

## 침적 도포법으로 제작된 저온 작동 고분자 습도센서의 전기적 성질

배 장 순 · 공 명 선<sup>†\*</sup>

단국대학교 공업화학과, \*단국대학교 화학과

(1996년 10월 2일 접수)

### Electrical Properties of Low-Temperature Polymeric Humidity Sensor Prepared by Dip Coating Method

Jang-Soon Bae and Myoung-Seon Gong<sup>†\*</sup>

Department of Chemical Technology, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

\*Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received October 2, 1996)

**요 약:** Methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide (MDHAB) 단량체를 저온 작동 감습막으로 사용하기 위하여 합성하였다. 감습막 성분은 서로 다른 조성의 MDHAB, MMA 그리고 DAEM의 비가 60:30:10, 45:45:10, 30:60:10, 23:67:10 그리고 18:72:10의 3원 공중합체들이다. 습도센서는 감습막을 금 전극위에 침적에 의하여 도포하였고 1,5-dibromopropane과 반응하여 가교화하였다. 감습막의 상대습도 변화에 대한 전기적 성질의 변화를 측정하였을 때 임피던스는 감습막 중 MDHAB의 함량이 증가할수록 감소하였다. 감습막 중 MDHAB와 MMA의 성분비가 1대 1인 감습막의 임피던스는 상대습도 40~90%RH 범위에서 310 kHz에서 2.4 kHz 사이에서 변화였다. 5~20 °C 범위에서의 온도 의존상수는 -0.8%RH/°C이었으며 히스테리시스는 ±3%RH의 범위 안에서 나타났다. 응답속도는 상대습도가 33%RH에서 85%RH까지 또는 역으로 변화할 때 38초이었다.

**ABSTRACT:** Methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide (MDHAB) was prepared for the moisture-absorptive material for low temperature application. The humidity-sensitive membranes were composed of terpolymers of various content of MDHAB, methyl methacrylate and 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DAEM) (MDHAB: MMA:DAEM=60:30:10, 45:45:10, 30:60:10, 27:63:10 and 18:72:10). The humidity-sensitive membranes were fabricated on the gold electrode by dipping and cross-linked by reacting terpolymer with 1,5-dibromopentane. It was found that the impedance of humidity-sensitive membrane decreased with an increase of the content of MDHAB in the copolymer. In the case of copolymer composed of MDHAB:MMA:DAEM=45:45:10, the impedance varied from 310 kHz to 2.4 kHz in the 40~90%RH range. The temperature-dependent coefficient between 5 °C and 20 °C was found to be -0.8%RH/°C and the hysteresis fell in the ±3% RH range. The response time was found to be 38 sec for the relative humidity ranging from 33%RH to 85%RH at 25 °C.

**Keywords:** humidity sensor, dip coating, low-temperature humidity sensor, humidity sensitive membrane, methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide.

## 서 론

여러 가지 형태의 고분자막이 습도 감지를 위한 감습막으로 이용되고 있다.<sup>1-6</sup> 이들의 대부분은 전해질 고분자로 이루어져 있으며 흡착된 수분의 양에 따라서 전도도가 변화하는 성질을 이용한다. 고분자막 습도센서의 감도, 안정성, 신뢰성 그리고 전기적 특성은 전해질 고분자의 화학 구조와 관계가 깊다.<sup>7</sup> 최근 특히 4차 염화된 메타크릴레이트 중합체가 감습 재료로 많이 응용되는데 이는 여러 가지 화학 반응을 통하여 화학 구조를 쉽게 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라 얻어진 단량체들은 라디칼 및 광중합이 잘 진행되어 큰 분자량의 전해질 고분자를 형성할 수 있기 때문이다.<sup>8-13</sup> 그러나 전해질 고분자는 물과 친화성이 큰 염으로 되어 있기 때문에 또한 이러한 염이 물을 쉽게 흡착하며 물에 매우 잘 용해되는 성질을 가지고 있다. 그래서 여러 가지 방법으로 전해질 고분자의 화학 구조를 변화시켜 물에 대한 저항성의 향상을 시도하여 왔다. 소수성 단량체와의 공중합은 물에 대한 저항성을 향상시키는 중요한 방법 중에 하나이며<sup>14,15</sup> 전해질 단량체와 2관능성 비닐 단량체를 이용한 가교결합의 형성도 또 다른 방법 중의 하나이다.<sup>16-24</sup> 그러나 습도센서의 임피던스는 전해질 고분자 사슬 중 소수성인 단량체의 함량이나 가교도에 의하여 크게 변화한다. 이러한 점에서 소수성 단량체와 감습 단량체의 비율을 조절하여 공중합체를 형성하게 되면 상대습도에 대한 임피던스를 변화시키는 것이 가능할 뿐만 아니라 물에 대한 내수성도 부여할 수 있다.

