Polymer(Korea), Vol. 31, No. 4, pp 302-307, 2007

4차 암모늄염을 포함하는 공중합체를 이용한 저항형 습도센서 (II) : 4원 공중합체

이동근 · 임태호 · 전영민 · 공명선†
단국대학교 화학과
(2007년 1월 23일 접수, 2007년 5월 16일 채택)

Resistive Humidity Sensor from Copolymers Containing Quaternary Ammonium Salt (II): Four Component Copolymers

Dong-Geun Lee, Tae-Ho Lim, Young-Min Jeon, and Myoung-Seon Gong†
Department of Chemistry, Dankook University,
Cheonan, Chungnam 330-714, Korea
(Received January 23, 2007; Accepted May 16, 2007)

초록 : 저항형 습도센서를 제조하기 위하여 [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl] propylammonium bromide (MEPAB), [2-[(methacryloyloxy)ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide(MEHDAB), 2-[(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride(METAC,) 그리고 *n*-butyl methylacrylate(BMA)의 공중합체를 사용하였다. 4가지 종류의 4원 공중합체 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=4/4/1/1, 3/5/1/1, 2/6/1/1, 1/7/1/1을 blocked-isocyanate가교제를 사용하여 Ag/Pd 전극/알루미나에 도포한 후 좋은 내수성을 보여주었다. 습도센서의 상대습도에 대한 주파수 의존성, 온도 의존성, 히스테리시스, 응답속도 그리고 내수성을 평가하였다. MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1 공중합체의 경우, 30~90%RH에서 1.4 MΩ~2.9 kΩ의 저항을 보여주었으며 좋은 직선성과 작은 히스테리시스를 보여주었다.

Abstract : The resistive-type humidity sensors were prepared from the copolymers of [2-[(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propylammonium bromide (MEPAB), [2-[(methacryloyloxy)ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide (MEHDAB), 2-[(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (METAC,) and *n*-butyl methylacrylate (MBA). Four component copolymers MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=4/4/1/1, 3/5/1/1, 2/6/1/1, 1/7/1/1 crosslinked with blocked-isocyanate on Ag/Pd electrode/alumina substrate showed a good durability at high humidities. The various electrical properties such as frequency dependency, temperature dependency, hysteresis, response time and water durability were examined. In the case of copolymer composed of MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1, the resistance varied from 1.4 MΩ to 2.9 kΩ at 25 ℃ in the range of 30~90 %RH and this copolymers showed a good linearity and low hysteresis.

Keywords : resistive humidity sensor, 4-component copolymer, ammonium salt, isocyanate crosslinker.

서 론

저항형 습도센서의 감습 재료로서 4차 암모늄의[1-4] 할로겐 염으로 이루어진 전해질 고분자가 많이 사용되고 있으며 특히 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate 경우 4차 염화반응을 통하여 화학구조를 다양하게 변화시킬 수 있으며 다른 공단량체들과 공중합이 용이하여 습도센서의 감습 재료로서 많이 이용되고 있다.[5-11]

저항형 습도센서는 흡수된 수분의 양에 따라 전해질 고분자의 전기적 저항이 변하기 때문에 습도를 알 수 있다. 그러나 전해질 고분자는 물에 용해되는 치명적인 단점을 가지고 있어 고습이나 결로가 발생할 경우 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 물에 용해되지 않도록 고분자를 변형하는 여러 가지 방법이 제안되고 있는데 소수성 고분자와 공중합체를 이용하는 방법과[1,12-14] 그리고 친수성 고분자의 가교 방법이[15] 널리 사용되고 있다. 그러나 소수성 단량체와 공중합 또는 전해질 고분자의 가교와 같이 한 가지 방법만으로는 감습 특성의 조절과 동시에 내수성을 부여하는 것은 어려운 문제이다. 따라서 본 연구에서는 적당한 양의 소수성 단량체와의 공중합과 가교결합을 동시에 부여하여 특성에 알맞은 습도센서의 설계가 가능해 졌다. 또한 4차 암모늄염의 대응이온으로서 브롬과 염소 음이온들은 흡습에 의하여 해리가 되었을 때 이동도가 차이가 나기 때문에 이 두 개의 이온을 혼합하여 사용할 경우 감습 특성 조절이 가능하다.[16]

