

4차 암모늄화된 메타크릴레이트 유도체 고분자 감습막의 전기적 성질

백 지 선 · 이 임 열 * · 박 정 기 * * · 공 명 선 †

단국대학교 화학과, 재료공학과, 한국과학기술원 화학공학과

(1994년 7월 5일 접수)

The Electrical Properties of Humid Membrane Composed with Polymers of Quarternized Ammonium Methacrylate Derivatives.

Jee-Seon Paek, Rhim-Yeol Lee,* Jung-Ki Park,** Myoung-Seon Gong[†]

[†] Department of Chemistry, Dankook University Cheonan 330-714, Chungnam, Korea

*Department of Materials Engineering, Dankook University
Cheonan 330-714, Chungnam, Korea.

**Department of Chemical Engineering Korea Advanced Institute of Science
and Technology, 373-1 Kusung-dong, Yusong-Ku, 305-701, Taejon, Korea.

(Received July 5, 1994)

요 약 : Methacryloxyethyl dimethyl n-hydroxyalkyl (C_2 , C_3 , C_6 , C_8 and C_{11}) ammonium bromide 단량체들을 감습막으로 사용하기 위하여 제조하였다. 이들을 알루미늄 기판위에 금으로 인쇄된 전극에서 광개시 중합에 의해 도포하였고 상대 습도 변화에 대한 전기적 성질을 측정하였다. 임피던스는 감습막의 두께가 증가할수록 감소하였으며 또한 단량체의 알킬 치환체의 탄소사슬이 길어질수록 증가하였다. 6-Hydroxy hexyl 치환체로 이루어진 감습막의 임피던스는 30-90 %RH범위에서 250K Ω 에서 1K Ω 까지 변화였다. 15 $^{\circ}$ C ~ 35 $^{\circ}$ C 범위에서의 온도 의존상수는 -0.5 %RH/ $^{\circ}$ C이었으며 히스테리시스는 $\pm 2\%$ RH의 범위 안에서 나타났다. 응답속도는 33~85 RH%의 사이에서 변화할 때 35 초이었다.

Abstract : Methacryloxyethyl dimethyl n-hydroxyalkyl (C_2 , C_3 , C_6 , C_8 and C_{11}) ammonium bromide monomers were prepared to be applied to the humid membrane. They were syringe coated onto the alumina substrate printed with gold electrode by photoinitiated polymerization and then the changes in electrical properties with humidity were measured. It was found that the impedance decreased with the increase of the thickness of the humid membrane. And also it was found that the impedance increased as the carbon chain of alkyl substituent in the monomer increased. For the humid membrane composed of 6-hydroxyhexyl substituent, the impedance was varied from 250K Ω to 1K Ω in the range of 30-90%RH. The temperature dependence coefficient for 15 $^{\circ}$ C ~ 35 $^{\circ}$ C was found to be -0.5 %RH/ $^{\circ}$ C and the hysteresis fell within the range of $\pm 2\%$ RH. The response time was found to be 35 seconds for varying humidity from 33% to 85%RH.

Keywords : humid membrane, electrical properties, quarternized acrylate, impedance.

서 론

습도의 계측은 최근 산업의 발전 및 다변화에 따라서 중요성이 증가되고 있으며 그 측정 범위도 수 ppm에서 결로 상태까지 측정을 필요로 하고 있다. 또한 자동화의 발전에 따라 습도조절, 건조, 공기조절, 결로감지, 농업재배 등에 습도 센서가 다양하게 사용되고 있으며 그 수요량도 크게 증가하고 있다.¹⁻³ 고분자 전해질은 수분을 민감하게 흡탈착함에 따라서 전기적 특성이 변화하기 때문에 습도 센서의 감습막 재료로서 널리 이용되고 있으며, 빠른 응답속도, 넓은 측정범위, 소형화 및 대량 생산이 가능하다.⁴⁻⁷ 고분자 감습막은 사슬에 염을 다수 포함하고 있는 고분자 전해질로서 보통 염을 포함하고 있는 단량체의 중합에 의하여 얻어진다. 양이온으로서 단량체에⁸⁻⁹ carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid 등의 sodium 또는 potassium 염이 포함된 것과 4차 염화된 할로젠 염이 음이온계로서 이용되고 있다.¹⁰⁻¹⁵ 습도 센서는 상대 습도의 변화에 따라 전극위에 도포된 감습막의 전기적 성질이 직선상으로 변화하는 것이 요구되며 습도 센서의 구동회로 및 사용 계기에 따라 감습 특성의 변화가 요구되고 있다.