습도센서 제작시 전극위의 감습막의 형성 방법은 양산성과 센서의 재연성 및 성능에 커다란 영향을 미치고 있다. 감습물질의 용액을 이용한 침적 도포 방법은 양산화에 쉽게 적용할 수 있고 수율도 좋으나 이 방법을 적용할 시 내수성을 부여하기 위한 가교화가 필수적이다. 그러나 가교화된 감습액은 용매에 불용이기 때문에 실제로 도포가 불가능하며, 가교결합 전에 도포가 이루어지려면 가교제를 포함하는 감습성 단량체 용액을 도포한 후 중합에 의하여 감습막의 형성이 이루어져야 하기 때문에 제작상 많은 난제를 지니고 있다.

본 논문에서는 고습, 건조 그리고 물에 대한 안정성을 부여하기 위하여 감습 단량체, 소수성 공단량체

인 MMA 그리고 가교를 부여하기 위한 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate를 공중합하고 이들을 전극위에 침적 도포 후 간단한 열가교를 통하여 새로운 형태의 내수성 습도센서를 제작하여 저온 작동 습도 센서로서 응용성을 평가하였다.

## 실 험

2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl methacrylate (DAEM, Aldrich Chem. Co.)는 calcium hydride로 건조한 후 감압 증류하여 정제하였다. 2-Bromoethanol (Aldrich Chem. Co. 95%)은 20 mmHg의 감압하에서 증류하여 사용하였다. 중합 용매로 사용한 dimethylsulfoxide (DMSO)는 Dean-Stark 장치를 이용하여 톨루엔을 환류시켜 일차로 물을 제거한 후 감압 증류하였으며 acetonitrile은 오산화인과 반응하여 먼저 물을 제거한 후 단순 증류하여 사용하였다. Methyl methacrylate는 일차로 묶은 sodium hydroxide 용액 그리고 증류수로 연속적으로 세척한 후 calcium hydride로 건조한 후 증류하였다. 1,5-Dibromopentane은 더 이상 정제없이 시약용 약품을 그대로 사용하였으며 azobisisobutyronitriles (AIBN, Aldrich Chemical Co.)은 에탄올에서 재결정하여 사용하였다.

<sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 Varian FT-NMR Gemini-2000 (200 MHz)을 사용하여 얻었으며 FT-IR 스펙트럼은 Midac Model M-1200 분광기를 사용하여 얻었다. 습도는 온도-습도 조절기 (Tabai Espec Model PL-2G)를 사용하였으며 일정한 온도에서 건조한 공기와 습한 공기를 혼합하여 습도를 조절하는 장치이다. 여러 습도 범위에서 임피던스는 교류 1 V, 5 °C, 주파수 1 kHz에서 LCR meter (Boonton Model 5110, 0.1 Ω ~ 20 MΩ)로 측정하였는데 이 측정 조건은 저온 작동 습도센서로서 평가를 위하여 선택하였으며 모든 전기적 특성은 습도센서의 평가시 임피던스로서 나타내었다. 습도센서 제작에 사용한 전극은 알루미늄 기판위에 5개의 바이트형 금전극이 인쇄된 형태로 삼영 전자 공업(주) 제품을 공급받아 사용하였다.

Methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide의 제조. 2-(*N,N*-Dimethylamino)

ethyl methacrylate (22.8 g, 150 mmol)와 hydroquinone (1.0 g)을 100 mL의 무수 acetonitrile에 녹인 용액을 얼음 중탕에서 5 °C 이하로 유지하며 2-bromoethanol (21.3 g, 17 mmol)을 20 mL의 무수 acetonitrile에 녹인 용액을 30분 동안 교반하면서 적하하였다. 이때 반응 혼합물에 흰색의 침전이 생성되는데 이때 반응 온도를 상온으로 유지하며 12시간 반응을 더 지속하였다. 그 후 40 °C 이하, 감압에서 반응 혼합물에서 용매의 반을 rotary evaporator로 제거한 후 고체 생성물을 여과하였다. 중합 금지제를 제거하기 위하여 생성된 분말을 무수 diethyl ether로 여러 차례 세척하고 ethyl acetate로부터 재결정하여 68%의 수득율로 흡습성 바늘상의 결정 24.3 g을 얻었다.

MDHAB: Yield: 68%. FT-IR (KBr): 3386 (br; O-H), 2972 (C-H), 1723 (C=O), 1670 (C=C), 1296, 1167, 1082 (C-O and C-N)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$ =5.7, 5.3 (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,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ ).

감습성 공중합체의 제조. DMSO (10 g)에 감습 단량체 MDHAB (1.27 g, 4.5 mmol), 공단량체 MMA (0.45 g, 4.5 mmol), DAEM (0.13 g, 1.0 mmol)과 2 mol%의 azobisisobutyronitrile (AIBN)을 녹인 용액을 중합 앰플에 넣고 freeze-thaw 방법에 의하여 기체를 제거한 후 진공 상태에서 밀봉하였다. 혼합 용액이 든 앰플을 60 °C에서 24시간 동안 라디칼 중합을 진행하였다. 이때 중합된 혼합물을 냉각하고 기울였을 때 점조하여 서서히 흐르는 상태이며 이를 고분자 전해질 감습 모액으로 사용하였다. MDHAB와 MMA의 조성 비율이 다른 공중합체 감습성 공중합체도 위에 기술한 바와 같이 유사한 방법으로 제조하였다.

