

감습 고분자막이 코팅된 수정미소저울 습도센서 제작 및 특성연구

권수용* · 김종철 · 최병일 · 남현수

Development of a hygroscopic polymer-coated QCM humidity sensor and its characteristics

Su Yong Kwon*, Jong Chul Kim, Byung Il Choi, and Hyun Soo Nham

Abstract

A highly stable quartz crystal microbalance (QCM) that showed a stability of frequencies and exhibited a very low noise level has been developed. The long-term drift was <0.05 Hz/h over a period of 10 h, and the short-term rms (root mean square) noise was <0.015 Hz. Our QCM sensor was used as a humidity sensor employing a poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymer film as a hygroscopic layer, which showed good characteristics in the relative humidity (RH) range of 2~90 % RH. Comparing the characteristics of the QCM sensor with those of other types of humidity sensors employing PMMA film as a hygroscopic layer, and with other QCM sensors employing other hygroscopic layers is represented.

Key Words : QCM sensor, Humidity sensor, PMMA, Linearity and response time

1. 서 론

습도측정은 의학, 주거환경, 산업, 농업, 자동차, 직물, 그리고 바이오기술 등 많은 분야에 있어서 매우 중요한 분야이다^[1]. 다양한 센싱기술(예로, 임피던스^[2], 정전용량^[3], 광학적방법^[4], FET^[5], 표면음파(surface acoustic wave, SAW)^[6], 그리고 수정미소저울(Quartz Crystal Microbalance, QCM)^[7-9] 등)들이 습도를 측정하기 위해 개발되어 왔다. Sauerbrey^[10]가 수정의 진동주파수와 표면에 흡착하는 물질의 질량 사이에 선형적 관계가 있음을 밝혀 낸 이후로, 많은 기체분자 및 증기(vapor)의 흡착현상에 대한 연구가 압전센서를 이용해 진행되고 있다^[11]. QCM 센서의 진동주파수 변화는 수정진동자 표면의 기체분자 흡착량에 비례해서 변화하며, 이러한 진동주파수 변화는 전형적으로 매우 빠르며 가역적인 특성을 가진다. 이러한 이유로 QCM 습도센서는 매우 빠른 반응시간을 보여주며 공기 중의 습도

측정에 있어서 안정적이며 정확한 특성을 지니는 장점을 가지고 있다.

수정진동자의 표면에 형성된 전극 위에 물분자를 보다 효과적으로 감지하기 위한 감습박막을 형성하는 것은 공기 중에 물분자에 반응하는 QCM 센서의 반응특성을 향상시키는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 물분자 흡착에 대한 감지능력을 향상시키기 위해 나노물질(nanomaterials), 생체분자막(biomolecular film), 풀러린(fullerene), 친수성 고분자막(hydrophilic polymer film) 등과 같은 다양한 종류의 감습막이 QCM 센서의 감습특성을 향상시키기 위해 사용되어 왔다^[9,12-16]. 이와 같은 QCM 센서에 감습막의 형성은 공기 중의 물분자의 흡착현상에 대해 매우 빠른 반응속도와 민감도의 증가를 가능하게 했다. 하지만 대부분의 경우에 상대습도(relative humidity, RH)가 70 % 이상인 고습 영역에서는 감습막이 가지고 있는 친수성 때문에 센서의 비선형적(nonlinearity) 특성이 나타났다.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA)는 공정상의 편리성과 역학적 안정성 등과 같은 장점 때문에 정전용량형 고분자 습도센서에 널리 이용되어 오고 있다^[17-21]. PMMA의 카보닐(carbonyl) 그룹의 친수성은 물분자의 흡착을 쉽게 허용할 만큼 그리 크지 않다^[22]. 이러한 낮

한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹(Temperature-Humidity Group, Division of Physical Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science)

*Corresponding author: kweonsy@kriss.re.kr

(Received : August 8, 2005, Accepted : August 31, 2005)

