

4차 암모늄염을 포함하는 공중합체를 이용한 저항형 습도센서(I) : 3원 공중합체

이동근 · 임태호 · 전영민 · 공명선[†]

단국대학교 화학과

(2007년 1월 23일 접수, 2007년 5월 16일 채택)

Resistive Humidity Sensor from Copolymers Containing Quaternary Ammonium Salt (I): Three Component Copolymers

Dong-Geun Lee, Tae-Ho Lim, Young-Min Jeon, and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Chemistry, Dankook University,

Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received January 23, 2007; accepted May 16, 2007)

초록 : 고분자막 저항형 습도센서를 제조하기 위하여 [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propylammonium bromide (MEPAB), [2-[(methacryloyloxy)ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (MEHDAB), *n*-butyl methylacrylate (BMA), 2-hydroxyethyl methylacrylate (HEMA) 와 styrene의 공중합체를 사용하였다. 4가지 종류의 공중합체들 즉 MEPAB/styrene/MEHDAB, MEHDAB/BMA/HEMA, MEPAB/BMA/MEHDAB 그리고 MEPAB/styrene/HEMA을 알루미늄 기판에 인쇄된 Ag/Pd 전극 위에 blocked-isocyanate 가 교제로 가교시켜 도포하였을 때, 매우 좋은 내수성을 보여주었다. 습도센서의 상대습도에 대한 주파수 의존성, 온도 의존성, 히스테리시스, 응답속도 그리고 내수성을 평가하였다. MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1 공중합체의 경우, 30~90%RH 범위에서 2.9 MΩ에서 1.8 4 kΩ의 저항을 보여주었으며 좋은 직선성과 낮은 히스테리시스를 보여주었다.

Abstract : The resistive-type polymeric humidity sensors were prepared from the copolymers of [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propylammonium bromide (MEPAB), [2-[(methacryloyloxy)ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (MEHDAB), *n*-butyl methylacrylate (MBA), 2-hydroxyethyl methylacrylate (HEMA) and styrene. Four kinds of copolymers, ie, MEPAB/styrene/MEHDAB, MEHDAB/BMA/HEMA, MEPAB/BMA/MEHDAB, and MEPAB/styrene/HEMA crosslinked with blocked-isocyanate on the Ag/Pd electrode/alumina substrate showed good durability at high humidities. The various electrical properties such as frequency dependency, temperature dependency, hysteresis, response time and water durability were examined. In the case of copolymer MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1, the resistance was varied from 2.9 MΩ to 1.84 kΩ at 25 °C in the range of 30 ~90%RH and this copolymers showed a good linearity and low hysteresis.

Keywords : humidity sensor, 3-component copolymers, ammonium salt, isocyanate crosslinker.

서 론

고분자 습도센서는 전기적 성질에 따라 저항형과 용량형 습도센서로 나뉘어진다. 저항형 습도센서는 저항 증가형과 저항 감소형이 있으며 모두 친수성 고분자를 사용한다. 그러나 상대습도에 따른 정전용량의 변화를 이용한 습도센서는 소수성 고분자를 사용하는 것이 효과적이다.¹

고분자막 저항형 습도센서의 감습 재료로서 carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid의 염과 같이 음이온 형태이거나²⁻⁴

phosphonium⁵⁻¹¹ 및 암모늄의¹² 할로젠염을 가지는 전해질 고분자가 많이 사용되고 있으며 특히 *N,N*-(2-dimethylamino)ethyl methacrylate 단량체는 4차 염화반응과 다른 공단량체와 공중합이 용이하고 다양한 화학적 변형이 가능하므로 감습 단량체로 많이 이용하고 있다.¹³⁻²⁰

저항형의 고분자막 습도센서는 흡수된 수분의 양에 따라 고분자의 전기적 저항이 변하기 때문에 저항을 측정함으로써 습도를 측정할 수 있다. 그러나 전해질 고분자는 물에 용해되어 고습에서 사용하는 데 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 물에 용해되지 않도록 전해질 고분자를 변형하는 여러 가지 방법이 제안되고 있다. 가장 널리 이용되고 있는 방법은 소수성 단량체와 친

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msong@dankook.ac.kr

수성 단량체로 구성된 공중합체를 이용하는 방법과^{3,12,21,22} 친수성 고분자의 가교화² 그리고 친수성 고분자와 소수성 고분자의 IPN (interpenetrating polymer network)을 이용하는 방법,²² 염을 포함하는 상호반응성 공중합체들의 가교화,²⁴⁻³⁰ 전해질 고분자의 유-무기 하이브리드 가교화,³¹⁻³⁵ 에폭시기를 포함하는 전해질의 가교화,³⁶ LBL막을 이용한 습도센서 등이 있다.³⁷

