

이온렌 단위를 가지는 광경화성 반응성 올리고머를 이용한 내수성 습도센서의 제조 및 감습 특성

전영민 · 공명선[†]

단국대학교 화학과

(2008년 7월 17일 접수, 2008년 10월 5일 수정, 2008년 10월 6일 채택)

Preparation of Water-Resistant Humidity Sensor Using Photocurable Reactive Oligomers Containing Ionene Unit and Their Properties

Young-Min Jeon and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Chemistry and Institute of Basic Science,

Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received July 17, 2008; Revised October 5, 2008; Accepted October 6, 2008)

초록: 내수성 감습막으로 사용하기 위하여 이온렌을 포함하는 광경화성 반응성 올리고머(PIDM)로부터 새로운 종류의 전해질 고분자를 제조하였다. PIDM, hexamethylene dimethacrylate(HDM), pentaerythritol triacrylate dimer(SP1013) 및 광개시제를 혼합하여 전극에 광개시 라디칼 중합과 동시에 도포하였다. 또한, 센서의 내수성 그리고 고온/고습에서의 안정성을 증진시키기 위하여 전극 기판에 비닐기를 가지는 실란 카플링제를 사용하여 전처리 하였다. 가교화된 이온렌으로 이루어진 습도센서의 상대습도에 대한 저항을 측정하였을 때, 저항은 20%~90%RH 상대습도 영역에서 10^3 의 값이 변화하였으며 이것은 대기의 습도를 측정하는데 요구되는 특성을 만족시키고 있다. 그 밖에 온도의존성, 히스테리시스, 응답 및 회복속도, 내수성 그리고 고온/고습에서 장기 안정성을 측정하여 습도센서로서 특성을 평가하였다.

Abstract: New polyelectrolytes derived from ionene-containing photocurable reactive oligomer (PIDM) were prepared for water-resistant humidity-sensitive membranes. The mixture of PIDM, hexamethylene dimethacrylate (HDM), pentaerythritol triacrylate dimer (SP1013), and photoinitiator was simultaneously coated on the sensor electrode with photoinitiated radical polymerization. The pretreatment of the substrates with vinyl-type silane-coupling reagent was performed for improving the water durability and stability of the sensors at high temperature and humidity. When the resistance dependences on the relative humidity of the crosslinked PIDMs were measured, it was found that the resistance varied three orders of magnitude between 20 and 90%RH, which was required for the humidity sensor operating at ambient humidity. Their hysteresis, temperature dependence, response time, water durability, and high temperature/humidity stabilities were measured and evaluated as a humidity-sensing membrane.

Keywords: humidity sensor, ionene, polyelectrolytes, photocurable reactive oligomer, water durability.

서 론

습도센서는 대기 중의 습도를 측정하는 것뿐만 아니라 에어컨, 가습기, 제습기 그리고 습도 조절 장치 등에 습도를 자동으로 조절하기 위한 습도 측정에 널리 사용하고 있다. 특히 전기적인 저항변화를 이용하는 고분자 습도센서는 작동 및 제조가 간단하고 저렴하여 최근 까지 널리 이용되고 있다. 여러 종류의 음이온이나 양이온을 포함하는 감습 단량체가 알려져 있지만 특히 4차 암모늄염을 포함하는 비

닐 단량체가 합성의 용이 및 다양한 화학적 변형 등의 장점을 가지고 있어 널리 사용되고 있다.^{1,2}

전해질 고분자의 화학 구조는 습도센서의 민감도, 안정성, 신뢰도 및 전기적 특성에 중요한 영향을 주고 있다. 여러 가지 종류의 전해질 고분자들이 감습재료로 개발되어 왔지만 고온/고습에서 장기 안정성이 크게 요구되고 있다. 전해질 고분자로 이루어진 대부분의 습도 센서는 일반적으로 물에 쉽게 용해되기 때문에 고습이나 이슬점에서 측정이 불가능하다. 따라서, 센서의 신뢰성을 높이기 위해서 습도센서의 감습막으로 사용하는 전해질 고분자는 여러 가지 방법으로 변형되거나 새로운 물질을 적용하고 있다. 즉, 물이나 용기용매에 저항성을

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

부여하기 위하여 소수성 단량체와 공중합,³⁻⁷ 가교화,⁸⁻¹⁵ interpenetrating polymer network (IPN) 형성,¹⁶⁻¹⁸ 유기-무기 하이브리드 결합을 형성시키는 방법,¹⁹⁻²⁴ 금속이나 세라믹 나노입자를 분산시키는 방법²⁵⁻²⁹ 그리고 다공성 알루미늄 기판에 유-무기 하이브리드 결합을 형성시켜 전극에 감습막을 공유결합으로 anchoring시키는 방법 등이 이용되고 있다.^{20-23,30}

감습막의 내수성은 수분에 의한 감습막의 팽윤 시 전극과 감습막의 접촉 면적의 변화가 크게 일어나기 때문이다. 특히 감습막과 전극의 수평 방향으로 팽윤을 방지하는 방법은 센서 전극의 기재와 감습막을 접합시키는 방법이 확실한 방법이다.³⁰ 이러한 방법은 알콕시실란을 포함하는 유-무기 하이브리드 전해질을 사용할 경우 감습막 자체의 가교가 일어남과 동시에 전극의 기판에 자유 수산기와 반응에 의하여 감습막이 기재 표면과 공유결합이 생성되기 때문에 나타난다. 그러나, 이러한 감습막은 염을 포함하는 알콕시실란 유도체를 이용한 졸-겔법으로 제조되기 때문에 상온에서 점도 변화 등이 감습막 도포 공정에 고려된다면 응용성이 크다.¹⁹⁻²⁴

