

광가교성 Sulfonated Polyimide 전해질 고분자를 이용한 습도센서의 제조 및 특성 분석

임동인 · 공명선[†]

단국대학교 나노바이오의과학과

(2012년 1월 9일 접수, 2012년 3월 14일 수정, 2012년 3월 19일 채택)

Preparation of Humidity Sensor Using Novel Photocurable Sulfonated Polyimide Polyelectrolyte and their Properties

Dong-In Lim and Myoung-Seon Gong[†]

Department of Nanobiomedical Science and WCU Research Center of Nanobiomedical Science,
Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

(Received January 9, 2012; Revised March 14, 2012; Accepted March 19, 2012)

초록: 칼콘기를 포함하는 광가교성 sulfonated polyimide(SPI) 전해질 고분자를 칼콘기를 가지는 실란 커플링제가 처리된 알루미나 전극에 도포하여 습도센서를 제조하였다. SPI 필름 중 bis(tetramethyl)ammonium 2,2'-benzidinedisulfonate (Me₄N-BDS)/4,4'-diaminochalcone(DAC)/pyromellitic dianhydride(PA)= 90/10/100 이루어진 습도센서는 20과 95 %RH 영역에서 4.48부터 2.1 kΩ까지 변화하며 좋은 직선성($Y = -0.04528X + 7.69446$, $R^2 = 0.99675$)을 보여주었다. 33 %RH와 94 %RH 사이에서 흡습과 제습과정의 응답속도는 약 79초이며, 가교화된 SPI 필름은 습도를 빠르게 검지할 수 있는 매우 효율적인 감습재료이다. 온도 의존성 계수는 $-0.49\%RH/^{\circ}C$ 이며 습도센서로서 응용시 온도 보상이 필요하다. 또한 센서의 기재를 칼콘을 포함하는 실란 커플링제로 처리한 센서는 가교와 동시에 기재에 접합되어 480시간 이상 내수성, 고온과 고습 안정성 및 장기 안정성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이렇게 가교화된 SPI는 상용화된 센서보다 우수한 특성을 보이는 재료로서 응용 가능성을 보여주었다.

Abstract: Photocurable sulfonated polyimide (SPI) polyelectrolyte containing chalcone group was prepared and fabricated on an alumina electrode pretreated with chalcone-containing silane-coupling agent. SPI films with bis(tetramethyl)ammonium 2,2'-benzidinedisulfonate (Me₄N-BDS)/4,4'-diaminochalcone (DAC)/pyromellitic dianhydride (PA)= 90/10/100 possessed very linear response($Y = -0.04528X + 7.69446$, $R^2 = 0.99675$) and showed resistance changing from 4.48 to 2.1 kΩ between 20 and 95 %RH. The response time for absorption and desorption measurements between 33 and 94 %RH% was about 79 s, which affirmed the high efficiency of crosslinked SPI film for rapid detection of humidity. A negative temperature coefficient showing $-0.49\%RH/^{\circ}C$ was found and proper temperature compensation should be considered in future applications. Moreover, pretreatment of the substrates with chalcone-containing silane-coupling agent was performed to improve the water durability and the stability of the humidity sensors at a high humidity and a high temperature and long-term stability for 480 h. The crosslinked SPI films anchored to electrode substrate could be a promising material for the fabrication of efficient humidity sensors with superior characteristics compared to the commercially available sensors.

Keywords: humidity sensor, chalcone, sulfonate polyimide, water durability, anchoring.

서 론

감습성 단량체의 중합에 의해 제조된 습도센서용 전해질 고분자 감습막 필름은 물에 쉽게 용해되어 센서의 성능이 크게 감소한다.¹ 따라서 감습막 필름의 물에 대한 안정성과 내

구성을 향상시키기 위하여 소수성 단량체와 공중합,²⁻⁶ 가교화,⁷⁻¹² interpenetrating polymer network(IPN) 형성¹³⁻¹⁵ 및 유기무기 하이브리드 결합을 형성하는 방법¹⁶⁻²² 등이 있다. 그 중에 감습막의 가교는 습도센서 필름의 내수성과 안정성을 향상시키는 효과적인 방법으로 확인되었다.⁷⁻¹² 그러나 센서의 안정성은 여전히 고온과 고습 또는 이슬점 때문에 고분자 전해질과 기관 사이를 부착하기 곤란하다. 그러므로 이러한 조건에서도 적용되는 저항형 습도센서 개발이 필요하다.²³

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msgong@dankook.ac.kr

높은 열적 및 화학적 안정성을 가지는 polyimides(PIs)는 유연 회로기판과 유전체 관련 재료로서 널리 사용되고 있다.²⁴ 화학적인 구조 특유의 경직된 구조를 가지고 있기 때문에 안정성과 습도 감지를 동시에 할 수 있는 저항형 고분자 습도 센서에 기능을 확장하면 매우 효과적인 것이다. Sulfonated polyimides(SPIs)는 고온에서 높은 내수성을 가지므로 양성자 전도성 막으로 널리 이용되어 왔으며 최근 습도센서로서의 감습막으로서도 소개되었다.^{23,25} 아민 기능화된 실란 커플링제를 기판에 부착하고, 이 아미노기가 수소결합으로 인하여 SPI와 상호작용하여 기판에 SPI 필름을 단단히 유착한 결과 양호한 결과를 얻었으나 히스테리시스가 허용 범위를 초과하거나 응답 및 회복 속도가 너무 길어 실질적인 적용은 부적합하였다.²³ 높은 유리전이온도와 경직된 구조를 가지는 새로운 형태의 광중합성 SPI 전해질 고분자를 전극 위에 도포한 후 간단하게 자외선을 조사하여 가교한 후 내수성 습도센서를 제작할 수 있다. 감광성 단위인 칼콘(chalcone)기는 자외선 조사 시 높은 감도와 가교화된 고분자가 화학적 저항성을 가지고 있기 때문에 광중합 고분자에 사용하는 연구가 잘 알려져 있다.²⁶⁻³²

본 연구에서는 고분자 주사슬에 광중합성 칼콘기를 포함하는 SPI의 암모늄 염을 가지는 디아민 화합물로서 bis(tetramethyl ammonium 2,2'-benzidinedisulfonate(Me₄N-BDS)와 4,4'-diaminochalcone(DAC)과 pyromellitic dianhydride(PA)를 사용하여 광중합성 SPIs 전해질 고분자를 합성하고 이들을 칼콘기를 함유한 실란 커플링 처리제를 전극표면에 처리하여 광가교성 SPI 전해질 고분자를 전극 표면에 부착하여 고정된 습도센서를 제작하였다. 얻어진 습도센서의 내수성, 고온-고습 안정성 및 장기 안정성을 평가하여 고내구성 습도센서로서 응용 가능성을 타진하였다.

