

온도 변화에 대한 Q.C.M.의 가스 반응 특성

진철남^{0*}, 김경환*, 강현욱*, 유승엽*, 박재철**, 권영수*
 *동아대학교 전기공학과, **영진전문대학 전자과

Gas Response Properties of Q.C.M. for Various Temperature

Chel-Nam Jin^{0*}, Kyung-Hwan Kim*, Hyen-Wook Kang*,
 Seung-Yeop Yoo*, Jae-Chul Park**, Young-Soo Kwon*

* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., **Dept. of Electronic, Yeungjin Junior College.

Abstract - Stearic acid was deposited on surface of 9[MHz], AT-cut quartz crystal microbalance as gas sensing material using Langmuir-Blodgett(LB) technique. We measured gas response between deposited LB films and organic gas for various temperature(0~80°C).

The resonant frequency changed due to absorbance of organic gas such as methanol and butanol gas at room temperature. However, the resonant frequency not responded to methanol gas at temperature above melting point of deposited LB films.

인 stearic acid를 수정진동자의 표면에 층수를 각각 다르게 누적하였다. 반응셀 주변의 다양한 온도(0, 25, 50, 80°C)에서 stearic acid를 누적한 수정진동자와 유기가스와의 반응을 관측하였다. 이 때 사용된 유기가스는 분자량이 서로 다른 메탄올(methanol)과 부탄올(butanol)을 각각 사용하였다.

1. 서 론

수정진동자 표면에 coating물질과 가스의 흡착에 의한 공진주파수의 변화를 이용하면 가스 센서로서의 응용이 가능하다.[1] 실제로, 다양한 오염가스와 습도를 감지하기 위해서 수정진동자를 센서로 응용하기 위한 많은 연구가 이루어져왔다.[2] 그러나, 매우 높은 질량감도 때문에 이러한 센서는 쉽게 공존하는 기체, 특히 수증기의 간섭에 노출되어 있다. 실온에서 수증기의 흡착을 배제하여 특정가스를 선택적으로 감지할 수 있는 coating물질은 거의 보고되지 않고 있다. 더욱이, 이러한 coating물질은 대개 수증기의 간섭이 거의 없게 되는 100°C이상의 온도에서 동작하기에는 적합하지 않다. 따라서, 감응성 물질을 coating한 수정진동자와 가스의 상호반응에 영향을 미치는 인자로서 온도와 수분은 매우 중요한 파라미터이다.[3-4]

본 연구는 수정진동자의 표면에 감응성 물질로서 stearic acid를 누적하여, 누적된 막의 층수에 대한 공진주파수의 변화를 조사하였다. 그리고, 반응셀 내부의 온도를 변화하여 지방산 박막을 누적한 수정진동자의 온도특성과 유기가스에 대한 반응을 조사하였다. 이들 측정값에 대하여 수정진동자의 전기적 등가회로의 공진조건에 의한 콘덕턴스(G)와 서셉턴스(B)를 구했으며, 이것을 B-G Diagram으로 나타내어 전기적 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 시료 및 실험방법

본 실험에서는 9 [MHz], AT-cut 수정진동자의 온도변화에 대한 유기 가스반응 특성을 조사하기 위해서 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하여 지방산계 물질