전해질 고분자의 가교 반응은 감습막의 내용제성, 내식성, 내마모성 그리고 내수성 등을 향상시킬 수 있으며 여러 가지 관능기에 따라 다양한 가교제가 사용되고 있다. 일반적으로 히드록시기와 카르복시산기가 가교반응의 주된 관능기로 이용되고 있으며, 수산기가 가교반응기로 사용될 때는 아미노계 그리고 이소시아네이트계 가교제가 흔히 사용된다. 특히 이소시아네이트기는 수산기와 반응하여 우레탄 결합이 생성되지만 상온에서 공기 중의 습기와 쉽게 반응하여 아민기로 변한다. 이렇게 이소시아네이트형 가교제는 상온에서의 반응성이 크므로 2 액형 형태로 사용하는 것이 바람직하며 저장안정성을 가지는 blocked-isocyanate를 사용할 경우 안정한 상태가 되고 이를 도막을 형성하는 단계에서 가열에 의해 블록화제가 분리되어 원래의 유리 이소시아네이트기를 재현시켜 사용이 편리하다.

본 연구에서는 4차 암모늄염을 포함하는 감습성 단량체, 소수성 단량체 그리고 가교 관능기를 가지는 단량체를 공중합하여 전해질 고분자를 제조하고 이를 화학적 가교결합을 통하여 감습막으로 사용한 저항형 습도센서를 제조하였다. 공중합체의 화학구조 변화에 따라서 제조된 습도센서의 상대습도에 따른 감습특성, 히스테리시스, 온도 의존성, 주파수의존성, 응답속도 그리고 내수성을 등을 측정하여 저항형 습도센서로서의 응용성을 평가하였다.

실 험

시약 및 기기. 감습성 단량체의 합성에 사용한 2-(dimethyl-amino)ethyl methacrylate (DAEMA, Aldrich Chem. Co.), 2-bromoethanol (Aldrich Chem. Co.)은 정제 없이 사용하였다. [[2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propylammonium bromide (MEPAB)와 [[2-(methacryloyloxy)ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (MEHDAB)는 문헌에 보고된 방법에 따라서 DAEMA와 1-bromopropane 또는 2-bromoethanol과 4차염화 반응에 의하여 각각 합성하였다. 중합개시제로 쓰인 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei. Co.)은 methanol에 재결정하여 사용하였다. *n*-Butyl methylacrylate (BMA), styrene, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Aldrich Chem. Co.)는 inhibitor removal column (Aldrich Chem. Co.)을 통해 중합억제제를 제거한 후 사용하였다. 중합용매인 2-methoxyethanol (덱산약품)과 ethyl ether (덱산약품), ethyl acetate (덱산약품)는 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다. 공중합체의 가교는 Asahi-Kasei사의 blocked-isocyanate 가교제 (MF-K60X, Duranate)를 사용하였다.

전극제조에 쓰인 전극기판은 알루미늄 (96%, Nikko Japan, 0.635 t, 2" × 2")를 사용하였으며 전극은 Ag/Pd 페이스트 (Con Coat DS-9075D, Ag 78.0 ± 2.0%, Pd 5%, 대주전자재료사)를 사용하였다.

전극인쇄에 사용된 실크프린터 (Bloomsbury사, MC810-C)를 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 저항은 항온항습조 (TH-NFM-L, -20~100 °C, 5~98%RH/20 °C, Jeio Tech사) 그리고 LCR-meter (EDC-1630, 0.001 Ω~99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다.

전극제조. 습도센서의 전극을 인쇄하기 위하여 다공성 알루미늄 (96%) 기판을 사용하였다. Ag/Pd 페이스트를 실크프린터를 사용하여 바이트 수가 5개인 한 쌍의 바이트형 전극을 인쇄하였다. 상온에서 30분간 방치하여 평활화하고 120 °C에서 1시간 30분 동안 건조시킨 후 850 °C에서 10분 동안 소성하였다. Ag/Pd 전극이 인쇄된 기판에 Ag/Pd soldering pad를 2회 인쇄한 후 850 °C에서 10분 동안 소성하였다. 마지막으로 리드선을 부착했으며 8.4 × 5.08 mm으로 제단하여 저항형 습도센서 전극을 제작하였다.

감습성 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol (16.8 g)에 감습성 단량체 MEPAB (5.6 g, 0.02 mol), 가교성 단량체인 MEHDAB (1.13 g, 4.0 mmol), 소수성 단량체인 스티렌 (1.68 g, 16 mmol)을 차례대로 용해하였다. 개시제 AIBN (1 mol%)을 용해한 다음 용액을 중합 앰플에 넣고 freeze-thaw 탈가스화 방법을 통하여 기체를 제거한 후 밀봉하여 60 °C에서 24시간 동안 중합을 진행하였다. 생성된 중합혼합물을 2-methoxyethanol (20 g)로 희석시켜 ethyl acetate에 재침전하여 얻었다. MEHDAB/BMA/HEMA, MEPAB/BMA/MEHDAB, 그리고 MEPAB/styrene/HEMA와 같이 단량체 조성비율을 달리한 공중합체들도 비슷한 방법으로 제조하였으며 조성비를 Table 1에 나타내었다.

