

인쇄공정으로 제조된 저항형 습도센서의 감습특성에 대한 전극패턴의 영향 연구

안희용 · 공명선[†]

단국대학교 나노바이오의과학과

(2011년 7월 6일 접수, 2011년 8월 17일 수정, 8월 20일 채택)

The Effect of Electrode Pattern on the Humidity-sensing Properties of the Resistive Humidity Sensor Based on All-printing Process

Hee-Yong Ahn and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Nanobiomedical Science and WCU Research Center of Nanobiomedical Science, Dankook University,
Chungnam 330-714, Korea

(Received July 6, 2011; Resived August 17, 2011; Accepted August 20, 2011)

초록: 저항형 습도센서의 개발을 위하여 스크린 인쇄방법으로 glass epoxy(GE) 기재 위에 핑거의 수와 그 사이의 간격이 다른 여러 가지 바이트형의 금 전극을 제조하였다. 전극의 기본적인 구조는 핑거 수가 3, 4 및 5를 가지며 간격은 각각 310과 460 μm 이다. 전극은 처음에 은 나노 페이스트로 전극 패턴을 인쇄하고 연속적으로 Cu, Ni 및 Au를 무전해 도금을 진행하여 제조하였다. 감습성 고분자 전해질은 [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl benzyl ammonium chloride(MDBAC)과 methyl methacrylate(MMA)의 공중합체를 사용하였으며 스크린 인쇄 방법으로 Au 전극/GE 기재 위에 인쇄하였다. 이렇게 제조된 습도 센서의 20-95%RH 영역의 상대습도 대 로그 임피던스 그래프에서 좋은 직선성을 보여주었으며 히스테리시스는 1.5%RH 이하 및 75초의 응답 및 회복 속도를 보여주었다. 전극의 구조는 고분자 저항형 습도센서의 감습특성에 큰 영향을 미치며 전해질 고분자와 전극 사이의 활성화 에너지, 온도의존성, 감도, 직선성 및 히스테리시스와 같은 감습특성 등의 차이를 비교하였고 특히 이온의 이동에 관여하는 활성화 에너지 및 온도 의존성에 큰 영향을 미쳤다.

Abstract: Based on our experience in developing resistive humidity sensor, interdigital gold electrodes with different fingers and gaps have been fabricated on a glass epoxy (GE) substrate using screen printing techniques. The basic structure of the electrode consisted of a 3-, 4- and 5-fingers with gaps of 310 and 460 μm . Gold electrode/GE was prepared by first printing silver nanopaste, followed by consecutive electroless plating of Cu, Ni and then Au. Copolymer of [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl benzyl ammonium chloride (MDBAC) and methyl methacrylate (MMA) was used as a humidity-sensing polyelectrolyte, which was fabricated by a screen printing method on the Au electrode/GE substrate. The flexible humidity sensor showed acceptable linearity between logarithmic impedance and relative humidity in the range of 20-95%RH, low hysteresis of 1.5%RH, good response and recovery time of 75 sec at 1 V, 1 kHz, and 25 °C. Electrode construction had a significant influence on the humidity-sensing characteristics of polymeric humidity sensors. The activation energy between electrode and ion conducting polyelectrolyte plays an important role in explaining the differences of humidity sensing characteristics such as temperature dependence, sensitivity, linearity and hysteresis.

Keywords: humidity sensor, electrode finger, screen printing, glass epoxy substrate, electrode pattern.

서 론

전해질 고분자는 신뢰성 및 제조의 용이성 등을 포함하여 감습특성 특히 넓은 습도범위에서 빠른 응답속도, 높은 감도 및 작은 히스테리시스를 보여주기 때문에 최근에 많은

연구가 진행되어 왔다.¹⁻⁸ 이러한 저항형 습도센서의 전극을 구성하는 기판은 우수한 열안정성 및 화학적 안정성이 요구되기 때문에 대부분 알루미늄과 같은 세라믹 기판을 사용하여 왔다. 따라서 이러한 전극의 기재 특성 때문에 감습막의 도포는 각각의 전극을 지그에 꽂아 침적법으로 제조하고 있다.^{9,10} 그러나 이 방법은 센서들 사이의 편차가 크며 현재 사용되는 습도센서는 $\pm 5\%$ RH의 범위의 것을 사용하고 있다.¹¹ 최근 이러한 편차를 줄이고 대량으로 감

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

습막을 도포하기 위한 방법으로 유연한 고분자 기판 위에 형성된 전극에 잉크젯이나 인쇄법이 응용 단계에 이르렀으며 최근 폴리이미드 및 PET 필름 위에 전극을 형성하여 제조된 습도센서가 소개되었다.¹²⁻¹⁷

저항형 고분자막 습도센서는 전해질 고분자와 같은 흡습성 매체가 전기적으로 수분 흡수에 따라서 저항이 변화하는 원리를 이용하고 있다. 전형적인 저가의 저항형 습도센서는 바이트 형태의 전극이 인쇄된 알루미늄 기판에 전해질 고분자를 침적 도포하여 제조한다.¹⁸⁻²⁰ 이러한 저항형 습도센서는 10-90%RH 영역에서 1 k Ω -10 M Ω 의 저항의 변화가 생기며 저습에서 저항 값이 큰 것이 단점으로 지적되고 있다.

