

포스포늄 염을 가진 고분자 습도센서의 감습 특성 및 신뢰성

김 오 명* · 공 명 선†

*단국대학교 고분자공학과, 단국대학교 화학과
(1998년 2월 17일 접수, 1998년 4월 7일 채택)

Humidity-Sensitive Characteristics and Reliabilities of Polymeric Humidity Sensor Containing Phosphonium Salts

Ohyoung Kim* and Myoung-Seon Gong†

*Dept. of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
Dept. of Chemistry, Dankook University, Cheonan Chungnam 330-714, Korea
(Received February 17, 1998; accepted April 7, 1998)

요 약: 포스포늄 염을 포함하는 감습성 전해질 고분자 겔로센서를 vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride(VTPC)/styrene = 3/7의 공중합체로부터 제조하였다. 감습막은 금/알루미나 전극에 침적법에 의하여 도포하였으며 25 °C의 70%RH, 80%RH, 90%RH, 그리고 95% RH에서 임피던스는 11 M Ω , 980 k Ω , 50 k Ω , 그리고 11 k Ω 를 각각 보여 주어 감습 특성은 겔로 센서로서의 특성에 매우 적합하였으며 15~35 °C에서 온도 의존성 계수는 -0.25%/RH/°C이었으며 히스테리시스는 $\pm 2\%$ RH 이내에 존재하였다. 응답 속도는 70%RH에서 98%RH로 변화할 때 45초이었다. 신뢰성 시험으로서 온도 사이클, 습도 사이클, 고온·고습 저항성, 전기 인가, 장기 방치, 그리고 내수성을 측정하여 겔로 센서로서의 적합성을 평가하였다.

Abstract: Vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride(VTPC)/styrene = 3/7 copolymer was prepared for the moisture-absorptive polyelectrolyte dew sensor containing phosphonium salts. The humid membrane was fabricated on the gold/alumina electrode by dipping. The impedances were 11 M Ω , 980 k Ω , 50 k Ω , and 11 k Ω at 70%RH, 80%RH, 90%RH and 95%RH, respectively, at 25 °C and the humidity-sensitive characteristic was suitable for the dew sensor. The temperature-dependent coefficient between 15 °C and 35 °C was found to be -0.25%/RH/°C and the hysteresis fell in the $\pm 2\%$ RH range. The response time was found to be 45 sec for the relative humidity ranging from 70%RH to 98%RH at 25 °C. The reliabilities such as temperature cycle, humidity cycle, high temperature and humidity resistance, electrical load stability, stability of long-term storage and water durability were measured and evaluated for the application as a dew sensor.

Key words: Humidity Sensor, Dew Sensor, Vinylbenzyl Triphenyl Phosphonium Chloride, Reliability

1. 서 론

감습막을 구성하는 전해질 고분자의 화학구조와 감습특성의 관계에 대한 연구가 계속되어 왔다. 단량체의 화학구조를 변화시킴으로서 흡습성이 우수하고 안정한 감습 재료가 개발되었으며 전극과의 접착성, 막의 유연성, 그리고 내수성등이 향상된 습도 센서의 제조가 가능해졌다. 즉 염을 이루고 있는 알킬 및 방향족 치환체의 종류에 따라서 여러 가지 특성을 변화시킬 수 있다[1-6].

현재 습도센서로서 4차 암모늄 염을 포함하는 중합체가 합성 및 중합이 용이하고 감습성질이 양호하여 널리 사용되고 있다. 특히 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate는 화학구조를 다양하게 변화시켜 감습성 단량체의 제조가 용이하기 때문에 이를 중합한 중합체들을 감습막으로 이용하여 습도센서의 제조 및 특성연구가 많이 진행되었다[7-13].

그러나 많은 감습재료에 대한 특허가 세계 각국 특히 일본을 중심으로 발표되어 물질특허로서 보호 받고 있으며 이에 대한 유효기간도 잔존하는 상태이다. 암모늄 염 이외에 onium 염으로서

sulphonium 및 phosphonium염을 포함하는 감습성 단량체들도 이용할 수 있으며 이들은 염의 구조 및 특성이 다르므로 감습 특성의 다양한 변화가 예상되며, 금 전극과의 접착성, 막의 유연성, 내수성 등이 향상된 감습막의 제조도 가능하다. 특히 포스포늄이 이온을 이용한 감습 재료는 기존의 물질에 대한 특허에서 다루지 않았던 새로운 종류의 감습재료이며 이를 이용하여 최근 자동화 및 제어, 조절 시스템을 목적으로 하는 제품에 적용을 시도하고 있다 [5,6].

포스포늄 염계 단량체들을 감습체 재료로 사용할 때 단량체가 소수성 치환기를 다수 포함하고 있으므로 수분에 내수성을 가져 겔로겔 센서로서 자동화 및 제어, 조절 시스템을 목적으로 하는 자동차, VTR, 캠코더, 팩시밀리 등에 이용할 수 있다. 그러나 이러한 응용을 위하여 습도센서가 작용되는 여러 가지 환경에서 신뢰성 실험에 적합하여야 한다[14,15].

본 연구에서는 신뢰성 실험으로서 감습특성, 히스테리시스, 온도 의존성, 주파수 의존성, 응답속도, 습도사이클, 온도 사이클, 내한성, 내열성, 고온 고습 특성, 고온 부하 특성, 고습 부하, 장기 부하, 내 용제성, 그리고 장기 방치 등을 행하여 기본 특성의 변화 등을 조사하여 겔로 센서로서의 응용성을 검토하였다.