실 험

시약 및 기기. 4,4'-Bis(3-triethoxysilyl)propxy chalcone (BTSPC)와 DAC는 문헌에 보고된 방법으로 합성하였다.^{26,30} Pyromellitic dianhydride(PA, Aldrich Chem.)는 사용하기 전에 진공에서 승화 정제하여 사용하였다. Bis(tetramethyl ammonium 2,2'-benzidine disulfonate(Me₄N-BDS)는 2,2'-benzidine disulfonic acid와 tetramethylammonium hydroxide와 전형적인 중화 반응에 의해 합성하였고 재결정에 의하여 정제하여 사용하였다. N-Methylpyrrolidinone(NMP)과 dimethyl sulfoxide(DMSO)는 Dean-Stark 분리기를 사용하여 벤젠과 공비 증류로 건조 후 진공 증류법으로 수분을 제거하여 사용하였다. 여러 가지 감습특성 비교에 사용한 기존의 아크릴계 습도센서는 [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl propyl ammonium bromide, methyl methacrylate와 2-(cinnamyloxy) ethyl methacrylate의 7:2:1의 공중합체를 사용하였고 감습특

성은 30-90 %RH 범위에서 저항 값이 1 MΩ - 1 kΩ으로 변화하였다.

항온 항습기(Model TM-NFM-L; 20-95 %RH, Jeio Tech Korea)는 일정한 온도에서 상대습도를 제어하여 측정하였다. 센서의 저항은 LCR미터(Model EDC-1630, 0.1 Ω - 20 MΩ; ED-Lab, Korea)로 측정하였다. 감습막의 가교반응은 UV가교 반응기(Hg, MTL 1000 W, 1 kW(80 W/CM), Sei-Myung Vactron, Korea)를 사용하였다. 바이트 형태의 금 전극(width: 0.15 mm; thickness of electrode: 8-10 nm)은 Figure 1에 나타난 바와 같이 알루미늄 기판에 스크린 인쇄하여 사용하였다. 칼콘기가 실란 커플링된 전극 기판은 이전에 보고된 바와 같이 Scheme 1에 나타난 방법으로 처리하여 제작하였다. 가수 분해된 실라놀은 수소결합을 통해 활성화된 알루미늄 산화층에 흡착하고 축합되어 알루미늄 층 위에 얇은 칼콘 층을

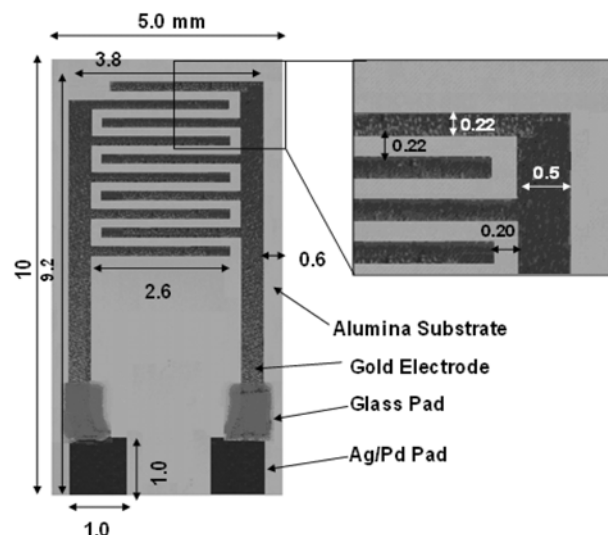
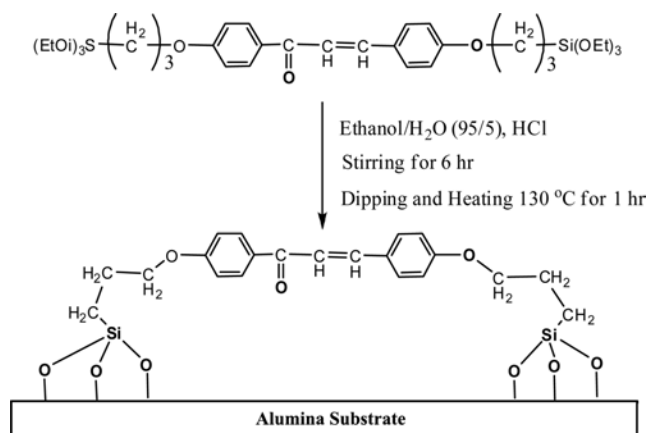


Figure 1. Photograph of humidity sensor electrode.



Scheme 1. Schematic diagram of the alumina electrode surface pretreated with the chalcone-containing anchoring agent.

형성하였다.³⁰

광경화성 SPI 전해질 고분자의 제조. PA/Me₄N-BDS/DAC=100/90/10의 비율을 가지는 sulfonated poly(amic acid) (SPAA)는 다음과 같이 합성하였다. Me₄N-BDS(1.1788 g, 2.16 mmol), DAC(0.4317 g, 2.16 mmol) 및 DMSO(10.61 g)를 3구 플라스크(100 mL)에 넣고 용해한 후에 PA(1.3895 g, 4.31 mmol)를 NMP(16.39 g)에 용해한 용액을 30분 동안 서서히 적하하고 25 °C에서 질소 분위기에서 교반하며 24시간 동안 반응하였다. 최종 SPAA는 노란색의 고점도의 용액으로서 5 °C 이하의 온도에서 보관하여 사용하였다. SPI 전해질 고분자 필름은 가열에 의하여 2차로 용매가 증발됨과 동시에 이미드화가 진행되어 알루미늄 전극에 도포하였다. 감습액은 SPAA의 10 wt% 용액으로 용매는 NMP/DMSO(3/2)이며 도포 후에 건조 오븐에 60 °C에서 6시간 건조한 필름을 120 °C에서 3시간 및 180 °C로 온도를 증가시키고 남은 용매를 제거하기 위해 3시간 동안 진공 건조하여 이미드화하였다. 칼콘기 함유량이 다른 습도센서들도 유사한 과정을 사용하여 제작하였다.

