

전극 표면에 부착된 IPN 형태의 전해질 고분자의 제조 및 그들의 감습특성

한대상 · 공명선[†]

단국대학교 나노바이오의과학과

(2010년 6월 23일 접수, 2010년 7월 22일 수정, 2010년 7월 28일 채택)

Preparation of IPN-type Polyelectrolyte Films Attached to the Electrode Surface and Their Humidity-Sensitive Properties

Dae-Sang Han and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Nanobiomedical Science and WCU Research Center of

Nanobiomedical Science, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

(Received June 23, 2010; Revised July 22, 2010; Accepted July 28, 2010)

초록: IPN 구조를 가지는 감습성 고분자 전해질로 사용하기 위하여 디브로모알칸과 가교가 가능한 copoly (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (DAEMA)/butyl acrylate (BA) 와 광가교가 가능한 copoly (methyl methacrylate) (MMA)/BA/2-(cinnamoyloxy)ethyl methacrylate (CEMA) 를 제조하였다. 전극의 기재 표면에 광조사에 의한 IPN-감습성 전해질의 부착을 위하여 3-(triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC) 을 전극표면에 처리하였다. IPN 구조의 감습성 고분자 필름은 copoly (DAEMA/BA), copoly (MMA/BA/CEMA) 및 1,4-dibromobutane (DBB) 가교제의 혼합 용액에 침적한 후에 UV 조사와 동시에 가열하여 제조하였다. IPN-전해질 고분자의 전극 기재와의 부착은 광화학적 $[2\pi+2\pi]$ 환화반응에 의하여 진행하였다. 얻어진 습도센서는 20~95%RH의 영역에서 매우 높은 감도와 1.5%RH 이하의 작은 히스테리시스를 보여주었다. 또한, 33~94%RH 사이에서 가습과 제습과정의 응답 및 회복 속도는 각각 48초와 65초로 나타나 매우 빠름을 알 수 있었다. 그 밖에 감습액 중의 공중습체의 농도, 가교제의 양, 가교반응 시간 등이 내수성을 포함한 감습성질에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract: Copoly (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (DAEMA)/butyl acrylate (BA) and copoly (methyl methacrylate) (MMA)/BA/2-(cinnamoyloxy)ethyl methacrylate (CEMA), which were crosslinked with dibromoalkane and UV irradiation, respectively, were prepared for the precursors of interpenetrating polymer network (IPN) humidity-sensitive films. 3-(Triethoxysilyl)propyl cinnamate (TESPC) was used as a surface-pretreating agent for the attachment of IPN-polyelectrolyte to the electrode surface by UV irradiation. Humidity sensitive polymeric thin films with an IPN structure were prepared by cross-linking reactions of copoly (DAEMA/BA) with 1,4-dibromobutane (DBB) and copoly (MMA/BA/CEMA) by UV-irradiation. The anchoring of an IPN-polyelectrolyte into the substrate was carried out via the photochemical $[2\pi+2\pi]$ cycloaddition. The resulting humidity sensors showed a high sensitivity in the range of 20~95%RH and a small hysteresis (<1.5%RH). The response time for adsorption and desorption process at 33~94%RH was 48 and 65 s, respectively, indicating a fast response. The effects of the concentration of copolymers, molar ratio of crosslinking agents and time of the precursor solution for dip-coating on their humidity sensitive properties including water durability were investigated.

Keywords: humidity sensor, IPN, photo-crosslinking, cinnamate, water durability.

서 론

전해질 고분자로 이루어진 대부분의 고분자 습도센서는 일반적으로 물에 쉽게 용해되기 때문에 고습조건이나 이슬점에서 사용이 곤란하다. 따라서 센서의 내수성을 높이기 위해서 습도센서의 감습막으로 사용하는 전해질 고분자들을 여러 가지 방법으로 개질 및 변형을 시

도하였다. 그 예로 소수성 단량체와 공중합,¹⁻⁵ 가교화,⁶⁻¹⁰ 유-무기 하이브리드 가교,¹¹⁻¹⁵ 그리고 다공성 알루미나 기판에 유-무기 하이브리드 결합 등을 형성시켜 전극에 감습막을 공유결합으로 anchoring시키는 방법 등이 이용되고 있다.¹⁵⁻²⁴ 최근 고분자 저항형 습도센서에서 IPN 구조의 형성은 고습 환경에서 습도센서의 여러 가지의 특성 즉 감습특성, 히스테리시스 및 응답 속도 등의 저하 없이 내수성을 증가시키는 좋은 방법임이 알려져 있다.²⁴⁻²⁷ 그러나 IPN 구조의 습도센서의 제조 공정은 매우 복잡하며 그렇게 얻어진 센서의 감습 특

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: msgong@dankook.ac.kr

성이 만족스럽지 못하였다.

최근에 감습막의 내수성은 감습막의 수분에 대한 용해성뿐만 아니라 감습막이 팽윤할 때 전극과 감습막의 접촉 면적의 변화가 중요하다는 것이 밝혀졌다. 따라서 단순한 감습막의 가교결합 부여는 습도 센서가 고습 환경에서 팽윤과 수축을 반복할 때 전극으로부터 벗겨짐, 탈착 및 갈라짐이 발생하여 습도 센서의 신뢰성이 떨어지는 현상이 나타난다.¹⁶ 감습막과 전극의 수평 방향 팽윤에 의한 전극과의 탈착을 방지하는 방법은 전극표면과 감습성 전해질 고분자를 접합시키는 방법이 가장 확실한 방법이다.¹⁵⁻²⁴ 알콕시실란 화합물은 전극기재인 알루미늄이나 표면의 자유 수산기와 축합반응에 의하여 공유결합이 생성된다. 따라서 이와 같이 알콕시실란기에 감습막과 반응할 수 있는 반응성기를 도입하면 전극 표면에 반응성 작용기가 박막으로 도포되고 센서의 제조공정 중에 감습막을 반응시켜 감습막을 전극에 부착시킬 수 있다. 또한 습도 센서의 제조공정 중에 간단한 자외선 조사 등을 통하여 진행한다면 매우 용이하게 습도 센서를 제조할 수 있다. 그래서 최근 광중합 공정을 이용하는 습도 센서의 제조 방법들이 많이 시도되었다.²⁸⁻³¹ 이 기술은 광개시 라디칼 개시제를 첨가하여 광조사와 함께 중합과 가교가 함께 일어나는 것이다. 또 하나의 방법은 광개시제를 포함하지 않은 자기 가교형 고분자가 자외선 파장의 빛을 흡수하여 라디칼을 형성하여 가교된 그물 구조로 변화하기 때문에 가능하며^{32,33} 네거티브 포토레지스트에 사용되어 왔던 신나메이트기를 응용할 수 있다. 신나메이트기의 광화학은 광이온분자화 반응으로 시클로부탄 고리를 형성하여 가교가 진행되어 용매에 불용성이 되며 이 반응은 광개시제가 필요하지 않고 빠르게 진행될 수 있다.^{34,35}

