

잉크젯 프린팅을 이용한 저항형 고분자 습도센서

공명선 · 금내리*

단국대학교 첨단과학대학 화학과

Resistive Polymeric Humidity Sensor Fabricated with Ink-Jet Printing Technique

Myoung-Seon Gong and Neri Geum*

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

초 록: 습도센서의 감습막으로 응용하기 위하여 폴리이온엔계 전해질 잉크를 제조하였다. 감습필름은 금전극이 인쇄된 알루미나 기판 위에 잉크젯 인쇄 기법을 사용하여 도포하였다. 또한 methyl methacrylate, acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate 그리고 [(2-methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride의 공중합체를 합성하였으며, 이것은 침적코팅에 의한 감습막 제조에 사용하였다. 상대습도에 따른 전기적 특성을 측정하였으며 침적코팅에 의한 습도센서와 비교하였다. 습도센서는 상대습도가 증가함에 따라서 저항의 감소함을 보여주었으며 그들의 저항특성은 시료 간에 가깝게 일치함을 보여주었다.

Abstract: The modified polyionene polyelectrolyte inks were newly prepared and applied to the humidity-sensitive membrane of humidity sensor. The films were fabricated on the alumina substrate with comb-type gold electrode using an ink-jet printing technique. The copolymers of methyl methacrylate, acrylic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate and [(2-methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride were also prepared for the humidity-sensing material, which was fabricated by dip-coating method. Electrical measurements under various relative humidity were performed. The humidity-sensitive characteristics of sensors obtained by ink-jet printing technique were compared with that of dip-coating method. Humidity sensors showed a decrease in resistance as an increase of relative humidity and their resistance characteristics are in a close agreement each other.

Keywords: humidity sensor, polyelectrolyte ink, ink-jet printing, polyionene

1. 서 론

생활주변에서 습도의 측정과 조절의 필요성은 날로 증가하고 있으며 전기·전자, 반도체, 식품, 섬유, 자동화기계, 계측기, 제습기, 가습기 그리고 기상관측 등의 산업과 품질관리 및 향상 그리고 제어에 위하여 습도센서의 응용이 필수적이 되어 그 수요도 급격히 증가하고 있는 추세이다.¹⁻³⁾

습도 검출을 위한 습도센서는 감습재료에 따라 반도체, 금속 산화물, 세라믹 그리고 고분자계로 나누어진다.⁴⁾ 이 중에서 고분자계는 수분의 흡착 및 탈착에 따라 고분자막의 전기적인 특성이 변화함을 이용하는 것으로 센서의 소형화, 빠른 응답 속도, 넓은 습도 영역에서 측정 가능성, 센서 특성의 재현성, 대량 생산화 및 가격이 저렴하여 습도 센서로서 많은 응용이 되고 있다.⁵⁾

고분자 감습막은 보통 염을 포함하는 비닐 단량체의 중합에 의하여 얻어지는 전해질 고분자가 사용되어지며 전극 위에 감습막의 형성 방법은 주로

*Corresponding author
E-mail: nerigh@dankook.ac.kr

침적 도포법으로 이루어진다. 그밖에 고분자 용액을 스핀 코팅하여 형성하거나 디스펜서를 이용한 도포법이 이용되고 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 잉크젯을 이용한 미세 도전회로 형성이나 필름 또는 박막 등의 형성 방법은 해당되는 잉크를 컴퓨터에 의해 설계된 패턴대로 잉크젯 프린터의 헤드로부터 기체에 토출시켜 형성하며 LCD용 컬러필터, 유기 EL의 TFT 형성, 유기 형광층 도포 및 유기 전도층 형성 등에 폭넓게 응용 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 잉크젯을 이용한 감습막의 형성 방법은 컴퓨터와 주변기기의 발전과 더불어 용이하게 회로위에 두께를 조절하여 도포할 수 있는 장점이 있으며, 제조공정의 최소화, 재료의 소모의 최소화, 또한 수요자가 요구하는 제품의 소량 다품종화를 가능하게 하여 저비용으로 수요자에게 공급을 하고, 나아가서는 정확하고 신뢰성이 있는 제품을 제공할 수 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾

습도센서 제조에서 침적법으로 형성되는 감습막의 두께는 여러 가지 제조 조건 즉 온도, 점도, 침적 시간에 크게 좌우된다. 따라서 제조된 습도센서들 사이에 감습특성의 편차가 크게 나타나고 있으며, 제품의 수율이 크게 문제가 되고 있을 뿐만 아니라 감습특성에서 신뢰성이 크게 저하되고 있다. 그러나 잉크젯 프린팅으로 감습막을 형성할 경우 각 습도의 영역에서 정확한 특성을 보여주는 감습막을 도포하는 것이 가능하며 센서들 간의 편차를 최소화할 수 있어 센서의 정확도를 높이고 제조 공정상 수율을 크게 높일 수 있다.