습도센서의 전기적 특성 측정. 내수성, 히스테리시스 및 장기적인 안정성 등을 평가하기 위하여 각각의 시료에 대하여 상대습도 대 저항을 측정하였다. 상대습도 변화에 따른 저항의 측정은 온도가 25 °C가 되었을 때 1 V 및 1 kHz 조건에서 20 %RH→95 %RH로 변하는 가습과정과 95 %RH→20 %RH로 변하는 제습과정을 측정하였다. 응답속도 측정에 사용하는 습도 분위기로 94 %RH에서는 KNO₃의 포화 염용액과 33 %RH에서는 MgCl₂·6H₂O의 포화 염용액의 습도 분위기를 사용하였다. 내수성 측정은 24, 120 및 480시간 동안 물에 침적한 후 꺼낸 후에 상온 건조시켜서 측정하였다. 고온에서의 내수성은 80 °C의 물에 침적하여 측정하였으며 고온 고습에서 안전성은 90 %RH에서 시료를 80 °C에서 480시간까지 방치한 후 평가하였다. 고온 안정성은 시료를 120 °C의 건조 오븐에 방치하여 측정하였으며, 장기간 안전성은 온도가 25 °C가 되었을 때 1 V, 1 kHz에서 샘플을 75 %RH에 220일 동안 저장한 후 30, 50, 70 및 80 %RH에서 저항 값의 변화율을 측정하였다.

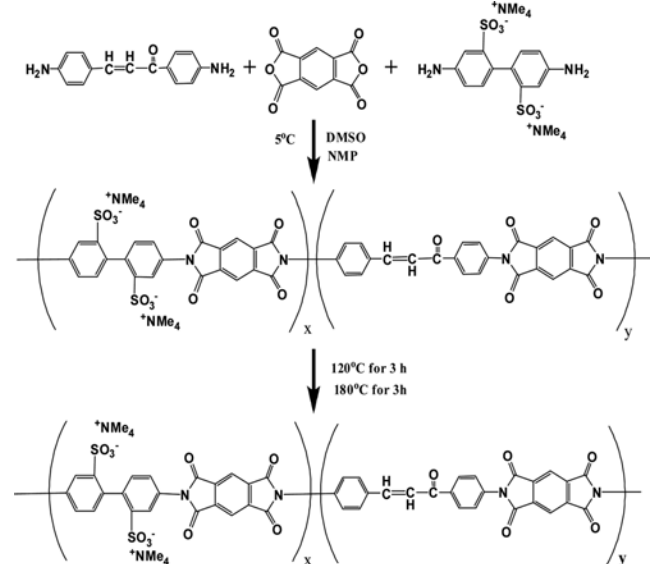
결과 및 토론

광 가교성 SPI 전해질 고분자의 합성. 센서의 감습 특성은 2,2'-benzidinedisulfonic acid의 4차 암모늄 이온의 화학구조에 크게 의존한다. Et₄N⁺<Et₃HN⁺<Me₄N⁺<Me₃HN⁺<H₄N⁺의 순서에 따라서 이온 사이즈가 감소하고 이온 전도성이 증가하는 것으로 알려졌다.³³ 그들의 종류에 따라서 DMSO와 NMP와 같은 극성 비양자성 용매에 용해도가 달라지며 Et₄N-BDS, Me₄N-BDS 및 Me₃HN-BDS가 용해되어 사용할 수 있었다. 본 연구에서는 이온 사이즈가 작으며 용매에 대한 용해

도를 고려하여 tetramethyl ammonium 형의 SPI 전해질 고분자를 습도센서의 감습막으로 선택하였다.

광가교성 SPIs는 Scheme 2와 Table 1에 나타난 바와 같이 PA와 DAC 및 Me₄N-DSA의 NMP/DMSO(3/2) 용매를 사용하여 합성하였다. 상온에서 아믹 산(amic acid)이 생성되었다. 여러 가지 가교도 및 감습특성 조절을 위하여 PA/Me₄N-BDS/DAC= 100/87/13, 100/90/10, 100/93/7, 100/95/5 및 100/97/3의 비율을 변화하여 합성하였다. 축합중합에서 얻어진 SPAA는 1.07-1.31 dL/g 점도를 보여주어 분자량이 충분히 성장한 것으로 판단되며 5 °C에서 저장된 SPAA 용액은 이미드화가 저지되어 저장 사용이 가능하였다.

광가교 반응기구. 칼콘기는 광개시제 없이 빠른 광이량화 반응을 하는 능력을 가지고 있다. 두 개의 칼콘기가 UV를 조사하면 trans-cis 이성화 반응이나 head-to-head나 head to tail 광이량화 반응이 [2π+2π] 환화 부가반응이 일어나게 되

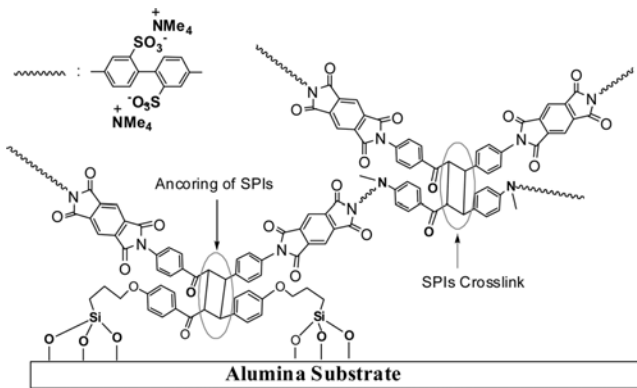


Scheme 2. Synthesis of photo-curable polyimide polyelectrolyte.

