

The Temperature and Organic Gas Response Properties of Quartz Crystal Coated with LB Films

劉承燁* · 金慶煥** · 陳喆男*** · 朴在哲§ · 權寧守§§

(Seung-Yeop Yoo · Kyoung-Hwan Kim · Chel-Nam Jin · Jae-Chul Park · Young-Soo Kwon)

Abstract - The response properties of quartz crystal coated with stearic acid LB films to organic gases were investigated by measuring the shift of resonant frequency. Stearic acid was used as a sensing material and deposited on the surface of quartz crystal using the Langmuir-Blodgett(LB) method. The effect of temperature on the quartz crystal coated with stearic acid LB films was also investigated by Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM). As a result, the sensitivity of the quartz crystal coated with LB films to organic gases is dependent on temperature, thickness of LB film and molecular weight of organic gas.

Key Words : Quartz crystal, Langmuir-Blodgett method, Stearic acid, Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM)

1. 서 론

최근에, 급속한 산업개발로 인해 파생된 인체에 대해 유해한 물질과 환경을 오염시키는 공해물질에 대한 사회적 인식이 부각되고 있기 때문에, 유해 생활 환경으로부터의 노출을 피하기 위한 고감도의 센서가 절실히 요구되고 있다. 이러한 필요성 때문에 화학 및 바이오 센서에 대한 센싱시스템의 개발과 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 이들 센싱시스템 중에서 나노그램(ng)정도의 질량감도를 가지는 수정진동자의 원리를 응용한 습도센서[1], 면역센서[2], 후각센서[3], 가스센서[4] 등과 같은 센서의 개발이 활발하게 진행되고 있는 중이다. 또한, 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[5]. 질량과 주파수 사이의 상호관계, 수정진동자의 표면의 변화에 대한 물리·화학적 성질을 더 상세히 이해하기 위하여 수정진동자의 전기·기계적 동가회로 모델에 근거한 시스템의 임피던스 및 공진특성 연구가 중요시되고 있다[6-8].

본 논문은 Langmuir-Blodgett(LB)막이 누적된 수정진동자의 유기가스에 대한 반응특성을 조사하기 위하여 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하였다. 그리고, 온도, LB막의 두께 및 유기가스의 종류를 변화하면서 수정진동자의 공진주파수 변화를 조사하였다. 또한, stearic acid LB막에 대한 온도의 영향을 평가하기 위하여 Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM)[9]에 의한 표면형상과 표면전위를 관측하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 LB막이 누적된 수정진동자의 온도 및 유기가스 반응특성을 조사하기 위하여 지방산계 물질인 stearic acid를 수정진동자의 표면에 LB법을 이용하여 층수를 다르게 하여 누적하였다. 본 논문에서는 기본 주파수가 9[MHz]인 AT-cut 수정진동자를 사용하였다.

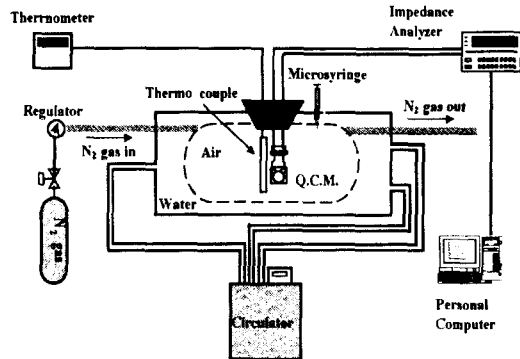


그림 1 실험장치도
Fig. 1 Experimental apparatus for the gas sensing system

그림 1은 유기가스 반응실험을 위한 실험장치도를 나타낸 것이다. 반응셀 내부의 온도를 제어하기 위해 circulator를 사용하였고, 반응셀 내부의 온도는 크로멜-알루미늄 열전대를 사용하여 측정하였다. 유기가스의 흡착 및 침투과정을 위한 유기가스의 주입을 위해서 마이크로 실린지를 사용하였고, 탈착과정을 위해 질소가스(N₂)를 3[kgf/cm²]의 비율로 반응셀 내부로 흘려 보내었다. 유기가스의 흡착 및 침투과정과 탈착과정에 의한 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하기 위해 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하였다. 본 논문에서는 분자량이 서로 다른 메탄올(methanol), 에탄올

* 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 博士課程
 ** 準 會 員 : 東亞大 電氣工學科 碩士課程
 *** 準 會 員 : 東亞大 電氣工學科 研究員 · 碩士
 § 正 會 員 : 永進專門大 電子科 副教授 · 工博
 §§ 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 教授 · 工博
 接受日字 : 1999年 2月 11日
 最終完了 : 1999年 6月 14日

(ethanol), 1-프로판올(1-propanol), 그리고 1-부탄올(1-butanol)을 사용하였다. 이들 유기가스에 대한 물리·화학적 기본특성을 표 1에 나타내었다.

