

## VPLIV STOPNJE ZAMREŽENJA NA KARAKTERISTIKE KAPACITIVNEGA POLIMERNEGA SENZORJA RELATIVNE VLAŽNOSTI ZRAKA

### THE EFFECT OF THE DEGREE OF CROSS-LINKING ON THE CHARACTERISTICS OF A POLYMER CAPACITIVE-TYPE SENSOR

Karol Požun<sup>1</sup>, Lidija Koller<sup>1</sup>, Borut Praček<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija  
<sup>2</sup>ITPO, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 1999-10-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-04-13*

Vpliv obsevanja polimera z UV-žarki na stekleni podlagi opazujemo po spremembi dielektrične konstante in drugih znanih karakteristik senzorja relativne vlažnosti zraka. Stopnja polimerizacije močno vpliva na občutljivost senzorja pri merjenju spremembe vlage v okolju. Občutljivost senzorja se lahko poveča do 95%, nad to vrednostjo pa njegova občutljivost hitro pade, kljub daljšanju časa osvetlitve z UV-žarki. To si razlagamo tako, da je količina absorbirane vodne pare odvisna od stopnje polimerizacije. Podoben vpliv povečane absorpcije vodne pare iz zraka smo opazili pri senzorski strukturi, kjer smo kot zgornjo elektrodo npararili sendvič strukturo SiO-zlato-SiO. Poznano je, da se delež dielektrične obnove poveča s premiki nekaterih segmentov v glavni molekularni verigi in enako velja za premike v stranskih verigah. S povečanjem časa izpostavitve polimera UV-svetlobi postane polimer bolj trd, gibljivost segmentov v glavni molekularni verigi pa se počasi ustavi. Rezultat tega je zmanjšanje dielektričnih izgub.

Ključne besede: polimeri, z UV-žarki zamrežen polimer, npararjena sendvič-struktura, SiO-zlato-SiO, zgornja elektroda, kapacitivni senzor relativne vlage.

A cross-linked polymer film was prepared on a glass substrate by using the photo-irradiation technique and evaluated as a capacitive-type humidity sensor. The sensing characteristics were considerably affected by the degree of cross-linking in the film. The sensitivity was enhanced with up to 95% cross-linking, beyond this the sensitivity decreased. This has been explained by the variation in the ability to adsorb water with the degree of cross-linking. Similar behavior was observed for the vapors on the adsorption of the sandwich-cermet (insulator-gold-insulator) type devices prepared with a thin gold metal film as an upper electrode which was deposited by vacuum evaporation. The behavior was explained by the segment motion of the main chain and the side chain. If the cross-linking reaction proceeds and the film becomes rigid, the segment motion of the main chain is depressed. As a result, the value of the dielectric loss decreases.

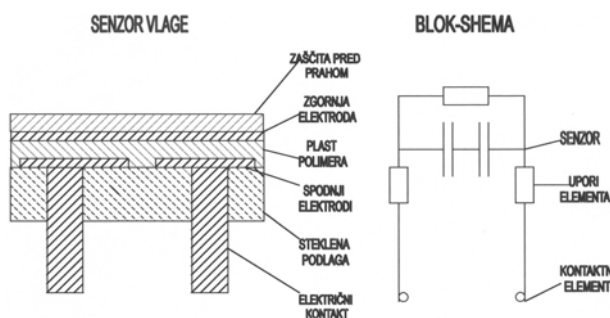
Key words: polymers, photo-irradiation cross-linked polymer film, sandwich cermet, insulator-gold-insulator-type upper electrode, capacitive-type humidity sensor.