따라서 본 연구에서는 광조사에 의하여 자기 가교형 IPN 전해질 고분자를 전극 기재에 부착시키기 위하여 광민감성 신나메이트기와 실란기를 동시에 가지는 표면 처리제를 제조하고 감습막의 기재에 대한 부착성을 부여하여 효과적인 내수성 습도 센서의 제조 가능성에 대하여 연구하고자 한다. IPN 구조를 가지며 전극기재에 결합된 습도 센서용 감습 필름을 copoly (DAEMA/BA), copoly (MMA/BA/CEMA) 및 DBB 혼합 용액을 이용하여 광조사에 의한 광가교 및 4차 염화 가교를 동시에 진행하여 제조하였으며 이와 반응시킬 알루미늄 전극 기재 위의 표면 처리제는 광이량화 반응이 가능한 실란 커플링제인 TESPC를 이용하여 졸-겔 반응에 의하여 기재 표면 처리를 진행하였다. 상기 광가교성 전해질 고분자를 전극 위에 도포하여 습도 센서를 제조하였으며 여러 가지 습도 센서에 요구되는 특성 특히 내수성을 평가하여 습도 센서로서 응용성을 연구하였다.

실 험

시약 및 기기. 2-(Cinnamoyloxy)ethyl methacrylate(CEMA)의 제조³⁶ 및 3-(triethoxysilyl)propyl cinnamate(TESPC)의 합성은¹⁸ 문헌에 나타난 합성방법에 의하여 제조하였다. 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate(DAEMA), butyl acrylate(BA) 및 methyl methacrylate(MMA)는 모두 Aldrich사의 제품으로 중합 금지제 제거 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. 1,4-Dibromobutane(DBB), azo-bisobutyronitrile(AIBN, Aldrich Chem. Co.) 및 dimethylsulfoxide(DMSO)는 시약용 재품을 그대로 사용하였다. 상대습도에 따른 습도 센서의 저항은 항온항습조(TH-NFM-L, -20~100 °C, 5~

98%RH/20 °C, Jeio Tech사) 및 LCR-meter(EDC-1630, 0.001 Ω~99 MΩ, ED Lab)를 사용하여 측정하였다. 감습막의 가교반응은 UV 가교반응기(Hg, MTL 1000 W, 1 KW(80W/CM), Sei Myung Vactron Co. LTD)를 사용하였다.

감습성 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol(75 g)에 단량체 DAEMA(12.58 g, 80 mmol)와 BA(2.56 g, 20 mmol)를 차례대로 용해하였다. 개시제 AIBN(1 mol%)을 용해한 다음 이 용액을 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 탈가스화 방법을 통하여 기체를 제거한 후 밀봉하여 65 °C에서 24시간 동안 라디칼 중합을 진행하였다. 생성된 중합 혼합물을 2-methoxyethanol(20 g)로 희석시켜 메탄올에 재침전하여 공중합체 DAEMA/BA=90/10을 얻었다. 얻어진 공중합체를 클로로포름에 용해하여 n-헥산에 재침전한 후 여과하고, 진공에서 건조하여 최종 copoly(DAEMA/BA)=80/20 공중합체를 제조하였다.

자기 가교형 공중합체의 제조. 2-Methoxyethanol(175 g)에 MMA(6.00 g, 60 mmol), BA(2.56 g, 20 mmol)와 광가교성 단량체인 CEMA(5.21 g, 20 mmol)를 차례대로 용해하였다. 이 용액에 라디칼 개시제인 AIBN(1 mol%)을 용해한 다음 중합 앰플에 넣고 Freeze-Thaw 탈가스화하여 산소 기체를 제거한 후 밀봉하여 65 °C에서 24시간 동안 중합을 진행하였다. 생성된 중합 혼합물을 2-methoxyethanol(20 g)로 희석시켜 메탄올에 재침전하여 광가교성 소수성 공중합체를 얻었다. 얻어진 공중합체를 클로로포름에 용해하여 n-헥산에 재침전한 후 여과하고, 진공에서 건조하여 최종 MMA/BA/CEMA=70/15/15 공중합체를 얻었다.

전극의 표면처리. Figure 1에 나타난 바와 같이 바이트형 금전극(넓이: 0.15 mm; 두께: 8~10 μm)은 다공성 알루미늄 기판(10×5.0×0.635 mm)에 실크 인쇄하여 사용하였다. 전극 칩을 1 N HCl 용액에 3시간 그리고 1 N NaOH 용액에 3시간 동안 각각 담그어 표면을 활성화하고 마지막으로 증류수에 세척하여 알루미늄 표면에 수산기를 형성을 용이하게 하였다. 전극기판의 표면처리는 전극을 1 wt%의 HCl 그리고 1 wt%의 TESPC를 에탄올/물(v/v, 95/5) 용액에 용해하여 5시간 동안 교반하여 충분히 가수 분해시키고, 습도 센서의 전극

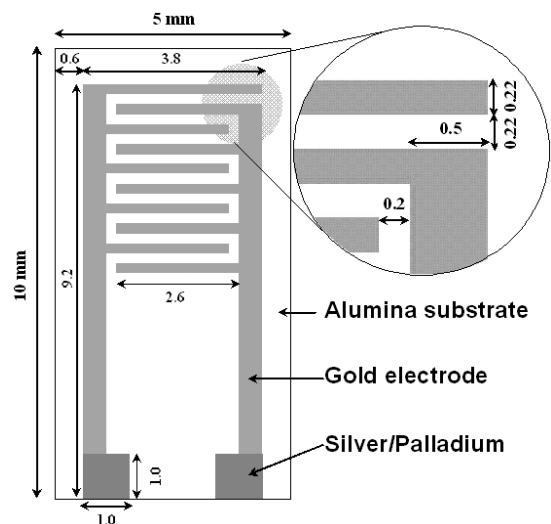


Figure 1. Schematic view of humidity sensor electrode.

기판을 침적하여 실란 커플링제를 도포하고 60 °C에서 2시간 동안 그리고 130 °C에서 1시간 동안 가열하여 제조하였다.

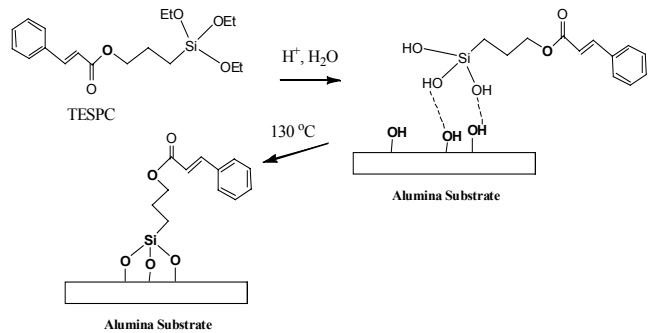
감습막의 도포 및 전기적 특성 조사. 감습성 공중합체 DAEMA/BA=80/20(2.0 g)와 소수성 공중합체 MMA/BA/CEMA=60/20/20(2.0 g)를 DMSO(16 g)에 용해하고 일정한 온도-습도(20 °C, 60 %RH) 조건에서 DBB(2.2 g)를 30분 동안에 적하하여 2시간 동안 감습 용액을 속성시켜 감습 용액으로 사용하였다. 20개의 습도센서 전극을 지그(jig)에 수직으로 꽂아 하강하며 1분간 침적하여 전극에 도포하였다. 도포된 전극은 곧바로 수평을 유지하면서 60 °C에서 5분간 정치하고 자외선을 상하-좌우에 15분간 조사하여 평가 반응을 진행하였다. 그 다음 120 °C로 승온하여 2시간 가열한 후, 최종 80 °C에서 20시간 방치하고 그리고 20 °C 및 90%RH에서 방치하여 최종 습도센서를 제조하였으며 전기적 성질을 조사하였다.

