

## 고분자감응성 LB막의 유변학적인 특성을 이용한 가스센서 연구

### The Study of Gas Sensor Using Rheological Properties of Polymeric Sensitive LB Films

강현욱\* 동아대학교 공대 전기공학과  
김정명 동아대학교 공대 전기공학과  
권영수 동아대학교 공대 전기공학과

Hyen-Wook Kang Dept. of Electrical Eng., Dong-A University  
Jung-Myoung Kim Dept. of Electrical Eng., Dong-A University  
Young-Soo Kwon Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

**Abstract** - The new system for identification of organic vapours and analysis method of mechanism between organic vapours and sensitive materials were attempted using the resonant resistance and resonant frequency of Quartz Crystal Analyzer (Q. C. A.). The resonant resistance shift means rheological changes in sensitive LB films occurred by the adsorption of organic vapours, while the resonant frequency shift represent the mass of organic vapour loaded in or on the sensitive LB films. It is thought that we can obtain more accurate response mechanism of organic vapour using the resonant frequency and resonant resistance diagram. The polymeric sensitive material were quantitatively deposited using the LB method. In the experimental results, the adsorption behavior of organic vapour response can be divided by two type ; surface adsorption and penetration into sensitive material. Organic vapours had different positions in the Frequency-Resistance (F-R) diagram as to the kinds and concentrations of organic vapours. Thus F-R diagram can be applied to the development of one channel gas sensing system using the Quartz Crystal Analyzer.

#### 1. 서론

수정진동자를 이용한 가스센서의 연구는 King<sup>1)</sup>에 의해서 제안된 후 수정진동자가 가지는 고감도의 질량감지 특성 등의 이유로 인해 많은 연구가 되고 있다. 그러나 수정진동자가 가지는 질량감지 특성만으로는 가스와의 수정진동자위에 누적된 기능성막사이의 반응 메카니즘을 얻기가 어려운 실정이며, 또한 여러 가지 기능성막과 가스사이의 친화력의 차이를 이용하여 가스센서로 활용하고자 하였으므로 다채널의 수정진동자가 사용되어온 것이 사실이다<sup>2)</sup>.

최근 수정진동자 위에 누적된 기능성막의 정성적인 변화를 나타내는 공진저항이라는 분석변수가 유도됨으로써 여러분야에 응용되고 있다.

본 연구에서는 기존의 공진주파수에 공진저항의 개념을 도입하여 가스센서로서 활용하고자 하였다. 따라서 수정진동자위에 여러 가지의 고분자 감응성 LB막을 누적하고 각종 유기가스를 주입하여 반응 특성을 살펴보았으며, 고분자 감응성 LB막과 각 유기가스사이의 반응 메카니즘을 얻고 나아가 단일 채널의 가스센서를 개발하기위해서 연구하고 있는 중이다.

#### 2. 시료 및 실험 방법

본 실험에서는 유기가스와 고분자 감응성막사이의 반응 메카니즘을 분석하기 위해서 수정진동자위에 LB법을 이용하여 고분자 감응성 막을 누적하였다. LB법은 누적되는 층수에 따라서 A단위로

두께를 조절할수있고 누적된 양친매성 분자의 배열과 배향 특성이 우수하다고 알려져 있다. 양친매성 고분자로는  $2C_{18}MA-VE_2$ 와  $C_{18}MA-VE_2$ 가 이용되었으며 본 연구실에서 합성되어 그에 대한 열적·기계적인 안정성과 우수한 누적 특성이 보고된바 있다<sup>3)</sup>. 표1에는 이러한 양친매성 고분자를 누적하기위한 누적조건이 나타나 있다. 이러한 누적조건에 의해서 수정진동자위에 누적된 고분자 감응성 LB막,  $2C_{18}MA-VE_2$ 의 한 분자당 점유면적은  $50[A^2]$ 이었고  $C_{18}MA-VE_2$ 의 분자당 점유면적은  $30[A^2]$ 이었다.