† 주 저자 (e-mail : msgong@anseodankook.ac.kr)

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride (VTPC)는 문헌에 보고된 방법에 의하여 합성하였다[5]. 감습성 단량체 합성에 사용한 용매인 2-methoxyethanol은 calcium hydride로 건조하고 감압 증류한 후 사용하였으며 dimethylsulfoxide (DMSO)는 Dean-Stark 장치를 이용하여 benzene 혼합물을 환류하여 물을 제거한 후 감압 증류하여 사용하였다. ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Gemini-2000를 사용하였으며, IR 스펙트럼은 Midac Model M-1200 spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 습도측정에 사용한 항온항습조는 Tabai Espec. Model PL-2G (30~98%RH, -40 °C~150 °C)를 사용하였고 임피던스는 LCR미터 (0.1Ω~20 MΩ, Boonton 5110)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 전극

알루미늄 전극은 전극 재료로서 산화 안정성, 전기 전도성, 고온 및 습도 안정성, 팽창성, migration 등을 고려하여 일반적으로 금 전극이 사용되었으며 전극의 모양은 0.195 mm 간격의 4개 빗살모양이 엇갈린 바이트형을 사용하였다. Figure 1에서 나타나 있는 바와 같이 soldering pad부분은 Ag-Pd (6:1)를 사용하였으며 금 전극의 migration방지를 위하여 glass over-coat를 사용하였다. 알루미늄 기판에 인쇄된 금 전극은 4-point probe를 사용하여 측정하였을 때 면저항은 0.04Ω/□이었다. 그러나 사용 습도 영역인 50%RH~95%RH의 범위에서 고분자 감습막의 임피던스는 10³~10⁷ Ω 사이에서 나타나므로 상대 습도 대 자체 임피던스가 직선적인 특성 그래프가 형성되어 전극으로서 사용이 가능하였다.

2.3. 감습물질의 제조

VTPC (0.5 g, 1.2 mmol), styrene (0.29 g, 2.8 mmol), 그리고 AIBN (2 mol%)을 2-methoxyethanol (5 g)에 용해하여 20 mL의 유리 증합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 방법으로 기체를 제거한 다음 진공하에서 앰플을 밀봉하였다. 이 앰플을 60~65 °C에서 24시간 동안 유지하여 라디칼 중합을 진행하였다. 중합 도중 앰플을 자주 흔들어주어 침전의 방지 및 균일한 중합용액이 형성되도록 하였다. 중합이 종료된 후 이 중합 용액을 hexane에 침전하여 흰색의 분말을 얻었으며 이를 다시 2-methoxyethanol에 용해하여 ethyl ether에 재침전하여 공중합체를 정제하였으며 공중합체는 80 °C에서 5시간 진공 건조하여 감습재료로서 사용하였다.

2.4. 감습막의 도포

상기 공중합체 5~6 g을 정량하여 50 mL의 무수 DMSO 용매에 완전 용해시킨 후 100 mL의 비커에 넣어서 방치한다. 20개의 알루미늄 전극의 리드선을 수직으로 지그 (jig)에 고정된 다음 수직으로 이동하여 15초 동안 감습 용액에 침적한 후 수직으로 들어 올린 후 바로 수평을 유지하였다. 통풍이 잘되는 곳에서 2시간 자연 건조한 후 10시간 동안 60 °C에서 진공 건조하여 용매를 제거하고 습도 센서 시료를 얻었다.

2.5. 감습 특성 측정

상대 습도에 따른 임피던스의 측정은 항온 항습조에서 정해진 온도와 상대 습도가 평형이 되었을 때 LCR미터의 출력 1 V, 주파수 1 KHz에서 상대 습도를 변화시키면서 임피던스의 변화를 측정하였다. 응답 속도의 측정은 20 °C에서 KI의 포화용액이 70%RH를 나타내 주고 K₂SO₄ 용액은 98%RH를 각각 나타내주므로 이들의 포화 용액을 이용하였다. 70%RH의 플라스크에서 평형을 이룬

센서의 전극에 LCR미터를 연결하여 충분히 평형을 이룬 후 신속히 98%의 평형을 이룬 플라스크 쪽으로 이동하여 임피던스가 평형을 이룰 때의 시간을 측정하였다. 제습과정의 응답속도는 98%RH의 플라스크에서 평형을 이룬 상태에서 상기의 과정과 같이 70%RH용액의 플라스크로 신속히 이동하여 임피던스가 평형을 이룰 때 시간을 측정하여 결정하였다. 히스테리시스는 가습과정과 제습과정의 특성의 차로서 65%RH → 70%RH → 80%RH → 90%RH → 95%RH의 가습과정과 95%RH → 90%RH → 70%RH → 65%RH의 제습과정 순으로 측정하였다. 설정 후 습도의 안정 시간은 항온·항습조의 상태에 따라서 항상 일정한 것은 아니나 가습과정 15분, 그리고 제습과정 20분 이내로 하였으며 측정시 70%RH, 80%RH, 그리고 90%RH의 차를 습도의 환산치로 나타내었다. 측정 시료는 5~10개를 동시에 시험하였으며 특성의 변화는 50 또는 80%RH의 값을 기준으로 계산하였다. 온도 의존성은 교류 1 V, 1 kHz 조건에서 15 °C, 25 °C, 그리고 35 °C 온도에서 흡착 과정을 실시하여 측정하였다. 주파수 의존성은 교류 1 V, 25 °C에서 1 KHz, 그리고 100 Hz의 주파수 변화에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다.

2.6. 신뢰성 측정

신뢰성 시험은 고습 검지 센서의 여러가지 조건하에서 요구하는 기능을 수행할 수 있는 능력을 평가하는 것으로 히스테리시스, 응답 속도, 경시 변화 및 사이클 특성 등을 측정하였다. 경시 변화와 사이클 특성에는 습도사이클, 온도 사이클, 내한성, 내열성, 고온 고습 특성, 고온 부하 특성, 고습 부하, 내 용매성, 장기 부하 그리고 장기 방치 등을 행하여 기본 특성의 변화를 80%RH에서 상대 습도의 변화율로 나타내었다. Table 1에 신뢰성 실험의 조건을 요약하였다.