습도센서를 평가하는 감습 특성에는 감도(sensitivity), 감응 범위(sensing range), 직선성(linearity), 응답속도(response time), 히스테리시스(hysteresis), 온도의존성(temperature dependence) 및 주파수의존성(frequency dependence) 등이 있으며 그 밖에 신뢰성으로 내수성, 고온-고습 안정성, 장기 안정성(long-term stability), 고온-저온 안정성 등으로 여러 가지 방법을 이용하여 그 특성을 제어하고 있다.²¹⁻²⁵ 전해질 고분자의 화학구조에 따라서 상기 특성이 크게 달라지기 때문에 그 특성 조절을 위하여 가장 널리 이용되고 있다. 양이온성 전해질 고분자의 경우 암모늄이온의 대응 이온인 염소, 브롬, 설페이트, 포스페이트 등의 음이온의 화학구조에 따라 달라지며 그들을 포함한 단량체들과 공중합되는 소수성 단량체의 화학구조 및 함량에 따라서 감습 특성이 크게 변화한다.²⁶⁻³¹ 따라서 감습특성의 최적화는 전해질 고분자를 구성하는 감습 단량체와 공단량체의 화학구조와 그 조성비 및 도포 두께를 조절하여 달성하고 있다. 그러나 감습특성의 미세 조절에는 한계가 있으며 또 하나의 요소로서 습도센서 전극의 패턴이 감습 특성에 영향을 준다고 알려져 있으나 저항형 습도센서에서 전극의 형태가 감습 특성과의 정확한 관계는 발표된 것이 없다.^{32,33}

따라서 본 연구에서는 감습특성의 미세조절을 위하여 전극 구조를 다양하게 바꿀 수 있는 프린팅 방법에 의하여 바이트형 전극의 핑거의 수와 그 간격을 조절하여 감습특성에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 습도센서의 핑거의 간격은 310과 410 μm 로 고정하고 핑거 수는 3, 4 및 5로 변형하였다. 습도센서용 감습 필름으로 [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl benzyl ammonium chloride(MDBAC)와 methyl methacrylate(MMA)의 공중합체를 이용하였으며 상기 전해질 고분자를 전극 위에 프린팅 방법으로 도포하여 습도센서를 제조한 후 여러 가지 감습 특성으로서 활성화 에너지, 온도의존성, 감도, 직선성 및 히스테리시스와 같은 감습특성에 대한 영향을 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. [2-(Methacryloyloxy)ethyl] dimethyl benzyl ammonium chloride(MDBAC)는 문헌에 나타난 합성방법에 의하여 합성하였다.²⁹ Methyl methacrylate(MMA)는

Aldrich사의 제품으로 중합 금지제 제거 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. Azobisisobutyronitrile(AIBN), 2-methoxy ethanol, 1,2-propanediol(PD) 및 1,1,1-tris(hydroxymethyl)propane(THMP)은 모두 Aldrich사의 시약용 제품을 그대로 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 임피던스는 항온항습조(TH-NFM-L, -20-100 $^{\circ}\text{C}$, 5-98%RH/20 $^{\circ}\text{C}$, Jeio Tech사) 및 impedance analyzer(HP 4192)와 LCR-meter(EDC-1630, 0.001 Ω -99 M Ω , ED Lab)를 사용하여 측정하였다.

감습성 공중합체의 제조. 4구 레진케틀(500 mL)에 질소 주입구, 온도계, 기계식 교반기, 온도조절 장치를 설치하고 감압 하에서 수분이 제거된 PD/THMP/MEOH(v/v/v = 50/20/30, 200 g) 혼합 용매에 단량체 MDBAC(39.71 g, 140 mmol), MMA(6.00 g, 60 mmol)와 AIBN(0.18 g, 1.12 mmol)를 차례대로 용해하였다. 이 용액에 질소를 계속적으로 흘려주면서 65 $^{\circ}\text{C}$ 가 유지되도록 조절하고 120 rpm으로 교반을 지속하면서 24시간 동안 라디칼 공중합을 진행하였다. 중합이 종결되기 전 미반응 단량체의 완전한 반응을 위하여 AIBN (0.12 g)을 더 투입하고 2시간 동안 추가 반응을 진행하여 감습성 전해질 고분자 용액을 제조하였다. 이 용액에 TEGO[®] Flow 425(0.2 wt%, Tego Co.)를 레벨제로 투입하여 최종 습도센서용 감습성 인쇄 잉크를 제조하였다.

전극의 제조. Glass epoxy 복합 쉬트(GE, thickness 600 μm ; FR-4 0.6T, Korea Carbon)의 표면을 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기(dielectric barrier discharge plasma reactor)를 이용하여 활성화하였다. 운전 조건은 0.1%의 산소를 포함한 질소 가스와 공기를 각각 20과 0.4 L/min의 유속으로 조절하여 흘려주고 GE와 방전 전극의 사이를 2 mm 간격을 유지하며 AC 12 kV의 출력으로 10 mm/s 속도를 유지하여 진행하였다. 이렇게 표면 활성화된 GE 기판 위에 바이트형의 전극을 스크린 인쇄하였다. 인쇄 잉크는 Nano-Silver Paste (Inktec Co. LTD)를 사용하였으며 인쇄된 후 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하고 PdCl₂의 수용액에 3분간 침적한 후 10% HCl 용액으로 가속화(acceleration) 단계를 진행하였다. 전극을 증류수로 세척하고 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 완전히 건조한 다음 CuSO₄ 용액에서 무전해 도금을 진행한 후 계속하여 증류수 세척 후 PdCl₂ 용액에 침적하여 무전해 도금하였다. 모든 과정은 반응 용기의 금속 도금을 방지하기 위하여 폴리프로필렌 용기를 사용하였다. 다음 단계는 구리 도금 층 위에 니켈과 금도금을 진행하였다. 최종 제조된 전극의 각 금속의 두께는 Ag(6-7 μm), Cu(5 μm), Ni(2 μm) 그리고 Au(80 nm)이었으며 전극의 폭은 250 μm , 전극의 면저항은 0.20 m Ω 이하로 측정되었다.