감습액의 도포 및 가교반응. MEPAB/styrene/MEHDAB의 3원 공중합체 (1 g)를 2-methoxyethanol (6.72 g)에 용해하였다. Blocked-isocyanate 가교제를 DMF에 녹여 10% 용액 (3.28 g)을 제조하고 정량하여 공중합체 용액에 첨가하여 10 wt%의 감습액을 제조하였다. 용액을 침적하여 전극 위에 도포하고 전극의 수평을 유지하여 밀폐된 챔버 안에 넣은 다음 40 °C에서 1시간 건조했으며 100 °C에서 2시간 동안 경화를 시켜 가교화된 감습막이 도포된 습도센서를 제작하였다. 여러 비율의 조성비를 가지는 3원 공중합체의 도포 및 가교반응도 상기와 같은 방법으로 진행하였다.

Table 1. The Composition Three Component Copolymers Containing Quaternized Ammonium Salts

Monomer copolymer	MEPAB (mol%)	Styrene (mol%)	BMA (mol%)	HEMA (mol%)	MEHDAB (mol%)	Yield (%)
MSM1	50	40	—	—	10	87
MSM2	40	50	—	—	10	89
MSM3	30	60	—	—	10	79
MBH1	50	—	40	10	—	83
MBH2	40	—	50	10	—	84
MBH3	30	—	60	10	—	86
MBM1	50	—	40	—	10	78
MBM2	40	—	50	—	10	87
MBM3	30	—	60	—	10	82
MSH1	50	—	—	10	—	85
MSH2	40	—	—	10	—	87
MSH3	30	—	—	10	—	79

상대습도에 따른 전기적 특성 조사. 상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온·항습조의 온도가 25 °C가 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz 에서 LCR-meter를 사용하여 30 → 90%RH의 가습과정과 90 → 30%RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 온도 의존성은 항온·항습조의 온도를 15, 25, 40 °C로 변화시켜 상기와 같은 습도변화에 따라서 저항을 측정하였으며, 주파수 변화에 따른 저항의 의존성은 출력을 0.1, 1, 그리고 10 kHz로 변화시켜 측정하였으며 그밖에 조건은 동일하게 하여 센서의 성능을 측정하였다. 응답속도는 $MgCl_2$ 포화 수용액과 KCl 포화수용액이 각각 담긴 챔버에서 측정하였다. $MgCl_2$ 포화수용액(25 °C, 32.78%RH)과 KCl 포화수용액(25 °C, 84.34%RH)을 이용하고 흡습과정의 응답속도는 $MgCl_2$ 포화수용액이 담긴 챔버에서 평형을 이룬 습도 센서의 저항을 측정하고 이 센서를 신속히 KCl 포화수용액이 담긴 챔버로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 25 °C에서 1시간 침적한 후 상온에서 12시간 방치한 후 측정하였다.

결과 및 토론

고분자 습도센서의 전극 기판은 알루미늄(96%)이며 기판표면에 다공성을 가지고 있기 때문에 전극의 인쇄와 감습막 도포시 접착력을 향상시킬 수 있었다. 전극 스크린은 350 mesh, 유제 두께 25 μm 의 스크린 마스크를 사용하여 후막 인쇄기로 인쇄하였다. 일반적으로 도전성 페이스트로서 전기 전도성, 온도 및 습도 안정성, 땀 납성, solder leaching성 및 silver migration, 비용 등을 고려하여 Ag/Pd를 선택하였다. Ag/Pd 전극, Ag/Pd soldering pad 순으로 스크린 인쇄하였다. 후막 인쇄가 용이하도록 페이스트에는 셀룰로오스류의 결합제와 에스테르류 등의 용제가 첨가되어 있어서 전극을 인쇄한 후 용제를 휘발시키기 위하여 120 °C에서 10분간 건조하였다. 급격한 온도 상승이나 높은 온도에서 건조를 행하면 소성 후 접착력이 좋지 않으므로 건조 중에 용제가 전부 증발하도록 시간과 건조속도를 조절하였다. 건조 후 후막은 공기 중에서 850 °C에서 10분간 소성 처리하였다. 인쇄 건조-소성 공정 후 실버전극의 두께는 8~10 μm 의 두께를 가지고 있었으며 면저항은 0.04 $\Omega/\square$ 로 Figure 1과 같이 도전성 전극이 형성되었다.

감습막을 구성하는 단량체들의 중합은 라디칼중합으로 진행하였으며, 개시제는 AIBN, 60 °C에서 24시간 동안 진행하였다. 중합에 사용한 용매는 단량체와 공단량체 그리고 중합된 공중합체들의 용해도를 고려하여 라디칼 중합에 적합한 2-methoxyethanol을 선택하였다. 중합된 용액은 매우 점도가 큰 상태로 얻어졌으며 합성된 중합체는 미반응 단량체와 올리고머를 제거하기 위해 재침전 과정을 거쳐 분리하였으며 진공건조 후 흰색 분말상의 고체를 얻었다.