#### 1 UVOD

Pri študiju in izdelavi kapacitivnih polimernih senzorjev smo uporabili več vrst polimernih materialov. Do sedaj smo pri našem delu ugotovili, da so zamreženi polimeri primerni za senzorje relativne vlažnosti zraka s kratkim časom odziva, nizkim temperaturnim koeficientom, dolgotrajno stabilnostjo in odpornostjo proti organskim topilom (alkohol, aceton itd.). To lahko dosežemo z ustrežno nizko stopnjo občutljivosti za vodno paro in povečanjem molekulske mase ter dovolj togo neprepustno polimerno strukturo izbranega polimera. Kakorkoli, senzorska struktura mora biti dovolj kemijsko odporna in stabilna v atmosferi vodne pare in organskih topil. Poznano je, da pri adsorpciji molekul acetona na senzorski strukturi dobimo pri meritvah kapacitivnosti večje odmike od nazivne vrednosti<sup>1-4</sup>. Izdelati smo hoteli strukturo polimera, ki bo dovolj občutljiva za vodno paro in organska topila pri eni meritvi. Drugače povedano, študirali smo vpliv zamreženja polimera na občutljivost senzorske strukture. To je

podobno, kot bi izdelali nov polimer z ustreznimi lastnostmi. Lahko rečemo, da so sorpcijske lastnosti, vodene skozi ustrezno obliko mikrostrukture tanke plasti polimera, lahko tudi neodvisne od sprememb hidrofiličnih skupin v polimerni strukturi, kar kažejo tudi rezultati. Polimeri, pri katerih z ustreznimi dejavniki vplivamo na zamreženje, ponujajo možnost z ustrežno izvedbo obdelave vplivati na količino absorbirane vodne pare v zraku in par organskih topil<sup>5-7</sup>.

Preprosta je metoda priprave zamreženega polimera na podlagi, kjer ga zamrežimo z obsevanjem z UV-svetlobo, hitrost zamreževanja pa prilagodimo s katalizatorjem<sup>13-14</sup>. Pri postopku nas je zanimala zgornja meja možnosti zamreženja polimera. V našem dosedanjem delu smo zamrežene stukture polimera (PES) pripravili z obsevanjem z UV-svetlobo in študirali njihov vpliv na občutljivost polimera z uporabo kapacitivnega senzorja relativne vlažnosti zraka. Preiskovali smo vpliv različno dolgega časa obsevanja polimerne strukture z UV-svetlobo na stopnjo zamreženja in s tem posredno na stopnjo občutljivosti senzorja. Pri našem delu pa smo opazovali



**Slika 1:** Konstrukcija senzora relativne vlažnosti zraka na stekleni podlagi in njena električna shema

**Fig. 1:** Sandwich type and equivalent capacitance of the thin film relative humidity sensor on glass substrat

tudi obliko zamreženja in njen vpliv na občutljivost senzora.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Reaktivni oligomer polietersulfona (PES) smo kupili pri ICI Co. Ltd. in ga uporabili brez dodatnega čiščenja. Poznano je, da se PES pod vplivom UV-svetlobe z valovno dolžino okrog 315 nm najučinkoviteje zamreži.

Senzorsko strukturo smo pripravili po naslednjem zaporedju tehnoloških operacij: PES smo raztopili v mešanici topil v ustrezni koncentraciji in raztopino nanесли s centrifugo na stekleno podlago velikosti TO5 z vtaljenimi kovinskimi prevodi, na katere smo napršili tanko plast platine skozi kovinsko masko. PES smo posušili v eni uri pri temperaturi 150 °C v atmosferi N<sub>2</sub>. Po sušenju smo postavili stekleno podlago s PES v cev iz kremenovega stekla, ki smo jo prepihovali z dušikom in jo osvetljevali z UV-svetlobo valovne dolžine 315 nm, ki smo jo dobili z živosrebrno žarnico 500 W. Vzorce smo po tem postopku ponovno ogreli na 150 °C 1 uro v dušikovi atmosferi. Končno smo naparili še SiO-zlato-SiO na površino polimera kot zgornjo elektrodo izbrane senzorske strukture. Za merjenje vsebnosti oziroma količine absorbirane vodne pare smo polimer nanесли še na posebno oblikovan kremenast kristal AT-rez, ki niha s frekvenco 4 MHz in ima na obeh straneh naparjene srebrne elektrode.

