

# 습도 센서의 기술동향

박찬복\* · 이덕출\*\*

(\*한국표준과학연구원 연구원, \*\*인하대 공대 전기공학과 교수)

## 1. 서 론

소형 전자부품이나 정밀기계부품 등 제조분야, 섬유방직 분야, 식품보관, 조리 등 식품분야, 종이, 인쇄 사진, 도자기 등 산업분야, 온실이나 곡물, 과실저장 등 농업분야 및 양계, 양돈 등 축산분야, 병원 등의 의학분야 등 광범위한 분야에 걸쳐 습도제어의 필요성이 날로 증대되어가고 있는 실정이다.

또한 근래 마이콤의 급속한 보급으로 마이콤과 센서를 조합한 자동제어방식이 채택되고 있으며 마이콤과 외부환경을 연결하는 가장 중요한 부품이 습도센서이다. 여기에는 습도를 정확하게 측정하는 것은 물론 습도제어를 신속하게 행하여야 한다. 습도센서는 분위기의 濕分의 吸脫着에 의한 전기적 성질의 변화를 주로 이용하고 있으나 외기에 놓여진 습도센서는 수증기뿐만 아니고 여러 형태의 성분을 포함한 분위기에 노출되어 사용되므로 이를 성분과의 사이에 복잡한 변화가 일어나 열화하기 쉬운점이 있다. 또한 물분자 자체가 가지는 고유한 영구쌍극자 특성 때문에 많은 물질과 흡수, 흡착과 같은 상호 작용을 하여 그 물질의 성질을 변화시킨다. 따라서 공기중의 수증기 함유량을 나타내는 상대습도는 어떤 물질의 물리적, 화학적, 생물학적 성질을 일정하게 유지 조절하는 것과 밀접한 관련이 있다.

습도의 표시방법에는 여러가지가 있으나 기본적인 습도표시법에는 濕球溫度, 相對濕度, 露點(霜點)과 容積比 혹은 重量比의 네가지를 들 수 있다.

습도는 공기중의 수증기압이하 온도와 밀접한 관계가 있어서 광범위하게 변화하므로 온도 측정만큼 쉽지않다. 다른 물리량 측정기술에 매우 낙후되어 있는 습도 측정분야에서 마저  $\pm 1\%$  RH 정도의 정확도를 요구하고 그 측정영역도 실온에서 뿐만 아니라  $0^{\circ}\text{C}$  이하로부터  $50^{\circ}\text{C}$  이상까지의 온도범위에서 수십 ppm 정도의 전조상태에서 포화상태까지의 극한적인 습도의 측정을 필요로 하게 되었다. 습도측정은 안락한 일상생활을 위해서 뿐만 아니라 물질의 수분상태를 일정하게 유지하거나 습도변화에 따른 물질의 특성 사이의 관계를 알기 위하여, 또한 과학기술적인 면에서는 적외선 영역에서의 에너지 흡수 정도의 파악, 정전기의 발생 방지 등 여러 분야에서 그 필요성이 절실히 인식되고 있다.

여기서는 습도 측정법에 대하여 간단히 기술하고 많은 분야에서 개발을 필요로 하는 습도센서에 대해 그 재료에 따라 분류하고 저자 등에 의해 최근 연구된 바 있는 카본 분산형 수지,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 이용한 습도센서의 원리와 제조에 대해 기술하고 고분자 감습재료에 대한 문제와 제조기술 등에 대하여 언급하고 특히 고분자 유기박막 제조를 위해 새로이 시도되는 플라즈마 중합에 대하여 그 장치와 몇가지 실험결과에 대하여 기술하고자 한다.

## 2. 습도 측정

습도측정방법은 개념적으로 크게 세가지로 분류할

표 1. Classification of method for humidity measurement. [1]

	포화에 의한 방법	노점습도계	노점의 측정
		염화리튬노점습도계	변이점 온도측정
직접 측정	흡수에 의한 방법	부피식습도계	수증기부피의 측정
		전기분해식습도계	흡수된 물의 전해전류측정
		기타흡수식습도계	흡수된 물량의 측정
	증발에 의한 방법	건습구습도계	증발에 의한 냉각의 측정
간접 측정	수분흡착에 의한 방법	증량식습도계	흡착제의 무게변화측정
		모발습도계	모발의 길이변화측정
		탄소피막습도계	전기전도도의 변화측정
		전기식습도계	표면전도도의 변화측정
		전기용량식습도계	유전상수의 변화측정
	분광학적방법	색습도계	변색의 측정
		근적외선습도계	근적외선 흡수의 측정
	기타 방법	마이크로파습도계	유전성의 측정
		확산식습도계	확산습도의 차에 의한 압력차
		방전식습도계	이온화 전위의 변화측정

수 있다.

첫째는 화학반응, 전기분해, 흡착 등의 방법을 써서 공기중의 수증기를 분리하여 측정하는 것으로 높은 정확도를 기대할 수 있는 1차적 방법이고,

둘째는 물분자의 적외선흡수, 영구쌍극자 특성, 습공기의 정해진 온도에서의 포화 등 물분자가 가지는 고유한 물리적 성질을 이용한 것이고,

셋째는 흡습성 물질의 수증기 흡착에 의한 물질의 물리적 특성의 변화를 평형상태에 도달했을 때 측정하는 것이다. 표1에 습도측정방법이 원리별로 분류되어 있다. 최근에 물리, 화학, 전자, 재료 등 여러 학문 분야에서 널리 개발 및 실용화 연구가 진행되고 있는 습도센서는 이 부류에 속하는 것이다. 각 항에 대한 상세한 측정방법은 전문서적을 참고하기 바라고 여기서 생략한다.

