

## 반응성이 있는 메타크릴레이트 공중합체를 이용한 정전용량형 습도센서

공명선 · 이임렬\*

단국대학교 첨단과학부 화학과 · \*단국대학교 공학부 신소재공학과

### Capacitive Humidity Sensor Using Reactive Methacrylate Copolymers

Myoung-Seon Gong and Rhim-Youl Lee\*

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan-Si, 330-714

\*Department of New Materials Engineering, Dankook University, Cheonan, 330-714

**초 록:** 정전 용량형 고분자막 감습재료로 사용하기 위하여 서로 반응성이 있는 공중합체들 methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA), acrylic acid (MA) 와 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)의 공중합체들을 합성하였다. 정전 용량형 습도센서는 가교화된 폴리메타크릴레이트 공중합체 막의 양면에 금 전극을 형성시켜 제조하였다. 공중합체에서의 HEMA양이 증가할수록 상대습도에 따른 정전 용량은 증가하였다. MMA/MA/HEMA=40/10/10의 경우, 상대습도가 30%RH, 60%RH 및 90%RH에서의 정전 용량은 각 102, 134 와 165 pF이었다. 또한 히스테리시스, 온도 사이클 그리고 장기안정성 결과를 측정하여 정전용량형 습도센서로서의 특성을 평가하였다.

**Abstract:** The copolymers with various composition of methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate (EMA), methacrylic acid (MA) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) were synthesized for capacitive humidity sensitive materials. The capacitive humidity sensor consisted of a polymethacrylate film coated on both sides with gold electrode. Capacitance versus relative humidity increased with HEMA content in the copolymer. In the case of self-crosslinkable MMA/MA/HEMA= 40/10/10, the average capacitance at 30%RH, 60%RH and 90%RH are 102, 134 and 166 pF, respectively. And also, the hysteresis, temperature cycle and long-term stability were evaluated as a capacitance humidity sensor.

**Keywords:** polyalkyl methacrylate, copolymers, capacitive humidity sensor, mutually reactive copolymers

### 1. 서 론

고분자 정전 용량형 습도센서는 고분자 감습막이 물을 흡·탈습 함에 따라 정전 용량이 달라지며, 물이 흡착되면 물의 영구 쌍극자의 특성으로 유전율이 현저하게 변하는 특성을 이용한 것이다.<sup>1,2)</sup> 극성 고분자에서 흡습은 수소결합에 의해 큰 영향을 받으며 극성이 약한 고분자에서는 흡수된 물분자들끼리의 회합(association)이 나타나며 셀룰로오스와 단백질과 같이 친수성이 큰 고분자에서는 각각의 극성기가 물분자와 강하게 작용하고

있다.<sup>3-5)</sup>

이러한 고분자 유전체로서 셀룰로오즈 유도체를 많이 사용하여 왔으나 고온·고습에서의 안정성의 저하 및 유기 증기에 대한 내구성 문제로 경시변화가 크게 나타나며 새로운 형태의 polyimide,<sup>6-11)</sup> poly(ethylene terephthalate),<sup>12)</sup> polysulfone,<sup>13,14)</sup> poly(vinyl chloride),<sup>15)</sup> polyphosphazene<sup>16)</sup> 등이 정전 용량형 감습 물질로서 연구되고 있다. 이와 같은 소수성 고분자의 유전상수는 물의 유전상수에 비해 매우 낮기 때문에 물분자가 들어오면 유전율이 크게 변화하게 된다. 정전 용량형 습도센

서는 고분자 물질 구조 내에 습도센서에 적합한 친수기를 가지고 있어야 한다. 그러나 상대습도의 변화에 따라 많은 양의 물을 흡수하는 -OH, -NH<sub>2</sub>, 및 -COOH와 같이 친수 특성이 강한기가 있는 물질들은 용량형 습도센서의 감습재료로서 적합하지 않다.

