 2s 와 2d 전자와 핵사이의 거리가 가깝기 때문에 낮은 전기적 극성을 가지며, 가장 큰 전기적 음성을 띤다. 이 큰 전기적 음성은 탄소와 플루오르 원자 사이에 강한 결합을 낳게 하며, 낮은 유전상수 및 낮은 Cohesive energy 와 Surface free energy에 의해 낮은 수분 흡수율을 가지게 한다[6]. 상

업적으로 판매되고 있는 폴리이미드 전구체 용액이나 폴리이미드의 경우 대부분 내수성의 향상을 위하여 고분자 주쇄에 플루오르 기를 포함시키고 있다. 이러한 폴리이미드는 본 연구에서 추구하는 습도 센서의 감습층 재료로서 적절하지 못하다. 따라서, 본 연구에서는 플루오르 기가 배제된 폴리이미드를 합성 및 이미드화하여 높은 수분 흡수율과 수분 민감도를 갖도록 하였다.

아래의 그림.1 은 두 단계반응에 의한 폴리이미드의 전구체의 합성과 이미드화 반응 경로를 나타내고 있다.

첫번째 단계에서 다이아민계로 사용하는 Oxydianiline(ODA)을 N,N-dimethylacetamide (DMAc)의 극성용매에 인 후, 질소 분위기하에서 다이안하이드라이드계의 Pyromellitic Dianhydride (PMDA)를 서서히 투입하여 상대의 폴리이미드 전구체(Polyamic acid)를 제조하 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하였다.

두번째 단계에서는 스핀 코팅된 폴리이미드 전구체를 유기용매의 증발속도를 고려하여 일정한 온도로 가열하여 열반응에 의한 탈수소 고리화로 폴리이미드를 제조하였다. 가열에 의한 이미드화 반응 과정에서 균열이나 기포의 발생 방지를 위해서 50 $^{\circ}$ C에서 4시간, 200 $^{\circ}$ C 와 300 $^{\circ}$ C 에서 각각 1시간씩 열처리를 하였으며, 안정적으로 이미드화된 폴리이미드를 얻을 수 있었다.

한편, 스핀 코팅 회전속도를 조절하여 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅된 폴리이미드의 두께를 변화시켜 주었다.

그림.2 는 스핀코팅 회전수의 변화 후 상기에 언급한 이미드화 반응을 통해서 제조된 폴리이미드의 두께변화를 나타내고 있다.

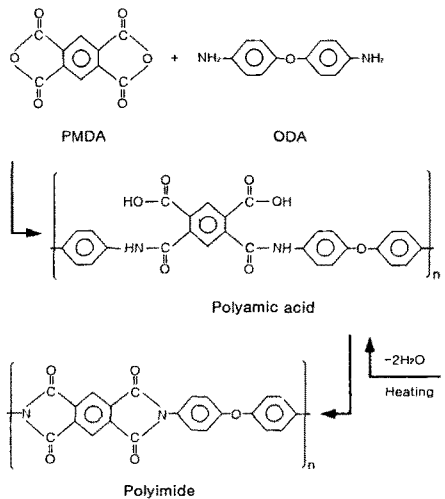


그림.1 두 단계 반응에 의한 폴리이미드 전구체의 합성 및 이미드화

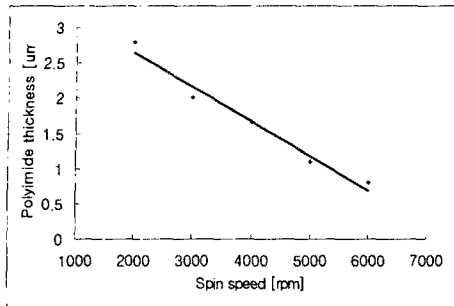


그림.2 회전수 변화에 따른 폴리이미드의 두께 변화

## 2.2 습도 센서의 설계 및 제작

### 2.2.1 습도 센서의 설계

감습층으로의 수분침투를 위한 상부전극의 유효면적 증가는 제한된 습도 센서의 크기 내에서 습도 센서의 민감도를 향상시켜준다. 그러므로 유효면적에 대한 사항은 습도 센서 설계 시 주요한 고려사항이다.

