

요오드가 도우핑된 폴리페닐아세틸렌 박막을 이용한 정전용량형 습도센서

論 文
49C-6-3

Capacitive Humidity Sensors using Iodine-doped Polyphenylacetylene Thin Films

閔南基* · 陳俊亨** · 金泰允*** · 洪錫引§
(Nam-Ki Min · Joon-Hyung Jin · Tae-Yoon Kim · Suk-In Hong)

Abstract - We report the results of a preliminary investigation on capacitive humidity sensors using iodine-doped polyphenylacetylene(PPA) thin films. PPA was prepared from phenylacetylene(PA), chemically doped with iodine, and characterized by DSC, ¹H-NMR and FTIR spectra. The iodine-doped PPA sensors showed a sensitivity of 0.20pF/%RH, a linearity of 3.8%FS, a negligible hysteresis, and a low temperature coefficients of 0.043~0.067pF/°C over a wide range of relative humidity. These results are expected to open up the possibility of iodine-doped PPA thin films as relative humidity sensors.

Key Words : 정전용량형 습도센서, I₂-doped PPA 박막, 마이크로 센서

1. 서 론

최근 산업 및 민생분야에서 정확한 습도 제어·관리가 요구됨에 따라 각종 재료를 이용한 새로운 습도센서가 개발되고 있다. 현재 감습재의 흡습과 탈습에 의한 전기적 특성(정전용량 또는 전기저항) 변화로 습도를 검출하는 방식에는 세라믹, 유기고분자, 전해질과 같은 다양한 재료가 사용되고 있다. 이중 유기고분자는 제조와 특성 조절이 용이하고, 센서의 저가화·소형화·집적화가 가능하기 때문에 최근까지 다수의 고분자 습도센서의 개발이 진행중이며, 일부는 실용화되었다.[1-6] 그러나, 대부분 유기 고분자의 감습 특성은 다른 습도센서에 비해 부족한 면이 있기 때문에 고분자를 이용한 습도센서의 연구는 아직도 계속되고 있다.

Polyphenylacetylene(PPA)은 각 단량체 unit당 phenyl기를 가지고 있는 polyenic 화합물로서 공기 중에서 화학적으로 매우 안정된 고분자이다. 최근 PPA는 CO, CO₂, CH₄, H₂O 등과 같은 가스를 흡착하거나, 또는 광전도성 및 비선형 광학특성을 갖는 것으로 알려지고 있어 새로운 센서 재료로 관심을 끌고 있다.[6-11] Polyphenylacetylene은 polyenic 화합물임에도 불구하고, 불순물을 도우핑하지 않으면 절연체이며, 이를 이용한 가스·습도센서는 감도가 매우 낮아 비실용적이다.[7] PPA에 도우너나 억셉터를 도우핑하면 전기저항이 감소하는 반도체 성질을 나타낸다. Furlani 등은[6,9] 요오드(iodine)을 도우핑한 PPA가 흡습하였을 때

전기 전도도가 증가하여 감도가 크게 향상된다고 보고하였다. 그러나, 저항 변화형 습도센서는 출력 특성이 매우 비직선적이고, 온도 의존성이 높다는 단점을 가진다.

본 논문에서는 요오드를 화학적으로 도우핑한 PPA 박막을 이용해 정전용량형 습도센서를 제작하고, 요오드 도우핑 농도, 측정 주파수, 온도에 따른 상대습도-정전용량 특성의 변화와 시간응답을 고찰하였다. 또한 측정 결과로부터 센서의 감도, 히스테리시스, 선형성 등을 계산하였다.

2. PPA 합성 및 구조 분석

2.1 Polyphenylacetylene의 합성

polyphenylacetylene의 합성은 그림 1과 같이, carbon disulfide(CS₂) 용매에서 phenylacetylene(PA)을 단량체로 하고, Lewis acid 촉매인 aluminium chloride(AlCl₃)를 이용하여 양이온 중합법으로 합성하였다.

