

### 지질과 PVC의 혼합액을 감응막으로 도포한 수정진동자 가스센서의 센싱 및 열화특성

장경욱<sup>1</sup>, 김명호<sup>2</sup>, 최명규<sup>3</sup>  
경원전문대학 자동차장비과<sup>1</sup>, 경원전문대학 건축설비과<sup>2</sup>, 경원전문대학 전기과<sup>3</sup>

### Sensing and Degradation Properties in the Quartz Crystal Microbalance Coated with the PVC and the Lipid Blended Materials

Kyung-Uk Jang<sup>1</sup>, Myung-Ho Kim<sup>2</sup>, Myung-Kyu Choi<sup>3</sup>  
Dept. of Automotive Maintenance Eng., Kyungwon College, Dept. of Architecture Equipment Eng., Kyungwon College<sup>2</sup>, Dept. of Electrical Eng., Kyungwon College<sup>3</sup>

**Abstract** - In the recognition of the gases using the quartz crystal microbalance (QCM) coated with the film materials, it is important to obtain the recognition ability of gases, and the stability of film coated above the QCM. Especially, the thickness of film coated above the QCM is decreased according with the using circumstance and time of QCM gas sensor. Therefore, the sensing characteristics of film is changed with these.

In this paper, we coated the lipid PC (Phosphatidyl Choline) materials varing with the blended amount of PVC(Poly Vinyl Chloride) and solution (Tetra Hydrofan:THF) above QCM to obtain the sensitive and the stability of lipid PC film. QCM gas sensors coated with film materials were measured the frequency change in the chamber of stationary gas sensing system injected 1-hexane, ethyl acetate, ethanol and benzene of 20 $\mu$ l, respectively. We also measured the degradation characteristics of QCM gas sensor to show the properties of stability.

본 실험에서는 온도에 대해서 안정한 특성을 갖는 AT-cut 수정진동자를 사용하였다. 가스센서는 수정진동자 양표면에 표1과 같은 조성액을 마이크로 실린지를 이용하여 각각 4[ $\mu$ l]씩 스펀코팅하여 제작하였다.

표 1. 센싱 필름의 종류

Sensor No.	Film Materials
Sensor 1	PC(20mg) + THF(1.8 ml)
Sensor 2	PVC(8mg) + THF(0.8 ml)
Sensor 3	PVC(8mg) + THF(1.8 ml)
Sensor 4	PVC(8mg) + THF(2.8 ml)
Sensor 5	PVC(8mg) + THF(0.8 ml) + PC(10mg) (4:1)
Sensor 6	PVC(8mg) + THF(1.8 ml) + PC(10mg) (4:1)
Sensor 7	PVC(8mg) + THF(2.8 ml) + PC(10mg) (4:1)
Sensor 8	PVC(8mg) + THF(0.8 ml) + PC(20mg) (4:1)
Sensor 9	PVC(8mg) + THF(1.8 ml) + PC(20mg) (4:1)
Sensor 10	PVC(8mg) + THF(2.8 ml) + PC(20mg) (4:1)

## 1. 서 론

가스센서는 산업 분야, 방법 및 방재 분야, 환경 분야 및 의료분야등 폭넓게 사용되고 있으며, 그 활용범위가 날로 확대되어 가고 있다.[1] 수정진동자를 이용한 가스센서는 도포된 감응막의 안정성과 가스 검출 능력이 중요하다.[2-3] 특히, 수정진동자 위에 도포된 막의 두께는 센서의 감응특성에 중요한 역할을 하지만 센서를 사용함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.[3]

본 연구에서는 스펀 코팅법을 이용하여 수정진동자 위에 지질 PC물질과 PVC를 혼합한 액을 도포하여 가스센서를 제작하였으며, 제작된 센서는 각각 20 [ $\mu$ l]의 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠이 주입된 정지계 가스 검출 시스템의 চে임버내에 장착하여 수정진동자 위에 도포한 막이 가스의 흡착정도에 따라 수정진동자의 공진 주파수 변화를 일으키는 현상을 이용하여 가스 검출 특성을 측정하였다.