상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 항온-항습조의 온도가 25 °C가 되었을 때 교류 1 V, 1 kHz에서 LCR-meter를 사용하여 20%RH→95%RH의 가습과정과 95%RH→20%RH의 제습과정을 측정하여 히스테리시스를 측정하였다. 응답속도는 $MgCl_2$ 포화 수용액과 KNO_3 포화수용액이 각각 담긴 챔버에서 측정하였다. $MgCl_2$ 포화수용액(25 °C, 33%RH)과 KNO_3 포화수용액(25 °C, 94%RH)을 이용하고 가습과정의 응답속도는 $MgCl_2$ 포화수용액이 담긴 챔버에서 평형을 이룬 습도센서의 저항을 측정하고 이 센서를 신속히 KNO_3 포화수용액이 담긴 챔버로 옮겨 저항이 평형에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 탈습과정의 응답속도는 상기의 방법을 역으로 하여 측정하였다. 내수성 측정은 20 °C 또는 80 °C에서 24 및 72 또는 120시간 침적한 후 상온에서 건조한 후 측정하였다. 또한 고온 고습에서 장기 안정성은 80 °C 그리고 90%RH에서 120 및 240시간 방치하여 측정하였다.

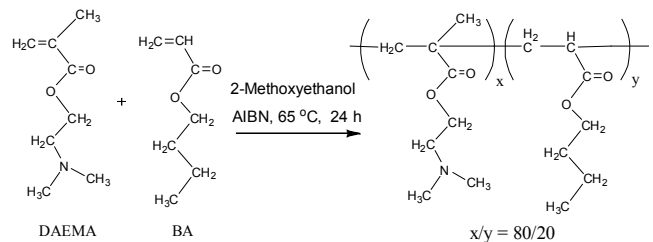
결과 및 토론

전극표면의 실란 처리. 알루미늄과 같은 세라믹 기판의 표면에는 많은 자유 수산기가 존재하며 알콕시실란이 가수분해되어 생성된 실라놀과 수소결합을 이룬 후에 축합 반응하여 실록산 결합이 생성됨이 알려졌다.³⁷ 본 실험에 사용한 금전극은 후막법으로 인쇄하여 8~10 μm 의 두께를 보여주었다. 광가교성 실란처리제의 농도를 1 wt%로 사용하여 침적하였을 때, 두께가 100 nm 이하의 광반응성 신나메이트 층이 형성되어 전극의 전도도를 3~5% 정도 저하시키는 현상을 보여주었으나 습도센서의 전극으로서의 사용하기에는 전혀 문제가 없었다.^{18,20} 기판의 표면에 존재하는 신나메이트 관능기는 공중합체의 신나메이트기와 광중합이 진행됨과 동시에 감습막과 공유결합이 형성되어 부착성이 나타나게 표면처리를 진행하였다. TESPC의 표면처리된 전극의 모식도가 Scheme 1에 나타나 있다.

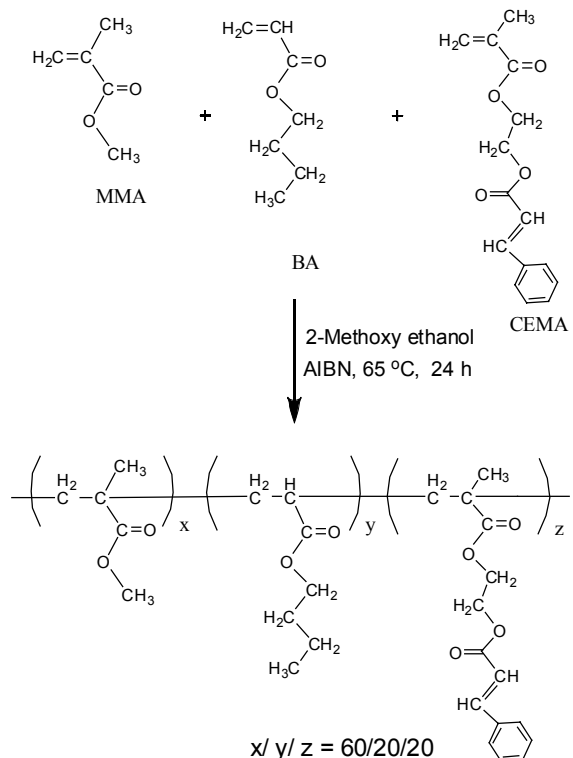
IPN 감습막의 제조. 4차 암모늄염을 형성할 수 있는 공중합체는 단량체로 3차 아민을 가진 DAEMA 그리고 감습특성 및 막의 유연성 조절을 위한 소수성 공단량체로 BA를 사용하여 제조하였다. DAEMA와 BA의 조성비는 감습특성 및 감습막의 유연성을 고려하여 Scheme 2에 나타난 바와 같이 80/20으로 사용하였다. 함께 IPN을 형성하게 될 광가교가 가능한 소수성 공중합체는 Scheme 3에 나타난 바와 같이 MMA/BA/CEMA=60/20/20을 사용하였다. 여기서 MMA와 BA



Scheme 1. Anchoring of alkoxysilyl cinnamate on the alumina substrate.



Scheme 2. Preparation of poly(DAEMA-co-BA).