### 3. 습도센서

습도센서는 역사적으로 염화리튬을 대표로 하는

전해질로부터 셀룰로즈나 폴리이미드 등의 유기 고분자 재료의 친수성 및 팽윤성을 이용한 유기물계를 거쳐 물의 흡·탈착을 이용한 Se, Ge, Si의 반도체 중착마 혹은 금속산화물계로 발전하여 왔으나, 아직까지 완벽한 성능의 습도센서는 개발되지 못했고 따라서 공업적으로 규격화도 되어있지 못하고 다만 그중에서 제한된 범위에서 비교적 실용성이 있다는 몇 가지가 상품화되어 있을 뿐이다. 표 2에 습도센서가 분류되어 있다[2].

최근에는 이들 재료 중에서 특히 금속산화물이 물리적, 화학적으로 안정하기 때문에 재료의 조성, 화학구조 및 형상(도포막, 박막, 소결체) 특히 porosity 조절 등에 대한 기술이 축적되어 소결기술이 진보됨에 따라 양이온이 2종 이상 포함된 복합금속 화합물의 개발이 적극적으로 추진되고 있다.

세계적으로 1977년까지 습도센서에 대한 공개특허 중 검출방법은 전기저항식이 압도적으로 많았고 그 중 금속 산화물이 약 70%, 다음이 유기재료가 많았

으며, 형태는 소결체가 50% 이상이었다. 특허의 내용은 감습특성 및 센서의 안정성 향상을 주로 다루었으며, 그밖에 온도의존성의 감소, 센서 제작의 용이성을 목적으로 한 것이다. 금속산화물에서는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  등에 성능을 향상시키기 위하여 수종의 금속산화물을 미량 첨가한 재료 및 Cr, Zn, Fe, Mg, Li, Al, Sn, V, Ti의 혼합산화물계가 연구되고 있다.

또한 최근의 IC 제조기술의 급격한 발전과 센서의 Hybrid화 추세에 따라 MISFET 습도센서, LD-Ta 습도센서, 박막형 온-습도센서 등이 영국, 독일에서 개발되고 있다. 한편 습도 측정의 정확도와 그 분해능을 향상시키기 위해 습도 변화를 주파수로 측정할 수 있으며, 습도 측정 기준기로도 이용될 수 있는 수정 습도센서가 이미 일본에서 개발되어 실용화되었다.

하여간 이러한 연구는 정확도 향상, 측정 영역 확장, 실용성, 내구성, 양산성, 가격의 저렴, 소형화 등의 필요에 의한 것이며, 점차 측정 대상에 대기뿐만 아니라 여러가지 분위기에서 수증기가 결빙하는 영하온도에서부터 수백도의 고온 영역까지 습도를 신뢰성 있게 감지할 수 있는 센서의 개발이 요망되고 있다[3].

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$

다공성 알루미나 막은 수분의 흡·탈착이 쉬우며 따라서 수반되는 임피던스 또는 정전용량의 변화는 습도측정에 이용될 수 있다. 이 감습성 알루미나막은 양극산화법에 의해  $10\mu\text{m}$ 정도의 두께로 제조된다.

금속이나 합금을 용액에 담가서 양극산화반응에

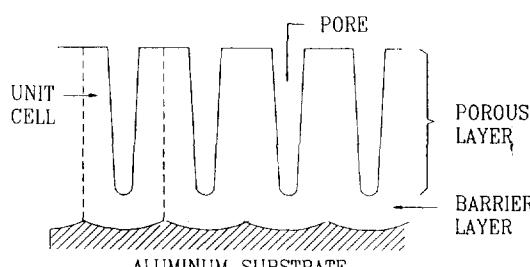


그림 1. Structure of porous alumina film.

의해 금속 표면에 반응생성물의 피막을 만들 수 있는데 황산, 인산 등의 2염기산을 포함하는 산성용액에서는 두꺼운 porous 형의 피막이 생기고 인산염용액과 같은 중성수용액에서는 얇고 치밀한 barrier 형의 피막이 생기는데, 피막이 생길 때 부분적으로 용해가 일어나지 않으면 얇은 barrier 상태로 남는 것으로 해석되고 있으며 이 barrier 층은 감습특성에 크게 영향을 준다. 대표적인 다공성 알루미나 막은 그림1과 같이 산화알루미늄의 6각주형 셀의 집합된 구조를 가지고 있으며, 각 셀에는 중심을 통하는 기공이 있고 기공의 밑바닥은 치밀한 조직의 barrier 층으로 되어 있고 이러한 기하학적 형태는 양극산화조건에 따라 달라진다.