또한 제작된 센서의 사용시간에 따른 안정도를 확인하기 위하여 가스센서를 58[ $^{\circ}$ C]의 고온, 50[%]의 고농도 에탄올 분위기를 장시간 노출시키면서 수정진동자 가스센서의 열화특성을 측정하였다. PVC를 첨가한 경우 센서의 내구성이 향상되는 것을 확인하였다.

## 2. 실 험

QCM 가스센서의 감응특성을 확보하면서 센서의 안정성을 얻기 위해서 지질 PC에 PVC와 THF를 혼합한 액을 표1과 같이 조성하여 막 재료로 사용하였다.

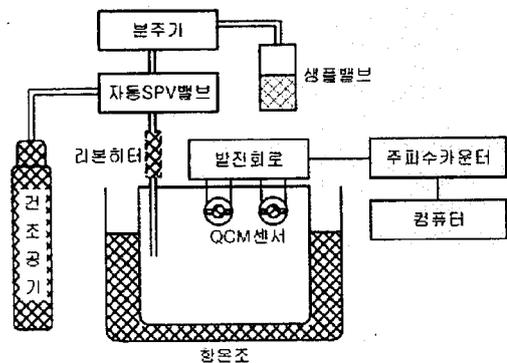


그림 1. 정지계 측정장치

가스의 검출 특성과 열화특성을 측정하기 위한 측정시스템은 그림1과 같이 진공 공급장치, চে임버, 주파수 카운터와 컴퓨터를 조합하여 구성하였으며, 이를 정지형 가스센싱 시스템이라고 부른다.[4]

제작된 가스 센서의 센싱 특성을 분석하기 위해서 정지형 가스 센싱 시스템의 চে임버 내에 가스 샘플을 주입하여 측정하였다. 사용된 샘플 가스로는 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠을 사용하였다. 이들 샘플가스는 마이크로 실린지를 이용하여 각각 20[ $\mu$ l]씩 측정시스템

의 체임버내에 주입하였다. 센서의 감응특성 측정순서는 그림2와 같이 하였다. 샘플가스의 주입시 센서의 안정성을 확보하기 위해서 건조공기를 충분히 흘리면서 감응막에 부착된 다른 샘플가스를 제거한후 새로운 샘플가스를 주입하면서 측정하였다. 수정진동자 가스센서의 주파수 응답은 온도가 27[°C]로 일정하게 유지된 체임버내에 장착된 센서셀에서 측정하였다.

600[sec]체임버내에 공기퍼지 → 600[sec]유지후 측정개시 → 가스인젝션 → 300[sec]유지 → 300[sec]퍼지 → 300[sec] 안정 상태유지 → 가스인젝션 반복

그림 2. 가스의 감응특성 측정순서도

가스의 센싱 특성을 분석하기 위해서 센서셀로부터 얻은 주파수 감소분으로부터 계산한 분배계수 K의 자연대수 값으로부터 주성분 분석을 하였다. 또한, 수정진동자 가스센서의 막두께 감소에 따른 열화특성을 측정하기 위해서 체임버내의 온도를 27[°C]로 유지한 상태에서 에탄올의 농도를 10, 20, 30, 40 및 50[%]로 변화시키면서 그림3의 측정 순서에 따라서 센서의 감응특성을 측정하였다.

Time [sec]	600	600	900	900	900	900	900	600	600
Step	Purge with dry air	Steady state	Ethanol injection					Purge with dry air	Steady state
			10%	10%	10%	10%	10%		
	← Start point of data acquisition								

그림 3. 에탄올 농도 변화에 따른 센서의 열화특성 측정표

또한, 고온, 고농도의 분위기에서 센서의 열화 특성을 측정하기 위해서 체임버의 온도를 58[°C]로 유지하고, 에탄올의 농도를 50[%]로 유지하면서 시간변화에 따른 저항변화와 공진주파수 변화를 측정하였다. 고온 고농도의 분위기에서 열화특성 측정시간은 각각 24[hr], 48[hr], 72[hr] 및 96[hr]마다 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