대개 30%RH~90%RH 범위에서 $1K\Omega \sim 1M\Omega$ 의 임피던스의 변화가 요구 되는데 하나의 감습 재료로서 이 넓은 범위를 충족시키는 것은 매우 어렵다. 30%RH~90%RH 사이에서 좋은 직선 관계를 유지하며, 감습 특성을 다양하게 변화시키기 위해서는 감습 단량체의 화학적 구조를 변화시킴으로서 가능한데 이렇게 구조를 변화시킬수 있는 감습성 단량체는 그리 많지 않다. 하나의 감습 단량체가 고정되고 감습 특성을 소폭 변화시킬 수 있는 것으로 수용성 중합체인 PEG나 폴리 비닐 알콜 등의 첨가에 의해 가능하나 응답속도의 감소, 히스테리시스의 증가 및 습도센서의 제조상 점도의 증가로 인하여 많은 문제를 야기하게 된다.⁸

본 연구에서는 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate가 4차 염화될 때 사용한 할로젠 화합물에

따라서 화학 구조가 용이하게 변화할 수 있다는 것을 이용하여 여러 종류의 4차 염화된 메타크릴레이트 단량체를 합성하였고 이 단량체의 화학구조가 감습 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 여러가지 전기적 특성을 조사하여 최종 습도 센서로서의 응용 가능성을 타진하였다.

실 험

N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate (Aldrich Chem. Co.)는 calcium hydride로 건조한 후 진공 증류하여 사용하였다. 2-Bromoethanol, 3-bromopropanol, 6-bromohexanol, 8-bromooctanol과 11-bromoundecanol(Aldrich Chem. Co.)는 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다. 감습성 단량체 합성시 사용한 용매인 acetonitrile은 calcium hydride로 건조하여 증류 후 사용하였으며 재결정 용매로 사용된 ethylacetate, methylene chloride는 시약용 특급시약을 그대로 사용하였다. 개시제로 사용한 benzoin methyl ether(Aldrich Chem. Co.)는 에탄올/물(85/15)에서 재결정한 후 은박지로 햇빛을 차단 보관하여 사용하였다.

단량체의 합성을 확인하기 위하여 ¹H NMR 스펙트라는 Varian EM-360A를 사용하였으며, IR 스펙트라는 Midac spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 습도측정에 사용한 항온습습조는 Tabai Espec. Model PI-2G(30~98%RH, -40℃~150℃)를 사용하였고 임피던스는 LCR미터($0.1\Omega \sim 20\Omega$, Boonton 5110)를 사용하여 측정하였다.

감습막의 측정에 사용한 전극 cell은 Fig. 1과 같이 전자 회로용 알루미늄 기판($10 \times 5.08 \times 0.635\text{mm}$) 위에 5개의 빗살이 양쪽에 맞물린 형태의 전극을 실크인쇄한 후 소성하여 제조하였다. 전극은 금을 사용하였으며 soldering pad부분은 Ag-Pd 합금을 사용하였다.

감습성 단량체의 합성. 17.1g(150mmol)의 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate, 0.1g의 hydroquinone을 50ml의 acetonitrile에 용해한 후 0

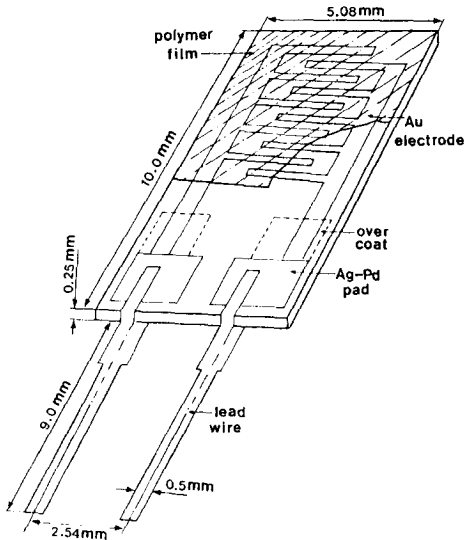


Fig. 1. Sensor structure of electrode coated with polymers of quarternized ammonium methacrylate.