일반적으로 널리 사용되는 고분자막 습도센서의 저항은 30~90%RH 영역에서 1~5 M Ω 에서 1~5 k Ω 사이에 나타나는 것이 바람직하다. 따라서 공단량체는 감습 단량체와의 반응성 비 뿐만 아니라 소수성을 부여하여 감습특성 조절, 감습막의 유연성 그리고 전극과의 접착성을 고려하여 선택하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 공단량체의 비율을 조절하면 공중합체의 주사슬에 소수성 부

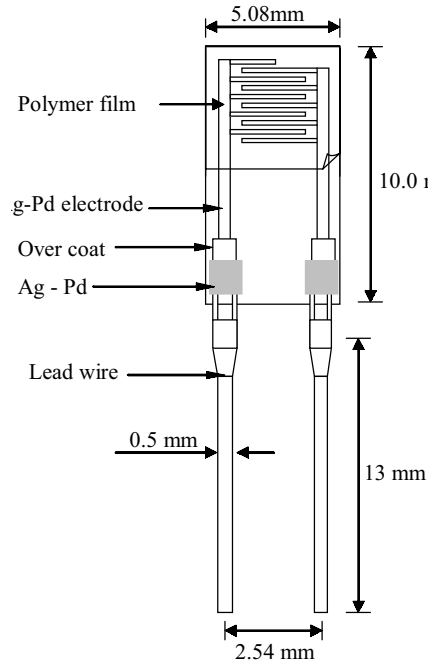


Figure 1. The illustration of electrode of resistive-type humidity sensor.

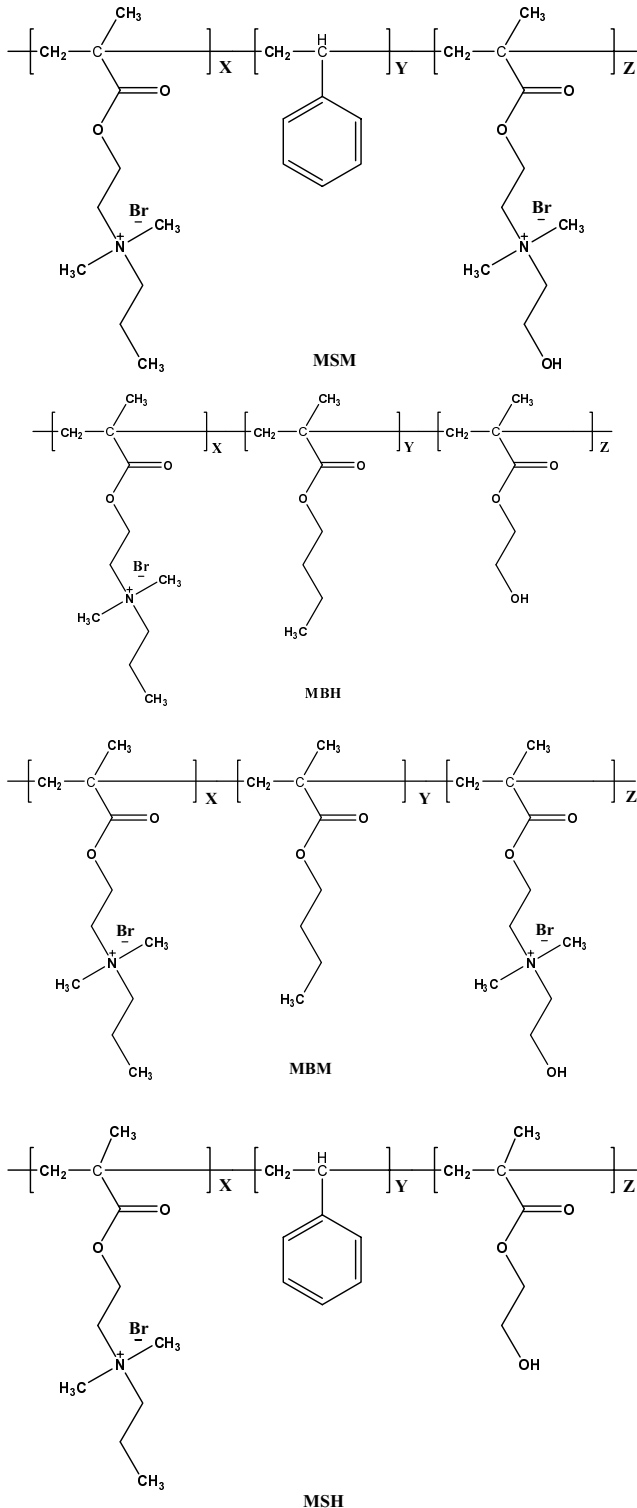
분을 변화시켜 감습특성을 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 내수성을 어느 정도 향상시킬 수 있다. 소수성 단량체로 BMA는 전극과의 접착성이 우수하고 내수성이 향상되기 때문에 사용하였다. 스티렌은 공중합체 형성이 용이하고 소수성을 부여하는데 매우 효과적이었지만 유연성이 저하되어 전극과의 접착성은 좋지 않았다.