표 2. Classification of humidity sensor[2]

분류	감습재료	검출법
전해질계	LiCl + 폴리비닐 알콜	저항
	황산폴리스텔렌막	저항
	메틸 인산칼리마	저항
	5 산화인 막	전기량
	LiCl 용액	온도
유기물체	셀룰로즈 + 카본	저항
	초산부틸 셀룰로즈	정전용량
	수지 + 카본	저항
	폴리아미드 + 수정진동자	공진주파수
반도체	Se 증착막	저항
	Ge 증착막	저항
	Si 증착막	저항
	$\text{SiO}_2$ 증착막	정전용량
금속 산화물계	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 막	정전용량 또는 저항
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 콜로이드포막	저항
	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Ni}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	저항
	$\text{ZnO}$ 도포막	
	$\text{Ni}_1 - \text{Fe}_2 + x\text{O}_4$ 소결체	저항
	유리-세라믹스 후막	정전용량
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 소결체	저항
	$\text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ 소결체	저항
	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 계 후막	저항
	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$ 소결체	정전용량

양극산화에서 피막의 성장은 피막의 생성속도가 피막의 용해속도보다 클때 일어나며 피막형성반응은 전형적으로 불균일 반응이며 식1~2와 같은 반응들이 일어나며 이러한 반응의 공존에 의해 양극산화피막이 형성된다.

#### 금속 M의 산화반응



#### 금속의 용해반응



#### 산화물 MO<sub>n</sub>의 용해반응



피막생성의 초기단계에서는 피막생성반응과 금속용해반응이 동시에 일어나고 이 용해반응은 금속의 수산화물이나 산화물의 콜로이드 상태의 침전물을 생기게 한다. 반응이 진행되어 산화피막으로 금속이 뒤덮인 후에는 금속의 활성화 용해는 정지되고 산화반응의 지속은 절연성의 알루미늄 산화물 가운데를

알루미늄 이온과 전자가 통과하여 피막의 표면에 산화물을 형성한다. 이때 이온의 이동에 의해 피막성장을 지속하기 위해서는 일정한 세기의 전류가 필요하며 적절한 전류조건을 만족할 때 산화막의 두께는 식(4)로 구해진다.

$$d = d_0 + \frac{M}{ZF\rho} idt \quad (4)$$

d : 산화막의 두께, Z : 이온가

M : 산화물의 분자량, i : 전류

$\rho$  : 산화물의 밀도, F : 파라데이 상수

전류를 일정하게 산화를 행할때 막의 두께는 시간에 따라 일정한 속도로 증가하고 이러한 조건에서 산화막의 성장을 계속하기 위해서는 전압을 증가시킬 필요가 있다. 이렇게 제조된 다공성 알루미나막은 그림 2와 같이 임피던스형과 정전용량형의 센서로 전국이 증착되었다.

이 센서의 습도변화에 따른 특성은 그림1과 그림2에 나타나 있다.

그림 3에서는 서로 다른 조건에서 양극산화 시킨 3개 센서에 대한 습도-임피던스 관계를 2회 측정한 결과이다.

#3은 60mA, 16V에서 40분간 반응시킨 것이고 #5는 120mA, 20V에서 40분간, #7은 300mA, 20V에서

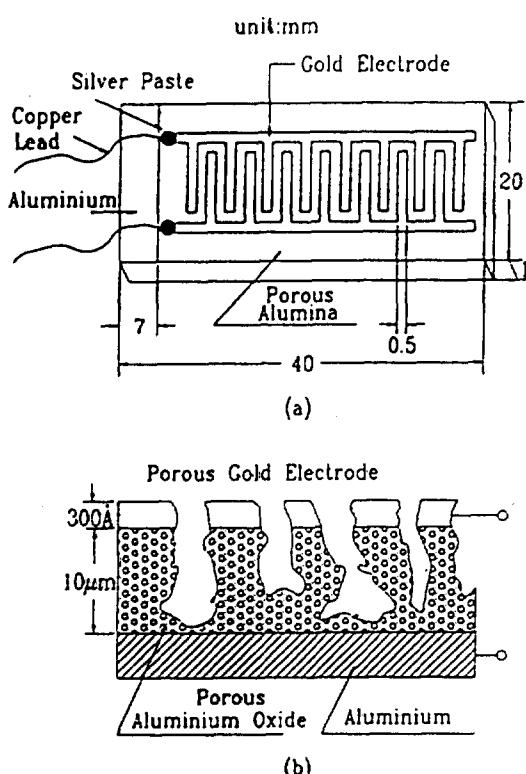


그림 2. Structures of manufactured (a) resistive and (b) capacitive alumina humidity sensor.

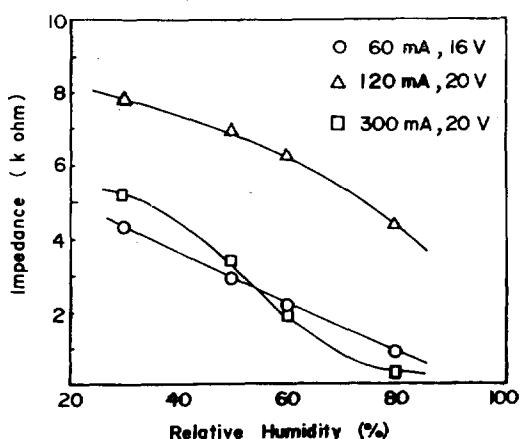


그림 3. Relative humidity vs. impedance relations and reproducibility of manufactured resistive alumina sensor on each other conditions

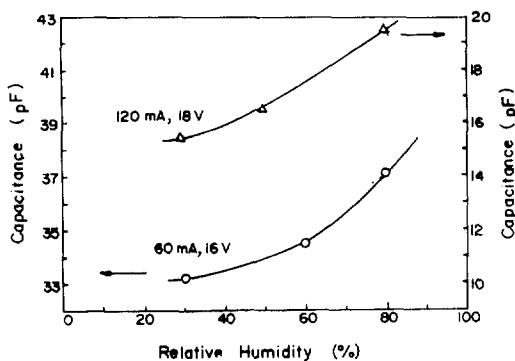


그림 4. Relative humidity vs. capacitance relations of manufactured capacitive alumina sensor on each other conditions.