℃에서 18.75g(150mmol)의 2-bromoethanol을 50ml의 acetonitrile에 녹인 용액을 1시간에 걸쳐 적하하였다. 그후 상온에서 8시간 반응한 다음 용매를 제거한 후 결정상의 고체를 얻었다. 이 고체를 n-hexane을 사용하여 미반응물을 제거한 후 ethylacetate에서 재결정하여 흰색 분말상의 고체를 얻었다. 3-Bromopropanol, 6-bromohexanol, 8-bromooctanol 그리고 11-bromoundecanol도 비슷한 방법에 의하여 합성하였다.

1; FT-IR(KBr) : 3386(br, O-H), 2972(C-H), 1723(C=O), 1296, 1167, 1082(C-O and C-N) cm^{-1} .

^1H NMR(D_2O) : δ =5.3, 5.7(d, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 4.2(br, 1H, OH), 3.8~3.0(m, 8H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.9(s, 6H, $\text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3$), 1.6(s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

3; FT-IR(KBr) : 3388(br, O-H), 2934, 2858(C-H), 1722(C=O), 1296, 1163, 1055(C-O and C-N) cm^{-1} .

^1H NMR(D_2O) : δ =5.3, 5.8(d, 2H, $\text{CH}_2=$

$\text{C}-$), 4.2(br, 1H, OH), 3.2~3.7(m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ and $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.9(s, 6H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.8(s, 3H, $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1.4(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

5; FT-IR(KBr) : 3354(br, O-H), 2920, 2851(C-H), 1720(C=O), 1302, 1172, 1057, 1026(C-O and C-N) cm^{-1} .

^1H NMR(D_2O) : δ =5.3, 5.7(d, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}-$), 4.2(br, OH), 3.8~3.0(m, 8H, $-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ and $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.9(s, 6H, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.4(m, 18H, $-\text{N}^+-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$).

감습막의 제조. 감습막은 전극 위에 도포되어야 하기 때문에 전극 위에서 직접 증합에 의해서 제조하였다. 10g의 dimethylsulfoxide에 1g의 methacryloxyethyl dimethyl 6-hydroxyl ammonium bromide, 10mol%의 N,N'-methylenebisacrylamide, 개시제로서 5mol%의 benzoin methylether를 용해하여 감습용액을 제조하였다.

그밖의 감습 단량체의 농도는 10g의 dimethylsulfoxide에 각각 2g, 1.5g, 1g 그리고 0.5g을 용해하고 가교제 및 개시제는 같은 비율로 첨가하여 실험에 사용하였다. 아세톤으로 세척한 전극을 수평으로 놓고 그위에 $10\mu\text{l}$ 용량의 마이크로 주사기로 $5\mu\text{l}$ 의 용액을 주사하여 도포하였다. 수평이 유지된 상태로 질소가 충전된 Pyrex chamber 속에서 2개의 20W의 366nm의 mercury lamp에 의하여 광증합을 진행하였다.

자외선등과 실험 전극 사이의 거리는 약 15cm이었으며 증합 chamber안의 온도는 약 40℃, 증합 시간은 48시간이었다. 증합 후 dimethylsulfoxide를 완전히 제거하기 위하여 80℃의 진공에서 24시간 건조하였다. 다른 단량체의 감습용액 제조, 감습막의 도포 및 증합은 같은 방법으로 진행하여 습도 센서를 제조하였다.

Impedance의 측정. 상대 습도에 따른 임피던스의 측정은 항온 항습조의 온도가 25℃, 상대 습도가 30%RH에서 평형이 되었을때 LCR미터의

4차 암모늄화된 메타크릴레이트 유도체 고분자 감습막의 전기적 성질

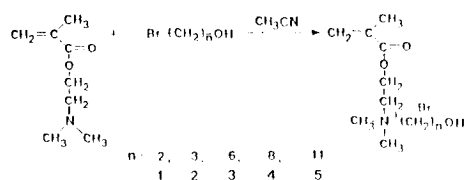
출력 1V, 주파수 1KHz에 습도를 변화시키면서 임피던스의 변화를 측정하였다. 30%RH→40%RH→50%RH→60%RH→70%RH→80%RH→90%RH의 가습과정과 90%RH→70%RH→50%RH→30%RH의 제습과정 순으로 히스테리시스를 측정하였다. 온도의존성은 항습조의 온도를 15°C, 25°C 그리고 35°C로 변화시키며 그밖의 주파수 및 출력은 동일하게 하여 측정하였다. 주파수 의존성은 1KHz 및 100KHz에서 측정하였으며 그밖의 조건은 같게하여 시작 전극의 성능을 측정하였다.