전해질 고분자는 잉크젯 인쇄를 가능하게 하는 잉크의 성질, 즉 점도, 표면장력 그리고 안정성 등을 만족 시켜야 한다. 이러한 조건을 만족하기 위해서는 가교가 가능한 관능기를 가지는 저분자량 형태가 적합하다. 그 이유는 성장한 고분자량 전해질은 점도가 너무 높아서 잉크로서 기능을 할 수 없기 때문이다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 잉크젯 인쇄에 적합하며 감습특성이 우수한 전해질 고분자를 제조하고, 이를 잉크화하여 잉크젯 프린터를 이용한 감습막을 도포하여 습도센서를 제조하고 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-diaminobutane, 1,6-dibromo-

hexane, 2-bromoethanol, *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-diaminohexane, 1,4-dibromobutane 그리고 1,3-dibromo-2-propanol (Aldrich Chem. Co.)은 시약용 제품들을 그대로 사용하였으며 methyl methacrylate, acrylic acid 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate는 중합금지제 제거 컬럼 (Aldrich Chem. Co.)을 통과시킨 후 molecular sieve (4 Å)에 담가 놓은 후 사용하였다. [(2-methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (Aldrich Chem. Co.)는 수분을 진공 증류한 후 사용하였다. 2-Methoxyethanol, dimethylsulfoxide (DMSO) 와 isopropanol은 시약용 제품을 그대로 사용하였다.

잉크의 점도는 점도계 (DV-II+ viscometer, Brookfield Inc.), 표면장력은 표면장력계 (Surface Tensiomat 21, Fisher Scientific Inc.)를 사용하여 측정하였다.

습도센서의 감습특성은 항온습조 (JEIO TECH, TM-NFM-L(-20°C~100°C)의 온도가 25°C, 상대습도 30%RH로 평형이 되었을 때, LCR meter(ED-Lab, KOREA, Model EDC-1630)의 출력을 1 kHz, 1V에서 습도를 조절하여 저항값을 측정하였다. 각 시료는 같은 조성에 대하여 50개의 시료를 제작하여 측정하였으며 같은 조성에서 얻어진 센서의 감습특성을 플롯하여 최대와 최소치와의 영역을 플롯하여 오차 범위를 정하였다. 30%RH→40%RH→50%RH→60%RH→70%RH→80%RH→90%RH의 가습과정과 90%RH→80%RH→70%RH→60%RH→50%RH→40%RH→30%RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 정하였다.

2.2 전극

센서 전극의 기판은 96% α-알루미나로서 후막 회로에 이용되는 알루미나 기판(50 mm×50 mm×5 mm)을 사용하였으며 전극을 10×5개를 동시에 형성하여 사용하였다. 도전성 전극을 제조하기 위하여 금 페이스트를 사용하였으며 0.22 mm 와 0.50 mm간격의 빗살모양을 형성하였다. 납땀을 위한 부분은 Ag/Pd (6/1) paste를 사용하였으며 금 전극의 전위를 방지하기 위하여 유리 오버-코트를 사용하였다. 인쇄 후 페이스트에 함유되어 있는 용제와 바인더를 제거하기 위하여 건조 오븐에서 150°C/15분 건조 후 전극소성을 위하여 머플-전기로에서 850°C/10분간 소결과정을 거쳐서 완성하

였다.

2.3 감습액 1의 제조

컨테서가 설치된 둥근바닥 플라스크에 *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,4-diaminobutane (14.40 g, 100 mmol) 을 2-methoxyethanol (50 g)에 용해하여 넣고 1,6-dibromohexane (21.90 g, 90 mmol) 그리고 2-bromoethanol (1.25 g, 10 mmol)을 2-methoxyethanol (50 g)에 용해하여 5°C이하를 유지하며 적하한 후 60°C에서 4시간 반응을 진행하였다. 그 후 80°C로 승온하여 24시간 반응을 지속한 후 용매를 50 g가량 증류하여 제거하였다. 최종 용액에 30 g의 DMSO를 첨가하고 블록드디이소시아네이트 (1.5 g)을 용해시켜 최종 전해질 고분자 조성물 용액을 제조하였다. 이때의 얻어진 최종 고형분은 33.0%의 무색의 감습용액을 얻을 수 있었다. 상기 전해질 고분자 용액 15 g에 이소프로필 알콜 5 g, 그리고 설피놀-465 (Air product Co.) 0.01 g을 첨가하여 잉크젯용 잉크를 제조하였다. 이때 고형분은 25.0% 이며, 표면장력은 37 dyne/cm, 점도 15 cps 이었다.