또한, 25[°C]와 80[°C]에서 2시간 동안 열처리된 stearic acid LB막에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 SMM을 이용하여 표면형상과 표면전위 이미지를 관측하였다.

표 1 유기가스의 물리·화학적 특성

Table 1 The physical and chemical properties of organic gas used in this study

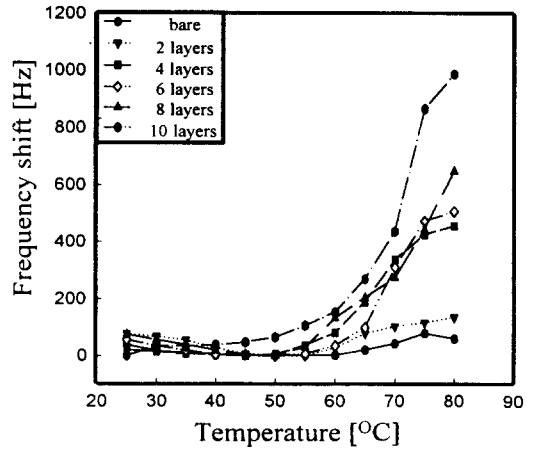
Organic gases	Molecular formula	Molecular weight[g]	Specific gravity	Boiling point[°C]
Methanol	CH ₃ OH	32.34	0.7867	64.60
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46.07	0.7890	78.32
1-Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	60.10	0.8040	97.00
1-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74.12	0.8100	117.70

3. 결과 및 검토

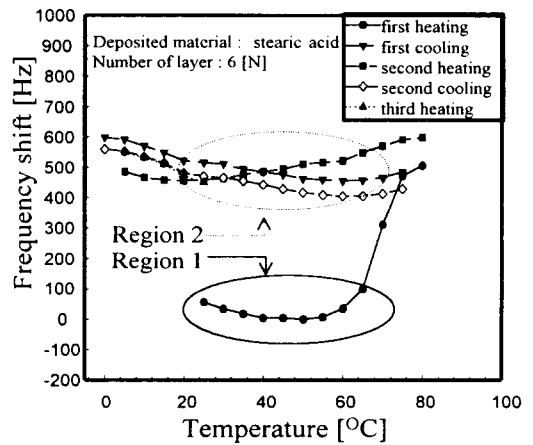
그림 2는 stearic acid LB막이 누적된 수정진동자의 주파수-온도 특성을 나타낸 것이다. 그림 2(a)는 LB막의 누적층수가 다른 수정진동자를 반응셀 내부에 설치한 후, 반응셀 내부의 온도를 25[°C]에서 80[°C]까지 증가시켰을 때의 공진주파수 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 일반적으로 AT-cut 수정진동자는 실온영역에서 매우 안정한 소자로서 알려져 있다[10]. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이, 모든 누적층수에서 25[°C]에서 45[°C]까지는 안정한 영역을 나타내었다. 그러나, 65[°C]이상의 온도에서는 모든 누적층수에서 공진주파수가 현저하게 변화하고 있음을 볼 수 있다. 이 온도 범위는 누적물질인 stearic acid의 녹는점(melting point)인 69[°C]~71[°C]와 거의 일치하였다[11].

그림 2(b)는 6층의 stearic acid LB막을 누적한 수정진동자를 반응셀 내부에 설치한 후, 반응셀 내부의 온도를 0[°C]에서 80[°C]까지 연속해서 증감하였을 때의 수정진동자의 공진주파수의 변화를 나타낸 것이다. 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이, 처음 반응셀 내부의 온도를 80[°C]까지 증가하였을 때의 공진주파수의 변화와 반응셀 내부의 온도를 하강하였을 때의 공진주파수의 변화와는 확실히 다른 공진주파수의 거동을 나타내었다. 그림 2(b)의 영역 1과 영역 2와 같이 공진주파수의 변화가 구분되는 이유는 stearic acid LB막의 녹는점 이상의 온도에서 대부분의 stearic acid의 증발 때문에 표면의 질량이 변화하였고, LB막의 배향 및 배열에 변화가 발생되었기 때문으로 생각된다.