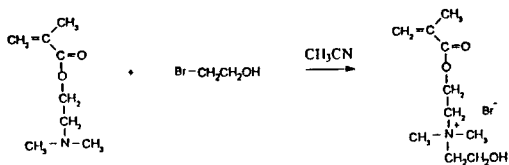
금 전극 위에 감습성 전해질 고분자의 도포. 상기 앰플을 개봉한 후 10 mL의 DMSO를 가해서 용액을 희석시킨 후 가교제로서 1,5-dibromopentane (6.0 mmol%)을 가하여 최종 감습 용액을 제조하였다. 20개의 센서 칩들을 지그 (jig)에 고정하고 수직으로 이동하여 15초 동안 감습 용액에 침적한 후 수직으로 들어 올려 바로 수평을 유지하며 10시간 동안

60 °C에서 가교 반응을 진행하였다. 마지막으로 진공 오븐에 넣어 80 °C에서 12시간 용매를 제거한 후 습도 센서 시료를 얻었다.

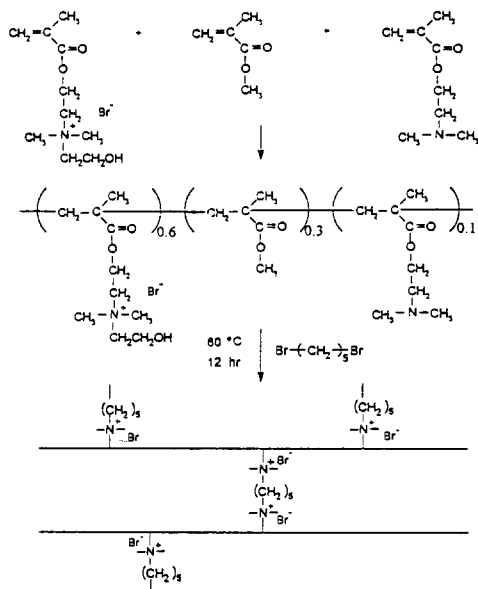
상대 습도 대 임피던스의 측정. 상대 습도 변화에 따른 임피던스의 측정은 교류 1 V, 1 kHz, 5 °C에서 흡착 과정으로 40%RH→50%RH→60%RH→70%RH→80%RH→90%RH 순으로 상대습도를 올리며 측정하였다. 히스테리시스는 흡착 과정 후에 바로 탈착 과정으로 90%RH→70%RH→40%RH 순으로 상대습도를 내리며 측정하였다. 각 단계에서 상대습도가 평형에 도달하였을 때 측정하였으며 평형 도달 시간은 고려하지 않았다. 온도 의존성은 교류 1 V, 1 kHz 조건에서 5, 10, 15 그리고 20 °C 온도에서 상기 흡착 과정을 실시하여 측정하였다. 주파수 의존성은 교류 1 V, 5 °C에서 60~10 Hz 주파수 변화에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다. 응답 시간은 20 °C에서 평형 상태에 도달한 KCl 포화 용액 (85% RH)으로부터  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  포화용액 (33% RH)으로 신속히 이동하여 평형 도달 시간을 측정하여 얻었다.

## 결과 및 고찰

감습 단량체 합성. 단량체 2-Methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide (MDHAB)는 Scheme 1에서와 같이 acetonitrile과 같은 극성이 큰 용매에서 2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl methacrylate와 2-bromoethanol을 반응하여 합성하였다. 반응 중 생성된 메타크릴레이트 감습 단량체 MDHAB의 중합을 억제시키기 위하여 중합 금지제로 소량의 hydroquinone을 사용하였으며 사용된 용매인 acetonitrile을 제거할 때에 40 °C 이하로 유지하며 진행하였다. 합성된 4차 염화된 단량체들은 재결정에 의하여 바늘상의 흰색 결정으로 얻었으며 흡습성이 크고 광중합에 민감하기 때문에 빛이 차단된 냉암소에 보관하여 사용하였다. 얻어진 감습 단량체는 적외선 스펙트럼에서 1723  $\text{cm}^{-1}$  부근의 C=O 신축 진동이 나타나며 C=C 결합의 특성 밴드를 1670  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인할 수 있었다.  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼에서 5.3과 5.7 ppm 부근의 메타크릴레이트의 이중 결합 및 그밖에 1.6 ppm 부근의 메틸 특성 피크



Scheme 1.



Scheme 2.

를 확인할 수 있었으며 4차염화된 메틸기는 2.9 ppm에서 단일선으로 나타남을 확인하였다.

