

폴리 4급암모늄형 습도센서의 개발에 관한 연구

강영구, 조명호*, 류상은**

호서대학교 안전공학부, 호서대학교 대학원 산업안전공학과*,

(주)광원전자 부설연구소**

I. 서론

안전방재 센서용으로서 습도제어는 급속한 과학기술의 발전에 따라 정밀, 전자, 식품, 섬유, 농업 등의 산업발전에도 상호 연관되어 습도센서는 생산관리, 품질향상, 빌딩 공조제어를 위해서 개발이 절대로 요구되고 있다. 습도센서는 생산공정의 제어와 산업안전의 경보 시스템분야에서부터 인간생활, 식물의 생육에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2,3)} 특히 반도체 산업은 전공정에 걸쳐 습도를 초정밀하게 제어하여야 한다.

실제 이용되는 습도센서의 감습재료는 다공성 알루미늄, 카본분산형수지, 고분자 재료, 유·무기 복합재료를 이용하고 있다⁴⁾. 이러한 재료에 의해 제작되는 습도센서는 습기에 따르는 전기적 및 기계적 성질의 변화를 이용하는 것으로 잘 알려져 있다. 수분 흡착에 따른 습도측정법은 크게 중량, 모발, 탄소피막, 전기저항⁵⁾, 정전용량^{6,7)}, 색 등의 변화로하여 간접적으로 측정한다.

본 연구에서는 제조원가가 저렴하고 응답특성이 뛰어난 습도 센서로서 가치를 향상시킬 수 있는 전도성 고분자 재료를 이용하였다. 이온 전도성과 흡습성을 가진 Poly 4급 암모늄염^{8,9,10,11,12,13,14)}과 내수성을 향상시키기 위한 수용성 Epoxy 수지로 감습제를 합성하였으며, 전극이 있는 알루미늄 기판위에 감습제를 도포하여 습도 센서 소자를 제조 하여 습도, 주파수, 온도 변화에 따른 저항변화 특성을 연구하였다.

II. 이론적 배경

고분자 감습물질은 상대습도변화에 따른 전기저항 변화를 이용한 것으로서 공기중의 여러 기체중에 수증기에 의해서만 반응하는 친수성기를 반드시 가지고 있어 고분자 전해질 속에 흡착된 수분은 도막 속의 양이온 또는 음이온으로 전리를 가능하게 하여 그 결과 이온의 이동도가 증가하고 전하의 Carrier로서 전기전도도 변화가 낮아지는데 영향을 준다.

특히 암모늄염, 유기 아민염등을 사용할 경우 Polymeric Cation이 전도 이온으로 되어 수소결합을 통한 전하의 점프에 의해 전기전도도가 변화되는 현상을 수분의 흡·탈착을 전기 저항값으로 측정 한다.

III. 실험방법

3.1 폴리 4급 암모늄형 감습재의 합성

감습재의 출발물질로는 Poly(diallyldimethylammonium chloride) 4급 암모늄염과 Glycerol Polyglycidyl Ether를 사용하였으며 그 구조식을 Fig.1에 나타내었다.

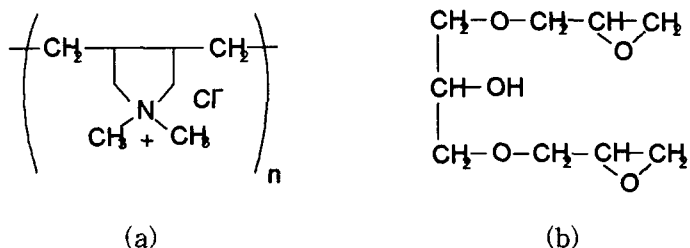


Figure 1. Chemical structure of (a) Poly(diallyldimethylammonium chloride) (b) Glycerol Polyglycidyl Ether.

예비실험을 통하여 친수성수지에 대해 소수성수지의 비가 적게하는 것이 가교밀도가 우수한 것으로 판단되어 Poly(diallyldimethylammonium chloride) 4급 암모늄염은 (Aldrich사) 10 wt.%와 Glycerol Polyglycidyl Ether (Nagase化成工業 EX313) 15 wt.%는 물에 잘 녹는 수용성이므로 용매는 물 75 wt.%를 밀폐된 플라스크에서 혼합하여 가교처리 하였다. 반응조건은 60~65℃ 중탕가열과 교반을 하면서 12시간을 유지하여 Copolymer Analog를 합성하였다.

