

알루미나 기체에 부착된 습도센서용 자기 가교형 감습성 전해질 고분자의 내수성

한대상 · 공명선†

단국대학교 나노바이오횢과학과

(2010년 1월 12일 접수, 2010년 3월 14일 수정, 2010년 4월 7일 채택)

Self-Curable Humidity-Sensitive Polyelectrolytes Attached to the Alumina Substrate for the Humidity Sensor and their Stability in Water

Dae-Sang Han and Myoung-Seon Gong†

Department of Nanobiomedical Science,

Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received January 12, 2010; Revised March 14 2010; Accepted April 7, 2010)

초록: 신나메이트기를 갖는 새로운 자기 경화형 감습성 고분자 및 고분자형 앵커제로 사용하기 위하여 [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propyl ammonium bromide (MEPAB), methyl methacrylate (MMA), 3-(tri-methoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) 및 2-(cinnamoyloxy)ethyl methacrylate (CEMA)의 공중합체들을 합성하였다. 평가교성 공중합체들로서 MEPAB/MMA/TMSPM/CEMA=70/20/0/10의 조성을 갖는 공중합체는 감습성 전해질 고분자로서, 그리고 50/0/20/30과 0/0/50/50 조성은 고분자형 부착제로 사용하였다. 이들 평가교성 고분자 실란커플링 처리제의 전극 표면과 부착 특성을 비교하기 위하여 3-(triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC)도 표면 부착을 위한 표면처리제로서 사용하였다. 표면처리제는 전극의 기체 표면 위에 공유결합을 통하여 평가교성 신나메이트 박막을 형성시킬 수 있었으며 센서에 UV가 조사되었을 때 전해질 고분자가 $[2\pi+2\pi]$ 환화반응을 이용한 가교반응으로 기체에 부착되었다. 이렇게 고분자 표면처리제 및 TESPC로 처리된 센서들은 24시간 물에 침적시켰을 때 60~85%의 저항 증가가 생겼으며 이것은 상대습도 변화로서 2.25~3.15%RH에 해당하였다. 또한, -0.2%RH 이하의 양호한 히스테리시스, 90초의 응답 및 회복속도, 그리고 80 °C 및 90%RH의 고온 고습에서 매우 좋은 신뢰성을 보여주었다.

Abstract: New cinnamate group-containing copolymers for a self-curable, humidity-sensitive polyelectrolyte and polymeric anchoring agents were prepared by copolymerization of [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propyl ammonium bromide (MEPAB), methyl methacrylate (MMA), 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) and 2-(cinnamoyloxy)ethyl methacrylate (CEMA). Photocrosslinkable copolymer composed of MEPAB/MMA/TMSPM/CEMA=70/20/0/10 were used for humidity-sensitive membrane, and those of 50/0/20/30 and 0/0/50/50 were used for polymeric anchoring agents. 3-(Triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC) was also used as a surface-pretreating agent for the comparison of capability of attachment of polyelectrolyte to the electrode surface with polymeric photocurable silane-coupling agents. Pretreatment of the electrode substrate with anchoring agents was performed to form a cinnamate thin film on the electrode through covalent bonds. When the sensors were irradiated with UV light, the anchoring of a polyelectrolyte into the substrate was carried out via the $[2\pi+2\pi]$ cycloaddition. The resulting sensors using polymeric anchoring agents and TESPC showed water durability with increase of resistance by 60~85%, which is corresponding to the reduction of 2.25~3.15%RH, after soaking in water for 24 h. They showed good hysteresis (-0.2%RH), response time (90 sec) and long-term stability at high temperature and humidity.

Keywords: humidity sensor, anchoring, polyelectrolyte, photocrosslinking, cinnamate, water durability.

서 론

전해질 고분자의 화학 구조는 습도센서의 민감도, 안정성, 신뢰도 및 전기적 특성에 중요한 영향을 미치고 있다. 여러 가지 종류의 전

해질 고분자들이 감습재료로 개발되어 왔지만 고온/고습에서 장기 안정성이 크게 요구되고 있다.¹⁻⁵ 그러나 전해질 고분자로 이루어진 대부분의 습도센서는 일반적으로 물에 쉽게 용해되기 때문에 고습이나 이슬점에서 사용이 곤란하다. 따라서, 센서의 신뢰성을 높이기 위해서 습도센서의 감습막으로 사용하는 전해질 고분자들을 여러 가지 방법으로 변형 즉 물이나 용매에 저항성을 부여하기 위하여 소수성 단량

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

체와 공중합,³⁻⁹ 가교화,^{1,10-16} interpenetrating polymer network (IPN) 형성,¹⁷⁻¹⁹ 유기-무기 하이브리드 가교,²⁰⁻²⁴ 그리고 다공성 알루미늄 나노 기판에 유기-무기 하이브리드 결합을 형성시켜 전극에 감습막을 공유결합으로 anchoring시키는 방법 등이 이용되고 있다.^{1-3,25-28}