본 연구에서는 광중합이 가능한 4차암모늄염을 포함하는 반응성 올리고머를 이온엔 올리고머와 *N,N*-dimethyl-*N*-(2-methacryloxyethyl)-*N*-(3-bromopropyl) ammonium bromide (DMBAB)의 반응에 의하여 제조하였으며 감습특성을 조절하기 위하여 2관능성 및 6관능성 반응성 올리고머를 이용하였다. 또한, 감습막과 전극 기재와의 공유결합을 형성시키기 위하여 알루미늄 전극에 비닐관능기를 가지는 실란 커플링제를 처리하였다. 여러 가지 조성의 PIDM, HDM과 SP1013을 혼합하여 광개시 라디칼 중합반응을 통한 광중합과 동시에 전극 위에 도포하여 습도센서를 제조하였으며 여러 가지 습도센서에 요구되는 특성 특히 내수성을 평가하여 습도센서로서 응용성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butanediamine (TMED) 및 1,6-dibromohexane은 Aldrich 사의 시약용 제품들을 그대로 사용하였으며, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) 및 hexamethylene dimethacrylate (HDM)는 모두 Aldrich사의 제품으로 중합 금지제 제거 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-methacryloxyethyl)-*N*-(3-bromopropyl) ammonium bromide (DMBAB)는 문헌에 나타난 방법에 의하여 합성하였다.³¹ Pentaerythritol triacrylate dimer (SP1013)는 미원상사로부터 구입하여 사용하였다. 2-Methoxyethanol, dimethylsulfoxide (DMSO)와 이소프로판올은 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 광개시제는 DAROCUR 1173(2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one, Ciba Specialty Chem. Inc.)을 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 저항은 항온습조 (TH-NFM-L, -20~100 °C, 5~98 %RH/20 °C, Jeio Tech사) 및 LCR-meter (EDC-1630, 0.001 Ω-99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다. 감습막의 가교반응은 UV lamp (Mercury lamp, 1000 mJ/cm², Model Vzero 220, Integration Co.)를 사용하였다.

전극제조. Figure 1에 나타난 바와 같이 바이트형 금전극(넓이:

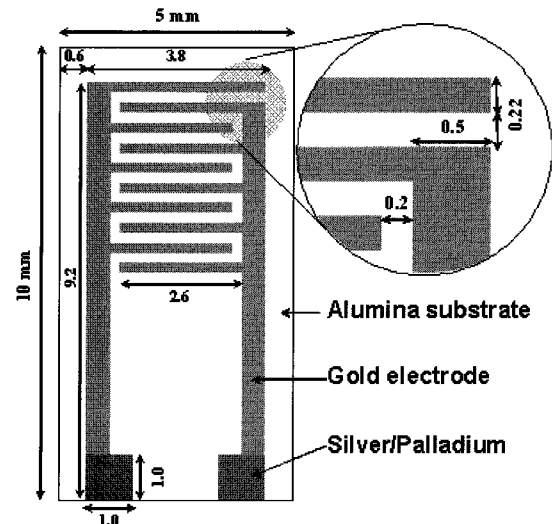


Figure 1. Schematic view of humidity sensor electrode.

0.15 mm; 두께 : 8~10 μm)은 다공성 알루미늄 기판(10×5.0×0.635 mm)에 실크 인쇄하여 사용하였다. 전극 칩을 1 N HCl 용액에 3시간 그리고 1 N NaOH 용액에 3시간 동안 침적하여 알루미늄 표면을 활성화시켜 수산기를 형성시키고 증류수로 세척한 후 사용하였다. 전극기판의 표면처리는 전극을 2 wt%의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate의 물/에탄올 (v/v, 5/95) 용액에 습도센서의 전극기판을 침적한 후 실란커플링제를 도포하고 60 °C에서 2시간 그리고 130 °C에서 2시간 동안 가열하여 제조하였다.

4차암모늄염을 포함하는 반응성 올리고머(PIDM)의 제조. 콘덴서가 설치된 둥근바닥 플라스크에 TMED (8.66 g, 60 mmol)를 이소프로판올 (50 mL)에 용해하여 넣고 상온을 유지하며, 1,6-dibromohexane (12.20 g, 50 mmol)을 이소프로판올 (50 mL)에 용해한 용액을 30초 동안 적하하였다. 반응 혼합물을 60 °C로 승온하고 5시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 혼합물을 상온으로 내리고 DMBAB (3.59 g, 10 mmol)와 hydroquinone (0.05 g)을 메탄올 (50 g)에 용해한 용액을 적하하여 40 °C에서 4시간 그리고 60 °C로 승온하여 4시간 반응을 진행하였다. 반응 혼합물에서 감압 증류하여 메탄올과 이소프로판올을 제거함에 따라서 흰 분말 상태의 침전이 형성되었다. 이 침전물을 여과하여 분리한 후 과량의 아세톤에 분산시킨 후 여과하고 아세톤으로 여러 차례 세척하여 이온엔 단위를 포함하는 반응성 올리고머를 92%의 수율로 제조하였다.

FT-IR (KBr, cm⁻¹) 3010 (alkenic C-H), 2920 (aliphatic C-H), 1720-1740 (br, s, C=O), 1680 (C=C), 1235-1100 (C-N, C-O). ¹H NMR (CDCl₃) δ 5.3, 5.7 (2 s, 4H, CH₂=C-), 3.9 (m, 4H, 2 -N⁺CH₂CH₂O-), 3.2 (m, 60H, 10 -N⁺(CH₃)₂), 3.3 (m, 44H, 20 -N⁺CH₂CH₂, 2 -N⁺CH₂CH₂O-), 1.8 (m, 40H, 20 N⁺CH₂CH₂), 1.6 (m, 20H, 10 N⁺CH₂CH₂CH₂), 2.1 (s, 6H, 2 CH₂=C(CH₃)-).