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

습도센서에서 전해질 고분자의 가교는 감습막의 내용제성 그리고 내수성을 향상시킬 수 있기 때문에 여러 가지 가교를 부여하는 방법이 이용되고 있다. 그러나 가교가된 감습막은 도포가 불가능하기 때문에 감습막을 도포한 후 가교가 진행되어야 한다. 따라서 광개시 라디칼 가교, 가교 관능기를 가지는 고분자 도포 후 증기상의 가교제와의 반응이나 가교제 용액에 침적하여 가교시키는 방법, 상호반응성 고분자 혼합물을 도포하고 가열에 의하여 가교시키는 방법,[17] LBL 막의 이용,[18] 졸-겔법에 의한 가교[19,20] 그리고 가교 관능기를 가지는 고분자와 가교제를 혼합하여 도포 후 가교시키는 방법들이 사용되고 있다. 일반적으로 히드록시기와 카복시산기가 가교반응의 주된 관능기로 작용하고 있으며 특히 수산기의 가교반응으로 많이 사용되고 있는 가교제는 아미노계 그리고 이소시아네이트계가 있다. 특히 이소시아네이트기는 반응할 때 우레탄 결합이 생성되지만 공기 중의 습기에 의해 아미노기로 변하여 요소결합이 형성되며 이것 또한 현실적으로 중요한 반응이 된다. 이소시아네이트형 가교제는 상온에서의 반응성이 크므로 2액형 타입을 사용하는 것이 바람직하며 저장안정성을 가지는 blocked-isocyanate 가교제를 사용할 경우 가교제로서 안정한 상태가 되고 이를 도막을 형성하는 단계에서 가열에 의해 블록화제가 분리되고 원래의 유리 이소시아네이트기를 재현시켜 사용이 편리하다.

본 연구에서는 4차 암모늄의 브롬과 염소 음이온을 동시에 포함하는 공중합체를 감습성 단량체, 소수성 단량체, 그리고 가교 관능기로서 히드록시기를 가지는 단량체를 공중합하여 전해질 고분자를 제조하고 이것을 *blocked-isocyanate* 가교제를 사용하여 이차적인 화학적 가교결합을 통하여 형성된 감습막을 사용한 저항형 습도센서를 제조하였다. 공중합체의 화학구조 변화에 따라서 제작된 습도센서의 상대습도에 따른 저항 특성, 히스테리시스, 온도의존성, 주파수의존성, 응답속도 그리고 내수성을 등을 측정하여 저항형 습도센서로서의 응용성을 평가하였다.

실 험

시약 및 기기. [[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl]propyl-ammonium bromide(MEPAB)와 [[2-(methacryloyloxy) ethyl]-2-hydroxyethyl]dimethylammonium bromide(MEHDAB)는 문헌에 보고된 방법에 따라서 DAEMA와 1-bromopropane 또는 2-bromoethanol과 4차 염화 반응에 의하여 각각 합성하였다. 2-[(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (METAC, Aldrich Chem. Co., 75 wt% 수용액)은 acetone에 침전시켜 분말 형태로 얻은 후 사용하였다. 중합개시제로 α,α′-azo-bisisobutyronitrile(AIBN, Junsei. Co.)은 methanol에 재결정하여 사용하였다. *n*-Butyl methylacrylate(BMA, Aldrich Chem. Co.)은 inhibitor removal column(Aldrich Chem. Co.)을 통해 중합 억제제를 제거한 후 사용하였다. 2-Methoxyethanol(덕산약품), ethyl ether(덕산약품), ethyl acetate(덕산약품)는 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다. 공중합체의 가교는 Asahi-Kasei사의 blocked-isocyanate 가교제(MF-K60X, Duranate)를 사용하였다.

전극제조에 쓰인 전극기판은 알루미나(96%, Nikko Japan, 0.635 t, 2″×2″)를 사용하였으며 전극은 Ag/Pd 페이스트(Con Coat DS-9075D, Ag 78.0±2.0%, Pd 5%, 대주전자재료사)를 사용하였다. 전극인쇄는 실크프린터(Bloomsbury, NJ, USA사, MC810-C Thick Film Printer)를 사용하였다. 상대습도에 따른 습도센서의 저항은 항온항습조(TH-NFM-L, -20~100 ℃, 5~98 %RH/20 ℃, Jeio Tech사) 그리고 LCR-meter(EDC-1630, 0.001 Ω~99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다.

전극제조. 8.4×5.08 mm으로 제단한 다공성 알루미나 기판에 실크프린터를 사용하여 Ag/Pd paste를 스크린 망을 이용하여 바이트수가 5 개이며 한 쌍인 Ag/Pd 전극을 인쇄하였다. 건조 조건은 상온에서 30분간 방치하여 평활화하고 120 ℃에서 1시간 30분 동안 건조시킨 후 850 ℃에서 10분 동안 소성하였다. Ag/Pd 전극이 인쇄된 기판에 Ag/Pd soldering pad를 2회 인쇄한 후 850 ℃에서 10분 동안 소성하였다. 마지막으로 리드선을 부착하여 저항형 습도센서 전극을 제작하였다.