Table 1 The experimental condition for deposition of sensitive LB films

| amphiphilic molecular        | $2C_{18}MA-VE_2$ | $C_{18}MA-VE_2$ |
|------------------------------|------------------|-----------------|
| Spreading vol. [ $\mu$ l]    | 20               | 40              |
| Target pres. [mN/m]          | 25               | 32              |
| Target temp. [ $^{\circ}C$ ] | 25               | 25              |
| Barrier speed [mm/min]       | 50               | 50              |
| Dipper - up [mm/min]         | 30               | 50              |
| - down [mm/min]              | 50               | 50              |
| Top weight time [sec]        | 1500             | 1500            |
| Bottom weight time [sec]     | 20               | 20              |

고분자 감응성 LB막이 누적된 수정진동자는 항습으로 실온에서 보관하였으며, 건조 후에 공진주파수를 측정하여 누적된 고분자 감응성 LB막의 질량을 조사하였다. 고분자감응성 LB막이 누적된 수정진동자는 체적 600[ml]의 반응셀내에 고정된 후  $N_2$ 를 주입하여 반응셀내부의 습기를 제거하고 유기가스를 주입하여 각 유기가스에 대한 반응 특성을 조사하였다. 유기가스의 흡착은 batch-type에 의해서 이루어졌으며, 탈착은 flow-type에 의해서 수행되었다. 탈착시 질소가스의 flow rate는 Mass Flow Meter에 의해서 1.0[ml/min]로 유지하였다. QCA에 의해서 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

본 실험에서는 표1에서의 조건에 의해서 수정진동자위에 누적된 고분자 감응성 LB막의 누적비는 0.9에서 1사이이었으며, 누적 전·후에 조사된 공

진주파수의 변화도 누적층수에 따라서 선형적으로 변화하였으므로 고분자 감응성 LB막이 양호하게 누적되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, bare-quartz에 각 유기가스를 주입하여 공진주파수 변화와 공진저항의 변화를 측정하였다. 공진주파수의 변화는 수정진동자의 전극표면에 가스가 흡착함에 따라 점차적으로 감소하였으나 공진저항의 변화는 발생하지 않았다. 따라서 공진저항의 변화는 질량흡착과는 별도의 분석 파라미터가 될 수있음을 확인할 수 있었다. 또한 bare-quartz에 대한 각 유기가스의 반응은 분자량을 반영하고 있으며, 고분자량의 경우는 농도의 증가에 의해서 비선형성을 나타내고 있다. bare-quartz에 대한 각 유기가스의 반응이 조사된 후 고분자감응성 LB막을 입힌 수정진동자에 대해서 시간에 따른 안정성이 조사되었으며, 안정성 시험후 유기가스를 주입하여 반응 특성이 조사하였다. 안정성 시험에서는 반응셀 내부의 불순물과 습기 흡착에 의한 공진주파수의 감소가 발생하지만 이러한 공진주파수 감소 영역이외에도 공진저항이 증가하는 영역이 발생한다. 이러한 영역은 수정진동자의 발전에 의한 고분자 감응성 LB막의 정성적인 변화에 의해서 초래한다고 생각된다.

그림 1의 (a)는 고분자 감응성 LB막,  $2C_{18}MA-VE_2$ 를 누적한 수정진동자에 대해서 각 유기가스를 주입한 경우의 공진주파수 변화를 나타내고 있다. 그림1에서 나타난 것과 같이 분자량이 작은 methanol, ethanol의 공진주파수 반응 특성에서는 공진주파수가 감소하였다가 다시 증가하는 영역이 나타나고 있으나 분자량이 큰 propanol, butanol에서는 나타나지않고 있다. 이러한 분자들의 거동은 가스분자가 가지는 운동에너지와 연관 관계가 있음을 알 수 있다. 그림 1의 (b)는 고분자 감응성 LB막  $C_{18}MA-VE_2$ 에 대한 공진주파수 반응 특성을 나타내고 있다. 그림 1의 (a)에서와는 달리 분자량이 작은 가스에서는 공진주파수의 증가가 나타나고 있지 않지만 분자량이 큰 가스에서는 공진주파수의 증가가 나타나고 있다. 이러한 현상은 반응셀의 기하학적인 모양과 고분자 감응성 LB막의 분자당 점유면적의 차이에 의해서 기인하는 것으로 생각된다. 즉 분자당 점유면적이 큰 고분자 감응성 LB에서는 고분자 감응성 LB막의 내부와 외부사이에 가스분자의 거동이 비교적 자유롭지만 분자당 점유면적이 작은 경우는 고분자 감응성 LB막의 내부와 외부사이에 분자 거동이 비교적 자유롭지 못한 것으로 해석할 수 있다.