감습막의 도포. PIDM (5.0 g), HDM (5.0 g), SP1013 (0.5 g), 그리고 DAROCUR 1173 (0.5 g)을 2-methoxyethanol/DMSO (w/w=1/1, 100 g)에 질소 기류하에서 용해하였다. 일정한 온·습도 (20 °C, 60 %RH) 조건에서 신속하게 혼합한 후 소형의 용기에

옮겨 20개의 습도센서 전극을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 침적하여 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하고 상온에 정착하여 10분 동안 자연 건조시킨 후, 자외선 램프를 30초간 2차례 조사하여 가교 반응을 진행하였다. 그 다음 120 °C로 승온하여 1시간 건조하였으며 최종 진공 건조하여 가교된 감습막을 형성하였다. 과량의 개시제나 잔류 미반응물을 제거하기 위하여 에탄올에 30분 침적한 후 다시 진공 건조하여 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다. 여러 가지 조성의 감습막의 도포 및 가교반응도 상기와 같은 방법으로 진행하였다.

전기적 특성 조사. 상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온-항습조의 온도가 25 °C 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 측정하였으며 20 %RH→90 %RH의 가습과정과 90 %RH→20 %RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 온도 의존성은 항온/항습조의 온도를 15, 25, 35 그리고 45 °C로 변화시켜 상기와 같은 습도변화에 따라서 측정하였다. 주파수 변화에 따른 저항의 의존성은 출력을 0.1, 1 그리고 10 kHz로 변화시켜 측정하였으며 그밖에 조건은 동일하게 하여 센서의 성능을 측정하였다. 응답속도는 MgCl₂ 포화수용액과 KNO₃ 포화수용액이 각각 담긴 챔버에서 측정하였다. MgCl₂ 포화 수용액(25 °C, 33 %RH)과 KNO₃ 포화수용액(25 °C, 94 %RH)을 이용하고 흡습과정의 응답속도는 MgCl₂ 포화수용액이 담긴 챔버에서 평형을 이룬 습도센서의 저항을 측정하고 이 센서를 신속히 KNO₃ 포화수용액이 담긴 챔버로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 25 °C에서 120시간 침적한 후 상온에서 12시간 방치한 후 측정하였다.

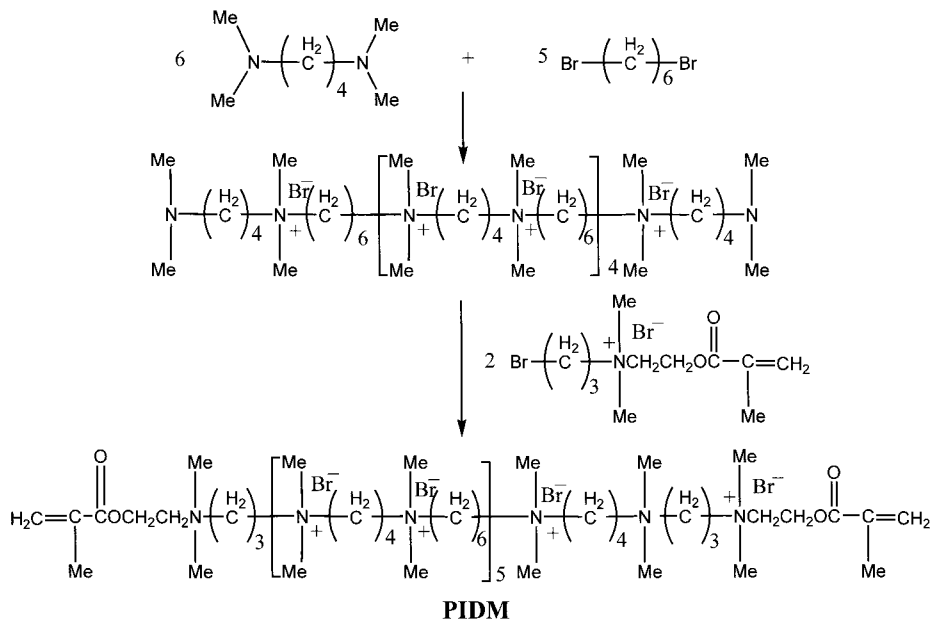
결과 및 토론

전극기판의 실란처리. 알루미늄과 같은 세라믹 기판의 표면에는 많은 자유 수산기(free hydroxyl)가 존재하며 이러한 수산기는 알록시

실란이 가수분해되어 생성된 실라놀과 축합반응하여 실록산 결합이 생성됨이 알려져 왔다.³² 따라서, 가수분해된 TMSPM은 알루미늄 기판 표면의 수산기와 반응하여 실록산 결합을 이루어 알루미늄 기판의 표면에 박막으로 도포하였다. 금전극의 두께는 후막법을 사용하였기 때문에 8~10 μm의 두께를 가지고 있으며, 실란처리에 의해서 생성된 층은 0.3~0.5 μm의 두께를 가짐을 확인할 수 있었다. 따라서, 전처리제의 두께를 보아 실란 커플링제끼리의 실록산 결합도 이루어질 것으로 생각되며 전극을 둘러싸아 전극의 전도도를 저하시키는 효과는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 이렇게 기판의 표면에 존재하는 메타크릴레이트 관능기는 감습액에 포함된 단량체들과 광중합이 진행되다 동시에 중합에 참여할 수 있어 감습막과 공유결합 형성에 의한 접착성이 나타날 수 있게 표면처리를 진행하였다.