은 친수성과 화학물질에 대한 우수한 저항력 때문에 PMMA 고분자 박막은 감습막으로 이용될 때, 히스테리시스(hysteresis), 안정성(stability), 가역성(reversibility) 등에 장점을 보여주고 있으며, 넓은 상대습도 영역에서 직선성(linearity)을 가진다. 하지만 정전용량형 습도센서의 감습막으로 사용될 경우에 반응시간(response time)이 30초 이상으로 QCM센서에 비해 느리다는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 빠른 반응시간을 장점으로 가지고 있는 QCM센서에 PMMA 고분자 박막을 감습막으로 사용하여 습도측정 특성을 향상시키고자 하였다. PMMA 감습막이 물분자 흡착현상에 대해 좋은 히스테리시스와 화학물질에 대한 저항력 그리고 가역성을 가지고 있기 때문에 본 연구에서는 QCM 센서에 접목을 하였을 경우 기존에 다른 종류의 감습막을 사용하여 QCM 습도센서를 제작했을 경우와 비교해서 습도센서로서의 특성 중 직선성(linearity)과 반응시간에서 얼마나 성능의 향상을 가져올 수 있는지에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 수정진동자는 (주)인피콘에서 구입한 지름 0.55 인치인 고유진동수 6 MHz를 가지는 AT-cut 수정(No. 008-010-G10)을 사용하였다. 수정진동자는 LRC 회로소자와 같은 성질을 가지고 있으며, 이를 이용해 진동회로를 꾸미기 위해 Maxtex Inc. 제품의 PLO(Phase Lock Oscillator)를 구입하여 사용하였다. 온도 안정성 실험을 위하여 펠티어소자(Peltier Cooler)를 Melcor Inc.의 제품을 구입하여 사용하였다. 유로썸 온도조절기(Eurotherm, Model 3504)를 이용하여 Peltier 소자에 PID 방식을 통해 전류를 조절해 줌으로써 ± 0.01 °C의 온도안정도를 가지는 온도조절장치를 제작하였다. 수정은 온도변화에 따라 공진주파수 값이 변하기 때문에 온도에 의한 신호잡음을 줄이기 위해서는 온도조절이 필수적이다. 이는 매우 적은 양의 분자흡착을 감지하기 위해서는 충분히 민감도를 증가시켜야 하기 때문에 필요한 사항이다. 또한 장시간 동안 습도변화에 대한 반응을 연구하기 위해서는 수 시간 동안 유지되는 장기적 수정진동자의 주파수 안정성이 반드시 필요한데, 이를 위해서도 온도조절이 필수적이다. 수정진동자의 온도를 조절하기 위해 본 연구에서는 구리(Cu)를 이용해 수정진동자 홀더(holder)를 제작하였다. 제작된 홀더는 수정진동자 양면의 Au 전극과 열접촉을 할 수 있도록 제작하여 홀더의 온도조절을 통해 수정진동자의 온도를 조절할 수 있도록 하였다.

본 연구에서는 온도를 동적인 변수로 두고 실험하는 것이 아니고, 일정한 온도를 유지하는 것이 목적이므로 홀더 온도와 수정진동자의 온도가 서로 평형상태에 도달하기 위해 존재하는 시간지연(1분 미만)은 문제가 되지 않는다. 오히려 홀더 온도를 조절하여 수정진동자의 온도를 일정하게 유지하는 것은 수정진동자의 온도를 조절하기 위해 Au전극 위에 직접 온도센서를 접촉시키면서 발생할 수 있는 스트레스에 의한 진동주파수의 변형을 피한다는 측면에서는 매우 유익한 방법이 된다. 홀더의 온도는 Omega사의 백금저항 온도센서(PT100)를 이용하여 측정하였으며, 펠티어 소자의 온도조절기 입력값으로 사용되어 전류출력을 PID방식을 통해 펠티어 소자의 온도를 조절하였다. 홀더 사용에 따른 수정진동자에 가해지는 스트레스를 최소화하기 위해 본 연구에서는 수정진동자의 Au전극 뒷면은 금으로 도금된 finger spring을 이용하였다. 또한 Au 전극의 앞면은 구리로 제작된 금속접촉(metal contact)을 제작하여 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 자체 제작한 홀더의 개략적인 단면을 보여준다.

수정진동자의 진동주파수를 측정하기 위해 휴렛팩커드 Universal counter(HP 53132A)를 이용하여 0.001 Hz의 분해능으로 진동주파수를 측정하였으며, Lab-view 프로그램을 이용하여 상대습도 및 수정진동자의 진동주파수를 동시에 측정하고 파일로 저장할 수 있는 인터페이스 프로그래밍을 하였다. 이러한 인터페이스 프로그래밍을 통해 0.5초 간격으로 수정진동자의 진동주파수 데이터를 기록하였다.

