

## 고분자 감응성 LB막을 이용한 One-channel 가스센서의 개발연구

강 현욱, 김 정명, 권 영수  
동아대학교 전기공학과

### A Study on Development of One-channel Gas Sensor Using Polymeric Sensitive LB Films

H.W. Kang, J.M. Kim, Y.S. Kwon  
Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

**Abstract**

The study on the development of one-channel gas sensor using the quartz crystal analyzer were attempted. The adsorption and desorption behavior of organic gases were investigated using the resonant frequency and resistance method of quartz crystal. The sensitive materials were deposited on the quartz crystal analyzer(QCA) by using Langmuir-Blodgett method. To investigate the response characteristics of organic vapours and response mechanism, resonant frequency-resonant resistance (F-R) diagram was used. In our experimental results, the response mechanism between sensitive LB film and organic vapours was obtained using F-R diagram. And the position of each organic vapour were different as to the kind and injection amount. Thus F-R diagram can be applied to one-channel gas sensor using the QCA and useful to analyze the response mechanism between organic vapours and sensitive LB films.

**1. 서론**

기존의 수정진동자를 이용한 가스센서는 수정진동자 표면에 누적되는 물질의 질량과 공진주파수의 상관관계를 이용하였다<sup>1)</sup>. 그러나 이러한 공진주파수특성만을 이용하여 유기가스 및 유해가스를 식별하는데는 어려움이 있다. 특히 감응성 막으로서 유기 초박막이 사용될 경우, 수정진동자의 공진주파수변화는 수정진동자 표면에 흡착된 질량만의 영향이라고는 보기 어렵다<sup>2)</sup>. 또한 유기가스가 고분자 감응성막에 흡착 또는 감응성막의 내부로 침투할때에는 감응성막의 성질변화가 발생하며 이러한 고분자 감응성막의 성질변화를 검출하여 유기가스 혹은 유해가스를 식별하는데 이용한다면 보다 간단한 센싱시스템뿐만 아니라 가스분자와 고분자감응성막사이의 반응메카니즘을 연구하는 새로운 분석도구로서 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 유기가스가 고분자 감응성막의 내부 혹은 표면에 흡착될 때 발생한 공진 주파수의 변화와 이로인해서 발생한 고분자 감응성막의 성질 변화를 공진 저항의 개념을 이용하여 측정하였다. 측정된 공진 저항과 공진 주파수와의 상관관계를 이용하여 고분자 감응성막과 유기가

스사이의 흡·탈착 메카니즘을 조사하였고 새로운 수정진동자를 이용한 one-channel 가스센싱 시스템에 대한 가능성에 대해서도 확인하였다.

**2. 수정진동자의 공진주파수와 공진저항**

수정진동자 표면에 누적된 물질의 질량과 공진주파수 변화사이의 관계식은 Sauerbrey에 의해서 식(1)와 같이 유도되었다.<sup>1)</sup>

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

$F_s$ 는 수정진동자의 표준 진동수를 말하며  $A$ 는 전극의 면적,  $d$ 와  $\rho$ 는 각각 수정진동자의 두께 및 밀도를 의미한다. 따라서 본 실험에서 사용된 AT-cut 수정진동자의 경우, 약 1[ng]의 질량 흡착은 1[Hz]의 공진주파수변화에 상응하는 값이다.

한편, 유기가스의 식별을 위해서 사용된 공진저항의 개념은 Muramatsu<sup>3)</sup>등에 의해서 유도된 개념으로서 수정진동자 표면에 누적된 유기박막에서의 유변학적인 변화를 의미한다. 그림 1은 수정진동자표면에 점탄성을 가진 유기박막이 누적되었을 때의 진동모델에 대한 개략도이다. 이러한 모델은 Crane의 점탄성막이 누적된 수정진동자에 대한 이론적인 연구에 의해서 제안되었으며<sup>4)</sup>, 이 모델도에 의해서 막의 두께가 증가할수록 공진주파수의 감소(예를 들면, 질량부하)가 유발되고 공진저항의 증가(예를 들면 막에서의 점성증가)가 유발된다.

