

고분자 감응성막의 유기가스 반응 특성

Response Characteristics of Organic Gas for Polymer Coating Materials

김 정명*, 유 승엽*, 장정수**, 권영수*

* 동아대학교 전기공학과, ** 경북 산업대학교 전기공학과

J.M. Kim*, S.Y. Y*, J.S. Chang**, Y.S. Kwon*

* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

** Dept. of Electrical Eng., Kyung-Buk San-up Univ.

Abstract

In this paper, the response characteristics of organic gases were investigated by using quartz crystal microbalance(Q.C.M) with different coating materials. The method for pattern was discussed in order to develop gas sensing system using neural network and pattern recognition. we analyzed the response characteristics by the area of frequency shift, which mean affinities of gases for coating material. The results shows that the parameter made by the area of frequency shift has possibility to be used for pattern recognition and neural network. we found that each gas had different decrease pattern for coating material

1. 서론

수정진동자의 공진주파수변화와 수정진동자 표면에 누적된 물질의 질량사이의 관계가 Sauerbrey¹⁾에 의해 실험적으로 밝혀짐으로서 수정진동자를 센서로서 응용가능하다는 것이 알려졌다. 이후 King²⁾은 선택성 있는 기능성막을 수정진동자위에 입혀서 가스센서로서 응용할 수 있음을 제안하였고, Guilbault^{3,4)}와 Chang^{5,6)}등에 의하여 수정진동자를 이용한 가스센서가 연구되었다.

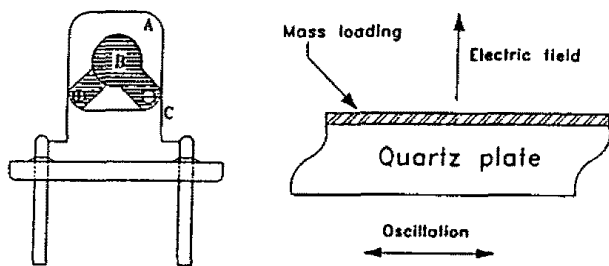
한편, 인간의 후각시스템을 모방한 범용적인 냄새센서의 개발을 위해서 Ema⁷⁾ 등은 여러가지의 감응성막을 가진 다수의 수정진동자를 배열하여 각각의 막과 가스사이의 응답패턴을 분석함으로써 가스를 식별할 수 있다고 제안하였다. 그러나, 아직까지 인간의 냄새인식 메카니즘에 대해서 공인된 학설은 없지만 Kurihara^{8),9)}는 인간의 후각 세포가 어떤 특정냄새를 식별하는 리셉터를 가지고 있지 않음에도 불구하고 냄새를 식별할 수 있는 것은 후각세포는 단순히 자극의 차이만을 보여주고 그 자극의 패턴에 의해서 인간의 뇌에 학습되어 있는 유사한 패턴과의 비교를 통해서 냄새를 식별한다고 주장하였다. 따라서 필자들은 각각의 기능성막과 가스사이의 응답패턴을 분석함으로써 가스의 식별이 가능할 것으로 생각하여 여러 종류의 고분자 감응성 막에 대한 유기가스의 응답특성을 조사하고 있다.¹⁰⁾

본 논문에서는 고분자 감응성막을 시료로하여 탄화수소 Chain을 가진 알코올류 유기가스에 대한 응답특성을 분석하였고, 고분자 감응성막과 유기가스를 패턴화하기위해 6채널 측정시스템과 발진회로를 이용하여 가스응답을 조사하였다.

2. 수정진동자의 발진특성

AT-cut 수정진동자는 그림 1과 같이 수정결

정을 AT(35°15')면으로 절단한 수정판의 양면에 전극을 부착시킨 것으로서 전극에 RF전계를 인가하면 압전체인 수정판에 대하여 수평방향으로 기계적 변형이 생기고 전계를 제거하면 변형이 본래대로 환원하면서 전극사이에 전압이 발생하게 된다. 이 전압은 다시 기계적인 변형을 유발하고 변형은 전압을 발생시키는 진동을 주기적으로 반복하게 된다. 그러나, 이러한 진동은 마찰저항에 의해서 감쇄하여 소멸한다. 여기서 전극의 전압을 감지하여 피드백시켜 전압을 인가하여 연속적으로 진동이 일어나도록 동작시켜주는 것이 발진회로이다. 발진회로에 의하여 수정진동자는 고유의 정확도가 높은 공진주파수로 진동하게 된다.