2.4 감습액 2의 제조

컨테서가 설치된 둥근바닥 플라스크에 *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-diaminohexane (17.23 g, 100 mmol) 을 2-methoxyethanol (50 g)에 용해하여 넣고 1,4-dibromobutane (20.51 g, 95 mmol) 그리고 1,3-dibromo-2-propanol (1.09 g, 5 mmol)을 2-methoxyethanol (50 g)에 용해하여 5°C이하를 유지하며 적하한 후 60°C에서 4시간 반응을 진행하였다. 그 후 80°C로 승온하여 24시간 반응을 지속한 후 용매를 50 g가량 증류하여 제거하였다. 최종 용액에 30 g의 DMSO를 첨가하고 블록드디이소시아네이트 (1.5 g)을 용해하여 최종 전해질 고분자 조성물 용액을 제조하였다. 이때의 얻어진 최종 고형분은 33.5%의 무색의 감습용액을 얻을 수 있었다. 상기 감습 성분 전해질 고분자 용액 15 g에 이소프로필 알콜 5 g, 그리고 설피놀-465 (Air product Co.) 0.01 g을 첨가하여 잉크젯용 잉크를 제조하였다. 이때 고형분은 25.2% 이며, 표면장력은 36 dyne/cm 그리고 점도 13 cps 이었다.

2.5 잉크젯을 이용한 습도센서의 제조

상기 감습성분의 잉크를 사용, 폴리에틸렌 용기

에 충전하여, 피에조 방식의 잉크젯 프린터헤드 F076000 (Epson Precision Inc.)를 장착한 평판프린터를 이용하여 알루미늄 기판에 전극이 형성된 센서 전극위에 인쇄를 2~5회 시행하고, 열처리를 하여 최종 감습막을 형성하여 습도센서를 얻었다. 이때의 열처리 조건은 100°C에서 30분간 처리 후 연속하여 120°C에서 30분간 처리하였다.

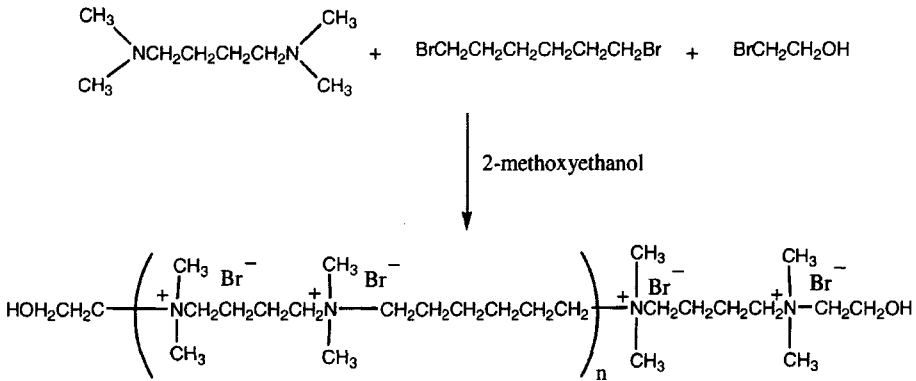
2.6 감습액 3의 제조 및 센서제조

Methyl methacrylate (4.00 mmol), acrylic acid (0.20 mmol), 2-hydroxyethyl methacrylate (0.05 mmol), 그리고 [(2-methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (5.75 mmol)을 2-methoxyethanol (20 g)에 용해하고 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.1 mol%)을 중합 앰플에 넣고 탈가스화하여 밀봉한 후 60°C에서 24시간 라디칼 중합을 진행하여 4원 공중합체를 합성하였다. 메틸렌클로라이드 (20 ml)를 첨가하여 희석한 후, 용액을 *n*-헥산에 재침전시켜 공중합체를 얻었으며 재침전 과정을 반복한 후, 진공 건조하여 흰색 분말상태의 공중합체를 93%의 수율로 얻었다. FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3350-3450 (-O-H, -COO-H), 2920 (aliphatic C-H), 1720-1740 (br, s, C=O), 1235-1100 (C-N, C-O). ¹H NMR (CDCl₃) δ 3.6-3.4 (m, -OCH₃, -OCH₂CH₃, -O-CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃), 3.2 (br, -O-CH₂CH₂N⁺(CH₃)₃), 1.5-1.1 (m, -CH₂-C(CH₃)-, -CH₂CH₃), 2.3 (-CH₂-CH-COO-), 1.5-1.1 (-CH₂-C(CH₃)-, -CH₂-CH-COO-).