감습막의 도포. 감습막은 Au 전극/GE 기재 위에 스크린(polyester screen 68 T, 175 mesh/inch) 인쇄법을 이용하여 도포하였다. 감습막을 스크린 인쇄한 후에 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 그리고 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 공기 환류 오븐에서 건조하였다. 건조된 감습막의 두께는 기판 기준으로 8 μm 이었으며 전극 위에 도포된 감습막의 면적은 전극의 형태마다 바뀌어 도포하였다. 습도센서의 전기적 성질은 리드선을 센서

칩의 말단의 단자에 납땜으로 결합한 후에 측정하였다.

전기적 특성 조사. 상대습도 변화에 따른 임피던스의 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. 온도 의존성은 항온/항습조의 온도를 5 °C와 65 °C 사이에서 변화시켜 상기와 같은 습도변화에 따라서 임피던스를 측정하였으며, 주파수 변화에 따른 임피던스의 변화는 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 포화수용액(25 °C, 33%RH)과 KNO₃ 포화수용액(25 °C, 94%RH)을 이용하고 가습과정의 응답속도는 MgCl₂ 포화수용액이 담긴 챔버에서 평형을 이룬 습도센서의 임피던스를 측정하고 이 센서를 신속히 KNO₃ 포화수용액이 담긴 챔버로 옮겨 임피던스가 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 활성화 에너지는 30-90%RH 사이에서 아레니우스 식 $R_p = R_0 \exp(E_a/kT)$ 을 이용하여 구하였다. R_p 를 구하기 위하여 복소 임피던스의 측정은 100 Hz와 1 Mz 주파수와 온도 범위 5 °C와 65 °C 그리고 30-90%RH 범위에서 측정하였다. 이 값들로서 저항 R_0 는 저항 R_p 와 정전용량 C_p 의 병렬 조합의 등가회로를 기초로 한 반원 또는 실축에 접하는 점을 외삽하여 얻었다.^{34,35}

결과 및 토론

습도센서 전극의 제조. GE 기재 위에 습도센서 전극은 바이트형으로 핑거 수는 3, 4 그리고 5이며 그 간격은 310과 410 μm로 설계하였으며 GE 표면 처리, 전극 패턴 인쇄, 표면 민감화(PdCl₂), 가속화(HCl), Cu 무전해 도금, 표면 민감화(PdCl₂), Ni 무전해 도금 및 Au 무전해 도금의 공정 순서로 제조하였다. 먼저 GE 기재에 전극이 인쇄되기 전에 은과의 접착력 향상을 위하여 플라즈마로 표면처리를 진행하였다. 전극 패턴의 인쇄는 은나노 잉크를 사용하여 스크린 인쇄법을 이용하였으며 인쇄된 잉크는 180 °C에서 15분 가열 소성하여 은 전극 패턴을 형성하였다. 소성 후의 인쇄된 은 패턴은 7 μm를 보여주었으며 각 공정을 거쳐 형성된 금속의 두께는 Cu(5 μm), Ni(2 μm) 그리고 Au(80 nm)이었다. Figure 1은 6종류의 습도센서 전극을 보여주고 있으며 GE 기재 위에 한번에 960개의 전극을 동시에 제조하였다.

감습성 인쇄 잉크 및 감습막의 도포. 감습막 제조에 사용한 감습 단량체는 4차 암모늄염을 가지는 MDBAC를 이용하였으며 감습 특성 조절을 위하여 소수성 공단량체로서 MMA를 사용하였다. 감습성 공중합체는 Scheme 1에서 나타난 바와 같이 MDBAC/MMA = 7/3이며 PD/THMP/MEOH (v/v/v = 50/20/30) 혼합 용매를 사용하여 라디칼 중합을 진

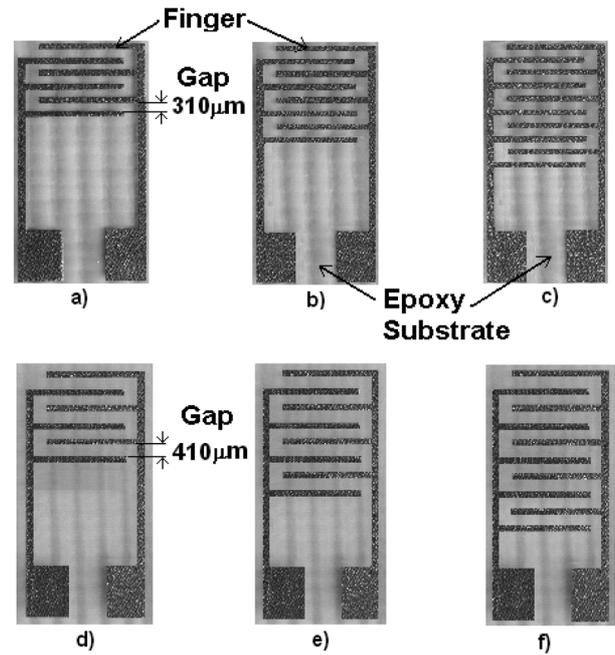
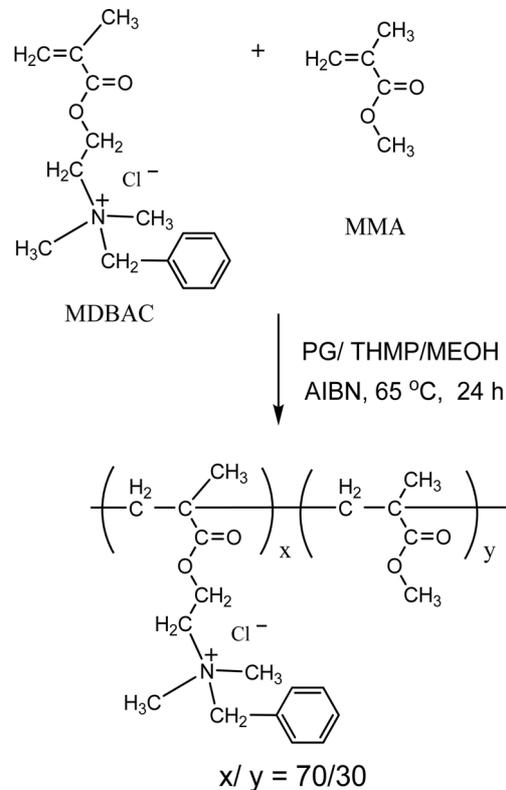