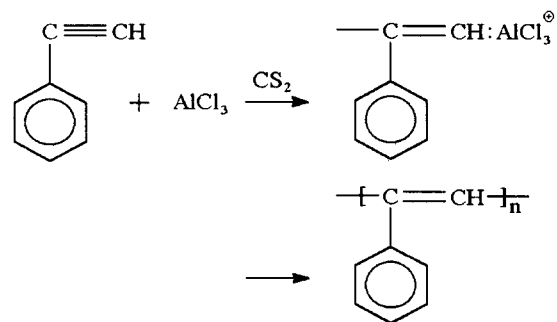


그림 1 양이온 중합법에 의한 PPA 합성
Fig. 1 Synthesis of polyphenylacetylene by cationic polymerization

* 正會員 : 高麗大 制御計測工學科 正教授 · 工博
** 正會員 : 高麗大 生命工學科 博士課程
*** 非會員 : 高麗大 化學工學科 博士課程
§ 正會員 : 高麗大 化學工學科 正教授 · 工博
接受日字 : 1999年 12月 20日
最終完了 : 2000年 5月 8日

상온의 질소 분위기 하에서 carbon disulfide 100ml과 phenylacetylene 27ml를 플라스크 속에서 혼합한 후 aluminium chloride 0.5g을 첨가하여 반응시켰다. 반응 시작 전에는 투명한 노란색 용액에서, 반응시작 후 30분 정도가 지나면서 적갈색의 불투명한 용액으로 변화하였다. 이러한 상태에서 24시간 반응시킨 후 isobutanol을 과량 첨가하여 생성물을 침전시켰다. 이 침전된 생성물을 여과시킨 다음 carbon disulfide와 isobutanol로 수차례 세척한 후 진공 오븐 속에서 하루 이상 건조시키면 적갈색 분말상태의 PPA가 얻어진다. 합성된 PPA에 요오드(I₂)를 도우핑하기 위해서 dichloromethane 30ml에 PPA를 0.13g, Iodine을 0.13g씩 넣어서 24시간 stirring한다. 본 센서의 제작공정에서 가장 중요한 것은 실리콘 웨이퍼 위에 PPA 박막을 균일하게 코팅하는 것이다. 아주 미세한 입자도 막의 특성에 큰 영향을 미치기 때문에 기공크기가 0.45 μ m인 teflon membrane filter를 사용하여 iodine-doped PPA 용액을 여과하였다.

2.2 Polyphenylacetylene(PPA)의 구조분석

합성한 고분자의 화학적 구조는 NMR, IR, DSC(differential scanning calorimeter)를 사용해 분석하였다. 그림 2(a),(b)는 ¹H-NMR(Bruker의 AM-300 NMR spectrometer)를 이용한 PPA 시료의 분석 결과이다. 용매로는 CDCl₃를 사용하였고, tetramethylsilane(TMS)를 내부 표준물질로 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 $\delta = 7.25\text{ppm}(2\text{H})$ 에서 피크가 넓게 분포되어 있는 것으로 보아 PPA가 합성되었음을 알 수 있다.

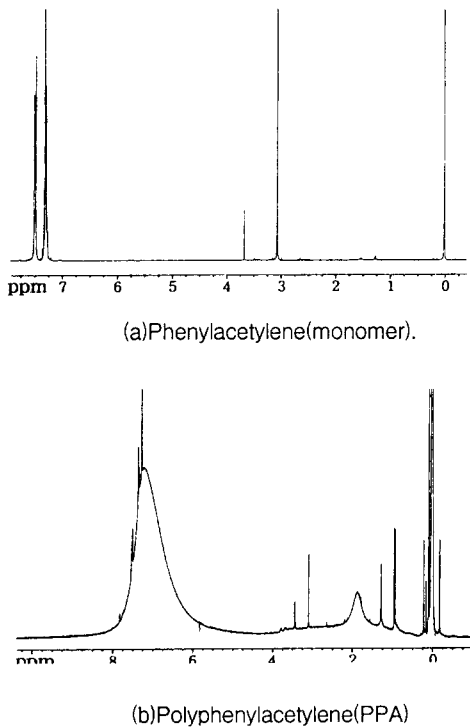


그림 2 PA와 PPA의 1H-NMR 스펙트럼
Fig. 2 1H-NMR spectra of PA and PPA

PPA의 유리전이온도(T_g)는 DSC(Perkin-Elmer의 DSC-7)로 분석하였다. 유리전이온도는 열용량의 계단변화의 중간점에서 온도를 취하는 중간점법으로 결정하였다. 온도는 5°C~280°C 범위에서 20°C/min의 속도로 승온하였으며, 기준물질로 인듐(In)을 사용하였다. 그림 3은 DSC 분석 결과를 나타낸 것으로, 유리전이온도(T_g)는 165°C로 측정되었다. 이 결과는 Cataldo 등[11]에 의해 합성된 PPA에 대한 결과들과 거의 일치하고 있다. 일정 두께의 고분자 박막의 경우 유리전이온도 이상이 되면 박막의 물리적 변형이 발생하여 두께 변화 및 박막 파열 등이 일어날 수 있다. 따라서, 센서소자 제작시, PPA 박막 코팅후 T_g 이상인 공정은 피해야한다.