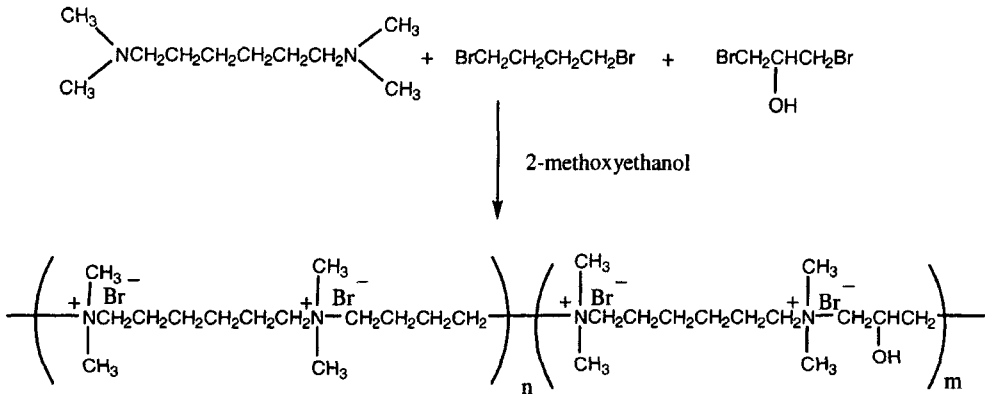
상기 얻어진 공중합체를 2-methoxyethanol에 최종 전해질 고분자 용액은 고형분 10.5%와 점도 230 cps/25°C의 무색의 용액을 얻을 수 있었다. 상기 용액 100중량에 0.5중량%의 triethylamine 그리고 아지리딘 경화제인 XAMA-7 (제네카 사제)을 0.1중량%로 혼합하여 감습액을 제조하고 전극이 형성된 알루미늄 기판에 침적법에 의하여 감습막을 도포하였다. 최종 60°C에서 2시간 그리고 100°C에서 6시간 가교반응을 진행하여 습도센서를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

잉크젯 프린팅 방법을 이용한 감습막 형성을 위하여 Scheme 1에서와 같이 폴리이온렌 형태의 감습제를 합성하였다. 반응은 극성 양자성 용매인 2-



Scheme 1



Scheme 2

methoxyethanol에서 진행하였으며 말단에 가교가 가능한 히드록시기가 도입될 수 있도록 2-bromoethanol을 사용하였다. 사용한 2-bromoethanol의 양은 말단기의 히드록시기의 양을 조절함과 동시에 폴리이온넨의 분자량을 조절하는 역할도 해주기 때문에 본 실험에서는 분자량이 클 경우 점도의 증가가 예상되어 알킬렌디아민과 알킬렌디브로마이드의 비를 동시에 조절하여 사용하였다.

또한 합성된 폴리이온넨의 히드록시 가교관능기를 폴리이온넨 분자 중간에 위치하도록 Scheme 2에서와 같이 1,3-dibromo-2-propanol을 사용하여 감습재료를 제조하였다. 이러한 디브로모알콜은 사용하는 양에 따라서 가교관능기 수를 증가시켜 가교도를 높이고 따라서 감습막의 내수성에도 영향을 줄 수 있다. 본 실험에서 일반적으로 알킬렌디할라이드 화합물로서는 디클로로 화합물도 사용될 수 있으나 3차 아민과의 반응성을 고려하여

반응성이 좋은 디브로모 화합물들을 사용하였다.

감습액 잉크로서의 물성을 조절하기 위하여 중합이 완전히 진행된 후 사용한 용매를 일부 제거하고 고온 휘발성 용매인 DMSO를 첨가하고 히드록시 관능기 가교제인 블록트디이소시아네이트를 첨가하여 최종 전해질 고분자 조성물 용액을 제조하였다. 이 가교제는 다른 히드록시 관능기 가교제와는 달리 상온에서 반응성이 없기 때문에 점도 변화가 없는 안정한 감습용액을 얻을 수 있었다. 상기 전해질 고분자 용액에 저점도 용매이며 전해질을 용이하게 용해할 수 있는 이소프로필 알콜을 첨가하여 점도를 조절하였으며 계면활성제를 사용하여 표면장력 특성을 조절하여 제조하였다. 보통 잉크젯 잉크로서 사용하려면 점도 특성과 표면장력 특성을 조절하여야 하며 표면장력은 30~40 dyne/cm 그리고 점도 10~25 cps 사이에서 조절하였다. 이 때 전해질 잉크의 용매로서 물을 사용할