감습성 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol(20.0 g)에 감습성 단량체 MEPAB(5.6 g, 20 mmol), METAC(1.04 g, 5 mmol), MEHDAB(1.41 g, 5 mmol)와 BMA(2.84 g, 20 mmol)을 차례대로 용해하였다. 개시제 AIBN(1 mol%)을 용해한 다음 이 용액을 중합 앰플에 넣고 freeze-thaw 방법으로 탈가스화하여 산소를 제거한 후 밀봉하여 60 ℃에서 24시간 동안 중합을 진행하였다. 생성된 중합혼합물을 2-methoxyethanol(20 g)로 희석하고 ethyl acetate에 재침전시켰다. 3원 공중합체 BMA/MEHDAB/METAC=6/1/3, 7/1/2, 8/1/1 및 4원 공중합체 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=4/4/1/1, 3/5/1/1, 2/6/1/1 그리고 1/7/1/1도 비슷한 방법으로 제조하였으며 조성비를 Table 1에 나타내었다.

감습액의 도포 및 가교반응. MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC의 4원 공중합체(1 g)를 2-methoxyethanol(5.82 g)에 용해하였다. 이소시아네이트 가교제를 *N,N*-dimethylformamide에 용해하여 10% 용액을 제조하고 이 용액(3.28 g)을 정량하여 공중합체 용액에 첨가하여 10 wt%의 감습액을 제조하였다. 지그에 200개의 전극을 꽂아서 감습액에 침적하여 전극위에 도포하고 전극의 수평을 유지하여 오븐 안에 넣은 다음 40 ℃에서 1시간 건조하였으며 100 ℃에서 2시간 동안 경화반응을 진행하여 가교화된 감습막이 도포된 습도센서를 제작하였다. 여러 비율의 조성비를 가지는

Table 1. The Composition of Three and Four Component Copolymers Containing Quaternized Ammonium Salts

Monomer / Copolymer	MEPAB (mol%)	BMA (mol%)	MEHDAB (mol%)	METAC (mol%)	η_{inh}[a]	MW[b]	MWD[c]	Yield (%)
BMM1	-	60	10	30	1.02	76000	2.3	82
BMM2	-	70	10	20	0.93	67300	2.1	84
BMM3	-	80	10	10	0.97	67500	2.6	85
MBMM1	40	40	10	10	0.96	76200	2.9	83
MBMM2	30	50	10	10	0.89	72000	3.1	86
MBMM3	20	60	10	10	0.91	75500	3.5	82
MBMM4	10	70	10	10	0.93	75000	3.4	84

[a]Measured in 2-methoxyethanol in 1 g/dL at 25. [b]Weight average molecular weight were obtained with a Waters HPLC in DMF at 20 ℃. [c]Molecular weight distribution.

3원 공중합체와 4원 공중합체의 도포 및 가교반응도 상기와 같은 방법으로 진행하였다.

상대습도에 따른 전기적 특성 조사. 상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온 · 항습조의 온도가 25 ℃가 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 30 → 90 %RH의 가습과정과 90 → 30 %RH의 제습과정을 측정하여 감습 특성을 측정하였다. 온도 의존성은 항온 · 항습조의 온도를 15, 25, 35 ℃로 변화시켜 상기와 같은 습도변화에 따라서 저항을 측정하였으며, 주파수 변화에 따른 특성은 출력을 0.1, 1, 그리고 10 kHz로 변화시켜 측정하였으며 그밖에 조건은 동일하게 하여 센서의 성능을 측정하였다. 응답속도는 $MgCl_2$ 포화수용액과 KCl 포화수용액이 각각 담긴 플라스크에서 측정하였다. $MgCl_2$ 포화수용액(25 ℃, 32.78 %RH)과 KCl 포화수용액(25 ℃, 84.34 %RH)을 이용하고 흡습과정의 응답속도는 $MgCl_2$ 포화수용액이 담긴 용기에서 평형을 이룬 습도센서의 저항을 측정하고 이 센서를 신속히 KCl 포화 수용액이 담긴 용기로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 25 ℃에서 1시간 증류수에 침적한 후 상온에서 12시간 방치한 후 측정하였다.

