

QCM기반 NO₂와 SO₂ 감지용 센서시스템

황민진 · 심왕근 · 문 희[†]

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉로 77
(2012년 11월 26일 접수, 2012년 12월 21일 채택)

A QCM-based Sensor System for Detecting NO₂ and SO₂

Min-Jin Hwang, Wang Geun Shim and Hee Moon[†]

Center for Functional Nano Fine Chemicals and School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University,
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 26 November 2012; accepted 21 December 2012)

요 약

Quartz crystal microbalance (QCM)을 기반으로 기체 흡착센서 시스템을 구성하기 위하여 감지물질, 코팅방법, 희석 가스 및 온도의 영향 등이 면밀하게 검토되었다. 특히 주요 대기 오염물질로 알려진 NO₂와 SO₂를 감지할 수 있도록 polypyrrole과 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) 고분자 물질이 코팅된 QCM 센서소자를 구성하였으며, 만들어진 센서 소자들은 ppm 수준의 농도에서 두 가스에 대한 높은 선택성과 감도를 보였다. 센서소자의 감지특성과 응답속도는 감지물질의 코팅방법과 코팅량에 크게 의존하였다.

Abstract – The effects of sensing materials, coating methods, diluent gases, and temperature have been studied in detail to make a quartz crystal microbalance based adsorption sensor system for detecting gases. In particular, sensor elements for detecting NO₂ and SO₂, that are known as major air pollutants, have been prepared by coating two different polymers, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene). The sensor elements prepared in this work have high sensitivity and selectivity for NO₂ and SO₂ at ppm level concentrations. It was proven that the sensing characteristics and response rate of the sensing elements are highly dependent on the coating method and the loading mass of sensing materials.

Key words: Quartz Crystal Microbalance (QCM), SO₂, NO₂, Coating Techniques

1. 서 론

센서의 기능은 주변의 물리적, 화학적, 생물학적 환경에 대한 정보를 제공해 주는 것이다. 현재 대기오염에 의한 지구의 온실효과, 오존층 파괴와 유해가스 누출, 그리고 각종 병원성 감염균 등으로 인류의 건강을 위협하고 있는 현실에서 유해물질을 체계적이고 효율적으로 감지할 수 있는 고감도 센서시스템 개발의 필요성이 사회적 이슈로 대두되고 있다[1-3]. 인류의 건강과 지구환경의 보존을 위한 고감도 센서시스템은 ppm 수준 또는 그 이하의 낮은 농도에서 오염물질의 농도를 실시간으로 감지할 수 있는 능력을 갖추어야 한다.

최근 고감도 센서에 대한 요구를 충족시켜줄 수 있는 surface plasmon resonance (SPR)[4-5], 외팔 보(cantilever)[6-7] 및 quartz crystal microbalance (QCM)[8-9] 등의 차세대 신호변환 장치들이 개발되면서 이러한 측정장비를 활용한 센서시스템의 개발을 위한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행 중이다. SPR 센서는 센서표면에 고정화된

물질과 측정물질 간의 결합으로 인하여 발생하는 센서표면의 조성 변화가 정량적으로 공명파장을 유도시키는 현상을 이용하는 것으로서, 대상물질의 정량 검출을 가능케 하는 분석기법이다. SPR 센서는 높은 안정성을 갖고 있으나, 200 nm 미만까지만 침투하는 표면 플라즈몬 특성 때문에 센서물질의 응용 가능성이 다소 제한적이다[10-11]. 반면에 원자빔현미경(AFM)의 탐침관련 기술로 시작된 외팔 보 기반 센서는 매우 높은 감도를 갖는 센싱 기법임에는 틀림없으나, 이를 구현하기 위해서는 매우 정교한 측정조건이 필요하고, 선택성을 부여하기 위하여 특정 대상물질에 뛰어난 선택성을 갖는 나노구조체를 고정하는 방법이 단순하지 않기 때문에 범용기술로 응용하기에는 다소 어려운 문제점을 갖고 있다[12].

수정진동자 센서소자는 수정질량의 약 2% 내에서 흡착되는 외부 물질의 질량과 주파수 변화 관계의 선형성이 매우 우수하기 때문에 극 미세 질량변화를 측정할 수 있는 좋은 변환기이다[13]. QCM 기반 흡착 센서시스템은 SPR, 외팔 보 등의 광학적 감지장비와 유사한 감도를 지니고 있으나, 크기가 작아 휴대하기 쉽고 여타의 감지기술 보다 저렴하게 구성할 수 있는 특징을 가지고 있다. QCM 표면에 특정성분을 선택적으로 흡착시킬 수 있는 기능성 재료를 코팅하여 다

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmoon@jnu.ac.kr

[‡]이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

양한 센서소자를 제작할 수 있기 때문이다.

QCM 센서의 외부 흡착물질에 대한 선택성과 감도를 향상시키기 위하여 분자인식 고분자(molecular imprinting polymers, MIPs)[14-15], polymer nanoparticles[16] 등의 고분자 소재와 세공의 구조를 조절할 수 있는 Mobile crystalline material (MCM)[17], Santa Barbara amorphous (SBA)[18], metal organic framework (MOF)[19] 및 활성탄 등의 다공성 구조체를 센서표면에 코팅하여 센서소자로 활용하고 있다. 이러한 기능성 센서재료를 센서소자로 활용하기 위해서는 각각의 요구조건에 맞는 코팅기술이 확립되어야 한다. 현재 널리 사용되는 코팅방법은 분말상의 기능성 재료를 바인더를 이용하여 QCM 표면에 고정화하는 것이다. 일반적으로 바인더 재료로 사용되는 고분자 재료로는 polyisobutylene (PIB), polyvinylpyrrolidone (PVP), 셀룰로스(cellulose) 등이 있으며[20-22], 이들 재료는 합성이 간단하고, 저렴한 가격과 높은 압력 그리고 넓은 온도범위에서 사용할 수 있는 우수한 내구성 등의 다양한 장점을 갖고 있다. 또한 강산, 강염기 조건에서도 뛰어난 화학적 안정성을 갖고 있어 그 활용범위가 매우 넓다.

