

유기가스에 대한 고분자 감응성막의 유변학적인 특성

The Rheological Characteristics of Polymer Sensitive Materials
for Organic Gas

김 정명, 최 용성, 장정수*, 권 영수

동아대학교 전기공학과

* 경북 산업대학교 전기공학과

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

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

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

Abstract

In this paper, the rheological changes in sensitive materials was investigated by using QCA(Quartz Chemical Analyzer).

Langmuir-Blodgett method was used to transfer sensitive material to the quartz crystals because of its facility to control that amount, and deposited sensitive material has uniformity to compare with other methods respectively.

For the gas sensor using mass loading effect of quartz crystal microbalance, generally the Sauerbrey equation¹⁾ has been believed to represent the only mass loading effect. But when the organic gas is adsorpted into sensitive material, the rheological changes are occurred with different pattern as to the kinds of gases. Thus, much simpler method to identify the organic or hazard gas will be obtained by the consideration of resonant frequency changes and resonant admittance changes simultaneously.

1. 서 론

수정진동자를 이용한 가스센서는 1950년대 Sauerbrey¹⁾에 의해서 수정진동자 표면에 일정 두께로 누적된 물질의 질량과 공진주파수의 변화사이의 관계가 실험적으로 밝혀진 이후, 수정진동자

위에 선택성 있는 기능성막을 입혀서 가스센서로서 응용할 수 있다는 King²⁾의 제안 이후부터 연구되어져 오고 있다. 이러한 수정진동자의 압전효과를 이용한 가스센서는 고분자 감응성막과 가스간의 가역 반응시 질량부하에 의한 공진주파수 변화만을 검출 하였기 때문에 가스를 식별하기 위한 분석변수가 부족하여 신경회로망 및 패턴인식을 이용해야하는 어려움이 있었다. 또한, Sauerbray의 방정식은 수정진동자 표면의 질량부하의 효과만을 반영하지만 고분자감응성막이 사용될 경우에는 공진 주파수의 변화는 막의 질량변화 및 성질변화를 비롯하여 여러가지의 요인에 의해서 주파수가 변화하기 때문에 고분자감응성막의 특성변화를 고려한 공진주파수의 변화에 대한 연구가 이루어져야 한다고 제안 되었다.³⁾ 따라서 본 연구에서는 유기가스와 고분자감응성막이 반응할때 유기가스의 표면흡착뿐만 아니라 내부침투도 가스를 식별하는 요인으로 생각하였다. 이러한 고분자감응성막 내부로의 유기가스의 침투는 막의 성질, 즉 유변학적인 변화 및 표면탄성파의 손실을 발생시킨다. 그리고 표면탄성파의 손실은 인가전압의 손실과 비례하므로 출력전압을 조사하여 유기가스의 고분자감응성막으로의 흡착시 유변학적인 변화를 검출할 수 있다.

본 실험에서는 이러한 유변학적인 변화에 의한 공진어드미턴스의 변화와 공진주파수의 변화를 동시에 고려하여 유기가스와 고분자감응성막과의 반

용매카니즘을 연구하였다. 그리고 공진주파수와 공진어드미턴스의 변화 다이어그램을 통한 유기가스의 식별가능성에 대해서도 조사하였다.

2. 수정진동자와 공진어드미턴스

본 연구에 사용한 수정진동자의 기계적인 등가회로는 그림 1(a)과 같으며, 이것은 널리 알려진 전기-기계등가회로변환⁴⁾에 의해서 그림 1(b)의 전기적인 등가회로로 변환될 수 있다. 이러한 등가회로는 R. Holland⁵⁾에 의해 시도되었으며, Muramatu⁶⁾ 등은 전기적으로 변환된 파라미터들을 산출하여 공진주파수에 미치는 영향들을 분석하였다.