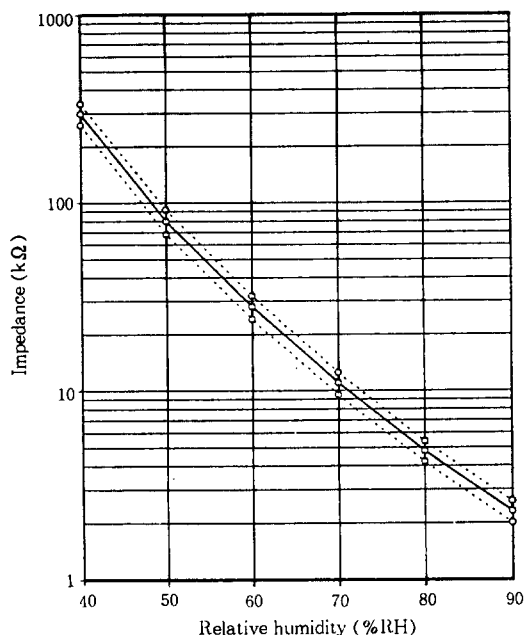
**감습막의 제조.** 감습막은 Scheme 2에서와 같이 감습 단량체인 MDHAB, 소수성 단량체 MMA 그리고 DAEM의 서로 다른 비율의 3원 공중합체인데 MMA의 비율을 조절하여 공중합체의 주 사슬에 소수성 부분을 변화시켜 임피던스의 의존성을 알 수 있다. 특히 DAEM은 감습막의 도포 후 4차염화 반응에 의한 가교 결합을 부여하기 위한 목적으로 도입하였다. MDHAB와 MMA 및 DAEM의 비율은 60:30:10, 45:45:10, 30:60:10, 23:67:10 그리고 18:72:10이며 DAEM은 모두 10 mol%를 사용하였다. 공중합은 라디칼 개시제로 AIBN을 사용하여 단량체들의 용액을 60 °C에서 24시간 중합을 진행하였다. 이때 중합된 혼합물을 냉각하여 기울였을 때 서서히 흐르는 상태가 되며 중합시간을 더 길게 하여도

중합 용액의 점도 변화는 더이상 없었다. MDHAB와 MMA의 조성 비율이 다른 공중합체들도 같은 방법에 의하여 제조하였다. 합성된 중합체들을 분리하여 분석한 결과 각 공중합체들 중에서 각 단량체들의 조성은 투입된 비율과 거의 일치하였는데 이는 세 단량체가 모두 메타크릴레이트계 단량체들이기 때문에 단량체들끼리 반응성 비가 비슷하기 때문으로 생각된다.

**감습막의 도포.** 금 전극위에 감습막의 도포는 침적법을 사용하였는데 MDHAB, MMA 그리고 DAEM의 3원 공중합체와 가교제로서 1,5-dibromopentane의 혼합 용액에 20개의 센서 칩들을 동시에 침적시켜 제작하였다. 도포된 감습막은 10시간 동안 60 °C로 가열하여 4차염화 반응을 진행하고 최종 용매를 제거하여 저온 작동 습도센서를 얻었다. 가교시간은 일반적으로 3차 아민과 알킬브로마이드의 반응시간을 고려하여 충분한 온도 및 시간을 부여하였는데 이는 가교된 습도센서가 더이상 반응시간에 따른 임피던스의 경시변화가 나타나지 않게 하기 위해서이며 잔존하는 미반응 디브로마이드를 제거하기 위하여 센서 시료를 ethylether에 담근 후 측정할 경우에도 경시 변화는 없었다.

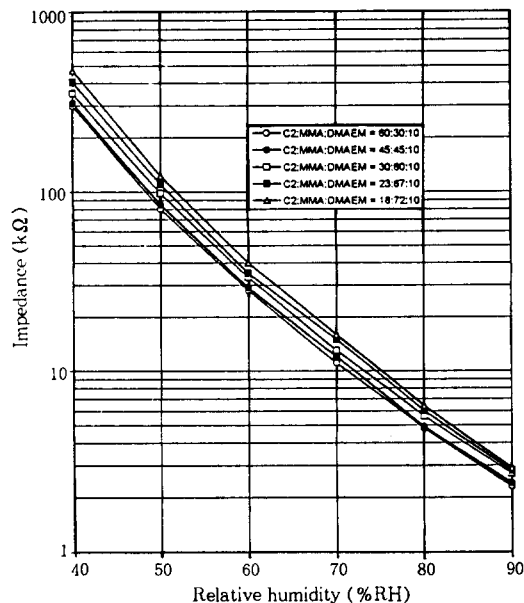
습도센서들은 여러 습도 환경에서 때때로 결로가 생길 수 있고 결로시 높은 안정성을 가져야 한다. 가교는 감습 용액 제조 후에 dibromide와 공단량체의 DAEM 부분의 3차 아민과의 4차염화 반응을 통하여 진행된다. 10 mol% 가교된 감습막은 이슬점이나 높은 습도에서 안정성이 큼을 확인하였으며 필요에 따라서 전기적 성질 변화를 고려하여 가교도를 변화시켜 내수성 증진을 꾀할 수 있을 것이다.