제작된 QCM 센서의 물분자 흡착에 따른 진동 특성을 조사하기 위해 정밀습도발생장치를 이용하여 습공기를 발생시키고 발생한 습공기를 QCM 센서가 놓여져 있는 항온항습 챔버로 보내주는 시스템을 구성하였다. 정밀습도발생장치는 분류식(divided-flow type) 습도발생장치를 사용하였으며, 이 장치는 한국표준과학연구원서 확립한 습도표준체계에 소급성을 유지하며 2~90%RH 영역의 습공기를 만들어 낸다. 습공기의 상

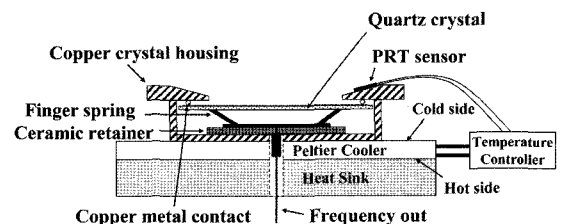


그림 1. Cu 수정진동자 홀더 모식도
Fig. 1. A schematic diagram of the Cu crystal holder.

대습도 값은 교정을 한 Vaisala사의 습도센서를 이용하여 측정하였으며 Labview프로그램을 이용해 QCM 센서의 진동주파수 값과 동시에 기록이 될 수 있도록 인터페이스를 하였다.

제작된 QCM 센서를 이용해 물분자 흡착에 따른 진동주파수 특성을 연구하기 위해 본 연구에서는 수정진동자의 Au 전극의 표면을 개질하지 않은 경우와 고분자박막을 이용해 수정진동자의 Au 전극 표면을 개질한 수정진동자를 이용한 두 가지 경우에 대해 연구를 진행하였다. 개질되지 않은 QCM 센서의 경우에는 수정진동자의 Au 전극 표면에 감습막을 제작하지 않고, 단순히 초순수 3차 증류수와 아세톤에서 연속적으로 초음파세척을 통해 표면 청소만을 한 후 2~90 %RH 영역에서 물분자 흡착에 따른 진동주파수 특성을 조사하였다. 반면 고분자 감습박막 제작을 통해 수정진동자 표면을 개질한 QCM 센서의 경우에는 Au 전극 위에 PMMA 고분자 박막을 스펀코팅을 통해 제작하였다. PMMA 고분자 박막을 제작하기 위해 Sigma-Aldrich에서 구입한 PMMA(960 kDa)를 톨루엔에 5 % 농도로 녹여서 코팅 용액을 제작하였으며, 코팅용액을 스펀코팅(1000 rpm, 500 rmp/sec, 30 sec)을 통해 Au 전극 위에 PMMA 박막을 형성하였다. PMMA 고분자 박막 제작 시 발생할 수 있는 스트레스를 감소시켜주기 위해 90 °C에서 30분간 열처리한 후 1 °C/min의 상승률로 온도를 160 °C까지 상승시킨 후 1시간 동안 열처리를 해 주었다^[9].

3. 실험 결과

3.1. 진동주파수의 온도안정성

수정진동자의 진동주파수는 표면에 증착된 질량 변화뿐만 아니라 온도변화에도 매우 민감한 특성을 가지고 있다. QCM 센서를 열린 공간에서 사용할 때, 주위 공기의 온도변화에 따른 진동수의 요동(fluctuation)은 피할 수 없게 되며 QCM 센서를 이용해 오랜 시간 동안 공기의 습도변화를 측정하고자 할 때 장애요인으로 작용하게 된다. 수정진동자 진동주파수의 온도변화에 따른 효과는 QCM 센서의 민감도(sensitivity)에 있어서 큰 감소를 가져오게 되고, 장기간 안정성에 제한을 가하게 된다. 그러므로 적절한 온도조절을 통한 진동주파수의 안정화는 매우 중요한 요소가 되는 것이다. 그림 2는 수정진동자의 온도를 조절하지 않고 진동주파수를 2 l/min의 유속으로 건조공기를 흘려주면서 시간의 함수로 측정한 데이터이다. 여기에서 건조공기를 흘려주는 이유는 실제로 습공기의 상대습도 변화에 따

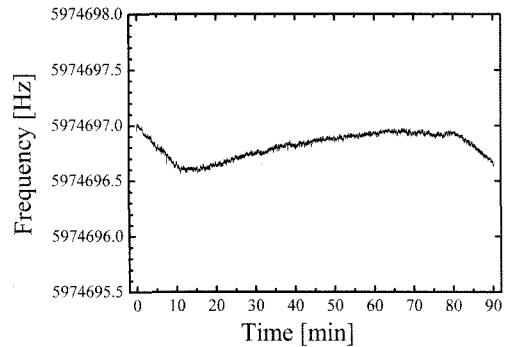


그림 2. 2 l/min의 건조공기를 흘려주면서 온도조절을 하지 않은 상태에서 측정된 시간에 따른 수정진동자의 진동주파수

Fig. 2. Frequency behavior of the quartz crystal as a function of time using a dry air flow of 2 l/min, without controlling the temperature of the quartz crystal.