가교성 단량체인 HEMA의 도입은 공중합 후 가교제와 반응을 통해 내수성을, 그리고 미반응 수산기는 기판과의 접착성을 향상시킬 수 있다. MEHDAB는 4차 암모늄염을 포함하는 감습성 단량체임과 동시에 수산기의 가교도 가능한 것으로 가교점 만큼 염을 포함하여 저항의 증가를 막을 수 있었다. 3원 공중합체들은 그 조성을 조절함으로써 감습특성과 내수성을 변화시킬 수 있었다. Scheme 1에 여러 가지 비율의 공중합체 구조가 나타나 있다.

4가지 종류의 3원 공중합체 MEPAB/styrene/MEHDAB, MEHDAB/BMA/HEMA, MEPAB/BMA/MEHDAB, 그리고 MEPAB/styrene/HEMA를 합성하였다.

감습액의 농도는 감습막의 두께와 관계가 있으므로 공중합체로 이루어진 감습액의 농도는 10 wt%로 고정하여 용액을 제조하였다. 일반적으로 농도가 증가하면 저항은 낮아지지만 대신 응답속도가 느려진다. 전극을 감습용액에 침적하여 2분간 침적하였으며 40 °C에서 1시간 건조 후에 2시간 가교반응을 진행하였다. 건조 단계에서 용매는 증발하게 되며 건조 온도가 높게 되면 증발속도가 빨라 감습막에 핀홀이 생기는 현상이 일어나 불균일한 두께를 가지게 된다. 가교제로 쓰인 MF-K60X는 DMF에 녹여 10 wt%의 stock solution의 용액으로 만들어 사용하였다. 이러한 용액으로 제조한 고분자막 습도센서에서 감습막의 두께는 4.5~5.5 μm 의 두께를 나타내 주었다.

일반적으로 가교도가 증가하면 막의 안정성은 증가하지만 물에 침



적하였을 때 팽윤도가 커지고 습도변화에 대하여 응답속도가 느려진다. 이것은 중합체 그물구조 사이에 수분의 흡수 및 탈착현상이 매우 어렵기 때문이다. 또한 저습도 영역에서 감도가 저하되고 응답속도가 느려지면 히스테리시스가 크게 나타나게 된다. 가교도가 너

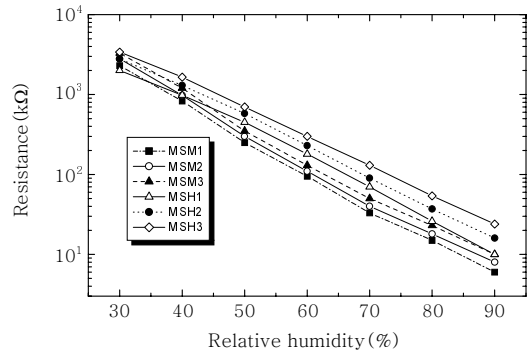


Figure 2. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor using MEPAB/styrene/MEHDAB and MEPAB/styrene/HEMA at 1 kHz at 25 °C.

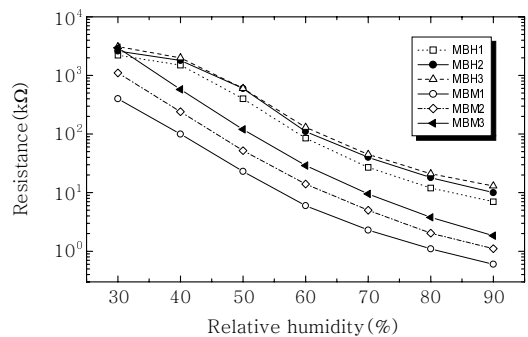


Figure 3. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor using MEPAB/BMA/HEMA and MEPAB/BMA/MEHDAB at 1 kHz at 25 °C.

무 작을 때에는 막의 안정성이 줄어들어 물에 일부 용해되어 버리는 현상이 나타나므로 제조된 시료는 감습액의 농도, 가교단량체의 OH 기의 몰수에 대한 비감습액의 도포량을 고려하여 가교조건을 모두 동일하게 실험하였다.

일반적으로 고분자 전해질 감습막이 공기중의 수분을 많이 흡수할수록 이온의 이동도가 커져서 전기 전도도가 증가한다. 4차 암모늄염의 대응이온인 브롬 음이온을 포함한 감습성 단량체 MEPAB와 소수성 단량체인 styrene, BMA, 가교성 단량체 MEHDAB, HEMA의 감습특성을 Figures 2와 3에 나타내었다.