습도사이클의 측정은 유체 유량계 형태의 chamber에 센서를 투입한 다음, 온도를 20 °C로 일정하게 유지하며 저습조건인 30%RH의 공기를 불어넣어 30분 방치하였다가 자동으로 이 공기를 제거하고 고습조건 90%RH의 공기를 불어넣어 30분 방치하는 과정을 반복하여 134, 207, 400, 그리고 500 cycle 실시후 변화량을 측정하였다.

온도 사이클은 습도 센서의 시료와 제습제로서 실리카겔을 알루미늄 호일에 싸아 플라스크에 넣고 이를 -30 °C에서 30분 방치하였다가 85 °C에서 30분 방치 하여 이를 반복하여 50, 82, 그리고 103 사이클 실시후 변화량을 측정하였다.

내한성의 측정은 250 mL의 플라스크에 실리카겔 건조제를 넣고 습도센서 시료를 넣은 다음 플라스크를 -30 °C에서 유지하며 340시간, 581시간, 663시간, 그리고 1000시간을 방치하여 습도의 변화량을 측정하였다. 이때 플라스크 내의 상대 습도는 30%RH 이하가 유지되었다.

내열성의 측정은 상습 조건에서 플라스크에 습도센서 시료를 넣

Table 1. Conditions of Reliability Experiment

시험항목	시 험 조 건
습도 사이클	20 °C, 30%RH(30분) ↔ 90%RH(30분)을 1사이클로 시행
온도 사이클	-30 °C(30분) ↔ 85 °C(30분)을 1사이클로 시행
내한성	온도 -30 °C중에 방치
내열성	온도 85 °C중에 방치, 습도 30%RH의 건조 공기중 방치
고온·고습	온도 60 °C, 습도 90~95%RH의 고습중에 방치
고온 부하	온도 80 °C에서 AC 1V, 1kHz를 부하
고습 부하	온도 20 °C, 습도 90~95%RH중에서 AC 1V 부하
내 용매성	온도 20 °C, 용제 포화증기상에 방치
장기 부하	온도 20 °C, 습도 70%RH, 그리고 AC 1V
장기 방치	온도 25 °C, 70%RH에서 방치

어 85 °C에서 100시간, 250시간, 518시간, 663시간, 그리고 1000시간 방치하여 변화량을 측정하였다.

고온 고습 특성은 센서 시료의 리드선을 지그에 꽂아 수직으로 세우고 온도를 60 °C 유지하고 상대습도 90~95%RH에서 100시간, 245시간, 그리고 345시간 지난 후 각각 변화량을 측정하였다.

고온 부하 특성은 상습 조건에서 온도 60 °C, 그리고 AC 1 V의 방형파를 인가하여 100시간, 250시간, 518시간, 663시간, 그리고 1000시간 경과 후 그 변화량을 측정하였다.

고습 부하는 상대습도 90%RH, 그리고 AC 1 V의 방형파를 인가한 상태에서 100시간, 250시간, 518시간, 663시간, 그리고 1000시간 경과 후 변화량을 측정하였다.

장기 부하 특성은 25 °C의 상온 조건과 70%RH의 상습 조건에서 AC 1 V의 방형파를 인가하여 28일, 68일, 그리고 107일 방치하여 변화량을 측정하였다.

내유기 용제성으로 내 알콜성 특성은 1000 mL의 비이커에 100 mL의 에탄올을 채우고 알콜면 위에서 10 cm 거리를 유지하여 센서 시료를 거꾸로 고정하고 25 °C에서 250, 500, 그리고 1000시간을 방치하여 그 변화량을 측정하였다.

장기 방치 특성은 25 °C의 상온 조건, 그리고 70%의 상습 조건에서 41일, 82일, 그리고 122일 방치하여 변화량을 측정하였다.

감습체의 내수성 측정은 센서를 직접 물에 침적하여 일정한 시간이 지난 후 꺼내어 건조한 다음 임피던스 변화를 측정하였다. 내수성 측정에 사용한 결로 센서 시료는 DMSO 50 mL에 5.5 g의 감습 재료를 용해시킨 감습 용액을 사용하여 결로센서를 제조한 다음 내수성 측정에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 감습물질의 제조

감습 단량체인 vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride (VTPC)는 문헌에 보고된 방법에 의하여 4-chloromethyl styrene 과 triphenyl phosphine을 에탄올 용매에서 반응하여 합성하였다[5, 6]. 감습막은 감습 단량체인 VTPC, 그리고 소수성 단량체 styrene 과 3:7 비율의 2원 공중합체를 사용하였다. 이 공중합체의 경우 styrene의 비율을 조절하여 공중합체의 주 사슬에 소수성 부분을 도입한 것으로 결로 센서의 감습특성에 적합한 것으로 선정하였다. 공중합은 라디칼 개시제로서 AIBN을 사용하였으며 단량체 혼합물 용액들을 60 °C에서 24시간 중합하였다.

용매에 대한 용해도 조사를 거쳐 중합 가능한 용매로서 2-methoxyethanol을 사용하여 균일한 감습액의 제조가 가능하였다. 합성된 중합체들을 재침전 과정을 거친 후 분리하였으며 공중합체의 성분중 각 단량체들의 조성은 투입된 비율과 거의 일치하였다. 이것은 두 단량체가 모두 스티렌 계통의 단량체들이기 때문에 단량체들이 서로 반응성 비가 비슷하기 때문이다.

3.2. 결로예지센서의 감습특성

상대 습도에 따른 임피던스 변화는 항온조에서 습한 공기와 건조한 공기의 양을 조절할 수 있는 온도-습도 조절기를 사용하여 측정하였다. 교류 1 V, 1 kHz, 그리고 25 °C에서 결로센서의 임피던스 변화를 측정하였다. 감습체의 두께는 감습 용액의 농도로서 조절할 수 있으므로 감습막의 두께 측정은 시도하지 않았다. 침적에 의하여 제작된 시료들의 임피던스 특성은 10개의 시료가 모두 70~95%RH의 상대 습도 영역에서 ±2%RH의 범위에 분포되고 있어 제조 수율이 양호한 것으로 평가된다.