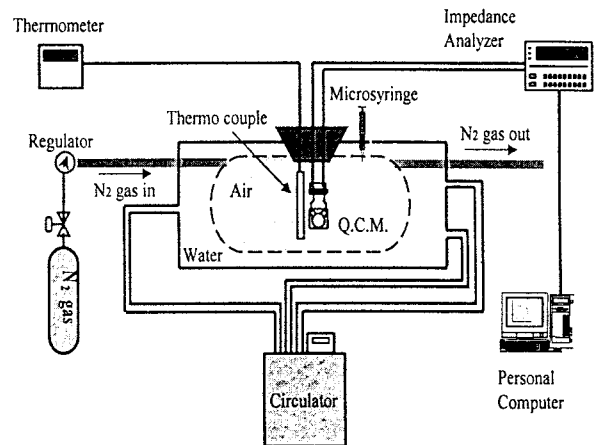


Fig. 1. Experimental set-up for the gas sensing measurement system

그림 1은 본 연구에서 사용한 실험장치로서 수정진동자에 누적된 LB막의 상태변화를 나타내는 분석변수인 공진주파수와 저항, 그리고 위상각을 얻기 위해 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하였고, circulator를 이용하여 온도를 제어하였으며, 이때 온도 측정은 반응셀 내부의 열전대를 이용하여 측정하였다. 측정된 공진주파수와 저항 및 위상각은 인터페이스를 통하여 컴퓨터에 저장되고, 측정은 공진주파수의 부근에서 1[Hz] 단위로 주파수를 증가시키면서 임피던스와 위상각의 변화를 측정하였다. 콘덕턴스(G)와 서셉턴스(B)는 측정된 임피던스와 위상각을 이용하여 얻었고, 이 값들을 이용하여 B-G Diagram으로 나타내었다.

2.2 실험결과 및 검토

그림 2(a)와 2(b)는 stearic acid LB막의 누적층수(bare, 2, 4, 6, 8, 10)에 대하여 수정진동자의 전기적 특성변화를 나타내었다. 실험결과, stearic acid

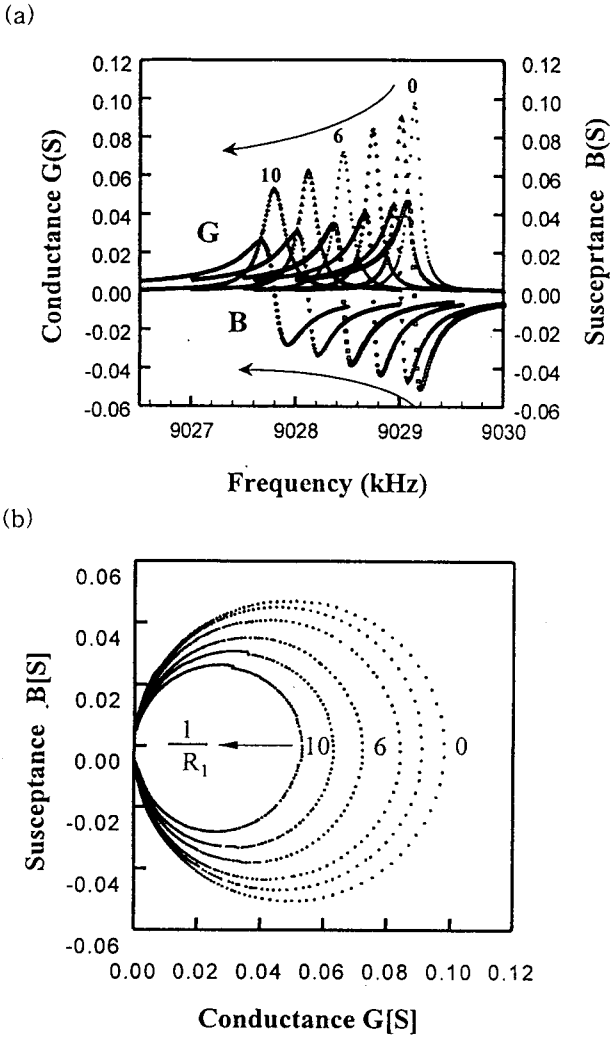


Fig. 2. The resonant frequency shift(a) and resistance shift(b) of quartz crystal for the number of stearic acid LB films