3.2 전극용 Cell 제작 및 감습제 도막형성

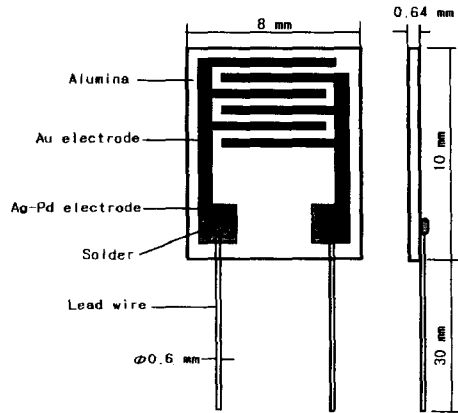
습도센서용 전극 시편은 알루미늄 98% (8mm×10mm×0.64mm) 기판에 Au(Metch사) 페이스트를 사용하고 스크린은 325mesh로 Fig.2에 나타낸 바와 같이 프리트하여 전극 두께를 50 μ m로 제작하였다.

Poly(diallyldimethylammonium chloride) 4급 암모늄염과 Glycerol Polyglycidyl Ether의 Epoxy 수지를 사용하여 가교된 감습제를 Fig.2에 보는 바와같이 전극표면에 고르게 분포될 수 있도록, 알루미늄 기판위에 약 0.1mg정도를 Spin Coater (대신(주))에 떨어뜨려 4500rpm으로 Coating하여 공기분위기에서 80℃에서 1시간 건조하여 20 μ m의 감습도막을 형성하고 Lead 선을 납땜하여 습도센서 소자를 제조하였다.

3.3 습도측정 방법

위와같이 제조된 습도센서 소자를 강제통풍식 항온항습기내에서 건구온도를 50℃를 기준으로 습도를 30~90%RH 범위로 흡·탈습 과정을 제어하면서 습도-저항 특성변화를 가지고 타사 제품과 Hysteresis 차이를 알아 보기로 하였다. 또한 온도와 습도변화에 따른 저항변화 특성을 알아보기 위해 30℃, 40℃, 50℃의 조건에서 습도를 변화하고 10분씩 유지하면서 저항값을 측정하였다. 저항값은 LCR Meter(HP사 4280)를 AC 1V, 1kHz 조건에서 계측하였다.

Figure 2. Schematic view of the Humidity Sensor



IV. 결과 및 고찰

수용성 Poly 4급 암모늄염과 수용성 Epoxy 수지로 혼합 가교하여 제조된 감습제는 중량비에 따라 전기전도성이 달라지므로 합성비율을 고정하여 감습특성을 기존의 제품과 비교하여 Fig.3에 나타내었다.

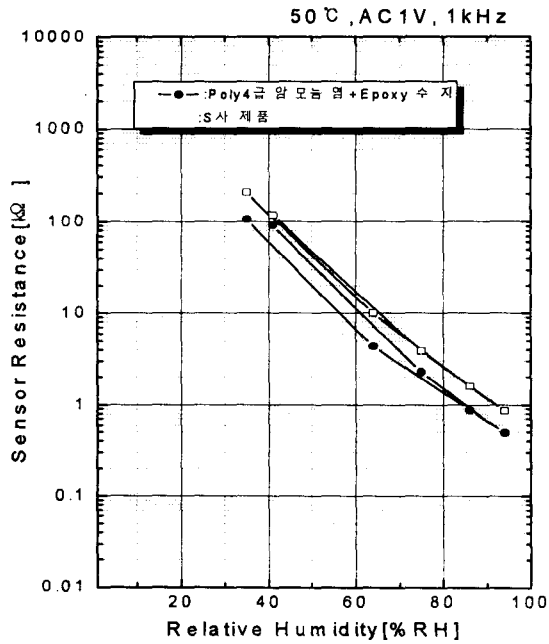


Figure 3. Resistance characteristics of the humidity sensor

Poly 4급 암모늄염은 친수성기를 가진 수용성 고분자 재료이므로 고습도 분위기에서 수분에 의해 녹기 쉽기 때문에 습도를 30%RH에서 95%RH의 흡습과정에서는 좋은 특성을 보였으며, 95%RH에서 30%RH로 탈습과정에서는 75%RH 부근에서부터 Hysteresis가 $\pm 7\%$ RH를 나타냈다.

Poly 4급 암모늄염은 수분이 쉽게 녹는 친수성 고분자 전해질 이기때문에 소수성 고분자인 수용성 Epoxy수지를 사용하여 Copolymer 하여 물에 용해되는 것을 방지하고자 하였는데 수분의 흡습에 대해서는 우수한 성능을 보였으나 탈습에서는 타사 제품에 비해 Hysteresis가 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

그 이유로는 가교밀도와 농도에 의해 Hysteresis가 증대하며, 가교처리시 반응이 서서히 진행되지 않으면 미반응하기 때문에 감습응답성이 떨어지는 것으로 생각된다¹¹⁾. 화학반응 공정시에 Poly(diallyldimethylammonium chloride) 4급 암모늄염과 Glycerol Polyglycidyl Ether의 Epoxy 수지의 Graftization 하는데 정밀한 제어가 중요하다고 사료된다.