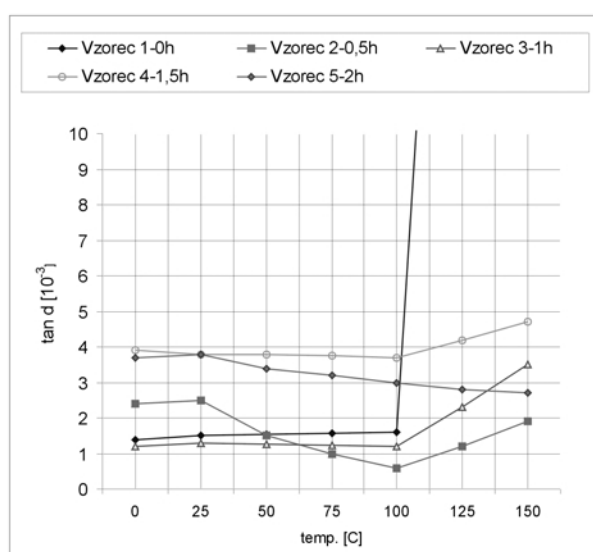
Električne lastnosti smo merili z LCR-merilnikom z različnimi frekvencami. Vpliv relativne vlažnosti na električne lastnosti senzorske strukture smo merili z nasičenimi vodnimi raztopinami izbranih soli z znano relativno vlago nad raztopino, pri konstantni temperaturi v računalniško vodeni termostahirani komori. Meritve spremembe kapacitivnosti smo odčitali po treh minutah izpostavitve senzora neki vlažnosti v nasičeni raztopini soli v kalibru. Devdeset odstotna sprememba kapacitivnosti se je zgodila v 30 sekundah. Odzivni čas pri sušenju je nekoliko daljši in je odvisen od stopnje zamreženosti polimera. Ravnotežno količino absorbirane vodne pare smo določili s spremembo frekvence uporabljenega kremenovega kristala ter debeline in kvalitete

nanesenega polimera. Koncentracija se spreminja glede na dolžino trajanja osvetljevanja z UV-svetlobo v kremenovni cevi. Moč oscilacij smo regulirali z napajalnikom z napetostjo 4,5 V. Merilno sondo smo postavili v termostahirano komoro z izbrano vlažnostjo in na merilniku spremljali spremembo frekvence.

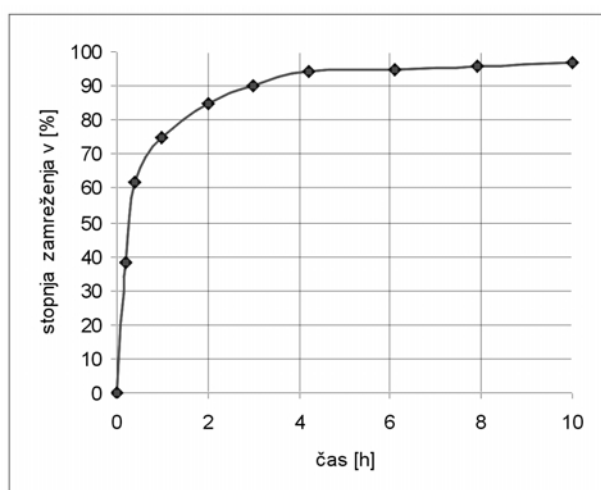
Na **sliki 1** je prikazana konstrukcija senzora relativne vlažnosti zraka (struktura kovina-polimer-kovina) in njegova električna shema. Pri tako narejenih senzorjih smo merili relativno spremembo dielektrične konstante v odvisnosti od absorbirane vodne pare iz zraka. Spremembo kapacitivnosti in druge spremljajoče dejavnike smo merili z LCR-merilnikom (HP 4284A) pri različnih frekvencah. Debelino napršenih tankih kovinskih plasti smo merili z mehanskim merilnikom stopnice (Tencor Alpha Step 100).