Table 1. Results of Polymerizations of Me₄N-BDS, DAC and PA in NMP/DMSO at 0 °C

| Entry No. | Monomer feed(mole ratio) | | | η_{inh}^d |
|-----------|------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|
| | Me ₄ N-BDS ^a | DAC ^b | PA ^c | |
| 1 | 97 | 3 | 100 | 1.07 |
| 2 | 95 | 5 | 100 | 1.14 |
| 3 | 93 | 7 | 100 | 1.31 |
| 4 | 90 | 10 | 100 | 1.23 |
| 5 | 87 | 13 | 100 | 1.26 |

^aBis(tetramethyl)ammonium 2,2'-benzidinedisulfonate. ^b4,4'-Diaminocalcone. ^cPyromellitic dianhydride. ^dInherent viscosities were measured in NMP/DMSO(3/2) in 1 g/dL at 25 °C.



Scheme 3. Schematic diagram of the photocrosslinking and anchoring of humidity-sensitive SPI membrane to alumina surface.

어 시클로부탄이 형성된다. 결국 광이량화 반응은 UV가 조사되는 동안에 주된 반응이며 이 과정에서 Scheme 3에 나타난 바와 같이 칼콘기를 포함하는 실란 커플링제가 처리된 알루미늄 기판에 전해질 고분자가 부착되는 반응이 동시에 일어나게 된다. BTSPC는 고분자 전해질 필름과 기판과의 접착 특성을 개선하고 알루미늄 기판 사이에 부착하여 습도센서 내수성을 높일 수 있게 실란 커플링제로 사용되었다.

감습 특성. 전해질 고분자 부착제로서 BTSPC를 처리한 것이 감습 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전극위에 감습막으로서 SPI 전해질 고분자 중에서 PA/Me₄N-BDS/DAC=100/90/10을 도포하여 습도센서를 제조하였다. 실란 커플링제가 전극의 표면에 처리하지 않은 상태로 PA/Me₄N-BDS/DAC=100/90/10 전해질 고분자를 도포한 습도센서는 전극 표면을 처리함과 동시에 광가교하여 부착시킨 습도센서보다

약 12% 저항이 낮게 나타났다. 이것은 실란 커플링제의 도포에 의하여 전극과 전해질 고분자간의 직접 접촉 면적이 작아짐에 따라 나타나는 현상이다.

10 wt%인 감습용액으로 도포하였을 때 건조된 감습막의 두께는 약 5.8 μm이었으며 semi-logarithmic 좌표에서 Figure 2에 나타난 바와 같이 Me₄N-BDS/DAC= 97/3, 95/5, 93/7, 90/10 및 87/13으로 제조된 습도센서의 감습 저항 값은 20-95 %RH에서 3.19 MΩ-1.32 kΩ, 3.50 MΩ-1.47 kΩ, 4.00 MΩ-1.67 kΩ, 4.48 MΩ-1.87 kΩ 및 5.10 MΩ-2.10 kΩ으로 각각 나타나며 좋은 선형성과 민감도를 보여주었다. 습도센서의 감습막을 이루는 Me₄N-BDS 단량체 함량이 증가하면 저항이 약간씩 감소하였다. Me₄N-BDS/DAC= 90/10에서 얻은 습도센서의 저항 값은 20-95 %RH 범위에서 상업적인 습도센서보다 약간 높은 저항 값을 나타내었다. 이것은 일반적인 4차 암모늄염의 브로마이드 음이온과 비교하여 tetramethyl 암모늄염의 이온 반경이 증가하여 이온 이동도가 크게 감소하였기 때문이다.

내수성. 광가교된 SPI 필름의 내수성은 같은 특성을 가지는 여러 개의 습도센서를 물에 침적한 후 시간마다 채취하고 측정하기 전에 자연 건조한 후 저항을 측정하여 조사하였다. 가교 관능기인 칼콘기의 양에 따른 내수성을 비교하기 위하여 각각의 시료에 대한 물에 침적 시간에 따른 감습막의 용해에 의한 저항 증가도를 %RH 변화로 표시하였다.

Figure 3에 나타난 바와 같이 Me₄N-BDS/DAC의 여러 가지 비를 가지는 조성 중에서 Me₄N-BDS/DAC= 90/10을 가지는 습도센서의 경우 5, 24 및 48시간이 지남에 따라서 감습막의 팽윤 및 용해에 의한 저항 변화가 매우 작게 나타남을 알 수 있으며, 그래서 내수성을 가지는 기본 시료로 사용

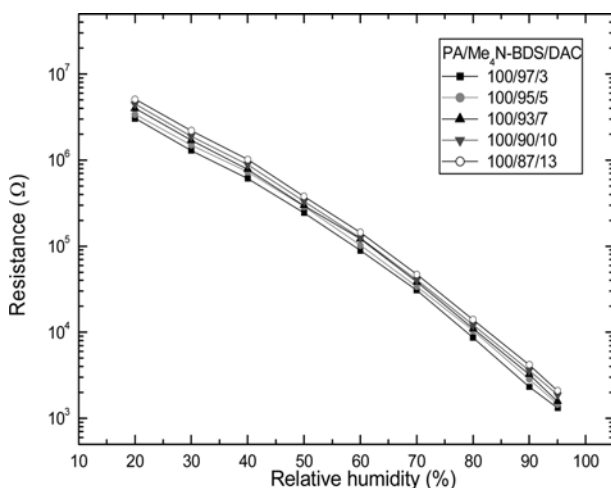


Figure 2. Dependence of resistance on relative humidity for the surface-pretreated humidity sensors obtained from PA/Me₄N-BDS/DAC =100/97/3, 100/95/5, 100/93/7, 100/90/10, and 100/87/13 at 25 °C, 1 kHz, and 1 V.