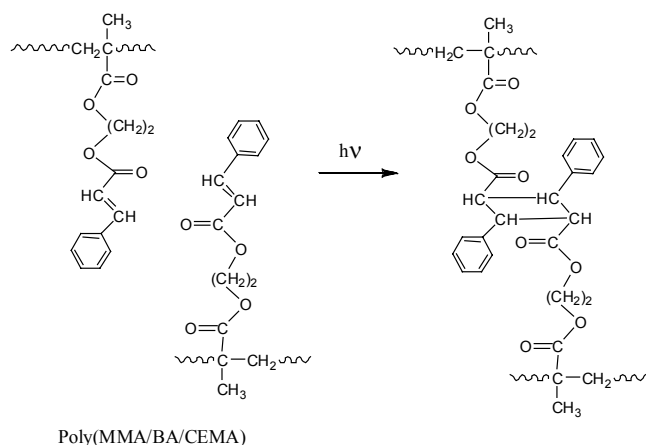
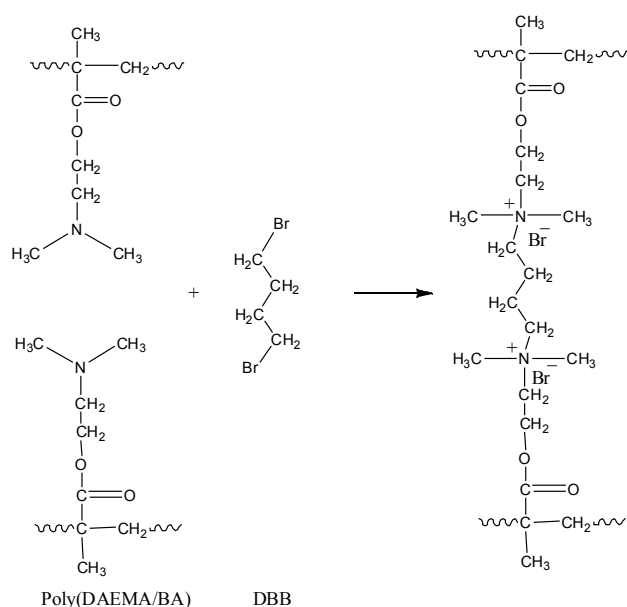
Scheme 3. Preparation of photocurable copolymer.

는 IPN 구조를 이루는 소수성 단량체들이며 CEMA는 광가교성 단량체로 사용하였다. 라디칼 중합반응은 개시제로 AIBN을 사용하였으며, 65 °C에서 24시간 동안 진행하였다. 중합에 사용한 용매는 단량

체와 공단량체 그리고 중합된 공중합체들의 용해도를 고려하여 2-methoxyethanol을 선택하여 사용하였다. 중합된 DAEMA/BA와 MMA/BA/CEMA 공중합체들의 중량평균 분자량은 각각 96400과 84600 그리고 다분산도는 2.72와 2.34를 각각 보여주었다. 각각의 용액은 0.98과 0.88 dL/g의 고유점도를 가짐을 알 수 있었다.

IPN 구조의 감습막에서 DAEMA의 공중합체는 3차 아민기를 가지고 있기 때문에 DBB와 반응하여 가교 결합을 형성할 수 있으며, 반면 소수성 공중합체는 신나메이트기를 가지고 있어서 광조사에 의하여 가교 결합을 형성할 수 있다. 따라서, 두 혼합 용액을 도포하여 광가교와 열가교를 동시에 진행하여 IPN형 감습막을 간단하게 제조할 수 있다. 또한 광가교시 전극기재에 미리 처리한 신나메이트기가 광반응에 참여하여 IPN 형성과 동시에 전극기재 표면에 공유결합을 통하여 부착시킬 수 있었다.

IPN 구조를 가지는 감습 필름은 Scheme 4에 나타난 바와 같이 단계적으로 일어나는 가교반응을 통하여 제조하였다. 감습성 공중합

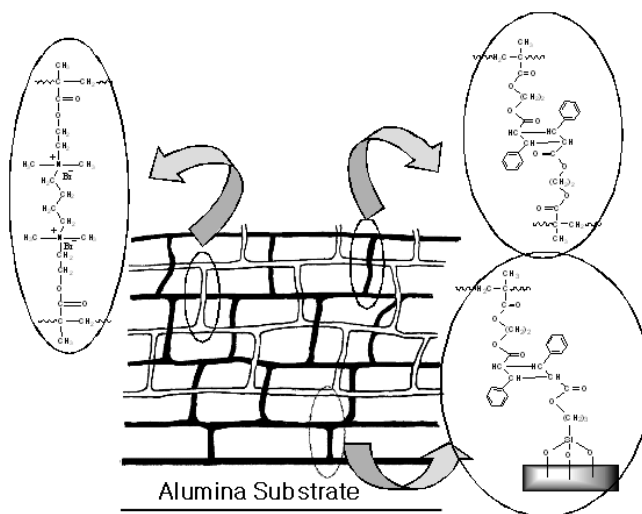


Scheme 4. Formation of crosslinking reactions of two co-polymers.

체 전구체와 광가교성 공중합체를 혼합한 용액을 도포한 후, 광조사와 열처리 후에 IPN 구조를 형성하였다. MMA/BA/CEMA=60/20/20은 광조사에 의하여 그물 구조가 생성하게 되며, 이어서 감습성 공중합체인 DAEMA/BA=80/20은 DBB와 반응하여 4차암화 가교반응이 일어나 가교된 공중합체 그물 구조에 4차 암모늄 염을 형성시킨다. 결과적으로 2개의 그물 구조가 서로 침투가 된 IPN 구조가 생성된다. 이러한 구조를 가진 습도센서는 높은 감도, 빠른 응답특성 및 작은 히스테리시스를 보여준다고 보고되었다.²⁶ 대부분의 IPN 구조는 상대적으로 2개의 그물구조가 서로 다른 단계로 형성되기 때문에 매우 복잡한 공정을 거쳐야 한다.²⁵ 따라서 감습성 고분자 전구체와 가교제 및 자기 가교성 공중합체를 혼합하여 전극에 도포한 후 광조사 및 열처리에 의하여 간단하게 제조할 수 있다. 또한 저항 특성과 히스테리 특성과 같은 감습성질은 두 용액의 비와 가교제의 양에 따라 조절이 가능하다.

광가교 반응. 신나메이트기는 광개시제를 첨가하지 않아도 자외선 영역의 파장의 빛을 조사하면 광이량화 반응이 쉽게 일어나는 특징이 있다. 여러 가지 광반응이 알려져 있지만, head-to-head와 head-to-tail 형태의 $[2\pi+2\pi]$ 환화 부가반응이 주된 반응물이며³⁴ cis $\leftrightarrow$ trans의 광이성화 반응도 일어나지만 후자는 그 비율이 매우 작다.³⁵ 따라서 Scheme 5에 나타난 바와 같이 주반응은 시클로부탄 고리가 생성되어 가교가 진행된다. 이 과정에서 소수성 고분자의 가교가 일어남과 동시에 감습성 공중합체와 IPN이 형성되며 또한 동시에 알루미늄 기체에 표면 처리된 신나메이트기와 광반응을 통하여 Scheme 5에 나타난 바와 같이 기체에 부착하게 된다.

습도센서의 제조. IPN 제조에 사용되는 용매는 감습성 고분자와 광가교성 공중합체와의 용해도 및 전극표면과의 친화성 그리고 점도 등을 고려하여 DMSO를 사용하여 제조하였다. 감습막의 도포는 20개의 전극을 지그에 고정하고 하강시켜 감습액에 침적한 후 상승시켜 수평 상태를 유지하며 감습막 표면의 평활도를 유지하기 위하여 60 °C에서 5분간 정지하였다. 이어서 상하와 좌우에 자외선을 조사하였다. 광조사 후에 120 °C에서 2시간 가열하고, 최종 80 °C에서 방치하여 가교반응을 진행하였다. 침적법에 의하여 일정한 두께를 얻기 위



Scheme 5. Schematic diagram of humidity-sensitive IPN polyelectrolyte.