**습도센서의 전기적 성질.** 상대습도에 따른 임피던스 변화는 항온조에서 습한 공기와 건조한 공기의 양을 조절함으로써 다양한 습도를 생성할 수 있는 온도-습도 조절기를 사용하여 측정하였다. 습도센서 시료에 임피던스 측정기를 연결하고 1 V의 교류를 흘려 측정하였으며 습도센서들의 전기적 특성은 임피던스 대 상대습도의 관계를 세미로그 그래프로 나타내었다. 이때 항온-항습조가 각각의 상대습도에서 평형이 되었을 때 측정하였는데 실제 측정기기의 평형 도달 시간은 고려하지 않았다. 이는 특히 센서의 흡탈착의 속도와 관계있는 히스테리시스 측정시 중요한



**Figure 1.** Dependence of impedance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from BDHAB:MMA:DAEM=60:30:10 copolymer at 5 °C, 1 kHz, and 1 V.

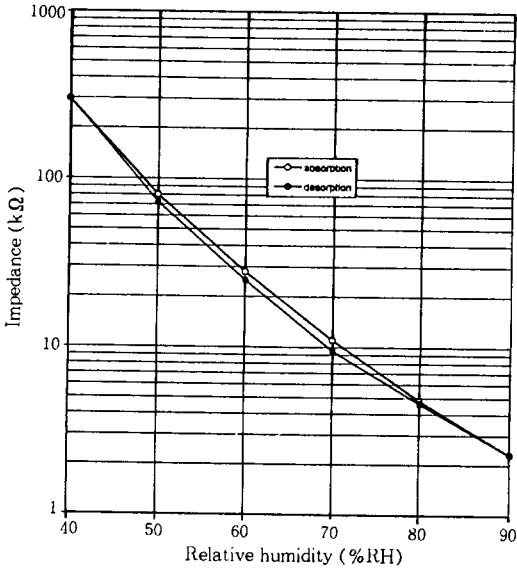
결합이 될 수 있다. 교류 1 V, 1 kHz 그리고 5 °C에서의 전형적인 전기적 특성은 습도가 40~90%RH 범위에서 변화할 때 임피던스는 약 100배 정도 변화를 보여주었으며 40, 70 및 90%RH에서 MDHAB:MMA:DAEM=60:30:10으로 구성된 습도센서의 전형적인 임피던스는 Fig. 1에서 보여주듯이 각각 298, 11 그리고 2.3 kΩ를 나타내고 있다. 실제로 침적법에 의하여 제작된 20개의 시료들의 임피던스 특성은 서로 유사하였으며 대부분의 상대습도 영역에서  $\pm 2\%$  RH의 범위에 분포되고 있어 제조사 수율이 좋은 것으로 평가된다. 또한 MDHAB와 MMA가 같은 비율로된 공중합체는 310, 12 그리고 2.4 kΩ의 임피던스를 보였다. 전극과 접촉하고 있는 고분자 전해질은 암모늄 염으로 구성되어 있고 흡착된 수분에 의하여 암모늄 염이 해리되어 암모늄이온과 브롬 음이온의 이동이 전도로도 나타나게 된다. MMA가 많이 포함된 공중합체의 경우 전극과 접촉한 전해질의 양이 상대적으로 적으며 해리되는 이온도 적기 때문에 큰 임피던스를 보여주는 것으로 추정된다. Fig. 2



**Figure 2.** Dependence of impedance on the relative humidity for the humidity sensor obtained from mole ratio of BDHAB:MMA=60:30:10 (○), 45:45:10 (●), 30:60:10 (□), 23:67:10 (■), and 18:72:10 (△) at 5 °C, 1 kHz, and 1 V.

는 MDHAB와 MMA의 몰비 변화에 따른 영향을 보여주는 그래프이며 MDHAB의 조성이 증가할수록 역으로 임피던스가 감소함을 보여주고 있다. 이러한 감습체의 임피던스 변화는 전극과 전극사이의 간격, 감습체의 두께에 크게 의존하는데 본 실험에서 사용한 전극은 이미 고정되어 있고 감습체의 두께는 감습용액의 농도로서 조절할 수 있으므로 두께 측정은 시도하지 않았다.