이러한 LB막의 배향 및 배열의 변화를 확인하기 위하여 Si 기판위에 10층의 stearic acid LB막을 누적한 후, 진공건조기(vacuum dry oven)에서 약 2시간동안 25[°C]와 80[°C]에서 각각 열처리를 하였다. 25[°C]와 80[°C]에서 각각 열처리된 샘플들에 대한 표면형상과 표면전위 이미지를 SMM(Scanning Maxwell-stress Microscopy)에 의해 관측하여 그림 3과 그림 4에 나타내었다.



(a) LB막의 누적층수가 다를 경우
(a) Frequency-temperature characteristics for thickness



(b) 온도를 연속적으로 증감시킬 경우
(b) Stability for cyclic temperature

그림 2 Stearic acid LB막이 누적된 수정진동자의 주파수-온도 특성

Fig. 2 Frequency-temperature characteristics of the quartz crystal coated with stearic acid LB films

그림 3과 그림 4의 표면형상 이미지에서 볼 수 있듯이, 25[°C]에서 열처리된 LB막의 표면형상은 80[°C]에서 열처리된 표면형상보다 균일하게 분포된 반면에 표면의 거친 정도가 심한 것으로 나타났다. 그러나, 표면전위는 80[°C]에서 열처리된 것과 비교해 볼 때, 매우 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 3과 그림 4의 SMM에 의한 stearic acid LB막의 이미지에서 알 수 있듯이, stearic acid의 녹는점 이상의 온도에서 대부분의 stearic acid의 증발로 인하여 stearic acid LB막의 표면이 변화되었음을 확인할 수 있었으며, 유기가스가 흡착 및 침투할 수 있는 면적과 공간이 80[°C]보다 25[°C]에서 더 넓다는 것을 확인할 수 있었다.

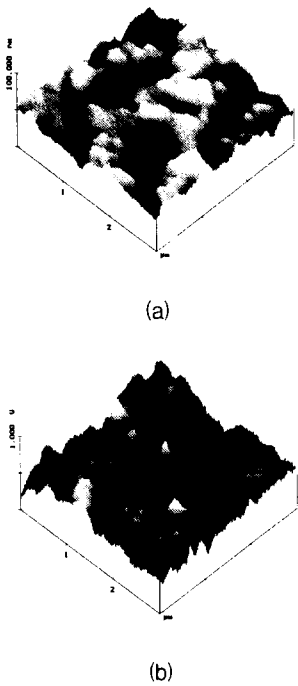


그림 3 25[°C]에서 열처리된 stearic acid LB막에 대한 표면형상(a)과 표면전위 이미지(b)
 Fig. 3 The topographic (a) and surface potential image (b) of annealed stearic acid LB films at 25[°C]

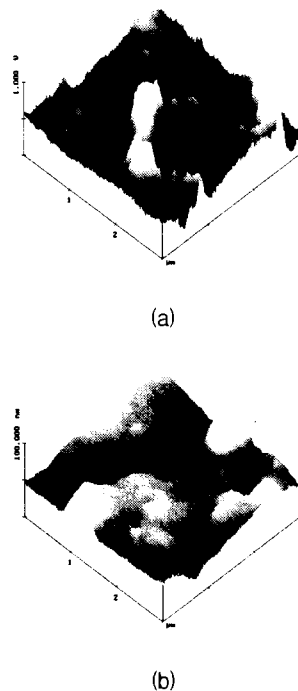
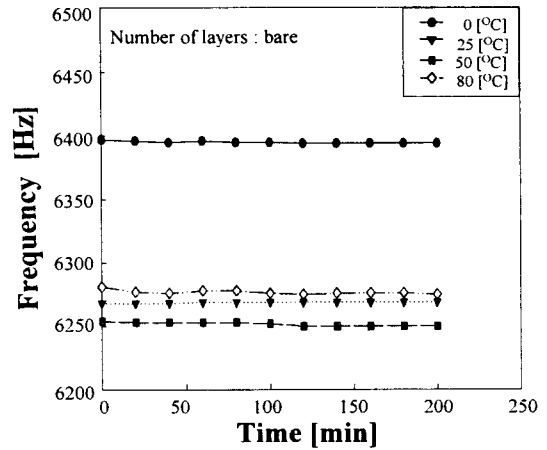
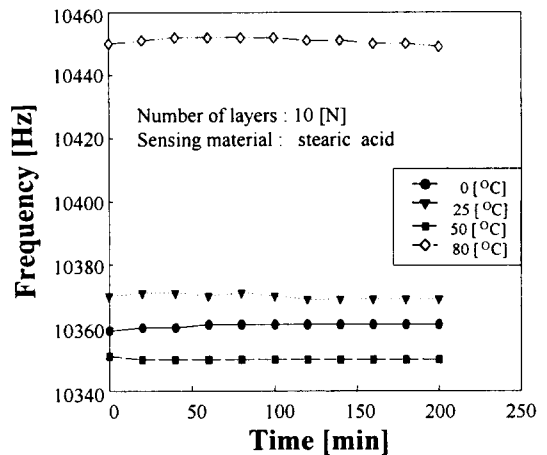