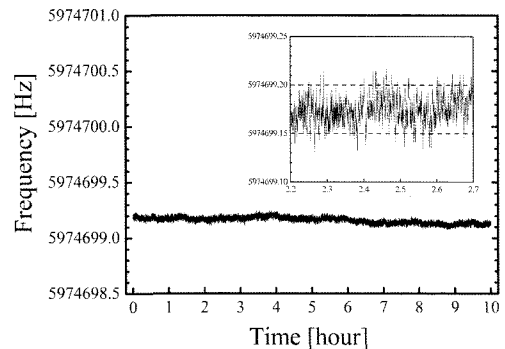


그림 3. 10시간 동안 진동주파수의 안정도 (건조공기: 2 l/min, 수정진동자의 온도조절: 20 ± 0.01)

Fig. 3. The stability in frequency over a 10 h period with the crystal temperature held at 20 ± 0.01 with the flow of dry air = 2 l/min.

른 진동주파수 변화를 보기 위해서는 습공기를 일정 속도로 흘려주면서 실험해야 하기 때문이다. 그림 2는 진동주파수의 요동을 잘 보여주고 있다. 이러한 진동주파수 요동은 온도변화에 의한 요인 뿐 아니라, 수정진동자의 고유 품질, 전기회로의 에이징(aging), 역학적 스트레스 등과 같은 여러 가지 요인에 의해서도 발생할 수 있다. 하지만 수정진동자의 온도를 20 ± 0.01 °C로 조절한 경우에는 그림 3에서 보는 바와 같이 그림 2에서 관찰되는 요동과 열적표류(thermal drift) 현상이 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 수정진동자의 온도를 일정하게 조절하는 경우에는 진동주파수의 long-term drift가 10시간이 넘는 동안 0.05 Hz/h 미만으로

관찰되었으며, 15 mHz 이하의 매우 낮은 short-term rms noise를 관찰할 수가 있었다. 주파수 분해능은 peak-to-peak의 거리로 정의되며 inset에서 볼 수 있는 바와 같이 대략 0.05 Hz의 값을 갖는다. 이러한 진동주파수의 안정도에 관한 수치는 20회 이상의 반복 실험을 통해 얻은 평균값이다. 온도조절을 통해 진동주파수 측정 기간 중 온도 표류를 최소화한 경우, 온도안정화에 따른 수정진동자의 공진주파수특성이 눈에 띄게 향상되었음을 알 수 있었다. 제작된 QCM 센서를 이용해 물분자 흡착특성을 알아보기 위해서는 앞에서 언급한 바와 같이 습공기를 흘려주면서 실험을 해야만 하기 때문에 공기의 유속이 QCM 센서의 진동주파수특성에 미치는 영향에 대해서도 살펴봤다. 결과적으로 장기간 안정성에는 공기의 유속이 거의 영향을 미치지 않는 것으로 관찰됐으나, short-term rms noise의 경우에는 공기의 유속이 빨라짐에 따라 10~11 mHz이던 값이 13~15 mHz로 약간 증가함을 알 수 있었지만, 이러한 수치는 그다지 심각한 영향을 주지는 않는다.

3.2. QCM 습도센서의 감속 특성

Au 전극 표면이 개질되지 않은 QCM 센서와 PMMA 고분자 박막을 형성시킨 QCM 센서에 대한 20°C에서의 진동주파수의 상대습도에 따른 반응특성을 그림 4에 나타냈다. 감습막을 형성시키지 않은 QCM 센서는 본 연구에서 실험한 모든 상대습도 영역(2~90 %RH)에서 매우 좋은 직선성을 보여주고 있으며 R^2 의 값이 0.998을 가짐을 확인할 수 있었다(그림 4(a)). PMMA 고분자 박막을 형성시킨 QCM 센서의 경우에는 그림 4(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 R^2 값을 0.995를 가지면서 여전히 좋은 직선성을 보여주고 있다.