40분간 양극산화시킨 것이다. 양극산화 조건변화에 따른 현저한 차이는 발견되지 않았으나 다공성 양극 산화피막에 수증기 흡착은 물분자가 갖는 ion성 이외에 다른 물질의 해리를 촉진하고 이온의 유동도를 증가시키므로 습도가 증가함에 따라 임피던스는 감소함을 나타내고 감도는  $60 \Omega/\%$ RH 정도로 나타났다.

중간의 습도영역에서는 습도감도가 약간 좋은 경향을 보이고 저습과 고습영역에서는 감도가 둔화되는 경향을 보이는데 그 이유는 양극산화로 제작된 산화막은 알루미늄판 바로 위에 치밀한 조직의 전류 varrier 층과 그 위에 기둥모양의 다수의 구멍을 갖는 다공성 산화막의 이중구조를 가지고 있는데, 중간습도 영역에서는 porous 층이 주로 감습에 기여하고 저습과 고습 영역에서는 그림 4에서 #4 센서는 60mA, 16V의 조건에서 40분간 반응시킨 것이고 #9 센서는 120mA, 18V에서 1시간 반응시킨 것이다.

습도가 증가할수록 정전용량도 지수함수적으로 증가함을 보이는데 이것은 그 변화가 수분의 흡착량에 의해서만 좌우됨을 의미하고 낮은 전류와 전압에서 양극산화하여 제조된 것이 보다 높은 정전용량 값을 갖는 것은 낮은 전류와 전압에서 보다 미세한 조직의 넓은 흡착면적을 갖는 알루미나 막이 제작될 수 있음을 의미한다. varrier 층이 우세하게 영향을 미치는데 두층 두께의 현저한 차이 때문에 porous 층의 임피던스나 정전용량의 값이 barrier 층보다 절대적으로 크기 때문에 감도가 떨어지는 것으로 해석되고 있다[4].

### 3.2 카본분산형 수지

카본센서는 주위의 상대습도 변화에 따라 수분흡수에 의해 수축, 팽창하는 망상구조의 고분자 물질에 전도성 물질인 카본입자가 매달려 있는 것과 같고 이 물질의 신축운동에 따라 움직이는 카본입자 사이의 거리변화에 의해 그 전도도가 변하는 원리를 이용한 것이다.

카본센서의 감습피막과 같은 고흡수성 고분자의 팽윤과정은 열역학에 기반을 둔 Flory의 이온망상 이론으로 설명된다[5]. 고흡수성 고분자에서는 고분자 전해질의 전하가 나타내는 전기적 흡인력으로 인하여 이온의 농도는 고흡수성 고분자의 외측보다 내측이 항상 많으므로 침투압이 발생한다. 따라서 흡수성을 부여하는 인자는 이를 침투압과 그리고 물과 고분자 전해질 사이의 친화력 및 고분자 전해질 이온간의 반발력에 의한 분자팽창과 가교결합으로 인한 팽창억제의 상호작용에 의해 지배된다. 이때 평형팽윤량은 고분자 망상이 용매중으로 확산되는 힘과 그것을 억제하는 힘과의 균형으로 결정되며 그 결과 용매의 조성과 PH, 온도 등의 인자에 영향을 받는다.

카본센서의 감습피막의 성분은 hydroxyethylcellulose를 주로 하고 습도변화에 따른 감습막의 전기적, 역학적 응답특성을 향상시키기 위한 humectant로서 섞는 sorbitol과 전도성 물질의 카본분말, 카본용액을 준비할 때 카본이 뭉치는 것을 방지하기 위해서 wetting agent로서 사용하는 triton과 hydroxyethylcellulose의 막이 비교적 자유로이 신축할 수 있도록 soft gel과 같은 구조를 갖게 하기 위해 gelling agent로 사용되는 tergitol로 구성되어 있고 그 구조는 그림 5와 같다. 이때의 카본 분말의 농도는 저항값을 결정하며 막의 제조는 dipping 방법을 사용한다.

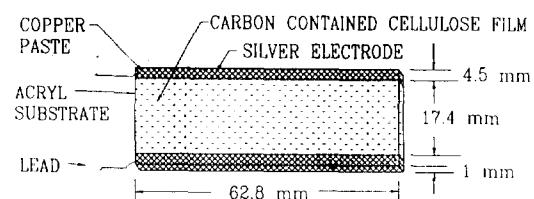


그림 5. Dimensions of carbon humidity sensor.