정전용량형 감습재료로서 주로 많이 사용되는 고분자는 폴리이미드, 셀룰로오스계 물질, 그리고 폴리메타크릴레이트 유도체 등이 주류를 이루며 폴리이미드의 경우에는 이미드계 내의 C=O, 셀룰로오스 물질은 친수성이 강한 -OH기에 소수성기를 치환시켜 습도 변화에 따른 용량 변화를 측정하여 응용되고 있다. 셀룰로오스계는 아실화된 유도체가 주로 응용되며 감습막 내에는 친수기로서 카르보닐기를 갖는 재료가 대부분이다. 이 경우 친수성기가 감소하여 히스테리시스가 작게 나타나 감도는 크게 떨어지게 된다. 따라서 아실화 후에 적당한 양의 친수성이 강한 -OH기의 양이 남게 적당히 조절하여 사용하여야 한다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 강한 친수기의 존재는 수분과 클러스터를 형성하여 흡·탈착에 나쁜 영향을 주므로 감습막으로서 성능은 좋지 못하다.

최근에는 가교화된 methacrylate 고분자를 이용하여 좋은 감습특성을 가진 정전 용량형 습도센서를 얻고 있으나 단량체를 포함하는 감광성 단량체나 올리고머를 포함하는 감습막을 도포한 후 광개시 라디칼 중합 등을 이용하여 가교가 되므로 이것이 난점으로 지적되고 있다. 본 논문에서는 서로 반응할 수 있는 반응성기를 가지는 메타크릴레이트 공중합체들을 합성한 후 열가교에 의하여 용이하게 감습막을 형성시킬 수 있으며 그 특성의 조절이 가능한 가교 중합체를 이용한 정전 용량형 습도센서를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 기기

Methyl methacrylate (MMA), ethyl methacrylate, acrylic acid, hydroxyethyl methacrylate (Aldrich Chem. Co.)는 중합 금지제 제거 킷럼 (Aldrich Chem. Co.)을 통과시킨 후 molecular sieve (4 Å)에 담가 놓은 후 사용하였다. 중합시에 용매로 사용한 에틸아세테이트 그리고 톨루엔은 calcium

hydride를 사용하여 1차로 수분을 제거한 후 단순 증류하여 사용하였다. 또한 dimethylsulfoxide (DMSO)는 벤젠의 첨가로 azeotrope를 형성하여 물을 제거한 후 60~70°C 에서 감압 증류에 의하여 정제한 후 사용하였다.

NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000을 사용하였으며 IR 스펙트럼은 Midac 2000 분광기를 사용하였다. 고유점도는 클로로포름 용매에 중합체를 1 g/100cc 농도와 온도 25°C에서 Cannon-Fenske 점도계를 사용하여 측정하였다. 습도 측정은 항은 항습조(Jeio Tech Korea, Model: TM-NFM-L; 20%~95%RH)를 사용하였으며, 정전용량은 LCR meter (ED-Lab Korea, Model EDC-1630)를 사용하여 측정하였다. 감습막 도포를 위하여는 spin coater (Laurell Co., WS-200-4NPP/HFP)를 사용하였다.

### 2.2 센서 구조

습도센서의 기판은 고순도 알루미늄 (99%, 0.4 t, 3" × 3", Nikko, Japan)를 5.0 × 10.0 mm의 크기로 scribing한 후 세정하여 사용하였다. 본 연구에서 제조한 정전 용량형 습도 센서의 구조를 Fig. 1에 간략히 표시하였다. 습도센서 상하부에 Au 전극을 형성하기 위하여는 sputter coater (SPI Supplies, USA)를 이용하여 Au-target을 sputtering하여 형성하였으며, 증착시 금 타겟과 감습막이 도포된 시료와의 거리는 20 mm로 유지 하였다. 또한 상하부의 금전극에 리드선 부착을 위한 Ag-Pd pad의 형성은 Ag-Pd paste (대주정밀화학 7370 EB)를 사용하여 screen printing법으로 제조하였다.