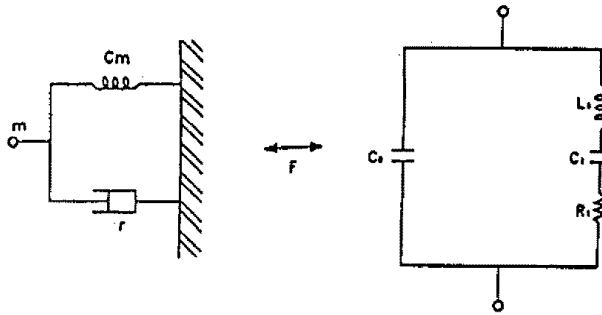


Fig.1 Mechanical equivalent model(a) and Electrical equivalent circuit(b) of quartz crystal

그림 1에서 각 파라미터들은 미분방정식의 유사성에 의해서 상호연관지어질 수 있으며 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

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

즉 전기적인 회로에서의 L1은 수정진동자 위의 전체 질량에서의 변화를 나타내며, C1은 수정진동자위의 누적된 막의 탄성변화를, R1은 막에서의 점성변화를 각각 나타낸다. 따라서 이러한 전기적인 회로에서의 파라미터의 값들이 측정되어진다면, 전기-기계 상호변환계수(k)에 의해서 기계적인 모델로 변환될 수 있다. 본 실험에서 사용된 공진어드미턴스는 전기적인 등가회로에서 R1의 변화를 의미하며, 그것은 수정진동자의 입력전압의 손실에 의해서 결정된다. 이러한 전압의 손실은 그림2에서와 같은 측정회로에 의해서 측정할 수 있다.

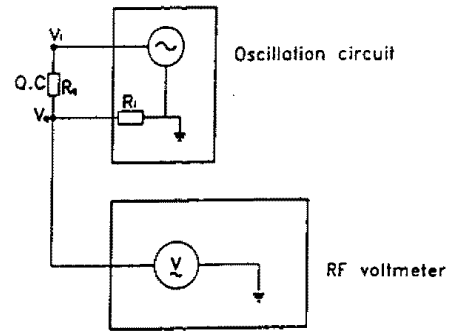


Fig.2 The measurement principle of resonant admittance

그림 2에서 수정진동자의 입력측, 즉 발진회로의 출력측에서 수정진동자에 교류신호 Vi가 입력되었을 때 수정진동자의 출력측의 단자 신호의 진폭 Vq는 RF전압계에 의해서 측정할 수 있으며, 여기에서 측정된 것을 본 연구에서는 공진어드미턴스로 사용하여 유기가스와 고분자 감응성막의 반응에 의한 유연화적인 특성을 분석하였다.

수정진동자 표면에 누적된 물질의 질량과 공진주파수 변화사이의 관계식은 Sauberry에 의해서 식(2)와 같이 얻어졌다¹⁾.

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

본 실험에서 사용된 발진주파수 9MHz AT-cut의 경우는 약 1ng의 질량 흡착에 대해서 1Hz의 공진주파수를 측정할 수 있을 정도의 고감도이다.

3. 실험 및 방법

본 실험에서 사용된 고분자감응성막으로서는 2C18MA-VE2, C18MA-VE2, C18MA-VE3, 2C18MA-VE3등의 양친매성 고분자를 LB법에 의해서 수정진동자위에 누적하여 사용하였으며, 가스로서는 ethanol, propanol, butanol, pentanol등의 탄화수소계열의 유기가스가 사용되었다.

실험에 사용된 수정진동자와 QCA를 이용한 가스센싱 시스템을 그림3에 나타내었다. 공진주파수와 공진 어드미턴스의 변화는 QCA에 의해서 동시에 측정할 수 있다. 측정된 공진주파수의 변화와 공진어드미턴스의 변화는 I/O버스를 통해서 컴퓨터에 전송되어 데이터분석을 위해서 저장되어

진다. 실험에 사용된 수정진동자는 silver paste의 안정화를 위해서 전기 오븐에서 150°C의 온도로 30분정도 열처리한 후, 10초 간격으로 30분동안 수정진동자의 안정성을 시험하여 안정한 수정진동자를 본 실험에서는 사용하였다. 그리고 수정진동자표면에 고분자 감응성막을 누적하기위해서 분자의 배향이 기타방법에 비해서 균일하며 정량적으로도 조절이 비교적 쉬운 LB법을 사용하여 누적하였다. LB막의 누적은 π -A등온선을 측정하여 최적조건에 의해 Y형의 LB막을 제작하였다. 본 실험에서는 Moving-Wall 형태의 자동누적장치를 사용하였다. LB법에 의해서 고분자 감응성막이 누적된 수정진동자는 약 600ml의 반응셀내에 고정하였다. 반응셀은 일정한 온도를 유지할 수 있으며 유기가스에 대한 고분자감응성막의 정성 및 정량적인 변화를 관측할 수 있도록 제작하였다.