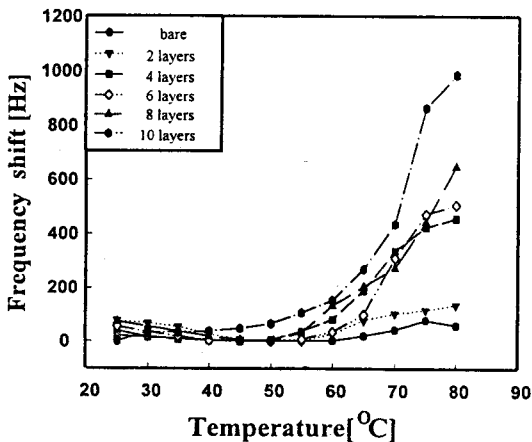


Fig. 3. Properties of temperature for quartz crystal coated with stearic acid LB films

LB막의 누적층수가 증가할수록 선형적으로 공진주파수가 감소하였고, 콘덕턴스(G)와 서셉턴스(B)의 값이 감소하였다. 또한, 공진조건에 의한 B-G Diagram에서 저항 R_1 의 값이 증가함에 따라 원의 직경이 감소하였다. 이 결과는 수정진동자에 누적된 LB막은 기계적인 점도의 증가와 전기적인 저항으로서의 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. [5]

Stearic acid를 누적한 수정진동자의 온도특성을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 누적물질의 층수가 증가함에 따라 공진주파수가 현저하게 변화하였다. 특히, 누적한 물질인 stearic acid의 녹는점(melting point)을 지나면서 공진주파수가 급격하게 변화하였다. 이것은 본 실험의 조건에서 누적된 막이 녹는점 이상의 온도에서 유동성이 증가하여 막이 재배열되거나 손상을 받은 것으로 추측된다.

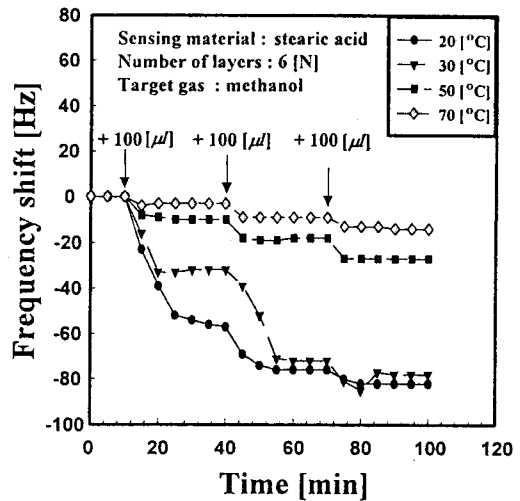


Fig. 4. The resonant frequency shift between deposited quartz crystal microbalance and methanol gas in various temperature

그림 4는 다양한 온도(20, 30, 50, 70°C)에서 8층의 stearic acid LB막을 누적한 수정진동자와 메탄올 가스와의 반응을 나타낸 것이다. 실험에서, 메탄올 가스의 포화농도를 알기 위해서 주입하는 가스의 양을 일정한 간격으로 100[μ l]씩 증가시켰다. 그림 4에서, 실온영역에서는 메탄올 가스의 흡착에 따른 수정진동자의 공진주파수가 변화하였으나, 50°C이상의 온도에서는 공진주파수의 변화가 거의 없었다. 이 현상은 누적층수와 온도를 달리한 경우에도 동일한 결과를 얻었다. 이 결과는 메탄올 가스의 끓는점(boiling point)과 연관이 있는 것으로 추측되며, 현재 명확한 분석을 위해 조사중에 있다. 그리고, 메탄올의 경우 포화되는 가스의 주입량이 약 200[μ l]정도인 것을 알 수 있다. 따라서, 이후의 실험 과정에서 동일한 주입량 200[μ l]의 메탄올과 부탄올 가스에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하였다.

그림 5는 부탄올 가스에 대한 수정진동자의 공진주파수가 메탄올 가스에 비해서 매우 크게 변화하는 것을 나타내고 있다. 이것은 흡착되는 가스의 분자량 차이 때문이라고 생각할 수 있다. 그리고, 메탄올의 경우 50°C이상의 온도에서는 공진주파수의 변화가 거의 없었다. 이에 반해, 부탄올의 경우는 동일한 실험조건인 모든 온도 범위에서 공진주파수의 뚜렷한 변화가 있었지만, 80°C에서 공진주파수의 변화는 다른 온도보다 매우 작게 나타났다. 이것은 박막을 누적한 수정진동자와 유기가스가 반응을 할 때, 유기가스의 끓는점이 영향을 미치기 때문이다.