### 2.3 Methyl methacrylate, ethyl methacrylate와 methacrylic acid의 공중합체 합성

Methyl methacrylate (4.0 g, 40.0 mmol), ethyl methacrylate (1.0 g, 8.8 mmol) 그리고 methacrylic

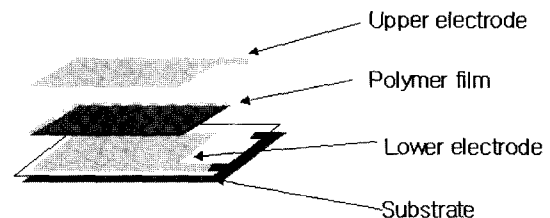


Fig. 1. Schematic view of the capacitive humidity sensor.

acid (0.5 g, 5.8 mmol)을 혼합하고, 여기에 개시제  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrile (0.05 g)을 에틸아세테이트/톨루엔 (v/v= 1/1, 20 g)에 용해시키고, 탈가스한 후, 60°C에서 24시간 라디칼 중합을 진행하였다. 중합이 완료된 후, 메틸렌클로라이드 (20 ml)를 첨가하여 희석한 후, 용액을 *n*-헥산에 재침전시켜 공중합체를 얻었으며 재침전 과정을 한번 더 반복한 후, 진공 건조하여, 흰색 분말상태의 공중합체를 93%의 수율로 얻었다. 다른 조성을 가지는 MMA, EMA 및 HEMA의 공중합체인 2와 MMA, MA와 HEMA의 3원 공중합체 시편인 3, 4 및 5도 같은 방법으로 제조하였다.

No. 1: FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3350-3450 (-COO-H), 2920 (aliphatic C-H), 1720-1740 (br, C=O), 1235-1100 (C-O).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.6-3.4 (m, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.5-1.1 (m, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

No. 2: FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3350-3450 (O-H), 2920 (aliphatic C-H), 1720-1740 (br, C=O), 1235-1100 (C-O).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.6-3.4 (m, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 1.5-1.1 (m, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

No. 5: FT-IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3350-3450 (O-H, -COO-H), 2920 (aliphatic C-H), 1720-1740 (br, C=O), 1235-1100 (C-O).  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  3.6-3.4 (m, -OCH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH), 1.5-1.1 (m, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-).

#### 2.4 정전용량형 습도센서의 제조

MMA/EMA/MA 공중합체 (1, 2.0 g)를 dimethylsulfoxide (20 g)에 균질하게 용해시켜 용액으로 준비하여 용기에 담아놓고, 별도의 용기에 상기 MMA/EMA/HEMA 공중합체 (2, 2.0 g)를 역시 dimethylsulfoxide (20 g)에 균질하게 용해시켜 용액으로 준비하였다. 5°C, 60%RH(상대습도)의 일정한 조건에서 상기 MMA/EMA/MA 공중합체와 MMA/EMA/HEMA 공중합체 용액을 혼합한 후, 카보디이미드 가교제 (1 g, XL-29SE, Union Carbide사)를 넣어 균일한 용액으로 제조하였다. MMA/MA/HEMA 공중합체들인 3, 4 및 5도 상기와 같은 방법으로 용해하여 감습막 용액으로 사용하였다. 감습막의 도포는 스펀 코팅기를 이용하여 3000 rpm으로 30초 동안 수  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 도포하였다. 하부 전극에 감습막을 도포한 후 60°C에서 10분간 방치한 후 질소 분위기 하에서 130°C에서 30분간 가교시켜 제조하였다.

#### 2.5 습도센서의 정전용량 측정

정전용량의 측정은 항온 항습조의 온도가 25°C, 상대습도 30%RH로 평형이 되었을 때, LCR meter의 출력을 1 kHz, 1 V의 조건에서 상대습도를 30%RH에서 90%RH까지 변화시키면서 수행하였다. 또한 습도를 30%RH→40%RH→50%RH→60%RH→70%RH→80%RH→90%RH로 변화시킨 가습과정과 역으로 90%RH→80%RH→70%RH→60%RH→50%RH→40%RH→30%RH의 제습과정에 따른 측정으로부터 습도 센서의 hysteresis 특성을 평가하였다. 한편 20°C에서  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 포화 수용액과 KCl의 포화 수용액의 상대습도는 각각 33%RH와 85%RH 이었는 바, 이를 이용하여 저습과 고습 사이에서 습도센서의 응답속도를 측정하였다. 즉, 습도가 증가할 때의 응답속도는 습도센서 시편을 저습 포화용액인  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  수용액 용기에 넣어 충분히 평형을 이루게 한 후 신속하게 고습 포화용액인 KCl 수용액 용기로 이동시켜 정전 용량이 증가하여 평형을 이룰 때의 시간을 측정하므로써 저습과 고습 사이의 응답속도를 측정하였으며, 제습과정의 응답속도는 역으로 이동하여 측정하였다.

