
고분자 습도센서의 내수성 결함 원인분석에 대한 연구

이봉주*

A study of on the analysis of waterproofing defection's reason about polymer humidity sensor

Boong-joo Lee*

요 약

본 논문에서는 현재 사용되어지고 있는 고분자 습도센서의 내수성 특성 결함현상을 파악하고, 불량률의 원인 규명을 목적으로 한다. 또한, 유추된 불량률의 원인에 대한 진행과정을 구현하고자 불량시료와 개선된 고분자습도센서를 제작하여 불량시편과 개선시편에 대해 고온고습(60℃/95%) 시험조건을 기준으로 하여 모의시험을 행하였다. 그 결과를 통해 내수성 결함 및 그에 대한 원인을 파악 하였고, 결함 메커니즘을 제시하였다.

ABSTRACT

In this paper, We have investigated the weak waterproofing defection characteristic of polymer humidity sensor and identified the cause of failure. In high temperature and high humidity conditions(60℃/95%), the defecting process is simulated about defective and improved samples which are modified for the crosslinking polymer structure's aspect. It is aimed at the defecting reason and suggestion of defection process mechanism.

키워드

Humidity sensor, waterproofing defection, crosslinking system

1. 서론

고분자 습도센서는 기본원리에 따라 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 수분의 흡수에 따라 재료의 전기적 특성이 변하는 것과 다른 하나는 중량이 변하는 것으로 후자의 경우는 수정진동자가 쓰인다. 일반적으로 상대습도에 따른 정전용량의 변화를 이용한 습도센서는 소수성 고분자를 사용하는 것이 효과적이다. 그러나 실제의 습도센서에서는 높은 감도, 빠른 응답, 적은 히스테리시스, 작은 온도계수, 높은 습도에서의 장시간 안정성, 이슬에 대한 저항성 이외에 유기증기나 여러 가스 중에서 견딜 수 있어야 한다. 이런 요건

을 충족하려면 화학반응에 의한 고분자 재료의 변형이 필요하다[1, 2]. 특히, 안정적인 고분자 습도센서의 개발을 위해서는 물에 의한 고분자 박막의 변형 및 내수성 취약에 따른 전기적 특성변화를 명확히 알아야 하는데, 아직도 그 원인에 대해서는 알려지고 있는 않은 상태이다.

본 논문의 목적은 현재 사용되어지고 있는 내수성이 약한 고분자 습도센서의 결함을 파악하고, 모의 실험을 통한 불량률의 원인 규명을 목적으로 한다. 또한, 유추된 불량률의 원인에 대한 진행과정을 구명하고자 불량률이 발생된 시료와 개선시료의 고온고습 시험조건을 기준하여 시험하였다. 그 결과를 통해 내수성 결함

* 남서울대학교 전자공학과(bjlee@nsu.ac.kr)

접수일자 : 2010. 12. 18

심사(수정)일자 : 2011. 01. 28

게재확정일자 : 2011. 02. 09

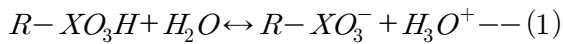
원인 및 결함발생 메커니즘을 파악하여 향후 고분자 습도센서의 개발에 참고하고자 한다..

2-2-1. 외형적 측면

II. 본 론

2-1. 고분자 습도센서의 감습원리

센서의 감습 메커니즘은 센서표면에 흡착된 물분자에 의해 감습 물질이 이온화됨으로써 전기전도 발생되어 전기적인 특성의 변화로써 감습량을 검출하는 것이다. 즉 간단하게 습도감지의 원리를 이야기 하자면 식(1)과 같고 아래와 같이 기술할 수 있다[3].



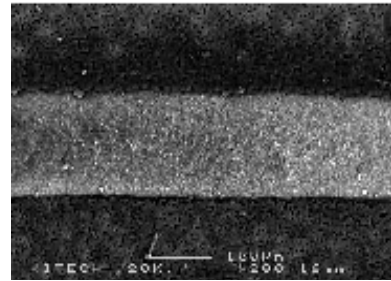
습도센서의 감습 과정

- ① 친수성의 고체 표면에는 물분자가 흡착하여 물의 층을 형성
- ② 표면 염기를 형성
- ③ 제1층의 물분자도 OH기의 회전에 의한 H+의 호핑 전도
- ④ 제2층 이상에서는 H3O+에 의해서 물분자의 흡착량과 함께 전기전도도가 증대
- ⑤ 상온에서 쉽게 흡착 및 이탈이 가능
- ⑥ 전기 전도도의 측정에 의해 상대습도를 알 수 있다.

