

감응성막의 유기가스 응답특성 분석

김 정명, 권 영수*, 유 승엽*, 최 용성*

* 동아대학교 전기공학과,

The Analysis of Organic Gas Response Characteristic for Polymer Coating Materials

J.M. Kim, Y.S. Kwon*, S.Y. You*, Y.S. Choi*

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

Abstract

Polymer-coated piezoelectric crystals were applied to analyze response characteristic of organic gases. AT-cut quartz crystal with 9 MHz resonant frequency can measure mass of 1 nanogram. Flow type gas-sensing system was used in this experiment. Folw type gas-sensing system has very simple apparatus and shows very fast frequency response for injection of organic gas. We have made parameter using relaxation ratio of frequency response for organic gas. Consequently, we found that the parameter had no relation with quantity of gas injection and dipping

1. 서론

인간의 후각시스템을 모방한 범용적인 냄새센서의 개발을 위해서 Ema¹⁾ 등은 여러가지의 감응성막을 가진 다수의 수정진동자를 배열하여 각각의 막과 가스사이의 응답패턴을 분석함으로써 가스를 식별할 수 있다고 제안하였다. 그러나, 아직까지 인간의 냄새인식 메카니즘에 대해서 공인된 학설을 없지만 Kurihara^{2,3)} 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 여러종류의 유기가스에 대한 응답특성을 조사하고 있다.⁴⁾

본 논문에서는 가스 응답을 패턴화하기 위한 기초 실험으로서 고분자 감응성막의 유기가스에 대한 응답특성을 조사하였다. 그런데 본 실험에서 사용한 flow type 시스템의 경우에는 응답 특성은 가스의 흡착보다는 탈착이 중요하므로 탈착에 중점을 두어서 분석하였다. 실험결과, 감응성 막의 누적량 및 유기 가스의 주입량에 관계없이 흡착된 유기가스가 탈착할 때 일정한 비율로 감소하며, 그 비율은 가스의 탈착반응에 대한 상대적인 크기로 환산했을 때 거의 일정함을 알 수 있었다.

2. 수정진동자의 원리 및 압전소자

본 연구에 사용한 수정진동자의 기계적인 등가회로는 그림 1 (a)와 같으며, 이것은 널리 알려진 전기-기계 등가회로변환에 의해서 그림 2 (b)의 전기적인 등가회로로 변환될 수 있다. 이러한 등가회로는 R. Holland⁵⁾에 의해 시도되었으며, Muramatu⁶⁾ 등은 전기적으로 변환된 파라미터들을 산출하여 공진주파수에 미치는 영향들을 분석하였다.

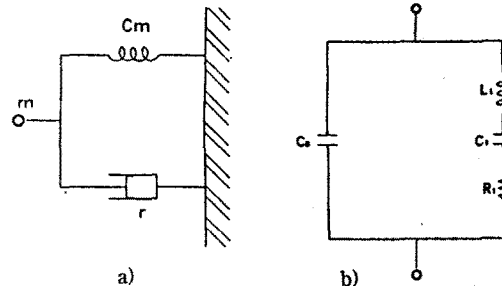


Fig. 1 Mechanical model(a) electrical equivalent circuit(b) of AT-cut quartz crystal

그림 1에서 각 파라미터들은 미분방정식의 유사성에 의해서 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\begin{aligned} L_1 &= m/k^2 \\ C_1 &= C_m k^2 \\ R_1 &= r/k^2 \end{aligned} \quad (1)$$

여기서, 전기적 등가회로에서의 L_1 은 수정진동자의 전체 질량 변화로서 기계적 등가회로에서의 m 에 해당하며, C_1 은 수정진동자위의 누적된 막의 탄성변화로서 C_m 에 해당하며, R_1 은 막에서의 점성변화로서 r 에 각각 해당된다.

한편, 수정진동자 표면에 흡착 혹은 누적된 질량의 변화와 공진주파수의 관계는 Sauerbrey⁷⁾에 의해서 정량적으로 표현되었다. 공진주파수 F_s (MHz), 표면적 A (cm²)의 수정진동자 표면에 질량 $m(g)$ 이 균일하게 흡착되었을 경우에 다음과 같다.