감습막을 형성시키지 않은 QCM 센서의 민감도($\Delta F/\%RH$)는 0.1 Hz/%RH이었다. 여기에서 민감도는 2~90 %RH의 상대습도영역에서 진동주파수 변화량을 상대습도의 함수로 linear fitting함으로써 얻은 직선식의 기울기로 정의하였으며 단위는 Hz/%RH이다. 이러한 값은 습도센서로서는 매우 낮은 수치이다. 하지만 PMMA 고분자 박막을 감습막으로 형성시킨 QCM 센서의 경우에는 그림 4(b)에서 보는 바와 같이 매우 향상된 민감도(9.0 Hz/%RH)를 가짐을 확인할 수 있었다. 감습막을 형성시키지 않았을 때와 비교했을 때, 물분자 감습 능력을 90배 정도 향상시킬 수 있었다. 이러한 민감도는 본 연구에서 제작한 QCM 센서의 진동주파수특성이 0.05 Hz의 주파수 분해능을 가지고 있기 때문에(그림 3(Inset)) PMMA 감습막을 가지는 QCM 습도센서의 경우에 0.06 %RH의 습도센싱 분해능을 가

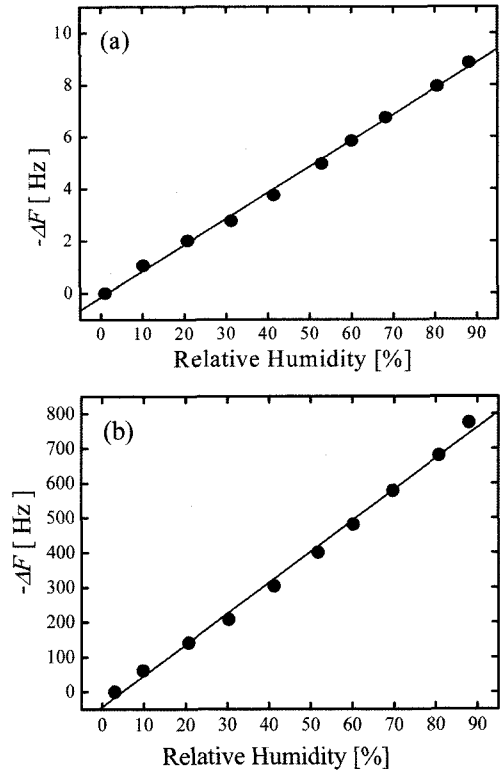


그림 4. 20°C에서 측정된 상대습도에 따른 진동주파수의 변화: (a) Au 전극표면이 개질되지 않은 QCM 센서 그리고 (b) PMMA 고분자 감습막이 형성된 QCM 센서. 각 데이터의 plot기울기는 매우 높은 직선성을 보여주고 있으며 (a)의 경우 0.1 Hz/%RH와 $R^2=0.998$, (b)의 경우 9.0 Hz/%RH와 $R^2=0.995$ 의 값을 가진다.

Fig. 4. Change in frequency as a function of relative humidity at 20°C for: (a) a nonmodified QCM sensor and (b) a PMMA-coated QCM sensor. The gradient of the plots shows a highly linear behavior with a correlation coefficient of 0.1 Hz/%RH and 0.998 for (a), and 9.0 Hz/%RH and 0.995 for (b), respectively.

짐을 의미한다. 하지만 본 연구에서 사용한 습도발생 장치가 0.1 %RH 이하의 정확도를 가지고 물분자의 양을 조절할 수 있는 장비가 아니기 때문에 실험적으로 이러한 습도측정 분해능을 증명할 수는 없었다. PMMA 감습막 형성에 따른 QCM 습도센서의 민감도의 향상은 물분자의 흡착이 일어나는 수정진동자 표면 성질에 기인한다고 볼 수 있다. PMMA 고분자 박막을 수정진동자의 Au 전극 위에 형성시킴으로써 감습막이 없는 Au 전극 표면과 비교해 볼 때, 친수성을 확보함으로써 물분자의 흡착을 훨씬 쉽게 만들어 줄 수 있기 때문

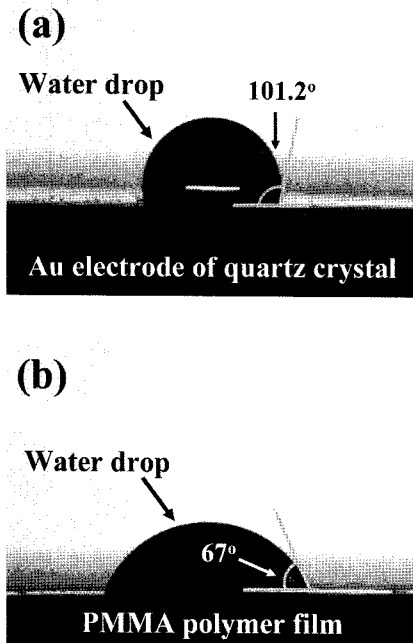


그림 5. 접촉각 측정 데이터: (a) 개질되지 않은 Au 전극표면, 그리고 (b) PMMA 고분자 박막이 형성된 수정진동자의 표면. 접촉각 측정은 KRÜSS사의 Drop Shape Analysis 시스템을 이용하였다. 여기에서 사용된 용액은 순수 증류수(Milli-Q, Biocell, 18.2 MΩ · cm)이다