Fig. 3은 MDHAB로 구성된 공중합체의 히스테리시스를 보여주고 있다. 일반적으로 히스테리시스는 감습 물질 속에서 수분의 확산과 흡착의 속도차에 의해 나타나는데 모든 습도 센서에서 관찰되어지는 현상이다. 이 곡선들은 흡착 과정일 때 낮은 습도에서 높은 습도로, 탈착 과정일 때 높은 습도에서 낮은 습도로 변화는 관계를 실험적으로 보여준다. 히스테리시스가 상대습도 40%RH와 90%RH 사이에서 다양한 BDMAC와 MMA의 공중합체에 대해  $\pm 3\%$  RH의 범위에서 나타나고 있어 실용 감습막으로서 충분한 특성을 보유하고 있다. 감습막의 가교도는 해리된

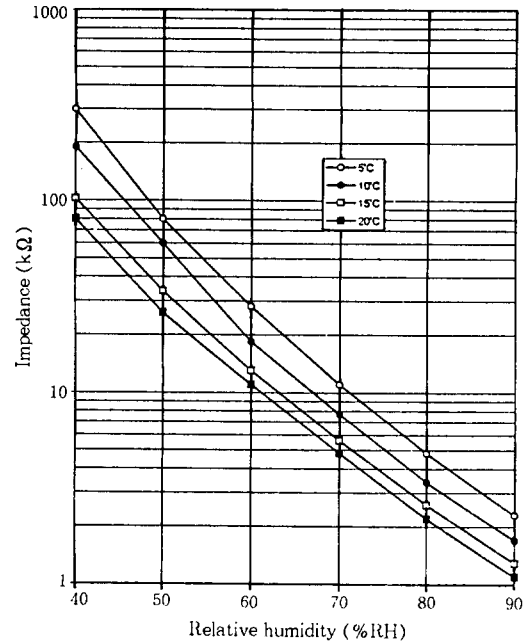


**Figure 3.** The hysteresis of impedance for the polymer obtained from BDHAB:MMA:DAEM=60:30:10 copolymer between (○)absorption and (●)desorption process at 5 °C, 1 kHz, and 1 V.

이온의 이동에 영향을 미치는데 감습막의 가교도가 증가할수록 임피던스의 커다란 증가 요인이 되고 있다. 본 실험에서 가교도는 DMEA와 1,5-dibromopentane과의 반응에 의한 것으로 감습특성과 내수성을 고려하여 10%로 실험하였고 이중 10시간이 경과한 시료는 임피던스나 내수성의 변화가 나타나지 않았으며 시간이 경과하여도 더이상의 가교가 진행되지 않는 것으로 보여진다.

습도센서의 저항은 주위의 온도에 크게 의존성을 가지는데 온도가 증가하면 임피던스가 반대로 감소하게 된다. 각각 5, 10, 15 그리고 20 °C에서 측정하였으며 주파수 1 kHz에서 온도가 증가하면 임피던스가 감소하는 것을 Fig. 4에서 보여준다. 측정 온도가 실온보다 낮은 조건에서 응답 곡선은 세미로그 그래프 상에서 거의 직선에 가까우며 고분자 전해질에서 이온의 이동이 온도에 많이 의존하는 것을 알 수 있다. 5 °C와 20 °C 사이에서 온도 영향은 대부분 습도 범위에 1 °C 상승할 때 0.8%RH 만큼 감소하였다. 따라서 습도센서로서 응용시 이에 대한 온도 보정이 필요하게 된다.

Fig. 5에서 보여주듯이 습도센서의 임피던스는 40%

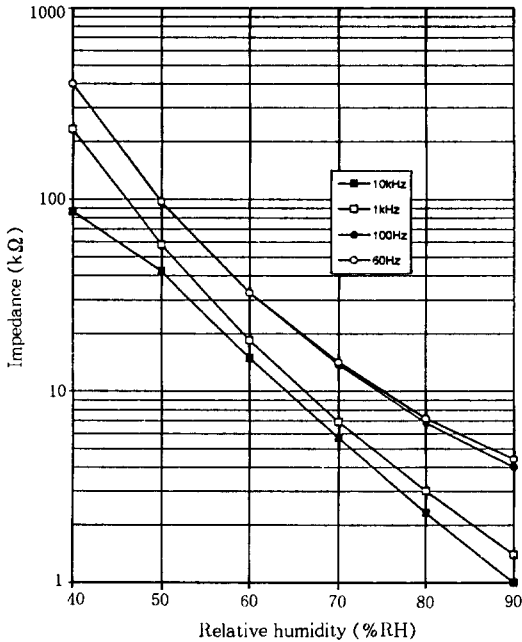


**Figure 4.** The impedance dependence on the temperature for the polymer obtained from BDHAB:MMA:DAEM=60:30:10 copolymer (○)5 °C, (●)10 °C, (□)15 °C, and (■)20 °C at 1 V, and 1 kHz.

RH 이상에서 각각 주파수 60, 100 그리고 10 kHz에서 의존성을 측정하였다. 습도센서는 주파수 의존성도 보여주고 있는데 주파수가 증가하면 임피던스가 증가하고 있으나 그 증가 폭은 일정하지 않다.