감습센서의 응답 속도는 500ml의 2구 플라스크에 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 포화 수용액과 KCl 포화 용액의 상대습도가 20°C에서 33과 85%RH를 각각 나타내준다. 33%RH에서 평형을 이룬 감습센서의 전극에 LCR미터를 연결하여 85%RH 쪽으로 신속히 이동하여 임피던스가 변하여 평형을 이룰때의 시간을 측정하였다. 제습과정의 응답속도도 85%RH에서 시작하여 33%RH 용액으로 이동시켜 같은 방법에 의하여 측정하였다.

결과 및 고찰

전극기관은 전자산업의 집적회로에 사용되는 다공성 알루미늄 기관을 사용하였으며 전극부분은 잿은 사이클 횡수, 염과의 접촉 등에 의한 부식성을 방지하기 위하여 금을 사용하였다. Soldering pad 부분은 금전극과 땀납과의 접착성을 용이하게하기 위해서 Ag-Pd합금을 사용하였으며 5개의 맞물린 이를 가진 전극을 실크 인쇄한 후 소성 과정을 거친 후 최종 전극을 제조하였다. 금 전극의 두께는 8-13 μm 사이였으며 면저항은 0.05 Ω/cm^2 내외 이었다.

감습성 전해질 막은 여러 종류의 4차 암모늄 염을 포함하는 메타크릴 단량체의 변화에 따른 감습 특성의 변화를 얻기 위하여 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 6-hydroxyhexyl, 8-hydroxyoctyl 그리고 11-hydroxyundecyl기를 치환하여 합성하였다.



감습 단량체의 합성은 극성이 큰 용매인 acetonitrile용매 중에서 진행하였으며, 4차 염화반응 중 중합을 억제하기 위하여 하이드로퀴논을 억제제로 사용하였다.

감습막은 dimethylsulfoxide에 일정한 중량의 단량체 1~5를 용해하고 고습시 및 건조에 대한 안정성을 도모하기 위하여 N,N' methylenebisacrylamide를 가교제로 사용하여 제조하였으며 여기서 사용한 감습 단량체와 가교제의 양은 중합시 막에 대한 안정성 및 감습 특성을 고려하여 결정하였다.¹⁵ 광 개시제로는 366nm의 자외선 등에서 라디칼 생성이 가능한 benzoin methylether를 사용하였으며 개시제의 농도는 단량체의 5mol%를 사용하였다. 감습 용액을 일정한 양으로 전극위에 도포하기 위하여 10 μl 용량의 마이크로 주사기를 사용하였으며 5 μl 의 양을 도포하였다.

Hydroxyalkyl기의 치환은 전극의 기관과의 접착성을 현미경으로 관찰 하였을때 같은 비율의 가교제를 사용하였을때 고농도(10g의 DMSO에 2g의 단량체를 녹인 경우)시 막의 균열이나 파열현상이 생겼으며 C_{11} 의 치환기의 경우 측쇄의 소수성 결합 및 결정화에 의하여 불투명하고 부서지기 쉬운 막이 형성되었다. 그러나 hexyl, octyl기와 같이 측쇄의 길이가 적당히 길어지면 가소화 효과에 의하여 비교적 유연성이 좋아 단단한 좋은 막이 형성되었다.

여러가지 단량체 염을 사용한 고분자 전해질로서 이루어진 감습 센서들은 전기적 특성으로서 상대습도 대 임피던스 의존성을 측정하였다. 그 결과들이 Table I에 나타나 있다. 단량체들은 C_2 , C_3 , C_6 , C_8 그리고 C_{11} 에 대하여 실험하였으며, C_6 에 대하여 농도변화에 대한 효과도 실험하였다. 또한 가교도

Table I. The Relative Humidity Dependence of Impedance for the Humidity Sensors Under Various Conditions