그림 4는 제작된 센서의 샘플가스 1-헥산, 에틸아세테이트, 에탄올 및 벤젠에 대한 감응특성을 보이고 있다. PC계열 감응막에서는 에탄올의 응답크기가 가장 큰 것을 확인할 수 있었고, PVC만의 감응막에서는 응답이 거의 보이지 않았다. 특히, PVC가 혼합된 PC막에서는 감응막으로 이용할 수 있는 정도의 센싱 특성이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 샘플가스에 대한 막의 특성을 분류하기 위하여 측정 결과를 그림 5와 같이 주성분 분석하였다.[5]

주성분 분석 결과 PC와 PVC의 혼합액으로 도포한 수정진동자 가스센서는 PC액과 PVC액으로만 도포한 수정진동자 가스센서의 사이에 위치하였다.

PVC:PC[4:10]의 수정진동자 가스센서는 PC를 도포한 가스센서쪽에 PVC:PC[4:5]막을 도포한 센서보다 가까이 위치하였다. 이는 PVC:PC[4:10]가 PVC:PC[4:5]보다 PC의 함유량이 많기 때문으로 사료된다.

그림 6은 온도 27[°C]의 체임버 내에 에탄올 농도를 10~ 50[%]로 변화시키면서 측정한 센서응답특성으로부터 얻은 것으로 감응막의 가스 흡착정도를 나타내고 있다.

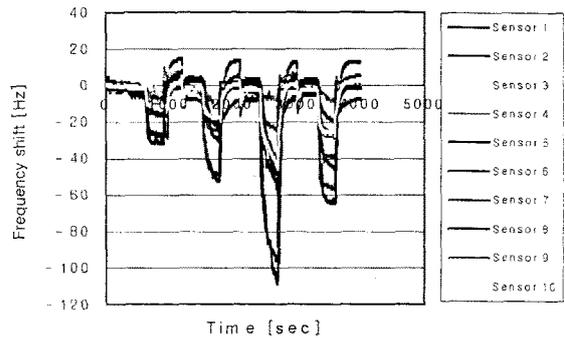


그림 4. 샘플 가스에 대한 센서의 감응특성

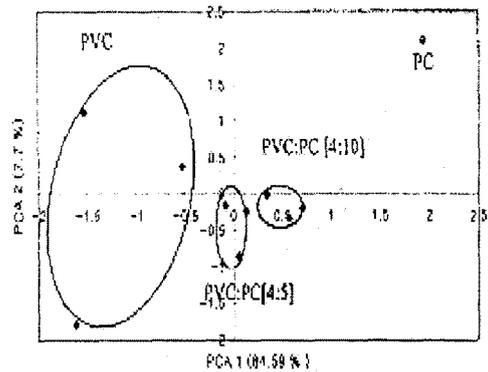
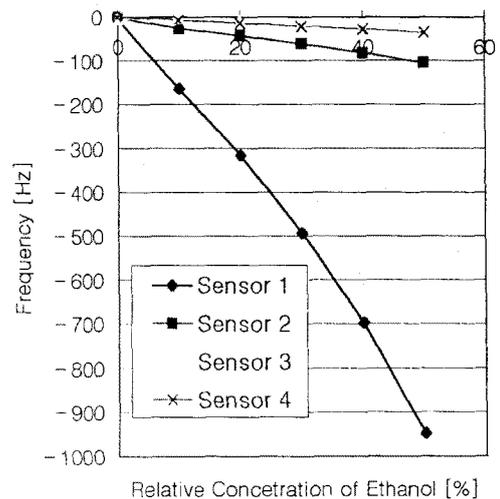