3. 결 론

온도변화에 대한 수정진동자의 주파수 변화와 유기가스와와의 반응을 조사하였다. 지방산 박막을 누적한 수정진동자의 온도에 대한 영향으로서, 누적층수가 증가함에 따라 공진주파수의 변화가 크게 나타났고, 누적된 박막의 녹는점 이상의 온도를 지나면서 공진주파수가 급격하게 변화하였다. 이 결과는 박막의 녹는점을 지나면서 막이 재배열되거나 손상을 입은 것으로 생각된다.

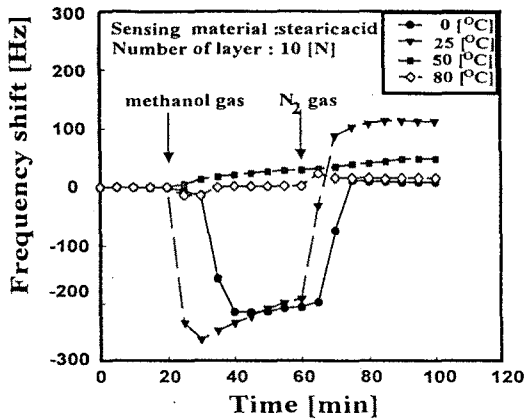
그리고, 박막을 누적한 수정진동자에 동일한 양(200 μl)의 유기가스를 주입하여 반응셀의 주변온도를 변화하였을 때, 분자량이 큰 부탄올 가스가 분자량이 작은 메탄올 가스의 경우보다 공진주파수가 크게 감소하였다. 이것은 stearic acid LB막을 누적한 수정진동자가 부탄올 가스에 더욱 민감하게 반응한다는 것을 시사한다. 또한, 메탄올 가스의 경우 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 반응이 거의 없었다. 그러나, 부탄올 가스의 경우는 실험온도 전 영역에서 공진주파수의 변화를 관측할 수 있었다.

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

[참 고 문 헌]

- [1] W. H. King, "Analytical uses of the piezoelectric crystal" Jr., Anal., Vol. 36, pp.1735, 1964
- [2] J. Hlavay, G. G. Guilbant, "Applications of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry", Anal Chem., Vol. 49(13), pp.1890-1898, 1977
- [3] JIRI ZELENKA, "Piezoelectric Resonators and their Applications", Elsevier, Amsterdam, 1986, pp.168-174
- [4] JIRI JANATA, "Principles of chemical sensors", Plenum press, New York and London, 1989, pp.55-67
- [5] H. Muramatsu, et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amebocyte lysate" Anal. Chim. Acta, Vol. 215, pp.91-98, 1988

(a)



(b)

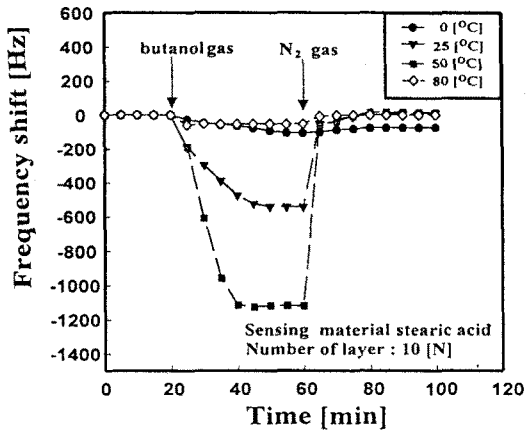


Fig. 5. The gas response properties of quartz crystal microbalance to methanol(a) and butanol gas(b) for various temperature