Fig. 5. Contact angle measurements on: (a) a nonmodified Au electrode surface and (b) the PMMA-coated surface of the quartz crystal. These measurements were conducted using the KRÜSS Drop Shape Analysis system. The liquid used was pure distilled water (Milli-Q Biocell, 18.2 MΩ · cm).

로 해석된다. 표면의 친수성에 대한 테스트를 위해 그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 접촉각을 측정해 봤다. 3차 증류과정을 거친 순수한 물 (18.2 MΩcm)을 각각 감습막이 없는 Au 전극표면과 Au 전극표면 위에 형성된 PMMA 고분자 박막 위에 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 감습막을 가지고 있지 않는 Au 전극 표면의 경우(그림 5(a))에는 접촉각이 101.2°로 매우 소수성(hydrophobic property)임을 알 수 있다. PMMA 고분자 박막의 경우(그림 5(b))에는 67°로 상대적으로 친수성(hydrophilic property)을 띠고 있다. 결국 이미 잘 알려진 바와 같이 물에 대한 PMMA 고분자 박막의 표면성질은 Au 전극에 비해 상대적으로 물분자의 흡착을 용이하게 해주게 되고 민감도의 향상을 가져오게 된다.

QCM 센서의 습도변화에 대한 진동주파수 반응시간

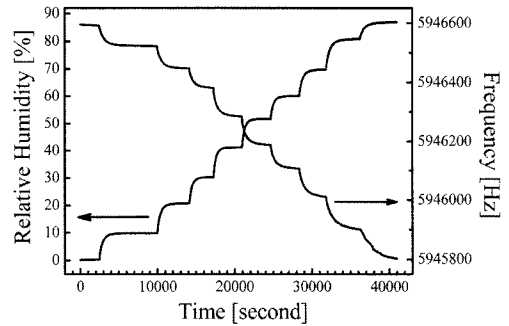


그림 6. 각 다른 상대습도에서의 시간에 따른 PMMA가 코팅된 QCM 센서의 진동주파수 변화
Fig. 6. Change in frequency (Hz) of the PMMA-coated QCM sensor as a function of time for different relative humidities.

(response time)을 알아보기 위해 상대습도를 2 %RH에서 90 %RH로 10 %RH의 간격으로 변화시켜 가면서 실험을 하였다. 그림 6은 상대습도의 변화에 따른 PMMA 고분자 감습막을 가진 QCM 센서의 진동주파수 변화를 보여주고 있다. 상대습도 변화에 따라 진동주파수 변화가 초기단계에 급격하게 변화한 후, 상대습도가 설정된 값으로 수렴하는 동안에 점차적으로 진동주파수가 감소하는 것을 볼 수 있다. 여기에서 각 상대습도 단계에서 반응시간은 습공기의 상대습도 값이 평형에 도달한 후 진동주파수 값이 평형 진동주파수 값의 90 %에 도달하는데 까지 걸리는 시간으로 정의하였다. 20 %RH 이하의 상대습도 영역에서는 반응시간이 약 15초 정도 나타났다. 그러나 20~50 %RH 상대습도 영역에서는 10초 미만의 반응시간을 보여줬으며, 60~80 %RH 영역에서는 20~30초의 반응시간을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 90 %RH의 상대습도 수준에서는 3분 정도의 반응시간을 보여줬다. 이러한 반응시간은 감습막을 형성시키지 않은 QCM 센서가 가지는 반응시간과 비교해 보면 매우 향상된 특성이다(10~70 %RH 영역에서 30~70초, 80 %RH 이상 영역에서는 최소 5분 이상).