MEPAB/styrene/MEHDAB와 MEPAB/styrene/HAMA는 가교단량체의 변화로 감습성 단량체이기도한 MEHDAB는 HEMA보다 고습에서 저항의 감소가 나타났으며 직선성이 우수하였다. MEPAB/BMA/HEMA와 MEPAB/BMA/MEHDAB도 가교단량체 HEMA의 도입으로 MEPAB/BMA/HAMA의 저항의 증가가 나타났으며 MEPAB/BMA/MEHDAB은 단량체의 비율에 대한 특성 변화가 크게 나타났다. MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1의 저항은 30과 90%RH에서 2.9 MΩ~1.84 kΩ의 변화를 보여주었다. MEPAB/styrene/MEHDAB와 MEPAB/BMA/MEHDAB의 소수성 단량체의 변화로 스티렌은 BMA보다 저항이 더 증가하는 현상을 알 수 있으며 수분의 흡수가 스티렌이 더 작다는 것을 보여주었다. 결과적으로 소수성 단량체의 적절한 배합과 가교단량체의 비율은 감습특성의 조절에 응용할 수 있음을 알 수 있었다. 일반적으로 할로겐화

4차 암모늄염계 전해질 고분자를 이용한 습도센서의 상대습도에 따른 저항 변화는 낮은 상대습도 영역에서는 양성자 및 할로젠 음이온의 이동에 의하고 높은 상대습도 영역에서는 주로 할로젠 음이온이 이동도에 의하여 전도도를 나타낸다고 알려져 있다. 이러한 현상은 다양한 감습막의 활성화 에너지를 측정하여 많은 연구가 진행되었다.^{1,3,21-23,38}

저항형 습도센서를 평가할 때 히스테리시스는 매우 중요한 특성이다. 이것은 감습 물질 속에서 수분의 확산과 흡착의 속도 차에 의하여 나타나는데 모든 습도센서에서 관찰되어지는 현상이다. 히스테리시스는 고분자 막의 염의 형태, 가교구조, 두께, 소수성 고분자의 함량에 따라 다르게 나타나며 고분자 사슬 구조에서 수산기와 같은 수소결합을 할 수 있는 기를 포함하고 있으면 히스테리시스가 증가한다. 대부분의 감습막에서 히스테리시스 특성은 흡습과정에 비해 탈습과정의 저항이 낮게 나타나고 있으며 이것은 수분의 흡습속도가 탈습속도보다 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 히스테리시스는 30 → 90%RH의 가습과정과 90 → 30%RH의 제습과정을 연속적으로 측정하였다. 3원 공중합체의 흡착 및 탈착시 저항 특성과 50%RH에서 70%RH 사이의 히스테리시스를 Table 2에 나타내었다. 소수성 고분자의 함량이 증가함에 따라 히스테리시스는 감소되는 경향을 보여 주었으며 이것은 소수성 단량체의 발수 특성으로 인해 탈습이 용이하여 히스테리시스가 작아지는 것으로 보인다. 모든 공중합체들로 이루어진 습도센서에서 4%RH 이내에 범위에서 측정되었으며 Figure 4에 대표적인 히스테리시스 곡선을 나타내었다.

고분자막 습도센서의 내수성은 습도센서의 수명을 좌우하는 기본적인 성질로서 본 연구에서 사용한 감습성 단량체인 MEPAB와 MEHDAB은 물에 쉽게 용해되는 성질을 가지고 있어 이를 보완하기 위해 소수성 단량체와 가교반응을 도입하였다. 3원 공중합체의 내수특성은 소수성 단량체의 증가와 함께 내수성이 증가하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이 3원 공중합체의 경우 소수성 단량체 BMA가 스티렌보다 전극과의 접착성도 향상되었으며 MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1의 경우 1시간 동안 전극을 물에 침적하여 건조하여 측정한 결과 저항변화는 1%RH 값 안에 포함되어 매우 우

수한 특성을 보여주었다.

주파수 의존성과 온도 의존성은 습도센서의 기본적인 특성으로 이들은 신호변환 회로에서 인가 주파수의 결정과 온도 보상회로의 보정에 반드시 필요하다. 주파수 의존성은 25 °C, 1 V 하에서 주파수를 0.1, 1 kHz 그리고 10 kHz에서 각각 측정하였으며 주파수가 높을수록 센서의 저항특성은 낮게 측정되었다. 저습보다는 고습에서 저항이 1 kHz의 주파수를 기준으로 보았을 때 벌어지는 것을 알 수 있다. 따라서 주파수에 따른 보정이 필요할 것이며 3원 공중합체의 주파수에 따른 측정결과를 Figure 6에 각각 나타내었다.

공중합체의 고분자 전해질 브로마이드 이온의 전도를 이용하고 있기 때문에 그 저항은 온도 의존성을 가지고 있다. 온도 의존성은 주파수를 1 V와 1 kHz로 고정하고 15, 25, 그리고 35 °C에서 각각 측정하여 그 변화율을 측정하였다. 온도 의존성은 저온에서 고온까지의 저항 변화가 일정한 비율로 나타나야 한다. 이러한 특성은 습도감지 시스템의 온도 보상회로에 의한 보정을 정확하게 실시하여 습도센서의 사용온도 범위를 확장시킬 수 있다. 저항 특성은 저온에서 고온으로 갈수록 낮은 저항 특성을 보였으며 저습보다는 고습에서 변화율이 작게 나타났다. 습도센서의 온도 의존성 계수는 모두 상대습도(30~90%RH)에 대하여 거의 일정하고 측정결과 약 1 %RH/°C 이하의 비율로 나타나고 있다. Figure 7에 대표적인 시료의 온도 의존특성을 나타내었다.