그림 5. 감응특성으로부터 얻은 주성분 분석결과



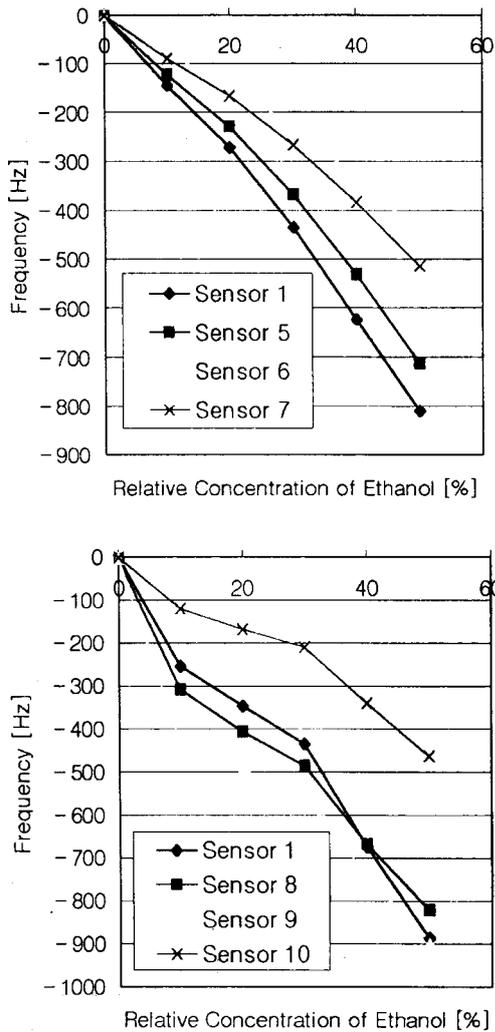


그림 6. 에탄올 농도 변화에 따른 감응막의 두께 변화  
 그림 7은 QCM 가스센서의 막두께의 감소에 따른 열화 특성을 측정하기 위해서 센서셀이 장착된 챔버를 50[%]의 에탄올 포화농도와 온도 58[°C]로 유지하면서 측정시간에 따른 QCM 가스센서의 저항 변화와 공진 주파수 변화분으로 부터 식(1)을 이용하여 감응막의 상대잔량 R을 계산한 결과이다. 열화측정시간은 각각 24[hr], 48[hr], 72[hr] 및 96[hr]로 하였다.

$$R = \frac{F_0 - F_{mhr}}{F_0 - F_{film}} \quad [\%] \quad (1)$$

- $F_0$  : 감응막 도포전의 공진 주파수 [Hz]
- $F_{film}$  : 감응막 도포후의 공진 주파수 [Hz]
- $F_{mhr}$  : m 시간 측정후의 공진주파수 [Hz]

그림에서 시간에 따라 센서를 사용하고 나서 24[hr]이내에서 필름막의 두께 변화량이 급격히 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 특히, PVC를 첨가한 막에서 두께가 감소하는 것이 둔화되는 현상을 볼 수 있었다.