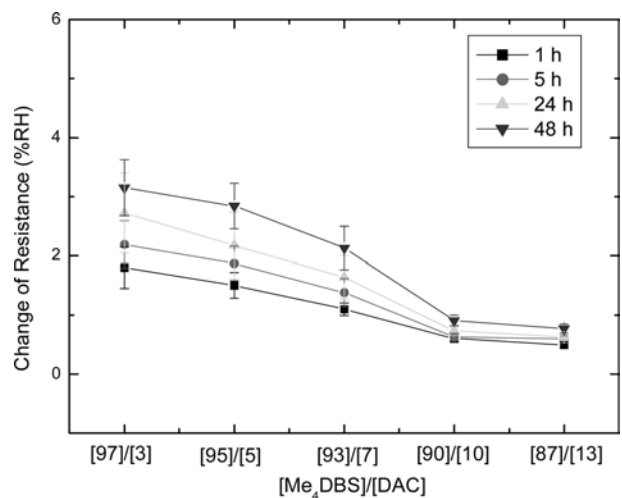


Figure 3. Resistance change of water-immersed humidity sensors obtained from various contents of Me₄N-BDS and DAC after soaking in water at 20 °C up to 48 h.

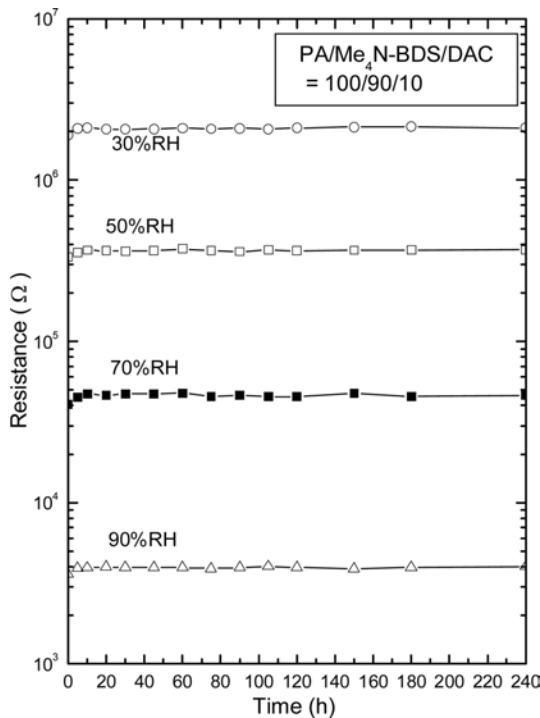


Figure 4. Dependence of resistance on relative humidity for the humidity sensor obtained from PA/Me₄N-BDS/DAC = 100/90/10 after soaking in water at 20 °C for 480 h.

하였다. Me₄N-BDS/DAC= 90/10의 경우 5시간 동안 물에 침적한 후에 저항이 크게 변화하지 않았으며, 그 후 48시간까지도 그 변화가 크지 않음을 보여주었다. 이것은 초기 침적 기간 동안에 울리고거나 가교결합을 하지 않은 전해질 고분자가 용해되어 제거되기 때문에 일어나는 현상이다. 그래서 추가로 물속에 침적할지라도, 그 변화가 크게 일어나지 않아 내수성을 보여주어 이 조성을 가지는 센서는 5시간 정도 물에 침적하여 에이징을 시키면 더 이상 저항변화가 없이 수분

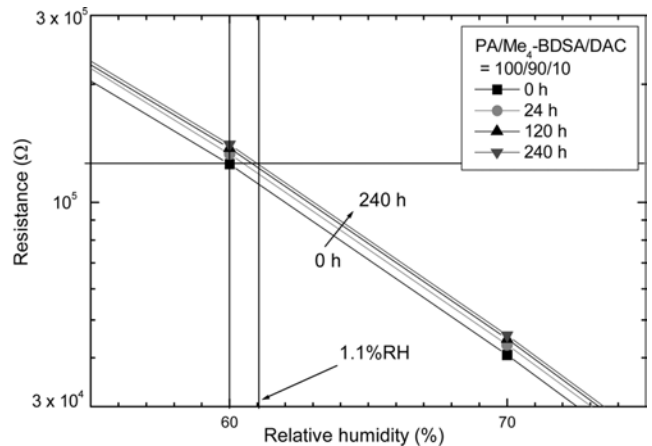


Figure 5. Changes of resistance of the sensor obtained from the photocrosslinked PA/Me₄N-BDS/DAC = 100/90/10 after soaking in water at 80 °C for 240 h.

이나 고습환경에서 높은 안전성을 보일 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과는 UV 조사를 통하여 고분자 전해질 필름이 전극 기관에 부착하면 고습한 환경에서 높은 안정성을 보여주는 습도센서를 제작할 수 있음을 알 수 있었다 (Figure 3). 상온에서 장시간 동안 물에 침적한 센서의 내구성은 20 °C에서 최대 480시간까지 물에 침적 후에 각각의 습도 범위에서 측정하였으며 그 변화 정도는 Figure 4에 나타난 바와 같이 30, 50, 60 및 90 %RH에서 측정한 값이 매우 좋은 상온에서의 내수 특성을 보여주었다.

Figure 5는 80 °C의 고온에서 물에 침적하였을 때에 안정성을 나타내주고 있다. 전해질 고분자에서 염의 함량이 높으면 내수성 감습막으로 안정성이 크게 저하하게 되므로 가교 관능기 및 염의 비와 감습특성을 고려하여 Me₄N-BDS/DAC= 90/10로 제조된 습도센서를 사용하였다. 여러 개의 습도센서를 24, 120 및 240시간 동안 물에 침적한 후에 건조하여 습

Table 2. Performance of Humidity Sensor Obtained from Photocurable SPIs with Various Contents of Calcene Group

| Entry No. | Characteristics of sensor | | | | |
|-----------|---------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------|
| | Hysteresis (%RH) | Linearity ^a | Temperature coefficient ^b (%RH/°C) | Sensitivity ^c (logΩ/%RH) | Response time ^d (s) |
| 1 | -1.6±0.02 | $Y=-0.04524X+7.53806, R^2=0.99576$ | 0.53±0.01 | 0.0448 | 77 |
| 2 | -1.6±0.02 | $Y=-0.04512X+7.59546, R^2=0.99559$ | 0.51±0.01 | 0.0454 | 78 |
| 3 | -1.5±0.02 | $Y=-0.04534X+7.65308, R^2=0.99587$ | 0.50±0.02 | 0.0454 | 79 |
| 4 | -1.5±0.02 | $Y=-0.04528X+7.69446, R^2=0.99675$ | 0.51±0.02 | 0.0450 | 79 |
| 5 | -1.4±0.01 | $Y=-0.04529X+7.75481, R^2=0.99663$ | 0.52±0.02 | 0.0451 | 81 |

^aThe linearity was shown as the correlation coefficient without temperature compensation.

