

수정진동자에 의한 감응성막의 유기가스 응답특성 분석

Analysis of Response Characteristics for Organic Gas of Polymeric Sensitive Films by Using Q. C. M.

김 경철, 김 정명, 장 상목*, 권 영수
동아대학교 전기공학과
*동아대학교 화학공학과

Kyung-Chol Kim, Jung-Myoung Kim, Sang-Mok Chang*, Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

*Dept. of Chemical Eng., Dong-A University

Abstract

In this paper, the response characteristics of organic gases were investigated by using quartz crystal microbalance(Q.C.M) with different polymeric sensitive materials. The new linear parameter was discussed in order to develop gas sensing system using neural network and pattern recognition. We analyzed the response characteristics by the area of resonant frequency shift of quartz crystal, which mean affinities of organic gases for polymeric sensitive film. The experimental results shows that the parameter made by the area of frequency shift which was linear with injection amount of organic gases has possibility to be used for pattern recognition and neural network. And they have different normalized pattern.

1. 서 론

수정진동자의 공진주파수변화와 수정진동자 표면에 누적된 물질의 질량사이의 관계가 Sauerbrey¹⁾에 의해 실험적으로 밝혀짐으로서 수정진동자를 이용한 연구가 많은 관심의 대상이 되고 있다. 피막된 수정진동자가 가스검출에 이용될수있다는 King²⁾의 제의가 있는

후 압전소자를 이용한 가스센서의 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나, 보고된 디바이스는 모든 종류의 냄새를 검출하는 다양성을 갖는 후각시스템과는 달리 선택적인 피막으로 특별한 냄새를 검출하는 것이 대부분이었다. 최근 array 센서의 출력패턴으로부터 냄새 종류의 인식의 중요성이 후각을 모방하는 입장에서 제의되어 왔다.³⁾

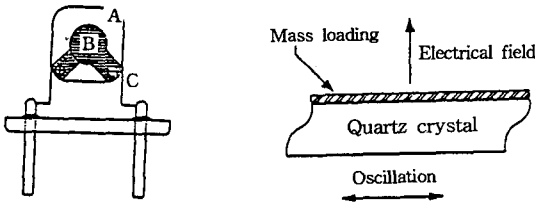
한편, 인간의 후각시스템에서 냄새수용에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. Nomura⁴⁾등은 냄새검출용으로 후각 세포에서 지질의 중요성을 강조하였으며, Ema⁵⁾ 등은 여러가지의 감응성막을 가진 다수의 수정진동자를 배열하여 각각의 막과 가스사이의 응답패턴을 분석함으로써 가스를 식별할 수 있다고 제안하였다.

본 논문에서는 가스 응답을 패턴화하기 위해서 고분자 감응성막을 시료로하여 탄화수소 Chain을 가진 알코올류의 유기가스에 대한 응답특성을 6채널을 이용하여 조사하였으며, 고분자 감응성막과 유기가스를 패턴화하기위해 가스응답을 새로운 분석변수를 도입하여 분석하였다.

2. 수정진동자의 주파수 특성

AT-cut 수정진동자는 그림 1과 같이 수정결정을 AT(35° 15')면으로 절단한 수정판의 양면에 전극을 부착시킨 것으로서 전극에 RF(Radio-Frequency)전계를 인가하면 압전체

인 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: Quartz crystal, B: Electrode, C: Lead wire

Fig. 1. Schematic diagram of quartz crystal microbalance(QCM) and oscillation model
(a) The structure of AT-cut quartz crystal
(b) Oscillation model of quartz crystal

그림1은 본 실험에서 사용된 압전소자의 모형과 수정진동자가 전계내에 있을 때 전단 진동하는 모델을 나타낸 것이며, 이러한 수정진동자의 공진주파수는 기본적으로 수정판의 두께에 의하여 결정되며, 수정 표면에 흡착된 중량변화에 의해서 공진주파수가 변화하게 된다. 기본 공진주파수 F_s (MHz), 전극의 표면적 A (cm^2)의 수정진동자 표면에 질량 m (g)이 균일하게 흡착되었을 경우, 공진주파수 변화 ΔF (Hz)는 Sauerbrey¹⁾에 의해서 다음과 같이 유도되었다. 이때 ρ 는 사용된 수정의 밀도, d 는 수정의 두께를 의미한다.

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

본 실험에서 사용된 9 (MHz)의 AT-cut 수정진동자의 경우 직경이 5 (mm)이고 전극표면에 물질이 균일하게 흡착(누적)되었다고 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 변화하게 되어 수정진동자가 미량천칭으로 응용가능한 것이다.

3. 시료 및 실험방법

3.1 시료

실험에 사용된 고분자감응성막으로는 信和化工(株)에서 구입한 PEG 4025, Citro flex 4, Silicon OV17, Tween 20을 사용하였다. Aceton (CH_3COOH_3 , 58g), Propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$, 60g), Ethanol (C_2H_5OH , 46g), Butanol ($CH_3[CH_2]_3OH$, 74g), Methanol (CH_3OH , 32g)의 탄화수소계열의 유기가스에 대해서 응답특성을 조사하였다.