C_n^*	%RH	30	40	50	60	70	80	90	Ref.
C_6	0.05	250	84	33	14	6.2	2.9	1.35	가교제 10%
	0.10	117	44	17	8	3.6	1.7	0.86	
	0.15	66	26	10	5.3	2.5	1.3	0.7	
	0.20	51	20	8.2	3.8	1.9	1.05	0.57	
C_6	0.05	320	100	43	18	8	3.6	1.7	가교제 20%
	0.10	183	64	25	11	4.6	2.2	1.1	
	0.15	125	36	13	5.6	2.5	1.15	0.56	
	0.20	88	29	11	4.7	2.1	1.0	4.9	
C_2	0.05	120	38	14	6.3	2.8	1.5	0.92	가교제 10%
C_3	0.05	166	65	21	10	4.1	2.2	1.2	
C_8	0.05	1000	310	100	34	13	5.2	2.4	
C_{11}	0.05	-	1300	470	150	50	15	4.0	
C_6	0.05	260	←	36	←	6.8	←	1.35	가교제 10% 제습과정
	0.05	340	←	48	←	8.8	←	1.7	가교제 20% 제습과정
C_6	0.05	395	140	60	27	12	5.4	2.6	100HZ
C_6	0.05	430	130	48	21	9.6	4.3	2.0	15°C
	0.05	140	54	23	10.5	4.8	2.3	1.1	35°C

* Monomer concentration in g/1g of dimethylsulfoxide.

에 대한 변화의 결과도 나타내고 있으며 히스테리시스, 온도 의존성, 주파수 의존성의 결과도 나타나 있다. 전압 1V, 온도 25°C 그리고 주파수 1KHz에서 측정한 C_6 단량체의 대표적인 감습 특성이 Fig. 2에 나타나 있다. 마이크로 주사기를 사용하여 도포한 5개 시료의 특성 분포가 비교적 접근하여 일정한 영역안에 나타나며 그 분포는 ± 2 %RH의 범위에 있다. 30%, 60% 그리고 90% RH에서 임피던스는 각각 250K Ω , 14K Ω , 1.3K Ω 을 나타내주며 좋은 직선관계를 보여주고 있다. 가교제 농도가 증가하면 가교 결합의 증가에 의하여 내수성은 증가할 수 있지만 감습막의 수분의 흡탈착의 어려움에 의해 응답속도가 느려지고 이온의 이동이 용이하지 못하여 임피던스가 크게 증가하고 있다. 본 실험에서는 가교제를 10% 사용하였을때 비교적 양호한 성질을 보여 주어 이를 고정하여 실험하였는데 Fig. 3에서 가교도가 20%일때의 감습 특성이 나타나 있으며 -2.5%RH의 임피던스가 증

가하고 있다. 감습용액 중 단량체의 농도 변화에 대한 임피던스의 변화를 Fig. 4에 나타내었는데 C_6 의 단량체의 경우 농도가 증가하면 임피던스가 점차적으로 감소함을 보여주고 있다. 그 이유는 전극과 접촉하는 염의 농도가 증가하기 때문이나 막의 두께가 증가하면 수분의 흡탈착의 속도가 느려져서 응답속도가 느려지게 된다. 그러나 농도를 더이상 증가시키지 못하는 이유는 두께의 증가에 따라 막의 균열이 현미경 상으로 관찰되어 균질의 막의 생성에 도움이 되지 못하기 때문이다. Fig. 5에 C_6 단량체를 사용한 감습막에서 흡탈착시의 전기적 특성을 나타낸 히스테리시스가 나타나 있으며 ± 2 %RH 범위 내에서 나타나고 있다. 4차 염을 포함하는 단량체의 알킬기 변화에 의한 임피던스 변화가 Fig. 6에 나타나 있는데 알킬기의 길이가 증가함에 따라 임피던스가 크게 증가하고 있다. 이는 감습막의 구조에서 알킬기의 증가에 따른 염의 농도가 상대적으로 감소하기 때문이나 알킬기 길이 변화에

4차 암모늄화된 메타크릴레이트 유도체 고분자 감습막의 전기적 성질

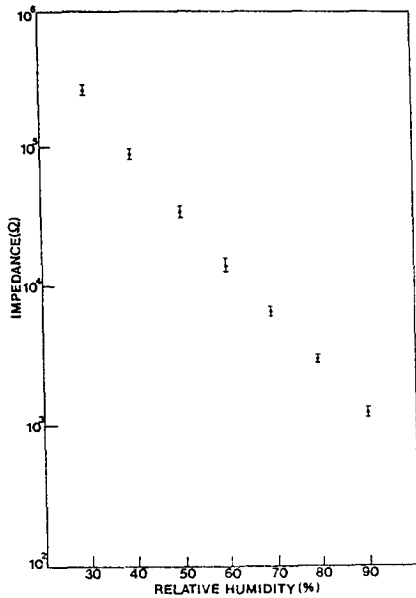


Fig. 2. Dependence of impedance on the relative humidity for the five humid membranes obtained from 0.05g of C_6 monomer in 10g of DMSO at 25°C, 1KHz and 1V.