4차암모늄염을 포함하는 반응성 올리고머의 제조. 감습막 제조에 사용하는 감습단량체는 이온엔 올리고머를 포함하는 반응성 올리고머 형태로 Scheme 1에서 나타난 바와 같이 2단계로 합성하였다. 처음에 이온엔 올리고머는 TMED와 1,6-dibromohexane과 반응하여 아민 말단을 가진 이온엔을 제조하고 이 말단에 가교가 가능한 메타크릴레이트가 도입될 수 있도록 DMBAB를 반응시켜 최종 PIDM을 합성하였다. 사용한 TMED와 DMBAB의 양은 반응성기의 양을 조절함과 동시에 이온엔의 분자량을 조절하는 역할을 해주기 때문에 본 실험에서는 6:1의 비로 조절하여 사용하였다. 본 연구의 DMBAB의 합성과정에서 미반응물이나 저분자량 염은 이소프로판올에 용해되어 제거되거나 아세톤에 재침전 및 세척 과정에서 제거됨을 확인할 수 있었다. 얻어진 PIDM은 적외선 스펙트럼에서 1720 cm⁻¹ 부근의 C=O 신축 진동이 나타나며 C=C 결합의 특성 밴드를 1680 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다. ¹H-NMR 스펙트럼에서 5.3과 5.7 ppm 부근의 메타크릴레이트의 이중 결합 및 그밖에 1.6 ppm 부근의 메틸 특성 피크를 확인할 수 있었으며 4차염화된 메틸기는 3.2 ppm에서 다중선으로 나타남을 확인하였다.

감습막의 제조 및 도포. 반응성 단량체들을 이용한 감습 용액의 제



Scheme 1.

조는 상기 4차암모늄염을 포함하는 반응성 올리고머(PIDM), 2관능성 단량체 HDM, 6관능성 단량체 SP1013 그리고 광개시제 DAROCUR 1173을 사용하였다. 여기서 PIDM과 HDM의 양은 감습특성을 고려하여 50/50, 40/60 그리고 30/70의 비를 사용하였다.^{3,4} HDM과 SP1013은 감습특성 및 가교도 조절 목적으로 사용하였으며 제조된 감습액의 조성은 Table 1에 나타난 바와 같다. 감습액은 여러 가지 염을 포함하는 올리고머와 단량체 및 광개시제의 용해성, 전처리된 전극표면과의 친화성 그리고 점도 등을 고려하여 2-methoxyethanol/DMSO의 혼합용매를 사용하여 제조하였다. 가교반응 후에 잔류 용매는 진공건조 과정에서 제거하였으며 그 밖의 미반응 단량체나 저분자량 잔유물은 에탄올에 침적하여 제거하였다. 감습막의 도포는 20개의 전극을 지그에 고정하고 하강시켜 감습액에 침적한 후 상승시켜 수평상태를 유지하여 자외선 광조사를 진행하였다. 이러한 침적법에 의하여 도포된 두께는 상승속도를 일정하게 조절하여 시행하였으며 11 wt% 농도로부터 침적에 의하여 생성된 감습막의 두께는 금전극 상단부의 두께로 1.2 μm 이었다.

상대습도에 대한 감습특성. Figure 2에서 PIDM/HDM=70/30의 습도센서는 20~90%RH 범위에서 1.15 M Ω 에서 1.025 k Ω 사이에서 변화하였다. 이 상대습도 영역에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서의 특성과 비슷한 변화율을 보여주었다. 본 연구에서 실시한 침적법으로 20개의 시료를 측정된 결과 모든 시료의 감습 특성이 서로 근접하여 ± 0.5 %RH의 범위에 모두 존재함을 알 수 있었다. 상대습도 변화에 대한 전기적 성질의 변화를 측정하였을 때 저항은 PIDM의 함량이 증가할수록 감소하였다. 공중합체 PIDM/HDM=50/50의 감습막으로 얻어진 습

도센서는 20~90 %RH에서 2.25 M Ω 에서 2.45 k Ω 사이에서 특성을 보여주었다. 감습성 올리고머와 공단량체의 비와 종류를 변화하여 다양한 감습특성을 보여줄 수 있는 가능성을 보여주었다. 전극에 실란처리가 되지 않은 전극을 사용한 습도센서도 비슷한 특성을 보여주었으나 상대적으로 저항값이 조금 작게 나타남을 알 수 있었다. 이것

Table 1. Components of Humidity-Sensitive Electrolyte Solution and Their Physical Properties

Entry No.	PIDM	HDM	SP1013 (g)	Darocure 1173	DMSO/2-EOH
1	5	5	0.5	0.5	90
2	6	4	0.5	0.5	90
3	7	4	0.5	0.5	90

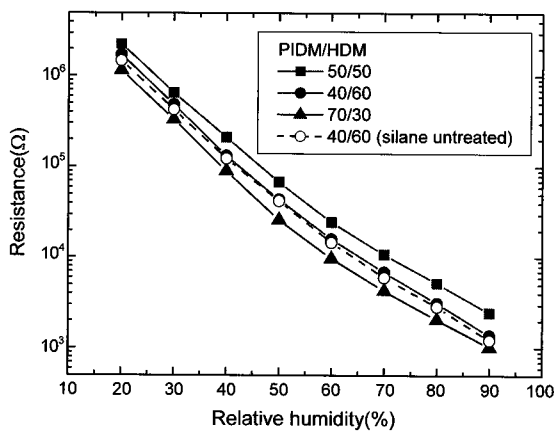


Figure 2. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensors obtained from PIDM/HDM=(\blacksquare) 70/30; (\bullet , \circ) 60/40; (\blacktriangle) 50/50 at 25 $^{\circ}\text{C}$, 1 kHz and 1 V.