최근에 감습막의 내수성은 감습막이 팽윤할 때 전극과 감습막의 접촉 면적의 변화가 중요하다는 것이 밝혀졌다. 단순히 감습막의 가교 결합 부여는 습도센서가 고습 환경에서 팽윤과 수축을 반복할 때 전극으로부터 벗겨짐, 탈착 및 크랙이 발생하여 신뢰성이 떨어지는 현상이 나타난다.³ 따라서, 감습막과 전극의 수평 방향으로 팽윤을 방지하는 전극표면과 감습성 전해질 고분자를 접합시키는 방법이 가장 확실한 방법이다.¹⁻⁴ 이러한 방법은 감습막과 반응할 수 있는 관능기와 알콕시실란기를 동시에 포함하는 화합물을 이용하여 실현할 수 있다. 이러한 화합물은 자체의 가교가 일어남과 동시에 전극 기재인 알루미늄 나노 표면의 자유 수산기와 반응에 의하여 감습막이 알루미늄 나노 표면과 공유결합이 생성되기 때문에 가능하다. 그러나 센서의 제조공정 중에 감습막을 이미 전극에 처리된 반응성 실란처리제와 반응시키는 방법이 매우 중요하다. 따라서, 이러한 방법을 간단한 자외선 조사 등을 통하여 진행한다면 매우 용이하게 습도센서를 제조할 수 있다. 광중합 공정을 이용하는 습도센서의 제조 방법들이 알려져 있다.^{2,10,25-28} 광중합 기술은 최근 점착제, 인쇄 잉크, 포토레지스트, 그리고 생체재료 등의 다양한 재료의 코팅에 있어서 매우 중요한 관심을 모으고 있다.^{29,30} 이러한 기술은 광개시제를 포함하는 자기 가교형 고분자가 적당한 파장의 빛을 흡수하여 라디칼을 형성하여 가교된 그물 구조로 변화되는 방법이다.³¹ 전해질 고분자가 광개시제가 없는 상태에서 간단하게 자외선 조사에 의하여 가교가 될 수 있는 새로운 형태의 자기 가교형 전해질 고분자의 제조가 가능하다면 광가교성 관능기가 코팅된 전극 기재 표면에 광반응에 의하여 간단하게 전해질 고분자를 공유결합 형성을 통하여 부착할 수가 있다.³² 이러한 것은 전통적인 네거티브 포토레지스트에 사용되어왔던 신나메이트기를 응용할 수 있다. 신나메이트기의 광화학은 광 이분자화 반응으로 시클로부탄 고리를 형성하여 가교가 진행되어 용매에 불용성이 되며 이 반응은 광개시제가 필요하지 않고 빠르게 진행될 수 있다.^{33,34}

따라서, 본 연구에서는 광 조사에 의하여 자기 가교형 전해질 고분자의 전극 기재에 부착제로 광민감성 신나메이트기와 실란기를 동시에 가지는 화합물 및 고분자형 표면처리제를 제조하고 감습막의 기재에 대한 부착능력을 비교하여 효과적인 내수성 습도센서의 제조 가능성을 타진하고자 한다. 본 연구에서는 광중합이 가능한 신나메이트기와 4차 암모늄염을 포함하는 광반응성 자기가교형 전해질 고분자를 MEPAB, MMA 및 CEMA를 공중합하여 MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10의 공중합체를 제조하였으며 이와 반응시킬 알루미늄 전극 기재 위의 표면처리제는 광이랑화 반응이 가능한 MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30, TMSPM/CEMA=50/50 그리고 3-(triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC) 등의 실란 커플링제를 이용하여 졸-겔 반응에 의하여 기재 표면처리를 진행하였다. 상기 광가교성 전해질 고분자를 전극 위에 도포하여 습도센서를 제조하였으며 여러 가지 습도센서에 요구되는 특성 특히 내수성을 평가하여 습도센서로서 응용성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. [2-[(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propyl ammonium bromide (MEPAB), 2-(cinnamoyloxy)ethyl methacrylate (CEMA)³⁵ 및 3-(triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC)는³² 문헌에 나타난 방법에 의하여 합성하였다. 3-(Triethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) 및 methyl methacrylate (MMA)는 모두 Aldrich사의 제품으로 중합 금지제 제거 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. 2-Methoxyethanol and azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich Chem. Co.)은 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 저항은 항온습습조 (TH-NFM-L, -20~100 °C, 5~98RH/20 °C, Jeio Tech사) 및 LCR-meter (EDC-1630, 0.001 Ω-99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다. 감습막의 가교반응은 UV 가교반응기 (Hg, MTL 1000W, 1 KW (80W/CM), Sei Myung Vactron Co. LTD)를 사용하였다.

전극 표면처리용 실란 커플링제를 포함하는 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol (75 g)에 감습성 단량체 MEPAB (12.50 g, 50 mmol), TMSPM (4.96 g, 20 mmol) 및 CEMA (5.20 g, 20 mmol)을 차례대로 용해하였다. 개시제 AIBN (1 mol%)을 용해한 다음 이 용액을 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 탈가스화 방법을 통하여 기체를 제거한 후 밀봉하여 65 °C에서 24시간 동안 중합을 진행하였다. 생성된 중합 혼합물을 2-methoxyethanol (20 g)로 희석시켜 에틸아세테이트에 재침전하여 공중합체 MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30을 얻었다. 또 다른 표면처리용 공중합체 CEMA/TMSPM=50/50도 비슷한 방법으로 제조하였다.

감습성 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol (175 g)에 MEPAB (19.60 g, 70 mmol), 가교성 단량체인 CEMA (2.60 g, 4.0 mmol), 소수성 단량체인 MMA (2.01 g, 16 mmol)을 차례대로 용해하였다. 개시제 AIBN (1 mol%)을 용해한 다음 이 용액을 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 탈가스화 방법을 통하여 기체를 제거한 후 밀봉하여 65 °C에서 24시간 동안 중합을 진행하였다. 생성된 중합 혼합물을 2-methoxyethanol (20 g)로 희석시켜 에틸아세테이트에 재침전하여 MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10의 감습성 공중합체를 얻었다.

전극의 표면처리. Figure 1에 나타난 바와 같이 바이트형 금전극

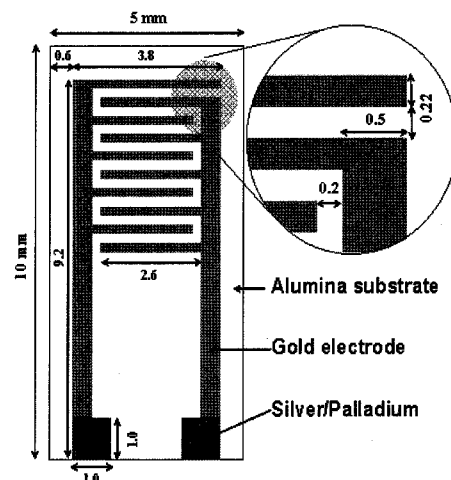


Figure 1. Schematic view of humidity sensor electrode.