Figure 1. Photos of 6 interdigital gold electrodes with different fingers and gap on the GE substrate prepared by silk-screen printing technique; (a) 3 fingers with 310 μm of gap; (b) 4, 310; (c) 5, 310; (d) 3, 410; (e) 4, 410; (f) 5, 410.



Scheme 1. Preparation of humidity-sensitive polyelectrolyte copolymers.

행하여 얻을 수 있었다.

습도센서의 감습막을 스크린 인쇄를 이용하여 도포할 때 대두되는 중요한 문제는 전해질 고분자 잉크의 인쇄공정 중에 레올로지 및 물리적 성질이 적합하여야 하며 특히 중요한 것은 점도이다. 그 밖에 표면장력, 요변성(thixotropy) 및 용매의 휘발성이 인쇄 잉크의 주 파라미터가 되며 감습막의 도포성을 좌우한다. 최종 인쇄 잉크의 점도는 상온에서 >2400 cps의 점도를 가지는 용액이므로 스크린을 사용하여 인쇄가 가능하였다. 유체 흐름의 미세한 변화에 대한 인쇄성은 스크린의 메쉬를 175로 선택하여 조절하여 가능하였다. 이러한 인쇄 가능 점도는 전해질 고분자의 분자량 조절과 동시에 PD, THMP 및 MEOH의 비를 조절함으로써 얻을 수 있었으며 스크린의 노즐의 막힘이 없이 인쇄할 수 있었다. 또한 도포된 감습막의 표면 균일성을 위하여 균염제로 계면활성제를 첨가하여 조절하였다. 이렇게 혼합 용매를 사용할 경우 상온에서는 수일이 지나도 점도 변화는 보여주지 않았으며 인쇄된 감습막은 여러 단계의 건조과정을 거쳐 양호하게 감습막이 형성되었다.

전통적인 침적법에 의하여 제조된 습도센서는 신뢰도가 $\pm 5\%RH$ 내의 변화를 보여주어 정확한 습도 측정의 오차 범위가 매우 크다. 인쇄성은 고분자 기재의 표면 성질에 의해서도 영향을 미치는데 알루미늄과 같은 세라믹 기재보다 고분자 기재 표면에 부착력이 더욱 우수한 것으로 보고되었다.^{13,14,18} 따라서 도포된 감습막은 Au 전극/GE 기재에 간단하게 부착되었으며 감습막의 갈라짐이나 들뜸이 전혀 일어나지 않았다. GE 기재 위의 310 μm 의 간격을 가지며 핑거 수는 3, 4 및 5인 전극 위에 도포된 감습막의 넓이는 각각 150, 250 및 350 mm^2 이었다. 감습막의 적절한 두께와 감습특성과의 관계를 알기 보기 위하여 중량 분율 30 wt%의 감습성 잉크로 175 mesh를 가지는 스크린으로 인쇄 후에 감습막의 두께는 기판을 기준으로 8 μm 로 나타났다. 그러나 스크린의 mesh를 156으로 사용하여 감습 용액을 도포할 때 감습막의 두께는 12 μm 로 증가하였으며 200 mesh를 사용할 때 6 μm 로 약간 두께가 감소하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 사용한 스크린의 메쉬가 감소하면 전극에 도포되는 감습제 양이 증가하며 결국 감습막의 두께가 증가하여 전도도가 증가한다. 그러나 감습막의 두께가 증가하면 습도센서의 히스테리시스와 응답 및 회복 속도가 증가하게 됨이 알려져 있으며²³ 본 연구에서 실크-스크린 인쇄법으로 제조한 30개의 시료를 측정된 결과 모든 시료의 감습특성이 서로 근접하여 나타났으며 모두 $\pm 1.5\%RH$ 의 범위 내에 존재하였다.