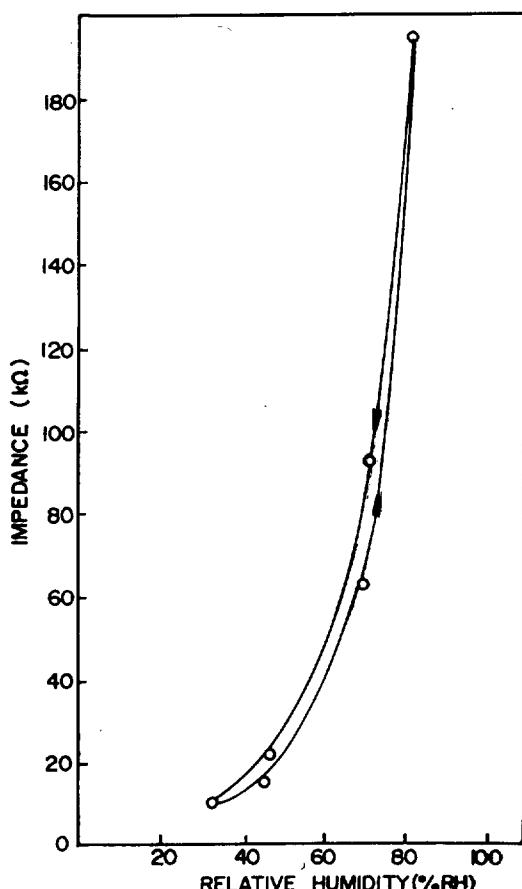


그림 6. Humidity-impedance characteristics of carbon humidity sensor at  $23 \pm 3^\circ\text{C}$

제조된 센서의  $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 온도에서 상대습도의 함수로서 센서의 임피던스가 그림6에 나타났다. 임피던스는 지수함수적으로 변하고 가습과정과 감습과정에서 hysteresis를 나타냈고 이 hysteresis loop는 센서의 고유한 특성이다. 이러한 흡·탈습과정에서의 다른 양상은 감습물질에 대한 수증기 흡·탈착을 수반하는 물리적 과정과 복잡하게 관련되어 있는 것으로 보여진다[6].

Hysteresis의 폭은 최대 5%RH 정도였고 응답특성을 조사한 결과 시정수는 237ms로 계산되었다.

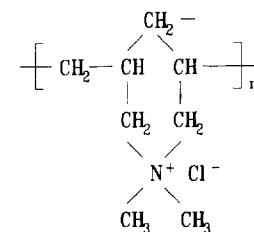
### 3.3 고분자 재료

고분자 재료는 감습재료로서 현재 가장 널리 사용

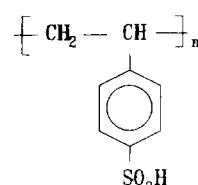
되고 있으며 특히 이 재료는 저렴한 가격으로 제조할 수 있는 반도체 제조기술을 적용하기에 적절하므로 고체변환소자 분야에서는 그 위치가 강조되고 있다. 고분자 감습물질은 상대습도 변화에 따른 임피던스 변화를 이용하는 것과 정전용량 변화를 이용한 것으로 크게 나눌 수 있다. 그러나 어느 경우라도 공기중의 여러 기체중에서 수증기에 의해서만 반응하는 선택적 응답성을 가져야 하고 그러기 위해서 감습재료내에는 반드시 친수성기를 포함해야 한다[7].

#### 3.3.1 임피던스식

이 원리의 감습재료는  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{-N}^+(\text{R})_3\text{Cl}$ 과 같은 친수성기를 포함하는 구조를 가지는 고분자 전해질을 주성분으로 하고 있다. 이 종류의 재료에 수증기가 흡수되면 고분자 물질내의 양이온 또는 음이온의 유동도가 증가하고 이것이 전하반송자로서 임피던스 변화에 주로 기여하며, 상대습도 변화에 따른 이 전하반송자의 농도변화는 가역과정이다. 그러나 이런 고분자 전해질은 물에 녹기 쉬우므로 센서로서 박막형태를 지속적으로 유지하려면 소수성 고분자와의 복합, 소수성 고분자와의 공중합, 가교제에 의한 가교결합 또는 소수성 고분자에 친수성 고분자 단량체의 graft 중합 등의 방법으로



Poly-N,N-dimethyl-3,5-dimethylene piperidinium chloride.(DPIC)



Polystyrene sulfonic acid

그림 7. Chemical structure of polymer electrolytes which are humidity sensing material.

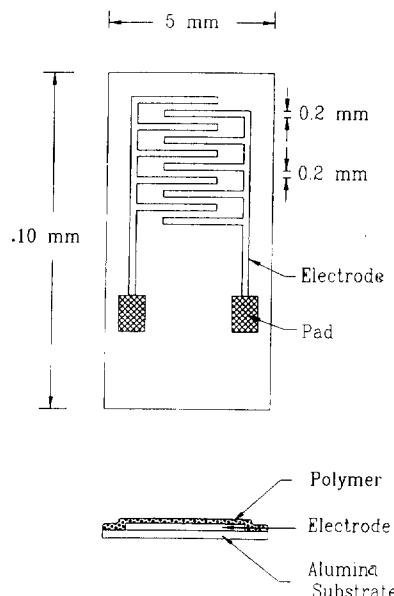


그림 8. Structure of impedance type humidity sensor using polymer electrolyte as humidity sensitive material.