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Vpliv časa obsevanja PES z UV-svetlobo na stopnjo zamreženosti smo na vzorcih opazovali s spremembo dielektrične obnove polimera. Iz dosedanjih raziskav je poznano, da dielektrična obnova polimera poteka z drsenjem in pomikanjem glavnih in stranskih členov polimernih verig. Zaradi zamreženja polimer postaja bolj tog in trd ter se s tem zmanjšuje prostor za drsenje gibljivih delov. Rezultat tega procesa je zmanjšanje dielektričnih izgub. Na **sliki 2** prikazujejo krivulje zmanjšanje dielektričnih izgub med reakcijo zamreženja, ki poteka pri različnih časovnih izpostavitvah polimera UV-žarkom. Dielektrični obnovitveni vrh je viden pri 120 °C za našo izdelano strukturo polimera PES. Z daljšanjem časa izpostavitve UV-svetlobi se vrh dielektrične sprostitve znižuje in se pomika k višjim temperaturam. To je potrditev, da se delež zamreženja polimera



**Slika 2:** Spremembe dielektričnih izgub med zamreženjem  
**Fig. 2:** Dielectric relaxation changes during the cross-linking reaction measured at 1kHz ; 1-0h, 2-0,5h, 3-1h, 4-1,5h, 5-2h



**Slika 3:** Stopnja zamreženja v odvisnosti od časa obsevanja polimera z UV-svetlobo

**Fig. 3:** Variation of cross-linking degree with photoirradiation time

v osnovni strukturi večja z daljšim časom obsevanja polimera z UV-svetlobo. Z več kot dvema urama osvetljevanja so spremembe v deležu zamreženja že zelo nizke, kot je razvidno na **sliki 3**. S postopkom polimerizacije smo dokazali, da z višjo stopnjo zamreženosti polimera dobimo bolj togo in stabilno osnovno strukturo PES. Stopnjo zamreženosti PES smo analizirali tudi s spektrometrijo FT-IR.

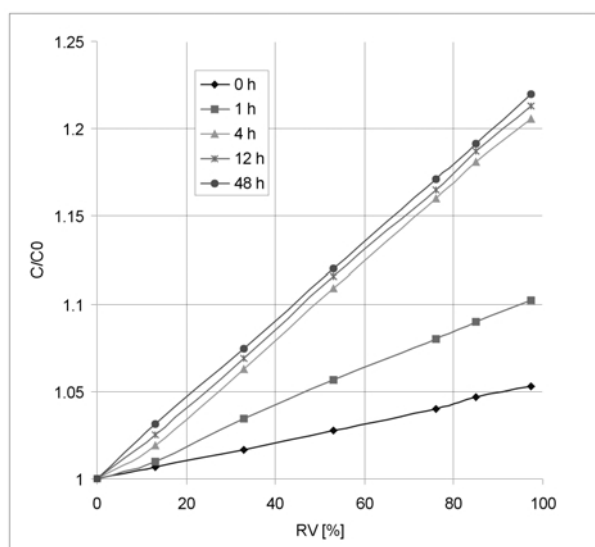
Tanko plast PES smo pripravili na prozorni podlagi in posneli IR spektre po različnih časih obsevanja z UV-svetlobo.

Stopnjo zamreženja smo določili s spremembo absorbance pri valovni dolžini  $1430\text{ cm}^{-1}$ . Trak predstavlja vibracije ogljikove dvojne vezi in novo razporeditev verig v strukturi PES.

S časom obsevanja z UV svetlobo se trak pri  $1430\text{ cm}^{-1}$  postopno znižuje. V diagramu na **sliki 3** smo prikazali stopnjo zamreženja v odvisnosti od dolžine časa obsevanja PES z UV-svetlobo. Kot smo lahko ugotovili, več kot 90 % vseh sprememb v polimeru nastane po 4 urah obsevanja.

