

Ionomer를 예용한 Polymer 습도센서 개발

강영구, 조명호*

호서대학교 안전공학부

한국기계연구원 장비개발그룹*

1. 서론

습도 제어가 안전관련분야에서 점차 그 비중이 증가하여 안전방재용 습도센서로 금수성 물질 및 기타 위험물의 저장, 핵발전소의 반응기, 고압보일러, LPG 이송 및 저장, 화학 plant 등의 습도제어 분야에 사용되고 있으며 이 외에도 섬유, 식품, 전자 등의 산업분야에서 안전 범위내의 습도 유지 및 검출을 목적으로 널리 사용된다.

현재 습도센서는 습도검출을 위한 감습재료로서 크게 carbon black, ceramic, polymer로 분류되며 소재에 수분의 흡·탈착시 전기저항변화, 정전용량변화, 주파수 변화 등에 의한 전기적 신호검출로 이루어지며 넓은 습도범위에 대한 감도, 응답성, 재현성, 신뢰도, 수명 등이 우수한 감습재료가 개발되고 있다.

그러나 carbon black의 전기전도성을 이용한 carbon black형은 carbon black의 particle size, porosity, structure 등의 자체 특성에 따라 전기신호측정에 복잡한 영향을 미치므로 습도제어가 어려우며 ceramic 습도센서의 경우 금속산화물 표면에 수분흡착에 따른 수산화물형성, 수분 탈착의 어려움, 오손에 의한 감도저하 등의 단점을 가지고 있어 polymer형 습도센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 위와 같은 특성을 가진 감습재료로서 ion conductivity를 나타내는 친수성 ionomer와 내열성 및 내수성 향상을 위해 수성 reactive epoxy, resol형 phenol을 반응에 의해 graft modification시키고 전극이 형성된 alumina 기판에 박막으로 coating하여 습도, 재현성, 온도의존성 등에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

1) 감습재료합성

본 연구에서 사용된 raw material로는 quaternary ammonium type의 ionomer로써 5~20wt(%)의 DADMAC(diallyldimethylammonium chloride, Aldrich사)와 80~90wt(%)의 glycerol polyglycidyl ether(EX-313, Nagase 化成工業), 20wt(%)의 DADMAC와 80wt(%)의 resol type phenolic resin(CA-300, CA-666,

KC-6031, 강남화성)을 사용하였으며 water 용매로 하여 밀폐된 플라스크 내에서 90°C, 12Hr동안 교반가열하여 graft modification을 통해 DADMAC에 epoxy group과 phenol group이 도입된 감습소재를 합성하였다.

2) 습도센서제작

센서용 cell 제작은 8mm × 10mm × 0.64mm크기의 98%의 알루미나 기판에 Au paste(Metch사)를 사용하여 빗살무늬 형태 전극을 두개 50μm의 325mesh size로 스크린 인쇄하였다. 전극인쇄된 기판을 건조로에서 140°C, 20분간 건조시킨 후 250°C/h로 온도를 증가시켜 800°C에서 약 10분간 소성하여 전극 pattern을 형성하고 전극 pad에 0.6Ø wire를 soldering하여 lead 단자를 연결하였다.

전극 표면에 graft polymerization된 감습소재를 dipping하여 약 200μm의 도막을 형성시키고 90°C, 1시간동안 건조시킨 후 150°C에서 1시간 경화시켜 내열 및 내습성 감습도막을 형성하였다.

3) 습도측정방법

감습도막이 형성된 습도센서 소자를 항온항습기내에서 건구온도 50°C기준으로 습도를 30~90%RH 범위로 제어하여 LCR Meter(HP-4280)에 의해 AC 1V, 1kHz 조건에서 전기저항 변화특성과 흡·탈습의 과정의 오차를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

DADMAC와 수성 reactive epoxy, resol type phenolic resin로 graft polymerization을 통해 제조된 감습제를 센서기판에 coating하여 전기전도도를 측정한 결과 DADMAC의 함량에 따른 전도성의 변화와 polymerization에 사용된 group의 변화에 따라 전도성의 차이가 많은 것을 알 수 있다.

Fig. 1에서 DADMAC를 dipping한 경우 30~90RH(%)영역에서 전기저항변화 특성을 나타내었으며 직선적인 저항변화로 습도변화에 의해 일정한 저항변화를 나타내었고 높은 전기전도도를 가지고 있어 5~0.6kΩ의 작은 저항변화를 나타낸 것으로 사료된다.