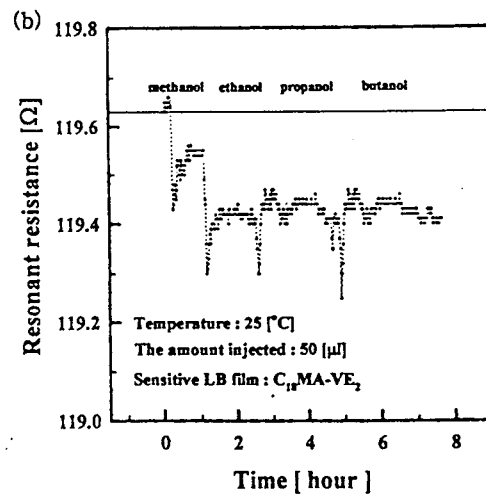
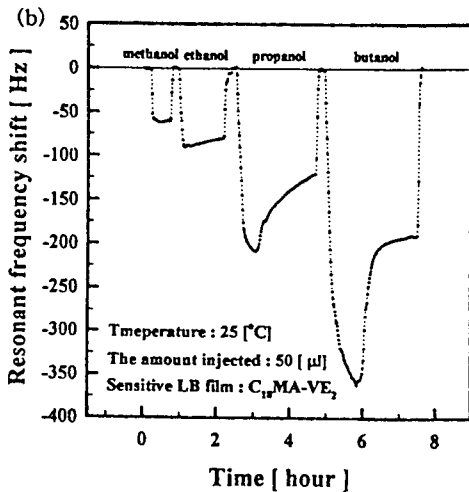
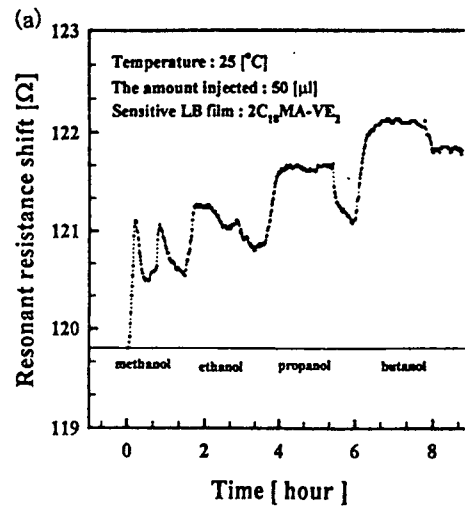
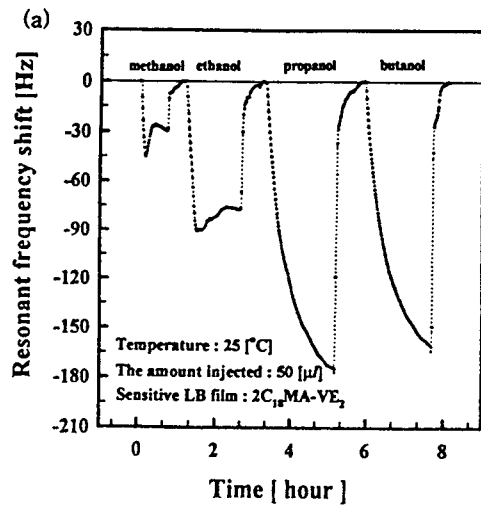


Fig. 1 The resonant frequency shift for the injection of organic vapours.

Fig. 2 The resonant resistance shift for the injection of organic vapours.

그림 2는 고분자 감응성 LB막이 누적된 수정진동자에 대해서 각 유기가스를 주입한 경우의 공진저항의 변화를 나타내고 있다. 공진저항의 변화는 수정진동자위에 누적된 고분자 감응성 LB막의 정성적인 변화에 의해서 유발된다는 것을 이미 발표한 바가 있다<sup>3)</sup>. 따라서 고분자 감응성 LB막의 정성적인 변화는 유기가스가 고분자 감응성 LB막의 내부로 침투하는 것에 의해서 발생한다고 가정할 수 있다. 그림 2의 (a)는 고분자 감응성 LB막, 2C<sub>18</sub>MA-VE<sub>2</sub>가 누적된 경우를 나타내는 것이며, 유기가스의 주입에 의해서 공진저항이 증가하고 있는 것을 나타내고 있다.

즉 다시말하면 유기가스의 고분자 감응성 LB막의 내부 침투에 의해서 막의 점성이 증가하고 있음을 나타내고 있다. 그러나 그림 2의 (b)는 유기가스의 주입에 의해서 공진저항이 감소하고 있으며 변화량 또한 그림 2의 (a)에 비해서 작다. 이러한 원인은 고분자 감응성 LB막의 분자당 점유면적의 차이에 의해서 발생하는 것으로 해석할 수 있다. 분자당 점유면적이 큰 경우는 고분자 감응성 LB막의 내부와 외부사이에 분자의 이동이 비교적 활발하며, 분자당 점유면적이 작은 경우는 고분자 감응성 LB막의 내부와 외부사이에 이동이 활발하지 못함을 의미하는 것이다.