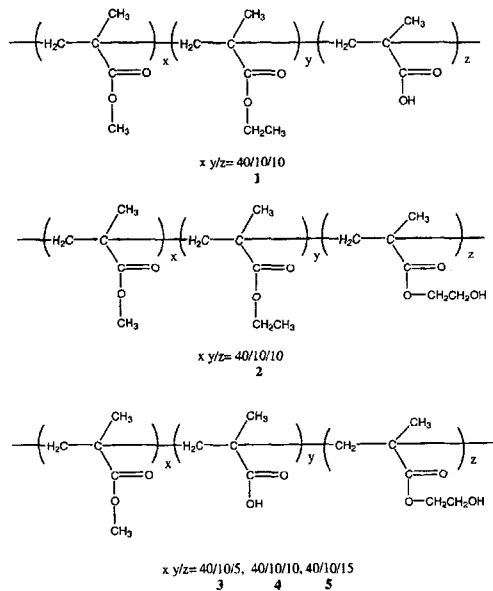
### 3. 결과 및 고찰

메타크릴레이트 중합체 중에서 poly(methyl methacrylate)는 매우 좋은 정전용량형 감습막 재료로 알려져 있으며 0~90%RH에서 일정한 감도를 유지한다. 특히 히스테리시스가 작은 특성을 보여주고 있다. 그러나 methyl methacrylate (MMA)와 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)의 공중합체의 감습 감도는 좋지만 히스테리시스가 크게 나타나며 이것은 HEMA의 히드록시기에 기인한 것이다. 서로 반응할 수 있는 반응성 작용기를 가지는 MMA의 공중합체들을 서로 혼합하거나 또는 단독으로 열반응을 통하여 가교를 부여할 수 있다.

정전용량형 감습막은 서로 반응성이 있는 공중합체들의 가교 반응이나 자기 가교가 될 수 있는 반응성기를 한 공중합체에 포함한 공중합체를 가교 반응하여 형성하였다. 공중합체들은 MMA/EMA/MA (1) 그리고 MMA/EMA/HEMA (2) 및 여러 가지 조성의 MMA/MA/HEMA (3~5)로 구성되었으며, Scheme 1에 나타난 바와 같이 전형적인

라디칼 중합 방법에 의하여 합성하였다. 공중합체의 화학구조는 <sup>1</sup>H-NMR 및 IR 분석에 의하여 확인하였으며 해당된 중합체의 구조와 일치함을 알 수 있었다. 얻어진 공중합체의 수율은 모두 93% 이상이었으며, 각 단량체들은 모두 메타크릴레이트 계통의 단량체들로 반응성비의 차이가 크지 않기 때문에 공중합체에서 각 단량체들의 조성은 원래 투입된 단량체들의 몰비와 큰 차이가 없음을 NMR 분석에 의하여 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

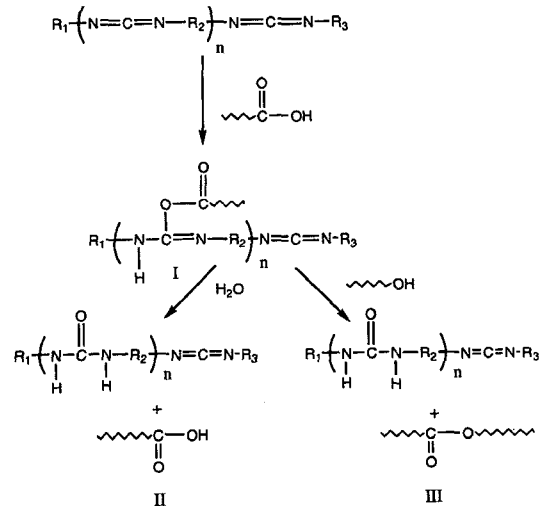
감습막을 전극위에 스펀 코팅기를 이용하여 도포하였으며 서로 대응되는 조성을 가지는 두 종류의 공중합체들을 혼합하거나 또는 단일 공중합체를 사용하였다. 감습막을 도포할 때 spin coater의



Scheme 1. Self-crosslinkable methacrylate copolymers.