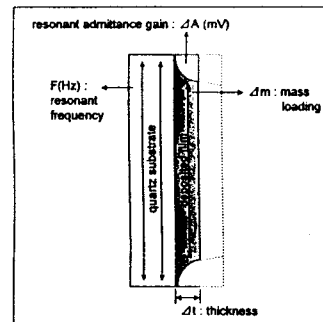


Fig. 1 Vibration model of quartz crystal coated with viscoelastic films

수정진동자표면의 유기박막에 대한 분석을 위해서 공진 주파수와 공진저항이론을 동시에 고려한 다이어그램이 F-R 다이어그램이다. F-R다이어그램은 유기박막이 누적된 수정진동자표면에 질량부하가 발생할 때 질량부하와 막의 성질 변화와의 상관관계를 분석하기 위한 2차원 좌표를 말한다. 그림2는 수정진동자가 공기중에서 진동할 때 유기박막의 누적과 질량부하에 의해서 변화가능한 경우를 나타내고 있다. 그림2에서 A지점은 유기박막이 누적되지 않았을 때 즉 공기중에서 수정진동자가 발진할 때 F-R다이어그램상의 위치를 나타내고 있다. A지점에서 수정진동자에 점탄성막이 입혀질 경우 A→C지점으로 이동하게되며, 완전탄성막이 입혀질 경우에는 A→B로의 변화가 발생한다. 즉 수정진동자 표면에 점탄성을 가진 유기박막이 입혀질 경우 수정진동자는 F-R다이어그램상에서 C지점에 존재하게된다. C지점에서 유기가스 주입 혹은 다른 질량부하가 발생할 때 여러 가지 과정으로 변화한다.

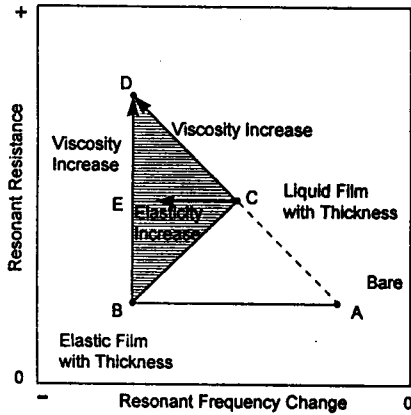


Fig. 2 The model of F-R diagram.

질량부하 혹은 환경요인에 의한 F-R다이어그램상에서의 변화는 다음과 같은 몇가지의 경우로 생각할 수 있다. 즉 C →D로의 변화는 질량부하(유기가스의 흡착)에 의해 수정진동자표면에 누적된 유기박막의 점성이 증가하는 것을 나타내고 있으며, C→E로의 변화는 유기박막의 성질변화를 동반하지 않고 질량부하가 발생하는 경우이다. 그리고 B→D로의 변화는 질량부하가 발생하지 않고 유기박막의 성질변화가 발생하는 경우이므로 환경영향(온도, 압력등)에 의해서 발생하는 경우로 생각할 수 있다.

### 3. 시료 및 실험방법

#### 3.1 시료

Table 1. The polymeric sensitive materials

Itaconate 계	Maleate 계
C <sub>18</sub> ITA-VE <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> MA-VE <sub>2</sub>
C <sub>18</sub> ITA-VE <sub>3</sub>	2C <sub>18</sub> MA-VE <sub>2</sub>

본 실험에서는 분자의 배향 및 층수에 따라서 두께의 조절이 쉬운 LB법을 이용해서 고분자 감응성막을 수정진동자위에 누적하였다. 이때 고분자 감응성막으로 사용된 양친

매성분자는 표 1과 같으며 본 연구실에서 합성된 시료들이다.<sup>5)</sup>

### 3.2 실험방법

본 실험은 유기가스와 고분자 감응성 LB막과의 반응메카니즘을 분석하기위해서 batch-type과 flow-type의 형태를 병행하여 실험하였으며, QCA (Quartz Crystal Analyzer)에 의해서 공진 어드미턴스와 공진 주파수를 동시에 측정할 수 있도록 하였다.<sup>6)</sup> 본 실험에 사용된 수정진동자는 600[mHz]의 반응셀 속에 고정되어서 유기가스의 주입에 따른 공진 어드미턴스 변화와 공진 주파수변화를 측정할 수 있도록 되어 있으며, 반응셀의 온도는 25[°C], 유기가스의 탈착시 주입된 질소가스의 flow rate는 1.0[ml/min]으로 유지하였다.