상대습도에 대한 감습특성. 습도센서의 상대습도 영역에서 임피던스변화는 전해질 고분자 필름의 전하 운반체인 염의 종류와 소수성 공중합체의 비율에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.²³ DBAC/MMA = 7/3의 공중합체로 이루어진 감습성 잉크로 제조된 감습막의 습도센서로서의 기본적인 성질을 알아보기 위하여 2가지 세트의 전극에 동시에 스크린 인쇄하여 저항형 습도센서를 얻었다. Figure 3(a)에

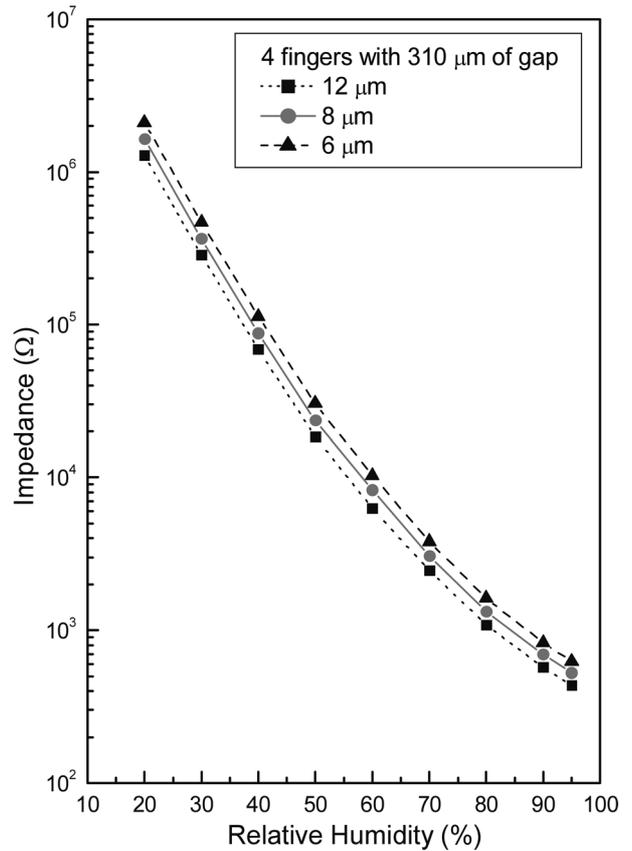


Figure 2. Impedance changes of humidity sensors obtained from MDBAC/MMA = 70/30 polyelectrolyte ink at 25 °C, 1 kHz and 1 V; (■) 12 μm , (●) 8 μm , and (▲) 6 μm .

핑거 수는 각각 3, 4 및 5개이며 그 사이의 간격이 310 μm 인 3가지 종류의 전극에 대하여 20~95%RH 범위에서 1.15 M Ω ~0.39 k Ω , 1.64 M Ω ~0.534 k Ω 및 2.20 M Ω ~0.56 k Ω 의 임피던스 변화를 나타내 주었으며 상대습도 대 임피던스의 세미로그 그래프에서 매우 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서와 유사한 특성을 보여주었다($R^2 = -0.990$).¹¹ 또한 Table 1에서 나타난 바와 같이 센서의 감도는 $\log \Omega / \%RH$ 값으로 나타낼 수 있으며 핑거의 수와 관계없이 0.046~0.048을 가짐을 알 수 있었다. 전극 구조에 대한 임피던스 변화의 경향을 확인하기 위하여 핑거 수가 3, 4 및 5개이며 그 사이의 간격이 410 μm 인 습도 센서의 경우 Figure 3(b)와 같이 비슷한 경향을 보여 주었다.

핑거 수에 대한 임피던스 변화. 핑거 수 5개를 가지며 간격이 310 μm 인 습도센서는 3개의 핑거를 가지는 습도센서보다 작은 임피던스 값을 보여주었다. 3개의 핑거를 가지는 습도센서의 60%RH에서 임피던스(10.8 k Ω)는 5개의 핑거와 같은 간격을 가지는 센서의 임피던스(5.66 k Ω)보다 191%의 증가된 값을 보여줌을 알 수 있었다. 즉 3개의 핑거를 가지는 습도센서의 20~95%RH 영역에서 임피던스 값

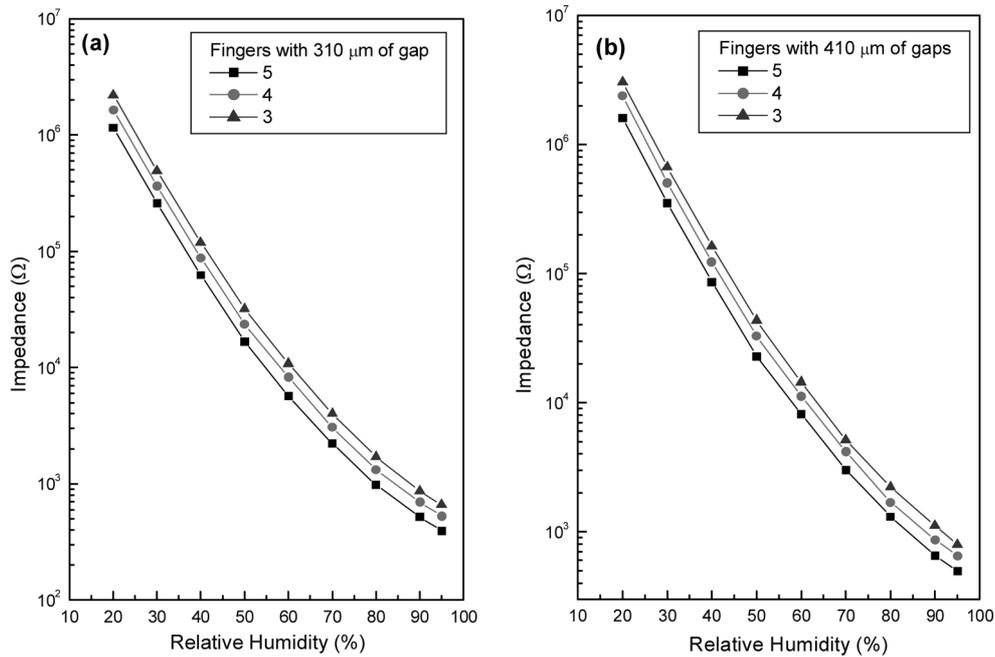


Figure 3. Relative humidity dependence of the impedance of humidity sensors obtained from an electrode with (a) 4 fingers and a gap of 310 μm ; (b) 4 fingers and a gap of 410 μm at 1 kHz and 1 V.