(a) The structure of AT-cut quartz crystal
 (b) The oscillation model of piezoelectric quartz crystal
 A: Quartz crystal, B: Electrode, C: Lead wire
 Fig. 1 Schematic diagram of AT-cut quartz crystal

그림1은 본 실험에서 사용된 압전소자의 모형과 수정진동자가 전계내에 있을 때 전단진동하는 모델을 나타낸 것이며, 이러한 수정진동자의 공진주파수는 기본적으로 수정판의 두께에 의하여 결정되며, 수정 표면에 흡착된 중량변화에 의해서 공진주파수가 변화하게 된다. 공진주파수 F_s (MHz), 표면적 A (cm²)의 수정진동자 표면에 질량 m (g)이 균일하게 흡착되었을 경우, 공진주파수 변화 ΔF (Hz)는 Sauerbrey¹⁾에 의해서 다음과 같이 유도되었다.

$$\Delta F = - \frac{\Delta m F_s^2}{\rho d A} \quad (1)$$

본 실험에서 사용된 공진주파수가 9 (MHz)인 AT-cut(35.15°) 수정진동자의 경우 직경이 5 (mm)이고 전극표면에 물질이 균일하게 누적되었다고 하면 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$\Delta F = -0.95 \times 10^9 \Delta m \quad (2)$$

즉 질량 1 (ng)의 흡착에 공진주파수 약 1 (Hz)

가 감소하게 되어 수정진동자가 미량천칭으로 응용가능하게 된다.

3. 시료 및 실험방법

3.1 시료

실험에 사용된 고분자는 PEG 4025, Citroflex 4, Silicon OV17, Tween 20, Methoxy PEG 350이 감용성막으로 사용되었고, Aceton (CH₃COOH, 58g), Propanol (CH₃CH₂CH₂OH, 60g), Ethanol (C₂H₅OH, 46g), Butanol (CH₃(CH₂)₃OH, 74g) Methanol (CH₃OH, 32g)의 탄화수소계열의 알콜류의 유기가스를 사용하였다.

3.2 실험방법

실험에 사용된 수정진동자를 이용한 6채널 측정시스템을 그림 2에 나타내었다. 6채널은 각각 병렬로서 독립된 6개의 발진회로를 사용하여 측정할 수 있도록 구성된 것으로서 자체 제작한 것이다.

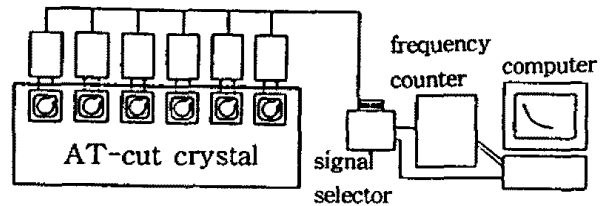


Fig. 2. Schematic diagram of 6 channel system

각 발진회로에서 측정된 공진주파수와 변화값은 I/O버스를 통하여 컴퓨터에 전송되어 저장된다. 측정장치도는 그림 3과 같이 질소가스공급원, flow meter, microsyringe, 반응셀등으로 구성되며, 주입된 유기가스는 배출구를 통해서 수정진동자의 고분자에 흡착된 후 탈착하여 배출된다.

실험에 사용될 수정진동자를 도전성 본드를 사용하여 리드선과 접속한 후 전기 오븐에서 150 °C의 온도로 30분정도 안정화시킨다. 이러한 수정진동자를 측정간격10(sec), 측정시간10(min)으로 안정성 시험을 하였다. 실험에 사용된 고분자는 적정 농도(wt%)로 클로로포름에 녹여서 수정진동자 표면에 코팅하였으며, 코팅방법은 dipping으로 하였다. dipping후 약 3시간 정도 건조하면 클로로포름이 증발하고 순수한 고분자만이 수정진동자 위에 남게된다(수정진동자 위에 남은 고분자를 본 연구에서는 고분자 감용성막이라 하였다.) 이때 dipping전·후의 공진주파수를 측정하

여 수정진동자위로 옮겨진 고분자의 양을 측정한다. 그리고 다시 안정성 시험을 하여서 안정하면 가스를 주입하여 응답특성을 확인하였다. 이 때 수정진동자상에 고분자가 균일하게 코팅되지 않거나 너무 많은 양이 코팅되면 수정진동자는 기계적인 저항에 의해서 안정된 공진주파수로 발진할수 없으며 공진주파수가 산란된다.