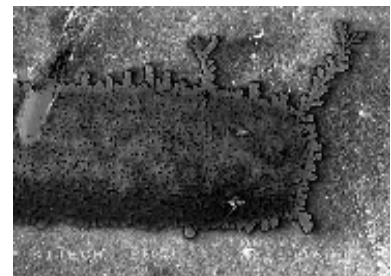
즉, 고분자 감지막이 공기 중의 상대 습도량에 따라 수분을 흡수하고, 식(1)과 같은 이온의 변화가 발생하여 최종적으로는 감습막의 임피던스의 변화하여 이에 대한 전기적 특성변화가 생기는 것이다.

2-2. 고분자 습도센서의 불량현상

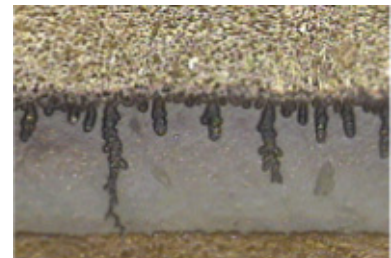
불량시료를 발취하여 전자현미경을 활용하여 불량영역을 관찰하였고, 그 결과 내수성이 약한 고분자 습도센서의 외형적, 전기적, 재료적 측면을 파악한 결과는 아래와 같다.



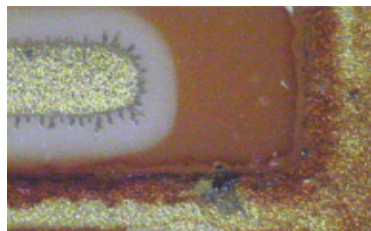
(a) 정상영역 (a) normal field



(b) 불량영역 (c) defective field



(c) 불량영역-트리현상 (c) defective field-tree



(d)불량영역 (d) defective field

그림 1. 결함습도센서의 표면형상
Fig. 1 Image of defective humidity sensors

불량 고분자 습도센서의 표면 형상은 그림 1에 나타내었다. 정상부분과 다르게 불량부분의 경우 표면의 상태가 불안정한 것을 볼 수 있으며, 전극에서의 트리현상 및 황변현상을 볼 수 있다. 여기서 그림1-(c)의 트리현상이란 불안정한 고분자 박막인 경우 혹은 고분자막 내에 공극이 있거나, 도체와 고분자막 사이의 계면에 돌출 부분이 있거나 또는 불안정한 접착부분(De-Lamination)이 있으면 그 부분에서부터 부분 방전이 발생하여 쉽게 트리로 진행되어 질수 있으며, 내수성 및 내구성이 낮은 고분자막의 열화현상과도 밀접한 관계가 있는 것으로 알려졌다[4]. 또한 그림 1-(d)의 황변현상은 일반적인 고분자 습도센서의 고분자 박막의 색변형이 일어나는 현상이다.

2-2-2. 전기전도 측면

불량제품의 경우 저항이 높은 영역도 있고 단락된 영역도 있었다. 전자현미경 촬영결과 그림1-(c)과 같은 트리현상이 관찰되었고, 트리현상이 지속된 시편의 경우 습도센서의 저항값은 상승되고, 저항값의 변화폭이 작아져 감습 특성이 현저히 나빠짐을 확인할 수 있다. 또한, 그림1-(d)과 같은 황변현상 및 산화과정이 많이 지속된 시편의 경우 단락상태로 발전할 수 있으며, 불량시료를 통해 확인되고 있다.

2-2-3. 재료적인 측면 (화학적 분석)

트리현상이 보이는 곳과 황변현상에 의해 색깔이 변한 부분에 대한 성분은 고분자물질로 생각된다. 화학적인 방법을 이용한 결과를 보면, 불량현상이 보이는 센서를 에틸알콜(Ethyl Alcohol)에 용해시키는 경우 고분자막이 쉽게 용해됨을 볼 수 있었다. 이는 불량센서의 고분자 물질은 내화학적성이 안 좋은 것을 알 수 있었으며, 황변현상 및 트리현상으로 생성된 부분의 경우 에틸알콜에는 용해되지 않지만, DMF(N,N-Dimethylformamide)에는 용해됨을 볼 수 있어 불량 원인을 제공하는 성분은 금속계열이 아닌 고분자 형태의 물질임을 확인할 수 있었다. 이를 위해 DMF 용액을 넣은 비이커에 시료를 넣어 초음파 세척기를 활용하여 시간경과에 따른 용해되는 현상을 관찰하였다. 이와 같이 용해된 성분을 농축시켜 KBr에 도포한 후 적외선분광(FT-IR, Bio Red社; FTS-3000MX)분석을 통해 얻어진 결과는 그림2이다. 그림의 결과를

보면 감습막과 산화막 모두 고분자임을 확인할 수 있으며, C=C결합(1600cm⁻¹)의 특성피크의 감소와 C-O결합(1000cm⁻¹)의 특성피크의 증가현상을 확인할 수 있어 불량 원인이 된 물질은 금속성분이 아닌 고분자물질로 판단된다.