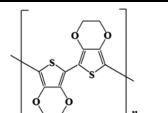
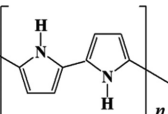
이러한 이유로 말미암아 대부분의 연구에서 고분자 재료는 단순히 바인더 재료로 사용되어왔다. 따라서 바인더 재료로 활용하기 위해 특정 대상물질에 대한 매우 낮은 민감도를 갖는 고분자 물질이 선정되었다. 이에 반해 본 연구에서는 대상물질에 높은 민감도와 선택성을 갖는 고분자 물질을 확보하여 바인더재료가 아닌 센서재료로 활용하고자 하였다. Polypyrrole (PPy)과 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)이 코팅된 QCM 센서 소자를 통해, ppm 수준의 낮은 농도에서 NO₂와 SO₂의 흡착특성을 측정하였다. 이를 위한 최적의 실험조건과 고분자 물질의 코팅방법을 다양한 측면에서 분석하여, 최종적으로 높은 감도와 선택성을 그리고 빠른 응답패턴을 갖는 우수한 기체 센서시스템을 구현하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

실험에 사용된 고분자는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT, Sigma-Aldrich)와 polypyrrole (PPy, Sigma-Aldrich)이며, 이들을 센서표면에 코팅하기 위해 고순도 물(H₂O, HPLC grade, Aldrich)에 용해시켰다. 실험에 사용된 고분자 물질의 특성은 Table 1에 나타내었다. 흡착물질로 사용된 헬륨(He), 질소(N₂), 산소(O₂), 그리고 아르곤(Ar) 가스는 99.999%의 고순도로 한국특수가스에서 구입하였다. 이산화황(SO₂)과 이산화질소(NO₂)는 헬륨기반에 각각 51.4 ppm과 50.6 ppm으로 대한표준가스에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Structural Characteristics of Polymer Materials

Material	BET surface area, m ² /g	Pore volume, cm ³ /g	Chemical structure
PEDOT	10.2	0.0224	
PPy	14.7	0.0323	

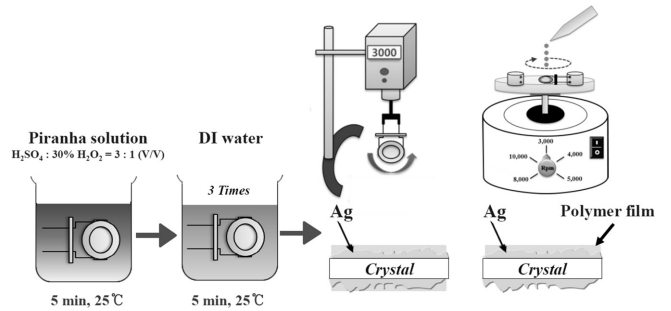


Fig. 1. Preparation of polymer coated QCM sensor elements.

2-2. 센서소자의 제작

AT-cut 8 MHz (Sunny Electronics, Korea) 수정진동자는 piranha 용액(v/v, H₂SO₄ : H₂O₂=3:1)으로 25 °C에서 5분 동안 세척하여 표면에 존재하는 불순물을 제거하였다. 증류수를 이용하여 piranha 용액을 완전히 제거한 후, 진공 분위기(30 °C)에서 6시간 동안 건조하였다. 이때 측정된 주파수를 초기 주파수로 산정하였다. 고분자 물질을 QCM 표면에 코팅하기 위해 Fig. 1과 같이 스핀(spin) 코팅과 딥(dip) 코팅방법을 사용하였다. 스핀코팅 시 QCM 전극 한쪽 표면을 스핀 코터에 고정하고 10 μL의 고분자 용액을 떨어뜨린 후 3000 rpm의 회전속도로 3분간 수행하였다. 반면에 딥 코팅법을 수행하였을 때에는 QCM 전극 두 면에 고분자필름을 코팅하였다. 이때 동일한 농도의 고분자 물질을 용해한 용액에 1분 동안 딥 코팅하고 진공분위기(30 °C)에서 6시간 동안 건조하는 일련의 과정을 반복적으로 한 방법과 고분자 물질을 용해한 용액의 농도를 달리하여 1분 동안 딥 코팅하여 건조하는 두 가지 방법으로 코팅하였다. 코팅된 고분자의 무게는 코팅 후 측정된 주파수와 초기 주파수의 변화량으로부터 산출하였다.

2-3. QCM기반 미세 흡착량 측정장치

미세 흡착량 측정장치는 Fig. 2에 나타내었다. 장치는 각각의 가스를 혼합할 수 있는 혼합기, 제조된 가스 혼합물의 주입량을 조절할 수 있는 미세유량 밸브, 주입된 가스혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력계, 그리고 QCM 센서가 위치한 흡착셀(adsorption cell) 및 각각의 수정진동자의 주파수 변화를 측정하기 위한 검출부로 구성되었다. 특히 본 장치는 8개의 다중센서로 동시에 여러 종류의 흡착질의 거동을 확인할 수 있도록 설계하였다. 실험에 앞서 rotary vacuum pump

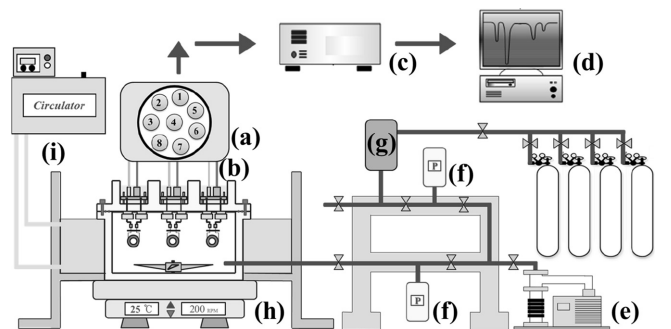


Fig. 2. Schematic experimental setup: (a) 8-channel quartz crystal, (b) oscillator circuit, (c) frequency counter, (d) computer, (e) vacuum pump, (f) pressure gauge, (g) mixing chamber, (h) magnetic stirrer, and (i) water batch.