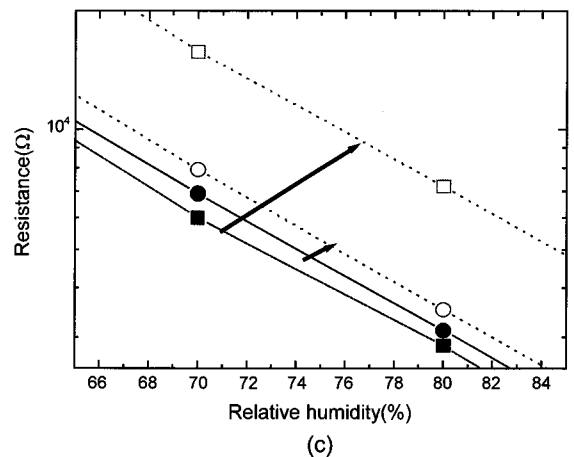
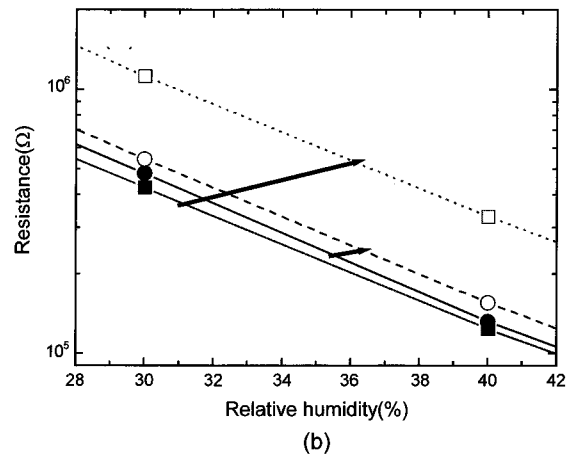
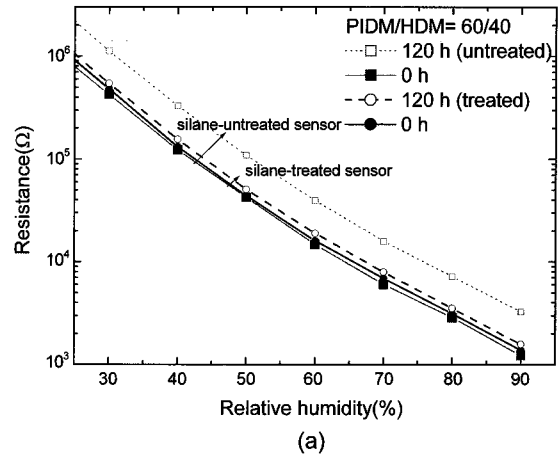


Figure 3. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from PIDM/HDM=60/40 on the (\blacksquare , \square) untreated and (\bullet , \circ) silane treated electrode before and after soaking to water for 120 h.

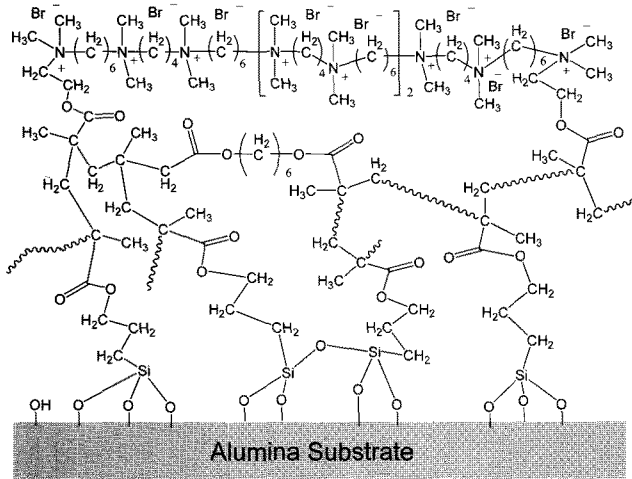


Figure 4. Schematic illustration of covalent bond between polyelectrolyte membrane and substrate.

은 실란커플링제가 금전극 위에 소량 도포됨으로써 감습막과 전극과의 접촉 면적을 작게 하기 때문이다.

내수성. 가교화된 감습막의 기판에 대한 접착성은 물에 직접 침적하여 벗겨짐과 저항변화로 평가하였다. Figure 3(a)에서 습도센서의 전극에 실란처리가 된 습도센서들은 물에 120시간 침적에서 저항변화가 매우 작았으며 감습막이 벗겨지는 현상도 나타나지 않았다. 결국 수분에 대한 안정성은 감습막의 기판과 전극과 접촉면적 즉, 건조상태와 수분에 의하여 팽윤된 상태에서 전극과의 감습막의 접촉면적에 기인한다. 감습막이 수분을 흡수하면 기판과 수직 그리고 수평의 이방성 팽윤이 일어나게 되는데 안정성은 수직방향으로의 팽윤이 일어나는 감습막에서 나타난다. 즉, 감습막의 화학적 구조와 세라믹 기판과의 하이브리드 결합에 의한 anchoring은 흡습과 제습과정 사이의 감습막의 스트레스에 영향을 주게 된다. 내수성이 좋은 것들은 유연한 알킬기를 포함하는 감습막에서 나타나며 본 연구에서 사용한 알킬기로 이루어진 이온렌 감습막은 이러한 범주에 속하는 것이다. 알루미늄 기판에 실란 처리 없이 감습막을 도포하여 얻은 습도센서도 이슬점 이하의 조건에서는 좋은 특성을 보여주지만 Figure 3(b)와 (c)에 나타난 바와 같이 실제적인 응용에 있어서 이슬점에서의 응용으로는 충분하지 않다. 시료 중에서 10~20% 정도만이 상온에서 120시간 정도 물에 침적하였을 때 측정이 가능하였다. 그러나, 알루미늄 기판과 감습막 사이의 접착성을 증진시키기 위하여 실란 커플링제로 처리하였을 때 센서에서 매우 우수한 내수성을 나타내었다. Figure 4는 세라믹 기판과 감습막 사이의 접착성을 나타내 주는 그림을 보여주고 있다. 여기서 trimethoxysilane기는 기판 표면의 수산기와 실록산 결합을 이루고 표면을 둘러싸고 있다. 표면상의 이중결합은 다시 개시제에 의하여 생성된 라디칼과 함께 감습막 성분의 이중결합과 반응하여 공유결합에 의한 접착성을 나타내었다.