Figure 2에서 VTPC/ST=30/70의 조성을 가지는 감습체는 70% 고, 80%RH, 90%RH, 그리고 95%RH에서 11 MΩ, 980 kΩ, 80 kΩ, 그

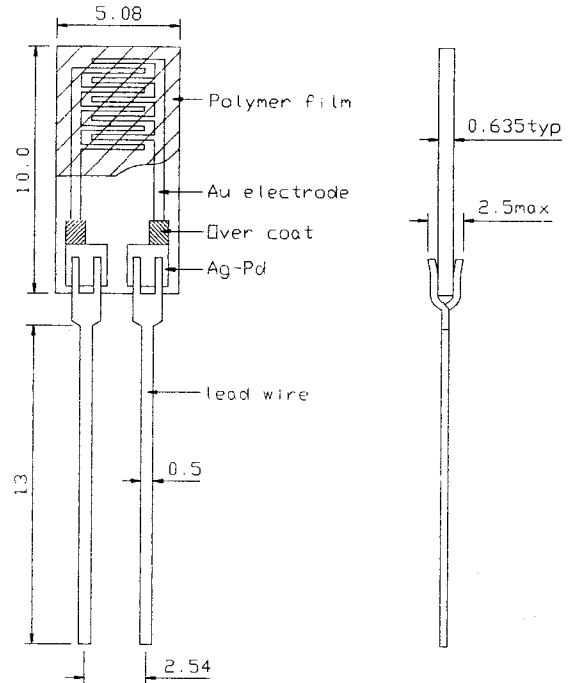


Figure 1. Schematic diagram of humidity sensor electrode.

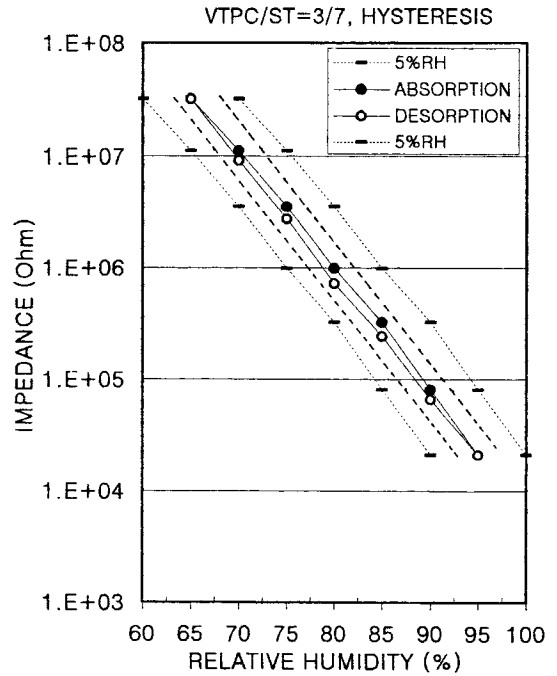


Figure 2. Dependence of impedance on the relative humidity and hysteresis for the humid membrane obtained from VTPC / ST=3/7 between (●) absorption and (○) desorption at 25 °C, 1 KHz and 1 V.

리고 21 kΩ을 각각 보여주어 고습 검지 및 결로 예지 센서로서 요구되는 임피던스 대 상대습도 특성이 적합하였다. 이 경우 70%RH~95%RH의 영역에서 임피던스는 520배 정도의 변화를 보여주었으며 고습도에서 작동하는 결로 예지 센서에 적절한 70%RH이하

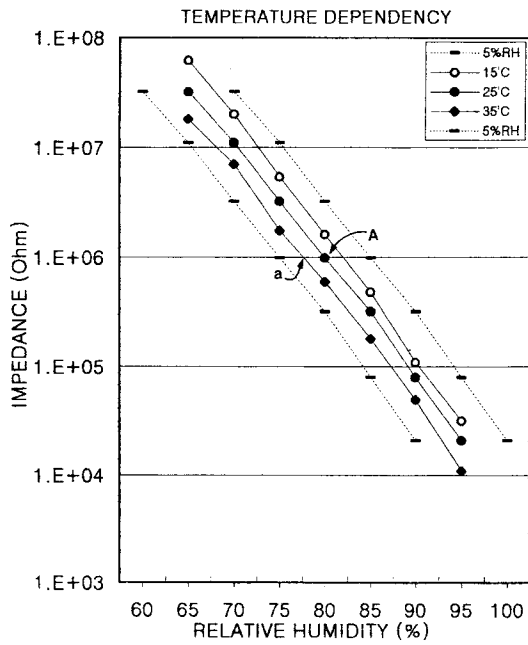


Figure 3. The impedance dependence on the temperature for the copolymer at 1 KHz and 1 V.

에서 10 MΩ의 높은 임피던스를 보여 주었다.

또한 Figure 2는 VTPC/ST = 30/70로 구성된 공중합체의 히스테리시스를 보여주고 있으며 탈착 과정이 흡착 과정보다 임피던스가 감소된 상태로 보아 감습막에 대한 수분의 흡착 속도보다 탈착 속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 히스테리시스는 상대 습도 70%RH와 95%RH 사이에서 ±2%RH의 범위에서 나타나고 있어 실용 감습막으로서 충분한 특성을 보유하고 있다. 히스테리시스 특성은 센서의 응용에 매우 중요하며 Figure 2에서 상하 외부의 점선은 ±5%RH 변화율을 나타내는 영역이고 상하 내부의 점선은 ±2.5%RH 영역이다. 히스테리시스 루프는 이 영역안에 존재하고 있으며 이미 상품화되고 있는 습도센서의 히스테리시스 영역인 ±3%RH보다 매우 좁은 영역에 존재하여 감습 특성이 매우 우수함을 알 수 있었다.