결과 및 토론

고분자 습도센서용 기판은 다공성 알루미나(96%)를 사용하였으며 스크린 크기는 350 mesh, 유제의 두께는 25 μm의 스크린 마스크를 사용하여 후막 인쇄기로 인쇄하였다. 일반적으로 도전성 페이스트로서 전기 전도성, 온 · 습도 안정성, 땜납성, solder leaching성 및 silver migration 그리고 비용 등을 고려하여 Ag/Pd를 선택하였다. Ag/Pd 전극, Ag/Pd soldering pad 순으로 인쇄하였다. 후막 인쇄가 용이하도록 페이스트에는 셀룰로오스류의 결합제와 에스터류 등의 용제가 첨가되어 있어서 전극 인쇄 후 용제를 휘발시키기 위하여 120 ℃에서 10분간 건조하였다. 건조할 때 온도 상승 속도가 빠르거나 높은 온도에서 진행하면 결합제에 기포가 생성되어 소성 후 접착력이 저하되거나 전극면이 균일하지 않은 경우가 발생되므로 건조 중에 용제가 전부 증발하도록 시간과 건조속도의 조정이 필요하다. 건조 후 후막은 공기 중에서 850 ℃에서 10분간 소성 처리 하였다. 인쇄 건조-소성 공정 후 전극의 두께는 8~10 μm, 면저항은 0.04 Ω/□이며 Figure 1과 같이 도전성 전극이 형성되었다.

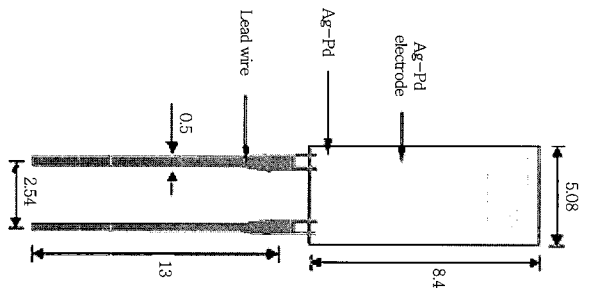


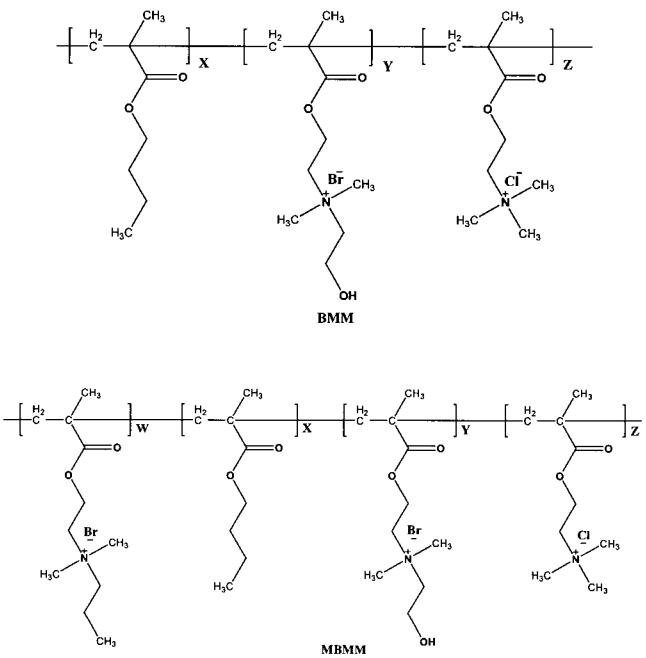
Figure 1. The illustration of electrode of resistive-type humidity sensor.

감습막을 구성하는 공중합체는 60 ℃에서 AIBN을 사용하여 24시간 동안 라디칼 중합을 진행하여 합성하였다. 중합에 사용한 용매는 단량체와 공단량체 그리고 생성된 공중합체들의 용해도를 고려하여 2-methoxyethanol을 선택하였다. 중합된 용액은 매우 점도가 큰 상태로 얻어졌으며, 미반응 단량체와 올리고머를 제거하기 위하여 재침전 과정을 거쳐 분리하였으며 진공건조 후에 흰색 분말상의 고체를 얻었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 공단량체의 비율을 조절하면 공중합체의 주사슬에 소수성 부분을 변화시켜 저항의 의존성을 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 내수성을 어느 정도 향상시킬 수 있다. 공단량체는 감습막에 소수성 부여, 감습 특성 조절, 감습막의 유연성 및 전극과의 접착성을 고려하여 BMA로 선택하였다. 또 다른 감습성 단량체로 쓰인 METAC은 흡습성이 강하고 염소 음이온을 대응이온으로 가지고 있기 때문에 감습막 단위 무게당 염의 농도가 상대적으로 높고 이동도가 좋아 브롬이온을 가지는 감습 재료보다 저항을 낮추어 감습 특성을 조절하기 위하여 사용하였다. MEHDAB는 4차 암모늄염을 포함하는 감습성 단량체인 동시에 수산기의 가교도 가능한 것으로 가교점 만큼 염을 포함하여 가교 관능기가 없는 MEPAB와 가교 관능기를 가지는 단량체를 각각 사용할 경우보다 저항의 증가를 억제할 수 있다. 단량체 즉 3원 및 4원 공중합체는 비율을 조절함으로써 감습 특성과 내수성을 변화시킬 수 있었다. Scheme 1에 여러 가지 비율의 공중합체 구조가 나타나 있다.