고습도 영역에서 물에 의하여 용해되는 것을 방지해야 한다. 이때 소수성 유기단량체에 대한 이온성 유기단량체의 mole 분율은 감습특성에 강하게 영향을 준다. 그리고 응답시간은 감습층에서 수증기 확산이 평형상태에 도달할 때까지의 시간으로서 감습막의 두께가 얇을 수록, 감습물질에 포함된 이온성 유기단량체의 소수성을 증가시킬수록 얇아지며 그 크기는 흡습과정에서 보통 수분 정도이다[8]. 감습물질로 사용되는 고분자 전해질은 그림 7과 같이 음이온 또는 양이온이 수분흡착에 의해 쉽게 떨어져서 이동할 수 있는 구조를 가지고 있다. 이 종류의 물질을 사용하여 dipping 방법으로 제작된 센서의 구조는 그림8과 같으며 그것은 임피던스의 대수값이 상대습도가 증가할수록 직선적으로 감소하는 특성을 가진다.

### 3.3.2 정전용량식

폴리이미드와 셀루로즈와 같은 고분자의 유전상수는 실온에서 3~6 정도이고 물은 80 정도이므로 감습성 고분자에서 수분의 물리흡착에 의한 정전용량

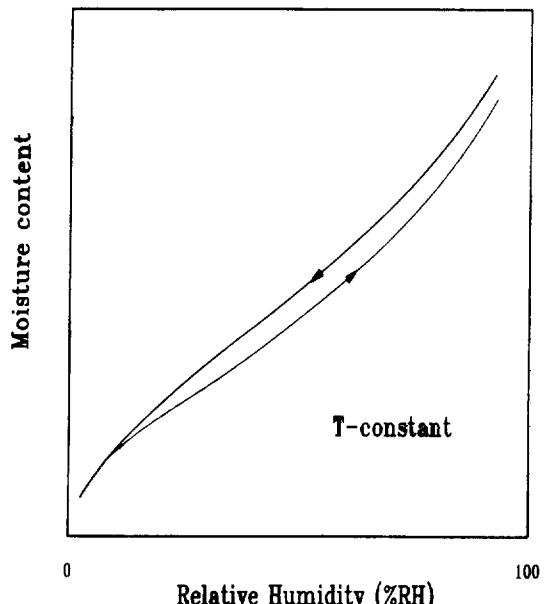


그림 9. Adsorption isotherm of water vapour on polymer.

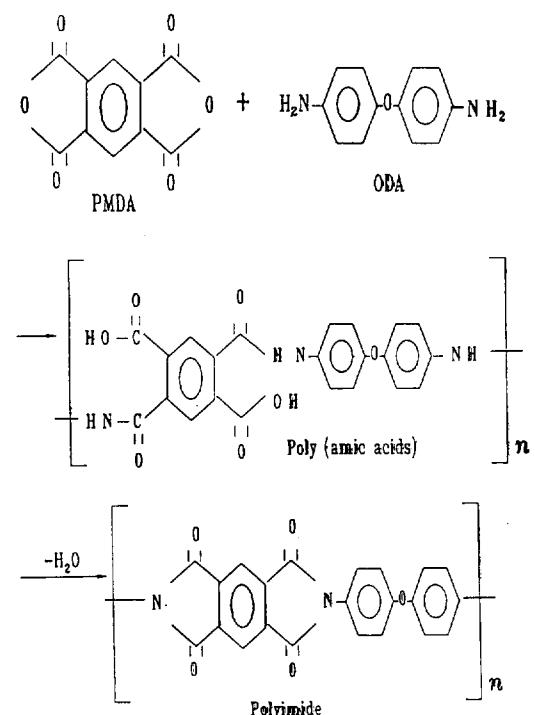


그림 10. Chemical structure of Kapton polyimide with carbonyl groups.

변화는 현저하며 이것은 습도센서의 원리로서 쓰일 수 있다. 그러나 수증기만에 의한 선택성을 주기 위한 친수성기의 포함은 화학흡착에 의한 어느 정도의 히스테리시스는 피할 수 없다. 고분자에 있어서 상대습도 변화에 따른 흡착량을 나타내는 흡착등온선이 그림9에 나타나 있다.

저습도 영역에서의 물분자는 우선 수소결합자리로 가서 약한 쌍극자 결합을 하고 그 위에 물리흡착을 하게 되며 수소결합의 자리가 많을수록 흡착등온선의 초기 기울기가 증가하지만 히스테리시스를 감소시키기 위해서는 수소 결합자리를 최소화 해야 하고 그리고 될 수 있는대로 비정질의 다공성 구조를 가져서 수분의 흡·탈착이 용이하여야 한다[9]. 센서의 분해능이나 히스테리시스 그리고 선택성 등을 고려할 때 폴리이미드나 셀루로즈 또는 MMA(methylmethacryl)계의 물질을 대상으로 할 수 있다. 왜냐하면 이를 모두 약한 친수성의 카보닐기( $\geq C=O$ )를 포함하고 있으며, 이것이 적은 히스테리시스와 함께 적절한 선택성을 부여하기 때문이다. 그림10과 같은 구조를 가지는 폴리이미드에서는 카보닐기가 감습에 관여하며 그림11과 같은 구조의 셀룰로오즈계 물질에서는 친수성인 -OH기가 많을수록

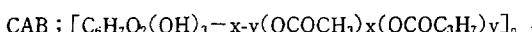
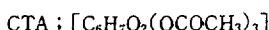
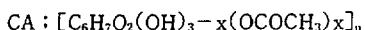


그림 11. Chemical structure of celluloses which are used as humidity sensing materials :

- (a) cellulose acetate, (b) cellulose triacetate, (c) cellulose acetate butyrate.