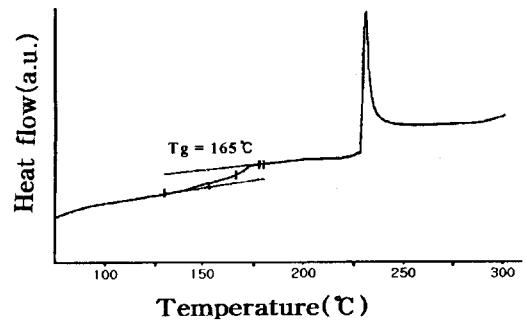


그림 3 PPA의 DSC 분석 결과 : 온도상승율=20°C/min
Fig. 3 DSC thermogram of PPA: heating rate=20°C/min

그림 4는 PPA의 FTIR 분석 결과이다. 3000cm⁻¹ 왼쪽에 =C-H stretching vibration 피크가 보이며, 1650cm⁻¹ 근처에서 C=C stretching에 의한 피크가 보인다. C=C aromatic ring stretching 피크는 1600cm⁻¹ 와 1475cm⁻¹ 에서 짝지어 나타난다. 3400cm⁻¹ 에서 보이는 넓은(broad) 피크는 수소 결합을 하고 있는 수산기(OH 그룹)의 흡수피크인데, 이것은 PPA 합성과정에서 PPA를 침전시키기 위해 사용하였던 isobutanol에 기인하던가 또는 합성후 공기로부터 흡수된 수분에 기인하는 것으로 생각된다.

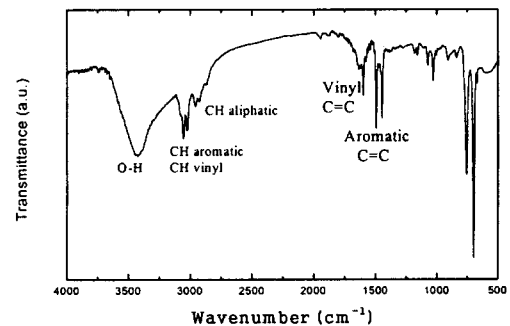


그림 4 PPA의 FTIR 스펙트럼
Fig. 4 FTIR spectrum of PPA

그림 5는 요오드를 도우핑한 PPA의 FTIR 분석 결과이다. 실제로 화합물 중에 halide 계열의 원소가 있는지를 IR 스펙트럼으로 결정하는 것은 어려움이 따르지만, main chain의 탄소와 요오드의 결합(I-C)에 해당하는 525cm⁻¹

파장대의 피크가 존재하지 않고 대신 1397~1390cm⁻¹ 영역에서 약하게나마 피크들이 나타나는 것으로 보아, 요오드는 PPA 고분자의 main chain 탄소와 결합하지 않고 pendant 그룹(즉, phenyl 그룹)에 치환되어 들어가는 것으로 보인다. 더욱이 그림 5에서 수산기에 의한 흡수피크(3400cm⁻¹)가 사라진 것으로 미루어 수산기가 자리하고 있던 위치에 요오드가 치환해 들어간 것으로 보인다.