(RV5, Edward)와 diffusion pump (SD-3Z, Se Hwa)로 6시간 동안 1.0×10^{-7} Torr의 진공도를 유지하여 수정진동자 센서소자와 흡착셀 내부에 존재하는 불순물을 제거하였다. 또한, 항온조(DTRC-620, JEIO Tech)를 이용하여 ± 0.05 K로 흡착셀의 온도를 유지하였다. 각각의 수정진동자의 주파수 변화가 1시간 동안 1 Hz 이내의 범위를 유지할 때, 일정량의 가스를 흡착셀 내부로 주입하였다. 이때 흡착셀의 압력을 통해 주입된 가스의 농도를 확인하였다. 압력계(PR-21Y, Keller)는 1.0×10^{-4} bar의 측정범위와 최대오차 $\pm 0.25\%$ 의 정확도를 갖는다. 8개의 수정진동자 센서신호는 자체 제작한 발진회로와 분주기 및 주파수 카운터에 다중 입력되고 순차적으로 컴퓨터에 정보를 제공하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 감지 시스템

미량의 고분자 물질을 이용하여 저 농도에서 대상물질의 흡착량을 정량적으로 측정하기 위해서는 측정조건이 정교하게 조절되어야 한다. 또한, 센서시스템의 재현성과 안정성은 검증되어야 한다. 일반적으로 온도의 변화는 물질의 고유한 물리적 특성에 변화를 야기시킨다. 온도변화가 수정진동자의 고유주파수에 미치는 영향을 확인하기 위해 센서시스템은 1.0×10^{-7} Torr의 진공을 유지한 후 20 °C에서 40 °C

까지 5 °C 간격으로 흡착셀 내부의 온도를 조절하였고, 이때 얻어진 주파수변화를 Fig. 3(a)에 나타냈다. 그림에서 보이는 것과 같이 8개의 모든 QCM 센서소자에서 시스템 온도가 올라갈수록 고유 주파수는 선형적으로 감소하였다. 시스템 온도의 1 °C 증가는 약 8.7 Hz의 고유 주파수 감소를 나타냈다. 또한 시스템의 안정성을 평가하기 위해 동일한 온도 조건에서 출력되는 주파수 신호를 살펴본 결과 Fig. 3(b)에 나타난 것과 같이 표준편차 ± 0.263 Hz의 변화 폭을 갖는 것으로 확인되었다. Hwang 등[23]의 연구결과에 의하면, 주파수 변화량과 수정진동자 표면에 흡착된 외부물질의 질량 간의 상호관계는 다음과 같이 조사되었다. 본 시스템에서 8 MHz 수정진동자의 1 Hz 주파수 감소는 1.05 ng의 외부 물질이 흡착되었음을 확인하였고, 이는 Sauerbrey 식을 통해 계산된 결과(1 Hz=1.09 ng)와 매우 일치함을 알 수 있었다[24]. 따라서 본 장비로 1 ng의 질량 변화를 정확하게 측정하기 위해서는 최소 ± 0.1 °C 이하로 흡착셀의 온도를 엄격하게 조절해야 한다.

3-2. 코팅방법의 영향

감지물질로 사용될 고분자 물질의 최적 코팅기법을 조사하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 스핀 코팅과 딥 코팅을 수행하였다. 스핀 코팅에서는 수정진동자 한쪽 면(single side)에, 딥 코팅에서는 양쪽 면(double side)에 PPy와 PEDOT를 각각 코팅하였다. Fig. 4(a)는 고분자 물질이 코팅되지 않은 수정진동자(bare) 및 PPy와 PEDOT를

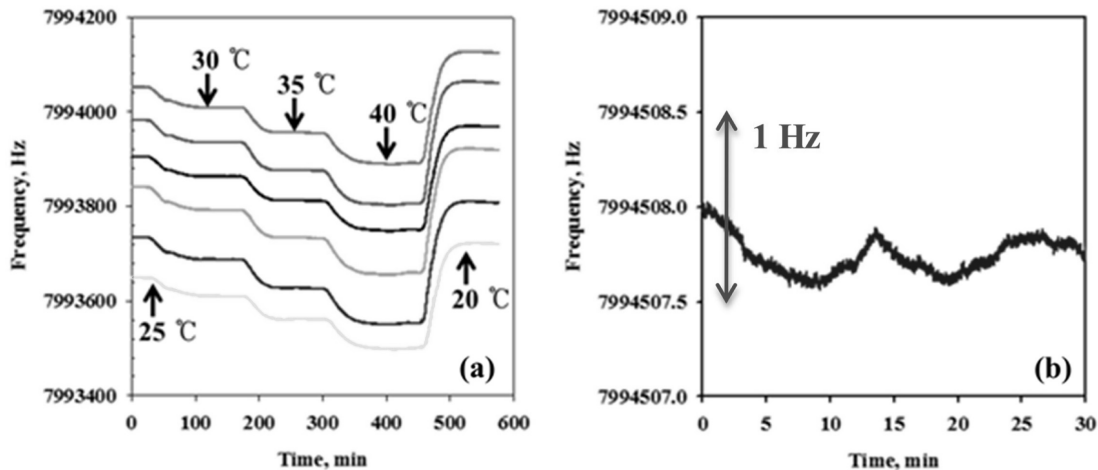


Fig. 3. (a) Effect of system temperature (20-40 °C) on frequency shift at 1.0×10^{-7} Torr, (b) real time measurements for system stability at 30 °C with 1.0×10^{-7} Torr.