높은 전기전도 특성을 나타낸 DADMAC에 수성 reactive epoxy인 glycerol polyglycidyl ether를 80, 90, 95wt(%) 혼합하여 제조된 감습용액의 습도변화에 따른 저항특성을 Fig. 1에서 각각 나타내었고 수성 reactive epoxy의 함량변화에 따라 일정한 저항의 높이를 나타내었으며 각 함량에서 직선적으로 일정한 저항의 증가를 나타내었다. 또한 80wt(%) 혼합된 경우 2~11kΩ, 90wt(%)의 경우

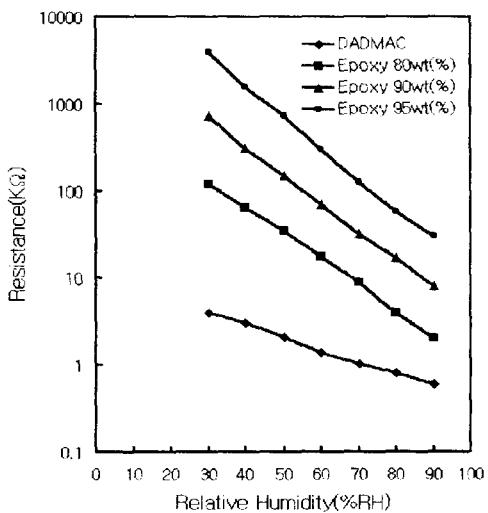


Fig. 1. Resistance as a function of humidity for DADMAC and DADMAC having reactive epoxy group

0.9~8kΩ, 95wt(%)에서 0.11~1.1kΩ의 직선적인 저항변화에 의해 epoxy group의 도입량에 따라 전기저항값이 큰 차이가 남을 알 수 있다.

Fig. 2는 DADMAC에 3종의 resol type phenolic resin을 80wt(%) 혼합하여 개질시킨 것으로 CA-666의 경우 습도에 따른 저항변화가 30~1,000kΩ으로 가장 크며 CA-300, KC-6031의 경우 저항변화의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결론

DADMAC와 수성 reactive epoxy, resol type phenolic resin의 graft polymerization에 의한 감습소재를 센서기판에 dipping하여 전기적 특성을 test한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

1. DADMAC 단독사용의 경우 30~90RH(%)변화에서 5~600Ω의 직선적인 전기 저항이 감소하는 특성을 나타내었다.
2. Epoxy Group이 도입된 감습소재는 습도증감에 따른 hysteresis가 작고 60~90RH(%)의 고습환경하에서도 우수한 감습특성을 나타내었다.

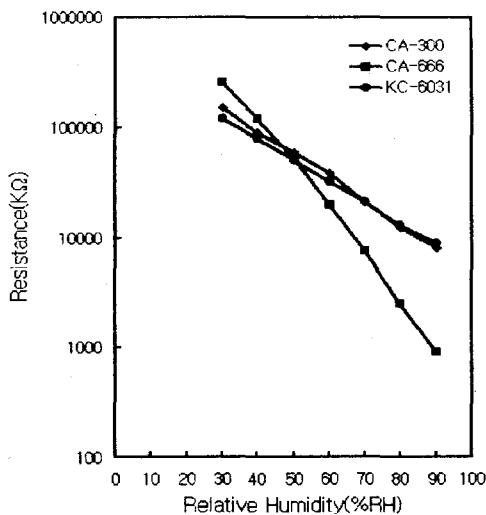


Fig. 2. Resistance as a function of humidity for DADMAC having phenol group

3. Epoxy group이 도입된 감습소재의 경우 DADMAC의 농도변화에 따라 각 습도영역에서 거의 일정한 기울기의 저항변화를 나타내었으며 5wt(%)의 DADMAC의 경우 일정 습도에서 가장 높은 저항값을 나타내었으며 20wt(%)의 경우 가장 낮은 저항 값을 나타내어 ionomer의 함량에 따라 최적의 저항범위내의 습도센서를 제작할 수 있다.
4. Phenol group이 도입된 3종의 감습소재의 경우 높은 초기저항을 나타내었으며 30~90RH(%)의 습도변화에 따라 Epoxy group이 포함된 감습소재에 비하여 전기저항변화가 작아 민감한 감습특성을 나타내지 못하였다.

5. 참고문헌

- (1) K. L. Fauen, D. A. Smith, W. R. Heineman, Sensors and Actuators B, 17, pp. 61-68, 1993.
- (2) W. Gopel, J. Hesse, J. N. Zemel, Sensors, Vol. 3, VCH, Weinheim, 1992.
- (3) P. T. Moseley, A. J. Crock, Sensor Materials, Paston Press Ltd, U.K., 1996.