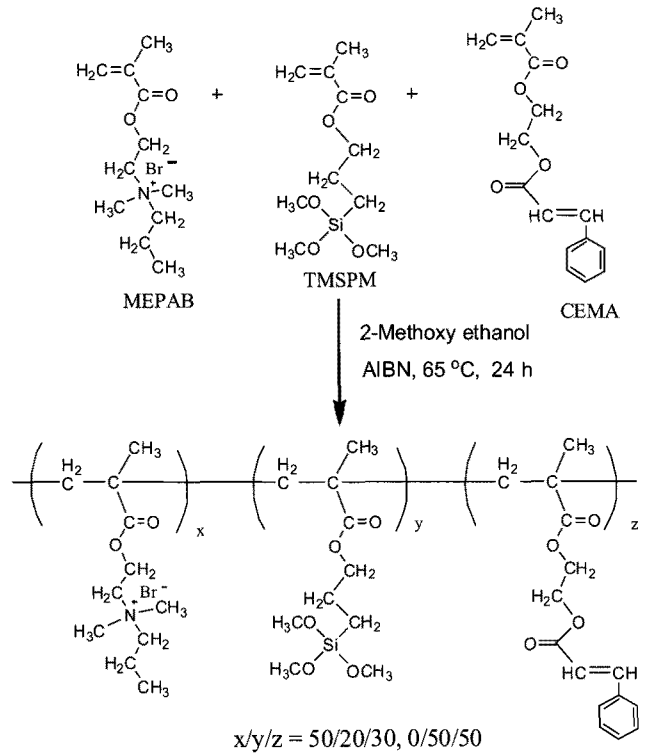
(넓이: 0.15 mm; 두께: 8~10 μm)은 다공성 알루미늄 기판(10×5.0 ×0.635 mm)에 실크 인쇄하여 사용하였다. 전극 칩을 1 N HCl 용액에 3시간 그리고 1 N NaOH 용액에 3시간 동안 침적하여 알루미늄 표면을 활성화시켜 수산기를 형성시키고 증류수로 세척한 후 사용하였다. 전극기판의 표면처리는 전극을 1 wt%의 HCl 그리고 2 wt%의 TESPC를 메탄올/물(v/v, 95/5) 용액에 용해하여 습도센서의 전극기판을 침적한 후 실란 커플링제를 도포하고 60 °C에서 2시간 그리고 130 °C에서 2시간 동안 가열하여 제조하였다. 그 밖에 다른 전극 표면처리 실란 커플링제인 MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30 및 TMSPM/CEMA=50/50도 같은 방법을 사용하여 처리하였다.

감습막의 도포 및 전기적 특성 조사. 감습성 공중합체 MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10(2.0 g)을 2-methoxyethanol(8.0 g)에 질소 기류하에서 용해하였다. 일정한 온·습도(20 °C, 60 %RH) 조건에서 신속하게 혼합한 후 소형의 용기에 옮겨 20개의 습도 센서 전극을 지그에 수직으로 꽂아 침적하여 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하고 자외선을 5분간 조사하여 가교 반응을 진행하였다. 그 다음 120 °C로 승온하여 1시간 건조하였으며 최종 진공 건조하여 가교된 감습막을 형성시켜 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다.

상대습도변화에 따른 저항의 측정은 항온-항습조의 온도가 25 °C가 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 20%RH→95%RH의 가습과정과 95%RH→20%RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 응답속도는 MgCl₂ 포화수용액과 KNO₃ 포화수용액이 각각 담긴 챔버에서 측정하였다. MgCl₂ 포화수용액(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 20 °C 또는 80 °C에서 5분, 1시간, 24, 240 및 720 시간 침적한 후 상온에서 12시간 건조한 후 측정하였다. 또한, 고온 고습에서 장기 안정성은 80 °C에서 80%RH 또는 90%RH에서 방치하여 측정하였다.

결과 및 토론

고분자형 전극 표면처리제의 제조. 고분자형 전극 표면처리제는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 2가지 형태의 2원 및 3원 공중합체를 제조하였다. 중합의 결과가 Table 1에 요약되어 있다(Entry No. 1과 2). 4차 암모늄염을 포함하여 반응성 표면처리제로서 도포시 이온전도성의 저하가 없는 4차 암모늄염을 포함하는 공중합체로 감습단량체 MEPAB, 알루미늄과 부착을 위한 TMSPM 및 광가교성 단량체 CEMA의 3원 공중합체이다. 각 단량체의 비는 이온전도성, 전극과의 부착성 및 감습막과의 공유결합성 등을 고려하여 MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30을 사용하였다. 또, 한 가지는 TMSPM과 CEMA의 공중합체로 알루미늄 기체에 대한 부착성을 위한 TMSPM과 광가교를 위한 CEMA로 이루어진 공중합체로 TMSPM/CEMA=50/50을 사용하였다. 라디칼 공중합으로 진행하였으며 개시제는 AIBN, 65 °C에서 24시간 동안 진행하였다. 얻어진 공중합체의 고유 점도는



Scheme 1.

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

Entry NO.	MEPAB ^a	TMSPM ^b	MMA ^c	CEMA ^d	η_{inh} ^e	Yield(%)
	(%)					
1	50	30	0	20	0.67	94
2	0	50	0	50	0.72	88
3	70	0	20	10	0.65	95

^a[2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethylpropyl ammonium bromide. ^bTrime-thoxysilylpropyl methacrylate. ^cMethyl methacrylate. ^dCinnamoyloxyethyl methacrylate. ^eInherent viscosities were measured in 2-methoxyethanol in 1 g/dL at 25 °C.

0.67과 0.72 dL/g을 각각 보여주었으며 적당한 크기의 분자량을 얻을 수 있었다. 각 공중합체들은 수분에 민감하여 수분에 의하여 자기 가교가 일어났다. 중합에 사용한 용매는 단량체와 공단량체 그리고 중합된 공중합체들의 용해도를 고려하여 라디칼 중합에 적합한 2-methoxyethanol을 선택하여 진행하였다.

4차 암모늄염을 포함하는 반응성 올리고머의 제조. 감습막을 구성하는 감습성 단량체 MEPAB, 소수성 단량체 MMA 그리고 자기 광가교성 단량체인 CEMA의 라디칼 공중합체로 Scheme 2 및 Table 1(Entry No. 3)에 나타난 바와 같이 진행하였으며, 개시제는 AIBN, 65 °C에서 24시간 동안 진행하였다. 중합에 사용한 용매는 단량체와 공단량체 그리고 중합된 공중합체들의 용해도를 고려하여 라디칼 중합에 적합한 2-methoxyethanol을 선택하였다. 중합된 용액은 0.65 dL/g의 점도를 가지고 있으며 빛에 민감하기 때문에 빛을 차단하며 보관하여 사용하였다.