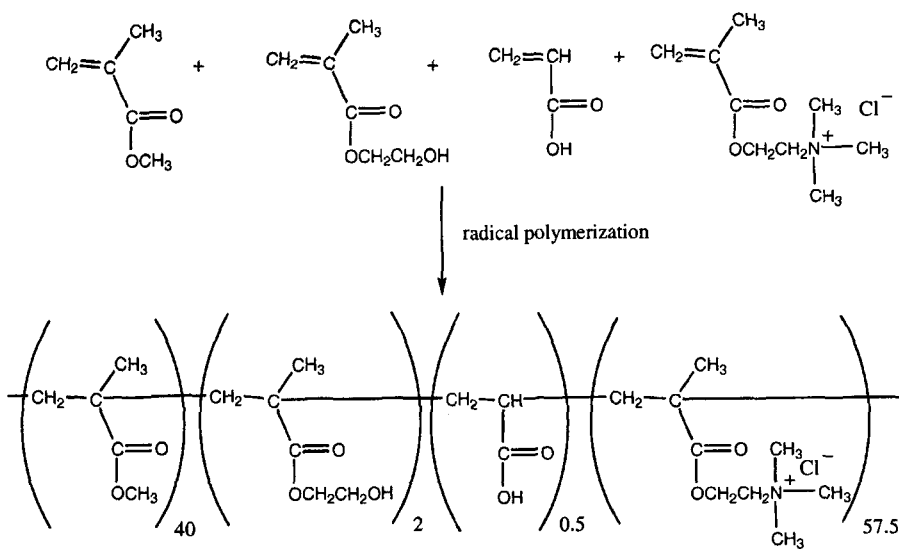
경우 여러 가지 장점이 있으나 물의 혼합과 동시에 염의 해리능력이 증가하여 합성된 전해질 고분자 사슬이 펼쳐진 형태로 존재하기 때문에 점도가 크게 증가하는 현상을 보여주었으며 따라서 이것을 방지하기 위하여 적당한 비점의 알콜 화합물을 사용하였다.

상기 전해질 고분자 잉크를 폴리에틸렌 용기에 넣고 피에조 방식의 잉크젯 프린터헤드를 가진 평판프린터를 이용하여 50 (10×5)개의 알루미늄 기판에 전극이 형성된 센서 전극위에 2-5회 인쇄하였다. 인쇄가 진행된 후 상온에서 보관하여 저온 휘발성 용매를 증발시키고 서서히 온도를 올려 열처리를 하여 최종 감습막을 형성하여 습도센서를 얻었다. 이때의 열처리조건은 100°C에서 30분간 처리 후 연속하여 120°C에서 30분간 처리하여 최종 감습막을 형성하였다. 가교시간은 일반적으로 히드록시기와 블록스디아소시아네이트의 반응시간을 고려하여 충분한 온도 및 시간을 부여하였으며 이는 가교된 습도 센서가 더 이상 반응시간에 따른 임피던스의 경시변화가 나타나지 않게 조절하였다.

상기 잉크젯 프린팅 방법으로 형성되는 감습막들과 비교하기 위하여 소수성 단량체인 methyl methacrylate, 가교성 관능기를 가진 단량체로서 acrylic acid 그리고 2-hydroxyethyl methacrylate, 감

습 단량체로서 [(2-methacryloyloxy)ethyl]trimethyl ammonium chloride의 몰비가 40/2/0.5/57.5의 4원 공중합체를 Scheme 3에서와 같이 합성하였다. 공중합은 라디칼 개시제로 AIBN을 사용하여 단량체들의 용액을 60°C에서 24시간 중합을 진행하였다. 이때 중합된 혼합물을 냉각하여 기울였을 때 서서히 흐르는 상태가 되며 중합시간을 더 길게 하여도 중합 용액의 점도 변화는 더 이상 없었다. 공중합체에서 각 단량체들의 조성은 투입된 비율과 거의 일치하였다. 이것은 네 단량체가 모두 아크릴 또는 메타크릴레이트 단량체들이기 때문에 단량체들 끼리 반응성 비가 비슷하기 때문으로 생각된다.

침적용 전해질 고분자 용액의 농도는 습도센서의 감습특성을 고려하여 제조하였으며 본 연구에서 4원 공중합체 전해질의 경우 고형분을 10%내외에서 사용하였고, 이때 점도는 합성된 고분자의 분자량을 고려하여 25°C에서 230 cps의 용액을 사용하였다. 이 용액에 소량의 triethylamine을 첨가한 후 아지리딘 경화제를 혼합하여 감습액을 제조하고 전극이 형성된 알루미늄 기판을 침적하여 감습막을 형성하였다. 아지리딘 가교제는 카르복시산과 반응하여 경화가 진행되므로 카르복시기를 3차 아민으로 중화시켜 아지리딘의 가교를 지연시키기 위함이다.