### 4. 결과 및 검토

수정진동자에 C<sub>18</sub>MA-VE<sub>2</sub>를 2, 6, 10, 14, 18층으로 누적하여 발생한 공진주파수와의 상관관계를 살펴보았다.

$$\Delta F = -0.95 \times \frac{0.2[\text{cm}^2]}{30[\text{A}^2]} \times \frac{\text{분자량}}{6.02 \times 10^{23}} [\text{Hz}] \quad (2)$$

여기서 0.2[cm<sup>2</sup>]은 전극면적이며, 30[A<sup>2</sup>]은 누적표면에서의 분자점유면적, 분자량은 C<sub>18</sub>MA-VE<sub>2</sub>의 경우 514[g]이다. 따라서 1층당 예상되는 공진주파수의 변화는 약 108[Hz]가 된다.

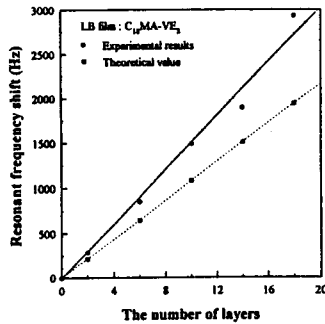


Fig. 3 The frequency shift of C<sub>18</sub>MA-VE<sub>2</sub>

그림 3에서 이룬값은 식(2)에 의해서 계산된 공진주파수의 변화이다. 이것은 실제 측정값과는 기울기에서 차이를 보이고 있다. 이러한 원인에 대해서는 전극의 산화, 수분 영향, 식(2)의 수정등 여러 가지의 가능성이 검토되고 있는 중이다.

그림 4는 2C<sub>18</sub>MA-VE<sub>2</sub>가 누적된 수정진동자의 안정성을 조사한 것이다. 보통 수정진동자를 이용해서 유기가스에 대한 응답을 조사할 때 수정진동자의 공진주파수가 안정한상태 즉, 그림 4에서 A지점에 도달하면 유기가스를 주입하지만 본 실험에서의 결과는 공진주파수가 안정하게된 이후에도 공진저항은 계속적으로 변화하며, 막의 성질(배향 등의 요소)이 변화하고 있다는 것을 의미한다. 따라서 보다 정확한 가스 응답특성을 얻기위해서는 그림 4의 B지점에서 유기가스가 주입되어야 할 것으로 생각된다.

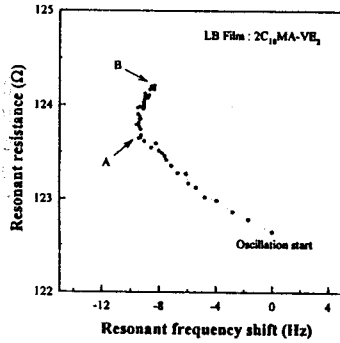


Fig. 4 The stability of quartz crystal coated with  $2C_{18}MA-VE_2$

그림5는  $2C_{18}MA-VE_2$ 가 10층 누적된 수정진동자에 butanol이  $50[\mu l]$  주입되었을 때 QCA에 의해서 동시에 측정된 공진 주파수의 변화와 공진 어드미턴스에 의해서 계산된 공진저항에 대한 그래프이다. 공진 주파수의 변화는 고분자 감용성막에 흡착된 유기가스에 대한 양적인 정보를 의미하며 공진저항의 변화는 고분자 감용성막에 대해서 유기가스가 흡·탈착할 때 발생하는 유변학적인 특성변화를 의미한다. 그림 5에서 공진 주파수는 유기가스의 흡착에 대해서 계속적으로 증가하지만 공진 저항은 일정한 값에서 포화되었다. 이러한 결과는 butanol의 흡착이 더 이상 고분자감용성 LB막의 성질변화에 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다. 따라서 고분자감용성 LB막의 성질변화를 동반하지않는 가운데 질량흡착이 발생하므로 그림 5에서 B과정은 표면흡착으로 생각하며, C지점에서 공진주파수와 공진저항이 안정하게된다. C지점은 수정진동자를 이용한 1채널가스센서의 개발을 위해서 사용될 것이다. 그림 5에서 D 과정은 butanol의 탈착과정으로서 공진주파수와 공진저항이론에 의해서 표면흡착된 butanol가스가 먼저 탈착하고 내부에 침투했던 butanol가스가 탈착하는 것으로 나타났다. Butanol이 탈착된 이후의 공진주파수는 butanol을 주입하기전의 공진주파수와 동일하였지만, 공진저항은 차이를 나타내고 있다. 이러한 것은 캐리어가스인  $N_2$ 의 flow rate에 대한 영향을 조사한 결과에서 알수있었다. 그러나 flow rate에 대한 정량적인 내용은 현재 조사중에 있다.