Fig. 6은 습도 센서의 응답 시간을 보여주는 그래프로서 33%RH로부터 85%RH까지 도달하는데 센서에 요구되어지는 시간을 항온-항습기를 제작 사용하여 측정하였다. 이 시스템은 수분으로 포화된 플라스크를 사용하는 것으로 각각 33%RH와 85%RH가 포함된 공기를 공급하여 준다.<sup>25</sup> 33%RH와 85%RH의 습도 환경을 만들어 주기 위해 20 °C에서 포화된  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 와 KCl 용액을 사용했으며 나타난 직선은 시간의 경과함에 따라 MDHAB:MMA:DAEM=60:30:10의 공중합체의 임피던스에 대한 응답 특성을 보여준다. 응답 시간은 흡착과 탈착 과정시 약 38초였으며 33%RH로부터 85%RH까지의 상대습도에서 빠른 변화를 보이고 있다.

습도센서의 내수성은 여러 습도 영역에서 일정한 시간 동안 센서를 물에 침적한 후 임피던스를 측정하



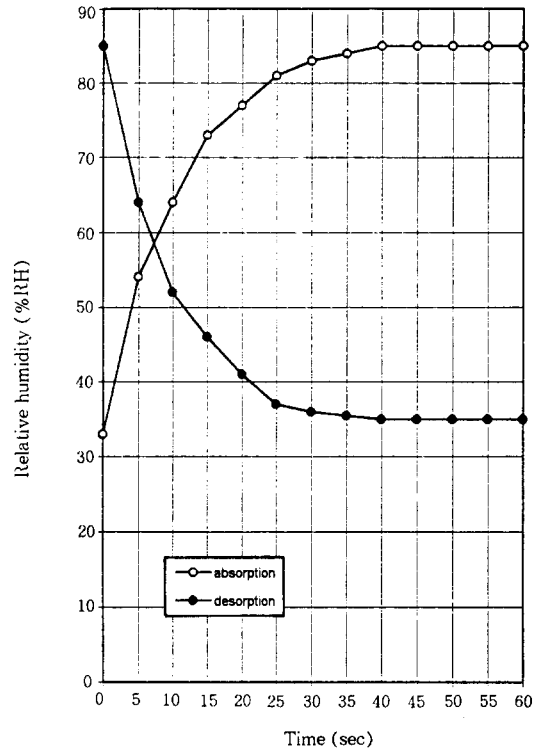
**Figure 5.** The impedance dependence on the applied frequency of (○)60 Hz, (●)100 Hz, (□)1 kHz, and (■)10 kHz for the humidity sensor obtained from BDHAB:MMA:DAEM=60:30:10 copolymer 5 °C and 1 V.

였다. 그 결과들은 Table 1에 요약하였는데 소수성 단량체 함량이 적은 감습체의 경우 침적시 염의 용해가 어느 정도 진행되어 임피던스가 시간이 지남에 따라 증가되고 있다. 그러나 MMA의 조성이 많은 감습체의 경우 30분 이상 침적시 임피던스 변화가 초기에 나타나나 그 이후는 일정한 수치를 보여주고 있다. 이렇게 소수성 단위의 증가와 동시에 가교도를 증가시키면 물에 대한 내수성을 증가시켜 고습 또는 결로에도 안정된 습도센서의 제작이 가능할 것이다.

## 결 론

1. 2-Methacryloxyethyl dimethyl 2-hydroxyethyl ammonium bromide (MDHAB)를 감습재료로 사용하기 위하여 합성하였다.

2. 여러 가지 비율의 BDHAB, MMA 및 DAEM의 3원 공중합체들을 합성하였으며 이들의 전극에도포한 후 1,5-dibromopentane에 의하여 가교를 진



**Figure 6.** Response characteristics of the humidity sensor obtained from copolymer obtained from BDHAB:MMA:DAEM=60:30:10 copolymer (○) absorption and (●) desorption process at 20 °C.

행하였다.

3. 공중합체의 저항은 MMA의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 같은 양의 BDHAB와 MMA를 가진 공중합체의 경우 임피던스는 5 °C, 교류 1 V 그리고 1 kHz 조건에서 40%RH~90%RH 범위의 임피던스 변화는 310~2.4 MΩ 까지 변화를 보였다.

4. 5~20 °C 사이의 온도 상수는 -0.8%RH/°C이고 응답 속도는 33%RH에서 85%RH로 변화할 때 38초이었다.