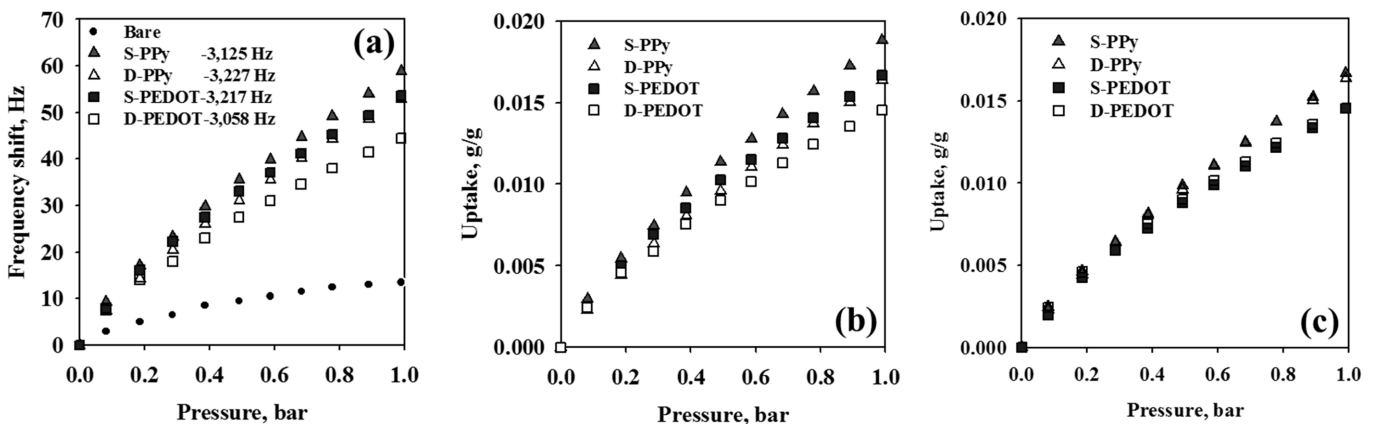


Fig. 4. Effect of exposed silver electrodes surface on the N₂ total uptake at 30 °C.

각각 스펀코팅(S)과 딥 코팅(D)을 통해 코팅한 수정진동자의 질소에 대한 감도를 나타낸 것이다. 양쪽 면에 은(Ag) 전극을 갖고 있는 bare 센서 소자의 경우 질소에 대한 감도가 1 bar에서 약 10 Hz의 매우 낮게 나타났다. 반면에 고분자 물질이 코팅된 센서들의 경우, 질소에 대해 높은 민감도를 나타냄을 알 수 있었다. Fig. 4(b)는 고분자 물질의 코팅된 질량에 따른 질소 흡착량을 나타낸다. 동일한 고분자를 스펀 코팅과 딥 코팅으로 수정진동자에 코팅하였을 때 단위 질량 당 산출되는 질소의 흡착량에 차이가 나타남을 확인하였다. 이러한 결과는 스펀코팅 시 고분자가 코팅되지 않은 다른 한쪽 면 즉, 노출된 전극표면에서 질소에 대해 나타난 매우 낮은 감도가 전체 흡착량에 영향을 주었을 것으로 판단된다. 이를 보다 구체적으로 관찰하기 위해 스펀코팅으로 코팅된 PPy와 PEDOT에서 얻어진 질소흡착에 따른 주파수 변화량으로부터 bare QCM에서 얻어진 질소에 대한 주파수 변화량을 감안하여 계산해 보았다. 이때 스펀 코팅을 통해 한쪽 면은 고분자로 코팅되었기 때문에 bare QCM의 주파수변화의 절반을 차감하였다. 여기서 각각의 센서소자들로부터 얻어진 산출결과로부터 단위질량당 질소의 흡착량을 Fig. 4(c)에 나타내었다. 스펀코팅과 딥 코팅을 통해 PPy와 PEDOT가 코팅된 센서소자의 결과가 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 bare QCM의 영향을 최소화하기 위해서는 반드시 QCM 표면 전체를 고분자 물질로 코팅해야 한다는 것을 알았다.

다양한 가스에 대해 bare QCM과 고분자가 코팅된 QCM에서 나타나는 감도변화를 조사하기 위해 딥 코팅방법을 통해 약 3,388 ng ($\Delta f=3,227$ Hz)의 PPy가 코팅된 수정진동자가 사용되었다. Fig. 5에 나타난 결과를 종합하여 보면 두 가지 센서소자에서 얻어진 가스에 대한 감도의 순서는 다음과 같다.

- ▶ Bare QCM: Ar > O₂ > N₂ > He
- ▶ PPy-coated QCM: O₂ > N₂ > Ar > He

V. Tsinsky 등[25]이 제안한 Eq. 1에 의하면, 수정진동자의 기본주파수는 측정대상 가스의 점도와 밀도에 영향을 받는데, bare QCM에서 나타난 감도의 변화의 순서를 아주 잘 설명해 주고 있다.

$$\Delta f = -C_{\eta}(\rho_g \eta_g)^{1/2} \quad (1)$$

$$C_{\eta} = -nf_0^{3/2}(\pi\rho_q\mu_q)^{-1/2} \quad (2)$$

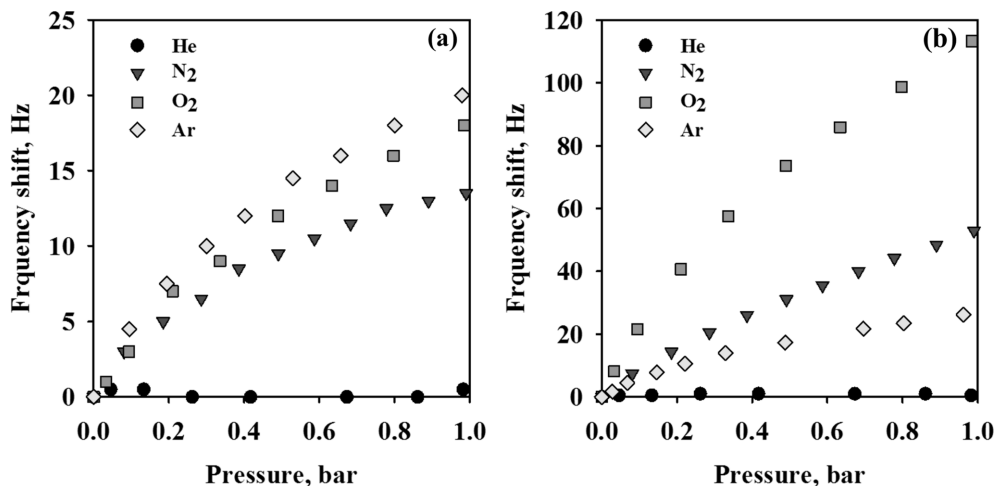


Fig. 5. Sensitivities of (a) bare QCM and (b) PPy coated QCM for various gases at 30 °C.