그림 4 80[°C]에서 열처리된 stearic acid LB막에 대한 표면형상과 표면전위 이미지
 Fig. 4 The topographic (a) and surface potential image (b) of annealed stearic acid LB films at 80[°C]

그림 5는 특정온도에서 LB막이 누적된 수정진동자의 안정성을 나타낸 것이다. 그림 5(a)는 LB막을 누적하지 않은 경우이고, 그림 5(b)는 LB막을 10층 누적한 경우이다. 그림 5(a)와 그림 5(b)에서 알 수 있듯이, 특정온도에서 시간의 경과에 대한 공진주파수 변화는 거의 일정하였다. 이 때의 공진주파수 변화는 최대 ± 3 [Hz] 정도로 비교적 안정하였다.



(a) LB막을 누적하지 않은 경우
 (a) Bare quartz crystal

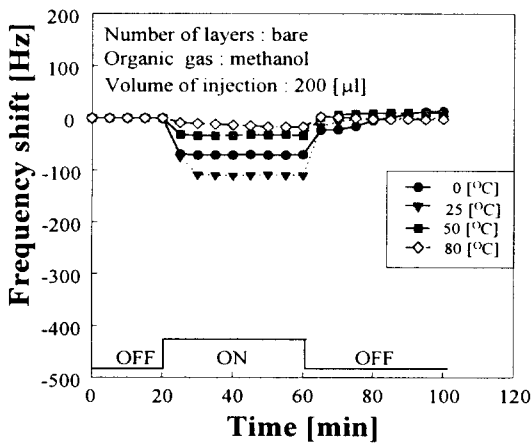


(b) LB막을 누적한 경우
 (b) Quartz crystal coated with LB films

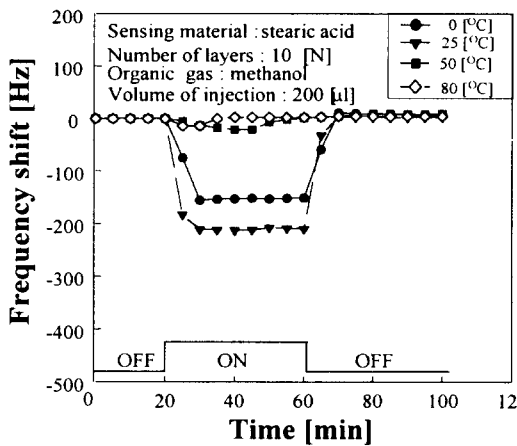
그림 5 특정온도에서 수정진동자의 안정성
 Fig. 5 Stability of quartz crystal at specific temperature

그림 6(a)와 (b)는 각각 특정온도에서 LB막을 누적하지 않은 수정진동자와 LB막을 10층 누적한 수정진동자에 200 [μl]의 메탄올 가스를 주입하였을 때의 수정진동자의 공진주파수 변화를 나타낸 것이다. 그림 6(a)에서 메탄올 가스를 주입하였을 때, 공진주파수 변화는 유기가스의 흡착에 따라 25[°C]에서는 110[Hz], 80[°C]에서는 17[Hz] 정도 감소하였다. 또한, 그림 6(b)에서 25[°C]에서는 210[Hz], 80[°C]에서는