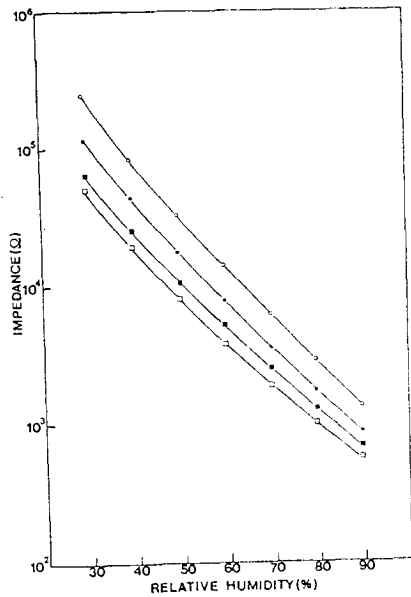


Fig. 4. Dependence of impedance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from (○) 0.05, (●) 0.1, (■) 0.15 and (□) 0.2g of C_6 in 10g of DMSO at 25°C, 1KHz and 1V.

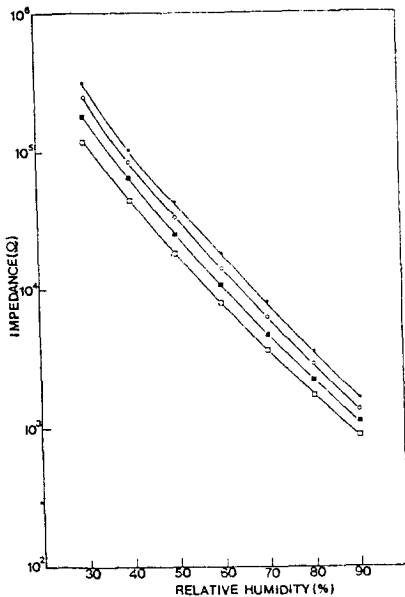


Fig. 3. Dependence of impedance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from (○) C_6 10%, (●) 20% cross-linked C_6 (0.05g in 10g of DMSO) and (□) 10%, (■) 20% cross-linked C_6 (0.1g in DMSO) at 25°C, 1KHz and 1V.

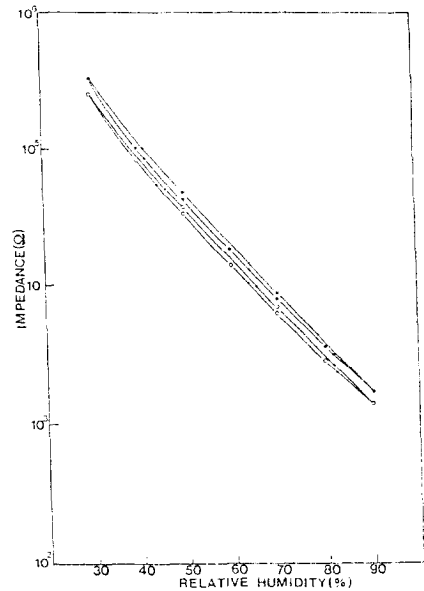


Fig. 5. The hysteresis of impedance for the polymer obtained from (●) 20% and (○) 10% cross-linked C_6 (0.05g in 10g of DMSO) between absorption and desorption process at 25°C, 1KHz and 1V.

