

고분자 감응성 LB막의 유변학적인 특성분석에 의한 유기가스의 식별

강 현욱, 김 정명, 장 상목*, 권 영수
동아대학교 전기공학과
*동아대학교 화학공학과

The Identification of Organic Vapours Using the Rheological Characteristic Analysis of Polymeric Sensitive LB Films

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

Abstract

The rheological changes in sensitive materials was investigated by using QCA. Langmuir-Blodgett method was used to transfer sensitive material to the quartz crystals because of its facility to control the thickness. To develop gas sensor using quartz crystal, the rheological change of sensitive LB films were observed using the resonant resistance concept. And the rheological changes as to adsorption of organic vapours were used to analyze the response mechanism between organic vapours and sensitive LB films. We considered with resonant frequency of quartz crystal to obtain one-channel gas sensor and analytical tools of organic vapours response. In our results, we analyzed the organic vapours response by the rheological changes and mass loading as to adsorption of organic vapours.

1. 서론

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 제안이후부터 연구되어져

오고 있다. 이러한 수정진동자의 압전효과를 이용한 가스센서는 고분자 감응성막과 가스간의 가역 반응시 질량부하에 의한 공진주파수 변화만을 검출하였기 때문에 가스를 식별하기 위한 분석변수가 부족하여 신경회로망 및 패턴인식을 이용해야 하는 어려움이 있었다. 또한, Sauerbrey의 방정식은 수정진동자표면의 질량 부하의 효과만을 반영하지만 고분자감응성막이 사용될 경우에는 공진 주파수의 변화는 막의 질량변화 및 성질변화를 비롯하여 여러가지의 요인에 의해서 주파수가 변화하기 때문에 고분자 감응성막의 특성변화를 고려한 공진주파수의 변화에 대한 연구가 이루어져야 한다고 제안되었다.³⁾ 따라서 본 연구에서는 유기가스와 고분자 감응성막이 반응할때 유기가스의 질량흡착효과뿐만 아니라 고분자 감응성 LB막의 성질변화를 유기가스의 식별과 반응메카니즘을 분석하기 위한 분석요소로서 사용하였다. 이러한 유기가스와 고분자 감응성 LB막의 상호작용에 의한 유변학적인 성질변화는 공진저항의 개념에 의해서 측정될 수 있으며, 공진저항과 공진주파수를 동시에 고려하는 F-R 다이어그램에 의해서 수정진동자의 질량흡착에 의한 정성적인 변화를 분석할 수 있다.

2. 공진저항과 공진주파수변화

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

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

F_s 는 수정진동자의 표준 진동수를 말하며 A 는 전극의 면적, d 와 ρ 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 Muramatsu⁴⁾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 제안되었으며⁵⁾, 이 모델도에 의해서 막의 두께가 증가할수록 공진주파수의 감소(예를 들면, 질량부하)가 유발되고 공진저항의 증가(예를 들면, 막에서의 점성증가)가 유발된다.

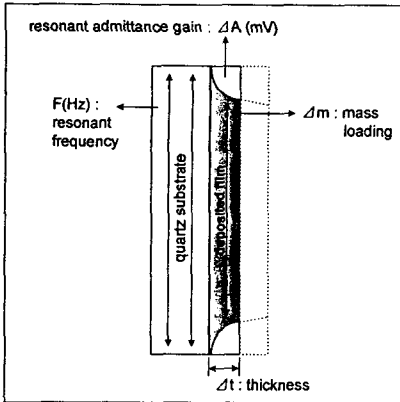


Fig. 1 Vibration model of quartz crystal coated with viscoelastic films

수정진동자표면의 유기박막에 대한 분석을 위해서 공진주파수와 공진저항이론을 동시에 고려한 다이어그램이 F-R 다이어그램이다. F-R 다이어그램은 유기박막이 누적된 수정진동자표면에 질량부하가 발생할 때 질량부하와 막의 성질변화와의 상관관계를 분석하기 위한 2차원 좌표를 말한다. 그림2는 수정진동자가 공기중에서 진동할 때 유기박막의 누적과 질량부하에 의해서 변화가 가능한 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 이동하게 되며, 완전탄성막이 입혀질 경우에는 A→B로의 변화가

발생한다. 즉 수정진동자표면에 점탄성을 가진 유기박막이 입혀질 경우 수정진동자는 F-R다이어그램상에서 C지점에 존재하게 된다. C지점에서 유기가스 주입 혹은 다른 질량부하가 발생할 때 여러 가지 과정으로 변화한다.