마지막으로, 본 연구에서 제작한 PMMA 고분자 감습막이 형성된 QCM 센서의 감습 특성을 기존의 다른 습도센서와 비교해 보는 것은 매우 의미있는 일이다. 먼저 PMMA 고분자 박막을 감습막으로 사용하면서 다른 습도센싱 원리를 이용하는 습도센서(예로, 정전용량형 습도센서)와 비교해 보면, 상대습도 변화에 따른 진동주파수 변화의 직선성은 본 연구에서 제작한 PMMA QCM센서($R^2 = 0.995$)와 같은 값($R^2 = 0.994 \sim 0.996$)을 가짐을 알 수 있었다. 하지만 상대습도 변화

에 따른 센서 반응시간이 30 초 이상을 가지고 있는데 반해, 본 연구에서 제작된 QCM 습도센서의 경우에 앞 절에서 언급한 바와 같이 상대습도 구간에 따라 차이가 있기는 하지만 90%RH의 고습영역을 제외하고는 30초 미만의 반응시간을 가짐으로써 반응특성이 많이 개선된 것을 확인 할 수 있었다. QCM을 이용하고 PMMA가 아닌 다른 감습막을 Au 전극 위에 형성시킨 경우의 습도센서와 비교해 보면, 반응시간 측면에서는 거의 비슷한 특성을 보이고 있으나, 대부분이 친수성 감습막을 사용하기 때문에 70%RH 이상의 상대습도 영역에서 비선형성(nonlinearity)이 나타나는 단점을 가지고 있다. 하지만 본 연구에서 제작한 QCM 습도센서는 PMMA를 감습막으로 사용하여 2~90%RH 영역에서 우수한 직선성을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 수정미소저울(QCM)을 제작하였으며, 이를 이용하여 물분자흡착에 따른 수정진동자의 진동주파수 반응 특성을 관찰하였다. 자체 제작한 수정진동자 홀더와 온도조절 장치를 이용하여 진동주파수 안정도가 매우 우수한 QCM 센서를 제작할 수 있었으며, 10시간 동안 long-term drift와 short-term rms noise가 각각 0.05 Hz/h 그리고 0.015 Hz 이하의 값을 가짐을 확인할 수가 있었다.

제작된 QCM 센서는 습공기 내의 물분자 흡착현상을 감지하는 습도센서로 응용되었으며, PMMA 고분자 박막을 감습막으로 사용하여 우수한 특성을 가지는 습도센서로 사용될 수 있음을 보여줬다. 2~90%RH의 상대습도영역에서 물분자 흡착에 따른 QCM 센서의 진동주파수 특성을 실험한 결과, 전 영역에 걸쳐 상대습도의 변화에 대해 QCM 센서의 진동주파수의 변화가 매우 직선적으로 변화함을 관찰할 수 있었다($R^2=0.995$). 이와 같은 직선성은 QCM 센서의 수정진동자 표면에 다른 종류의 감습막을 형성시켰을 경우와 비교할 때 매우 우수한 결과였다. 또한 습도변화에 대한 QCM 습도센서의 반응속도는 PMMA를 감습막으로 가지면서 다른 습도센싱 원리를 이용하는 습도센서(예, 주로 정전용량형 습도센서)와 비교해 볼 때, 매우 향상된 결과를 보여줬다.

결론적으로 PMMA 고분자 감습막을 QCM 센서에 접목함으로써 QCM 센서의 빠른 반응속도를 유지하면서 기존의 QCM 습도센서와 비교해 볼 때 매우 우수한 직선성을 가지는 QCM 습도센서를 제작할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] N. Yamazoe and Y. Shimizu, "Humidity sensors: principles and applications", *Sens. Actuators*, vol. 10, pp. 379-398, 1968.
- [2] Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurokawa, "Humidity sensor using cross-linked poly(chloromethyl styrene)", *Sens. Actuators B*, vol. 66, pp. 135-138, 2000.
- [3] R. Anchisini, G. Faglia, M. C. Gallazzi, G. Sberveglier, and G. Zerbi, "Polyphosphazene membrane as a very sensitive resistive and capacitive humidity sensor", *Sens. Actuators B*, vol. 35, pp. 99-102, 1996.
- [4] T. E. Brook, M. N. Taib, and R. Narayanaswamy, "Extending the range of a fibre-optic relative-humidity sensor", *Sens. Actuators B*, vol. 39, pp. 272-276, 1997.
- [5] S. P. Lee and K. J. Park, "Humidity sensitive field effect transistors", *Sens. Actuators B*, vol. 35, pp. 80-84, 1996.
- [6] K. A. Vetelino, P. R. Story, R. D. Mileham, and D. W. Galipeau, "Improved dew point measurements based on a SAW sensor", *Sens. Actuators B*, vol. 35, pp. 91-98, 1996.
- [7] M. Neshkiva, R. Petrova, and V. Petrov, "Piezoelectric quartz crystal humidity sensor using chemically modified nitrated polystyrene as water sorbing coating", *Anal. Chim. Acta*, vol. 332, pp. 93-103, 1996.
- [8] L. X. Sun and T. Okada, "Simultaneous determination of the concentration of methanol and relative humidity based on a sing Nafion(Ag)-coated quartz crystal microbalance", *Anal. Chim. Acta*, vol. 421, pp. 83-92, 2000.
- [9] S. Mintova and T. Bein, "Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications", *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 50, pp. 159-166, 2001.
- [10] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wagung dünner Schichten und zur Mikrowagung", *Z. Phys.*, vol. 155, pp. 206-222, 1959.
- [11] 이성필, 임재경, 윤여경, "PMMA를 이용한 저항형 습도감지 소자", *센서학회지*, 제1권, 제1호, pp. 125-130, 1992.
- [12] H. W. Chen, R. J. Wu, K. H. Chan, Y. L. Sun, and P. G. Su, "The application of CNT/nafion composite material to low humidity sensing measurement", *Sens. Actuators B*, vol. 104, pp. 80-84, 2005.
- [13] H. Kusano, S. Kimura, M. Kitagawa, and H. Kobayashi, "Application of cellulose langmuir-blodgett films as humidity sensors, and characteristic of the