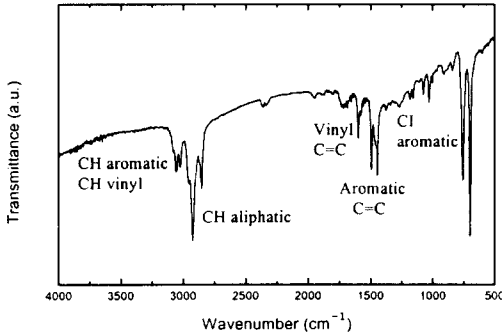
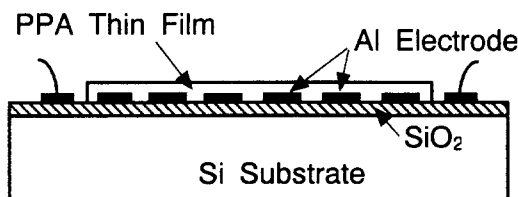


그림 5 요오드 도우핑된 PPA의 FTIR 스펙트럼
Fig. 5 FTIR spectrum of iodine-doped PPA

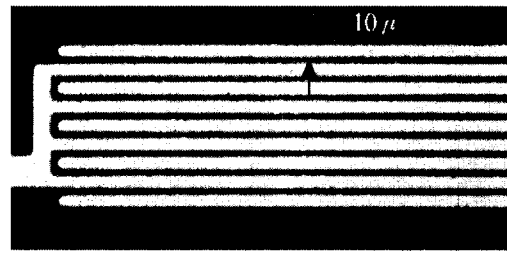
3. 소자 제작

그림 6(a)는 요오드를 도우핑한 PPA박막을 감습막으로 한 정전용량형 습도센서의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것으로, 실리콘 기판의 크기는 약 2cm × 2cm, 전극 폭은 10 μm, 길이는 1200μm, 전극사이의 간격은 10μm이다. 소자 제작 과정을 간단히 설명하면 다음과 같다. 먼저, 4인치 실리콘 웨이퍼를 1000°C에서 340 min 동안 습식/건식 싸이클로 두께 1μm의 산화막을 성장시킨 후, 진공 증착기를 사용해 진공도는 1~2×10⁶ Torr에서 30 Å/s의 속도로 5000 Å 두께의 알루미늄 막을 증착하고, 포토리소그래피 공정에 의해서 전극을 패터닝하였다. 다음, 합성한 PPA를 벤젠에 녹인 용액과, iodine-doped PPA를 다이클로메탄(CH₂Cl₂)에 녹인 용액을 스핀 코팅하여 PPA 박막을 형성하였다. 벤젠이나 다이클로메탄은 휘발성이 매우 강해서, 저속 코팅시 원형의 띠를 이루며 균일하지 못한 막이 형성된다. 실험결과 스핀 속도 2500~3500rpm범위에서 가장 균일한 막이 얻어졌다. 또, PPA 용액속에 잔류하는 미세입자들이 막의 균일성에 미치는 영향을 제거하기 위해서 기공 크기가 0.45μm인 teflon 필터를 사용하여 PPA 용액을 여과하였다.

그림 6(b)는 3000rpm의 속도에서 20초간 코팅한 iodine-doped PPA 감습막과 전극일부를 관측한 현미경 사진이다.



(a) Cross-sectional view



(b) Top view

그림 6 PPA 정전용량형 습도센서의 구조
Fig. 6 Schematic of a PPA capacitive humidity sensor structure

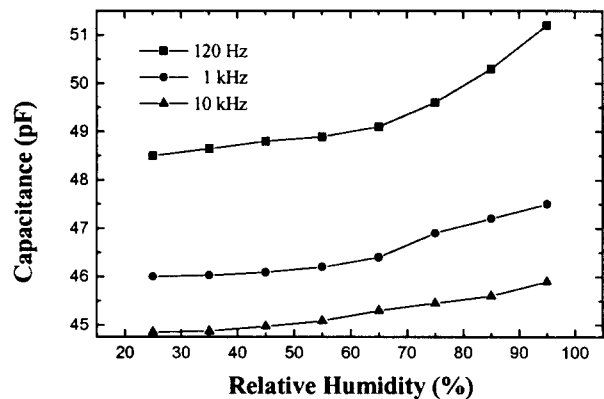
4. 센서 특성

건조상태에서 PPA의 유전율은 매우 낮으나, 물분자(약 ε_r=80)가 흡착되면 유전율이 증가한다. 흡습과 탈습에 의한 PPA의 유전율 변화는 센서의 정전용량 변화로 나타나며, 상대습도 x%에서 센서의 정전용량 C(x)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$C(x) = C_0 + K \frac{dC(x)}{dx} \quad (1)$$

여기서 C₀는 상대습도 0%에서 센서의 정전용량, K는 습도센서의 형상에 의존하는 상수이다.