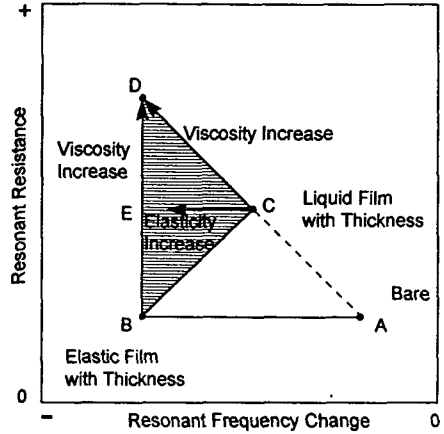


Fig. 2 The model of F-R diagram.

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

본 실험에서 사용된 고분자 감응성 LB막의 시료로는 표 1에 나타난 양친매성의 고분자가 사용되었으며, 본 연구실에서 합성된 것으로서 열적·기계적인 성질은 이미 발표되었다.⁶⁾

Table 1. The polymeric sensitive materials

Itaconate 계	Maleate 계
C ₁₈ ITA-VE ₂	C ₁₈ MA-VE ₂
C ₁₈ ITA-VE ₃	2C ₁₈ MA-VE ₂

고분자감응성 LB막에 대한 가스반응특성을 측정하기위한 유기가스로는 표2와 같은 탄화수소계열의 유기가스가 사용되었다.

Table 2. The Organic vapours

Chemicals	M _w	Boiling point (°C)	Formula
Methanol	32.04	64.60	CH ₃ OH
Ethanol	46.07	78.32	CH ₃ CH ₂ OH
1-Propanol	60.10	97.00	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH
1-Butanol	74.12	117.70	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH

본 실험은 유기가스와 고분자 감응성 LB막과의 반응메카니즘을 분석하기 위해서 batch-type과 flow-type의 형태를 병행하여 실험하였으며, QCA (Quartz Crystal Analyzer)에 의해서 공진 어드미턴스와 공진 주파수를 동시에 측정할 수 있도록 하였다.⁷⁾ 본 실험에 사용된 수정진동자는 600[mL]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. 실험결과 및 검토

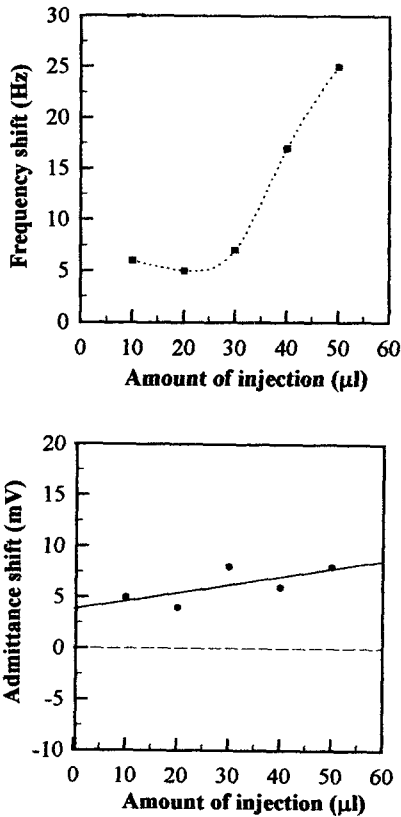


Fig. 3 The organic gas response for bare quartz crystal.

그림 3은 고분자 감응성 LB막을 누적하지 않은 상태에서 유기가스를 주입한 경우에 대한 공진 주파수 및 어드미턴스 변화를 각각 나타낸 것이다. 유기가스의 주입량에 따라서 공진주파수는 증가하지만 공진어드미턴스의 변화는 거의 변화하지 않았다. 따라서 공진어드미턴스의 변화는 질량의 흡착에는 의존하지 않는다고 할 수 있다.

수정진동자에 C₁₈MA-VE₂를 2, 6, 10, 14, 18층으로 누적하여 발생한 공진주파수와 의 상관관계를 살펴보았다.

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

여기서 0.2[cm²]은 전극면적이며, 30[Å²]은 누적 표면압에서의 분자점유면적, 분자량은 C₁₈MA-VE₂의 경우 514[g]이다. 따라서 1층당 예상되는 공진주파수의 변화는 약 108[Hz]가 된다.

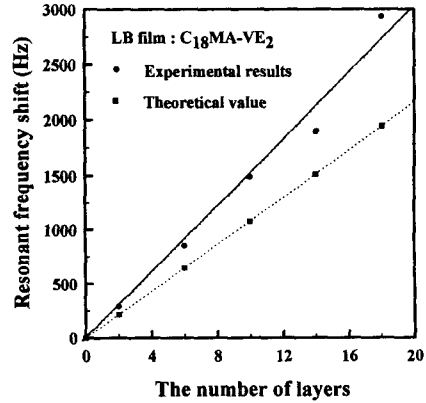


Fig. 4 The frequency shift of C₁₈MA-VE₂

그림 4에서 이른값은 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.