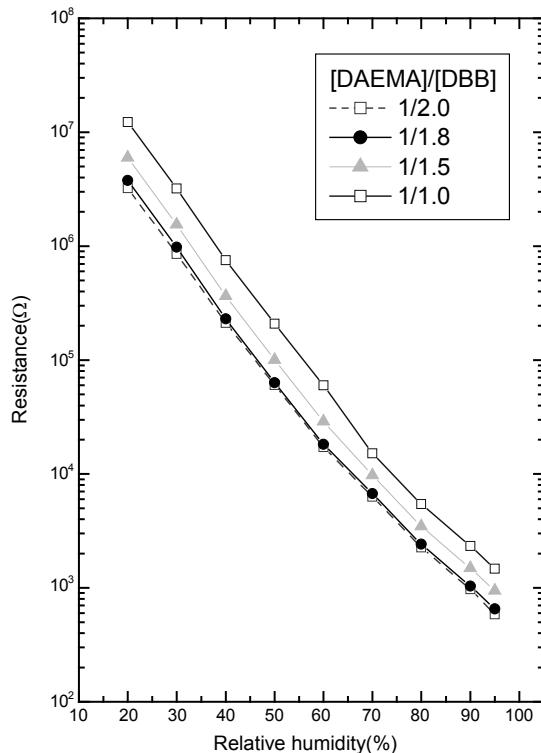


Figure 2. Resistance characteristics of the humidity sensors obtained from copoly (DAEMA/BA) crosslinked with various amount of DBB at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

하여 지그의 상승속도를 일정하게 조절하여 시행하였으며 20 wt% 농도로부터 제조된 감습막의 두께는 금전극 하단부 위의 두께로 평균 약 6~7 μm 이었다. 가교반응이 진행된 후에 잔류 용매는 최종 진공 건조 과정에서 제거하였다.

상대습도에 대한 감습특성. Figure 2에 제조된 IPN 감습막의 기본적인 성질을 알아보기 위하여 DAEMA/BA=80/20의 공중합체를 DBB로 24시간 가교반응을 시킨 감습막으로 부터 얻어진 습도센서의 감습특성이 나타나 있다. DAEMA/BA 공중합체는 DBB에 의하여 가교가 일어나므로 가교제의 농도가 매우 중요하다. 습도센서의 저항변화는 상대습도 영역에서 전해질 고분자 필름의 전하 운반체인 염의 수에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.³⁸ [DBB]/[DAEMA]=1일 경우에 모든 DAEMA의 3차 아민기가 모두 반응하지 못하기 때문에 DBB를 과량 첨가함에 따라서 저항이 계속 감소하는 현상을 보여주었다. 따라서 [DBB]/[DAEMA]=1.8일 때 최적의 비가되며, 20~95%RH 범위에서 3.77 M Ω ~0.664 k Ω 의 저항 변화를 나타내 주었으며 상대습도 대 저항의 세미로그 그래프에서 비교적 좋은 직선성을 보여주었으며 일반적으로 상용화되어 있는 고분자막 습도센서와 유사한 특성을 보여주었다. [DBB]/[DAEMA]=2.0일 경우에도 더 이상의 저항 변화는 나타나지 않았다. 본 연구에서 실시한 침적법으로 20개의 시료를 측정된 결과 모든 시료의 감습 특성이 서로 근접하여 모두 $\pm 2\%$ RH의 범위에 존재하였다. 감습막의 제조에서 4차 암모늄염을 생성하는 가교결합 형성은 [DBB]/[DAEMA]와 DBB의 혼합과 동시에 일어나며 전극에 도포한 후에 반응이 20시간 이상 진행됨을 알 수 있었으며 따라서 본 연구에서 IPN 감습막의 제조는 광조사 반응

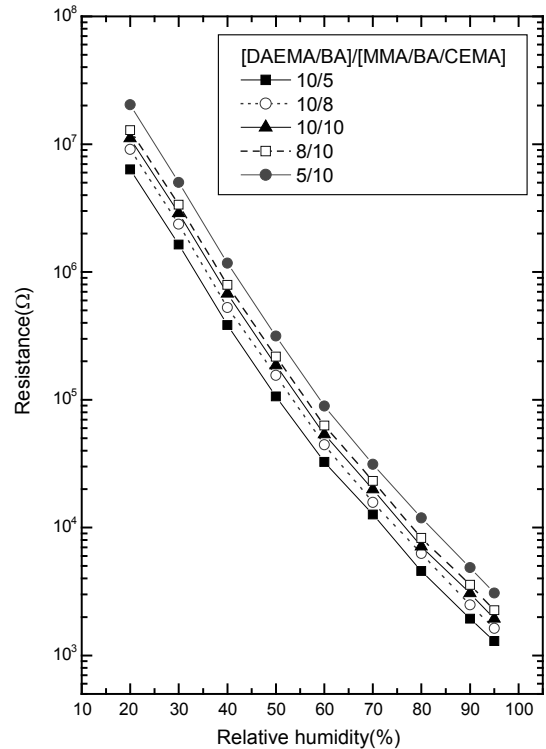


Figure 3. Resistance characteristics of the humidity sensors obtained from IPN's with various compositions of [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA] at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

후에 80 °C에서 20시간 이상 반응하여 완성하였다.

Figure 3은 IPN 구조를 이루는 두 공중합체 농도의 비, 즉 [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=5/10, 8/10, 10/10, 10/8 및 10/5에 대한 습도센서의 감습특성의 변화를 나타내 주고 있다. 두 공중합체 농도의 비가 [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10일 때, 습도센서의 저항은 20~95%RH 사이에서 $10^7 \Omega$ 에서 $10^3 \Omega$ 으로 변화하며 좋은 직선성을 보여주었다. [DAEMA/BA]의 농도를 증가시키면 저항은 측정 상대습도 범위에서 크게 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 DAEMA가 4차 염화반응을 통한 가교반응이 진행되면서 4차 암모늄 염을 생성시켜 이온 전도도를 증진시키기 때문이다. 반면에 MMA/BA/CEMA의 농도가 증가하게 되면 광중합에 의한 가교는 시클로부탄을 생성시키며 이 반응은 이온을 생성시키지 않으며 IPN 구조의 감습막에서 상대적으로 소수성 가교제의 비율이 증가하기 때문에 저항이 증가하는 현상을 보여주었다. 따라서 전도성이 있는 염을 형성할 수 있는 DAEMA/BA 공중합체의 농도가 증가하면 감습 필름의 이온의 농도가 증가하면서 최종 습도센서의 저항이 크게 감소하게 된다. 이러한 감습성 공중합체의 증가는 감습 직선성에 크게 영향을 주지 않고 저항을 감소시킬 수 있는 것이다.