^bThe temperature coefficient was measured between 5 and 45 °C. The standard deviation was obtained by extraction in five replicates.

^cThe sensitivity was defined as the slope of the logarithmic impedance vs. relative humidity plot in the range 20-95 %RH.

^dThe differences between humidification and desiccation process in the range of 33-94 %RH. The standard deviation was obtained by extraction in five replicate.

도센서의 저항 변화를 측정된 결과 큰 차이를 보여줌을 알 수 있었다. 뜨거운 물에서 미처 가교에 참여하지 않은 전해질 고분자나 올리고머들은 24시간 이전에 많이 용해되고 그 이후 용해가 줄어들어 저항 변화가 크지 않음을 알 수 있었다. 따라서 고온 내수성의 측정으로부터 축합 중합되는 단량체인 Me₄N-BDSA/DAC의 최적 비율은 90/10로 다시 확인하였으며, 감도 및 직선성이 양호하며 좋은 안정성을 나타내주고 있다(Table 2). 본 연구에서는 가교 관능기인 DAC의 조성이 그 이하를 가지는 감습막(97/3, 97/5, 97/7)의 저항 변화가 3%RH 이상 증가함을 Figure 3에 보여준 바 있으며 내수성 감습막으로서 사용하기 곤란하였다. 가교가 되지 않은 습도센서 시료는 고온에서 감습막이 파괴되거나 갈라져서 저항의 증가가 매우 크게 나타나 감습 특성이 크게 저하되는 것으로 나타났다. 따라서 전극을 BTSPC로 처리하여 Me₄HN-BDSA/DAC=90/10 전해질 고분자를 광가교하여 부착한 습도센서는 240시간 동안 80 °C에서 작은 1.1 %RH 이하의 특성변화를 보여 주어 매우 우수한 안정성을 보여주었다.

고온-고습 안정성. SPI 전해질 필름을 사용한 습도센서의 안전성은 480시간 동안 80 °C의 고온과 90 %RH의 고습에서 방치함으로써 평가하였다. 안정성 측정은 동일한 특성을 가지는 여러 개의 습도센서를 사용하여 실시하였고 항온항습기가 안정되어 평형을 이루었을 때 시작하였다. 80 °C와 90 %RH에서 처음 48시간 동안에 방치한 후 측정된 60 %RH에서의 저항의 변화는 0.12 %RH에 해당하는 증가를 보여주었다(Figure 6). 반면에, 아크릴계 시료는 초기 48시간에 0.27 %RH에 해당하는 저항이 증가하여 고온-고습에서 경시 변화가 크게 일어남을 알 수 있었다. 또한 SPI를 이용한 습도센서는 240 및 480시간이 지난 후에는 0.26 %RH 및 0.27 %RH의 저항 값을 보여주어 매우 안정성을 보여주었다. 그렇지만 상용화된 시료는 480시간의 장기간 안정성 측정된 결과 저항

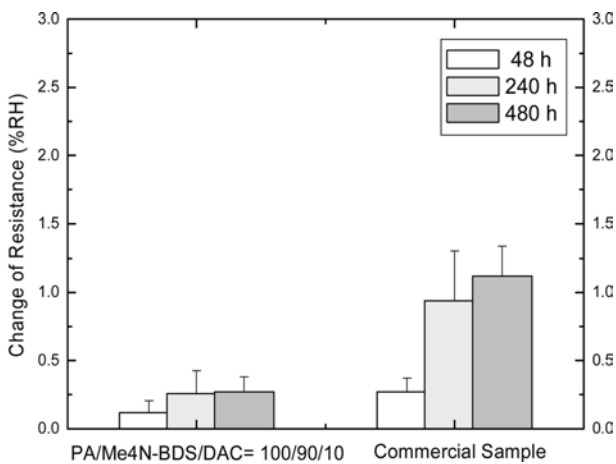


Figure 6. Stability of the sensor obtained from the photocrosslinked copolymer PA/Me₄N-BDS/DAC = 100/90/10 after treatment at 90 %RH and 80 °C.

값이 초기 값에 대하여 1.12 %RH에 해당하는 값이 증가한 것으로 나타났다. 이러한 결과로서 경직된 SPI 필름은 고온-고습 환경에서 장기간 사용할 수 있는 가능성을 보여 주었다.

고온 안정성. 습도센서를 고온에서 방치한 후 안정성을 보기 위하여 120 °C의 건조 오븐에서 800시간 방치한 후 경시 변화를 측정하였다. 기존의 아크릴계 습도센서와 비교하였으며 상용화 샘플은 Figure 7 (a)와 같이 76 kΩ에서 273 kΩ으로 측정 저항 값이 크게 증가하였지만 SPI계 전해질 고분자는 Figure 7 (b)에서 나타난 바와 같이 125 kΩ에서 151 kΩ까지 소폭 변화하여 매우 우수한 안정성을 보여주었다. 이것은 SPI 전해질 고분자가 경직된 방향족 구조를 가지며 감습막이 형성될 때 140 °C에서 형성되어 감습막과 전극 및 기관과의 밀착성이 크게 변화하지 않고 좋은 내열성을 보여주기 때문이다. SPI 전해질 고분자를 이용한 습도센서의 저항은 125에서 151 kΩ으로 증가하여 20% 정도 증가하였으며 이러한 분석에 의하면 SPI 필름은 가혹한 환경에서의 장기간 사용할 수 있음을 보여주었다. 반면에, 기존의 아크릴계 시료는 76.2에서 273 kΩ으로 변화하여 크게 특성이 저하되었다.