14[Hz] 정도 감소하였다. 이 결과로서, 수정진동자의 공진주파수는 25[°C]에서 가장 크게 감소하였고, LB막을 10층 누적한 경우가 LB막을 누적하지 않은 경우보다 메탄올 가스가 흡착 또는 침투할 수 있는 면적이 더 넓기 때문에 공진주파수가 크게 감소함을 알 수 있었다. 즉, 수정진동자의 감도는 반응셀 내부의 온도와 LB막의 두께에 의존함을 확인할 수 있었다. 또한, 메탄올 가스의 경우 50[°C]와 80[°C]에서 공진주파수의 변화가 거의 나타나지 않는 것은 메탄올 가스의 끓는점(boiling point) 때문에 유기가스 분자의 운동이 활발하여 LB막의 표면과 LB막 내부로의 흡착 및 침투가 어려운 것으로 생각된다. 그리고, 그림 4에서 알 수 있듯이, 50[°C]와 80[°C]에서는 LB막의 표면이 평탄하여 가스분자가 흡착하기 어려운 것으로 생각된다.



(a) LB막을 누적하지 않은 경우
(a) Bare quartz crystal

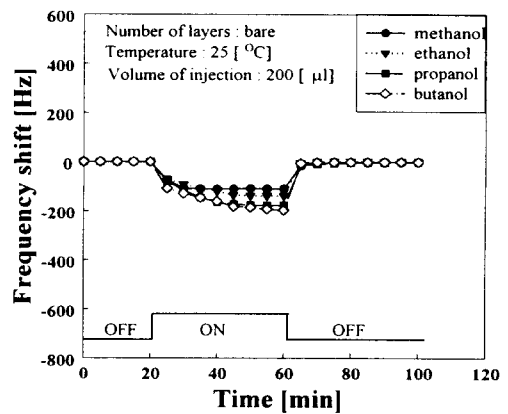


(b) LB막을 누적한 경우
(b) Quartz crystal coated with LB films

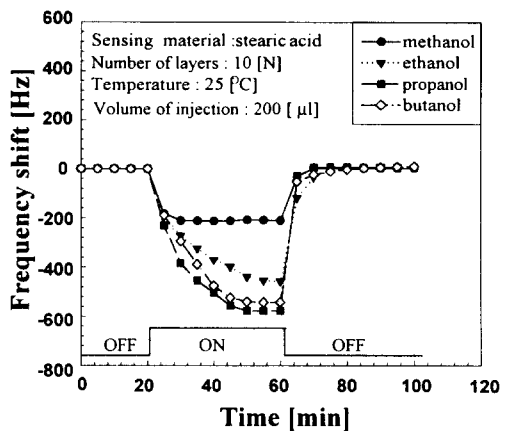
그림 6 특정온도에서의 메탄올 가스에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화

Fig. 6 The resonant frequency change of quartz crystal for methanol gas at specific temperature

그림 7은 25[°C]에서의 분자량이 서로 다른 유기가스에 대한 수정진동자의 공진주파수의 변화를 나타낸 것이다. 그림 7(a)는 LB막을 누적하지 않은 경우이고, 그림 7(b)는 LB막을 10층 누적한 수정진동자의 공진주파수 변화를 나타낸 것이다. 그림 7(a)와 그림 7(b)에서 알 수 있듯이, 분자량이 큰 유기가스에 대하여 공진주파수 변화가 크게 나타났으며, LB막을 10층 누적한 경우가 LB막을 누적하지 않은 경우보다 각 유기가스에 대해서 약 2~3배 공진주파수 변화가 크게 나타났다. 이것은 동일한 면적의 LB막이 누적된 수정진동자에 분자량이 서로 다른 유기가스가 흡착 및 침투가 될 때, 분자량이 큰 유기가스가 분자량이 작은 유기가스보다 흡착 및 침투에 의한 질량 변화가 크기 때문에 수정진동자의 공진주파수가 크게 변화된다. 그리고, LB막을 10층 누적한 경우가 LB막을 누적하지 않은 경우보다 유기가스가 흡착 및 침투할 수 있는 면적이 넓기 때문에 질량 변화가 크게 나타난 것으로 생각된다.



(a) LB막을 누적하지 않은 경우
(a) Bare quartz crystal



(b) LB막을 누적한 경우
(b) Quartz crystal coated with LB films

그림 7 25[°C]에서 유기가스에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화

Fig. 7 The resonant frequency change of quartz crystal for organic gases at 25[°C]

그러나, 그림 7(b)에서 분자량이 상대적으로 큰 1-부탄올 가스보다 분자량이 상대적으로 작은 1-프로판올 가스에 대한 공진주파수의 변화가 크게 나타남을 볼 수 있다. 이것은 유기가스의 주입량이 동일하지만, 반응셀 내부의 가스의 농도가 다르기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에 사용된 유기가스가 이상기체라고 가정한다면, 25[°C]에서의 반응셀 내부의 1-부탄올 가스와 1-프로판올 가스의 농도는 각각 9[vol.%)와 11[vol.%)이다.