Scheme 3

습도센서를 위한 전극은 Fig. 1에서와 같이 기판은 알루미늄으로서 전극 10×5개를 동시에 형성하였다. 도전성 전극은 금을 사용하였으며 0.22 mm와 0.50 mm간격의 빗살모양을 형성하여 사용하였다. 납땀을 위한 부분은 Ag/Pd를 사용하였다. 감습

막은 빗살무늬의 금전극위에 잉크젯 프린팅 기법에 의하여 도포하였으며 경화처리 후 전극에 리드선을 부착하여 전기적 특성을 측정하였다. 또한 침적법에 의한 감습막 도포는 시간 조절이 가능하며 상하로 움직이는 침적기 (dipping machine)에 지그를 설치하고 리드선을 부착시킨 전극을 50개 단위로 꽂아, 일정한 시간 침적하여 끌어올린 다음 센서를 수평으로 유지한 후 가열처리하여 습도센서를 제조하였다.

얻어진 습도센서는 각각 50개를 한꺼번에 처리하여 얻었으며 이에 대한 상대습도에서 전기적 특성은 Table 1에 나타나 있다. 3 종류의 감습액을 사용하여 제조한 습도센서의 상대 습도에 따른 저항의 변화는 온도-습도 조절기를 사용하여 각각의 상대습도에서 평형이 되었을 때 측정하였다. 습도센서 시료에 저항 측정 장치를 연결하고 1 V의 교류를 흘려 측정하였으며 습도 센서들의 전기적 특성은 저항 대 상대 습도의 관계를 세미로그 그래프로 나타내었다. 교류 1V, 1kHz 그리고 25°C에서의 전형적인 전기적 특성은 습도가 30~90%RH 범위에서 변화할 때 임피던스는 10³배 정도 변화를 보여주었으며 30, 60 및 90%RH에서 습도센서의 전형적인 저항은 Table 1과 Fig. 2에서 보여주듯이 각각 2.79 MΩ, 10.7 kΩ와 2.7 kΩ 그리고 1.89 MΩ, 78.3 kΩ와 2.1 kΩ을 나타내었다.

두 센서의 전기적 특성의 차이는 감습막 성분의 차이로서 감습막을 구성하는 염과 소수성 부분의 비율의 차이로 설명할 수 있다. 알킬 사슬이 길어지거나 염의 수가 적어지면 상대적으로 저항이 증가하게 되며 따라서 사용하는 단량체들의 화학 구조를 조절하여 저항치도 조절할 수 있다.

잉크젯 프린터에 의하여 제작된 습도센서들의 감습 특성을 측정한 결과 50개의 시료들의 저항특성은 30~90%RH에서 저항 분포가 ±0.37%RH와 ±0.41%RH를 각각 나타내어 시료간의 편차가 ±

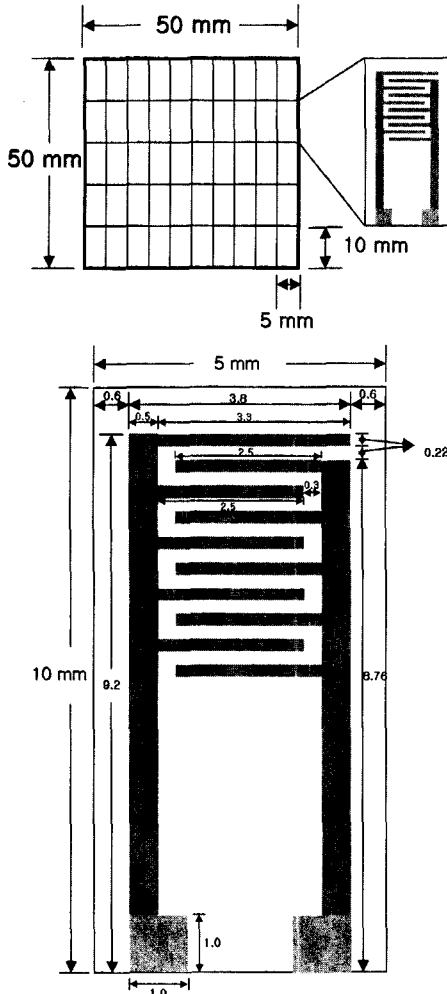


Fig. 1. Schematic view of sensor electrode.

Table 1. Humidity-Sensitive Properties of Humidity Sensor Obtained by Ink-Jet or Dip-Coating Method

특성 감습액	저항 (Resistance), Ω							편 차 (±%RH)	감습막 형성방법
	30%RH	40%RH	50%RH	60%RH	70%RH	80%RH	90%RH		
감습액1	2790000	803000	261000	107000	40300	10300	2700	0.37	ink-jet
감습액2	1890000	639000	201000	78300	27900	8500	2100	0.41	ink-jet
감습액3	4500000	1500000	440000	154000	43000	15500	4100	2.90	dip-coating

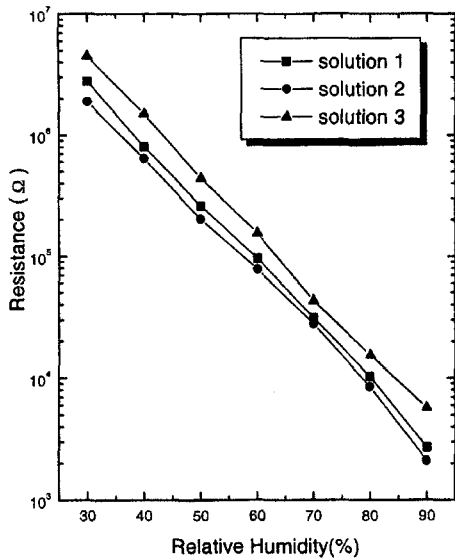


Fig. 2. Dependence of resistance on the relative humidity sensor obtained from humidity-sensitive solutions at 25°C, 1 kHz and 1 V.