3.2 실험방법

측정 장치도는 그림 2와 같이 질소가스 공급원, mass flow meter, microsyringe, 반응셀 등으로 구성되어있다. 실험에 사용될 수정진동자는 silver paste의 안정화를 위해서 전기 오븐에서 150[$^{\circ}C$]의 온도로 30분동안, 안정성 시험을 하였다. 본 실험에서는 고분자 감응성막을 수정진동자에 코팅하기 위해서 casting 방법이 사용되었다. 즉, 실험에 사용된 고분자는 적정 농도[wt%]로 클로로프름에 녹여서 수정진동자 표면에 코팅하였다. 코팅후 약 3시간 동안 건조하여 용매인 클로로프름을 제거하면 순수한 고분자 감응성막만이 수정진동자 위에 남게되어 유기가스에 대한 반응을 조사할 수 있다. (수정진동자 위에 남은 고분자를 본 연구에서는 고분자 감응성막이라 하였다.) 이때 코팅 전·후의 공진주파수를 측정하여 수정진

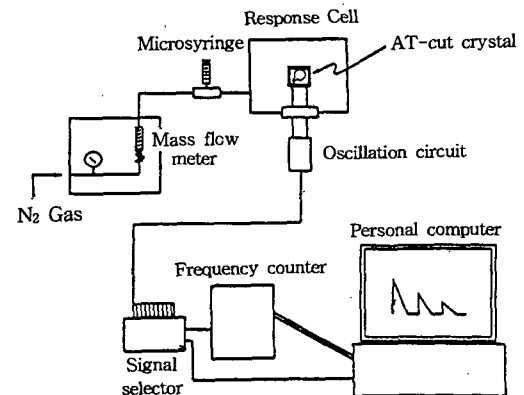


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus

동자위에 옮겨진 고분자 감응성막의 양을 측정한다. 그리고 다시 안정성 시험을 하여서 안정하면 가스를 주입하여 응답특성을 확인하였다.

실험에 사용된 캐리어가스는 질소가스(N₂)로서 flow rate 및 압력을 일정하게 유지시켜 사용하였다. 본 연구에서 flow rate는 15 [ml/min]이었으며, 압력은 5기압이었다. 공진주파수가 안정하게 되면 측정하고자하는 가스를 주입하여 응답특성을 조사하였다. 이때 공진주파수의 측정간격은 10[sec]로 하였으며 가스의 농도는 microsyringe에 의해서 주입되는 유기가스의 양으로 조절하였다.

4. 실험결과 및 검토

그림 3은 유기가스에 대한 주파수 응답의 재현성을 확인하기 위해서 고분자 감응성막 PEG 4025가 코팅된 수정진동자에 에탄올 가스를 3회 연속으로 주입한 것이다. 100[μl]의 에탄올 가스의 주입에 대해 주파수반응은 양호한 재현성을 나타내고 있다. 이와 같은 주파수 반응은 다른 종류의 유기가스에 대해서도 양호한 재현성을 확인할 수 있었다.

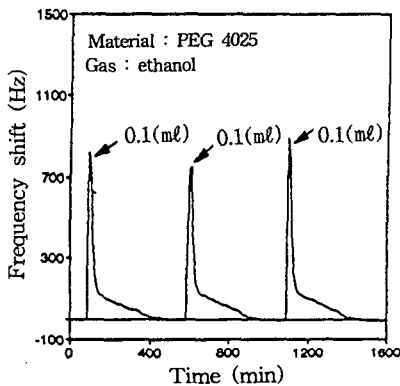


Fig. 3 Reproducibility of gas response for the injection of 100μl ethanol vapour

신경회로망 및 패턴인식을 이용하여 가스센서를 제작하는데 있어서 나타난 응답특성은 유기가스와 고분자 감응성막 사이의 특성을 반영하는 새로운 정보량으로 표시할 필요가 있다. 따라서 가스의 주입량 혹은 농도에 대하여 선형성을 가지면서 각 유기가스의 종류에 대해서 다른 기울기를 가지는 정량적인 파라미터가 필요하다.

그림 4는 고분자 감응성막 Methoxy PEG 4025에 대한 각 유기가스의 응답곡선을 응답강도로 변환한 경우이다. 그림 4에 나타난 것과 같이 응답강도는 유기가스의 주입량에 대해서 선형적으로 변화할 뿐만아니라 각 유기

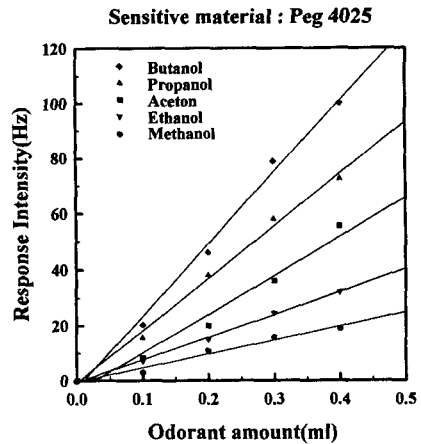


Fig. 4. Response intensity of organic gases for Peg 4025

가스에 대한 응답강도의 차이 역시 분명하였다. 표1에 본 실험에 사용된 각 고분자 감응성막에 대한 각 유기가스의 응답강도의 크기를 나타내었다. 이것은 수정진동자위에 1KHz, 1×10⁻⁶g의 고분자 감응성막을 코팅한 경우에 대해서 일반화시킨 응답강도이다.