응답속도는 고분자의 흡습성 및 감습막의 두께에 좌우하며 박막 습도센서의 경우 아주 빠른 응답속도를 보인다. 그러나 빠른 응답

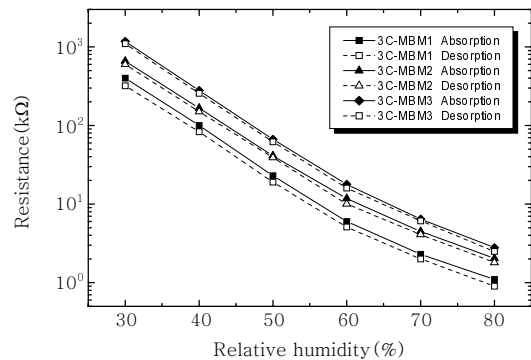


Figure 4. Hysteresis characteristics of the sensors obtained from MEPAB/BMA/MEHDAB copolymers.

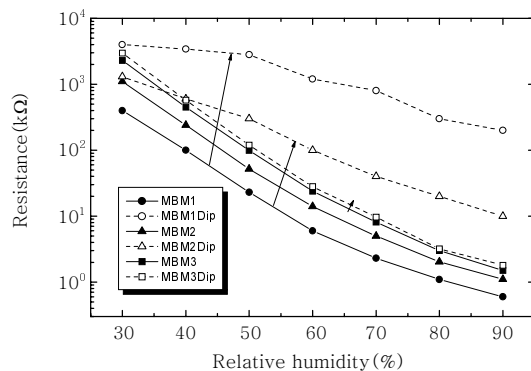


Figure 5. Durability of humidity sensors obtained from MEPAB/BMA/MEHDAB after soaked in water for an hour.

Table 2. Hysteresis Characteristics of the Humidity Sensors Containing Quaternized Ammonium Salts

%RH Copolymer	Absorption (kΩ)			Desorption (kΩ)			%RH
	50	60	70	50	60	70	
MSM1	250	95	33	191	71	32	3.5
MSM2	300	110	40	260	90	43	2
MSM3	350	130	50	310	123	21	0.9
MBH1	400	85	27	290	61	21	2.3
MBH2	600	110	40	500	93	33	1.2
MBH3	700	130	45	650	110	41	1
MBM1	23	6	2.3	19	5.1	2	1.4
MBM2	41.2	11.8	4.48	39	10	4.1	1.2
MBM3	66.7	17.9	6.40	62	16	6.1	0.9
MSH1	450	180	70	370	150	55	2
MSH2	580	230	90	490	190	78	0.9
MSH3	700	300	130	650	270	120	2

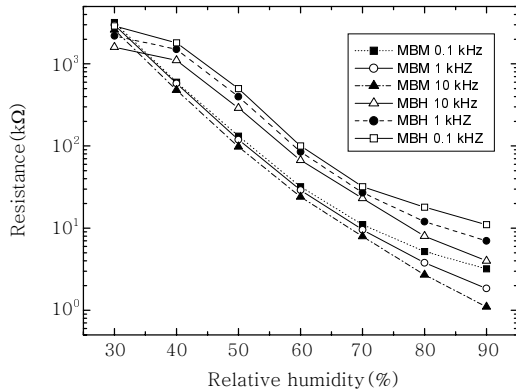


Figure 6. The resistance dependence of the humidity sensor on the applied frequency of (■) 0.1 kHz, (●) 1 kHz, and (▲) 10 kHz (MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1) and (□) 0.1 kHz, (○) 1 kHz, and (△) 10 kHz (MEPAB/BMA/HEMA=5/4/1) at 25 °C and 1 V.

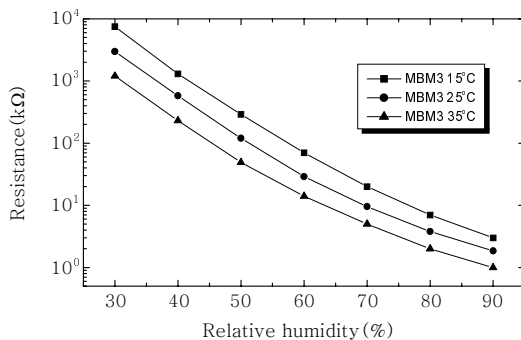


Figure 7. The resistance dependence on relative humidity of humidity sensor obtained from (MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1) at (■) 15 °C, (●) 25 °C, and (▲) 35 °C at 1 kHz and 1 V.