Table 2. Physical properties of various gases

Adsorbate	He	N ₂	O ₂	Ar
Molecular weight, g/mol	4.003	28.013	31.999	39.948
Viscosity, μ Pa-s	19.9	18.0	20.6	22.9
Density, g/L	0.160	1.121	1.280	1.598
First ionization energy, kJ/mol	2372.3	1402.3	1313.9	1520.6

여기서, ρ_g 와 η_g 는 각각 기체의 밀도와 점도를 나타낸다. Eq. 2에 나타난 상수(C_{η})는 수정진동자 표면이 액체에 노출되었을 때 유래된 것이다[26]. 각각의 가스들에 대한 물리적 특성은 Table 2에 수록하였다. 한편, PPy가 코팅된 QCM의 경우 first ionization energy가 증가할수록 감도가 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 흡착친화도는 이들 분자가 갖는 ionization energy에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다[27]. 흡착물질의 first ionization energy가 증가할수록 전자의 자유도가 떨어지기 때문에 흡착감도가 감소함을 알 수 있었다.

헬륨(He)의 경우 bare QCM과 PPy가 코팅된 수정진동자에서도 주파수가 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 낮은 농도로 대기 중에 존재하는 맹독성의 가스시료의 흡착특성 평가를 위한 실험의 수행을 위해서는 실험자의 안전과 감지능력 평가를 위해 희석된 가스를 사용해야 한다. 여타의 센서물질 표면에서 얻어지는 헬륨에 대한 감도는 매우 낮기 때문에 희석 가스로서 헬륨의 사용은 매우 유용할 것으로 판단된다.

한편, 감지물질로 사용될 고분자의 코팅량을 조절하기 위해 두 가지 코팅방법으로 수행되었다. 다양한 농도로 PPy 수용액을 제조하여, 고분자 용액의 농도가 고분자의 코팅량에 미치는 영향을 조사하였다. 비교분석하기 위해, 1회 딥 코팅하였다. 한편 1.5 wt%의 PPy 수용액을 사용하여 딥 코팅 횟수를 달리하여, 코팅 횟수가 코팅량에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 6(a)의 결과와 같이 PPy의 수용액의 농도가 증가할수록 코팅된 PPy의 질량이 선형적으로 증가하였다. PPy의 수용액의 농도의 증가는 수용액의 점도를 향상시키기 때문에 코팅되는 PPy의 양이 증가하였을 것으로 판단된다[28]. 또한 동일한 농도의 PPy를 반복적으로 코팅하였을 때에는 1회 코팅하였을 경우보다 코팅공정을 2회 이상 수행했을 때 QCM 표면에 코팅되는 PPy의 질량은 약간 증가하였다. 또한, 코팅횟수가 코팅량에 미치는 영향은 매우 미미하였음을 Fig. 6(b)를 통해 확인하였다. 이는 1분 동안

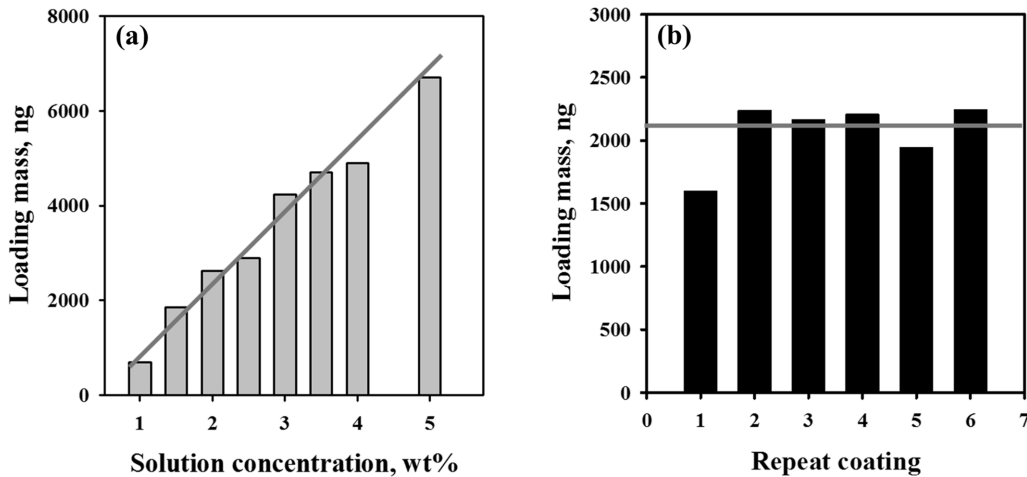


Fig. 6. Effects of coating method on the PPy loading mass: (a) solution concentration and (b) the number of coating.

고분자 용액에 QCM을 접촉한 후 건조하고, 반복 코팅과정에서 다시 고분자 용액에서 코팅된 고분자와 접촉이 이뤄지기 때문에 미리 코팅된 고분자는 고분자 수용액상에서 다시 용해되어 코팅 횟수를 증가하여도 코팅되는 고분자의 질량에는 크게 변화가 없는 것으로 판단된다. QCM 표면에 코팅되는 고분자의 양을 조절하기 위해서는 고분자 용액의 농도를 조절하는 것이 효과적인 방법이었다. 보다 균일한 고분자 필름을 제조하기 위해서는 2회 이상 닢 코팅을 수행하면 효과적일 것으로 판단된다.