그림 7(a)는 요오드를 도우핑하지 않은 PPA 박막의 감습 특성을 나타낸 것으로, 상대습도에 따른 정전용량의 변화가 매우 작으며, 측정 주파수가 10 kHz인 경우를 제외하고는 정전용량이 매우 불안정하여 정확한 값을 기록하기가 곤란하였다. 또, 그림 7(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 10 kHz의 주파수에서 측정된 감습특성의 히스테리시스가 상당히 크게 나타났다. 이것은 흡습하였을 때 PPA의 H와 물분자의 O가 수소결합하여 감습시 물분자의 탈리가 용이치 않아 큰 히스테리시스가 발생하는 것으로 생각된다.



(a)

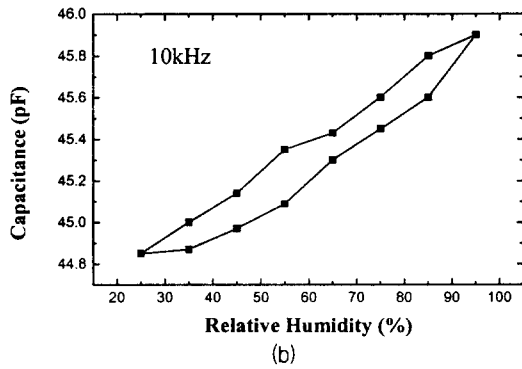


그림 7 요오드가 도우핑되지 않은 PPA 박막의 정전용량-상대습도 특성(a)과 히스테리시스 특성(b)
 Fig. 7 Capacitance vs. relative humidity(a) and hysteresis(b) of undoped PPA thin films

PPA에 요오드를 도우핑하면 센서의 감습특성은 훨씬 안정화되었다. 그림 8(a)와 그림 8(b)는 요오드의 도우핑 농도가 다른 두 PPA 박막의 대표적인 정전용량-상대습도 특성을 나타낸 것이다. 요오드의 도우핑 농도를 증가시키면, 감도와 직선성이 향상되었고, 특히 PPA : iodine=1 : 1(wt.)인 박막에서 우수한 감습특성이 얻어졌다. 앞에서 검토한 바와 같이, PPA에 도우핑된 요오드는 수산기(OH 그룹)가 있던 위치에 치환되어 들어간 것으로 가정한다면, 이 경우 하나의 물분자는 요오드와 정전기적으로 약하게 결합하고 그 위에 나머지 물분자들이 물리적으로 흡착될 것이다.

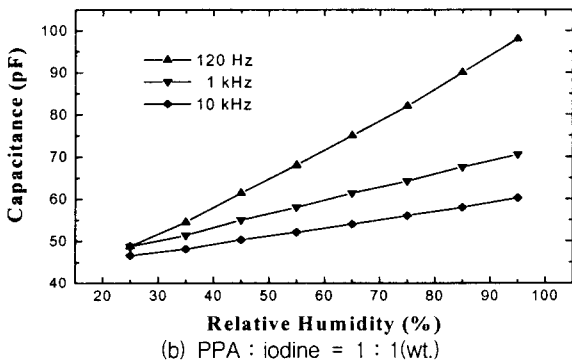
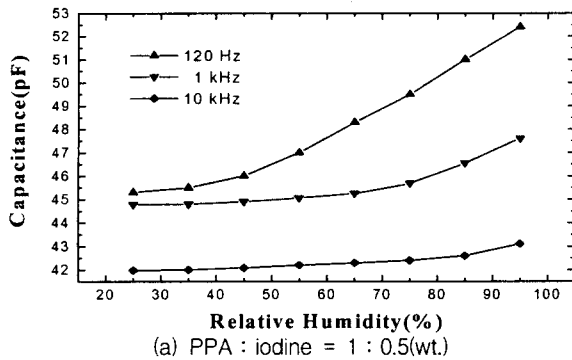


그림 8 요오드가 도우핑된 PPA 박막의 정전용량-상대습도 특성. PPA:iodine = 1:0.5(a); PPA:iodine = 1:1(b)
 Fig. 8 Capacitance vs. relative humidity of iodine-doped PPA thin films. PPA:iodine = 1:0.5(a); PPA:iodine = 1:1(b)

이것은 그림 9의 FTIR 분석 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 3400cm⁻¹에 관측되는 넓은 피크로부터 확인할 수 있다. 또한 수소 원자보다는 요오드 원자의 크기가 훨씬 크기 때문에 요오드가 도우핑되면 PPA 구조의 다공성이 증가할 것으로 추측되며, 따라서 도우핑하기 전보다 흡수되는 수분량도 증가할 것으로 예상된다.