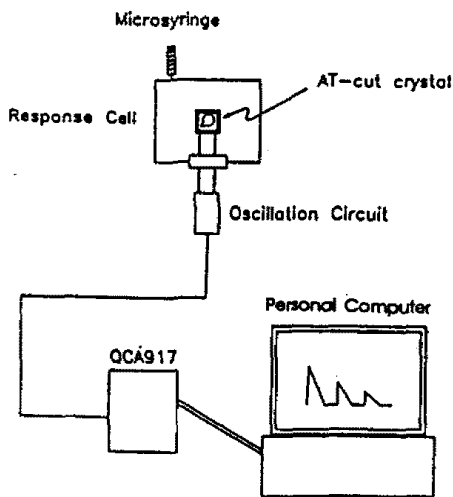


Fig.3 Experimental setups for measurement of frequency shift and admittance shift

4. 실험결과

그림 4는 고분자 감응성막 2C18MA-VE2 10층에 대해서 ethanol 100 μ l를 주입하였을 때의 공진 주파수의 변화를 10초 간격으로 측정한 그래프를 나타낸 것이며, 반응셀의 온도는 25°C로 유지하였다. 이때 A는 공진주파수의 변화폭을 나타내며, 크기는 108Hz였다. 그러나 공진주파수의 변화는 수정진동자 혹은 고분자감응성막의 질량부하의 정량적인 정보만을 제공할뿐 어떤 정성적인 정보 혹은 유기가스의 고분자감응성막으로의 침투등에 대한 정보는 얻을 수가 없었다.

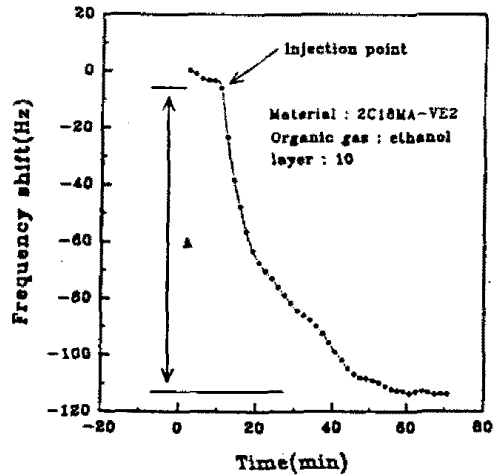


Fig. 4 Frequency shift of 2C18MA-VE2 for the injection of 100 μ l ethanol

그림 5는 ethanol 가스의 주입에 따른 공진 어드미턴스의 변화를 나타낸 그래프로서 그림 4의 공진 주파수 변화와 동시에 측정되었으며, 고분자 감응성막의 정성적인 변화를 나타내고 있다. 그림 5에서 ethanol의 주입에 의해서 공진어드미턴스가 약간 증가하였다가 감소하며, A영역에서 포화됨을 알 수 있다. 공진어드미턴스의 감소는 유기가스가 고분자 감응성막 내부로 침투함에 따라서 표면 탄성파의 손실을 유발시킨 결과라고 생각되며, 전기-기계변환이론에 의해서 변환한 결과 고분자 감응성막의 점성이 증가함을 의미하는 것이다. 이러한 공진어드미턴스의 변화폭은 고분자 감응성막내부의 유기가스가 침투가능한 공간과 고분자 감응성막과 유기가스사이의 친화력에 의존하는 것으로 생각된다.