히스테리시스. Figure 8과 Table 2는 25 °C, 1 kHz와 1 V의 20-95 %RH 조건에서 센서의 히스테리시스의 특성을 나타내주고 있다. 기존의 아크릴 타입 고분자 습도센서의 히스테리시스(1.5-1.7 %RH)를 비교한 결과 감습 재료로서 이용 가능성을 보여 주었다. 즉 공중합체 Me₄N-BDSA/DAC= 90/10은 높은 가역 특성을 보이며 기습 및 제습 과정에 대한 감지 곡선이 거의 겹쳐 매우 작은 히스테리시스(<1.5 %RH)을 보여주었다. 이 결과는 감습 재료의 표면에서 빠른 물리흡착이 일어나고, 흡착된 물은 쉽게 제거되어 상온에서 원래의 저항 값을 쉽게 회복할 수 있음을 나타낸다. 또한 곡선의 대칭 특성은 주위 온도에서 흡착 및 탈착 속도가 비슷한 것을 보

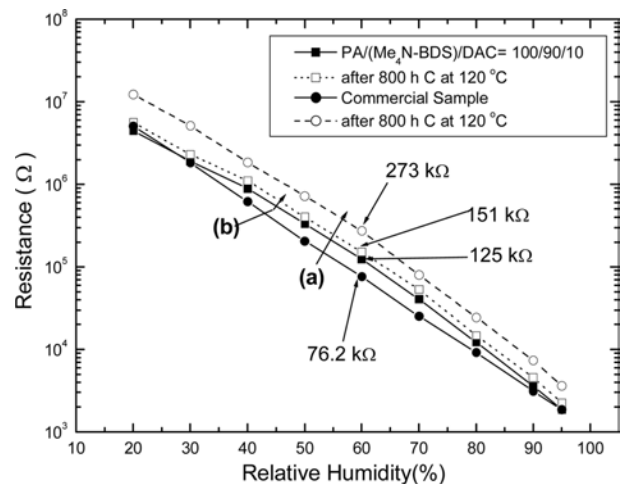


Figure 7. Changes of resistance for the humidity sensor obtained from PA/Me₄N-BDS/DAC = 100/90/10 and commercial sensor before and after treatment at 120 °C after 800 h.

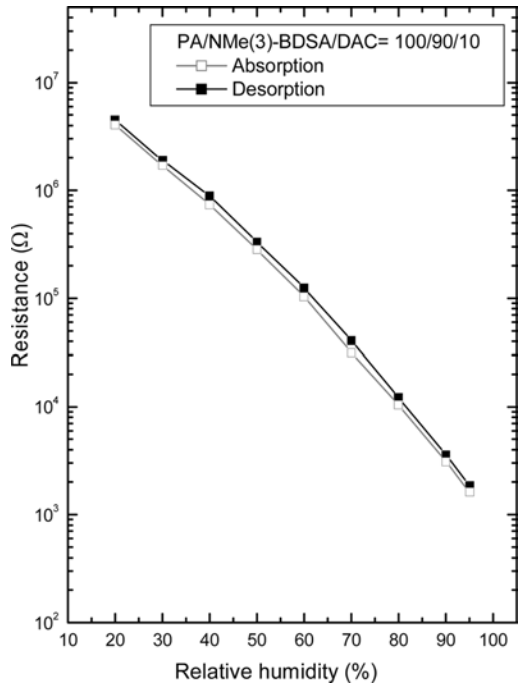


Figure 8. Hysteresis for the humidity sensor at 25 °C, 1 kHz, and 1 V; absorption process (solid symbol) and desorption process (hollow symbol).

여주고 있다. 또한 이러한 결과는 실란 커플링제의 처리가 히스테리시스와 같은 감습막의 성능에 전혀 영향을 주지 않는다는 것을 나타내 주었다.

응답 및 회복 특성. Me₄N-BDS/DAC= 90/10을 이용한 센서의 25 °C, 1 V 및 1 kHz에서 응답과 회복속도가 Figure 9에 나타나 있다. 응답속도는 습도센서를 94 %RH에서 평형이 되었을 때 33 %RH 분위기인 다른 용기로 신속하게 이동함

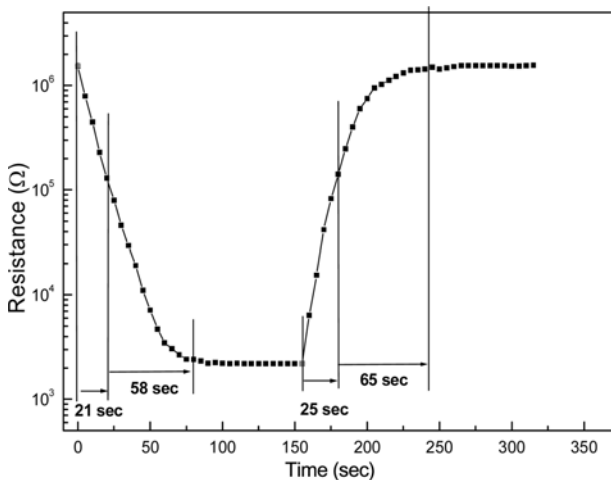


Figure 9. Response and recovery time of the humidity sensor at 25 °C, 1 kHz, and 1 V.

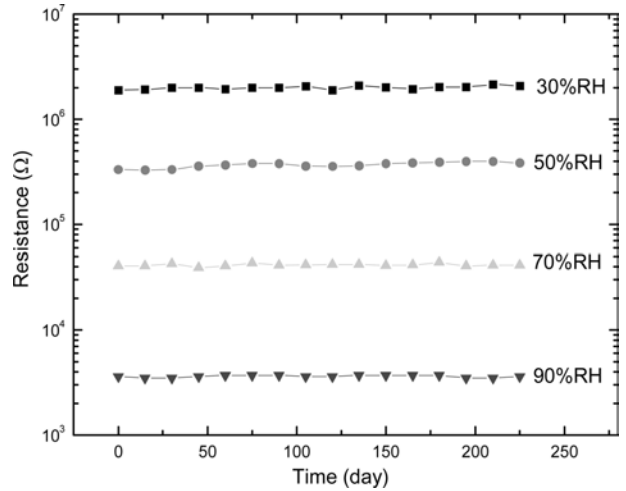


Figure 10. Long-term stability of the sensor obtained from the SPI polyelectrolyte PA/Me₄N-BDS/DAC= 100/90/10 at 30, 50, 70, and 90 %RH.