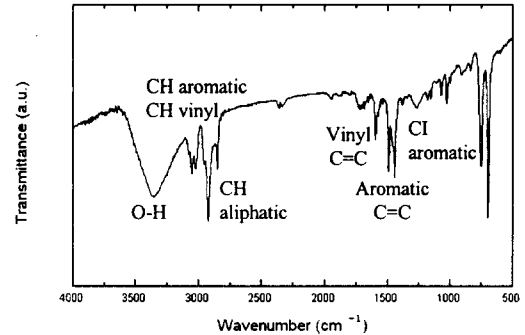


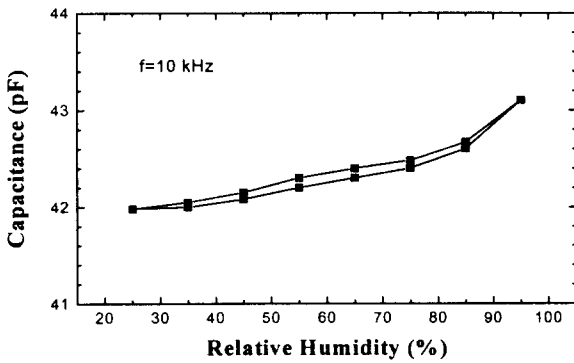
그림 9 흡수된 I2-PPA의 FTIR 스펙트럼
 Fig. 9 FTIR spectrum of iodine-doped PPA with H₂O gas adsorption

수분이 흡착된 PPA 감습막의 유전율을 등가 유전율로 대체하면, 상대습도 $x\%$ 에서 식(1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

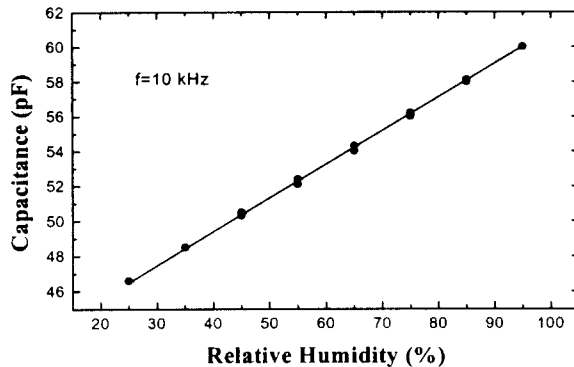
$$C(x) = \frac{\epsilon_{eq}}{\epsilon_P} C_0 \quad (2)$$

여기서, ϵ_P 는 PPA 박막의 건조상태에서 비유전율, ϵ_{eq} 는 흡수 상태에서 등가 비유전율이다. 그림 8(b)의 10kHz 정전용량-상대습도 특성으로부터 $C(x)/C_0$ 를 계산하면 $C(95\%RH)/C(25\%RH) = 13.6$ 으로 되고, 감도는 약 0.20pF/%RH가 얻어진다. 이 값은 다른 정전용량형 고분자 습도센서의 감도와 동일한 수준이다.[12] 또, 특성곡선으로부터 계산된 비직선성은 3.8%FS이며, Furlani 등[9]이 발표한 저항변화형에 비해 크게 향상되었다. 한편 모든 시료에서 측정 주파수가 증가하면 정전용량이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 고주파에서 계면분극이 제거된 것에 기인한다.

그림 10은 가습과 감습을 반복하면서 센서의 히스테리시스 특성을 측정된 결과이다. 요오드 농도가 PPA: iodine=1 : 0.5(wt.)인 소자의 경우는 모든 측정 주파수에서 (120Hz,1kHz,10kHz) 히스테리시스가 매우 컸다. 그러나, 요오드의 농도를 증가시켜가면 정전용량이 안정됨과 동시에 히스테리시스도 감소하였으며, PPA : iodine=1 : 1(wt.) PPA 박막의 경우는 모든 측정 주파수에서 히스테리시스가 거의 0으로 되었다. 이것은 순수한 PPA 경우와는 달리 iodine-doped PPA에 흡수된 대부분의 물분자가 물리적 흡착 상태로 되어있기 때문에 히스테리시스가 크게 감소하는 것으로 생각할 수 있다.