전극 기판의 실란처리. 알루미늄과 같은 세라믹 기판의 표면에는 많은 자유 수산기가 존재하며 이러한 수산기는 알콕시실란이 가수분해

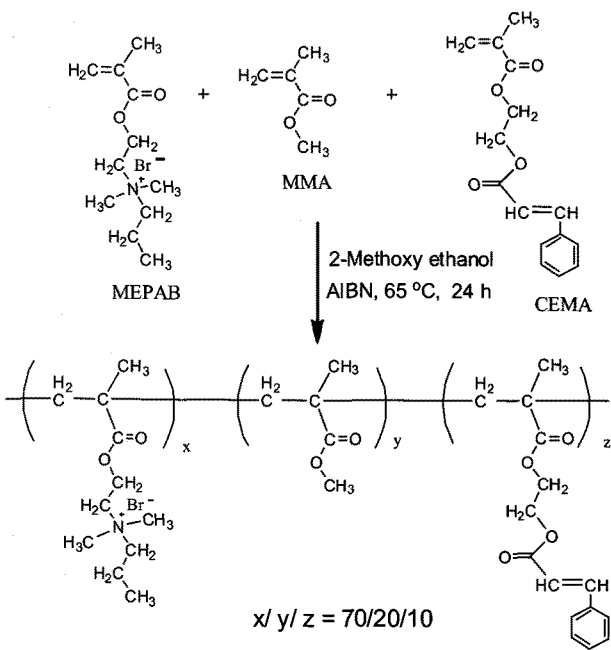
되어 생성된 실라놀과 축합 반응하여 실록산 결합이 생성됨이 알려졌다.³¹ 따라서, 가수분해된 공중합체의 TMSPM 부분은 알루미늄 기판 표면의 수산기와 반응하여 실록산 결합을 이루어 알루미늄 기판의 표면에 박막을 이루어 도포하였다. 금전극의 두께는 후막법을 사용하였기 때문에 8~10 μm의 두께를 가지고 있으며 실란 전처리에 의해서 생성된 전처리 층은 농도의 조절에 의하여 100~150 nm의 두께를 가지기 때문에 전처리제의 두께를 보아 실란 커플링제거의 실록산 결합도 이루어질 것으로 생각되며 전극을 둘러싸아 전극의 전도도를 약간 저하시키는 효과는 있지만 센서의 기능에는 전혀 지장이 없었다. 이렇게 기판의 표면에 존재하는 신나메이트 관능기는 감습액에 포함된 공중합체의 신나메이트기와 광중합이 진행됨과 동시에 감습막과 공유결합 형성에 의한 접착성이 나타날 수 있게 표면처리를 진행하였다. 각각의 공중합체들 및 TESPC의 표면처리된 전극 기재에

대한 모식도가 Scheme 3(a-c)에 나타나 있다.

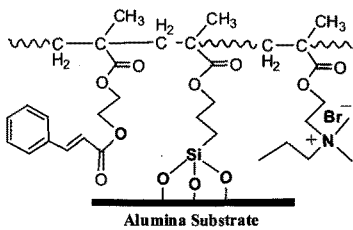
감습막의 제조 및 도포. 자기 가교형 고분자를 이용한 감습 용액의 제조는 상기 4차 암모늄염을 포함하는 단량체(MEPAB), 감습특성 조절 소수성 공단량체 MMA 및 광가교성 단량체 CEMA를 사용하였다. 여기서 MEPAB, MMA 및 CEMA의 양은 상용되는 감습특성을 고려하여 70/20/10의 비를 사용하였다.^{25,26} 감습액은 MEPAB 및 CEMA의 용해도 및 전극표면과의 친화성 그리고 점도 등을 고려하여 2-methoxyethanol을 사용하여 제조하였다. 가교반응 후에 잔류 용매는 진공 건조 과정에서 제거하였다. 감습막의 도포는 20개의 전극을 지그에 고정하고 하강시켜 감습액에 침적한 후 상승시켜 수평 상태를 유지하여 자외선 광 조사를 진행하였다. 이러한 침적법에 의하여 도포된 두께는 상승속도를 일정하게 조절하여 시행하였으며 20 wt% 농도로부터 침적에 의하여 생성된 감습막의 두께는 금전극 상단부의 두께로 평균 약 4 μm이었다.

광가교 반응. 본 연구에서 광가교 반응은 신나메이트기가 광개시제 등의 첨가함 없이 빠르게 광이량화 반응이 일어나는 능력을 가지는 것을 이용하는 것으로 자외선 영역의 파장의 빛을 조사하면 2가지 광반응이 일어난다. 하나는 head-to-head와 head-to-tail 형태의 [2π+2π] 환화 부가반응이 일어나 Scheme 4에 나타난 바와 같이 시클로부탄 고리가 생성된다.³³ 자외선이 조사되는 동안 광이량화 반응이 주반응이며 trans-cis 광이성화 반응은 부반응으로 일어나는 것이 알려졌다.³⁴ 이 과정에서 전해질 고분자의 가교가 일어남과 동시에 알루미늄 기재에 표면처리된 신나메이트기의 광반응을 통하여 Scheme 5에 나타난 바와 같이 기재에 부착하게 된다.

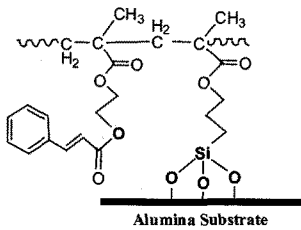
상대습도에 대한 감습특성. Figure 2(a)-2(d)에 여러 가지 종류의 신나메이트기를 포함하는 실란 커플링제로 처리된 전극 표면 위에



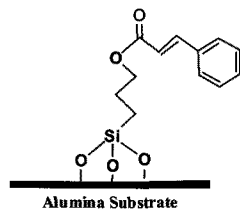
Scheme 2.