3가지 종류의 3원 공중합체 BMA/MEHDAB/METAC=6/1/3, 7/1/2, 8/1/1 그리고 4가지 종류의 4원 공중합체 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=4/4/1/1, 3/5/1/1, 2/6/1/1, 1/7/1/1을 합성하였다.

감습액의 농도는 감습막의 두께와 관계가 있으므로 농도는 10 wt%로 고정하여 용액을 제조하였다. 일반적으로 농도가 증가하면



Scheme 1.

저항은 낮아지지만 대신 응답속도가 느려진다. 전극을 감습용액에 침적하여 2분 유지한 후 상승시켜 수평으로 유지하며 40 ℃에서 1시간 건조하여 2시간 동안 가교반응을 진행하였다. 건조 단계에서 용매는 서서히 증발하게 되며 건조온도가 높게 되면 용매의 증발속도가 빨라 감습막의 기공이 생기는 현상이 일어나 두께가 불균일하게 되었다. 이소시아네이트 가교제는 *N,N*-dimethylformamide에 용해하여 녹여 10 wt%의 stock solution으로 만들어 사용하였다. 이러한 용액으로 제조한 고분자막 습도센서에서 감습막의 두께는 4.5~5.5 μm의 두께를 나타내 주었다.

일반적으로 가교도가 증가하면 막의 안정성은 매우 증가하지만 물에 침적하였을 때 팽윤하게 되어 습도변화에 대하여 응답속도가 느려지는데 이는 중합체 network 사이의 수분의 흡습 및 탈착이 어렵기 때문이다. 또한 저습도 영역에서 감도가 저하되고 응답속도가 느려지면 감습 특성에서 큰 히스테리시스가 나타나게 된다. 가교도가 너무 작을 경우에는 막의 안정성이 줄어들어 물에 일부 용해되어 버리는 현상이 나타나므로 제조된 시료는 감습액의 농도, 가교단량체의 OH기의 몰수에 대한 비, 감습액의 도포량, 그리고 가교조건이 모두 동일하게 실험하였다.

저항형 습도센서를 고습도와 저습도 전범위에서 사용하기 위해서는 습도센서의 신호 변환 회로에 적합한 저항을 가져야 하며 환경에 다양하게 적용이 가능한 내환경성 및 내수성을 지녀야 한다. 일반적으로 범용 습도센서는 상대습도 30~90 %RH의 범위에서, 온도가 25 ℃일 때 저항은 대략 2 MΩ~3 kΩ 부근에서 나타나야 한다. MEPAB/BMA/MEHDAB=3/6/1의 경우[16] 저항 특성이 2.9 MΩ~1.84 kΩ에서 나타나고 직선성도 우수하기 때문에 감습성 단량체인 METAC을 사용하여 4원 공중합체의 합성을 시도하였다. METAC은 브롬 음이온을 가지는 전해질 고분자보다 분자량이 작아 고분자내의 염 농도를 증가시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 METAC가 포함될 경우 Figure 2에 나타난 바와 같이 저습과 고습에서 완만한 기울기를 보여주었다. 특히 저습영역에서도 저항이 크게 증가하지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 감습성 단량체로서 4차 암모늄의 염소 음이온을 도입하면 고습영역보다는 저습영역에서 저항의 감소가 크게 나타났다. Figure 3에 나타난 바와 같이 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1의 조성비의 경우 30~90 %RH의 범위에서 1.4 MΩ~2.9 kΩ으로 나타나 범용 습도센서로서의 응용성을 보여주었다.

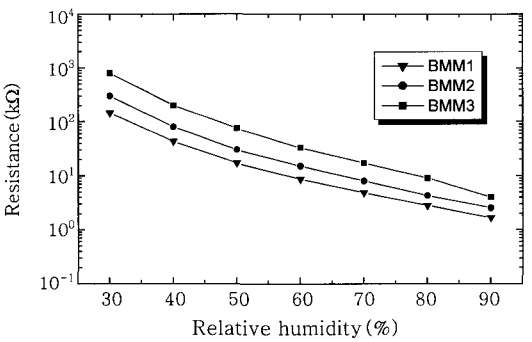


Figure 2. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor using MEDBAB/METAC/BMA copolymers at 1 kHz at 25 ℃.