따라서, 높은 민감도를 얻기 위해서 여러 가지 형태의 상부 전극을 배열하였으며 전체 습도센서의 크기를 조절하여 제작하였다. 전체 습도센서의 크기는 1mm × 1mm ~ 10mm × 10mm 이며, 그림.3 에 보여주듯이 상부전극의 유효면적은 각각 80%, 70%, 80% 의 세 가지 경우로 하여 제작하였다.

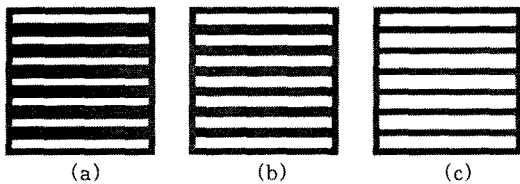


그림.3 상부 전극의 개념도

(a), (b), (c) 는 각각 80%, 70%, 60% 의 유효면적을 나타낸다.

### 2.2.2 제작 공정

먼저 실리콘 웨이퍼에 5000Å의 산화막을 증착한 후 접착층으로 사용할 크롬(Cr)을 500Å, 하부전극(Bottom electrode)으로 사용되어질 금(Au) 3000Å을 각각 증착 하였다(a), (b).

하부 전극 증착 후 사진·습식 식각 공정을 거쳐 하부 전극을 패터닝 하였으며, 패터닝된 하부 전극 위에 높은 민감도를 갖는 습도 센서를 위해서 합성된 폴리이미드 전구체를 스핀 코팅(Spin coating)하였다. 그리고 스핀 코팅된 전구체에 대한 이미드화 반응을 통해서 안정적인 폴리이미드 감습층을 얻을 수 있었다(c), (d).

이미드화 과정을 통한 높은 전이 온도와 강직한 사슬 구조는 이미드화 과정 중 크랙 등의 부작용이 발생할 수 있으므로 이미드화 반응은 상당히 중요한 공정이라 할 수 있다. 이미드화 반응을 마친 폴리이미드의 패터닝을 위해서 알루미늄(Al)을 2000Å 증착 한 후 사진·습식 식각 공정을 거쳐 하드 마스크로 쓰일 알루미늄을 패터닝 하였다. 그 후 100% O<sub>2</sub> 분위기에서 이온성 반응 식각(Reactive Ion Etching)을 이용한 건식 식각 공정으로 폴리이미드를 패터닝 하였다(e).

마지막으로 폴리이미드 위에 상부전극(Upper electrode)으로 쓰일 알루미늄을 3000Å 증착한 후 상부 전극의 패터닝을 끝으로 습도센서를 제작하였다(f).