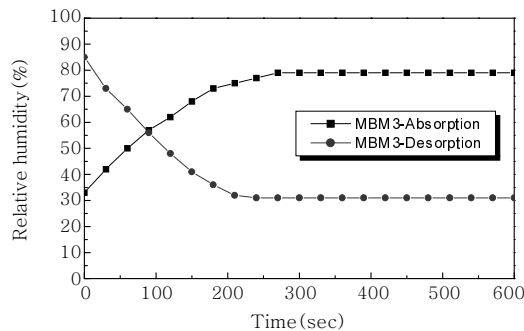


Figure 8. Response time of the humidity sensor obtained from MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1; (●) absorption and (■) desorption process at 25 °C.

속도는 소폭의 온도 및 습도변화에 민감하게 변화하여 습도센서 제작 후 제품의 검사 또는 보정에 많은 어려움이 있어 적당한 응답속도를 가져야 한다. 응답속도 측정은 25 °C에서 MgCl_2 포화 수용액과 KCl 포화수용액을 사용하여 측정하였다. Figure 8에 나타난 바와 같이 3원 공중합체의 응답속도 측정결과 비교적 느리게 나타났으며 대표적으로 MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1인 경우 4.5분

에서 안정된 값을 보였다. 이러한 현상은 고분자 구조에 친수성기가 물분자의 흡착 및 탈착을 방해하여 나타나는 것으로 알 수 있었다.

결론

감습성 단량체인 MEPAB와 감습특성과 가교기능을 포함한 MEHDAB를 소수성 단량체 BMA, 스티렌과 가교관능기를 포함한 HEMA를 여러 가지 비율로 공중합한 후 이소시아네이트 가교제를 사용하여 최종 고분자막 저항형 습도센서를 제작하였다. 감습특성으로 공중합체의 감습 단량체의 비율 증가는 저항 감소를 보이지만 내수성이 저하되어 막이 용해되는 현상이 나타났다. 소수성 단량체의 비율적 증가시키면 저항 증가 현상이 나타났지만 내수성은 월등하게 좋아졌다. 저항형 습도센서의 저항은 감습막의 구조 및 염의 농도, 막의 두께, 감습막과 전극의 계면저항, 그리고 전극의 간격 등에 의존하며 공단량체의 조성비를 조절하여 습도센서의 감습특성을 조절할 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 2006년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Handbook of Materials and Moisture, Kyoritsu Publish Co., Japan, p. 151 (1991).
2. M. Higikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensors and Actuators*, **4**, 307 (1983).
3. N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara, and S. Tsuchitani, *Polym. J.*, **15**, 621 (1983).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Omura, and N. Watanabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 205 (1984).
5. J. S. Paek and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **5**, 715 (1995).
6. O. Kim and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **22**, 446 (1998).
7. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Synthetic Metals*, **106**, 177 (1999).
8. S. Y. Son and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **86**, 168 (2002).
9. C. W. Lee, S. W. Joo, B.-K. Choi, and M. S. Gong, *J. Mater. Sci.*, **37**, 4615 (2002).
10. C. W. Lee and M. S. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1062 (2003).
11. C. W. Lee and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **11**, 322 (2003).
12. Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura, and K. Ikeuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 209 (1984).
13. S. O. Tuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549 (1988).
14. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and M. Shimada, *Sensors and Actuators*, **16**, 359 (1989).
15. J. S. Jo, H. M. Lee, R. Y. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong,

- Polymer(Korea)*, **16**, 266 (1992).
16. T. M. Kim, J. K. Park, R. Y. Lee, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **3**, 598 (1993).
 17. J. S. Paek, R. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **18**, 842 (1994).
 18. J. S. Paek, J. T. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561 (1995).
 19. J. S. Bae and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **20**, 996 (1996).
 20. M. S. Gong, M. H. Lee, and H. W. Rhee, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **72**, 185 (2001).
 21. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensors and Actuators*, **9**, 125 (1986).
 22. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, and M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2474 (1991).
 23. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
 24. S. H. Park, J. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **86**, 68 (2002).
 25. M. S. Gong, J. S. Park, M. H. Lee, and H. W. Rhee, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **86**, 160 (2002).
 26. S. W. Joo, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **86**, 81 (2002).
 27. S. W. Joo, B. K. Choi, and M. S. Gong, *J. Mater. Chem.*, **12**, 902 (2002).
 28. M. S. Gong and C. W. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 719 (2002).
 29. M. S. Gong and C. W. Lee, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **88**, 21 (2002).
 30. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **109**, 256 (2005).
 31. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).
 32. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Analyst*, **129**, 651 (2004).
 33. C. W. Lee, S. Woo Joo, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **105**, 150 (2005).
 34. C. W. Lee, H. S. Park, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
 35. C. W. Lee, H. S. Park, J. G. Kim, S. W. Joo, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **109**, 315 (2005).
 36. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **73**, 124 (2001).
 37. C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 265 (2005).
 38. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sensor. Actuat. B- Chem.*, **35**, 85 (1996).