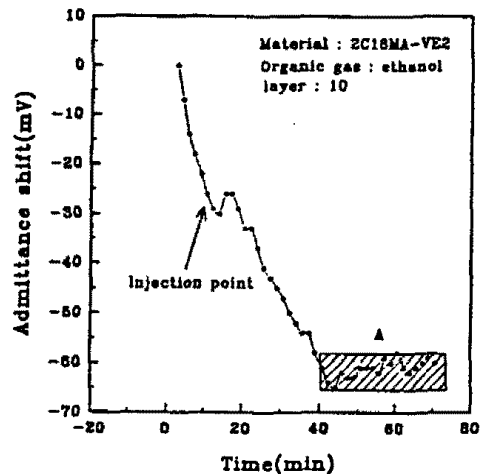


Fig. 5 Admittance shift of 2C18MA-VE2 for the injection of 100 μ l ethanol

그림 6은 공진 주파수의 변화에 대한 공진 어드미턴스의 상대적인 변화를 나타낸 것으로서, 실험 개시후 Injection point까지는 공진주파수의 변화, 즉 질량의 흡·탈착 없이 공진어드미턴스가 변화하므로 이것은 LB막의 재배향에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 injection point에서 ethanol가스의 주입후 구간 B는 공진어드미턴스의 변화가 거의 없는 가운데 공진 주파수의 변화, 즉 질량부하가 발생하므로 ethanol 가스가 단지 고분자 감응성막의 표면에 흡착하는 것으로 생각되며, 구간 A는 공진주파수의 감소와 동시에 공진어드미턴스 또한 감소하므로 유기가스의 표면흡착과 동시에 고분자 감응성막 내부로의 침투가 발생하는 것으로 생각된다. 그리고 C영역은 100 μ l ethanol가스의 특성영역을 나타낸 것으로 유기가스의 식별에 사용되어질 영역이다.

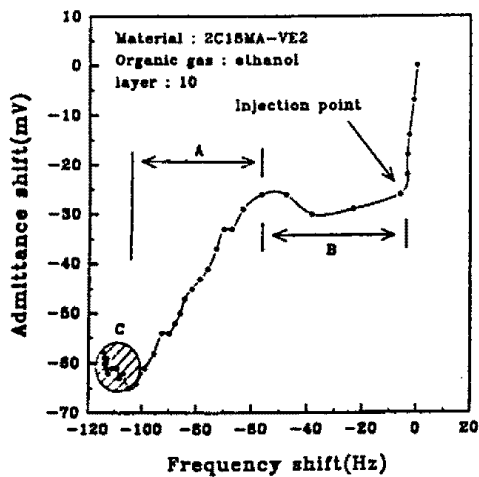


Fig.6 Frequency and Admittance shift of 2C18MA-VE2 for the injection of 100 μ l ethanol

5. 결론

본 실험에서는 QCA를 이용하여 고분자 감응성막에 대한 유기가스의 응답특성을 조사하였다. QCA는 유기가스의 반응시 공진주파수의 변화와 공진어드미턴스의 변화를 동시에 측정할 수 있으며, 공진주파수의 변화는 고분자 감응성막의 질량부하에 의한 결과이고, 공진 어드미턴스의 변화는 고분자 감응성막의 정성적인 변화에 의한 표면탄성파의 손실을 의미한다. 따라서 수정진동자의 공진 주파수 특성과 동시에 공진어드미턴스의 변화를 유기가스의 식별을 위한 새로운 분석변수로서 사용하였다. 결과로서 유기가스의 표면흡착뿐만 아니라 내부침투가 발생하였으며 그로인해 공진어

드미턴스가 감소함을 알았다. 따라서 질량부하를 의미하는 공진주파수의 변화와 고분자 감응성막의 정성적인 변화를 의미하는 공진어드미턴스를 동시에 고려한다면 보다 간단하고 새로운 가스센싱시스템이 얻어질 것으로 생각된다.

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)Jens Hartmann, Jorg Auge and Peter Hauptmann, Sensor and Actuator B, 18-19 (1994) 429-433
- 4)R.Cannon, Dynamics of Physical Systems, McGraw-Hill Book company, New York, 1967
- 5)Holland. R., Eernisse, E. P., Design of resonant piezoelectric devices. The M.I.T.press, Cambridge, Mass, 1979
- 6)Muramatsu H, Tamiya E. , Karube I., Anal. Chem., 60(1988), 2142.