저항형 습도센서에서 히스테리시스는 감습 물질 속에서 수분의 확산과 흡착의 속도 차에 의하여 나타나는 것으로 알려져 있으며, 모든 습도센서에서 관찰되어지는 현상이다. 히스테리시스는 고분자막의 염의 형태, 가교도, 두께, 소수성 고분자의 함량에 따라 다르게 나타나며 고분자 사슬 구조에서 수산기와 같은 수소결합을 할 수 있는 기를 포함하고 있으면 히스테리시스가 증가한다. 대부분 감습막에서 히스테리시스 특성은 흡습 과정에 비해 탈습 과정의 저항이 낮게 나타나고 있으며 수분의 흡습 속도가 탈습 속도보다 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 있다. 히스테리시스는 30 → 90 %RH의 가습과정과 90 → 30 %RH의 제습과정을 연속적으로 측정했다. Table 2에 공중합체의 50~70 %RH 사이의 흡착과 탈착시 저항 특성을 나타내고 히스테리시스를 ±%RH로 계산하여 나타내었다. BMA의 함량이 증가함에 따라 히스테리시스는 감소되는 경향이 보이는데 이는 소수성 단량체의 발수 특성으로 인해 탈습이 용이하여 히스테리시스가 작아지는 것으로 보인다. 모든 공중합체에 대하여 4 %RH 이내에 측정되었으며 Figure 4에 대표적인 히스테리시스 곡선을 나타내었다.

고분자막 습도센서의 내수성은 습도센서의 수명을 좌우하는 요소로서 본 연구에서 사용한 감습성 단량체인 MEPAB, MEHDAB, 그리고 METAC은 물에 쉽게 용해되는 성질을 가지고 있어 이를 보완하기 위해 소수성 단량체와 가교반응을 도입하였다. 3원 공중합체의 내수 특성은 소수성 단량체의 증가와 함께 내수성이 증가하였다. Figure 5에 나타난 바와 같이 4원 공중합체의 경우 소수성 증

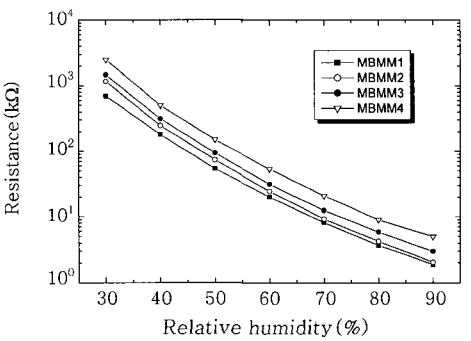


Figure 3. Dependence of resistance on the relative humidity for the humidity sensor using MEPAB/MEDBAB/METAC/BMA copolymers at 1 kHz at 25 ℃.

Table 2. Hysteresis Characteristics of the Humidity Sensor Obtained from Copolymers Containing Quaternized Ammonium Salts

%RH	Absorption (kΩ)			Desorption (kΩ)			%RH
Copolymer	50	60	70	50	60	70	
BMM1	17	8.6	4.9	14	6.9	4.1	3.6
BMM2	30	15	8	26	13	6.8	2.2
BMM3	75	33	1.7	71	31	16	0.8
MBMM1	54	20	8.2	45	17	7	2
MBMM2	74	25	9.3	61	21	8	1.9
MBMM3	93.6	31.7	12.57	86	29.3	11	1
MBMM4	150	54	21	143	51	19	0.9

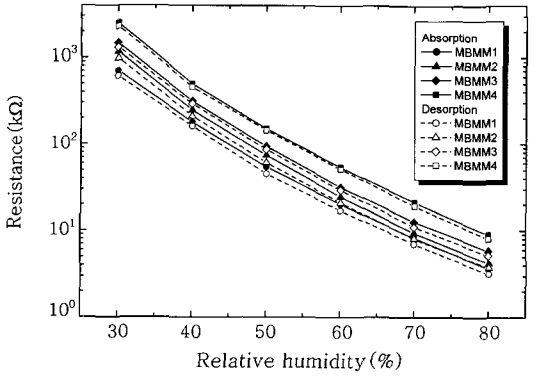


Figure 4. Hysteresis characteristics of the humidity sensors obtained from MEPAB/MEDBAB/METAC/BMA copolymers.