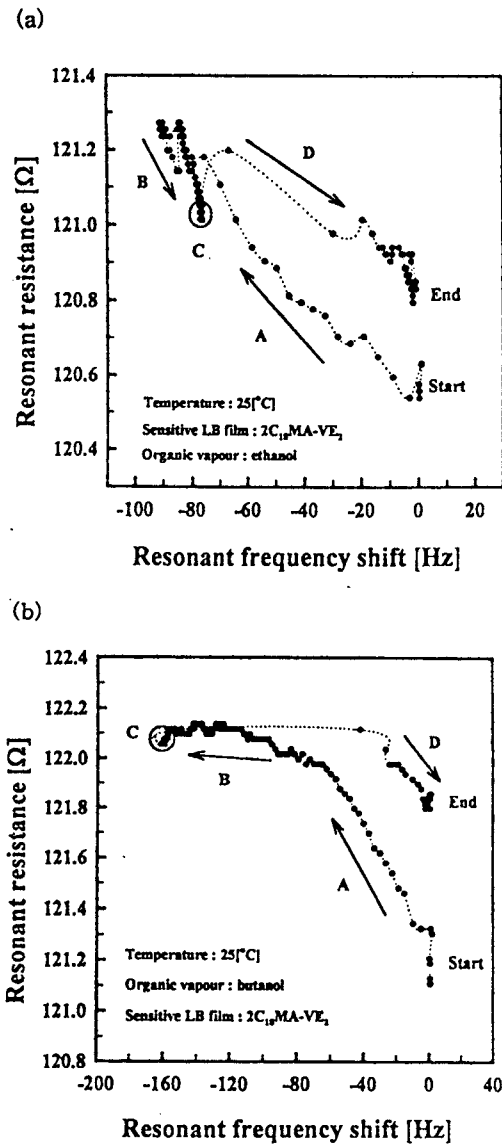


Fig.3 The F-R diagram for the injection of organic vapours.

그림 3은 고분자 감응성 LB막  $2C_{18}MA-VE_2$ 가 누적된 수정진동자에 대해서 각 유기가스들에 대한 F-R 다이어그램을 나타내고 있다. 이러한 F-R 다이어그램에 의해서 각 유기가스들의 고분자 감

응성 LB막의 계면에서의 거동을 보다 상세히 관찰할 수 있다. 분자량이 적은 유기가스의 경우는 흡착·침투, 계의 농도평형을 유지하기 위한 탈착과정의 순으로 흡착과정이 발생하며 질소주입에 의한 탈착과정으로 구성된다. 분자량이 비교적 큰 유기가스는 흡착·침투과정, 고분자 감응성 LB막의 표면흡착의 흡착과정과 질소주입에 의한 표면탈착과 고분자 감응성 LB막의 내부로 침투되었던 유기가스가 탈착하는 과정으로 구성된다. 그러나 고분자 감응성 LB막  $C_{18}MA-VE_2$ 가 누적된 경우의 F-R 다이어그램에서는 내부침투에 의한 공진저항의 변화는 나타나지 않았다. 즉 이것은 고분자 감응성 LB막의 분자당 점유면적에 의해서 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론.

본 연구는 기존의 수정진동자를 이용한 가스센서의 개발에서 공진주파수특성만을 이용하여 이루어져왔던 것에 비해서 고분자 감응성막의 유연화적인 특성을 반영하는 공진저항의 개념을 가스센서에 도입하였다. 따라서 기존의 1차원적으로 분석되던 유기가스의 반응 특성은 2차원 영역으로 확장되었으며 보다 정확한 유기가스와의 고분자 감응성 막사이의 반응메커니즘을 얻을 수 있었다. 고분자 감응성 LB막의 계면에서 가스의 거동을 보다 정확하게 관찰할 수 있었다. 따라서 기존의 수정진동자에 공진저항의 개념을 도입하여 가스반응을 분석하는 것은 수정진동자를 이용한 가스센서의 개발에 도움이 될 것으로 생각된다.

본 연구는 '96년도 산학협동재단 연구비 지원에 의해 수행되었음

#### 5. 참고문헌

- 1) W. H. King, "Analytical uses of the Piezoelectric Crystal", *Anal.Chem.*,36, pp1735-9, 1964
- 2) J. Hartmann., "Using the Q.C.M. principle for gas detection with reversible and irreversible sensor" *Sensor and Actuators B*, 18-19(1994), p429
- 3) H.K.Shin et al, "Deposition status evaluation of copolymer LB film by using QCM" *KIEE*, 12(1995), p1638.