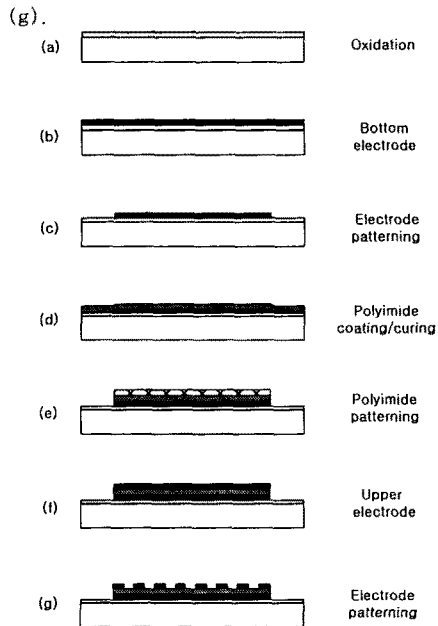


그림.4 제작 공정

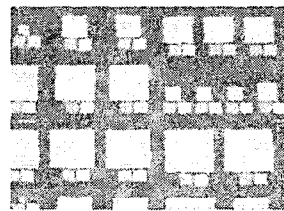


그림.5 제작된 습도 센서

### 2.3 민감도 측정 및 고찰

습도변화에 따른 민감도 변화를 측정하기 위하여 환경 챔버 안에 고정시킨 습도 센서를 상대습도 20% ~ 90% 까지 10% 씩 상대습도를 증가시키면서 실험을 수행하였다. 측정결과 유효면적 70%, 감습층 두께 1.1μm로 제작된 습도센서는 상대습도 20% ~ 90% 영역에서 캐패시턴스와 선형적 상관관계를 보여주고 있다. 습도 민감도는 3.9 pF/%RH 이며, 비선형성은 ±1.0% 이다. 한편, 측정된 민감도를 이용하여 상대습도의 변화에 따른 유전상수(Dielectric constant)의 변화를 계산한 결과 상대습도 20%와 90% 에서 유전상수는 각각 2.5 와 3.1로 측정되었다.

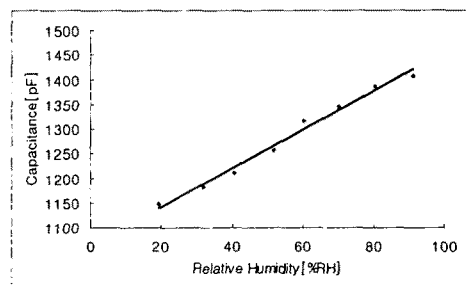


그림.6 상대습도의 변화에 따른 민감도의 변화

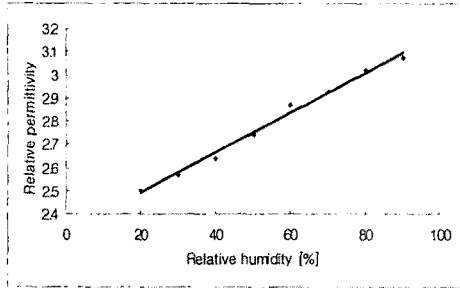


그림 7 상대습도의 변화에 따른 유전상수의 변화

높은 민감도를 갖는 습도 센서를 위해서 먼저 감습층인 폴리이미드의 높은 수분 민감성이 요구된다. 수분 민감성의 향상은 폴리이미드의 유전상수 변화를 낮은 영역부터 높은 영역까지 폭넓게 가져오므로 습도센서의 민감도를 향상시킬 수 있기 때문이다.

높은 수분 민감성을 위해서 수분 민감성 감습층의 개발과 함께 습도 센서의 면적 및 감습층 두께와 같은 소자적 측면도 고려하여야 한다.

그림 8 과 그림 9 은 습도 센서의 감습층 두께 및 면적 변화에 대한 민감도 변화의 경향을 나타내고 있다. 그림 8 에서 알 수 있듯이 습도 센서의 민감도는 감습층의 두께의 제곱에 반비례함을 알 수 있다. 즉, 감습층으로 쓰인 폴리이미드의 두께를 감소시킬수록 매우 높은 민감도를 갖는 습도 센서를 제작할 수 있다.

그림 9 은 습도센서의 면적 변화에 대한 민감도의 변화 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 습도 센서의 면적을 증가시킬 경우 민감도를 향상시킬 수 있으나 이는 전체 센서의 크기가 증가하는 단점이 있다. 따라서, 습도 센서의 민감도를 향상시키기 위해서 감습층의 수분 민감성을 향상시킴과 아울러 감습층의 두께를 감소시키는 것이 바람직하다.