전해질 고분자를 이용하는 결로 및 고습 검지 센서를 비롯한 습도 센서들의 임피던스는 주위의 온도에 의존성을 가지는데 일반적으로 온도가 증가하면 임피던스가 감소하게 된다. Figure 3에서 15°C, 25°C, 그리고 35°C에서 온도의 변화에 따른 임피던스 변화를 측정하였을 때 온도가 증가하면 임피던스가 감소하는 경향을 보여 주며 이러한 경향은 모든 다른 구조를 가지는 고분자막 감습체에서도 나타나는 현상이다. 이것은 높은 온도에서는 흡착된 수분에 의하여 해리된 이온이나 양성자들의 이동도가 크게 증가하기 때문이다. Figure 3에서 점선으로 표시된 영역은 25°C에서 측정된 임피던스를 기준으로 ±5%RH의 변화율 영역이 된다. 여기서 온도 의존성 계수는 다음과 같은 식에서 간단히 계산될 수 있다. 35°C에서의 임피던스에 대해서는 식 $(\%RH(a) - \%RH(A)) \div 10^\circ C$ 로부터 계산된 온도 의존성 계수는 약 $-0.25\%RH/^\circ C$ 이며 이미 알려진 다른 감습체들의 $-0.50\%RH/^\circ C$ 보다 매우 큰값을 보여주고 있다. 따라서 결로 센서로서 응용시에는 이러한 온도 차이 만큼 보정이 필요함을 알 수 있다.

Figure 4에서 결로 센서의 임피던스는 70%RH 이상에서 각각 주파수 1 kHz, 그리고 100 Hz에서 의존성을 측정하였다. 고습 검지 센서의 고분자 감습막은 주파수 의존성도 보여주고 있는데 일반적

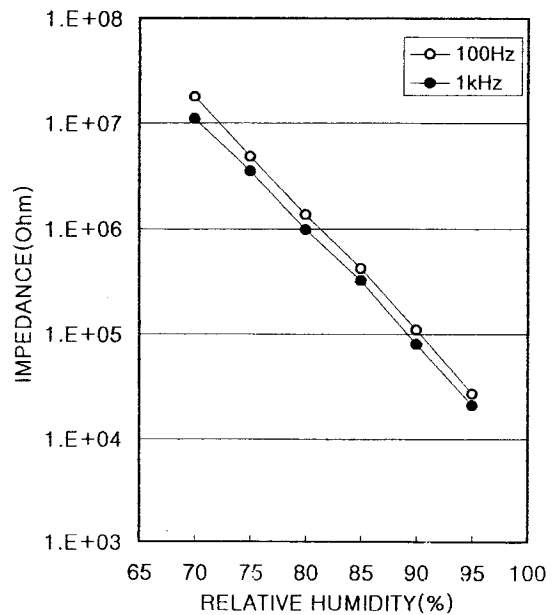


Figure 4. The impedance dependence on the applied frequency of (○) 100 Hz and (●) 1 kHz at 25 °C and 1 V.

으로 주파수가 증가하면 임피던스가 증가한다. 특히 저습 영역에서 그 증가 폭은 일정하지 않으나 본 연구에서 사용한 습도 센서는 70%RH 이상에서는 일정하게 직선성으로 보여주고 있다.

결로 센서의 응답 속도 측정은 20°C에서 70%RH와 98%RH의 습도 환경을 만들어 주어 포화된 KI와 K₂SO₄ 용액을 각각 사용하여 측정하였다. Figure 5에서 보여주는 곡선은 시간의 경과함에 따라 VTPC/ST = 30:70의 공중합체의 임피던스에 대한 응답 특성을 보여준다. 응답 시간은 흡착과 탈착 과정시 약 45초가 소요되었으며 일반적으로 흡착과 탈착 과정의 속도가 비흡착보다 빠른 것이 보통이다. 본 감습막에서도 초기에서는 이러한 경향을 보여주나 45초에 도달할 때는 흡·탈착의 속도가 비슷함을 확인할 수 있었다. 제조된 결로 센서는 비교적 양호한 응답 속도를 보여주고 있으며 포스포늄 염이 감습 재료로서 적합함을 보여주고 있으나 응답 속도가 빠를수록 좋으므로 감습 특성을 그대로 유지하면서 막의 두께나 농도를 조절하여 개선할 수 있을 것이다.

3.3. 신뢰성

감습 소자의 여러가지 조건하에서 요구하는 기능을 수행할 수 있는 능력을 평가하는 것으로 기본 특성을 측정하였는데 그 외에도 경시 변화성 평가로서 습도사이클, 온도 사이클, 내한성, 내열성, 고온·고습 특성, 고온 부하 특성, 내 알콜성, 고습 부하, 장기 부하, 장기 방치 등의 측정을 시행하였다. 경시 변화성은 센서의 신뢰성에 매우 중요한 영향을 미친다. 고분자막 습도 센서에서 경시 변화의 변화율 폭은 ±3%RH 이내의 것이 양호한 특성이라 할 수 있다[14].

Figure 6에서 보여주는 바와 같이 습도 사이클은 134 사이클, 207 사이클, 그리고 400 사이클에서 측정하였으며 임피던스의 변화 폭은 +1.2~+1.4%RH를 보여주었다. 사이클이 진행될수록 임피던스가 조금씩 증가하는 경향을 보여주고 있다. 습도 사이클은 상온에서 30%RH의 저습과 90%RH의 고습 사이에서 반복적인 사이클을 통하여 습도 변화시 감습막에 반복적인 수축과 신장을 지속함으로써 스트레스가 발생하게 되는데 이것이 감습 특성에 주는 영향을 시험하는 것이다. 그러나 습도 사이클 변화는 포스포늄 염계

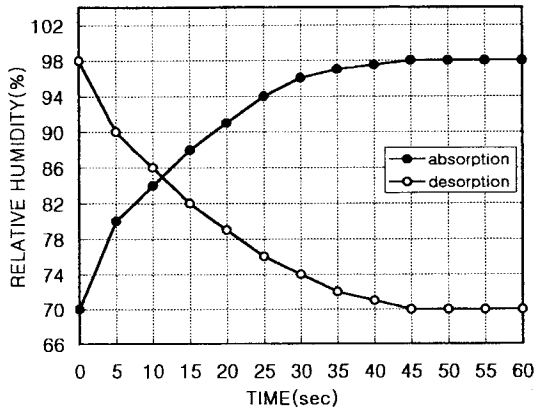


Figure 5. The response characteristics for the humidity sensor obtained from copolymer; (●) absorption and (○) desorption at 20 °C.