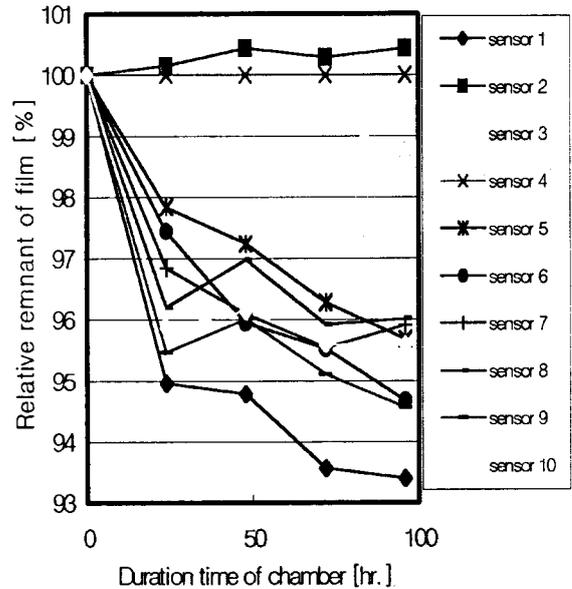
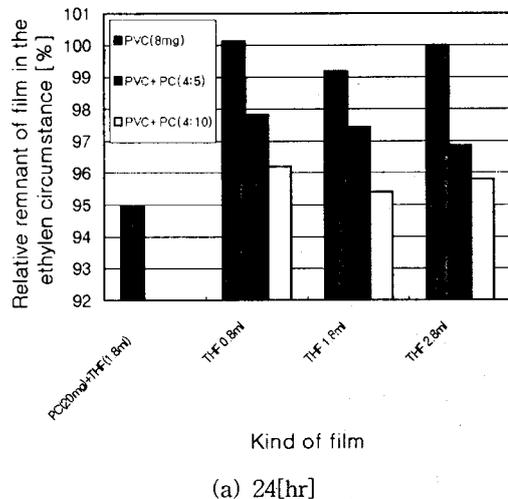
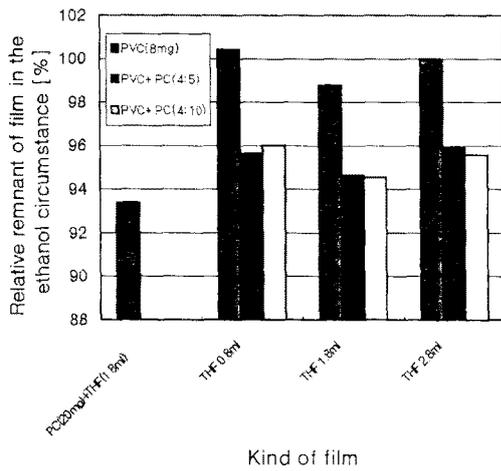


그림 7. 50[%] 에탄올 농도에서 수정진동자 가스센서의 열화특성

그림8 a~b는 센서에 도포된 감응막의 시간변화에 따른 두께 감소를 보여 주고 있으며, PVC와 GC물질이 4:5나 4:10으로 혼합된 경우 별차이 없이 감응막의 두께 감소가 둔화되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PVC를 첨가하면 감응막 자체의 가스 감응특성이 저하되는 것을 고려하면 PVC의 첨가량이 적은 4:10 혼합 비율 쪽이 가스 검출특성과 열화 특성을 고려 할 때 안정적이라는 것을 예상할 수 있다.



(a) 24[hr]



(b) 96[hr]

그림 8. 시간 변화에 따른 감응막 두께의 변화

#### 4. 결 론

수정진동자 가스센서의 감응막으로 사용되고 있는 지질 PC막의 안정성을 얻기 위해서 PC에 PVC 및 THF를 혼합한 막을 수정진동자 양면에 도포하여 가스 감응특성 및 열화 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제작된 PVC, PVC:PC[4:5] 및 PVC:PC[4:10]막을 도포한 수정진동자 가스센서의 감응특성으로부터 얻은 주성분 분석결과 패턴 분석이 잘 진행되어 가스를 검출하는데 효과적이었다.
- 2) PVC:PC[4:10]막이 PVC:PC[4:5]보다 PC의 감응막 특성에 가까운 감응특성을 보였다.
- 3) 필름의 열화 특성은 PC에 PVC를 혼합하였을 때 향상되었지만, 주파수 응답 특성은 약간 감소하였다.
- 4) PVC는 PC의 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다.

#### [참고문헌]

- [1] 高橋清 外, "ADVANCED SENSOR HANDBOOK", 培風館 (1994)
- [2] G. Sauerbrey, "Verwendung von schwingquaren zur Wagung dunner schichtenund zur Mikrowagung", Z.Phys., vol.155, pp.206-222, (1959)
- [3] J. Ide, Y. Nakamura, T. Nakamoto, T. Moriizumi, "Study of Stability of Sensing Film in Odor Sensing System", IEICE, Vol.E81-c, No.7, pp.1057-1063, 1998
- [4] T. Moriizumi et al., "Study of Active Odor Sensing System with Blender in Liquide Phase", Technical Digest of the 15Th Sensor Symposium, pp. 217-220, (1997)
- [5] W.R. Dillon and M. Goldstein, "Multivariate Analysis Methods and Applications", John Willey & Sons, Inc., New york, (1984)