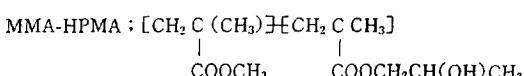
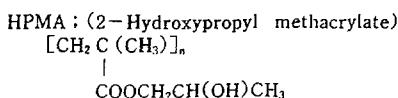
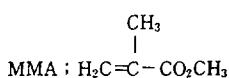


그림 12. Chemical structure of methylmethacrylate.

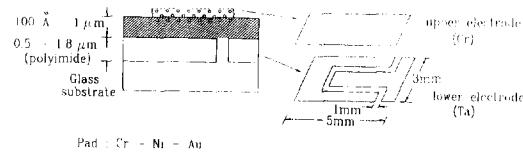


그림 13. Structure of capacitive type humidity sensor using polyimide as humidity sensing material.

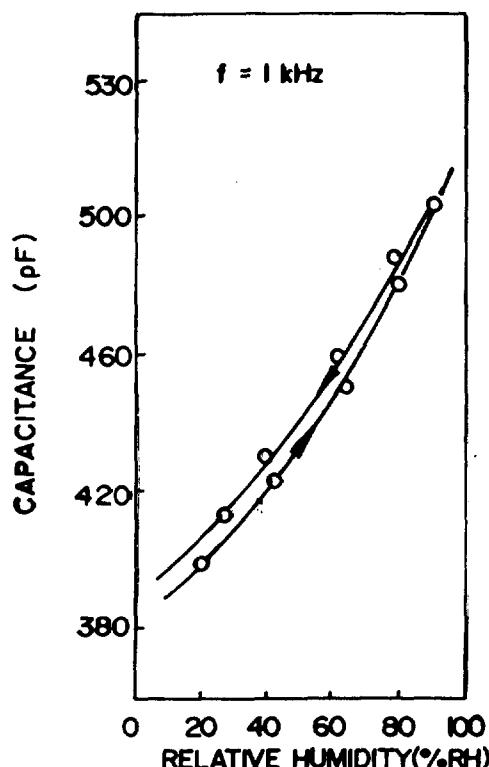


그림 14. Capacitance-humidity characteristics of capacitive type humidity sensor.

감도는 증가하나 히스테리시스는 커지고 acetyl기나 butyl기를 붙여 소수성을 강하게 하면 감도는 떨어지지만 히스테리시스를 줄일 수 있다. 그림12와 같은 구조의 MMA계 물질에서도 PMMA에 비해 MMA-HPMA 공중합체의 감도가 크지만 동시에 히스테리시스도 증가하는데 그 원인은 HPMA의 -OH기에 의한 것으로 간주된다[7]. 그림 13에 폴리이미드를 사용한 정전용량형 습도센서의 구조와 그림14에 그 감습특성이 나타나 있다.

### 3.4 플라즈마 중합

감습성 고분자 물질에서 어떤 친수성기를 어느정도 포함하고 있는가가 1차적으로 중요하지만, 그 친

수성기의 결합형태 그리고 사슬의 모양, 막의 morphology 등도 감습특성에 중요하게 영향을 미친다. 이러한 인자들은 저온의 불안정한 플라즈마 하에서 방전조건을 조절하면서 유기단량체를 중합하면

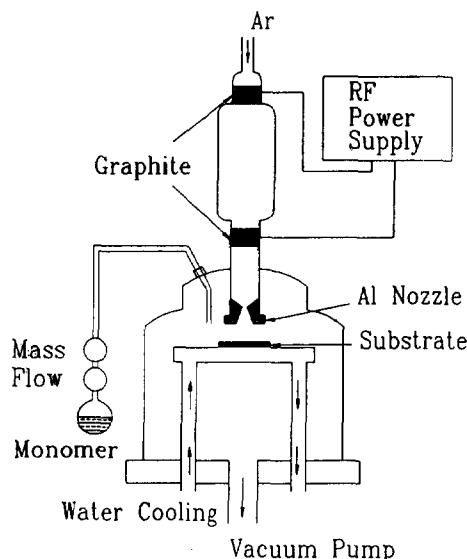


그림 15. Schematic diagram of plasma polymerization system.

표 3. Existence of humidity sensing characteristics according to the varied conditions of plasma polymerization.

condition	13.56Hz, 15~45cc/min 0.2~0.6torr 20~35V 4시간	0.2t, 20V, 5 min	0.2t, 20V, 10min	0.2t, 20V, 15min	0.2t, 20V, 20min	0.2t, 20V, 30min	0.2t, 30V, 20min	0.3t, 30V, 20min	0.4t, 30V, 20min	0.5t, 30V, 20min	0.1t, 15V, 30min
P-rylene	△										
MMA	△										
Styrene	△										
Acetylacetate	△										
VA+MMA		×	○	×	×	×	×	×	×	×	×
Methacrylic acid		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○ : shows humidity sensitive characteristics in 30%RH~90%RH range.

△ : shows humidity sensitive characteristics in 50%RH~90%RH range.

× : does not show humidity sensitive characteristics in any range.