Raziskali smo vpliv vlage (izbrana kapacitivnost % RH/proti kapacitivnosti pri 0 % RH) v zamreženem PES pri temperaturi  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kot prikazuje diagram na **sliki 4**, se občutljivost dviga z daljšanjem časa obsevanja polimera z UV-žarki, do 4 ur. Z daljšanjem časa se občutljivost polimera poslabša. Ker smo želeli ugotoviti vzrok za tako obnašanje smo polimer izpostavili različnim vlažnostim pri  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Oblika dobljene adsorpcijske izoterme se ujema s krivuljami v diagramu na **sliki 4**.

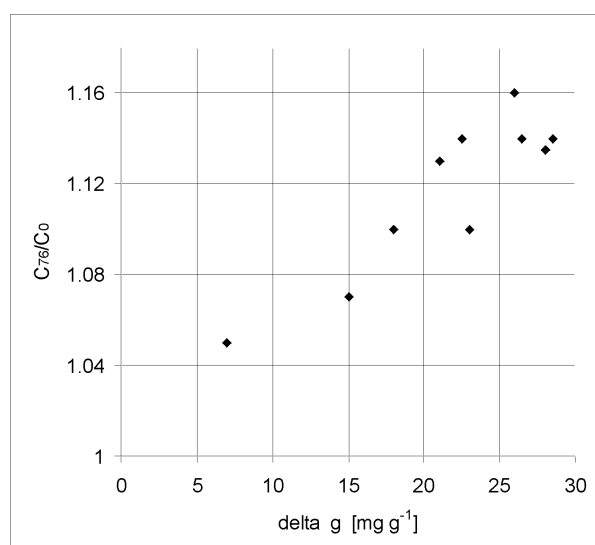
Rezultat meritev občutljivosti je razmerje vsote maksimalne količine absorbirane vodne pare po nekem času obsevanja polimera z UV-žarki in poljubne relativne vlage. Občutljivost, izmerjena pri 76% relativni vlagi proti celotni količini absorbirane vodne pare za PES, je prikazana v diagramu na **sliki 5**. Narisali smo



**Slika 4:** Sprememba kapacitivnosti v odvisnosti od relativne vlage in stopnje zamreženja polimera glede na dolžino časa, ki mu je bil izpostavljen

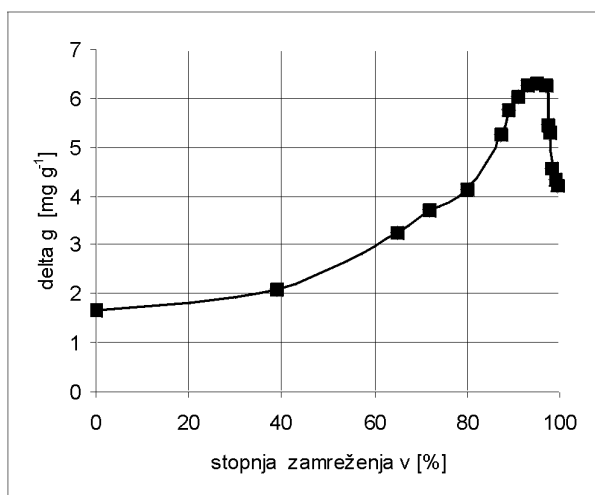
**Fig. 4:** Humidity sensitivity for PES film cross-linked at various photoirradiation times measured at  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 10 kHz

premico, ki povezuje izmerjeno občutljivost senzorja pri 10 kHz in 24 urni absorpciji vodne pare, ki je v mejah eksperimentalne napake. To pomeni, da je sprememba kapacitivnosti močno odvisna od spremembe količine absorbirane vodne pare. Na **sliki 6** je podana odvisnost količine absorbirane vodne pare pri 22 % relativni vlagi od stopnje zamreženosti v odvisnosti od časa obsevanja z UV-žarki. Maksimum krivulje je pri 95 % stopnji zamreženosti polimera. Rezultati meritev pri drugih relativnih vlažnostih so enaki kot v diagramu na **sliki 6**. Če se od