회전수에 따른 막 특성을 조사하였다. 4000 rpm으로 도포시 막의 두께가 얇아 상부전극을 증착할때 sputter된 금 입자가 감습막을 투과하여 쇼트가 발생하였으며, 반면 2000 rpm으로 막을 도포했을 경우 막이 두껍게 형성되어 감도가 느리고 또한 습도변화에 따른 용량 변화폭도 적어 최종 3000 rpm으로 감습막을 도포할 경우 적합함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 스펀코터의 회전수가 3000 rpm인 조건에서 감습막을 제조하였으며, SEM으로 관찰한 결과 감습막의 두께는 약 10 μm 이었다.

가교 촉진제는 에스테르화를 촉진시키는 고분자 카보디이미드를 사용하였으며 Scheme 2에 가교 과정을 보여주고 있다. 가교 반응은 가교 촉진제를 10°C의 저온에서 혼합한 후 신속하게 스펀



Scheme 2. Reaction of polymeric carbodiimide cross-linker.

Table 1. Results of Radical Copolymerizations of MMA, EMA, MA and HEMA with AIBN at 60°C for 12 hr.

Copolymer	Monomers				$\eta_{inh}$	Yield (%)
	MMA	EMA	MA	HEMA		
1	40	10	10	0	0.57	93
2	40	10	0	10	0.62	94
3	40	0	10	5	0.66	96
4	40	0	10	10	0.72	95
5	40	0	10	15	0.75	93

$\eta_{inh}$ : inherent viscosity

도포를 실시하였다. 가교반응은 에스테르화가 진행되면 urea기가 형성되거나 (Scheme 2-I, II) 카르복시기가 과량으로 들어간 경우는 히스테리시스를 저하시켜주는 I의 구조로 바뀌게 된다.

제조한 감습막의 열경화시 급격한 온도변화에 따른 불균형한 막 형성을 막기 위해서 본 실험에서는 60°C에서 prebaking한 후 최종 130°C에서 경화 시켰다. MMA/EMA/MA (1)와 MMA/EMA/HEMA (2)의 서로 반응할 수 있는 공중합체들을 혼합하여 사용한 감습막의 경우 감습특성은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 30~90%RH 영역에서 20 pF 범위에서 변화하였다. 가습과정일 경우 습도가 30, 60 그리고 90%RH에서 정전용량은 각각 34, 40 그리고 54 pF를 각각 보여주었다. 즉, 습도 변화에 따른 정전용량의 변화폭은 그리 크지 않은데 이는 메틸기보다 더 소수성을 가지는 에틸기를 가지는 EMA가 공중합되어 있기 때문이다. 제작된 센서의 히스테리시스 폭은  $\pm 2\%$ RH 내에서 나타나고 있으며 분해능은 30~50%RH, 50~70%RH 그리고 70~90%RH의 영역에서 비교하였을 때 0.35, 0.30 및 0.35 pF/%RH 이었는 바, 이는 상용화되어있는 감습막과 비교하여 좋은 특성을 보이고 있다. 또한 두 종류의 공중합체가 같은 당량의 히드록시기와 카르복시기를 포함되어 있기 때문에 가교가 효과적으로 진행되어진 것으로 보인다. 또한 이러한 감습막을 클로로포름 용매에 대하여 용해도 조사를 한 결과 약간의 팽윤 현상만 일어났으며 안정한 막이 형성됨을 알 수 있었다.