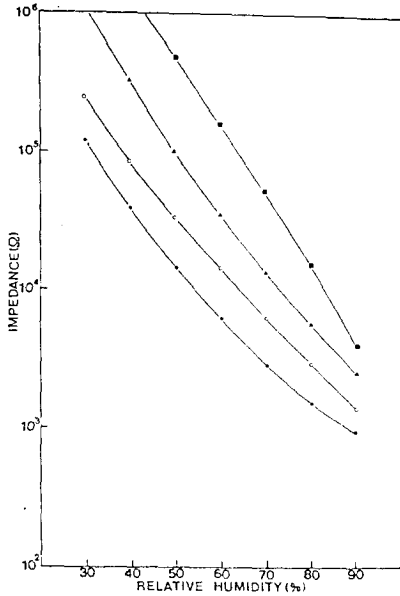


Fig. 6. The relative humidity dependence of impedance for the humidity sensor obtained from (●) C_2 , (○) C_6 , (▲) C_8 and (■) C_{11} monomers at a concentration of 0.05g in 10g of DMSO at 25°C, 1KHz and 1V.

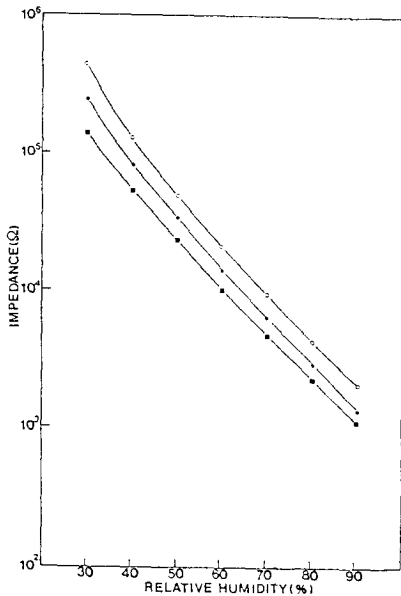


Fig. 7. The impedance dependence on the temperature for the polymer obtained from C_6 monomer at a concentration of 0.05g in 10g of DMSO at (○) 15°C, (●) 25°C and (■) 35°C at 1KHz and 1V.

대한 임피던스 의존성이 의외로 커지는것은 위와같은 원인 이외에 소수성 부분의 증가로 인해 이온의 농도가 크게 감소하는 것으로 생각되며 C_{11} 의 감습막의 경우 측쇄의 결정화에 의하여 시료간 오차가 크고, 히스테리시스도 매우 큰 특성을 보여준다. Hexyl 및 octyl기를 포함하는 4차 암모늄 단량체의 감습막의 경우 30%, 60%, 그리고 90% RH에서 각각 그리고 250KΩ, 14KΩ, 1.3KΩ 및 1MΩ, 34KΩ, 2.4KΩ을 보여주어 감습센서로서 적합한 특성을 보여주고 있다. C_2 및 C_3 가 치환된 감습막의 경우 사슬 길이의 차이가 작아서 상대적으로 이온의 농도가 증가함에 따라 작은 임피던스 차이를 보이거나 수분의 흡탈착이 용이하지 못하여 C_6 보다 상대적으로 큰 히스테리시스를 나타내 준다. 그러나 다른 소수성 단량체와의 공중합 등을 시도할 때에는 좋은 감습성 단량체로 사용될 수 있을 것이다. 감습막에 의해 흡착된 수분은 4차 암모늄 염을 해리하여 이온이 이동하기 때문에 온도가 증가하면 이동도가 증가하여 임피던스가 감소하게 된다. 15, 25 그리고 35°C에서 온도 의존성을 Fig. 7에 나타내었다. 계산에 의한 온도 의존성 계수는 1°C 증가시 임피던스 감소 비율을 상대습도 감소율로 나타낸것으로 $-0.5 \sim -0.6\%RH/^\circ C$ 이다. 이 값은 다른 감습 단량체를 사용한 감습소자에서도 비슷하게 나타나며 감습센서로서 응용시 온도의 보상이 필요하다. 가해진 주파수에 대한 의존성을 1KHz, 100Hz에서 측정하여 그 결과를 Fig. 8에서 보여주고 있다. 감습막은 가해진 주파수에 따라 임피던스의 변화를 나타내고 있는데 주파수가 작아지면 임피던스는 조금씩 증가하고 있다.

감습 소자로서의 응용시 급작스런 상대습도에 대해 민감하게 작동해야 응용성이 있다. 습도 센서로서의 응답속도는 도포된 감습막의 두께에 따라 약간의 차이를 주고 있지만 33%RH→85%RH 및 85%→33%RH 변화시 약 35초 정도에서 평형을 이루어 일정한 임피던스를 가지는 것으로 응답속도를 Fig. 9로부터 알 수 있다.