각 센서들은 초기에 일부 이온이 용해되어 저항이 조금 증가하는 현상을 보여주었다. 그렇지만 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 변화하지 않고 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.1 %RH 이내에 존재하여 우수한 내수 특성을 보여주었다. 초기의 저항치 변화는 가교에 참여하지 않은 이온이나 저분자량

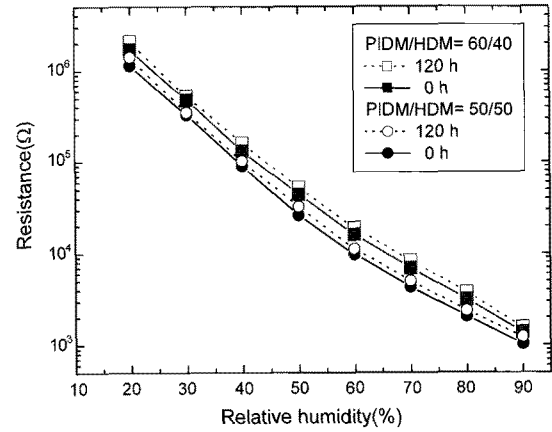


Figure 5. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from PIDM/HDM=(■, □) 60/40 and (●, ○) 50/50 before and after exposure to 80 °C and 90 %RH for 120 h.

음이 용해되는 현상으로 습도센서로 사용하기 전 물에 어느 정도 침적 후 사용하면 고습조건에서 염의 소실에 의하여 일어나는 경시변화를 방지할 수 있다.

고온/고습 특성. 습도센서의 내구성은 다음과 같이 고온/고습에 방치하여 25 °C에서 그 저항변화를 측정하여 평가하였다. 대부분의 저항형 습도센서는 고온에서 방치할 때 저항이 증가하는 것이 보통이다. 즉, 고온/고습에서 장기 방치시 전극과 감습막의 들뜸 현상이 자주 일어나기 때문이다. 본 연구에서 제조된 습도센서를 80 °C/90 %RH에서 120시간 방치하였을 때 저항변화를 보여주고 있다. 기판에 전처리가 되어있는 습도센서는 거의 저항변화가 관찰되지 않았다. 반면에 처리되지 않은 기판으로 제조된 센서의 저항변화가 변하지 않는 것의 비율은 20% 미만이고 나머지들은 모두 크게 나타났다. 그 결과는 Figure 5에 나타나 있으며 저항변화가 거의 나타나지 않아 매우 안정한 습도센서가 제조되었음을 알 수 있었다.

히스테리시스. 일정한 시간 안에 수분이 감습막으로 흡수되는 가습과정과 반대로 제습과정과의 차이인 히스테리시스는 상용화된 습도센서의 경우 ±3 %RH 범위이며, 최근 내수성 감습막으로 알려진 폴리이미드 염의 경우 매우 큰 ±5 %RH의 히스테리시스가 있음이 발표되었다.³⁰ Figure 6에서 제조된 시료들은 모두 ±2.0 %RH 범위 내에서 나타남을 알 수 있었다. 특히 PIDM/HDM=60/40으로 이루어진 습도센서의 경우 20~90 %RH에서 ±1.5 %RH 영역에서 나타나고 있다. 탈습과정의 고습 영역에서 수분의 탈착속도가 가습과정의 수분의 흡착속도보다 더욱 느리게 일어나는 것을 알 수 있었다. 이것은 일반적으로 다른 고분자막 습도센서에서 감습막과 유사한 특성을 보여주었다. 또한, 탈습과정의 흡·탈착속도는 가습과정의 흡·탈착속도보다 작은 것을 알 수 있었으며 이는 탈습 과정이 가습 과정의 루프에서 아래에 나타나는 것으로 알 수 있었다. 이와 같이 전극 기판과의 하이브리드 결합을 이용한 내수성 감습막의 경우 기존 감습막과 큰 차이가 없으며 우수한 히스테리 특성을 보여주었다.

온도 의존성. 감습막에 흡착된 수분에 의하여 4차암모늄염과 브롬음이온의 해리가 일어나고 온도가 증가하면 이온의 이동도가 증가하여 저항이 감소하게 된다. Figure 7에서 PIDM/HDM=60/40

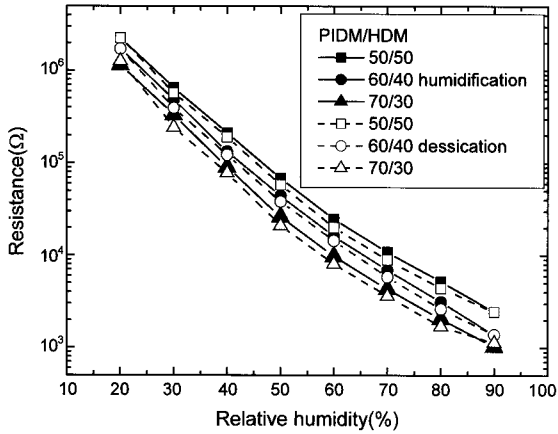


Figure 6. Dependence of resistance on the relative humidity and hysteresis for the humidity sensor obtained from PIDM/HDM=(■, □) 50/50; (●, ○) 60/40; (▲, △) 70/30 (hollow symbol); desorption process and (solid symbol); absorption process at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