공중합체 자체가 가교가 가능한 공중합체들 3, 4 그리고 5는 HEMA를 각각 5, 10 그리고 15%를 사용한 시편으로, 그 감습특성을 Fig. 2에 나타내었다. MMA/MA/HEMA= 40/10/5 (3)로 이루어진 센서의 경우 가습과정일 때 30, 60 그리고 90%RH에서 정전용량은 각각 90, 111 그리고 137 pF 이었다. 공중합체 1과 2를 이용한 감습막과는 달리 다른 공중합체의 작용기와 반응하여 가교결합을 이루는 것은 물론 공중합체 내부의 작용기와도 반응할 수 있어서 효과적인 가교결합을 형성할 수 있다. 그러나 카르복시기가 과량으로 존재하여서 반응기가 여분으로 남는 것으로 추정되며 특히 카르복시기는 물 분자와 강한 수소결합을 이루어 여러 가지 감습특성에 큰 영향을 준다. 그러나 여분의 카르복시기는 일부 Scheme 2의 I의 구조를 이루어

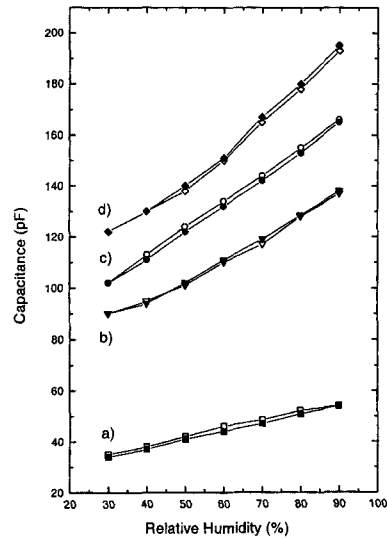


Fig. 2. Relative humidity versus capacitance for the cross-linked methacrylate copolymer with absorption (closed symbols) and desorption (open symbols). MMA/EMA/MA and MMA/EMA/HEMA= 40/10/10 (a), MMA/MA/HEMA= 40/10/5 (b), MA/MA/HEMA=40/10/10 (c) and MMA/MA/HEMA=40/10/15 (d).

소멸될 수 있는 것으로 추정되지만 다시 공기중 수분과 반응하여 II의 구조로 변하기 때문에 카르복시기가 과량으로 존재하는 경우에는 히스테리시스 폭은  $\pm 3\%$ RH 범위내에서 나타나고 있으며 분해능도 매우 저하되는 것으로 보여진다.

대표적인 감습 특성으로 MMA/MA/HEMA=40/10/10 (4)로 이루어진 감습막과 경우 가습과정일 때 30, 60 그리고 90에서 정전용량은 102, 134 그리고 165 pF를 보여주었다. HEMA가 10 mol%인 감습막은 습도가 30~90%RH로 변할 때 용량 값의 변화 폭은 각각 63 pF이며 히스테리시스 폭은 1.4%RH 이내 존재함을 보여주었다. 이는 반응성 작용기들이 가교 촉진제의 존재하에서 효과적인 가교 반응이 일어나 잔존 카르복시거나 히드록시기가 적게 존재하는 것으로 추정된다. 이것은 상기에서 언급한 바와 같이 같은 당량의 반응성 작용기를 포함하고 있기 때문인 것으로 추정된다. 분해능은 30~50%RH, 50~70%RH 그리고 70~90%RH에서 비교하였을 때 2.0, 2.0 그리고 2.3 pF/%RH를 각각 보여주었으며 상용화되기 위해서는 감습막의 분해능에 대한 개선이 필요하다.

MMA/MA/HEMA= 40/10/15 (5) 공중합체들을 감습막으로 사용하여 제작한 감습막은 습도가 30~90%RH로 변할 때 용량 값의 변화 폭은 각각 73 pF이며 히스테리시스 폭은 3% 이었다. 이와같이 HEMA의 함량이 증가할수록 습도에 따른 용량 변화폭이 크게 증가하고 있다. 그러나 고습으로 갈수록 습도변화에 따른 용량 변화폭이 급격히 증가하여 용량형 센서로서 직선성은 약간 벗어나는 경향을 보여주고 있다. HEMA의 함량이 증가할수록 습도에 따른 용량 변화폭과 감도가 증가하는 현상은 반응하지 않은 히드록시기가 막의 친수성의 영향으로 추정되며 이것이 카보디이미드 가교촉진제와 반응하여 형성된 urea나 amide기의 존재에 의하여 오차가 크게 줄어드는 것으로 생각된다. 그러나 전체 감습막 성분에서 친수기가 많은 비율을 차지하고 있기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