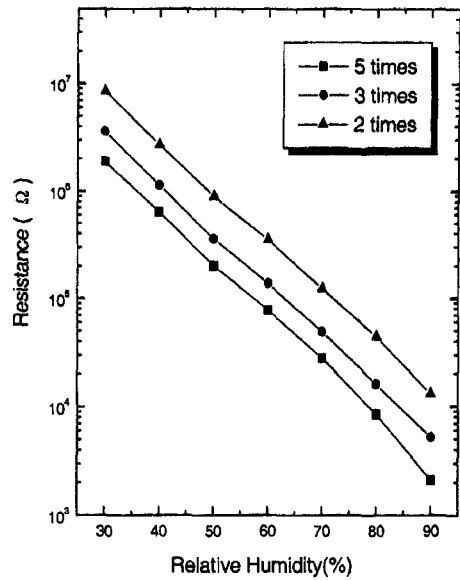


Fig. 3. Dependence of resistance on the number of ink-jet printing using the humidity sensor obtained from humidity-sensitive solution 2.

0.50%RH에 모두 속하는 매우 우수한 특성을 보여 주었다. 이것은 프린터 헤드에서 토출되는 전해질 잉크의 양이 비교적 일정하기 때문에 시료들의 전극에 도포된 감습막의 양에 차이가 적기 때문으로 생각할 수 있다.

또한 침적법에 의하여 제조된 습도센서는 Table 1과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 4.5 MΩ, 15.4 kΩ 와 4.1 kΩ의 저항을 보였다. 전극과 접촉하고 있는 고분자 전해질은 암모늄염으로 구성되어 있고 흡착된 수분에 의하여 암모늄염이 해리되어 염소이온의 이동이 전도도로 나타나게 된다. 잉크젯을 이용한 감습막의 이온이 브롬이온인데 반하여 침적법을 이용한 감습막은 화학구조가 크게 다르지만 전기적 특성은 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 저항 변화는 30~90%RH에서 10³배의 변화를 보여주었으나 시료들 간의 저항 분포는 ±2.9%RH에서 나타나 매우 큰 차이를 보여주었다. 침적법에 의하여 제조된 습도센서의 경우 시료 간에 전기적 특성의 차이가 나는 것은 센서전극을 지그에 꽂아 한꺼번에 수십 내지 수백 개씩 침적할 때 감습막의 도포량이 차이가 나기 때문이다. 또한 침적시 환경 조건에서 온도 변화가 생길 경우 점도 변화가 생기므로 침적할 때 도포되는 양이 달라질 수

있다. 또한 감습 고분자를 중합할 때 분자량의 차이가 있기 때문에 점도 변화가 생길 수 있다.

Fig. 3은 잉크젯 프린터로 프린팅 횟수에 대한 저항 변화를 나타내주고 있다. 잉크의 물성을 맞추기 위하여 점도를 낮추어야하기 때문에 상대적으로 감습 고형분의 양이 줄어들고 잉크젯 헤드에서 토출되는 양이 제한되어 있기 때문에 1회 인쇄하여 센서 특성을 얻을 수 없었다. 프린팅 횟수에 따라서 감습막의 두께가 증가하므로 저항은 따라서 증가하는 특성을 보여주었으며 상용화된 특성과 비교하였을 때 5회 정도 프린팅 할 경우 감습 특성을 맞출 수가 있었다.

대개 저항은 감습막의 두께가 증가할수록 감소하게 되나 저항을 낮추기 위해서 감습막의 두께를 증가시키는 것은 습도센서의 응답속도를 느리게 할 뿐만 아니라 히스테리시스를 증가시키는 요인이 되기 때문에 적절히 조절하여야한다. Fig. 4는 제조된 습도센서의 감습막으로 이루어진 습도센서들의 히스테리시스를 보여주고 있다. 일반적으로 히스테리시스는 감습 물질 속에서 수분의 확산과 흡착의 속도의 차에 의해 나타나는데 모든 습도 센서에서 관찰되어지는 현상이다. 이 곡선들은 흡착 과정일 때 낮은 습도에서 높은 습도로, 탈착