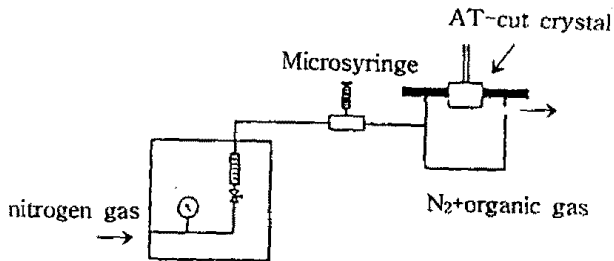


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

실험에 사용된 캐리어가스는 질소가스로서 flow rate 및 압력을 일정하게 유지시켜 사용하였다. 이때 flow rate는 15 (l/min)이었으며, 압력은 5Kg/cm²이었으며, 질소가스는 캐리어 가스라는 본 목적이외에도 대기중에서 수정진동자가 안정된 공진주파수로 발진하도록 하는 역할을 하며, 캐리어 가스를 사용했을 때와 사용하지 않았을 때와의 공진주파수의 차이는 약 30(Hz)정도였다. 고분자 감응성 막을 입힌 수정진동자가 안정하게 발진하면 측정하고자하는 유기 가스를 주입하여 응답특성을 확인하였다. 이때 공진주파수의 측정 간격은 10(sec)로 하였으며 가스의 농도는 주입량으로 제어하였다.

4. 결과 및 검토

그림 4는 고분자 감응성막 Methoxy PEG 350이 피막된 수정진동자에 대해서 propanol을 0.05ml에서 0.3ml까지 0.05ml간격으로 주입하였을 때의 주파수응답을 나타낸 것으로서 주입량에 따라서 면적이 증가함을 알수 있었고 탈착되는 시간도 길어짐을 확인할 수 있었다.

이러한 응답곡선을 가스센서로서 응용하기 위해서는 각 유기가스간의 차이를 반영하는 파라미터가 필요하며 이러한 파라미터는 유기가스의 주입량 뿐만아니라 고분자 감응성막의 양에 대해서도 선형성을 가지는 것이 좋다. 본 실험에서 사용된 파라미터는 유기가스와 고분자 감응성 막과의 친화력 및 유기가스의 분자량을 반영하는 주파수 응답 면적이며, 각 유기가스마다 탈착시간이 다르므로 표준시간을 설정하여 사용하였다. 즉,

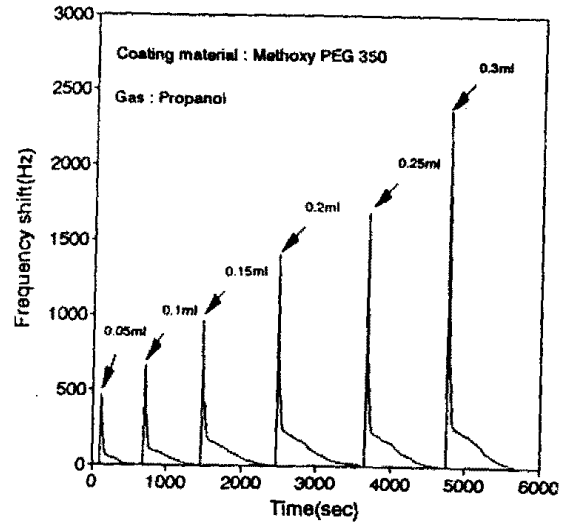


Fig. 4 Frequency responses of propanol for Methoxy peg 350

표준시간동안 응답한 주파수의 면적을 이용해서 유기가스를 식별하려고 하였다. 이때 사용된 파라미터의 수식적인 표현은 다음과 같다.

$$F_R = \frac{\int_0^{T_s} \Delta F dt}{T_s} \quad (3)$$

여기서 F_R 은 응답강도를 나타낸 것이며, T_s 는 표준시간으로서 본 실험에서는 500(sec)로 설정하여 분석하였다. 또, 유기가스 종류의 식별에 있어서 중요한 사실은 유기가스의 주입시 탈착하는 패턴이 유기가스마다 다르며 이러한 탈착패턴은 응답곡선의 미분에 의해서 얻어지며 감소시점에서의 주파수 응답 값에 대해서 상대적인 값으로 나타내었을 때 주입량 및 고분자 감응성막의 dipping량에 상관없이 일정한 패턴이 있음을 확

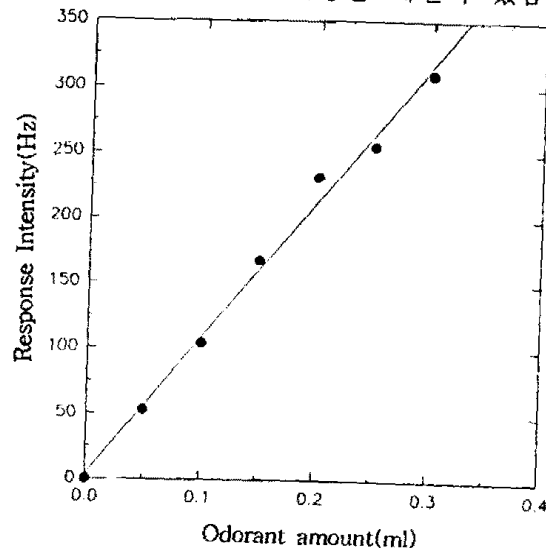


Fig. 5 Response Intensity of propanol for Methoxy PEG 350

인하였다.