습도센서의 가습과정과 제습과정에서의 수분의 흡착과 탈착의 속도 차이인 히스테리시스는 대부분 루프의 상부에서 나타나고 있으며  $\pm 3\%RH$ 의 영역에서 나타남을 보여주었다. 제습과정이 가습과정보다 위쪽에 나타나는것은 일반적으로 감습막에 흡착된 수분이 흡착되는 속도보다 탈착되는

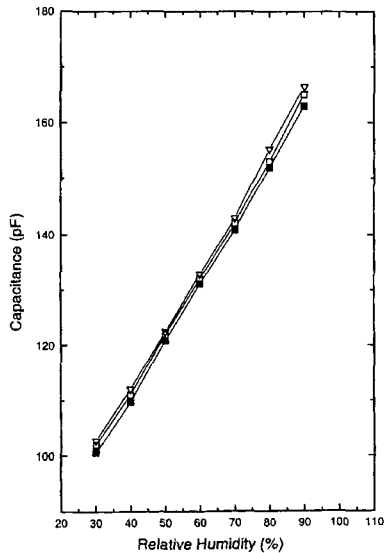


Fig. 3. Temperature dependency of the cross-linked methacrylate copolymer MMA/MA/HEMA=40/10/10; (■) 15°C, (○) 25°C and (▽) 35°C.

속도가 빠르다는 현상으로 추정된다.

온도가 15~35°C 사이에서 습도에 따른 정전 용량의 변화는 Fig. 3에 표시한 바와같이 모두 같은 선 안에 겹쳐서 나타나고 있다. 15~35°C의 온도의 존성 특성을 비교하면 높은 온도에서 보다 높은 정전용량값을 보이지만 이같은 상용의 정전용량 고분자에서 허용되는 정확도  $\pm 3\%RH$  범위에 있는 값이다. 이것은 온도 보상 회로가 필요하지 않는다는 것을 나타내고 있다. 이러한 온도에 따른 변화는 온도 증가에 따른 수증기압의 증가로 수증기의 흡착량의 변화 그리고 물/고분자계의 유전 특성에 대한 온도 변화가 주요한 변수로 작용하는 것으로 추정된다.

가교된 메타크릴레이트 감습막으로 제조된 정전 용량형 습도센서 중에서 MMA/MA/HEMA=40/10/10의 시간에 따른 정전 용량의 변화를 측정하여 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에서 각 센서들을 초기 360시간 동안 정전용량의 변화를 측정한 결과 초기에서 150시간까지는 정전 용량이 조금 증가하지만 그 이후에는 매우 안정한 특성을 보여주고 있다. 또한 고습영역에서 사용하거나 80°C 정도의 고온에서 수행한 후에도 좋은 재현성을 보여주었다. 감습센서로서 응용시 상대습도에 대한 변화가 민감하게 작동하여야 한다. 일반적으로 습도센서의 응답속도는 도포된 감습막의 두께에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이는 막의 두께가 두꺼워 질수록 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 늦어지기 때문이다. Fig. 5에서 보는 바와

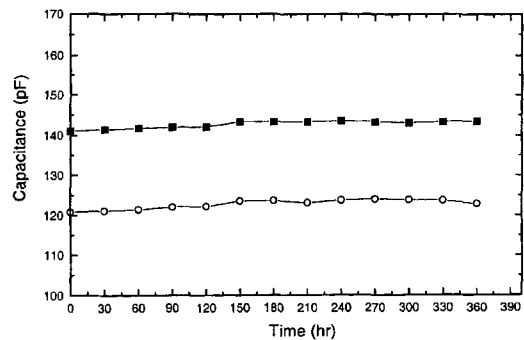


Fig. 4. Moisture sensing properties of capacitive humidity sensor using methacrylate copolymer MMA/MA/HEMA= 40/10/10 at (○) 50%RH and (●) 70% RH.