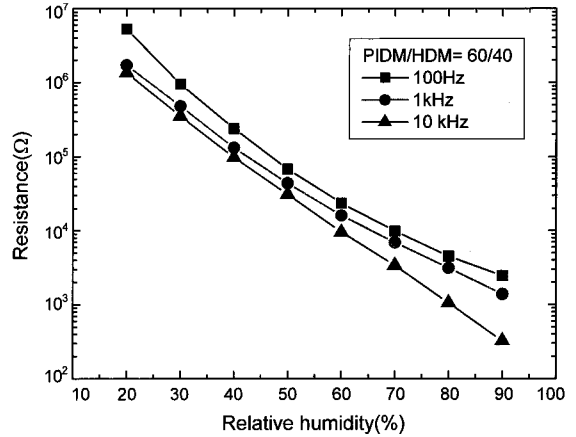


Figure 8. The resistance dependence on the applied frequency of (■) 100 Hz; (●) 1 kHz; (▲) 10 kHz for the humidity sensor obtained from PIDM/HDM=60/40 at 25 °C and 1 V.

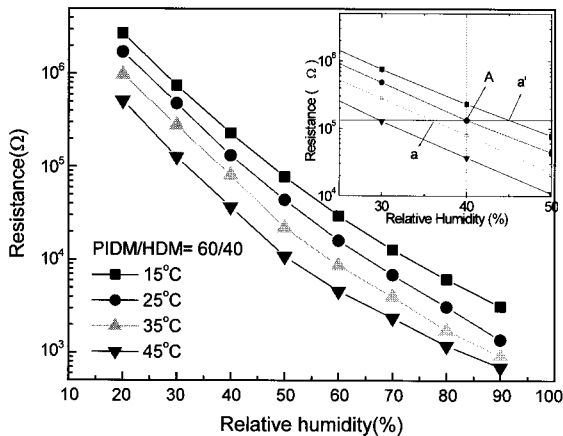


Figure 7. The resistance dependence on relative humidity of humidity sensor obtained from PIDM/HDM=60/40 at (■) 15; (●) 25; (▲) 35; (▼) 45 °C at 1 kHz and 1 V.

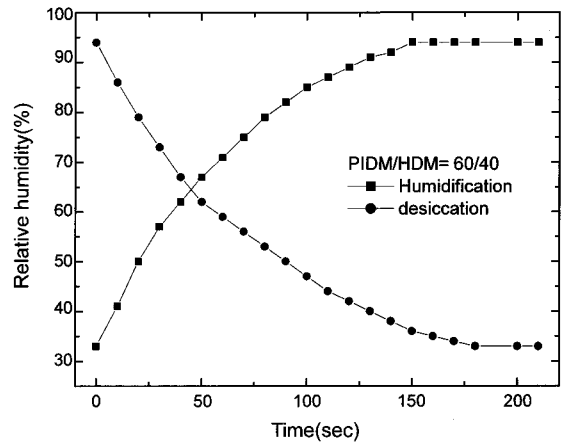


Figure 9. Response time of the humidity sensor obtained from PIDM/HDM=60/40 at 25 °C.

으로 이루어진 습도센서의 15, 25 그리고 35 °C에서의 상대습도에 대한 저항의 관계가 나타나 있다. 상용 습도센서의 온도 의존성 계수는 $-0.60 \text{ \%RH}/\text{°C}$ 의 범위에 있으며 15, 25 그리고 35 °C에서의 $\text{\%RH}/\text{°C} = [\text{\%RH}(a) - \text{\%RH}(A)]/10 \text{ °C}$ 또는 $[\text{\%RH}(A) - \text{\%RH}(a')]/10 \text{ °C}$ 의 식을 이용하여 온도 의존성 계수를 구할 수 있으며 $-0.42 \sim -0.60 \text{ \%RH}/\text{°C}$ 의 범주에 속하는 값으로 습도센서로서 응용할 때에 온도보상이 필요함을 알 수 있다. 여기서 a는 25 °C에서 일정한 상대습도(A)에서 같은 수평면상에 있는 35 °C에서의 길이를 상대습도로 표시한 점이며 a'는 25 °C에서 일정한 상대습도에서 같은 수평면상에 있는 15 °C에서의 길이를 상대습도로 표시한 점으로 정의된다.

주파수 의존성. Figure 8에서 PIDM/HDM=60/40의 감습막으로 이루어진 주파수 의존성 즉, 주파수를 각각 100 Hz, 1 kHz 그리고 10 kHz로 변화시키고 전압 1 V에서 측정한 결과를 보여주고 있다. 낮은 주파수에서 저항 값이 불규칙하게 증가하는 경향을 보여주

고 있음을 알 수 있었다. 100 Hz에서 저항 값은 증가하는 경향을 보여 주고 있으나 그 증가율은 습도 전 영역에서 일정하게 나타나지 않는다. 또한, 10 kHz에서 저항은 감소함을 보여주고 있으나 그 감소 폭은 전 습도영역에서 일정하지 않으나 매우 안정되고 직선성이 좋은 저항변화를 보여주었다. 특히 주파수 의존성은 습도센서로서 응용할 때 저습 및 고습영역에서 감습 특성의 선형성 평가에 좋은 자료를 제공하여 준다. 이는 세미로그 그래프에서 고습영역에서 선형성이 크게 벗어나는 경향이 있는데 이는 주파수 변환을 시키면 선형성의 변화를 줄 수 있다.