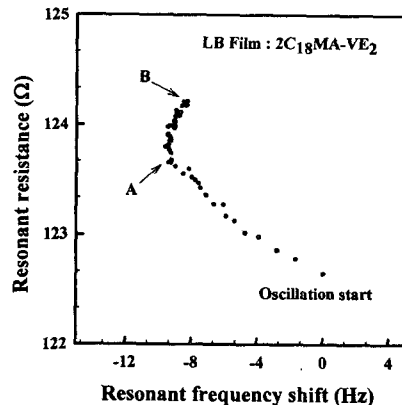


Fig. 5 The stability of quartz crystal coated with 2C₁₈MA-VE₂

그림 5는 2C₁₈MA-VE₂가 누적된 수정진동자의 안정성을 조사한 것이다. 보통 수정진동자를 이용해서 유기가스에 대한 응답을 조사할 때 수정진동자의 공진주파수가 안정한상태 즉, 그림 5에서 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 얻기 위해서는 그림 5의 B지점에서 유기가스가 주입되어야 할 것으로 생각된다.

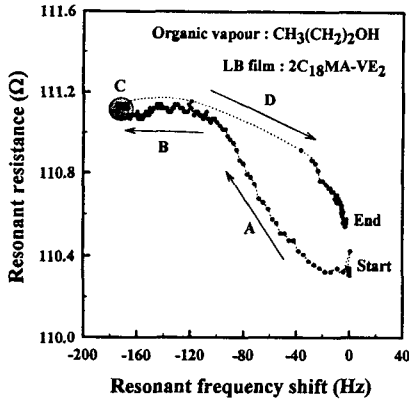


Fig. 6 F-R diagram obtained by the injection of 50[μ l] propanol

그림 6은 2C₁₈MA-VE₂가 10층 누적된 수정진동자에 propanol이 50[μ l] 주입되었을 때 QCA에 의해서 동시에 측정된 공진 주파수의 변화와 공진 어드미턴스에 의해서 계산된 공진저항에 대한 그래프이다. 공진 주파수의 변화는 고분자 감응성막에 흡착된 유기가스에 대한 양적인 정보를 의미하며 공진저항의 변화는 고분자 감응성막에 대해서 유기가스가 흡·탈착할 때 발생하는 유변학적인 특성변화를 의미한다. 그림 6에서 공진 주파수는 유기가스의 흡착에 대해서 계속적으로 증가하지만 공진 저항은 일정한 값에서 포화되었다. 이러한 결과는 propanol의 흡착이 더 이상 고분자 감응성 LB막의 성질변화에 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다. 따라서 고분자감응성 LB막의 성질변화를 동반하지않는 가운데 질량흡착이 발생하므로 그림 6에서 B과정은 표면흡착으로 생각하며, C지점에서 공진주파수와 공진저항이 안정하게된다. C지점은 수정진동자를 이용한 1채널가스센서의 개발을 위해서 사용될 것이다. 그림 6에서 D과정은 propanol의 탈착과정으로서 공진주파수와 공진저항 이론에 의해서 표면흡착된 propanol가스가 먼저 탈착하고 내부에 침투했던 propanol가스가 탈착하는 것으로 나타났다. Propanol이 탈착된 이후의 공진주파수는 propanol

을 주입하기전의 공진주파수와 동일하였지만, 공진저항은 차이를 나타내고 있다. 이러한 것은 캐리어가스인 N₂의 flow rate에 대한 영향을 조사한 결과에서 알수있었다. 그러나 flow rate에 대한 정량적인 내용은 현재 조사중에 있다.

5. 결론

수정진동자를 이용한 가스센서의 개발 연구과정에서 유기가스의 식별 및 유기가스와 고분자감응성 LB막사이의 반응메카니즘을 분석하기위해서 공진저항의 개념을 도입하였다. 실험결과, 공진저항의 변화는 수정진동자위에 누적된 고분자 감응성 LB막의 유변학적인 변화를 의미하였다. 이러한 유변학적인 변화는 유기가스가 LB막의 내부로 침투함에따라서 발생하는 것이며, 질량흡착을 나타내는 수정진동자의 공진주파수이론과 함께 응용하여 유기가스의 흡·탈착에 의한 질량변화와 유변학적인 변화를 동시에 측정할 수 있었다.

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. Phy., 155, p206, 1959
- 2) W. H. King, "Analutical uses of the Piezoelectric Crystal", Anal.Chem., 36, pp1735-9, 1964
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) R. A. Crane, G. Fisher, "Theoretical Study on Viscoelastic film-coated quartz crystal", J. Phys. D : Appl. Phys., 12(1979), p2019.
- 6) 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.
- 7) 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.