습도센서의 감습막의 두께는 사용한 감습용액의 농도가 커지면 전극에 도포되는 감습제 양이 증가하며 따라서 감습막의 두께가 증가하고, 결국 전도도가 증가한다. 감습막의 적절한 두께와 감습특성과의 관계를 알기 위하여 감습용액의 농도와 그로부터 얻어진 감습특성을 Figure 4에 나타난 바와 같이 비교하였다. 그러나 이렇게 두께가 증가하면 습도센서의 히스테리시스와 응답 및 회복 속도가 증가하게 된

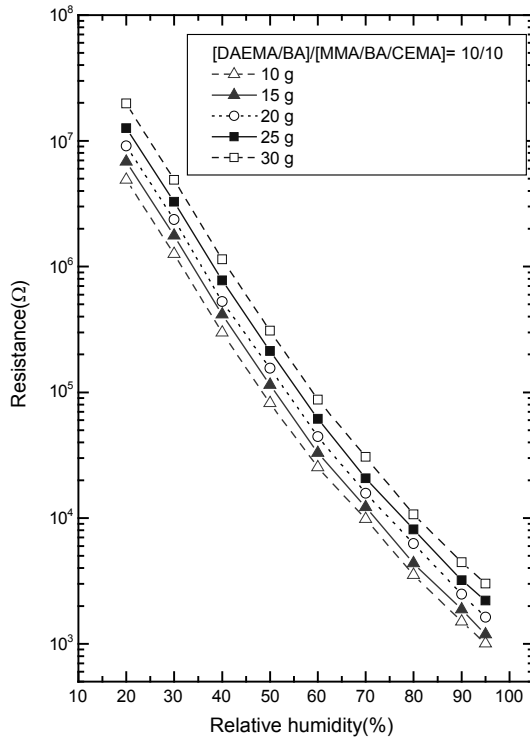


Figure 4. Resistance characteristics of the humidity sensors obtained from IPN.s with the various concentrations of solution compositions of [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10 at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

다. 중량 분율 20 wt%의 감습용액으로 침적 도포할 때 감습막의 두께는 6~7 μm 이나 농도가 30 wt%의 감습용액을 사용할 때 12 μm 로 크게 증가하였다.

히스테리시스. 일정한 시간 안에 상대습도가 저습 조건에서 고습 상태로 높아지며 수분이 감습막으로 흡착되는 가습과정과 반대로 낮아지는 제습과정에서 저항 변화의 차이인 히스테리시스는 상용화된 습도센서의 경우 $\pm 3\% \text{RH}$ 범위이며, 최근 내수성 감습막으로 알려진 셀로네이트폴리이미드의 암모늄염의 경우 $\pm 5\% \text{RH}$ 의 범위에 나타나서 매우 큰 히스테리시스가 나타남이 보고되었다.¹⁶ Figure 5에서 [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10로 이루어진 습도센서의 경우 20~95%RH에서 $\pm 1.5\% \text{RH}$ 영역에서 나타나 IPN 감습막을 이용한 습도센서는 매우 좋은 히스테리시스 특성을 보여주었다. 특히 탈습 과정이 가습 과정의 루프에서 아래쪽에 나타나는 것은 대부분의 고분자 습도센서의 특성으로 제습과정의 모든 영역에서 수분의 탈착 속도가 가습과정의 수분의 흡착 속도보다 느리다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 열 가교와 동시에 자외선 조사에 의하여 전극 기관과 감습막을 공유결합으로 부착한 IPN 감습막의 경우 기존 감습막보다 우수한 히스테리 특성을 보여주었다.

응답 및 회복 속도. 일반적으로 습도센서의 응답 및 회복 속도는 감습막의 화학구조, 두께 및 가교도 등에 크게 영향을 받는다. 특히 감습막의 화학 구조 중에서 염의 종류나 양 그리고 물 분자와 수소결합을 강하게 이룰 수 있는 관능기의 존재에 따라 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Figure 6에서 33에서 94%RH로 변화할 때 약 48초 내외에서 평형을 이룬 후 일정한 저항을 보여 주었다. 반면

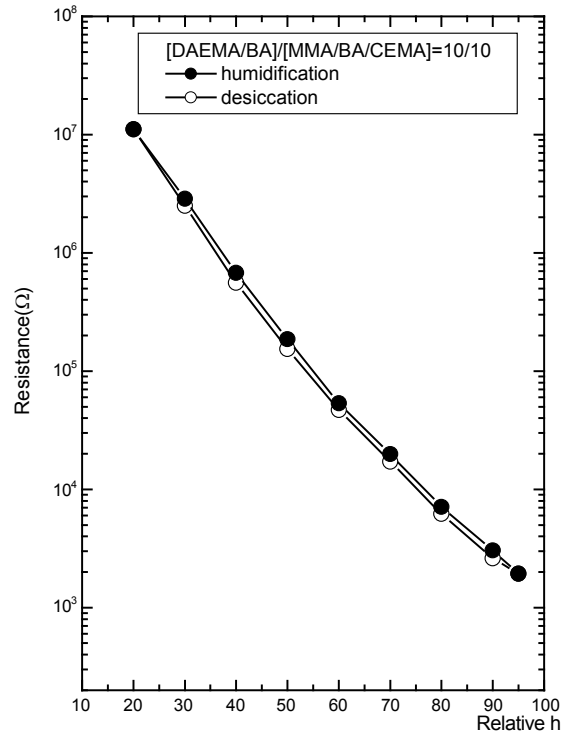


Figure 5. Hysteresis characteristics for the humidity sensor obtained from IPN with [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10; (hollow symbol), desorption process and (solid symbol), absorption process at 25 °C, 1 kHz and 1 V.

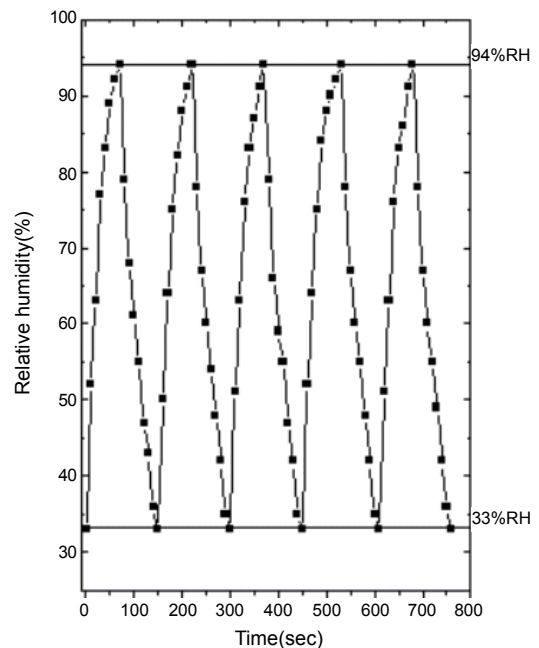


Figure 6. Response time of the humidity sensor obtained from IPN with [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10 at 25 °C.