(a) PPA : Iodine = 1 : 0.5



(b) PPA : Iodine = 1 : 1

그림 10 요오드가 도우핑된 PPA 습도센서의 히스테리시스 특성. PPA:iodine = 1:0.5(a) ; PPA:iodine = 1:1(b)
 Fig. 10 Hysteresis for iodine-doped PPA humidity sensors. PPA:iodine = 1:0.5(a) ; PPA:iodine = 1:1(b)

그림 11은 온도에 따른 감습특성의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 센서의 정전용량이 일정한 간격으로 증가함을 볼 수 있으며, 그림으로부터 계산된 정전용량의 온도계수는 약 0.215%RH/°C ~ 0.335%RH/°C로 저항형 PPA 습도센서[9]에 비해 매우 작다.

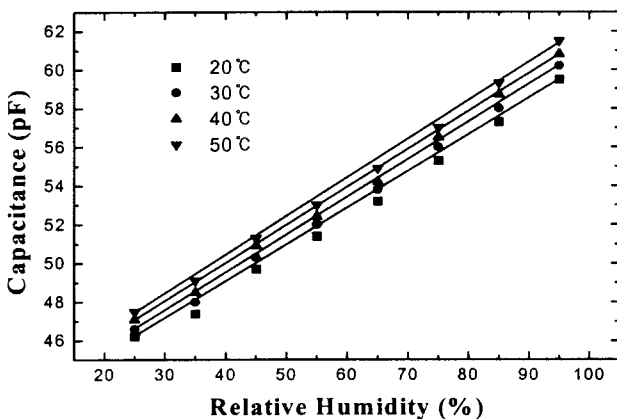


그림 11 여러 온도에서 측정된 정전용량-상대습도 특성
 Fig. 11 Capacitance vs. relative humidity for different temperatures

그림 12는 PPA 박막의 흡습과 탈습에 대한 응답 특성을 나타낸 것이다. 흡습시 응답시간은 약 1.5s 이하이고, 탈습시 응답시간은 약 2s로 약간 더 길었지만 대칭적 특성을 보여 준다. 이것은 전술한 바와 같이 흡습된 물분자의 탈리가 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

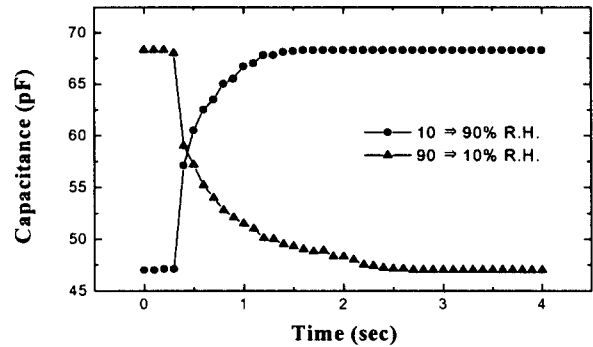


그림 12 PPA 습도센서의 시간 응답특성
 Fig. 12 Time responses of PPA humidity sensor

5. 결 론

본 논문에서는 양이온 중합법으로 합성한 polyphenyl-acetylene(PPA)에 요오드를 도우핑한 후 정전용량형 PPA 박막 습도센서를 제작하여 그 특성을 고찰하였다. PPA:Iodine=1:0.5 시료의 경우, 순수한 PPA박막에 비해, 측정 주파수가 증가할수록(120Hz→10kHz) 비직선성은 향상되었으나, 아직도 감도는 0.014pF/%RH로 매우 작고, 또 히스테리시스는 크다. 한편, PPA : Iodine=1:1 박막의 경우는, 모든 측정 주파수에서 비직선성이 크게 개선되었고, 감도가 0.20 pF/%RH로 현저히 증가하였다. 특히 히스테리시스는 모든 측정주파수에 대해 거의 0에 가까울 정도로 우수하였으며, 응답시간은 2s이하로 매우 짧았다. 직선성과 온도특성을 좀더 개선한다면, 요오드를 도우핑한 PPA박막은 우수한 정전용량형 상대습도센서로 사용이 가능할 것이다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학계간 연구 지원사업에 의해서 연구되었음

참 고 문 헌

[1] Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, and V.L.Rao, "Humidity sensors using microporous film of polyethylene-graft-poly-(2-hydroxyl-3-methacryloxypropyl trimethyl-ammonium chloride)," J. Mater. Sci., Vol. 24, pp. 101-104, 1989.
 [2] Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, "Humidity sensors based on polymer thin films," Sensors and Actuators B, Vol. 35-36, pp. 85-90, 1996.