이를 근거로 추정된 가교시스템이 안된 예상되는 불량시료의 분자구조는 그림3에 나타내었다.

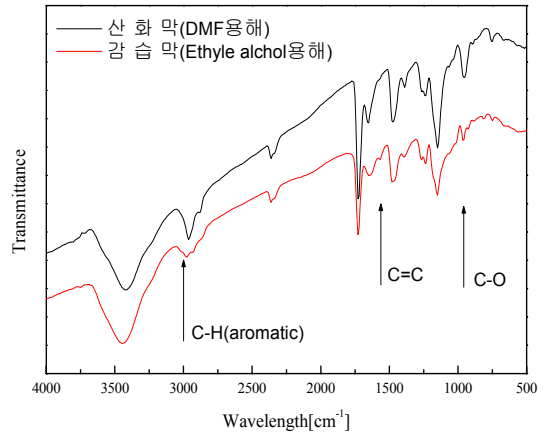


그림 2. 결함습도센서의 FT-IR 특성 분석
Fig. 2 FT-IR of defective humidity sensor

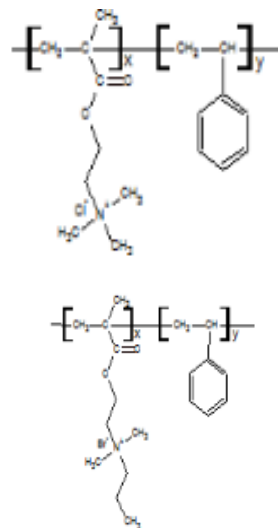


그림 3. 예상되는 분자구조식
Fig. 3 Expected molecular structure

2-3. 결합발생원인

상기의 내용을 기준하여 결합이 발생하는 경우에 따른 현상을 정리하면 다음과 같다.

첫째, 내수성이 약한 고분자습도센서의 경우는 시간이 경과함에 따라 고분자막이 물에 용해됨으로 인해 저항값이 상승하며, 감습물질의 이온화로 인한 저항값의 변화폭이 작아져 결국 감습특성이 현저히 나빠진다.

둘째, 불량 고분자 습도센서를 장기적인 환경시험 및 부하시험 하는 경우, 장기간의 상시 동작전압 및 이상 온도상승, 열신축(열싸이클)등의 전기적 요인과 복합작용으로 고분자막의 열화현상이 지속되어 화학적인 진행되며, 고분자막과 도체의 계면에서 절연이 파괴되기 시작하여 나뭇가지 모양으로 절연이 파괴되는 트리현상이 발생한다.

III. 실험결과

현상과악과 실험분석을 통한 결과들을 기준하여 가교시스템을 증가시킨 고분자습도센서를 제작하였다. 제작된 고분자 습도센서와 기존의 내수성이 약한 고분자습도센서를 동일한 고온고습상태에서 모의실험을 통해 동일한 불량현상을 파악하고자 한다. 또한 이를 근거로 내수성 파괴 메커니즘을 제안하고자 한다.

가교시스템을 보강시킨 고분자 습도센서의 특징은 내구성 즉 열 그리고 수분에 대한 안정성을 향상시킨데 있다. 또한 가교시스템의 도입으로 감습특성의 직선성을 향상시켜 습도센서의 정확도를 증가시켰다. 가교는 수산기(hydroxyl)를 가지는 단량체를 고분자주쇄(main chain)에 도입하고 이를 이 차적인 화학적 가교결합을 통하여 최종 감습막을 제조한다. 가교제로는 isocyanate계 가교제를 사용하였고, 수산기와 isocyanate의 반응은 우레탄(urethane) 결합이 일어나는 공유결합성 가교반응이다. 이러한 가교는 일반적으로 내후성 및 가소성을 부여하는 특성을 보이므로 감습막의 내구성 향상과 더불어 가교로 인한 막의 경직성을 보완해줌으로써 경시변화요인을 최소화하였다.