3-3. 센서소자의 감도

최적의 코팅량을 확인하기 위해 이상 실험결과에서 제시된 코팅 기법으로 서로 다른 질량의 PPy가 코팅된 수정진동자를 제작하였다. PPy의 코팅량을 조절하기 위해 PPy 용액의 농도를 달리한 용액들로부터 닢 코팅하였으며, 보다 균일한 PPy 필름을 구현하기 위하여 닢 코팅 공정을 2회 수행하였다. 또한 희석가스가 미치는 영향을 최소화하기 위하여 SO₂와 NO₂는 헬륨으로 희석 후 사용하였다. Fig. 7(a)는 PPy의 코팅량에 따른 SO₂와 NO₂의 주파수 변화량을 나타낸 것이다. PPy의 농도가 증가할수록 감지대상 가스에 대한 주파수 변화량이 거의 선형적으로 증가하였다. 코팅된 PPy의 단위 질량 당 SO₂

와 NO₂의 흡착량을 산출하여 Fig. 7(b)에 나타냈다. PPy의 코팅량이 증가할수록 단위 질량 당 흡착량은 감소하였고, 약 3,000 ng의 코팅량을 기준으로 단위 질량 당 흡착량은 일정하게 나타났다. 위의 결과로부터 PPy 고분자 필름이 QCM 표면 전체를 코팅하기 위해 약 3,000 ng 이상의 질량을 필요로 함을 알 수 있었다. 약 3,000 ng 이하의 고분자가 QCM 표면 코팅되었을 경우, 일부 노출된 은 전극이 대향가스에 대해 갖는 감도변화가 흡착량 산출에 영향을 주었을 것으로 판단된다.

3-4. 응답속도

고성능 센서의 조건은 높은 감도, 고 선택성 그리고 빠른 응답속도이다. 코팅량이 응답속도에 미치는 영향을 조사하기 위해, PPy의 코팅량이 서로 다른 센서소자들로부터 얻어지는 응답속도를 통해 평가하였다. Fig. 8(a)는 30 °C에서 각각 약 2,000 ng, 3,400 ng, 그리고 4,700 ng이 코팅된 PPy의 센서소자에서 다양한 SO₂ 농도에서 감지 시간에 따라 나타난 주파수 변화를 나타내주고 있다. 또한, Fig. 8(b)는 47 ppm의 SO₂가 주입된 흡착셀에서 각각의 센서소자가 나타내는 흡착 속도를 비교한 결과이다. 시간상수(time constant)는 최대 흡착량의 약 63%에 도달하기 위해 요구되는 시간으로서 센서의 응

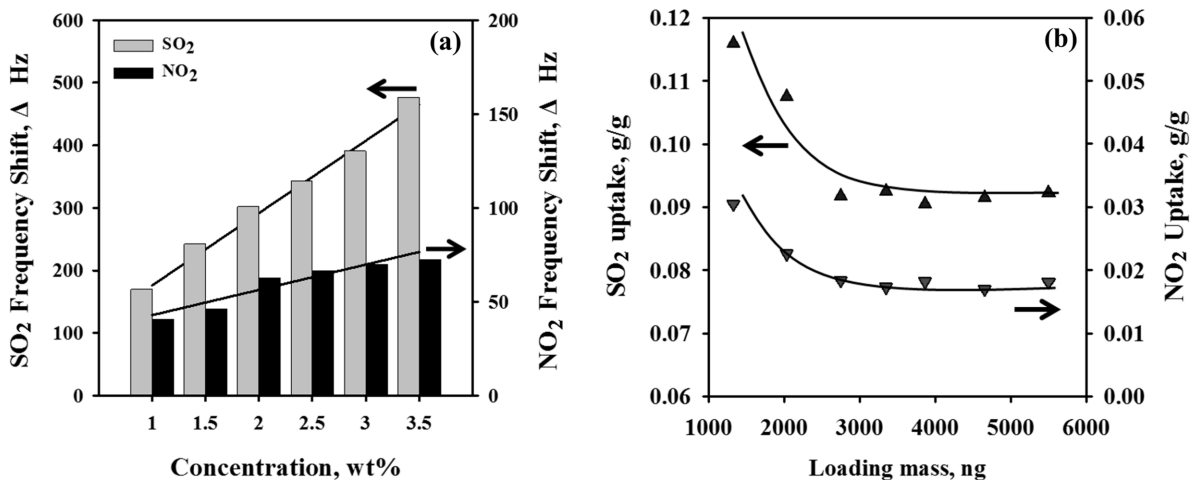


Fig. 7. Effect of PPy loading mass on (a) the frequency shifts, (b) the adsorbed amounts of SO₂ (51.4 ppm) and NO₂ (50.6 ppm) at 30 °C.

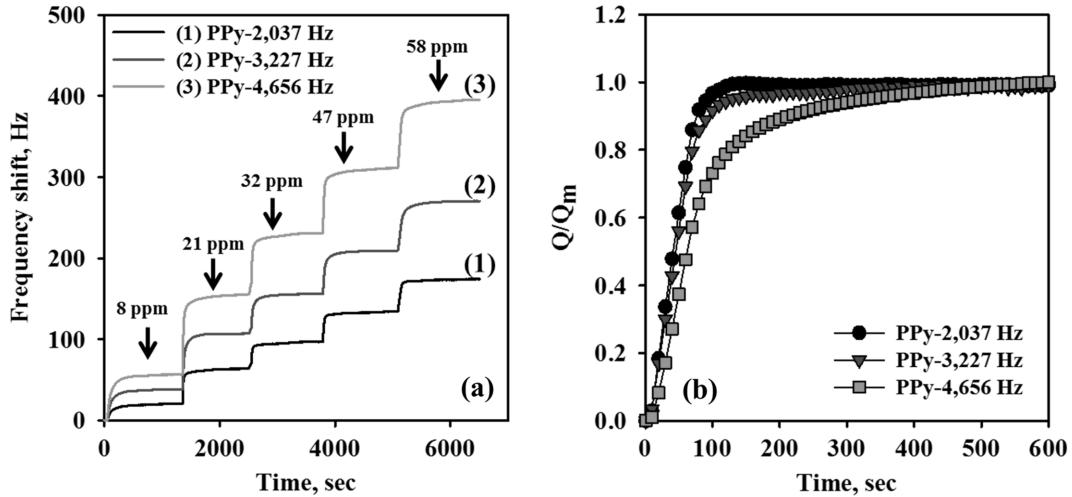


Fig. 8. Effect of PPy loading mass on (a) the frequency shift at various SO₂ concentrations and (b) adsorption kinetics at 47 ppm of SO₂.