**Slika 5:** Razmerje med občutljivostjo polimera pri 10 kHz in količino absorbirane vodne pare pri 76 % relativni vlagi in  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Fig. 5:** Relationship between the sensitivity at 10 kHz and the amount of adsorbed water at 76 % RH and  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$



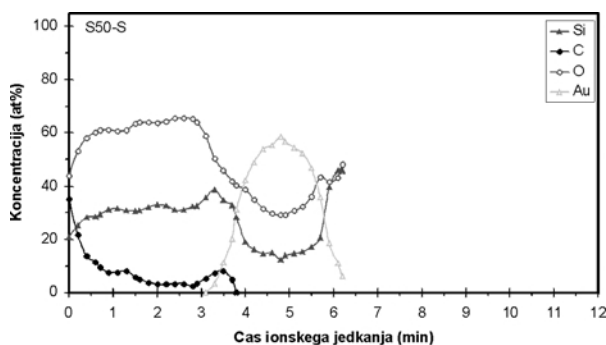
**Slika 6:** Količina absorbirane vodne pare pri 22 % relativni vlagi v odvisnosti od stopnje zamreženja pri 30 °C

**Fig. 6:** Dependence of the amount of absorbed water at 22% RH on the degree of cross-linking at 30 °C

senzorja zahteva večja sposobnost absorpcije vodne pare, je le-ta v tesni povezavi z razpadom polimera po nekem času uporabe. Po uporabljenem postopku obdelave je postal polimer bolj tog in trd zaradi zamreženja. V steklasti polimerni strukturi so mikroprostori, ki se z naraščajočo stopnjo zamreženja pretvorijo v majhne stabilne intersticijske prostore, mikropore, molekularne velikosti, ki v tem primeru odigrajo odločilno vlogo pri absorpciji plinov in par. S povečanjem stopnje zamreženosti se povečuje absorpcijska površina v polimeru, s tem pa tudi količina absorbirane vodne pare v polimeru. Iz poskusov sklepamo, da je v procesu zamreženja nastal manjši delež srednje velikih por. Rezultati kažejo, da se povečuje občutljivost polimera za vodno paro s povečano stopnjo zamreženosti, in to z nastankom mikropor kot učinkovitim dejavnikom tega procesa. Občutljivost polimera na vsebnost vodne pare pa rahlo pade v primeru, ko stopnja zamreženja naraste nad 95%. Vzrok za to je povečana gostota zamreženja v polimeru.

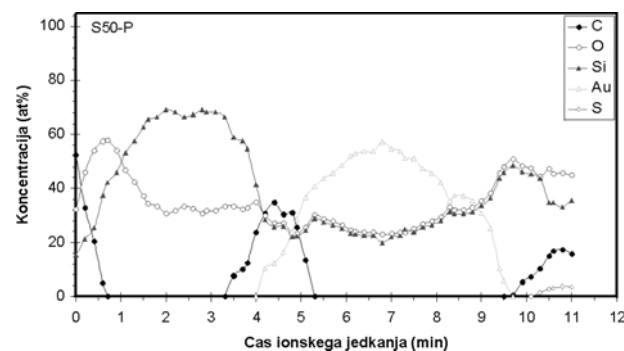
Absorpcija vodne pare v mikroporah polimera, ki so manjše od molekule vode, v tem primeru ni mogoča. Povedano z drugimi besedami, količina prostih mest za molekule vode v polimeru se zmanjša, zato se zmanjša absorpcija vodne pare in ravno tako tudi občutljivost senzorja.