(a)

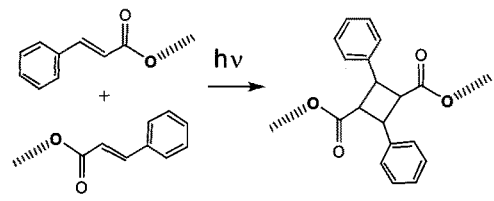


(b)

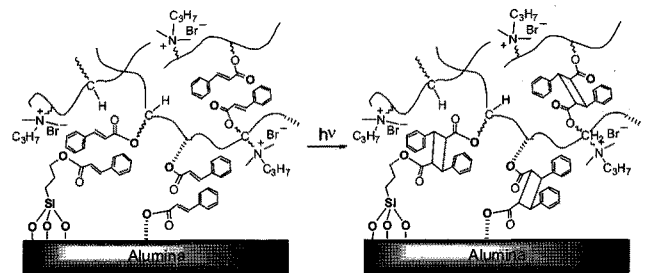


(c)

Scheme 3.



Scheme 4.



Scheme 5.

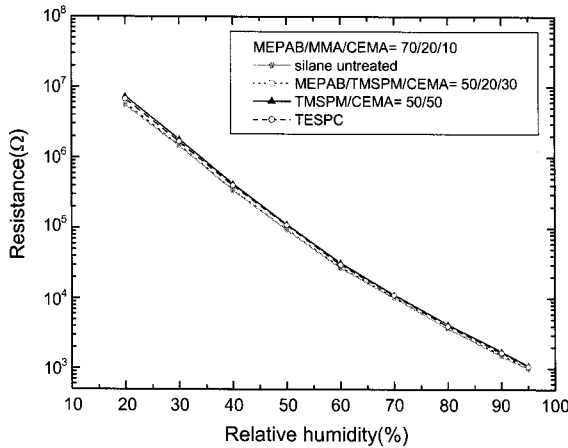


Figure 2. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensors obtained from MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10 on the electrode substrate treated with various silane-coupling agent at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10의 감습막을 가지는 습도센서의 20~95%RH 범위에서 저항 변화를 나타내주고 있다. 상대습도 대 저항의 세미로그 그래프에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서와 유사한 특성을 보여주었다. 본 연구에서 실시한 침적법으로 20개의 시료를 측정 한 결과 모든 시료의 감습특성이 서로 근접하여 모두 ±0.5%RH의 범위에 존재하였다. Figure 2에 전극의 표면에 처리가 되지 않은 습도센서는 20~95%RH에서 6.05 MΩ에서 1.05 kΩ의 저항 특성을 보여주고 있다. 또한, MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30 공중합체, TMSPM/CEMA=50/50 및 TESPC로 표면처리된 전극으로 제조된 습도센서의 감습특성을 보여주고 있다. MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30 공중합체로 표면처리된 습도센서는 저항 변화가 2.0% 정도 증가하였지만 TMSPM/CEMA=50/50 및 TESPC로 표면처리된 센서는 저항이 12.8%와 10.1% 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이것은 알루미늄 기재의 표면처리할 때 표면처리제가 금 전극 상부에도 100~150 nm의 두께로 도포되어 막을 형성하기 때문이며 금전극의 면저항을 10% 정도 증가시키는 효과 때문이다. MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30 공중합체를 사용하여 기재에 광경화성 신나메이트기가 MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30 공중합체로 표면처리된 습도센서는 4차 암모늄염을 포함하고 있기 때문에 이온전도도의 변화가 크게 나타나지 않았다. 그러나 TESPC를 처리한 경우 단분자형이기 때문에 효과적으로 기재와 반응하여 저항 변화율이 TMSPM/CEMA형 보다 크게 나타나지 않았다.

내수성. 가교화된 감습막의 기판에 대한 접착성은 물에 직접 침적하여 벗겨짐, 갈라짐과 저항 변화로 평가하였다. Figure 3에서 TESPC로 처리된 습도센서 전극에 실린처리기가 된 습도센서들은 물에 5분, 1시간 및 24시간 침적한 후 저항 변화가 나타났다. 그러나 그 변화율은 매우 작았다. 수분에 대한 안정성은 감습막이 전극 기판 및 전극과의 접착면적 즉 저습에서와 같이 수분이 탈착된 건조 상태와 수분에 의하여 팽윤된 상태에서 전극과의 감습막의 접착면적에 기인한다. 감습막이 수분을 흡수하면 기판의 수직 그리고 수평으로 이방성 팽윤이 일어나게 되는데 안정성은 수직방향으로의 팽윤과 직접적인 관

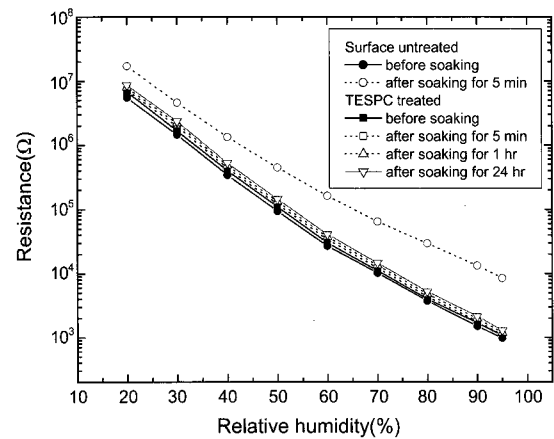


Figure 3. Resistance changes for the humidity sensor obtained from MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10 on the untreated and TESPC treated electrode before and after soaking to water.