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

본 실험에서 사용된 9 (MHz)의 AT-cut수정진동자의 경우 직경이 5 (mm)이고 전극표면에 물질이 균일하게 누적되었다고 하면 식(2)은 다음과 같이 된다.

$$\Delta F = -0.95 \times 10^9 \Delta m \quad (3)$$

즉, 질량 1 (ng)의 흡착에 공진주파수 약 1 (Hz)가 변화하게 되어 수정진동자가 미량천칭으로 응용가능하게 된다. 그림 2 (a)와 (b)는 본 실험에서 사용된 수정진동자의 모양과 수정진동자의 진동모델을 각각 나타내었다.

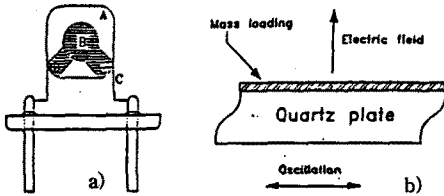


Fig. 2 Schematic diagram of AT-cut quartz crystal
(a) The structure of AT-cut quartz crystal
(b) The principle of piezoelectric quartz crystal

AT-cut 수정진동자는 그림 2 (a)와 같이 수정결정을 AT(35°15')면으로 절단한 수정판의 양면에 전극을 부착시킨 것으로서 전극에 RF(Radio-Frequency)전계를 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 진동한다.

3. 시료 및 실험방법

3.1 시료

실험에 사용된 고분자는 PEG 4025, Citro flex 4, Silicon OV17, Tween 20이 감용성막으로 사용되었고, 사용된 유기가스는 Aceton (CH_3COOH , 58g), Propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 60g), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 46g), Butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, 74g), Methanol (CH_3OH , 32g)을 각각 사용하였다.

3.2 실험방법

실험에 사용된 수정진동자를 이용한 6채널 측정회로에 대한 발진회로를 그림 3에 나타내었다. 6채널은 각각 병렬로서 독립된 6개의 발진회로를 사용하여 측정할 수 있도록 구성된 것으로서 자체 제작한 것이다.

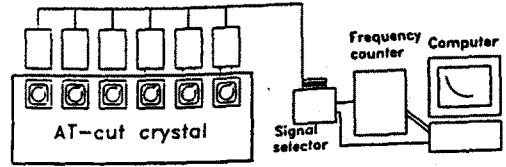


Fig. 3 Schematic diagram of 6 channel oscillation system

각 발진회로에서 측정된 공진주파수와 변화값은 I/O 버스를 통하여 컴퓨터에 전송되어 저장된다. 측정장치는 그림 4와 같이 질소가스공급원, flow meter, microsyringe, 반응셀등으로 구성되어있다.

실험에 사용될 수정진동자를 전기 오븐에서 150°C의 온도로 30분정도 안정화시킨 후, 수정진동자의 안정성을 시험한다. 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 측정하여 수정진동자위로 옮겨진 고분자의 양을 측정한다. 그리고 다시 안정성 시험을 하여서 안정하면 가스를 주입하여 응답특성을 확인한다.

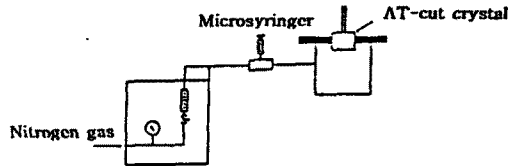


Fig. 4 Schematic diagram of experimental apparatus

실험에 사용된 캐리어가스는 질소가스로서 flow rate 및 압력을 일정하게 유지시켜 사용하였다. 이때 flowrate는 15 (l/min)이었으며, 압력은 5기압이었다. 공진주파수가 안정하게 되면 측정하고자하는 가스를 주입하여 응답특성을 확인하였다. 이때 공진주파수의 측정간격은 10(sec)로 하였으며 가스의 농도는 주입량으로 제어하였다.

4. 결과 및 검토

그림 5는 고분자 감용성막 10358(Hz)의 PEG 4025가 피막된 수정진동자의 주파수 반응에 대한 재현성을 확인하기 위해서 에탄올가스를 주입한 경우의 측정결과이다. 0.1(ml)의 에탄올 가스의 주입에 대해 주파수반응은 양호한 재현성을 나타내고 있다.

고분자 감용성 막에 대한 유기 가스의 응답특성을 분석할 때 본 실험에 사용한 Flow type형의 센서에서는 유기가스의 흡착은 거의 같은 패턴을 보이지만 탈착시에는 반응셀내의 유기가스의 농도, 분자량 및 친화력등이 영향을 미치게 된다. 즉, 각 유기가스에 대한 탈착곡선을 분석함으로써 가스를 식별할 수 있다.