Table 1. Performance of Flexible Humidity Sensor with Different Electrode Finger on GE Substrate

Electrode gap(μm)	310			410		
	3	4	5	3	4	5
Properties						
Temperature Coefficient(%RH/ $^{\circ}\text{C}$) ^a	-0.53 \pm 0.01	-0.50 \pm 0.01	-0.49 \pm 0.01	-0.55 \pm 0.02	-0.53 \pm 0.02	-0.51 \pm 0.02
Linearity ^b	-0.990	-0.990	-0.989	-0.991	-0.991	-0.990
Sensitivity(log Ω /%RH) ^c	0.0470	0.0466	0.0462	0.0478	0.0475	0.0468
Response time(sec)	75 \pm 2	75 \pm 2	77 \pm 2	76 \pm 2	75 \pm 2	75 \pm 2
Hysteresis(%RH) ^d	-1.4	-1.4	-1.5	-1.5	-1.4	-1.5
Working range	20-95%RH					

^aThe temperature coefficient was measured between 5 and 45 $^{\circ}\text{C}$. The standard deviation was obtained by extraction in five replicates.

^bThe linearity was shown as the correlation coefficient without temperature compensation.

^cThe sensitivity was defined as the slope of the logarithmic impedance vs. relative humidity plot in the range 20-95%RH.

^dThe differences between humidification and desiccation process in the range of 20-95%RH. The standard deviation was obtained by extraction in five replicates.

은 5개의 핑거와 같은 간격을 가지는 습도센서의 임피던스 값의 1.67에서 1.91배의 사이의 값을 보여주었다. 비슷한 경향으로 핑거 수 3, 4와 5를 가지며 410 μm 의 간격을 가지는 습도센서도 60%RH에서 8.15, 11.27 및 14.41 k Ω 로 각각 변화하였다. 이러한 전극의 핑거 수의 증가는 감습막을 이루는 고분자의 매트릭스와 전극 사이에 이온의 이동을 증가시킴으로써 센서의 임피던스를 감소시키는 역할을 하는 것으로 추정된다. 전해질 고분자의 전도성은 습도가 증가됨에 따라서 증가하는데 이것은 전해질 고분자가

물 분자를 흡수하여 감습막의 안쪽으로 이동해 들어갈 수 있는 전도성 이온을 생성시키거나 이온화하기 때문이다.^{13,14}

습도센서의 온도의존성. Figure 4에 핑거 수가 4이며 310 μm 의 간격을 가지는 습도센서의 1 V와 1 kHz에서 온도의존성이 나타나 있다. 5-65 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 20-95%RH 사이에서 온도의존성 계수는 핑거 수가 3, 4 및 5일 때 각각 -0.53, -0.50 및 -0.49%RH/ $^{\circ}\text{C}$ 을 보여주었다. Table 1에 나타난 바와 같이 각 영역에서 온도의존성 계수는 핑거 수가 3인 습도센서의 임피던스에 대한 온도의 영향은 핑거 수 5인 전

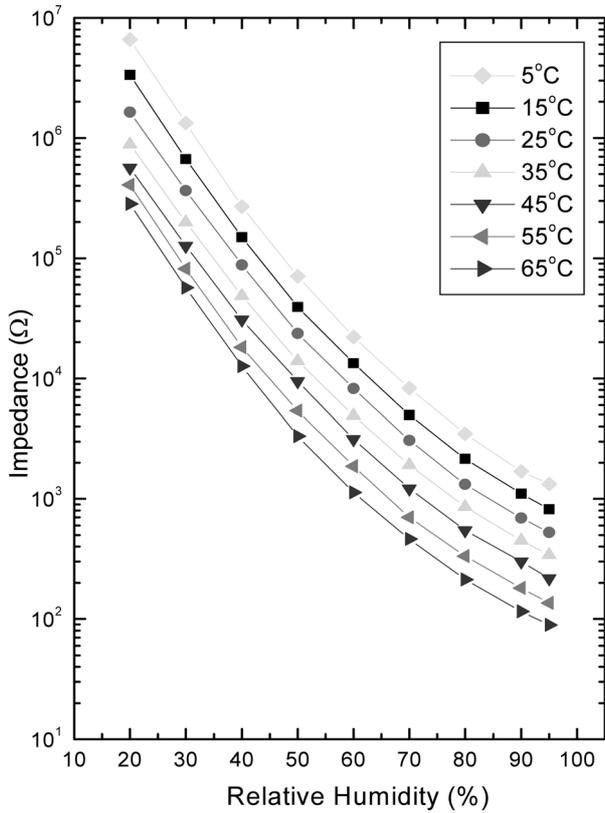


Figure 4. Temperature dependence of the impedance of humidity sensors obtained from an electrode with 4 fingers and a gap of 310 μm between 10 and 65 °C at 1 kHz and 1 V.

극을 가진 습도센서보다 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이렇게 서로 다른 전극에 따라 습도 감지 특성이 다르게 나타나는 것은 전해질 고분자와 전극 계면 사이에 이온의 이동과 확산이 관계가 있는 것으로 생각된다. 특히 이온 전도를 위한 활성화 에너지는 한 이온을 안정한 상태에서 다른 에너지 상태로 즉 에너지 장벽을 넘어야 한다.^{35,36} 즉 활성화 에너지는 전해질 고분자와 전극의 계면에서의 이온의 이동과 확산을 위한 최소한의 에너지이다. 그래서 핑거 수 3, 4 및 5와 같이 다른 전극 패턴을 가지는 습도센서의 이온의 이동과 습도센서에 있어서 감습특성과 연관하여 설명할 수 있다.