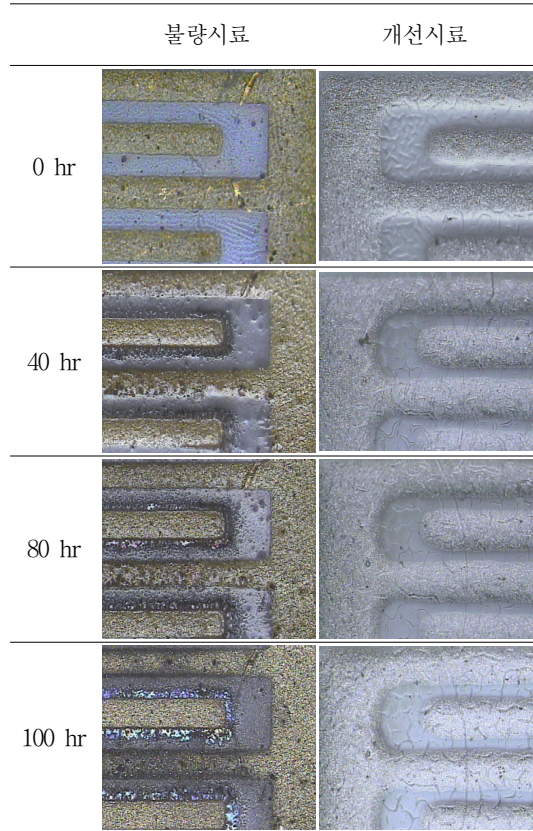


그림 4. 가혹조건에서 시간에 따른 표면형상
Fig. 4 Surface image with severe condition's time
(conditions : 60°C/RH95%)

3-1. 현상규명을 위한 모의시험(외형형태 변화)

습도센서의 고온고습 측정 조건을 근거로 하여 짧은 시간에 효과를 재현하고자 좀 더 가혹한 분위기인 고온고습상태(60°C/95%)에서 전압(AC5V, 1kHz, 구형파)을 인가하였고, 시간경과(100시간)에 따른 감습막의 변화를 관찰하였다.

그림4은 불량시료와 가교시스템을 개선시킨 시료에 대해 동일조건에서 시간경과에 따른 얻어진 표면형상 결과를 나타낸 것이다. 모의시험 결과를 보면, 불량시료의 경우 40시간 이후부터 센서 모물질 표면의 이상이 보이기 시작하였으며 80시간 경과 후부터는 전극에도 트리현상 및 황변현상과 같이 불안정한 형상을 보이고 있다. 그에 비해 가교성을 증가시킨 고분자습도센서의 모물질의 표면형상을 100시간이 되어도 표면형상에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

3-2. 가혹조건하에서의 습도특성 모의시험

3-2-1. 테스트 조건

가혹조건하의 습도센서의 특성을 측정하기 위한 회로는 그림5와 같다. 또한 가혹의 온습도조건은 60°C, 95% RH로 설정하여 항온항습기를 활용하여 측정하였다. 즉, 항온항습기에 센서 측정모듈을 포함시켜 일정조건이 된경우에 습도특성을 측정하였다.

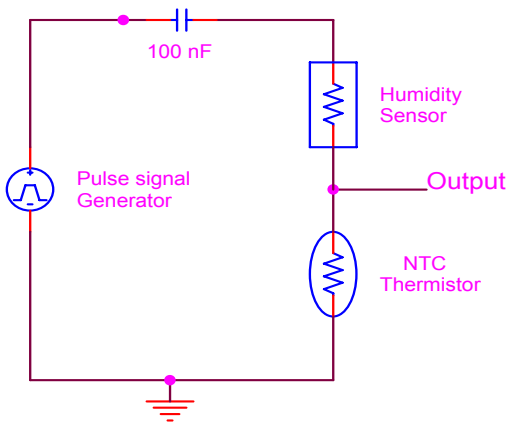
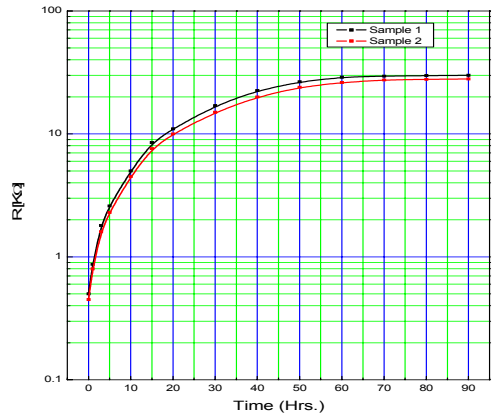