으로써 저항 값이 평형을 이룰 때까지 시간을 측정하여 평가한다. 세로 축에 각 상대습도에서 저항 값이 ±5 %RH 내에 들어오는 시간을 측정하게 되는데 이것은 습도센서의 오차 범위가 이 범위에 들어오기 때문이다. 가습과정의 응답속도는 33→50 %RH에 도달시간은 21초, 50→94 %RH에서 58초이다. 제습과정인 회복시간은 94→60 %RH 동안 25초, 60→33 %RH 동안 65초로 약 7초가 길어졌다. 감습막의 화학 흡착에 의하여 수분의 감습막 표면에서의 상호작용과 물리적 흡착의 속도 차이 때문에 30-60 %RH 범위에서 흡착과 탈착(21초, 25초) 사이의 차이를 설명할 수 있다. 60-94 %RH에서의 높은 습도는 응답 및 회복(58초, 65초) 사이에서 시간 변화가 거의 없는 것을 보여주는데 이것은 SPI의 표면에 물이 물리 흡착 또는 화학흡착의 강도가 동등하게 나타남을 보여주었다.

장기 안정성. 습도센서는 장기간 사용했을 때 감지 특성이 점차적으로 저하한다. 장기 안정성은 감습막 특성의 중요한 변수 중에 하나이다. 장기 안정성을 측정하려면 센서를 일정한 온도에서 다양한 상대습도에 장기간 방치하여 저항 변화를 측정하며 본 연구에서는 25 °C와 70 %RH에서 220일 이상 유지하여 평가하였다. Figure 10에 나타난 바와 같이 시간에 따른 30, 50, 70 및 90 %RH에서 저항의 변화를 측정할 결과 큰 변화 없음을 확인하여 SPI를 이용한 습도센서의 안정성을 확인하였다. 이것은 매우 경직된 구조를 가지고 있는 폴리이미드에 광에 의한 칼콘기의 가교에 의하여 매우 안정한 구조를 이루기 때문이다. 따라서 SPI 필름은 성능이 매우 우수하고 실용적인 습도센서 재료임을 알 수 있었다.

결론

칼콘기를 포함하는 새로운 광중합성 SPI 전해질 고분자를

합성하고 알루미늄나 전극 위에 칼콘기를 포함하는 실란 커플링제를 처리하여 내수성 습도센서를 제작하였다. Me₄N-BDS/DAC=90/10을 사용한 습도센서는 20-95 %RH 범위에서 10⁷-10³ Ω의 영역에서 저항이 변화하여 상용 습도센서의 변화 영역과 유사하였다. 또한 SPI 필름을 이용한 센서는 저항형 고분자막 센서로서 빠른 응답과 회복시간(79초/90초)을 보이고 20-95 %RH 범위에서 아주 좋은 및 직선성($Y = -0.04528X + 7.69446$, $R^2 = 0.99675$)과 감도(0.0450 logΩ/%RH)를 보여주었다. 반복되는 고습-저습 사이클에서 비교적 낮은 히스테리시스(<1.5 %RH)와 내수성, 고온-고습 안정성 및 장기적인 안정성을 보여주었다. 이러한 결과에 따라 광가교화한 SPI 필름은 습도 검출에 유용한 특성을 가지며 매우 민감한 저항형 습도센서를 구성하는 내수성 감습 물질로 응용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. Y. Sakai, Y. Sadaoka, and M. Matsuguchi, *Sens. Actuators B*, **35**, 85 (1996).
2. C. W. Lee, H. W. Rhee, and M. S. Gong, *Synth. Met.*, **106**, 177 (1999).
3. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **31**, 194 (2007).
4. D. G. Lee, Y. M. Jeon, T. H. Lim, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **31**, 302 (2007).
5. P. G. Su and C. L. Uen, *Sens. Actuators B*, **107**, 317 (2005).
6. C. W. Lee, O. Kim, and M. S. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1062 (2003).
7. C. W. Lee, B. K. Choi, and M. S. Gong, *Analyst*, **129**, 651 (2004).
8. Y. Sakai, M. Matsuguchi, and T. Hurukawa, *Sens. Actuators B*, **66**, 135 (2000).
9. M. S. Gong, S. W. Joo, and B. K. Choi, *J. Mater. Chem.*, **12**, 902 (2002).
10. Y. Li and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **107**, 252 (2005).
11. M. J. Yang, Y. She, and Y. Li, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1477 (2002).
12. C. W. Lee and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **11**, 322 (2003).
13. Y. Sakai, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka, and K. Hirayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 432 (1993).
14. Y. Li, Y. Chen, C. Zhang, T. Xue, and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **125**, 131 (2007).
15. D. S. Han and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **34**, 565 (2010).
16. C. W. Lee, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **105**, 150 (2005).
17. Z. Yao and M. J. Yang, *Sens. Actuators B*, **117**, 93 (2006).
18. H. S. Park, C. W. Lee, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **12**, 311 (2004).
19. H. S. Park, C. W. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **13**, 96 (2005).
20. P. G. Su, I. C. Chen, and R. J. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **449**, 103 (2001).
21. C. W. Lee, H. S. Park, J. G. Kim, B. K. Choi, S. W. Joo, and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **109**, 315 (2005).
22. D. S. Han and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **19**, 679 (2011).
23. M. Ueda, K. Nakamura, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Sens. Actuators B*, **127**, 463 (2007).
24. J. M. Ingram, M. Greb, J. A. Nicholson, and A. W. Fountain III, *Sens. Actuators B*, **96**, 283 (2003).
25. T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, and T. Hirano, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004).
26. H. N. Isfahani, K. Faghihi, and Z. Mozaffari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1097 (2009).
27. D. S. Han and M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **147**, 330 (2010).
28. I. H. Lee, J. G. Kim, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 1218 (2010).
29. H. S. Park and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 596 (2010).
30. M. S. Gong, *Sens. Actuators B*, **148**, 559 (2010).
31. M. S. Gong, J. W. Kim, and J. G. Kim, *Sens. Actuators B*, **147**, 539 (2010).
32. D. S. Han and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **18**, 260 (2010).
33. T. Nakayama, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 777 (2003).