그림 5는 그림 4를 식(3)에 의해서 응답강도로 변환한 경우로서 선형화에 대한 가능성을 보였으며, 이 그림에서 기울기가 패턴화에 있어서 얻고자 하는 값이다.

실험상에서의 오차를 나타내기 위해서 99%의 신뢰구간을 점선으로 나타내었으며 이러한 신뢰구간은 실험환경이 표준화될 때 축소될 수 있을 것이다.

그림 6에는 고분자 감응성 막 Methoxy PEG 350에 대한 각 유기가스의 응답강도를 나타내며 응답강도의 기울기는 유기가스의 분자량에 의존해서 증가하는 butanol (74g), propanol (60g), ethanol (46g), methanol(32g) 순으로 분자량이 클수록 기울기 또한 크게 나타났으나, acetone (58g)에 대해서는 분자량에 상응하는 기울기를 보여주지 못했다.

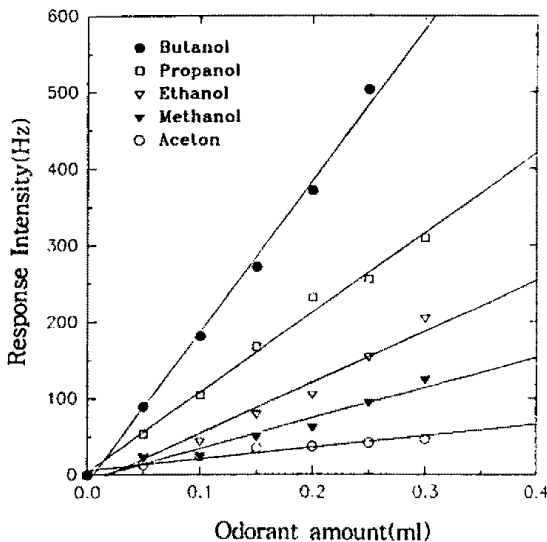


Fig. 6 Response Intensity of organic gases for Methoxy PEG 350

5. 결론

고분자 감응성막에 대해서 탄화수소 체인을 가진 알콜류의 유기가스의 응답 특성을 조사하였다. 응답곡선을 표준 시간동안 반응한 주파수 응답의 면적으로 분석한 결과 유기가스와 고분자 감응성 막사이의 친화력 및 탄화수소의 체인 길이 즉, 분자량에 의존해서 응답강도의 기울기가 변하였다. 고분자 감응성 막을 수정진동자에 코팅하여 응답특성을 조사하는 것은 신경회로망 및 패턴인식을 이용한 가스센서에 있어서 필수적인 과정이며, 본 실험에서 사용된 파라미터 즉 응답

강도는 유기가스의 주입량에 대해서 선형성을 나타내었으므로 신경회로망 및 패턴인식에 응용될 가능성이 있음을 확인하였다.

본 연구는 한국과학재단연구비(과제번호:951-0911-004-2)의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

- 1) G. Sauerbrey , Z. Phys. , 155(1959) 206
- 2) W. H. King , Anal. Chem. , 36(1964) 1735
- 3) G. Guilbault, Anal. Proc. , 19(1982)68
- 4) G. Guilbault and J. H. Lung, J. Biotechnology, 9, 1(1988)
- 5) S. M. Chang, Y. Iwasaki, M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, anal. Chem. Acta, 249, 323(1991)
- 6) S. M. Chang, E. Tamiya and I. Karube, Biosensor & Bioelectronics, 6, 9(1991)
- 7) K. Ema, M. Yokoyama, T. Nakamoto and T. morizumi, Sensors and Actuators, 8, 291(1989)
- 8) N. Koyama and K. Kurihara, Nature (London), 236, 402(1972)
- 9) T. Nomura and K. Kurihara, Biochemistry, 26, 6135(1988)
- 10) S.M.Chang, J.M.Kim, J.S.Chang, H.K.Shin Y.S.Kwon, Trans, KIEE 44(3), 298(1995)