Table 2. Resistance Changes for the Humidity Sensors Obtained from MEPAB/MMA/CEMA = 70/20/10 Treated with MEPAB/TMSPM/CEMA = 50/0/20/30 and TMSPM/CEMA = 50/50 on the Electrode Before and After Soaking to Water

%RH	MEPAB/TMSPM/CEMA=50/20/30				TMSPM/CEMA=50/50			
	Before	After soaking			Before	After soaking		
	soaking	5 min	1 h	24 h	soaking	5 min	1 h	24 h
20	5.76×10 ⁶	7.12×10 ⁶	1.2×10 ⁷	5.26×10 ⁷	7.3×10 ⁶	8.01×10 ⁶	8.81×10 ⁶	1.1×10 ⁷
30	1.5×10 ⁶	1.9×10 ⁶	3.3×10 ⁶	1.4×10 ⁷	1.8×10 ⁶	2.18×10 ⁶	2.4×10 ⁶	3.1×10 ⁶
40	348000	435000	753000	4.15×10 ⁶	422500	489090	538000	712860
50	95840	119390	206600	721300	113220	134235	147659	174760
60	27650	33790	58490	111710	32085	37990	41790	48880
70	10530	12140	21000	44570	11240	13650	15020	16310
80	3675	4320	7450	10795	4275	4860	5349	7430
90	1570	1780	3080	4872	1740	2000	2204	3350
95	997	1060	1850	3100	1101	1200	1320	2136

계가 있다. 즉 유연한 아크릴계 구조를 가지고 있는 감습막의 화학적 구조와 알루미늄 기판과의 하이브리드 결합에 의한 anchoring은 막이 팽윤할 때 스트레스를 완화하여 준다. 알루미늄 기판에 표면처리 없이 감습막을 도포하여 얻은 습도센서도 이슬점 이하의 습도 조건에서는 좋은 특성을 보여주지만 감습막이 갈라지거나 벗겨지는 현상이 나타났다. 따라서, 5분 동안 침적에도 대부분의 시료가 막의 팽윤과 함께 전극과의 탈리가 일어나 기능을 발휘할 수 없었다. 시료의 20% 이하만이 상온에서 1시간 이내 물에 침적하였을 때 정상적인 측정이 가능하였으나 나머지 시료는 전극면과 탈리 현상 때문에 저항이 크게 증가하는 경향을 보여 주었다.

MEPAB/TMSPM/CEMA=50/30/20의 공중합체를 처리한 습도센서에서 trimethoxysilyl기는 기판 표면의 수산기와 실록산 결합을 이루고 표면을 둘러싸고 표면상의 신나메이트기는 감습막의 신나메이트기와 광경화가 일어나 전극 표면과 공유결합을 이루게 된다. Table 2에 나타난 바와 같이 물에 5분 동안 침적할 경우 저항 변화는 크게 나타나지 않았다. 그러나 1시간 이상 침적할 경우에는 저항이 매우 크게 증가하는 현상을 볼 수 있었다. 이것은 고분자형 표면처리제인 공중합체의 조성 중에서 이온전도성을 부여하는 4차 암모

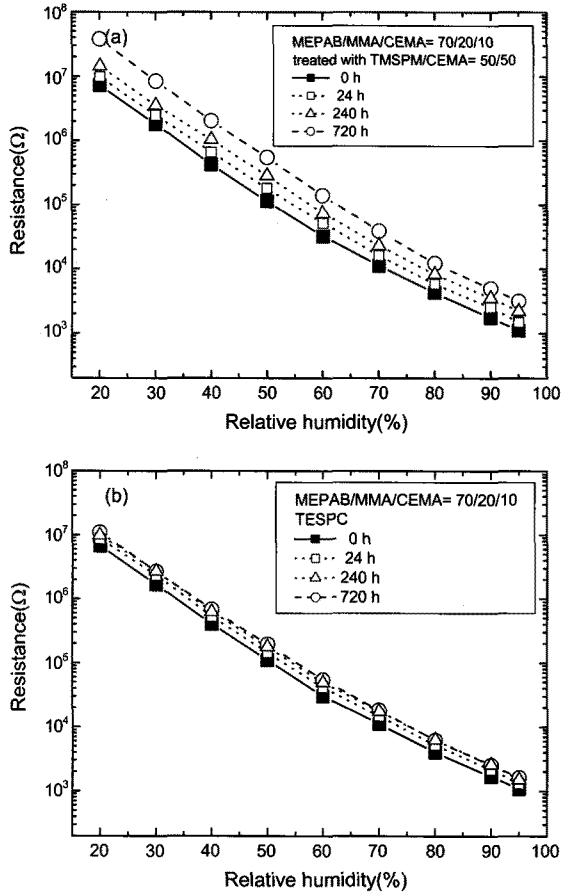


Figure 4. Resistance changes of humidity sensors treated with (a) TMSPM/CEMA=50/50; (b) TESPC using MEPAB/MMA/CEMA=70/23/7 before and after soaking in water.

습염이 존재하여 전도도를 거의 그대로 유지시켜 주지만 가교성 신나메이트 및 알루미늄과의 부착되는 알콕시실란기의 농도가 적기 때문에 전해질 고분자와 가교도 및 기관과의 하이브리드 결합이 부족하여 나타나는 것으로 생각된다.

TMSPM/CEMA=50/50의 공중합체로 표면처리된 전극을 사용한 센서는 Table 2에 나타난 바와 같이 물에 1시간 동안 침적할 경우 저항 변화가 크게 나타나지 않았다. 이것은 공중합체 중 절반은 알루미늄과 하이브리드에 의한 공유결합을 이루고 나머지 절반은 신나메이트기는 감습막과 가교결합을 형성하게 되어 전극 기관과 감습막의 결합이 효과적으로 이루어 짐을 알 수 있었다. 그러나, 24시간 동안 방치하였을 때 저항 변화가 크게 나타났지만 그 특성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 TMSPM/CEMA=50/50 공중합체가 알루미늄과의 부착이 고분자 상태에서 비교적 효과적으로 일어나는 것으로 추정할 수 있다. Figure 4(a)에 나타난 바와 같이 240 및 720시간 침적한 후에도 저항 감소가 크지 않음을 알 수 있었다. TESPC를 사용하여 전극의 기관을 표면처리한 센서의 경우에는 표면에 밀도있게 평가교성 신나메이트기를 도포할 수 있기 때문에 광경화 후에 매우 우수한 부착 특성을 보여주어 물에 침적할 경우 240시간 및 720시간 이후에도 저항 변화가 매우 작게 나타남을 알 수 있었다 (Figure 4 (b)). 각 센서들은 초기에 저항이 조금 증가하는 현상을 보

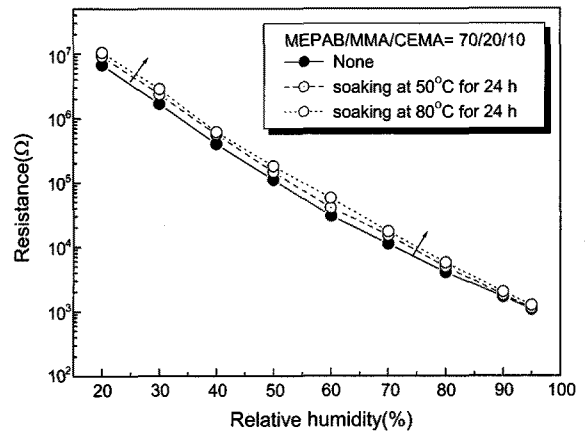


Figure 5. Water durability of humidity sensors obtained from MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10 pretreated with TESPC before and after soaking in water at 50 and 80 °C.