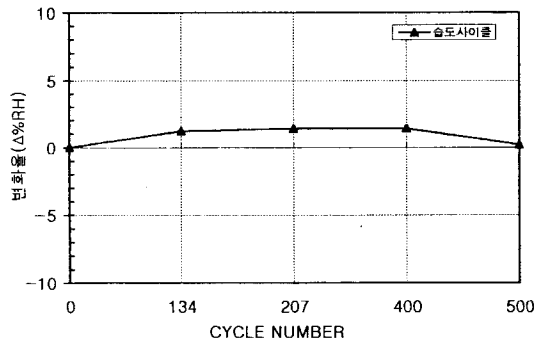


Figure 6. Difference of the relative humidity under humidity cycle between 30%RH and 90%RH for 30 min at 20 °C.

단량체와 스티렌의 공중합체 감습막으로 이루어진 결로센서의 성능에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

온도 사이클은 -30 °C와 85 °C에서 일정한 시간 동안 반복으로 방치하여 실시한 것으로 온도 변화에 따라 감습막의 신장과 수축이 반복되어 전극과의 접촉성의 약화가 있을 수 있으며 또한 저온에서 감습막의 취약성이 증가하여 진동 등 기계적 충격에 의하여 감습막의 파열이 있을 수 있다. Figure 7에서 100 사이클 까지 임피던스의 변화는 +0.9~+2.9%RH로서 매우 양호하였으며 이 역시 변화율이 임피던스가 증가하는 방향으로 진행되었다. 이러한 경향은 감습막의 저온에서의 수축과 고온에서의 신장의 반복시 감습막이 전극과의 접촉이 불완전하여 접촉 면적이 감소하여 야기되는 현상으로 추정된다. 그러나 변화를 최대치인 +2.9%RH는 ±3%RH 내에 존재하지만 다소 큰 값을 보여주어 개선의 여지가 있다.

내한성은 결로 센서를 실리카겔 건조제와 함께 넣고 -30 °C를 유지하고 장시간 보존하였을 때 특성 변화를 나타내 준다. 581시간 후에 +1%RH 이하의 변화율을 보여주었으며 1000시간 후에는 경시변화가 극히 미미한 상태이며 센서의 변화에 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다. Figure 8에서 장시간의 저온에서 보관은 임피던스가 증가하는 경향을 보여주나 저온 보관이 센서의 열화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

Figure 9에서 고온 방치는 85 °C에서 장시간 방치 후 측정하였으며 포스포늄 염이 고온에서의 안정한 상태로 유지되고 있는가를 알 수 있었다. 방치 시간이 지남에 따라서 상대 습도의 변화율이

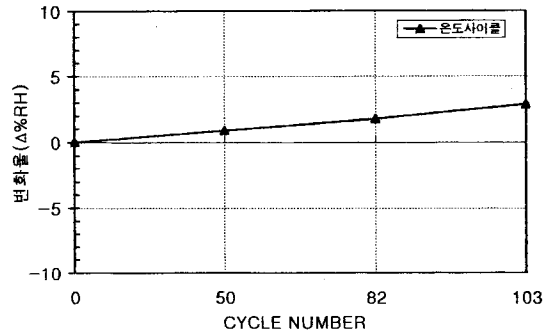


Figure 7. Difference of the relative humidity under temperature cycle between -30 °C and 80 °C for 30 min.

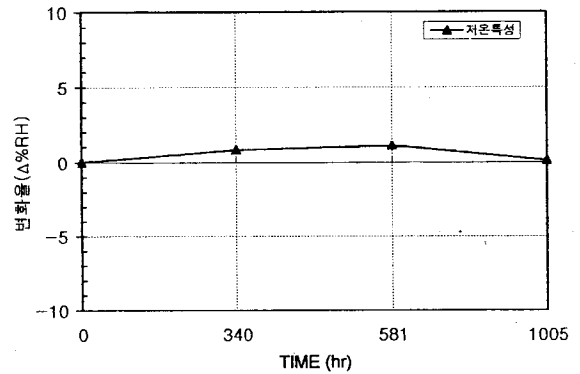


Figure 8. Difference of the relative humidity under storage at -30 °C.

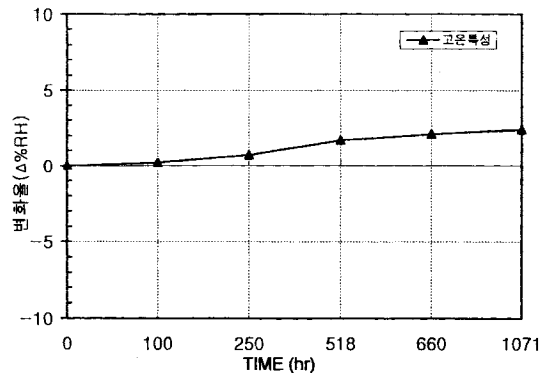


Figure 9. Difference of the relative humidity under storage at 85 °C.

서서히 증가하는 경향을 보여주고 있지만 250시간에서 +1%RH 이하의 변화율, 그리고 660시간에서 +2%RH의 변화율을 보여주고 있다. 그러나 이러한 현상은 4차 포스포늄 염의 분해와는 무관한 것으로 보이며 1000시간이 경과한 다음 +3%RH 미만의 값을 유지하고 있어서 양호한 상태를 보여주고 있다.