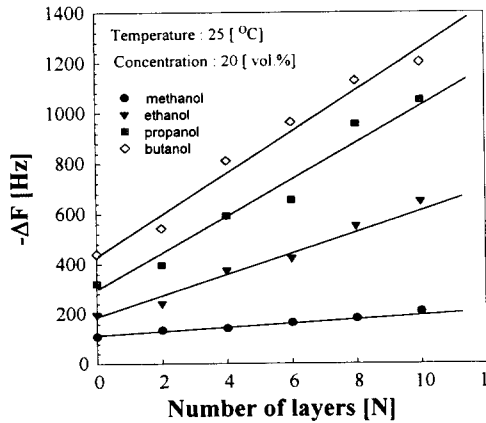


그림 8 25[°C]에서 동일 농도의 유기가스에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화

Fig. 8 The resonant frequency change of quartz crystal for organic gases of the same concentration at 25[°C]

표 2 특정온도에서 동일한 주입량의 유기가스에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화

Table 2 The resonant frequency change of quartz crystal to organic gases of the same amount of injection at specific temperature

conditions organic gases	temperature [°C]	-ΔF[Hz]					
		0[L]	2[L]	4[L]	6[L]	8[L]	10[L]
Methanol	0	71	95	109	123	141	156
	25	110	135	143	165	182	210
	50	34	49	29	40	32	21
	80	17	27	15	19	16	14
Ethanol	0	90	107	126	138	153	182
	25	138	170	262	296	387	454
	50	44	84	100	104	72	62
	80	20	32	17	17	16	19
1-Propanol	0	134	143	184	192	200	203
	25	178	218	326	360	526	578
	50	76	104	141	172	200	246
	80	27	35	37	33	32	21
1-Butanol	0	148	196	237	240	248	254
	25	198	244	365	434	508	541
	50	123	152	230	285	360	389
	80	54	36	42	49	55	61

따라서, 유기가스의 농도를 20[vol.%)로 동일하게 하였을 때, 누적층수의 증가에 대한 공진주파수의 변화를 각 유기가스의 종류에 따라 나타내면 그림 8과 같다. 그림 8에서 알 수 있듯이, 동일한 농도의 유기가스에 대한 공진주파수의 변화는 LB막의 누적층수가 증가할수록, 분자량이 큰 유기가스에 대하여 공진주파수의 변화가 크게 나타났다.

본 논문에서는 LB막을 누적한 수정진동자와 유기가스 사이의 반응특성을 조사하기 위해 유기가스의 종류, 온도 그리고 LB막의 두께를 변화하였다. 이 세 가지 조건의 변화에 대한 공진주파수의 변화량(-ΔF)을 정리하여 표 2에 나타내었다. 표 2에서 알 수 있듯이, 공진주파수의 변화는 LB막의 누적층수가 증가할수록, 온도는 25[°C] 그리고 유기가스의 분자량이 클수록 크게 나타남을 알 수 있다. 즉, 수정진동자의 감도는 온도, LB막의 두께, 그리고 유기가스의 분자량에 의존함을 알 수 있다.

4. 결 론

고감도 질량감지 특성을 갖는 수정진동자에 LB막을 누적하여, 온도 및 유기가스 반응특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 특정온도에서의 분자량이 다른 유기가스와 LB막이 누적된 수정진동자 사이의 가스 반응특성을 조사하기 위해서 LB막이 누적된 수정진동자의 주파수-온도 특성을 조사하였다. 그 결과, 가스 반응을 위한 최적의 온도범위가 25[°C]~45[°C]임을 확인하였다. 또한 25[°C]와 80[°C]에서 열처리된 stearic acid LB막에 대한 표면형상과 표면전위 이미지로부터 stearic acid의 녹는점 때문에 stearic acid가 대부분 증발하여 LB막의 표면이 변화함을 확인할 수 있었다. 그리고, 80[°C]보다 25[°C]에서 유기가스가 흡착 및 침투할 수 있는 면적과 공간이 더 넓다는 것을 확인할 수 있었다.