여주었지만 그 이후에는 변화하지 않고 거의 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.2%RH 이내에 존재하여 우수한 내수 특성을 보여주었다. 초기의 저항치 변화는 가교에 참여하지 않은 이온이나 저분자량 염이 용해되는 현상으로 습도센서로 사용하기 전 물에 어느 정도 침적한 후 사용하면 고습조건에서 염의 소실에 의하여 일어나는 경시변화를 방지할 수 있다.

TESPC를 사용한 전극 기관 표면에 광중합으로 감습막을 공유결합으로 부착시킨 센서의 고온에서 내수성 측정도 직접 물에 침적하여 진행하였다. Figure 5에서 각 센서들을 1시간 및 24시간 동안 50 °C 및 80 °C의 물속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 저항의 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에 일부 이온이 용해하여 저항이 조금 증가하는 현상을 보여주었지만 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 크게 변화하지 않고 30분 이상에서는 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.3%RH 이내에 일정하게 유지하여 알루미늄 그재와 전극 사이의 부착성이 매우 우수한 특성을 보여주었다.

히스테리시스. 일정한 시간 안에 상대습도가 20%RH에서 95%RH로 높아지며 수분이 감습막으로 흡착되는 가습과정과 반대로 95%RH에서 20%RH로 낮아지는 제습과정에서 저항 변화의 차이인 히스테리시스는 상용화된 습도센서의 경우 ±3%RH 범위이며, 최근 내수성 감습막으로 알려진 폴리이미드 염의 경우 매우 큰 ±5%RH의 히스테리시스가 있음이 발표되었다.¹ Figure 6에서 MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10로 이루어진 습도센서의 경우 20~95%RH에서 ±2.0%RH 영역에서 나타나고 있다. 탈습과정의 모든 영역에서 수분의 탈착 속도가 가습과정의 수분의 흡착 속도보다 약간 느린 것을 알 수 있었다. 이것은 탈습 과정이 가습 과정의 루프에서 아래에 나타나는 것으로 알 수 있었다. 다른 고분자막 저항형 습도센서의 감습막에서도 일반적으로 일어나는 특성을 보여주었다. 이와 같이 단순히 자외선 조사에 의하여 전극 기관과 감습막을 공유결합으로 부착한 내수성 감습막의 경우 기존 감습막과 특성상 큰 차이가 없으며 우수한 히스테리 특성을 보여주었다.

응답 및 회복 속도. 고분자 저항형 습도센서는 세라믹보다 응답 및 회복 속도가 빠른 것이 큰 장점이다. 따라서 상대습도에 대하여 저항

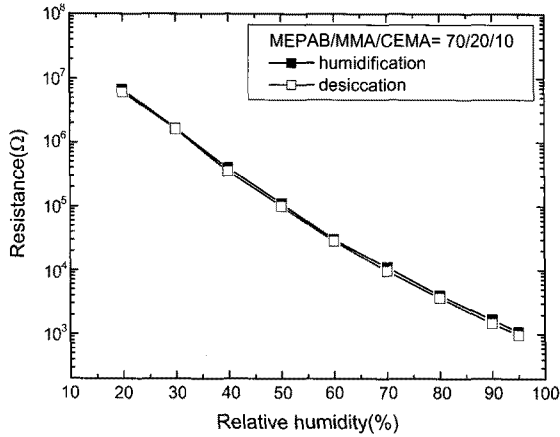


Figure 6. Hysteresis characteristics for the humidity sensor obtained from MEPAB/MMA/CEDA=70/20/10; (hollow symbol), desorption process and (solid symbol), absorption process at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

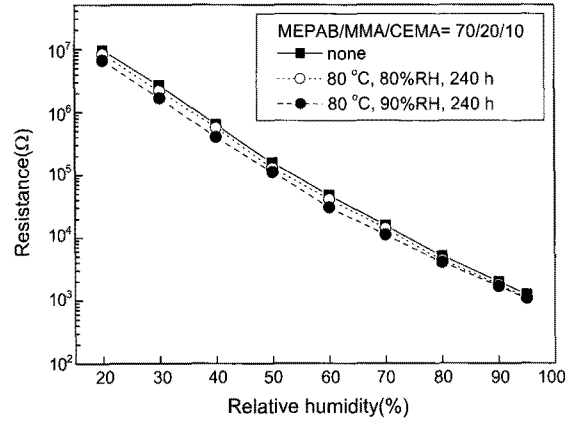


Figure 8. Stability of the sensor obtained from the photo-crosslinked copolymer MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10 under 80%RH and 90%RH at 80 °C.

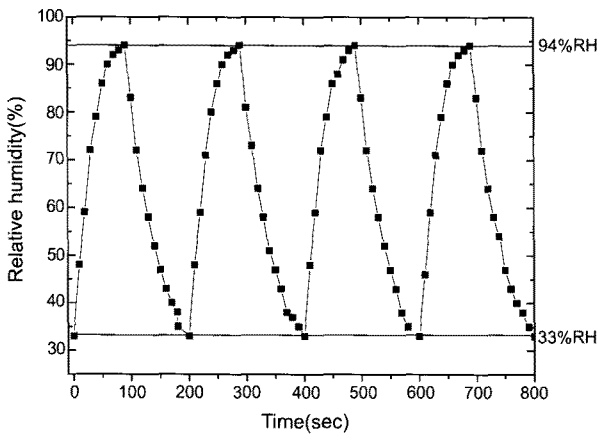


Figure 7. Response time of the humidity sensor obtained from MEPAB/MMA/CEDA=70/20/10 at 25 °C.