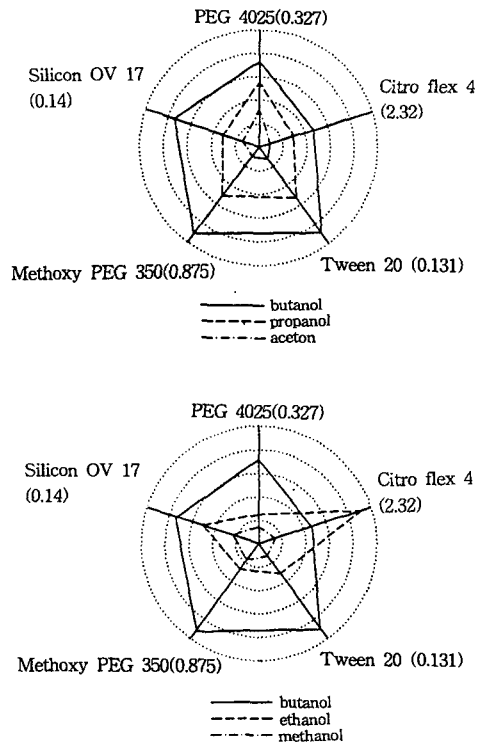


Fig. 5 Normalized patterns of response intensity to organic vapours

표 1에서 알 수 있듯이 ethanol의 경우 citro flex 4와 매우 큰 응답강도가 관찰되었으며, citro flex 4가 다른 고분자 감응성막에 비해서 유기가스에 대한 친화력이 큰 것으로 판단할 수 있다. 표1의 응답강도를 rader 다이어그램으로 표시하면 그림 5와 같이 나타나며, acetone, propanol, butanol은 유기가스의 분자량에 비례하여 각각의 고분자감응성막에 대해서 유사한 패턴을 나타내었고, ethanol은 citro flex 4에 대해서 상대적으로 큰 응답강도를 나타내었다.

Table 1 The response intensity of organic gases for different polymeric sensitive materials

Sensitive materials	Organic vapours				
	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ OH
PEG 4025	0.023	0.039	0.055	0.090	0.120
Citro flex 4	0.220	1.080	0.110	0.360	0.550
Silicon OV17	0.016	0.036	0.011	0.023	0.054
Tween 20	0.007	0.022	0.008	0.036	0.059
Methoxy Peg 350	0.080	0.120	0.045	0.230	0.400

5. 결론

고분자 감응성막에 대해 탄화수소 chain을 가진 알콜류의 유기가스에 대한 응답특성을 실험하였다. 응답곡선 자체만으로는 패턴작성이 어렵기 때문에 응답강도라는 선형파라미터로 정보화하였다. 이러한 응답강도는 고분자 감응성막과 유기가스에 대한 친화력을 반영하는 단위시간당의 공진주파수의 면적에 의해서 만들 수 있었다. 또한, 응답강도는 고분자 감응성막과 유기가스의 종류에 따라서 다르게 관측되었으며, 유기가스의 주입량에 대해 선형성이 있음을 확인하였다. 응답강도의 세기는 유기가스의 탄화수소 체인의 수 즉, 분자량에 의존하여 나타났으며, 유기가스와 고분자 감응성막의 친화력등의 요소도 영향을 미침을 알 수 있었다. 따라서, 응답강도에 의해서 일반화된 패턴은 유기가스사이의 차이를 나타내며, 신경회로망 및 패턴인식을 이용한 가스센서의 개발에 도움이 될 것이다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의해 기초전력 공학공동연구소에서 수행되었음.

참고문헌

- 1) G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", *Z. Phys.*, 155, pp206-10, 1959
- 2) W. H. King, "Analytical uses of the Piezoelectric Crystal", *Anal. Chem.*, 36, pp1735-9, 1964
- 3) S. M. Chang, Y. Iwasaki, M. Suzuki, E. Tamiya, and I. Karube, "Detection of Odorants using an Array of Piezoelectric Crystals and Neural-Network Pattern Recognition", *Anal. Chim. Acta*, 249, pp323-329, 1991
- 4) T. Nomura and K. Kurihara, "Liposomes as a Model for Olfactory Cells : Changes in Membrane Potential in Response to Various Odorants", *Biochemistry*, 26, pp6135-40, 1987
- 5) K. Ema, M. Yokoyama, T. Nakamoto and T. morizumi, "Odour-Sensing System using a Quartz-Resonator Sensor Array and Neural-Network Pattern Recognition", *Sensors and Actuators*, 8, pp291-296, 1989