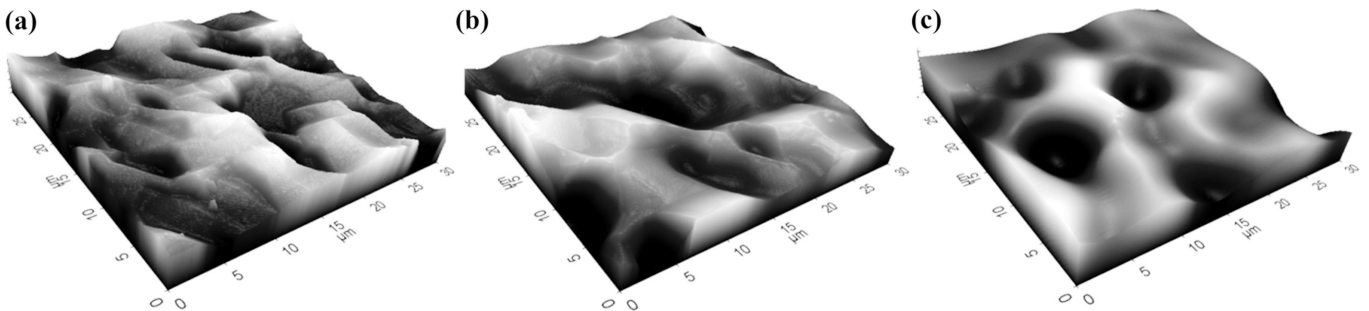


Fig. 9. AFM images of QCM sensor elements; (a) bare QCM, (b) 1 wt% PIB coated QCM, and (c) 2 wt% PIB coated QCM.

답속도를 평가하는 지표로 활용된다. 각각의 센서소자에서 나타난 시간상수는 52초, 61초, 그리고 83초로 필름의 질량이 증가할수록 감지를 위해 요구되는 시간이 증가됨을 확인하였다. 코팅된 감지물질의 질량의 증가는 감도를 향상시킬 수 있는 반면에 흡착평형에 도달하기 위해 필요한 분석시간을 증가시키는 단점을 내포하고 있다. 따라서 코팅된 필름의 양은 센서의 성능에 크게 기여하기 때문에 최적의 코팅량을 도출하는 것은 센서연구에서 매우 중요한 일이다. 한편 Fig. 9는 PIB 용액의 농도에 따른 QCM 표면의 AFM 이미지를 나타낸다[23]. 표면 거칠기 정도를 나타내는 root-mean-square (RMS) 값은 bare QCM의 경우 334 nm로 나타났다. 1 wt%와 2 wt%의 PIB가 코팅된 QCM 표면에서는 각각 107 nm와 48 nm로 측정되었다. 코팅량의 증가는 센서표면의 거칠기 정도를 감소시킨다. 즉, 코팅 양이 매우 적을 때에는 고분자가 전극표면을 완전히 덮지 못하기 때문에 일부분에서 전극이 노출되어 흡착량 산출하는데 영향을 미칠 것으로 판단된다. 본 결과를 통해 약 3,000 ng 이상의 고분자를 코팅하였을 때 단위 질량당 흡착량은 거의 일정하게 유지되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

QCM (quartz crystal microbalance)을 기반으로 한 기체 흡착센서 시스템을 구성하기 위한 연구의 일환으로 PPy와 PEDOT로 코팅된 수정진동자를 이용하여 약 50 ppm의 낮은 농도에서 SO₂와 NO₂의 흡착특성을 확인하였다. 고감도 QCM 센서를 구현하기 위해서는 정

확한 온도의 조절이 필요함을 실험적으로 확인하였으며, 감지물질의 효과적인 코팅을 위해 다양한 코팅방법에 대한 연구가 수행되었다. 수정진동자 양면을 코팅함으로써 QCM 전극 자체가 갖는 흡착특성을 최소화할 수 있었다. 또한, 강한 독성을 갖는 흡착질의 경우 헬륨으로 희석하여 사용하는 것이 효과적인 방법으로 조사되었다. 특히 감지물질의 코팅량이 센서 시스템에 미치는 영향을 구체적으로 살펴 보았다. 코팅량의 증가는 센서의 감도를 향상시키나 응답속도를 감소시키기 때문에 사용조건에 따라 코팅량은 적절하게 조절되어야 할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것입니다(No. 2011-0027298).

참고문헌

1. Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J. and Clifford, S., "A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications," *Sens. Rev.*, **24**, 181-198(2004).
2. Penza, M., Cassano, G., Tortorella, F. and Zaccaria, G., "Classification of Food, Beverages and Perfumes by WO₃ Thin-film Sensors Array and Pattern Recognition Techniques," *Sens. Actuator B-Chem.*, **73**, 76-87(2001).