- [3] A.R.K. Ralston, C.F. Klein, P.E. Thoma, D. and D. Denton, "A model for the relative environmental stability of a series of polyimide capacitance humidity sensors," Sensors and Actuators B, Vol. 34, pp. 343-348, 1996.
- [4] H. Wang, C.D. Feng, S.L. Sun, C.U. Segre, and J.R. Stetter, "Comparison of conductometric humidity-sensing polymers," Sensors and Actuators B, Vol. 40, pp. 211-216, 1997.
- [5] S. Takeda, "Electrode structure and heat treatment effects on stabilization of capacitive humidity sensor with plasma-polymerized thin film," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 909-912, 1999.
- [6] A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti and A. D'Amico, "Iodine-doped polyphenylacetylene thin film as a humidity sensor," Sensors and Actuators B, Vol. 8, pp. 23-126, 1992.
- [7] E. C. M. Hermans, "CO, CO₂, CH₄ and H₂O sensing by polymer covered interdigitated electrode structures," Sensors and Actuators, Vol. 5, pp. 181-186, 1984.
- [8] M. Asdente, V. Ottoboni, A. Furlani and M. V. Russo, "The influence of humidity on the electrical conductivity of iodine doped polyphenylacetylene," Chemtronics, Vol. 5, pp.75-?, 1991.
- [9] A. Furlani, G. Iucci, M. V. Russo, A. Bearzotti and A. D'Amico, "Thin films of iodine-polyphenylacetylene as starting materials for humidity sensors," Sensors and Actuators B, vol.7, pp.447-450, 1992..
- [10] A. Furlani, M. V. Russo, A.M. Ciancusi, F. Bruno, R. Mercuri, A. Paoletti and A. D'Amico, "FeCl₃ doped polyacetylenes: humidity and temperature dependence of electrical conductivity," Chemtronics, vol.3, p.239, 1988.
- [11] F. Cataldo, "A New Method of Synthesizing Polyphenylacetylene", Polymer International, vol.39, 91-99, 1996.
- [12] H. Shibata, M. Ito, M. Asakura and K. Watanabe, "A Digital Hydrometer Using a Polyimide Film Relative Humidity Sensor," IEEE Trans. Instrum. and Meas., Vol.45, pp.555~569, 1996.

저 자 소 개



민 남 기 (閔南基)

1950년 7월 12일 생. 1974년 고려대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년~1984년 동국대 전기공학과 조교수. 1989년 Cincinnati대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1990년~현재 고려대 제어계측공학과 교수
Tel : 02-925-2296, Fax : 02-927-8223
E-mail : nkmin@tiger.korea.ac.kr



김 태 운 (金泰允)

1969년 2월 4일 생. 1992년 고려대 화학공학과 졸업. 1994년 동 대학원 화학공학과 졸업(석사). 1994년~현재 동 대학원 화학공학과 박사과정
Tel : 02-924-0988, Fax : 02-924-0988
E-mail: catlab@kuccnx.korea.ac.kr



진 준 형 (陳俊亨)

1969년 10월 23일 생. 1993년 고려대 화학과 졸업. 1995년 동 대학원 화학과 졸업(석사). 1997년~현재 고려대 생명공학원 박사과정
Tel : 011-9866-2603, Fax : 02-924-0988
E-mail : jjh1023@chollian.net



홍 석 인 (洪錫引)

1946년 2월 17일 생. 1969년 고려대 화학공학과 졸업. 1977년 동 대학원 졸업(공학). 1981년~1982년 독일 DAAD 초빙 연구원. 1987년~1989년 미국 Cincinnati대학교 방문교수. 1997년~1998년 미국 Cincinnati대학교 방문교수 및 일본 와세다 대학교 교환교수. 현재 고려대 화학공학과 교수
Tel : 02-3290-3294, Fax : 02-924-0988p
E-mail: sihong@kuccnx.korea.ac.kr