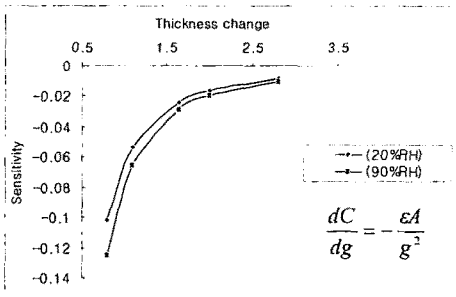


그림 8 감습층의 두께 변화에 따른 민감도의 변화

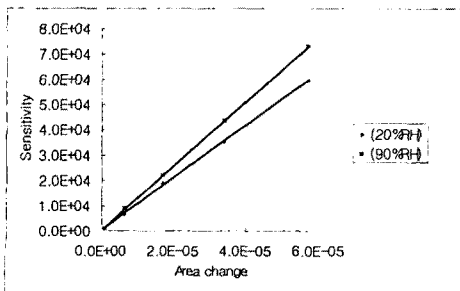


그림 9 면적변화에 따른 민감도의 변화

### 3. 결 론

미세구조의 패키징 상태를 평가하기 위한 새로운 고감도의 습도 센서를 제작하였다. 내수성 향상을 위해 플루오르 기를 포함한 일반적인 폴리이미드 대신 플루오르 기를 배제한 새로운 폴리이미드를 합성하여 사용하였으며, 이를 통해 감습층으로 쓰인 폴리이미드의 수분 민감성을 향상시켰다. 플루오르 기를 배제시킨 폴리이미드를 습도 센서의 감습층으로 집적시켜 측정된 결과 넓은 상대습도 범위에서 선형성을 얻을 수 있었으며, 높은 민감도(3.9 pF/%RH)를 갖는 습도센서를 제작할 수 있었다. 이는 플루오르 기를 배제시킴으로써 감습층으로 쓰인 폴리이미드의 수분 민감성을 향상시킨 결과이다.

또한, 민감도 향상을 위해서 수분 민감성 감습층에 대한 연구 이외에 감습층의 두께 및 면적에 따른 민감도의 영향을 고찰하였다. 고찰 결과 습도 센서의 민감도는 폴리이미드 감습층 두께의 제곱에 반비례한다. 따라서, 습도센서를 소형화하면서 높은 민감도를 얻기 위해서는 폴리이미드 감습층의 수분 민감성을 향상시킴과 함께 폴리이미드 감습층의 두께를 감소시키는 것이 바람직하다.

이를 위해서는 감습층으로 쓰이는 폴리이미드의 물성을 함께 제어하여 수분 민감성을 향상시킴과 아울러 재현성을 갖는 범위에서 폴리이미드의 두께를 감소시키는 연구가 요구되어진다.

### 감사의 글

본 연구에 조언과 도움을 주신 경북대학교 박세광 교수님과 내대식 연구원님께 감사 드립니다. 본 연구는 2001년도 연세대학교 학술 연구비의 부분적 지원으로 이루어졌습니다.

### [참 고 문 헌]

- [1] B. Ziaie, J. A. Von Arx, M. R. Dokmeci and K. Najafi, A hermetic glass-silicon micropackage with high-density on-chip feedthroughs for sensors and actuators, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Volume: 5 Issue: 3, Page(s): 166-179, Sept. 1996.
- [2] M. Dokmeci and K. Najafi, A high sensitivity polyimide capacitive relative humidity sensor for monitoring anodically bonded hermetic micropackages, *Journal of Microelectromechanical Systems*, Volume: 10 Issue: 2, Page(s): 197-204, June 2001
- [3] K. Sager, A. Schroth, A. Nakladal and G. Gerlach, Humidity-dependent mechanical properties of polyimide films and their use for IC-compatible humidity sensors, *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 53, Issues 1-3, Pages 330-334, May 1996
- [4] T. Liang, Y. Makita, S. Kimura, Effect of film thickness on the electric properties of polyimide thin films, *Polymer* 42 4867-4872, 2001
- [5] Ralston. A.R.K, Klein. C.F. Thomas. P.E. Denton. D.D, A model for the relative environmental stability of a series of polyimide capacitance humidity sensors, *The 8th International Conference on Solid State Sensors and Actuators*, Volume : 2, Page(s): 821- 824, 1995
- [6] M. K. Ghosh, and K. L. Mittal, " Polyimides: Fundamentals and Applications", Marcel Deller, New York, 1996