Na zamrežen PES smo skozi kovinsko masko naparili zgornjo elektrodo. Obenem pa smo enako sestavo zgornje elektrode naparili tudi na stekleno podlago. Iz ločenih izvirov smo naparili sendvič-strukturo, sestavljeno iz silicijevega oksida debeline 10 nm, zlato debeline 20 nm in zopet silicijev oksid debeline 10 nm. Na **sliki 7** je prikazan spekter AES, posnet s senzorske strukture, naparjene na stekleni podlagi. **Slika 8** pa prikazuje spekter AES, posnet s tanke sendvič-plasti na polimerni podlagi. Štirideset nm debela sendvič-plast, ki smo jo naparili na polimer in je bila starana na 120 °C 50 ur, je difundirala, in sicer: posamezni elementi plasti medsebojno in skozi površino polimera. Z diagrama je razvidno, da je senzorska struktura po staranju bolj porozna in skoraj dvakrat debelejša od plasti na steklu. Senzorska struktura je sestavljena iz treh plasti: prva je tanka zmes polimera in difundiranega silicijevega oksida, druga je prevodna plast zlata v silicij oksidni mreži in tretja je zopet plast silicijevega oksida. Z diagrama je razvidno, da je na površini-sendvič plasti narasla količina silicija in tudi zlata. To potrjuje trditev nekaterih avtorjev, da se zlato združuje v skupke ali otočke večjih dimenzij, ki so razpršeno razporejeni v osnovni silicij oksidni nosilni strukturi. Taka struktura ima v našem primeru dvojno prednost. Prvo prednost smo potrdili, ko smo senzor na priključnih žicah lahko obremenili z enosmerno napetostjo do 120 V, brez prebojev med elektrodama senzorske strukture. Drugo prednost te strukture pa vidimo v zaščitni vlogi silicijevega oksida na površini pred neugodnimi atmosferskimi vplivi in prahom. Atomi naparjene tanke sendvič-plasti so difundirali skozi površino polimera, s tem pa se je spremenila njegova debelina in sposobnost absorpcije vodne pare, kar neposredno vpliva na relativno spremembo dielektične konstante senzorske strukture.



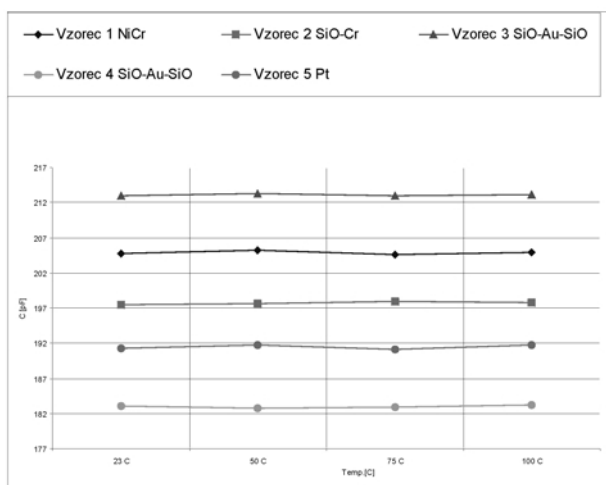
**Slika 7:** Profilni diagram AES 40 nm debele sendvič-plasti SiO-Au-SiO na stekleni podlagi

**Fig. 7:** AES depth profile of 40nm thin SiO-Au-SiO sandwich film on the glass substrate



**Slika 8:** Profilni diagram AES 40 nm debele sendvič-plasti SiO-Au-SiO na polimerni podlagi po staranju

**Fig. 8:** AES depth profile of 40nm thin SiO-Au-SiO sandwich film on the polymer substrate after aniling



**Slika 9:** Spremembe kapacitivnosti v odvisnosti od temperature za do sedaj izdelane senzorske strukture

**Fig. 9:** Shows the relation between the sensitivity and temperature sensors structure we had produced since

Sama struktura senzorske plasti pa je bila dovolj porozna za relativno hiter prehod vodne pare v polimer in tudi v obratni smeri.

Izdelana senzorska struktura ima kot kondenzator kljub visoki upornosti plasti ustrezne električne karakteristike. Senzorsko strukturo smo pri nizki vlagi segrevali do 100 °C, jo električno obremenili in merili spremembo kapacitivnosti.