에 94에서 33%RH로 변화하는 제습 과정에서 회복되는 시간은 65초가 걸려 더 많은 시간이 걸렸다. 이러한 값은 4차 암모늄염을 포함하는 공중합체와 소수성 공중합체가 1/1의 비로 IPN을 이루어 염과 소수

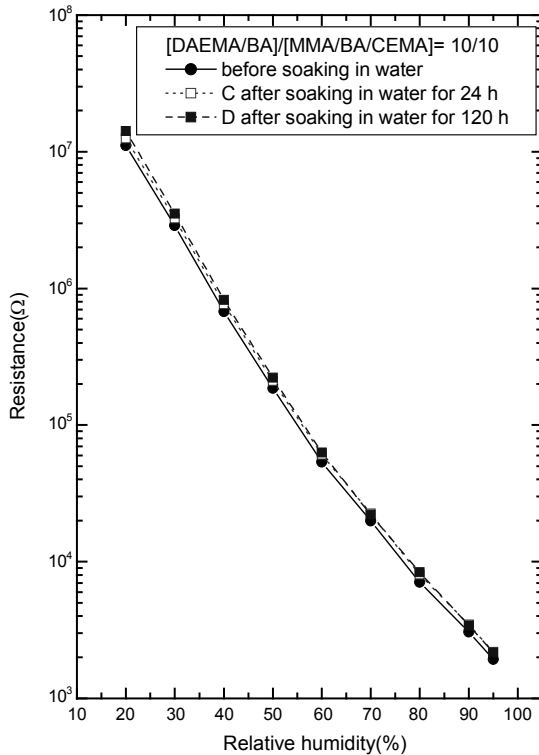


Figure 7. Effect of dipping in water on the characteristics of the humidity sensor fabricated with [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10 film.

성 부분의 비율이 잘 조절되어 있으므로 상용 습도센서의 응답속도인 80초 이상인 것과 비교하여 매우 빠른 응답특성을 보여줄 수 있었다.

내수성. IPN 구조를 가지며 전극 기재에 부착된 감습막의 내수성은 물에 직접 침적하여 벗겨짐, 갈라짐 및 저항 변화로 평가하였다. Figure 7에 TESP로 전극에 실란처리가 된 습도센서들은 물에 24 및 120시간 침적한 후 저항 변화를 나타내었다. 감습막의 내수성은 감습막의 물에 대한 용해성 이외에도 전극 기반 및 전극과의 접촉면적의 변화 즉 들뜸이나 벗겨짐 등에 특히 영향을 많이 받게 된다. 즉 저습에서 수분이 탈착되면 수축이 일어나고 고습이나 수분에 의하여 팽윤이 반복되는 과정에서 전극과 감습막의 접촉면적의 변화가 일어나게 된다. 감습막이 수분을 흡수하면 기반의 수직 그리고 수평으로 이방성 팽윤이 일어나게 되는데 안정성은 수직방향으로의 팽윤과 직접적인 관계가 있다. 본 연구에서 IPN 구조의 감습막은 4차 암모늄염을 포함하는 공중합체가 비록 가교가 되어있지만 소수성 공중합체 가교체와 직접 결합되지 않은 상태로 알루미늄 기판과의 공유결합에 의한 anchoring은 막이 팽윤할 때 스트레스를 완화하여 준다. 알루미늄 기판에 anchoring제 처리 없이 감습막을 도포하여 얻은 습도센서도 물에 침적한 후에 양호한 특성을 보여주었지만 감습막의 갈라짐, 벗겨짐 및 들뜸 현상이 20~30%의 시료에서 나타남을 확인할 수 있었다.

MEPAB/TMSPM/CEMA=50/30/20의 공중합체를 처리한 습도센서에서 trimethoxysilyl기는 기반 표면의 수산기와 실록산 결합을 이루고, 표면을 둘러싸고 표면상의 신나메이트기는 감습막의 신나메

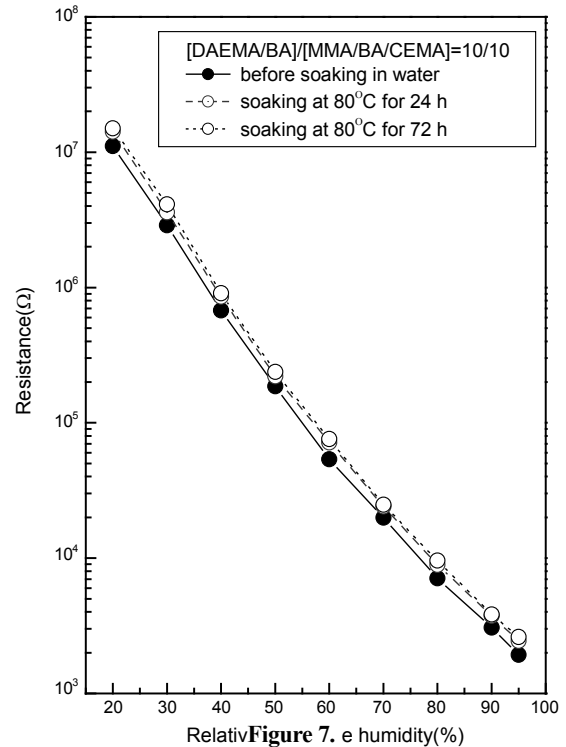


Figure 8. Water durability of humidity sensors obtained from IPN with the structure of [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10 after soaking in water at 80 °C.

이트기와 광경화가 일어나 전극 표면과 공유결합을 이루게 된다. Figure 7에 나타난 바와 같이 물에 24시간 동안 침적할 경우 저항 변화는 거의 나타나지 않았으나, 120시간 이상 침적할 경우에는 저항이 조금 증가한 현상을 볼 수 있었다. 이것은 초기 저항값에 대하여 그 변화율은 +0.2%RH가 증가하는 현상을 보여주고 그 이후에는 변화하지 않고 거의 일정한 저항 값을 보여주었다. 이것은 광가교성 실란 처리제가 이온전도성을 부여하는 4차 암모늄염을 포함하는 공중합체 중 가교에 참여하지 못하거나 IPN을 이루지 못한 전해질 고분자나 올리고머가 용해하여 초기에 저항이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 120시간 동안 방치하였을 때 저항 변화는 그 특성을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 감습성 IPN 공중합체가 알루미늄과 부착되어 내수성이 효과적으로 일어나는 것으로 추정할 수 있다.

TESP를 사용한 전극 기반 표면에 광중합으로 감습막을 공유결합으로 부착시킨 센서의 고온에서 내수성 측정도 직접 물에 침적하여 진행하였다. Figure 8에서 각 센서들을 24시간 및 72시간 동안 80 °C의 물속에 침적하여 꺼낸 후 건조하여 저항의 변화율을 측정하였다. 각 센서들은 초기에 일부 가교에 참여하지 않은 이온이 용해하여 저항이 조금 증가하는 현상을 보여주었지만 이러한 이온이 모두 제거된 후에는 크게 변화하지 않고 24시간 이상에서는 일정한 저항 값을 보여주었다. 초기 저항 값에 대하여 그 변화율은 +0.8%RH 이내에 일정하게 유지하여 알루미늄 기재와 전극 사이의 부착성이 매우 우수한 특성을 보여주었다.