응답 및 회복 속도. 습도센서의 감습막은 상대습도에 대하여 저항의 변화에 민감하게 작동하여야 한다. 일반적으로 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습막의 화학구조, 도포된 감습막의 두께 그리고 기교도 등에 크게 영향을 받는다. 특히 감습막의 화학 구조 중에서 물에 의해 해리되는 염의 종류나 양 그리고 수소결합을 강하게 이룰 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한, 막의 두께가 두꺼워질수록 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 늦어지게 된다. Figure 9에서 33에서 94 %RH로 변화할 때 약 2분 30초 내외에서 평형을 이룬 후 일정한 저항을 보여 주었다. 이 경우 제습

과정이 평형을 이루는 회복(recovery)에 3분 걸려 더 많은 시간이 요하는 것은 상기 히스테리시스에서 제습 과정이 밀으로 루프를 이루는 것과 관련이 있는 것으로 보인다. 따라서, 감습막의 분자 사슬 중에 염이 알킬 스페이서에 의하여 격리되고 소수성 공단량체인 HDM의 비율이 조절되어 있으므로 이러한 응답속도는 상용화된 고분자막 습도센서와 비교하여 양호한 빠른 응답특성이며 일반 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

결 론

새로운 종류의 4차암모늄염을 포함하는 이온엔 반응성 올리고머(PIDM)를 제조하였으며 여러 가지 비율로 반응성 단량체(HDM)와 광개시 라디칼 중합에 의하여 아크릴 관능기를 가지는 실란이 처리된 알루미늄 기판의 금전극 위에 도포하였다. PIDM/HDM=50/50, 60/40 그리고 70/30로부터 얻어진 습도센서들의 저항은 20~90 %RH 사이에서 2.25 M Ω ~2.45 k Ω , 1.72 M Ω ~1.38 k Ω 그리고 1.15 M Ω ~1.25 k Ω 를 각각 보여주었다. 상대습도에 대한 저항변화는 아주 극렬한 내수성 및 고온/고습에 방치 테스트에 대하여 매우 안정한 특성을 보여주었다. 이러한 센서들은 33에서 94 %RH까지 변하는 흡습과정에서 응답속도는 2분 30초 정도를 보여주었으며 94에서 33 %RH로 변하는 제습과정은 3분을 보여주었다. 이러한 센서들은 결론나 고온/고습에서 내수성이 뛰어난 특성을 응용하는 건조나 고온에서의 습도 제어 장치에 이용할 수 있을 것이다.

감사의글: 이 연구는 2007년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sens. Actuat.*, **10**, 372 (1986).
- Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sens. Actuat. B*, **35**, 85 (1996).
- D. G. Lee, Y. M. Jeon, and T. H. Lim, *Polymer(Korea)*, **31**, 194 (2007).
- D. G. Lee, Y. M. Jeon, and T. H. Lim, *Polymer(Korea)*, **31**, 302 (2007).
- Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sens. Actuat.*, **9**, 125 (1986).
- Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, and M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2474 (1991).
- C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Synth. Met.*, **106**, 177 (1999).
- P. G. Su and C. L. Uen, *Sens. Actuat. B*, **107**, 317 (2005).
- Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Hukamoto, *Sens. Actuat.*, **13**, 243 (1988).
- Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hukukawa, *Sens. Actuat. B*, **66**, 135 (2000).
- C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **73**, 124 (2001).
- H. W. Rhee, M. H. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **73**, 185 (2001).
- M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 902 (2002).
- C. W. Lee and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **11**, 322 (2003).
- C. W. Lee, O. Kim, and M. S. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1062 (2003).
- Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
- G. Casalbore-Miceli, M. J. Yang, Y. Lib, A. Zanelli, A. Martelli, S. Chenb, Y. Sheb, and N. Camaioni, *Sens. Actuat. B*, **114**, 584 (2006).
- Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. Yang, *Sens. Actuat. B*, **125**, 131 (2007).
- Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Shimada, *Sens. Actuat. B*, **16**, 359 (1989).
- C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Analyst*, **129**, 651 (2004).
- H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).
- H. S. Park, C. W. Lee, J. K. Kim, S. W. Joo, B. K. Coi, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **109**, 315 (2005).
- H. S. Park, C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
- P. G. Su, I. C. Chen, and R. J. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 103 (2001).
- C. D. Feng, S. L. Sun, H. Wang, C. U. Segre, and J. R. Stetter, *Sens. Actuat. B*, **40**, 217 (1997).
- J. Wang, B. Xu, J. Zhang, G. Liu, T. Zhang, F. Qiu, and M. Zhao, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1603 (1999).
- J. Wang, Q. Lin, T. Zhang, R. Zhou, and B. Xu, *Sens. Actuat. B*, **81**, 248 (2002).
- J. Wang, B. K. Xu, S. P. Ruan, and S. P. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 748 (2003).
- M. S. Park, T. H. Lim, Y. M. Jeon, J. G. Kim, S. W. Joo, and M. S. Gong, *J. Colloid Interf. Sci.*, **321**, 60 (2008).
- M. Uedaa, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuat. B*, **127**, 463 (2007).
- M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *Sens. Actuat. B*, **86**, 81 (2002).
- Y. Wei, W. Wang, J.-M. Yeh, B. Wang, D. Yang, J. K. Murray, Jr., D. Jin, and G. Wei, *Hybrid organic-inorganic composite*, J. E. Mark, C. Y. C. Lee, and V. A. Bianconi, Editors, ACS Symp. Ser. 585, American Chemical Society, Washington DC, p 125 (1995).