V diagramu na **sliki 9** smo prikazali dobljene vrednosti spremembe kapacitivnosti v odvisnosti od temperature za uporabljeno senzorsko strukturo SiO-Au-SiO in druge, ki smo jih do sedaj izdelali v našem laboratoriju. Kot je vidno z diagrama so odmiki izmerjene kapacitivnosti v mejah merilne napake in dovoljene predpisane tolerance, ki je 2 % rv. (relativne vlage).

#### 4 SKLEPI

Občutljivost senzorja relativne vlažnosti zraka je močno odvisna od stopnje zamreženja polimera. S poskusi smo ugotovili, da je občutljivost najvišja pri 95% zamreženosti polimera. Stopnja zamreženja je pri

maksimumu občutljivosti senzorja odvisna od velikosti molekul absorbiranih par. Večje kot so absorbirane molekule v parah, prej nastopi absorpcijski maksimum. Absorpcijska sposobnost polimera se s stopnjo zamreženja po maksimumu hitro znižuje. Ta pojav smo si razložili kot delovanje molekularnega sita pri višji stopnji zamreženosti polimera, kar je posledica spremembe velikosti mikropor in intersticijskih sprememb, ki nastajajo po zamreženju v polimeru. Za izdelavo kvalitetnega senzorja za absorpcijo vodne pare bi moral polimer imeti točno določene velikost mikropor. Z obsevanjem polimera z določeno valovno dolžino UV-svetlobe bi lahko dosegli ustrezno obliko in velikost mikropor v polimeru. Stopnjo zamreženja uporabljenega polimera je treba prilagoditi, tako da dosežemo maksimalno absorpcijo vodnih par.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> R. Nowroozi-Esfahani and G. J. Maclay, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990), 3591-3597
- <sup>2</sup> S. Takeda, Vacuum, 41 (1990) 7-9, 1769-1771
- <sup>3</sup> W. R. Salaneck, N. Sato\*, R. Lazzaroni, M. Logdlund, Vacuum, 41 (1990) 7-9, 1648-1650
- <sup>4</sup> Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, M. Tamura, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 8, 2474-2478
- <sup>5</sup> L. Ermolier, S. Marthon, H. Granger, J. Piagnet, F. Pierre, Thin Solid Film, 1993 (master copy)
- <sup>6</sup> M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Nuwa, M. Shinmoto, Y. Sakai and T. Kuroiwa, J. Electrochem. Soc., 141 (1994), 614-618
- <sup>7</sup> T. Kuroiwa, T. Miyagishi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, Y. Sakai, Sensors and Actuators B, 24-25 (1995), 692-695
- <sup>8</sup> K. Požun, B. Paradiž, Kovine Zlitine Tehnologije, 27 (1994) 1-2, 431
- <sup>9</sup> K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, L. I. Belič, Kovine Zlitine Tehnologije, 30 (1997) 1-2, 45
- <sup>10</sup> K. Požun, L. Koller, L. I. Belič, Kovine Zlitine Tehnologije, 31 (1997) 1-2, 121
- <sup>11</sup> K. Požun, B. Paradiž, J. Leskovšek, Fizika A 5 (1996) 2, 71
- <sup>12</sup> J. Kwon, S. Yoon, J. Electrochem. Soc., Vol. 144 (1997) 8, 2848
- <sup>13</sup> M. Matsuguchi, M. Shinmoto, Y. Sadaoka, T. Kuroiwa, Y. Sakai, Sensors and Actuators B34 (1996), 349-355
- <sup>14</sup> K. Požun, L. Koller, L. Irmančnik B., M. Remškar, B. Praček, Kovine Zlitine Tehnologije, 32 (1998) 3-4, 265
- <sup>15</sup> K. Požun, L. Koller, L. Irmančnik B., M. Remškar, B. Praček, U. Aljančič, Kovine Zlitine Tehnologije, 33 (1999) 1-2, 165