sorption of water molecules into polymer monolayers”, *Thin Solid Films*, vol. 295, pp. 53-59, 1997.

- [14] E. Radeva, V. Georgiev, L. Spassove, N. Koprinarov, and St. Kanev, “Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz micro-balance”, *Sens. Actuators B*, vol. 42, pp. 11-13, 1997.
- [15] G. C. Herdt, A. W. Czanderna, and D. E. King, “Adsorption of water onto mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayers using a quartz crystal microbalance”, *Surface Science*, vol. 355, pp. L371-L374, 1996.
- [16] M. Neshkova, R. Petrova, and V. Petrov, “Piezoelectric quartz crystal humidity sensor using chemically modified nitrated polystyrene as water sorbing coating”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 332, pp. 93-103, 1996.
- [17] M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and Y. Sakai, “A Capacitive-type humidity sensor using cross-linked poly(methyl methacrylate) thin films”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, pp. 1862-1865, 1991.
- [18] C. Roman, O. Bodea, N. Prodan, A. Levi, E. Corodos, and I. Manovicu, “A capacitive-type humidity sensor using crosslinked poly(methyl methacrylate-co-(2 hydroxypropyl)-methacrylate)”, *Sens. Actuators B*, vol. 24-25, pp. 710-713, 1995.
- [19] A. R. K. Ralston, J. A. Tobin, S. S. Bajikar, and D. D. Denton, “Comparative performance of linear, cross-linked, and plasma-deposited PMMA capacitive humidity sensors”, *Sens. Actuators B*, vol. 22, pp. 139-147, 1994.
- [20] M. Matsuguchi, M. Yoshida, T. Kuroiwa, and T. Ogura, “Depression of a capacitive-type humidity sensor’s drift by introducing a cross-linked structure in the sensing polymer”, *Sens. Actuators B*, vol. 102, pp. 97-101, 2004.
- [21] 권현정, 이영진, 장용근, 김종득, “수정진동자를 이용한 프탈로시아닌 LB 박막의 NO₂ 감지특성”, *센서학회지*, 제7권, 제4호, pp. 254-262, 1998.
- [22] M. Matsuguchi, S. Umeda, Y. Sadaoka, and Y. Sakai, “Characterization of polymers for capacitive-type humidity sensor based on water sorption behavior”, *Sens. Actuators B*, vol. 49, pp. 179-185, 1998.



권 수 용

- 1972년 3월 7일생
- 1997년 전북대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1999년 카이스트 물리학과 졸업(이학석사)
- 2003년 카이스트 물리학과 졸업(이학박사)
- 현 한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹 선임연구원



김 종 철

- 1956년 1월 24일생
- 1984년 동아대학교 전자공학과 졸업(공학사)
- 현 한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹 책임연구원



최 병 일

- 1962년 4월 29일생
- 1985년 고려대학교 물리학과 졸업(이학사)
- 1987년 고려대학교 물리학과 졸업(이학석사)
- 2003년 고려대학교 물리학과 졸업(이학박사)
- 현 한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹 선임연구원



남 현 수

- 1954년 11월 25일생
- 1981년 서울대학교 물리교육과 졸업(이학사)
- 1989년 미국 Univ. of Virginia, 물리학과 졸업(이학박사)
- 현 한국표준과학연구원 물리표준부 온습도그룹 책임연구원