둘째, 특정온도에서 분자량이 서로 다른 유기가스에 대한 LB막이 누적된 수정진동자의 공진주파수는 25[°C]에서 가장 크게 변화하였으며, LB막의 누적층수가 증가할수록 유기가스가 흡착 또는 침투할 수 있는 면적이 넓어지기 때문에 공진주파수가 크게 변화하였다. 또한, 수정진동자의 질량감지 능력이 매우 뛰어나기 때문에 유기가스의 분자량에 따라 공진주파수의 변화가 차이를 나타내었다. 분자량이 큰 1-부탄올 가스에 대한 공진주파수의 변화가 다른 유기가스에 대한 공진주파수의 변화보다 크게 나타났다.

이상의 결과에서, LB막이 누적된 수정진동자의 감도는 온도, LB막의 두께 그리고 유기가스의 분자량에 의존함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(과제번호 : 97-01-01-07-01-5) 연구비의 지원에 의해서 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] E. Radeva et al., "Humidity adsorptive properties of thin fullerene layers studied by means of quartz micro-balance", Sensor and Acturators B, Vol. 42,

- pp. 11-13, 1997.
- [2] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, "Determination of microbes and immunoglobulins using a piezoelectric biosensor", *Journal of Membrane Science*, Vol.41, pp. 281-290, 1989
 - [3] H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, "Detection of Odorants Using Lipid-Coated Piezoelectric Crystal Resonators", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 225, pp. 399-408, 1989.
 - [4] X. C. Zhou et al., "Organic vapour sensors based on quartz crystal microbalance coated with self-assembled monolayers", *Sensor and Actuators B*, Vol. 42, pp. 59-65, 1997.
 - [5] 김정명, 권영수, "공진저항을 이용한 고분자 감응성 LB막의 유기가스반응 특성", *대한전기학회 논문지*, 제 46권 1호, pp.119-122, 1997.
 - [6] H. Muramatsu et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amoebocyte lysate". *Anal. Chim. Acta*, Vol. 215, pp.91-98, 1988.
 - [7] H. W. Kang, J. M. Kim, H. K. Shin and Y. S. Kwon, "Organic gas detection using resonant frequency shift and resonant resistance change of QCA", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 32, pp. S1750-S1752, 1998.
 - [8] C. Fruböse, K. Doblhofer and D. M. Soares, "Impedance Analysis of the Quartz Micro-Balance Signal". *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, Vol. 97, pp. 475-478, 1993.
 - [9] H. Yokoyama, T. Inoue, *Thin Solid Films*, Vol. 242, pp. 33-36, 1994.
 - [10] J. Zelenka, "Piezoelectric Resonators and Their Applications", *Elsvier, Amsterdam*, pp. 168-173, 1986.
 - [11] Zhi-kuan Chen et al., "The fabrication and evaluation of a vapour sensor based on quartz crystal microbalance coated with poly(*o*-anisidine) Langmuir-Blodgett layers", *Synthetic Metals*, Vol. 87, pp. 201-204, 1997.



김 경 환 (金慶換)

1972년 3월 14일 생. 1998년 동아대 전기공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

Tel : (051) 200-6742

E-mail : d9135168@seunghak.donga.ac.kr



진 철 남 (陳喆男)

1971년 5월 12일 생. 1997년 동아대 전기공학과 졸업. 1999년 동아대 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동아대 지능형 통합항만관리연구센터 전임연구원.

Tel : (051) 200-5522

E-mail : chelnam@netian.com



박 재 철 (朴在哲)

1950년 11월 20일 생. 1973년 영남대 공대 전자공학과 졸업. 1978년 동 대학원 전자공학과 졸업 (석사). 1995년 경남대 대학원 전기공학과 졸업 (공학). 현재 영진전문대학 전자과 부교수.

Tel : (053) 940-5253

E-mail : jcpark@yeungjin-c.ac.kr



권 영 수 (權寧守)

1950년 1월 17일 생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 일본 동경공업대학 전자물리공학부 졸업(공학). 1990년, 1992년, 1994년 동경공업대학 객원연구원. 현재 동아대학교 전기공학과 교수.

Tel : (051) 200-7738

E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr

저 자 소 개



유 승 엽 (劉承燁)

1970년 1월 28일 생. 1995년 동아대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6742

E-mail : yoo0070@netian.com