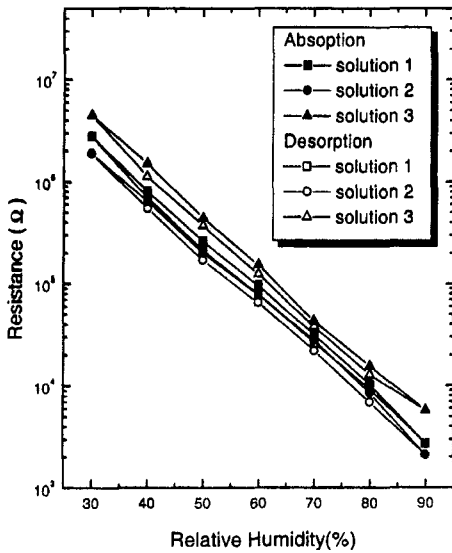


Fig. 4. Relative humidity versus resistance for the sensors obtained from humidity- sensitive solutions.

과정일 때 높은 습도에서 낮은 습도로 변화는 관계를 보여준다. 히스테리시스가 상대 습도 30% RH~ 90%RH에서 잉크젯 프린팅 방법에 의해서 얻어진 습도센서들은 히스테리시스가 $\pm 2\%$ RH의 범위에서 나타나고 있어 실용 감습막으로서 충분한 특성을 보유하고 있다. 문헌에 의하면 감습막의 가교도는 해리된 이온의 이동에 영향을 미치며 가교도가 증가할수록 저항이 증가한다고 알려져 있으며 일반적으로 내수성 및 고습에서 안정성 및 잉크의 점도 한계 등을 고려하여 가교도를 조절하였다.^{20,21)}

4. 결 론

본 연구에서 습도 센서의 감습막으로 사용하기에 적당한 특성인 점도, 고형분, 잉크젯 토출성을 가지는 전해질 용액 잉크를 제조하여 기존 습도센서의 특성과 유사하고, 잉크젯 인쇄공정을 거쳐 열처리 후 기존에 방식에 비하여 일정한 두께의 감습막을 형성할 수 있었으며 제품 신뢰성이 높은 습도센서의 제조 기술을 제공할 수 있다.

특히 저항 대 상대습도의 세미로그 그래프에서 양호한 감습 특성을 보여주었다. 잉크젯을 이용한 감습막 형성은 인쇄의 회수를 조절하면 감습막의

두께를 조절하여 감습특성을 조절할 수 있는 장점도 확인할 수 있었다. 50개로 제작된 센서들 사이에 재현 정밀도에 있어서 인쇄에 의하여 얻어진 습도센서들은 $\pm 0.5\%$ RH 범위에 모두 포함되어 제품 재현성이 높다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2003년도 단국대학교 대학 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sens. Actuat.*, 10, 372 (1986).
2. Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi, *Sens. Actuat. B*, 35, 85 (1996).
3. S. Toschikazu and S. K. K. Kaisha, *U.S. Patent* 6, 229, 318 B1 (2002).
4. E. Traversa, *Sens. Actuat. B*, 23, 135 (1995).
5. "Handbook of Materials and Moisture", Kyoritsu Publish Co., Japan, 151-167 (1991).
6. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, 12, 902 (2002).
7. W. Qu and J. U. Meyer, *Sens. Actuat. B*, 40, 175 (1997).
8. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Syn. Met.*, 106, 177 (1999).
9. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sens. Actuat.*, 4, 307 (1983).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, and M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2474 (1991).
11. T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *The Thin Solid Films*, 279, 438-439 (2003).
12. K. Yallup, *Proceedings of the 2nd International Display Manufacturing Conference (IDMC)*, 89-92 (2002).
13. T. Funamoto, Y. Matsueda, O. Yokoyama, A. Tsuda, H. Takeshita, and S. Miyashita, *SID 2000 Conference*, 899-901 (2000).
14. <http://litrex.com/Application.htm>
15. 안동훈, 한국정보디스플레이학회지, 4, 40 (2003).
16. B. Chen, T. Cui, Y. Liu and K. Varahramyan, *Solid-State Electronics*, 47, 841 (2003).
17. D.B. Wallace, W.R. Cox, and D.J. Hayes, "Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping Applications to Sensors, Electronics, and Passivation Coatings", A. Pique and D.B. Chrisey, Eds, Academic

- Press, New York (2001).
18. D.J. Hayes, W.R. Cox, and M.E. Grove, *J. SID*, 9, 9 (2001).
19. N. R. Eldred, "Printer and Ink Technology", GATF Press, Pittsburg (2003).
20. S. S. Lee, R. Y. Lee, and M. S. Gong, *J. of KIEEME*, 14, 302 (2001).
21. J. S. Kim, J. S. Bae, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, 11, 126 (2001).