Figure 10에서 보는 바와 같이 고온·고습 특성은 매우 중요한 경시 변화 특성중에 하나이며 500시간에서 +5.0%RH 미만 그리고 600시간에서는 +5.0%RH 이내에서 나타나고 있어서 고온·고습 특성은 개선의 여지가 있다. 감습막은 가교 결합이 형성되지 않은 관계로 고습에서 흡착된 수분이 높은 온도에서 전해질 공중합체를

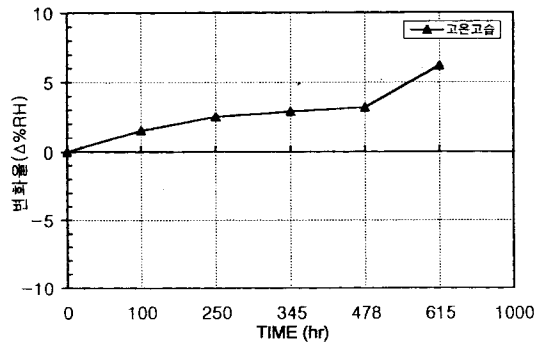


Figure 10. Difference of the relative humidity under storage at 60 °C and 90%RH.

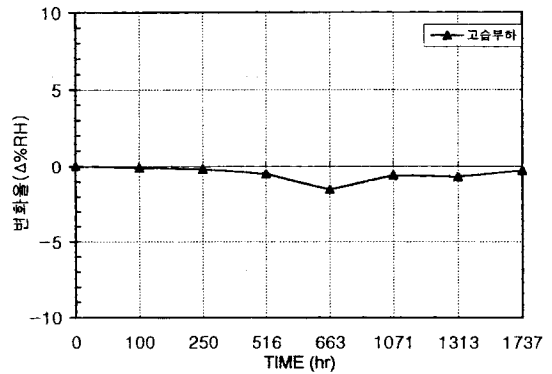


Figure 13. Difference of the relative humidity under storage at 90%RH and loading AC 1 V.

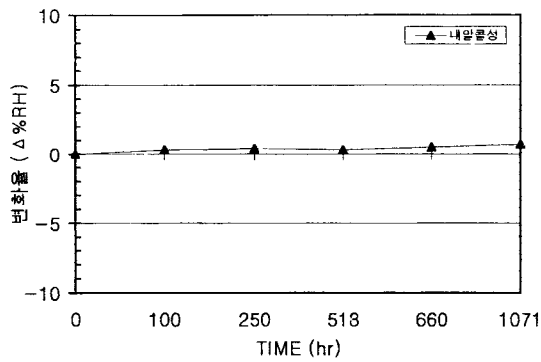


Figure 11. Difference of the relative humidity under storage in vapor of ethanol at 25 °C.

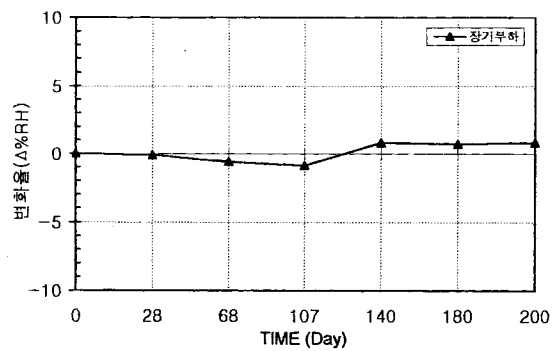


Figure 14. Difference of the relative humidity under loading AC 1 V.

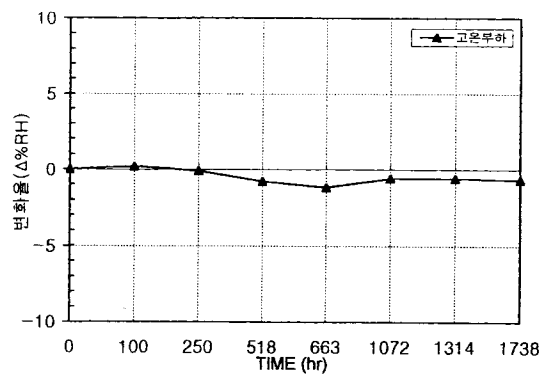


Figure 12. Difference of the relative humidity under storage at 60 °C and loading AC 1 V.

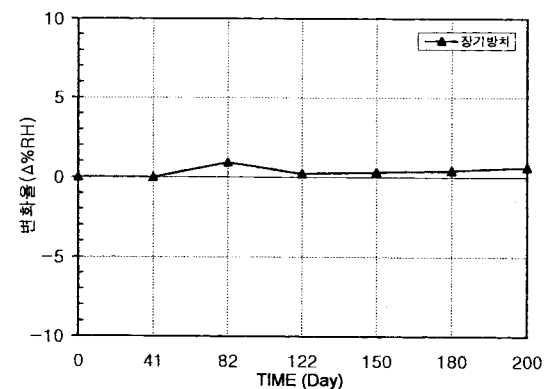


Figure 15. Long-term stability of the sensor in an ordinary room.

용해하여 염의 소실이 있을 수 있으며 임피던스의 증가를 야기하는 것으로 추정된다. 수분에 대한 용해를 개선 방법은 가교화를 부여하는 방법이 있을 수 있다.

Figure 11에서 센서의 작동시 주변의 오염된 유기 용제의 영향을 감안할 수 있는데 알코올, 탄화수소, 그리고 아세톤 등을 들 수 있다. 이 중에서 대표적으로 에탄올의 증기에 장시간 노출한 결과 임피던스의 큰 변화는 관찰 되지 않았다. 이 경우 25 °C에서 에탄올의 부분압에서 증기상으로는 감습막을 용해시키지 못하기 때문에 커다란 영향을 주지 않았다.

Figure 12에서 보는 바와 같이 60 °C에서 교류 1 V의 방형파를 인가하였을 때 변화율을 보여주고 있다. 변화율은 시간이 지남에

따라서 ±1.2%RH 사이에서 보여주고 있으며 장시간 특히 1738시간 후에도 경시 변화가 적은 매우 안정한 상태를 보여주고 있다.