5. MDHAB가 많이 포함된 공중합체의 경우 내수성이 감소하였으며 10분 이내 침적시 감습특성의 큰 변화없이 사용이 가능하였다.

**감사의 글:** 이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

**Table 1. The Results of Impedances on the Relative Humidity for the Humidity Sensors Under Various Conditions**

| copolymer      | %RH                     |      |      |      |     |     |                               | Ref. |
|----------------|-------------------------|------|------|------|-----|-----|-------------------------------|------|
|                | 40                      | 50   | 60   | 70   | 80  | 90  |                               |      |
| MDHAB:MMA:DAEM | impedance (k $\Omega$ ) |      |      |      |     |     |                               |      |
| 60 : 30 : 10   | 298                     | 80   | 28   | 11   | 4.8 | 2.3 | 5 $^{\circ}$ C, AC 1V, 1kHz   |      |
| 45 : 45 : 10   | 310                     | 85   | 29   | 12   | 4.9 | 2.4 |                               |      |
| 30 : 60 : 10   | 350                     | 98   | 33   | 13   | 5.6 | 2.7 |                               |      |
| 23 : 67 : 10   | 405                     | 110  | 35   | 15   | 6.0 | 2.8 |                               |      |
| 18 : 72 : 10   | 470                     | 123  | 40   | 16   | 6.4 | 2.9 |                               |      |
| 60 : 30 : 10   | 190                     | 60   | 13   | 7.7  | 3.4 | 1.7 | 10 $^{\circ}$ C, AC 1V, 1kHz  |      |
|                | 102                     | 33.7 | 11   | 5.6  | 2.6 | 1.3 | 15 $^{\circ}$ C, AC 1V, 1kHz  |      |
|                | 80                      | 26   | 26   | 4.8  | 2.2 | 1.1 | 20 $^{\circ}$ C, AC 1V, 1kHz  |      |
|                | 301                     | 77   | 26   | 10.7 | 5.2 | 3.2 | 5 $^{\circ}$ C, AC 1V, 60kHz  |      |
|                | 299                     | 75   | 25   | 9.7  | 4.7 | 2.7 | 5 $^{\circ}$ C, AC 1V, 100kHz |      |
|                | 231                     | 58   | 18.4 | 6.9  | 3.0 | 1.4 | 5 $^{\circ}$ C, AC 1V, 10kHz  |      |
|                | 85                      | 41   | 15   | 5.7  | 2.3 | 1.0 | 5 $^{\circ}$ C, AC 1V, 50kHz  |      |
|                | 298                     | 72   | 5    | 9.5  | 4.6 | 2.3 | 제습과정                          |      |
|                | 300                     | 82   | 29   | 11   | 4.9 | 2.4 | 1분 침적                         |      |
|                | 390                     | 106  | 32   | 12   | 5.1 | 2.5 | 10분 침적                        |      |
|                | 460                     | 125  | 39   | 14   | 5.4 | 2.4 | 20분 침적                        |      |
|                | 565                     | 160  | 48   | 16   | 6.0 | 2.6 | 30분 침적                        |      |
| 30 : 60 : 10   | 355                     | 100  | 34   | 13.2 | 5.7 | 2.7 | 30분 침적                        |      |
| 18 : 72 : 10   | 480                     | 125  | 41   | 16   | 6.5 | 2.9 | 30분 침적                        |      |

## 참 고 문 헌

1. S. B. Bake and S. V. Bhorakar, *Polymer*, **27**(6), 910 (1988).
2. "Patent for Recent Solid Sensors", p. 70, Industrial Association of Electrical Mesuring Instrument (Japan), 1968.
3. J. P. Randin and F. Zulling, *Sensors and Actuators*, **11**, 319 (1987).
4. Y. Sadaoka and Y. Sakai, *J. Maier. Sci.*, **21**, 235 (1986).
5. J. S. Paek and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **5**,

- 715 (1995).
6. J. S. Jo, H. M. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong, *Proc. of STRC Meeting on Sensor Technology*, **2**, 367 (1991).
7. "Handbook of Materials and Moisture", p. 151-167, Kyoritsu Publish Co., 1991.
8. S. Otsuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549 (1988).
9. Jap. Pat., 60 25013 (1985).
10. Jap. Pat., 60 25018 (1985).
11. Jap. Pat., 60 250241 (1985).
12. Jap. Pat., 5 38902 (1993).
13. J. S. Choi, J. S. Jo, H. M. Lee, K. H. Kim, M.-S. Gong, Korea Patent (B1), 263 (1995).
14. Y. Sakai, Y. Sadaoka and H. Hukumoto, *Sensors, and Actuators*, **13**, 243 (1988).
15. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 171 (1989).
16. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and K. Ikeuchi, *Sensor, and Actuators*, **9**, 125 (1986).
17. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Shimada, *Senser and Actuators*, **16**, 359 (1989).
18. J. S. Jo, I. Y. Lee, H. M. Lee, K. H. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **16**, 266 (1992).
19. J. S. Paek, S. T. Kim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **19**, 561 (1995).
20. S. Otsuki and Y. Dozen, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 549 (1988).
21. P. H. Huang, *Sensor and Actuators*, **8**, 23 (1985).
22. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, N. Moriga and M. Shimada, *Sensor and Actuators*, **16**, 359 (1989).
23. T. M. Kim, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Korean J. Mater. Res.*, **3**, 598 (1993).
24. J. S. Paek, I. Y. Lee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **18**, 842 (1994).
25. "Humidity Measuring Sensors", Study Association of Humidity Measuring Sensors (Japan), 1990.