활성화 에너지. MDBAC/MMA = 7/3의 전해질 고분자를 이용하여 서로 다른 패턴을 가지는 전극으로부터 얻어진 여러 가지 습도센서들의 이온 전도의 포텐셜 장벽을 이해하기 위하여 활성화 에너지의 변화를 구하였다. 습도센서의 저항은 아레니우스 식 $R_p = R_0 \text{Exp}(E_a/kT)$ 을 따르며 $1/T$ 에 대한 저항의 세미-로그 그래프에 대하여 직선 관계를 보여주었다. 이 기술기로부터 활성화 에너지를 구하였으며 핑거 수 4와 310 μm의 간격을 가지는 전극의 경우 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. 30%RH에서 활성화 에너지는 0.482 eV

Table 2. Activation Energy for Conduction of the Sensors Fabricated on GE Substrate with Different Finger and Gap

RH (%)	Finger	Activation energy(eV)					
		Gap 310			Gap 410		
		3	4	5	3	4	5
30		0.537	0.512	0.482	0.551	0.580	0.521
50		0.474	0.443	0.412	0.498	0.540	0.474
70		0.428	0.411	0.383	0.453	0.484	0.414
90		0.367	0.331	0.312	0.389	0.446	0.363

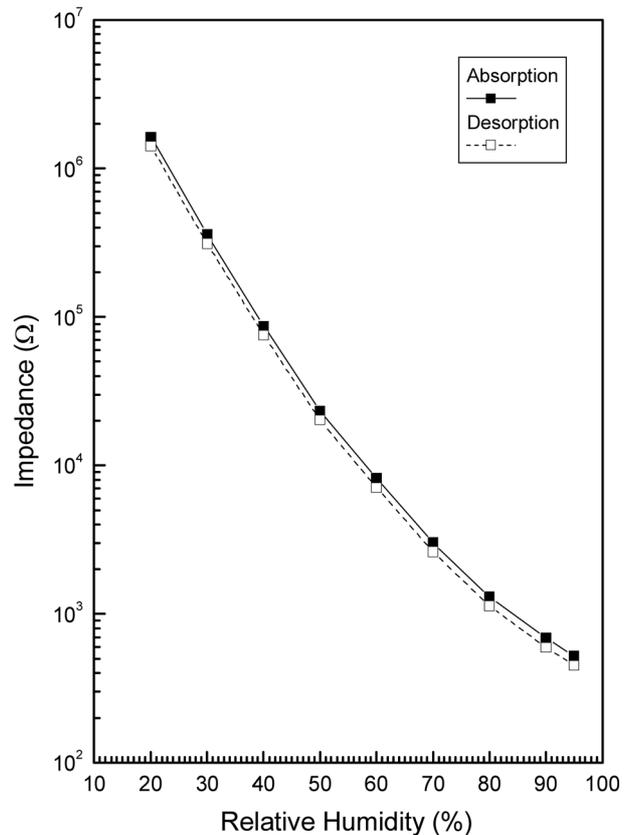


Figure 5. Hysteresis characteristics of the humidity sensor obtained from the gold electrode with 4 fingers and a gap of 310 μm on the glass epoxy substrate at 25 °C, 1 kHz, and 1 V.

를 보여주고 있으며 상대습도가 증가할수록 이온의 이동이 용이해져서 활성화 에너지가 점점 감소하여 90%RH에서 0.312 eV를 보여주었다. 또한 활성화 에너지는 전극의 핑거 수가 3에서 5로 변해감에 따라서 30%RH에서 0.537 eV에서 0.482 eV로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 상대습도가 높아져도 비슷한 경향을 나타내었다. 또한 410 μm의 간격을 가지며 핑거 수가 4인 센서에 대해서도 같은 경향을 나타내 주었다. 이러한 것은 서로 다른 패턴

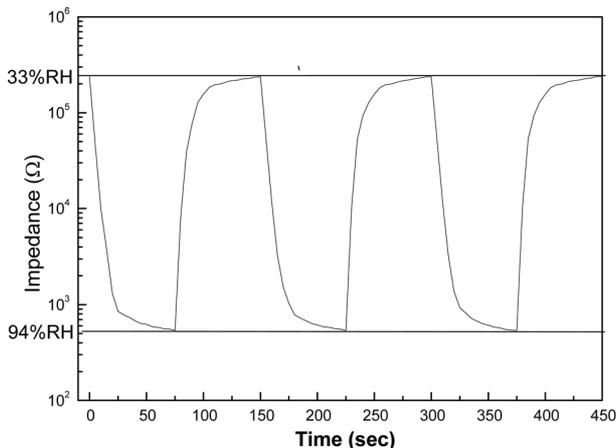


Figure 6. Response time of the humidity sensor obtained from MDBAC/MMA = 70/30 at 25 °C on the electrode with 4 fingers and a gap of 310 μm .