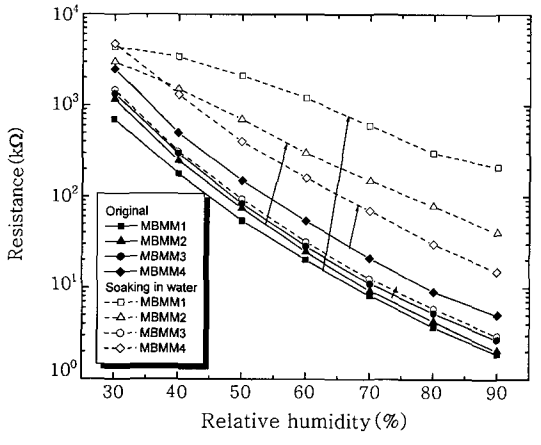


Figure 5. Durability of humidity sensors obtained from MEPAB/MEHDAB/BMA copolymers after soaked in water for 1 h.

가와 함께 내수성은 좋아졌지만 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=1/7/1/1 경우 물에 침적시 전극과의 접착성이 약화되어 탈리되는 현상을 보였다. MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1인 공중합체의 내수 특성은 1 %RH에 범위에 들어 우수한 특성을 보였다.

주파수 의존성과 온도 의존성은 습도센서의 기본적인 특성으로 이것은 신호변환 회로에서 인가 주파수의 결정과 온도 보상회로의 보정에 반드시 필요하다. 주파수 의존성은 25 ℃, 1 V 하에서 주파수를 0.1, 1, 그리고 10 kHz에서 각각 측정하였으며 주파수가 높을수록 센서의 저항특성은 낮게 측정되었다. 공중합체의 화가구조에 따라서 다르긴 하지만 저습보다는 고습 영역에서 저항이 1 kHz의 주파수를 기준으로 보았을 때 벌어지는 것을 알 수 있다. 따라서 주파수에 따른 보정이 필요할 것이며 3원 공중합체의 주파수에 따른 측정결과를 Figure 6에 각각 나타내었다.

고분자전해질은 이온의 전도를 이용하고 있으며 이러한 전해질의 저항은 온도 의존성을 가지고 있다. 온도 의존성은 1 V에서 주파수 1 kHz로 고정하고 15, 25, 그리고 35 ℃에서 각각 측정하여 그 변화율을 측정하였다. 온도 의존성은 저온에서 고온까지의 저항 변화가 일정한 비율로 나타나야 보정이 용이하다. 이러한 특성은 습도감지 시스템의 온도 보상회로에 의한 보정을 정확하게 실시하여 습도센서의 사용온도 범위를 확장시킬 수 있다. 저항 특성은 저온에서 고온으로 갈수록 낮은 저항 특성을 보였으며 저습보다는 고습에서 변

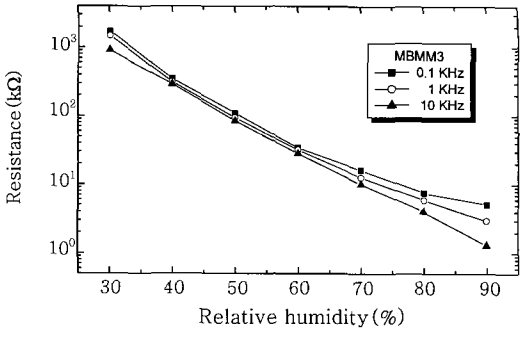


Figure 6. Frequency dependence of the humidity sensor obtained from MEPAB/MEHDAB/METAC/BMA=2/1/6/1 copolymer at 25 ℃ and 1 V.

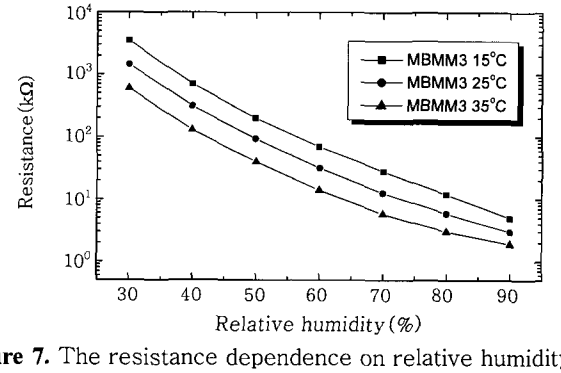


Figure 7. The resistance dependence on relative humidity of humidity sensor obtained from MEPAB/MEHDAB/METAC/BMA=2/1/6/1 copolymer at (■) 15 ℃, (●) 25 ℃, and (▲) 35 ℃ at 1 kHz and 1 V.