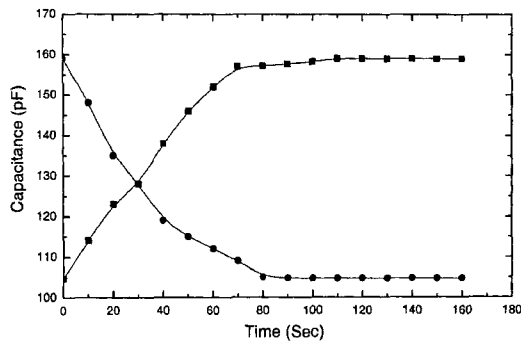


Fig. 5. Response time of the capacitive humidity sensor obtained from the cross-linked methacrylate copolymer MMA/MA/HEMA= 40/10/10; (■) humidification and (●) desiccation process at 25°C.

같이 습도가 33%RH에서 85%RH로 변화할시 약 80초 정도에서 평형을 이루어 일정한 저항값을 하고 있다. 또한 흡습과정이 상대적으로 약간 느린 특성을 보여주지만 이것은 습도센서의 감습막으로서 비교적 양호한 응답특성이며 일반 습도센서로서 응용 가능성이 있음을 알 수 있다

#### 4. 결 론

MMA, MA 그리고 HPMA의 3원 공중합체를 합성하고 고분자 카보디이미드 가교제를 사용하여 가교를 진행하여 이를 하부 전극 위에 도포한 후 상부 전극을 형성시켜 고분자 정전용량형 습도 센서를 제조하였다. MMA/MA/HEMA=40/5/10의 경우 30~90%RH에서의 정전용량은 각각 90~180 pF이었으며, 정전 용량은 가교 관능기로서 HEMA의 히드록실기의 함량에 따라 변화하였으나 10% 정도의 가교관능기가 적합한 것을 알 수 있었다. 한편 히스테리시스 3%RH 이내 이었으며, 10~30°C의 온도 범위에서 온도 의존성은 크게 나타나지 않았다. 또한 장기 안정성 측정 결과 비교적 안정성이 좋은 특성을 보여주고 있는 바 향후 고분자막 습도 센서로서 활용이 기대된다.

#### 감사의 글

이 연구는 2002년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 材料と 水分 ヘンドブック, 共立 出版, 151-167(1968). F. C. Quinn, "The Most Common Problem of Moisture/Humidity Measurement and Control", Moisture and Humidity, ISA (North Carolina), 1-5 (1985).
2. T. Myyagishi, T. Abe and T. Kuroiwa, US Patent 5069069(1991).
3. H. Grance, C. Bieth, H. Boucher and G. Delapierre, Sensors and Actuators, 12, 291(1987).
4. H. Grance, B. Chambaz, L. Destannes and G. Delapierre, Sensors and Actuators, 4, 97(1983).
5. R. S. Jachowics and S. D. Senturia, Sensors and Actuators, 2, 171(1981).
6. M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, K. Nosaka, M. Ishibashi, T. Kuroiwa, A. Ito and Y. Sakai, J. Electrochem. Soc., 140, 825(1993).
7. A. R. K. Ralston, C. F. Klein, P. E. Thoma and D. D. Denton, Transducers '95, 821(1995).
8. A. Schroth, K. Sager, G. Gerlach, A. Haberli, T. Bolschauser and H. Baltes, Sensors and Actuators, B34, 301(1996).
9. P. E. Thoma, US Patent 5177662(1993).
10. U. Demisch, US Patent 5050434(1991).
11. P. E. Thoma and J. O. Colla, US Patent 4965698 (1990).
12. J. M. M. Perez and C. Freyer, Sensors and Actuators, B42, 27(1997).
13. T. Miyagishi, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, M. Shinmoto, Y. Sakai and T. Kuroiwa, Sensors and Actuators, B24-25, 692(1995).
14. P. Sutandar, D. J. Ahn and E. I. Franses, Thin Solid Films, 263, 134(1995).
15. M. Matsuguchi, M. Shinmoto, Y. Sadaoka, T. Kuroiwa and Y. Sakai, Sensors and Actuators, B34, 349(1996).
16. R. Anchisini, G. Faglia, M. C. Gallazzi, G. Sberveglieri and G. Zebri, Sensors and Actuators, B35-36, 99 (1996).