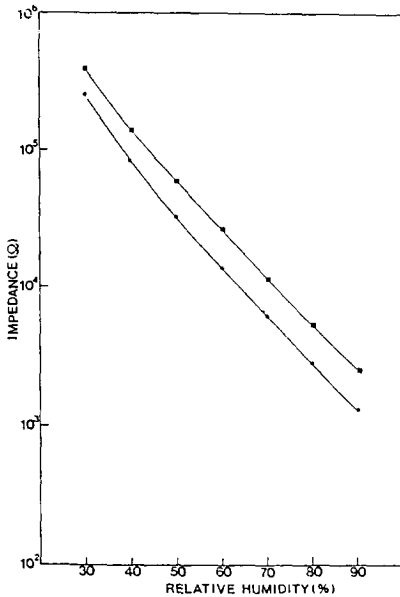


Fig. 8. The impedance dependence on the applied frequency of (●) 1KHz and (■) 100Hz for the humidity sensor obtained from C_6 monomer at a concentration of 0.05g in 10ml of DMSO at 25°C and 1V.

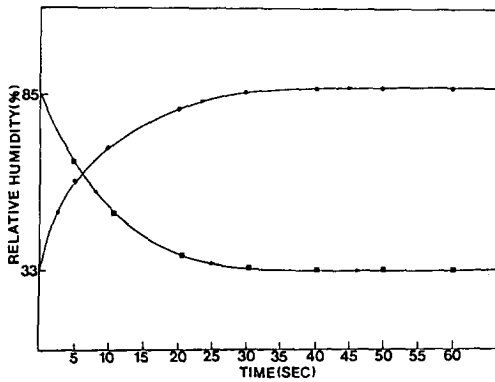


Fig. 9. Response characteristics of the humidity sensor obtained from C_6 monomer (●) absorption and (■) desorption process at 20°C at a concentration of 0.05g in 10g of DMSO.

결론

N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate와 여러 가지 hydroxyalkyl(C_2 , C_3 , C_6 , C_8 , C_{11}) bromide와 반응에 의하여 4차 염화된 메타크릴레이트 감습성 단량체를 합성하였으며 이를 전극 위에 광 중합에 의하여 고분자 전해질이 도포된 습도센서를 제조, 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 도포된 감습막의 농도가 증가하면 임피던스가 감소하였으며 알킬기의 길이가 증가할수록 임피던스는 크게 증가하였다. C_6 의 감습 단량체가 막의 상태, 전극과의 접착성과 감습 특성을 고려할때 가장 적합하였으며 30%, 60% 그리고 90%RH에서의 임피던스는 각각 250K Ω , 14K Ω 그리고 1.3K Ω 이었다.

2. 각 단량체로 얻어진 감습막의 온도 의존성 계수는 -0.5~-0.6%RH/°C이며 소자 임피던스는 주파수 의존성도 가지고 있으며 습도센서로서의 응용 시 그 보상이 요구된다.

3. 33%RH→85%RH의 급격 변화시 응답 속도는 35초 정도 이었으며 매우 양호하였다.

감사의 글 : 본 연구는 93년도 교육부 신소재 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Material)에 의하여 이루어졌음.

참고 문헌

1. 湿度計測 センサのマニュアル, 湿度計測センサ研究会 編著, 1990.
2. 新田恒治, 電子技術, 25, 130 (1983).
3. 神田恒治, 早川茂, 電子技術, 21, 8 (1978).
4. 杉原孝志, 實吉秀治, 센サ技術, 3, 41 (1983).
5. 木野本信一, 大塚勝洋, 電子技術, 21, 8 (1978).
6. 山口益男, 센サ技術, 7, 45 (1983).
7. 大森豊明, 電子技術, 24, 29 (1982).
8. M. Higikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sensor and Actuators*, 9, 125 (1986).
9. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensor*

- and Actuators*, **9**, 125 (1986).
10. P. H. Huang, *Sensor and Actuators*, **8**, 23 (1985).
11. S. O. Tuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549 (1988).
12. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga, and M. Shimada, *Sensor and Actuators*, **16**, 359 (1989).
13. J. S. Jo, H. M. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong, *Proc. of STRC Meeting on Sensor Technology*, **2**, 367 (1991).
14. J. S. Jo, I. Y. Lee, H. M. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **16**, 266 (1992).
15. T. M. Kim, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **3**, 598 (1993).