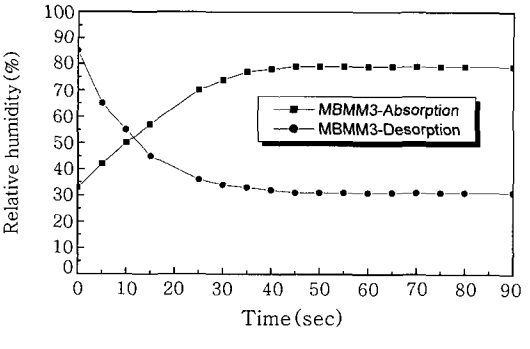


Figure 8. Response time of the humidity sensor obtained from MEPAB/MEHDAB/METAC/BMA=2/1/6/1 copolymer; (●) absorption and (■) desorption process at 25℃.

화율이 작게 나타났다. 습도센의 습도 계수는 모두 상대 습도(30~90 %RH)에 대하여 거의 일정하고 측정결과 약 1 %RH/℃ 이하의 비율로 나타나고 있다. Figure 7에 대표적인 시료의 온도 의존특성을 나타내었다.

응답속도는 고분자의 흡습성 및 감습막의 두께에 좌우하며 박막 습도센서의 경우 아주 빠른 응답속도를 보인다. 그러나 빠른 응답속도는 소폭의 온도 및 습도변화에 민감하게 변화하여 습도센서 제작 후 제품의 검사 또는 보정에 많은 어려움이 있어 적당한 응답속

도를 가져야 한다. 공중합체 조성 중에서 소수성 단량체의 함량이 증가할수록 응답속도가 빠르게 나타남을 확인할 수 있었다. 응답속도 측정은 25 ℃에서 $MgCl_2$ 포화수용액과 KCl 포화수용액을 사용하여 측정하였으며 Figure 8에 나타난 바와 같이 4원 공중합체 MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1의 응답속도는 45초에서 빠른 안정성을 나타났다. 이러한 현상은 고분자 구조에 소수성기가 물분자의 흡착 및 탈착을 용이하게 하여 나타나는 것으로 알 수 있었다.

결 론

브롬 음이온을 가진 MEPAB, MEHDAB와 염소 음이온은 가진 METAC 감습성 단량체를 혼합하여 사용하고 소수성 단량체인 BMA와 공중합하여 다양한 비율의 공중합체를 제조하였다. 이 공중합체들을 이소시아네이트 가교제와 반응하여 최종 고분자막 저항형 습도센서를 제작하였다. 공중합체 중에서 감습단량체의 비가 증가하면 저항이 감소하였으며 특히 METAC의 양이 증가하면 저습영역에서 저항이 크게 감소함을 알 수 있었다. 소수성 단량체의 공중합에 의하여 감습 특성의 조절을 할 수 있으며 내수성 측면에서는 월등하게 좋아졌다. MEPAB/BMA/MEHDAB/METAC=2/6/1/1의 조성비의 경우 30~90 %RH에서 1.4 MΩ~2.9 kΩ을 보여 주었으며 히스테리시스나 내수성 모두 1 %RH 이내로 나타남을 알 수 있었다. 또한 온도 의존성은 1 %RH/℃, 응답속도는 45초로서 저습에서 고습을 동시에 측정할 수 있는 범용 습도센서로서의 응용성을 보였다.

참 고 문 헌

1. Y. Sakai, Y. Sadaoka, S. Okumura, and K. IKeuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **41**, 209. (1984).
2. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Y. Kanakura, and M. Tamura, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2474 (1991).
3. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and H. Fukumoto, *Sensors and Actuators*, **13**, 243 (1988).
4. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 171 (1989).
5. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and M. Shimada, *Sensors and Actuators*, **16**, 359. (1989).
6. J. S. Jo, H. M. Lee, R. Y. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **16**, 266 (1992).
7. T. M. Kim, J. K. Park. R. Y. Lee, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **3**, 598 (1993).
8. J. S. Paek, R. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **18**, 842 (1994).
9. J. S. Paek, J. T. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561 (1995).
10. J. S. Bae and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **20**, 996 (1996).
11. M. S. Gong, M. H. Lee, and H. W. Rhee, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **72**, 185 (2001).
12. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. IKeuchi, *Sensors and Actuators*, **9**, 125 (1986).
13. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
14. S. H. Park, J. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **86**, 68 (2002).
15. M. Higikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensors and Actuators*, **4**, 307 (1983).
16. D. G. Lee, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **31**, 194 (2007)
17. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **109**, 256 (2005).
18. C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 265 (2005).
19. C. W. Lee, H. S. Park, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
20. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).