의 변화가 60–120초 사이에서 민감하게 변화해야 한다. 일반적으로 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습막의 화학구조, 감습막의 두께 그리고 가교도 등에 크게 영향을 받는다. 특히, 감습막의 화학 구조 중에서 염의 종류나 양 그리고 물 분자와 수소결합을 강하게 이룰 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한, 감습막의 두께에 따라서 수분의 흡착 및 탈착의 속도가 변하게 되므로 대부분의 습도센서의 감습막의 두께는 4–8 μm로 사용하게 된다. Figure 7에서 33%RH에서 94%RH로 변화할 때 약 90초 내외에서 평형을 이룬 후 일정한 저항을 보여 주었다. 또한, 94%RH에서 33%RH로 변화하는 제습 과정에서 회복되는 시간은 110초가 걸려 더 많은 시간이 요구된다. 이러한 값은 4차 암모늄 브로마이드와 소수성 PMMA 그리고 신나메이트기를 포함하는 고분자가 70/30의 비율로 이루어져 있으며 염과 소수성 부분의 비율이 조절되어 있으므로 상용 습도센서와 비교하여 빠른 응답특성이며 일반 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

고온/고습 장기 안정성. 습도센서의 고온/고습에서 신뢰성은 다음과 같이 고온/고습에 방치하여 25 °C에서 그 저항 변화를 측정하

여 평가하였다. 대부분의 저항형 습도센서는 고온/고습에서 방치할 때 저항이 크게 변화하는 것이 보통이다. 즉 고온/고습에서 장기 방치할 때 감습막의 구조에 따라서 가수분해나 고온/고습에서 고도의 팽윤에 의하여 전극과 감습막의 접촉성이 약하게 되어 들뜸 현상이 자주 일어나기 때문이다. 본 연구에서 제조된 습도센서를 80 °C/80%RH 또는 90%RH에서 240시간 방치하였을 때 저항 변화를 보여주고 있다. 전극기판에 표면처리가 되어있는 습도센서는 초기의 약간의 변화 이외에는 저항 변화가 관찰되지 않았다. 반면에 처리되지 않은 기판으로 제조된 센서의 저항 변화는 매우 크게 나타나며 그 변화율도 일정하게 나타나지 않았다. 그 결과는 Figure 8에 나타나 있으며 저항 변화가 매우 작아서 매우 안정한 습도센서가 제조되었음을 알 수 있었다.

결론

새로운 종류의 신나메이트기와 알콕시실란기를 가지는 광경화성 공중합체 또는 TESPC를 제조하고 전극 표면처리제로 사용하였다. 이러한 표면처리제는 전극 기판에 박막의 신나메이트 막을 형성한 후, 신나메이트기를 가지는 공중합체(MEPAB/MMA/CEMA=70/20/10) 전해질 고분자를 도포한 다음 광조사에 의하여 전극의 기판과 전해질 고분자가 공유결합을 이루어 물에 침적 시 내수성이 크게 증진되었다. 이러한 센서들은 20%RH에서 95%RH로 변화할 때 $10^3 \Omega$ 에서 $10^7 \Omega$ 사이에서 변화하였다. 이렇게 제조된 습도센서들은 상온 또는 고온의 물에서 장시간 안정성을 보여주었으며, 고습 및 고온에서 뛰어난 안정성도 보여주어 상용 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

참고 문헌

1. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Hukumoto, *Sens. Actuators*, **13**, 243 (1988).
2. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sens. Actuators*, **4**, 307 (1983).
3. M. Ueda, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto,

- Sens. Actuators B*, **127**, 463 (2007).
4. Y. M. Jeon and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **17**, 227 (2009).
 5. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and M. Shimada, *Sens. Actuators B*, **16**, 359 (1989).
 6. M. J. Yang, Y. She, and Y. Li, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1477 (2002).
 7. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **31**, 194 (2007).
 8. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **31**, 302 (2007).
 9. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Synth. Met.*, **106**, 177 (1999).
 10. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **130**, 594 (2008).
 11. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurokawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).
 12. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 902 (2002).
 13. C. W. Lee, D. H. Nam, Y. S. Han, K. C. Chung, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **109**, 334 (2005).
 14. C. W. Lee, O. Kim, and M. S. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1062 (2003).
 15. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuators B*, **107**, 252 (2005).
 16. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Analyst*, **129**, 651 (2004).
 17. M. S. Gong, H. W. Rhee, M. H. Lee, *Sens. Actuators B*, **73**, 124 (2001).
 18. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and N. Yonesato, *Electrochim. Acta*, **46**, 1509 (2001).
 19. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
 20. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **117**, 93 (2006).
 21. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **105**, 150 (2005).
 22. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).
 23. H. S. Park, C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
 24. P. G. Su, I. C. Chen, and R. J. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 103 (2001).
 25. H. S. Park and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 596 (2010).
 26. D. S. Han and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **147**, 330 (2010).
 27. Y. M. Joen and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **33**, 19 (2009).
 28. X. Lv, Y. Li, Peng Li, and M. Yang, *Sens. Actuators B*, **135**, 581 (2009).
 29. J. P. Fouassier, *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*, Hanser Publishers, NewYork, p 2, Chapter1 (1995).
 30. T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, and N. S. Allen, *J. Photochem. Photobiol. A*, **159**, 103 (2003).
 31. A. D. Scully, M. A. Horsham, P. Aguas, and J. K. G. Murphy, *J. Photochem. Photobiol. A*, **197**, 132 (2008).
 32. O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rhe, W. Knoll, and C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8766 (1999).
 33. P. Gupta, S. R. Trenor, T. E. Long, and G. L. Wilkes, *Macromolecules*, **37**, 9211 (2004).
 34. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
 35. A. M. Atta, R. A. M. El-Ghazawy, R. K. Farag, A. F. El-Kafrawy, and A. A. A Abdel-Azim, *Polym. Int.*, **54**, 1088 (2005).