3. Kim, Y. H. and Choi, K. J., "Fabrication and Application of An Activated Carbon-coated Quartz Crystal Sensor," *Sens. Actuator B-Chem.*, **87**, 196-200(2002).
4. Taylor, A. D., Ladd, J., Yu, Q., Chen, S., Homola, J. and Jiang, S., "Quantitative and Simultaneous Detection of Four Foodborne Bacterial Pathogens with a Multi-channel SPR Sensor," *Biosens. Bioelectron.*, **22**, 752-758(2006).
5. Matsui, J., Akamatsu, K., Hara, N., Miyoshi, D., Nawafune, H., Tamaki, K. and Sugimoto, N., "SPR Sensor Chip for Detection of Small Molecules Using Molecularly Imprinted Polymer with Embedded Gold Nanoparticles," *Anal. Chem.*, **77**, 4282-4285(2005).
6. Mukhopadhyay, R., Sumbayev, V. V., Lorentzen, M., Kjems, J., Andreasen, P. A. and Besenbacher, F., "Cantilever Sensor for Nanomechanical Detection of Specific Protein Conformations," *Nano Lett.*, **5**, 2385-2388(2005).
7. Vancura, C., Li, Y., Lichtenberg, J., Kirstein, K. U. and Hierlemann, A., "Liquid-Phase Chemical and Biochemical Detection Using Fully Integrated Magnetically Actuated Complementary Metal Oxide Semiconductor Resonant Cantilever Sensor Systems," *Anal. Chem.*, **79**, 1646-1654(2007).
8. Harbecka, M., Erbahara, D. D., Grola, I., Musluoglu, E., Ahsen, V. and Öztürka, Z. Z., "Phthalocyanines as Sensitive Coatings for QCM Sensors Operating in Liquids for the Detection of Organic Compounds," *Sens. Actuator B-Chem.*, **150**, 346-354(2010).
9. Hao, R., Wang, D., Zhang, X., Zuo, G., Wei, H., Yang, R., Zhang, Z., Cheng, Z., Guo, Y., Cui, Z. and Zhou, Y., "Rapid Detection of Bacillus Anthracis Using Monoclonal Antibody Functionalized QCM Sensor," *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 1330-1335(2009).
10. Nicewarner-Pena, S. R., Freeman, R. G., Reiss, B. D., He, L., Pena, D. J., Walton, I. D., Cromer, R., Keating, C. D. and Natan, M. J., "Submicrometer Metallic Barcodes," *Science*, **294**, 137(2001).
11. Nath, N. and Chilkoti, A., "Label Free Colorimetric Biosensing Using Nanoparticles," *J. Fluoresc.*, **14**, 377-389(2004).
12. Wee, K. W., Kang, G. Y., Park, J.B., Kang, J. Y., Yoon, D. S., Park, J. H. and Kim, T. S., "Novel Electrical Detection of Label-free Disease Marker Proteins Using Piezoresistive Self-sensing Micro-cantilevers," *Biosens. Bioelectron.*, **20**, 1932-1938(2005).
13. Eun, A. J. C., Huang, L., Chew, F. T., Li, S. F.Y. and Wong, S. M., "Detection of Two Orchid Viruses Using Quartz Crystal Microbalance (QCM) Immunosensors," *J. Virol. Methods*, **99**, 71-79(2002).
14. Gao, N., Dong, J., Liu, M., Ning, B., Cheng, C., Guo, C., Zhou, C., Peng, Y., Bai, J. and Gao, Z., "Development of Molecularly Imprinted Polymer Films Used for Detection of Profenofos Based on a Quartz Crystal Microbalance Sensor," *Analyst*, **137**, 1252-1258(2012).
15. Lee, M. H., Thomas, J. L., Tseng, H. Y., Lin, W. C., Liu, B. D. and Lin, H. Y., "Sensing of Digestive Proteins in Saliva with a Molecularly Imprinted Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Thin Film Coated Quartz Crystal Microbalance Sensor," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3064-3071(2011).
16. Skotadisa, E., Tannera, J.L., Stathopoulou, S., Tsoutib, V. and Tsoukalasa, D., "Chemical Sensing Based on Double Layer PHEMA Polymer and Platinum Nanoparticle Films," *Sens. Actuator B-Chem.*, available online(2012).
17. Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Chen, S. T. and Sheikhzadeh, P., "MCM-41-NH₂ as An Advanced Nanocatalyst for Electrooxidation and Determination of Amino Acids," *Catal. Commun.*, **19**, 21-27(2012).
18. Zhua, Y., Yuan, H., Xu, J., Xu, P. and Pan, Q., "Highly Stable and Sensitive Humidity Sensors Based on Quartz Crystal Microbalance Coated with Hexagonal Lamelliform Monodispersed Mesoporous Silica SBA-15 Thin Film," *Sens. Actuator B-Chem.*, **144**, 164-169(2010).
19. Zybalyo, Q., Shekhah, O., Wang, H., Tafipolsky, M., Schmid, R., Johannsmann, D. and Woll, C., "A novel Method to Measure Diffusion Coefficients in Porous Metal-Organic Frameworks," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8092-8097(2010).
20. Fu, Y. and Finklea, H. O., "Quartz Crystal Microbalance Sensor for Organic Vapor Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers," *Anal. Chem.*, **75**, 5387-5393(2003).
21. Ba, M., Ferrari, M., Tonoli, E. and Ferrari, V., "Sensors and Energy Harvesters Based on Piezoelectric Thick Films," *Procedia Engineering*, **25**, 737-744(2011).
22. Nakayama, S., Nazaki, R. and Senna, M., "Refinement of Nanostructured Fibroin Thin Films by Near-IR Pulsed Laser Deposition from Targets Consolidated with Autogeneous Binder," *J. Biomater. Sci.-Polym. Ed.*, **19**, 315-324(2008).
23. Hwang, M. J., Shin, W. G., Ryu, D. W. and Moon, H., "Low-Pressure Adsorption Isotherms of Aromatic Compounds on Polyisobutylene Gel Measured on a Quartz Crystal Microbalance," *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 701-707(2012).
24. Sauerbrey, G., "The Use of Quartz Oscillators for Weighing Thin Layers and for Micoweighting," *Z. Phys.*, **155**, 206-222(1959).
25. Tsionsky, V. and Gileadi, E., "Use of the Quartz Crystal Microbalance for the Study of Adsorption from the Gas Phase," *Langmuir*, **10**, 2830-2835(1994).
26. Kanazawa, K. and Gordon, G., "The Oscillation Frequency of a Quartz Resonator in Contact with Liquid," *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99-105(1985).
27. Duong, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press(1998).
28. Huang, H., Tian, M., Yang, J., Li, H., Liang, W., Zhang, L. and Li, X., "Stearic Acid Surface Modifying Mg(OH)₂: Mechanism and Its Effect on Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Mg(OH)₂ Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3325-3331(2008).