Figure 13에서는 데스케이터에 물을 넣고 그위에 전극을 수직으로 꽂아 놓고 1 V의 전압을 인가하여 측정하였는데 매우 안정한 변화율을 보여주며 임피던스는 감소하는 경향을 보여 주지만 그 변화율은 그리 크지 않다. 이는 결과 센서가 보통 작동되는 조건과 가장 유사한 조건으로 볼 수 있으며 1737시간 이후에도 경시 변화가 극히 미미하여 결과 센서로서의 응용 가능성을 보여주었다.

장기 부하 특성은 오랜 시간 동안 상온·상습 조건에서 방향과 교류 1 V를 인가하여 변화량을 측정하였다. 이 조건은 결과 센서가 아닌 일반 습도 센서가 작동되는 조건인데 Figure 14에서 초기

Table 2. Dependence of Impedance on the Dipping Time

%RH Time(min)	65%RH	70%RH	80%RH	90%RH
0	15.00 M Ω	3.70 M Ω	250 k Ω	22.0 k Ω
1	15.43 M Ω	3.72 M Ω	251.3 k Ω	22.10 k Ω
2	15.86 M Ω	3.75 M Ω	252.5 k Ω	22.16 k Ω
3	16.29 M Ω	3.77 M Ω	254.0 k Ω	22.23 k Ω
4	16.72 M Ω	3.79 M Ω	255.1 k Ω	22.31 k Ω
5	17.15 M Ω	3.82 M Ω	256.4 k Ω	22.39 k Ω
30	27.80 M Ω	4.42 M Ω	2880 k Ω	24.30 k Ω

상태에서 임피던스가 감소하지만 다시 증가하는 양상을 보여주고 있다. 보통 센서가 작동되는 전압은 교류 방형파 1 V이며 이 상태에서 전압의 인가에 대한 경시 변화량을 보여주고 있다. 변화율은 $-0.9 \sim +0.8\%$ RH의 변화율을 보여 주어 양호한 특성을 보여주었다.

장기 방치는 실내에 장 기간 방치하였을 때 센서의 경시 변화를 측정된 결과이다. 방치 온도는 20 °C, 그리고 상습 조건인 60%RH에서 장시간 방치하였을 때 Figure 15에서 임피던스 변화율은 $0 \sim +0.8\%$ RH사이의 변화를 보여 주었으며 조금씩 임피던스가 증가하는 방향으로 나타나지만 장기 보관시 특성 유지가 가능한 것으로 보인다.

결로 센서의 내수성은 응용에 매우 중요하다. 제조한 시료를 수중에 1, 2, 3, 4, 5 그리고 30분 침적한 후 임피던스의 변화를 측정하였는데 그 결과가 Table 2에 나타나 있다. 수중 침적시 30분 정도에서 임피던스 변화가 크지 않으며 내수성이 우수한 것으로 평가된다.

결로 센서의 내수성은 여러 습도 영역에서 일정한 시간동안 센서를 물에 침적한 후 임피던스를 측정하여 평가하였는데 포스포늄염계 감습체를 이용한 결로센서 시료는 가교가 되지 않은 상태이지만 침적시 감습체의 용해는 그리 크지 않았다. 근본적으로 내수성을 증가시키는 방법에는 보호막을 도포하는 방법이 있는데 보호막은 투습성 고분자를 이용하고 있다. Ethyl cellulose/xylene의 1 wt % 용액을 도포할 시 보호막의 영향에 의하여 1%RH의 임피던스 증가가 초래되었으며 이는 보호막 도포시 임피던스의 변화를 예측하여 감습막의 구조를 변화시켜 감습 특성을 조절하여야 한다는 것을 보여주고 있다. 이러한 보호막들이 도포되고 난 후에는 장시간 물에 침적하였을 때 $\pm 3\%$ RH내의 변화율을 보여줄 수 있으나 내수성 증진이 가교화 또는 보호막없이 부여되기는 난제임을 나타내주고 있다.

4. 결 론

Vinylbenzyl triphenyl phosphonium chloride와 styrene의 공중합체를 제조하여 포스포늄 염을 포함하는 고분자 전해질을 결로 센서의 감습막으로 사용하였다. 이 공중합체를 알루미늄이나 금 전극에

도포하여 측정된 감습 특성은 70%RH~95%RH에서 11 M Ω ~21 k Ω 으로 나타나 520배 이상의 임피던스 변화를 보여주었으며 히스테리시스는 $\pm 2\%$ RH 이내, 그리고 온도 의존성은 -0.25% RH/°C를 나타내 주어 결로 센서로서 특성에 적합하였다. 그밖에 경시 변화로서 온도, 습도, 전기 부하 및 방치 실험에서 변화량이 모두 $\pm 3\%$ RH미만의 변화 특성을 보여주어 결로 센서로서 응용 가능성을 보여 주었으나 고온, 고습 특성이나 내수성 면에서는 경시 변화율이 비교적 크게 나타나 가교 결합이나 보호막 등의 보완 개선이 필요한 것으로 나타났다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음. 또한 전극과 습도센서의 측정 및 평가에 도움을 준 삼영 전자 공업 (주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensor and Actuators*, **4**, 307(1983).
2. S. Otsuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549(1988).
3. Y. Sakai, Y. Sadaoka, H. Omura, and N. Watanabe, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 205(1984).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura, and K. Ikeuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 209(1984).
5. J. S. Paek, S. T. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561(1995).
6. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensors and Actuators*, **9**, 125(1986).
7. O. Kim and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, Submitted.
8. J. S. Paek and M. S. Gong, *Korean J. Mater Res.* **5**, 715(1995).
9. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *J. Electrochem Soc.*, **136**, 171(1989).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and Shimada, *Sensors and Actuators*, **16**, 359(1989).
11. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Fukumoto, *Sensor and Actuators*, **13**, 243(1988).
12. J. S. Paek, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **18**, 842(1994).
13. J. S. Bae and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **20**, 996(1996).
14. "Humidity Sensors Manual", Association of Humidity Measuring sensors, Japan (1990).
15. "Handbook of Materials and Moisture", Kyoritsu Publish, 151(1990).