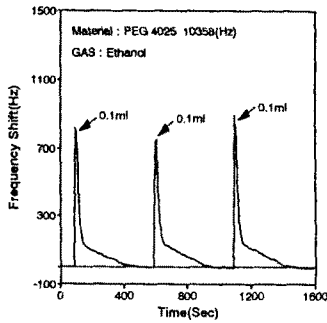


Fig. 5 Reproducibility of Gas response

그림 6는 고분자 막 Citroflex 4에 대한 유기가스의 실제 응답곡선으로서 피크값은 주입량에 대해 선형적인 관계가 나타나지 않았다.

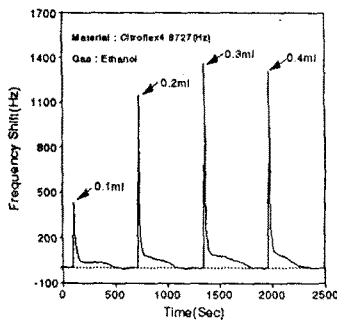


Fig. 6 Frequency Response for ethanol gas

유기가스의 탈착시 탈착시작점에 대한 상대적인 탈착비는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$F(n) = \frac{F(n-1) - F(n)}{F(1)} \quad (4)$$

여기서 F(1)은 탈착시점에서의 실제 응답주파수를 나타낸 것으로서 이 값을 기준으로하여 분석하였다. n은 탈착 시점을 기준으로한 주파수의 측정횟수를 말한다. 그림 6을 식(4)에 의해서 변환시키면 그림 7의 결과를 얻을 수가 있다. 즉 감쇄율이 주입량에 관계없이 일정한 패턴을 나타내고 있다.

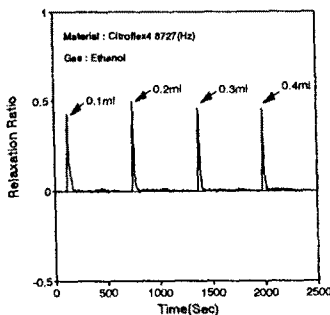


Fig. 7 Relaxation Ratio of ethanol gas

이와 같이 식 (4)에 의해서 변환된 그림에서 피크값은 고분자 감응성 막에 대한 유기가스의 상대적인 친화

력을 반영하는 것으로서 피크값이 클수록 상대적인 감쇄율이 크므로 친화력이 적다고 할수있다. 그림 8은 그림 7과 dipping량이 다른 경우에 대한 감쇄율을 나타낸 것이다.

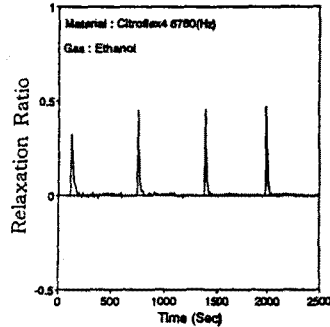


Fig. 8 Relaxation Ratio of ethanol gas for another quantity of dipping

그림 8 역시 그림 7과 같이 감쇄율의 피크값이 일정함을 확인할 수 있다. 따라서 그림 7 및 8의 실험결과 식(4)에 의해서 가스반응특성의 패턴화가 가능할 것으로 생각된다.

5. 결론

고분자 감응성막에 대한 탄화수소 chain을 가진 알코올류의 유기가스에 대한 응답특성을 실험하였다. 응답곡선 자체만으로는 패턴작성이 어려움으로 고분자 감응성막과 유기가스에 대한 친화력을 반영하는 상대적인 감쇄율로 변환한 결과 각 유기 가스의 주입량 및 dipping 량에 대해 무관하게 동일한 패턴을 나타냄을 확인함으로써 이러한 감쇄율이 Flow type형의 가스센서에서 유기가스를 식별하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

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

참고문헌

- 1) K. Ema, M. Yokoyama, T. Nakamoto and T. morizumi, Sensors and Actuators, 8, 291(1989)
- 2) N. Koyama and K. Kurihara, Nature(London), 236, 402(1972)
- 3) T. Nomura and K. Kurihara, Biochemistry, 26, 6135(1987)
- 4) S. M. Chang, J. M. Kim, J. S. Chang, H. K. Shin and Y.S.Kwon, Trans, KIEE 44(3), 298(1995)
- 5) Holland, R., Eernisse, E. P., Design of resonant piezoelectric devices. The M.I.T.press, Cambridge, Mass, 1979
- 6) H. Muramatu et al., Anal Chem., 60, 2142(1988).
- 7) G. Sauerbrey, Z. Phys., 155(1959) 206