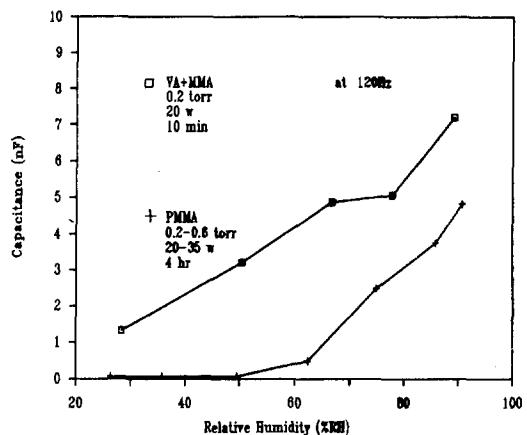


그림 16. Capacitance-humidity characteristics of capacitive type humidity sensor which are polymerized under two different conditions :

- (1) 0.2~0.6 torr, 25~35 W, 4h
- (2) 0.2 torr, 20 W, 10 min

가능하다[10]. 그림 15와 같은 플라즈마 장치를 사용하여 빗살모양의 금전극이 증착된 알루미나 기판 위에 플라즈마 중합막을 입혔다. 이때 유기모노머와 중합조건을 표3과 같이 변화시킨 결과 20W, 0.2torr의 방전조건에서 vinylacetate와 MMA를 10분간 공중합시킨 것이 그림 16과 같이 30%RH에서부터 90%RH까지 연속적으로 감습특성을 나타냈다.

#### 4. 결 론

현재 습도측정 분야는 측정의 정확도 향상 및 저온, 저습, 고온 등 특수 환경에서 측정을 위한 연구와 응답속도가 빠르고 정확도가 높으며 신뢰성 있는 습도센서 및 측정기기 개발 연구가 진행되고 있다. 습도센서의 개발연구는 감습물질, 제조기술, 성능평가 연구를 포함하고 있으며, 물질 연구에서 고분자 감습재료에 대해 연구한 결과에 의하면, 고분자 감습물질에서 -OH기나  $\text{C}=\text{O}$ 기와 같은 친수성기와 탄화수소계열의 소수성기의 적절한 조합을 통하여 감습특성을 개선할 수 있으며, 그 한가지 방법으로 플라즈마중합이 시도되었다. 0.2torr의 압력에서 20W의 방전전력으로 vinylacetate와 MMA를 공중합시킨 것이 유일하게 30%RH에서 90%RH 범위에서 감습특성을 나타냈다. 이 결과는 앞으로 압력, 전력 등 중합조건을 변화시킴으로 감습막의 성질을 조절하는데 쉽게 응용될 수 있을 것으로 보여진다. 그러나 반도체 제조 기술에서 쓰이는 spin coating 방법이 얼마 동안은 더 사용될 것으로 보이며, 아주 빠른 응답속도를 갖는 얇은 감습막의 제조를 위한 Langmuir-Blodgett 법의 적용에 대한 연구나 습도

센서의 특수한 응용을 위한 광섬유나 표면탄성파의 전혀 다른 원리의 습도센서에 응용을 위한 연구도 순차적으로 수행되어야 될 것이다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] Winfried Lueck, Feuchtigkeit, R.Oldenbourg Wien (1964)
- [ 2 ] 황규섭, 센서활용기술(기전연구사, 서울, 1985)
- [ 3 ] K.W.Lee et al, Research Report, Korea Standards Research Institute, KSRI-88-35-IR, p. 289(1988)
- [ 4 ] A. Furuichi, Improvements in sensitivities of humidity sensor using anodic aluminum film, 일본 전기학회논문지 A, 56-A20(1981)
- [ 5 ] 최수범, 흡수성 고분자의 흡수 mechanism 및 기능성 gel의 최근동향, 럭키고분자기술, 제6호, p. 47-53(1988)
- [ 6 ] S.L.Stine, Carbon humidity elementsmanufacture, performance and theory, Humidity and Moisture, Vol. 1, p. 316-330(1965)
- [ 7 ] T.Sashida, K. Motosugi and K.Akaba, The changes of the dielectric constants of humidity sensitive polymers caused by water absorption and desorption, Kobunshi Ronbunshu 46(3), p. 169-176(1989)
- [ 8 ] Y. Sakai, Design of polymer electrolytes-based humidity sensors, Chemical sensor technology, Vol. 2, Elsevier, amsterdam, p. 117-132(1982).
- [ 9 ] Kenneth W. Misevich, Capacitive humidity transducer, IEEE Trans. Vol. IECI-16(1), p. 6-12(1969)
- [10] S. Morita, S. Hattori and M. Ieda, Plasma polymerization and its application, Proceedings of the ISIAT 6th symposium, p. 253-260(1982)



박찬복(朴贊馥)

1952년 3월 15일생. 1978년 인하대 공대 응용물리학과 졸업. 1978년 ~1991년 한국표준연구소 근무. 현재 한국표준과학연구원 온도연구실 근무.



이덕출(李德出)

1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대학원 졸업. 1976년 일본 나고야대학원 전기공학과 졸업(공박). 1970년 단국대 공대 전기공학과 부교수. 1981년 일본 나고야대 초빙교수. 현재 인하대 공대 전기 공학과 교수. 당학회 재무이사.