을 가지는 습도센서들의 전도성 반응기구가 센서의 특성과 감도에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

히스테리시스. 일정한 시간 동안에 습도센서가 33%RH의 저습 조건에서 94%RH의 고습 상태로 높아지며 감습막에 수분이 흡착되는 가습과정과 반대로 낮아지는 제습과정에서 임피던스 변화의 차이인 히스테리시스는 상용화된 습도센서의 경우 $\pm 3\%$ RH 범위이며, 최근 내수성 감습막으로 알려진 습도센서의 경우 $\pm 5\%$ RH의 범위에 나타나 매우 큰 히스테리시스가 나타남이 보고되었다.³⁶ Figure 5에서 DBAC/MMA = 7/3의 감습제와 4개의 핑거와 310 μm 의 간격으로 이루어진 전극으로 이루어진 습도센서의 경우 20~95%RH에서 $\pm 1.5\%$ RH 영역에서 나타나 우수한 히스테리시스 특성을 보여주었다. 탈습 과정이 가습 과정의 루프에서 아래쪽에 나타나는 것은 대부분의 고분자 습도센서의 특성으로 제습과정의 모든 영역에서 수분의 고분자 전해질 막에 대한 탈착 속도가 가습과정의 흡착 속도보다 느리다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 6개 종류의 센서들의 히스테리시스는 Table 1에 나타나 있으며 전극의 형태에 따른 히스테리시스의 변화는 크게 서로 다르게 나타나지 않았다.

응답 및 회복 속도. 일반적으로 고분자막 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습막의 화학구조, 두께 및 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. Figure 6에서 저습영역인 33%RH에서 고습영역인 94%RH로 변화할 때 약 75초 내외에서 평형에 도달하며 반면에 94%RH에서 33%RH로 변화하는 제습과정에서 회복되는 시간은 95초가 걸려 더 많은 시간이 요구되었다. 이러한 값은 4차암모늄 염을 포함하는 단량체와 소수성 공단량체가 7/3의 비로 공중합체를 이루어 염과 소수성 부분의 비율이 잘 조절되어 있으므로 상용 습도센

서의 응답속도인 80초와 비교하여 매우 유사한 응답 특성을 보여주었다.

결론

에폭시 기재 위에 핑거 수와 그사이 간격이 다양한 전극을 제조하고 DBAC/MMA = 7/3의 공중합체 전해질 고분자 막을 최초로 인쇄법으로 도포하여 저항형 습도센서를 제조하였다. 이러한 인쇄법으로 제조한 습도센서의 임피던스는 상대습도 20-95%RH 영역에서 비교적 직선성이 우수함을 보여주었다. 전극의 변화에 대한 특성으로 전극의 핑거 수가 증가하면 임피던스가 크게 감소하는 관계를 보여주었다. 이러한 관계는 전극의 핑거 수에 따라서 각 습도영역에서 이온 이동의 활성화 에너지가 크게 변화함으로 설명할 수 있다. 따라서 습도센서의 감습특성의 변화는 감습막의 고유성질을 변화시키고 전극의 형태를 변형시킴으로써 조절 가능함을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sens. Actuators*, **4**, 307 (1983).
2. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sens. Actuat. B*, **35**, 85 (1996).
3. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuat. B*, **107**, 252 (2005).
4. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuat. B*, **117**, 93 (2006).
5. A. H. Sun, L. Hung, Y. Li, and P. Cui, *J. Mater. Sci.*, **44**, 4112 (2009).
6. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **31**, 194 (2007).
7. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **31**, 302 (2007).
8. M. S. Gong, J. W. Kim, and J. G. Kim, *Sens. Actuat. B*, **147**, 539 (2010).
9. M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **148**, 559 (2010).
10. D. S. Han and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **147**, 330 (2010).
11. <http://www.shinyei.com>.
12. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **130**, 594 (2008).
13. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **16**, 149 (2008).
14. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Synth. Met.*, **106**, 177 (1999).
15. P. G. Su and C. S. Wang, *Sens. Actuat. B*, **123**, 1071 (2009).
16. P. G. Su, J. Y. Tseng, Y. C. Huang, H. H. Pan, and P. C. Li, *Sens. Actuat. B*, **137**, 496 (2009).
17. H. Y. Ahn, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **20**, 174 (2012).
18. P. G. Su and C. L. Uen, *Sens. Actuat. B*, **107**, 317 (2005).
19. I. H. Lee, C. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **33**, 326 (2009).

20. Y. M. Jeon and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **17**, 227 (2009).
21. Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. J. Yang, *Sens. Actuat. B*, **125**, 131 (2007).
22. N. Kinjo, S. Ohara, T. Sugawara, and S. Tsuchitani, *Polym. J.*, **15**, 621 (1983).
23. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 902 (2002).
24. D. Roveti and K. Soleyn, *Measurement Control*, **193**, 105 (1999).
25. D. S. Han and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **145**, 254 (2010).
26. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, and M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2474 (1991).
27. D. S. Han and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 260 (2010).
28. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **73**, 124 (2001).
29. H. W. Rhee, M. H. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuat. B*, **73**, 185 (2001).
30. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuat. B*, **107**, 252 (2005).
31. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuat. B*, **117**, 93 (2006).
32. D. Nilsson, T. Kugler, P. O. Svensson, and M. Berggren, *Sens. Actuat. B*, **86**, 193 (2002).
33. P. G. Su and C. P. Wang, *Sens. Actuat. B*, **129**, 538 (2008).
34. D. S. Shriver and P. G. Bruce, "Polymer electrolytes I. General Principles", in *Solid State Electrochemistry*, P. G. Bruce, Editor, Cambridge University Press, Cambridge, p. 95 (1995).
35. P. G. Bruce and F. M. Gray, "Polymer electrolytes. II General principles", in *Solid State Electrochemistry*, P. G. Bruce, Editor, Cambridge University Press, Cambridge, p. 119 (1995).
36. M. Ueda, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuat. B*, **127**, 463 (2007).