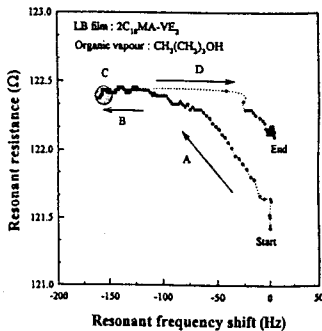


Fig. 5 F-R diagram obtained by the injection of  $50[\mu l]$  butanol

그림 6은 고분자 감용성 LB막으로 사용된  $2C_{18}MA-VE_2$ ,  $C_{18}TA-VE_2$ 이 각각 10층 누적된 수정진동자에 대해서 유기가스를 주입하였을 때 F-R다이아그램에서의 위치를 나타내고 있다. 주입량은  $50[\mu l]$ 이었으며, 같은 주입량에 대해

유기가스들은 F-R다이아그램에서 서로다른 위치를 나타내고 있다. 이러한 사실은 기존의 패턴인식을 이용한 다채널의 수정진동자를 이용하지 않고도 F-A다이아그램과 같은 2차원 좌표계에서 유기가스의 위치를 결정할 수 있으므로 수정진동자를 이용한 one-channel 가스센서의 개발에 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

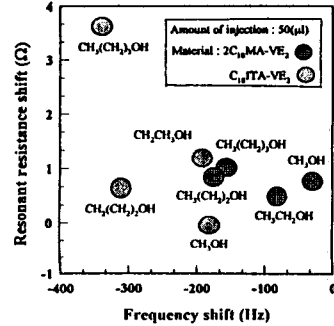


Fig. 6 The position of organic vapours in F-R diagram.

## 5. 결론

유기가스의 식별을 공진어드미턴스 개념을 도입하여 시도하였다. 실험결과, 공진 어드미턴스의 변화는 수정진동자에 피복된 막의 정성적인 변화를 의미하는 것으로 유기가스가 고분자 감용성막의 내부로 흡착될 때 발생한다. 즉 이러한 공진 어드미턴스의 개념을 기존의 공진 주파수 특성(정량적인 특성)과 결합하여 유기가스 및 유해가스를 식별한다면 보다 간단한 가스센싱 시스템이 개발될 뿐만아니라 가스와 고분자 감용성 막과의 반응메카니즘의 분석에도 큰 도움이 될 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호:951-0911-004-2) 및 동아대 교비연구비의 지원에 의해서 수행되었음.

## 참고문헌

- 1) G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", Z. Phys., 155(1969), p206.
- 2) J. Hartmann, J. Auge and P. Hauptmann, "Using the quartz crystal microbalance principle for gas detection with reversible and irreversible sensors" Sensors and Actuators B, 18-19(1994), p429.
- 3) H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube, "Computation of Equivalent Circuit Parameters of Quartz Crystals in contact with Liquids and Study of Liquid Properties" Anal.Chem., 60(1988), p2142.
- 4) R. A. Crane, G. Fisher, "Theoretical Study on Viscoelastic film-coated quartz crystal", J. Phys. D : Appl. Phys., 12(1979), p2019.
- 5) H. K. Shin, Y. S. Choi, B. J. Lee, and Y. S. Kwon, "Deposition status evaluation of copolymer LB films by using QCM and organic gas response characteristics" KIEE, 12(1995), p1638.
- 6) J.M. Kim, Y.S. Choi, J.S. Chang, Y.S. Kwon, "Analysis of Adsorption pattern of organic gas using resonant admittance method", KIEE 96 Annual Summer Conference, p1565