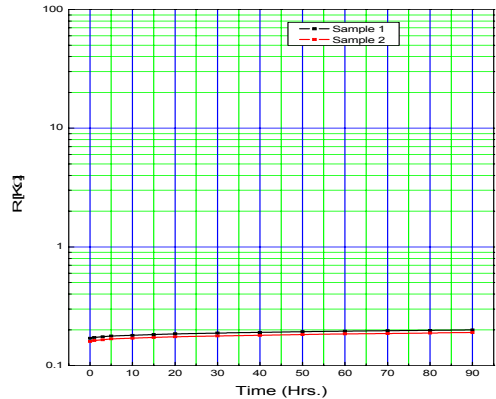
그림 5. 측정회로
Fig. 5 Measurement circuit

3-2-2. 습도특성 결과 및 메커니즘

시험회로를 구성해 습도센서를 항온 항습기 내에 설치하고 60°C/95%로 설정해 온·습도가 설정값에 대해 안정된 후 시료를 측정하였다. 그 결과는 그림6에 나타내었다. 불량시료(a)의 습도특성을 보면 100시간동안 거의 50배 정도의 저항변화를 보이는 반면 개선된 시료(b)의 경우는 저항변화가 거의 없는 것을 볼 수 있었다. 즉 이런 결과들을 볼때 고분자습도센서의 내수성결함의 원인은 내수성이 약한 Styrene계 단량체의 모물질의 현상 때문인 것을 알수 있었다.



(a) 불량 시료
(a) defective sample



(b) 개선시료
(b) improved sample

그림 6. 가혹조건에서의 감습특성
Fig. 6 Humidity characteristics with severe condition times

IV. 결론

상기의 결과로부터 내수성이 약한 고분자습도센서의 내수성 결함원인은 아래와 같이 진행됨을 알 수 있었다.

- 1단계 : 외부의 수분으로 인한 고분자막의 물에 의한 용해 단계.

이 과정은 내수성 및 가교시스템이 불안정한 전해질 고분자일수록 고분자막의 용해가 빠르게 진행될

수 있는 가장 중요한 단계이다.

- 2단계 : Tree현상 단계.

고분자막의 물에 의한 용해현상으로 인해 고분자막이 불균일한 현상발생하게 되고, 불균일한 막을 통한 전기적인 트리현상이 발생된다. 이것으로 부터 고분자막의 열분해현상과 산화현상 발생된다. 전기적 현상에서는 트리현상으로 인해 저항값이 급격히 증가하는 현상을 볼 수 있는 단계이다.

- 3단계 : 고분자막의 황변현상 단계.

Stylene계 단량체를 사용하는 경우 특히 더 많이 발생하는 현상의 단계이고, 벤젠의 C=C결합이 산화현상을 통한 결합파괴(C=C 결합감소/C-O 결합상승)로 인한 황변현상 (고분자막의 색변형)이 일어나는 단계이다.

- 4단계 : 전기적인 단락현상 단계

황변현상과 산화현상의 진행을 통한 전극간의 단락현상 발생하는 단계이다.

즉, 고분자 습도센서의 내수성의 결함은 styrene계 단량체의 황변현상과 용해현상이 쉽게 일어나는 모물질의 원인으로 판단 될 수 있고, 상기의 단계로 내수성이 파괴되는 것을 유추할 수 있었다.

본 연구의 결과로부터 신뢰성 증진 고분자습도센서의 모물질 개발에 도움이 되었으면 한다.

감사의 글

이 논문은 2010년 남서울대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고 문헌

[1] M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara and A. Jinda, "A thin-film resistance humidity sensor", *Sensor and Actuators*, vol.4, pp. 307-315, 1983.

[2] Y. Sakai, Y. Sadaoka and M. Matsuguchi, "Humidity sensors based on polymer thin films", *Sensors and Actuators*, Vol. 35. No.1, pp. 85-90, 1998.

[3] 민남기, "센서전자공학", 통일출판사, pp. 438~450, 2005.

[4] 조영신, 김상욱, "고분자 절연재료에서 전기트리 열화 및 절연파괴 현상", *한국재료학회지*, 9권 4호, pp. 398-403, 1999.

저자 소개



이봉주(Boong-joo Lee)

1996년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사)

1998년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

2003년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사)

2004년~2007년 LG전자 디스플레이연구소

2007년~현재 남서울대학교 전자공학과 조교수

※ 관심분야 : 디스플레이, 센서, 신재생에너지