고온/고습 장기 안정성. 습도센서의 신뢰성 시험중에서 고온/고습에서 신뢰성은 다음과 같이 고온/고습에 방치하여 25 °C에서 그 저항 변

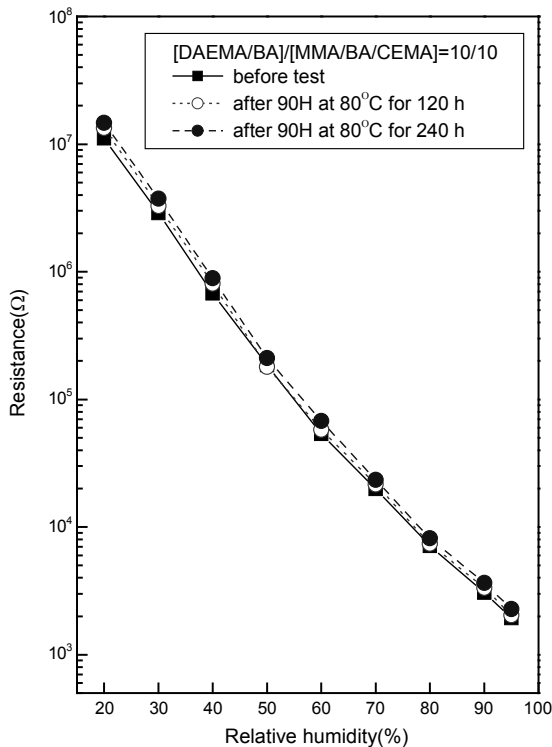


Figure 9. Stability of the sensor obtained from IPN with the structure of [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10 under 90%RH at 80 °C.

화를 측정하여 평가하였다. 대부분의 저항형 습도센서는 고온/고습에서 방치할 때 저항이 크게 변화하는 것이 보통이다. 즉 고온/고습에서 장기 방치할 때 감습막의 구조에 따라서 가수분해나 고온/고습에서 고도의 팽윤에 의하여 전극과 감습막의 접촉성이 약하게 되어 들뜸 현상이 자주 일어나기 때문이다. 본 연구에서 제조된 습도센서를 80 °C/90%RH에서 120시간 및 240시간 방치하였을 때 저항 변화를 보여주고 있다. 전극기판에 표면처리되어있는 습도센서는 초기의 약간의 변화 이 외에는 저항 변화가 관찰되지 않았다. 반면에 처리되지 않은 기판으로 제조된 센서의 저항 변화는 매우 크게 나타나며 그 변화율도 일정하게 나타나지 않았다. 그 결과는 Figure 9에 나타나 있으며 저항 변화가 작아서 매우 안정한 습도센서가 제조되었음을 알 수 있었다.

결 론

새로운 종류의 신나메이트기와 알콕시실란기를 가지는 TESPC를 제조하고 광반응성 전극 표면 처리제로 사용하여 전극 기판에 박막의 신나메이트 막을 형성하였다. IPN 구조를 가지는 감습 필름은 간단하게 DAEMA/BA=80/20, 1,4-dibromobutane 및 MMA/BA/CEMA 용액을 광반응과 동시에 열가교 반응을 통하여 제조하였다. 특히 MMA/BA/CEMA 공중합체는 광조사에 IPN을 형성함과 동시에 전극의 기판과 전해질 고분자가 공유결합을 이루었다. 감습성질은 두 공중합체의 혼합 비율에 따라서 변화하였다. [DAEMA/BA]/[MMA/BA/CEMA]=10/10으로 최적화된 감습막으로 이루어진 습도센서들은 20%RH에서 95%RH로 변화할 때 $10^3 \Omega$ 에서 $10^7 \Omega$ 사이에서 변화하였다. 이렇게 제조된 습도센서들은 빠른 응답특성과 상온 또는

고온의 물에 침적시 장시간 안정성을 보여주었으며, 고습 및 고온에서 뛰어난 안정성도 보여주어 상용 습도센서로서 응용 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. C. W. Lee, O. Kim, and M. S. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1062 (2003).
2. Y. Li, M. J. Yang, and Y. She, *Sens. Actuators B*, **107**, 252 (2005).
3. P. G. Su and C. L. Uen, *Sens. Actuators B*, **107**, 317 (2005).
4. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **31**, 194 (2007).
5. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **31**, 302 (2007).
6. A. H. Sun, L. Hung, Y. Li, and P. Cui, *J. Mater. Sci.*, **44**, 4112 (2009).
7. S. H. Park, J. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **86**, 68 (2002).
8. H. W. Rhee, M. H. Lee, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **73**, 185 (2001).
9. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Higurawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).
10. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 906 (2002).
11. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **117**, 93 (2006).
12. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **105**, 150 (2005).
13. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).
14. H. S. Park, C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
15. P. G. Su, I. C. Chen, and R. J. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 103 (2001).
16. M. Ueda, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuators B*, **127**, 463 (2007).
17. Y. M. Jeon and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **17**, 227 (2009).
18. D. S. Han and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **147**, 330 (2010).
19. I. H. Lee, C. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **33**, 326 (2009).
20. M. S. Gong, J. W. Kim, and J. G. Kim, *Sens. Actuators B*, **147**, 539 (2010).
21. Y. M. Jeon and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **33**, 19 (2009).
22. H. S. Park and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 596 (2010).
23. M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **148**, 559 (2010).
24. D. S. Han and M. S. Gong, *Polymer (Korea)*, **34**, 313 (2010).
25. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
26. Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **125**, 131 (2007).
27. G. Casalbore-Miceli, A. Zanelli, E. M. Girotto, M. J. Yang, Y. S. Chen, and Y. Li, *Langmuir*, **21**, 9704 (2005).

28. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **130**, 594 (2008).
29. M. Hijikigawa, S. Miyosh, T. Sugihara, and A. Jinda, *Sens. Actuators*, **4**, 307 (1983).
30. N. B. Cho, T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **16**, 149 (2008).
31. X. Lv, Y. Li, P. Li, and M. Yang, *Sens. Actuators B*, **135**, 581 (2009).
32. A. D. Scully, M. A. Horsham, P. Aguas, and J. K. G. Murphy, *J. Photochem. Photobiol. A*, **197**, 132 (2008).
33. O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühe, W. Knoll, and C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8766 (1999).
34. P. Gupta, S. R. Trenor, T. E. Long, and G. L. Wilkes, *Macromolecules*, **37**, 9211 (2004).
35. K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
36. A. M. Atta, R. A. M. El-Ghazawy, R. K. Farag, A. F. El-Kafrawy, and A. A. A. Abdel-Azim, *Polym. Int.*, **54**, 1088 (2005).
37. Y. Wei, W. Wang, J. M. Yeh, B. Wang, D. Yang, J. K. Murray, Jr., D. Jin, and G. Wei, *Hybrid Organic-Inorganic Composite*, J. E. Mark, C. Y. C. Lee, and V. A. Bianconi, Editors, *ACS. Symp. Ser.*, 585, American Chemical Society, Washington DC, pp.125-141 (1995).
38. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurukawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).