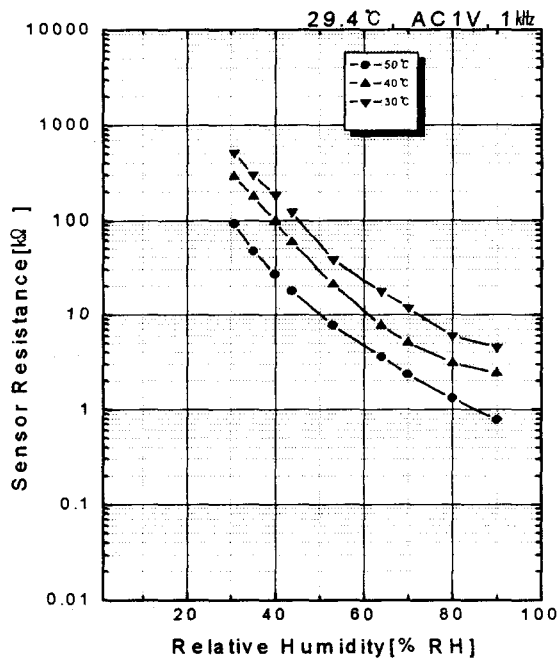


Figure 5. Resistance characteristics to temperature

본 연구에 사용한 습도센서는 고분자 재료로서 Fig.5에 나타난 바와같이 습도변화시 온도 30~50°C 범위에서 사용하기 위해서는 $\pm 8\%$ RH의 Hysteresis 정도는 회로설계에서 온도보상을 하여주면 사용 가능성이 있을것으로 판단된다.

V. 결론

습도센서의 특성중 내수성과 내구성을 중심으로 감습제를 합성하여 균일하게 감습막을 제조하고 감습특성과 온도변화를 전기적 저항값으로 검출하는 습도센서를 개발코져 하였다.

1. 친수성기를 가진 Poly(diallyldimethylammonium chloride) 4급 암모늄염과 소수성기를 가진 Glycerol Polyglycidyl Ether의 Epoxy수지를 사용하여 가교처리된 감습제는 습도센서소자의 특성상 흡습과정에서는 저항변화의 직선성이 나타났으나, 탈착과정에서는 전기적 저항변화의 응답이 느려 Hysteresis가 $\pm 7\%RH$ 로 나타났다.
2. 소수성수지의 종류, 농도, 가교 처리과정에서 반응시간을 충분히 하여 가교밀도를 높힌다면 Hysteresis 특성이 우수한 습도센서로 사용가능 할 것으로 사료된다.

본 연구를 통하여 유·무기형 복합재료를 이용한 Hybrid형 습도센서 개발을 계획하고 있으며, 산업의 안전과 관련된 방재 제어용 센서로서 이용분야를 지속적으로 확대해 나아갈 것이다.

VI. 참고문헌

1. 寺田二郎はが, 湿度センサ, ドラントスタ技術, April, 274 (1981).
2. N. Inagaki, K. Oh-Ishi K. Suzuki, J. of Appl. Polymer Sci. 31, 2473 (1986).
3. T. Kuroiwa, A. Ito, T. Abe, T. Miyagishi, Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuchi, A capacitive humidity sensor, Tech. Dig. of the 9th Sensor Sympo. Tokyo, Japan, 167 (1990).
4. 박찬복, 이상민, 센서기술학회대회 논문집, Nov, 2, 1 (1991).
5. M. Hijikigawa, S. Miyoshi, T. Sugihara, A. Jinda, Sensors and Actuators, 4, 307 (1983).
6. S. Takeda, Japan J. of Appl. Phys. 20, 1219 (1981).
7. G. Delapierre, H. Grange, B. Chambaz, L. Destannes, Sensors and Actuators, 4, 97 (1983).
8. Karen L. Rauen, Doris A. Smith, William R. Heineman, Sensors and Actuators, 17, 61 (1993).
9. Hiromichi Noguchi, Sensors and Actuators, 22, 237 (1994).
10. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, H. Sakai, Sensors and Actuators, 24-25, 689, (1995).
11. 日本國特許廳, 特開平7-270363.
12. R S. Tieman and W. R. Heineman. Sensors and Actuators, 8, 199 (1992).
13. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, Sens. and Actuat. 35-36, 85 (1996).
14. Yoshiro Sakai, Sensors and Actuators, 13-14, 82 (1993).