HWAHAK KONGHAK Vol. 37, No. 2, April, 1999, pp. 270-275
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

탄소/흑연 수정진동자의 개발과 유기 가스센서에의 응용

김종민 · 최광재 · 김영한 · 장상목†

동아대학교 화학공학과
(1998년 9월 8일 접수, 1998년 12월 24일 채택)

Development of Carbon/Graphite Quartz Crystal and Its Application to Organic Gas Sensor

Jong Min Kim, Kwang Jae Choi, Young-Han Kim and Sang Mok Chang†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Hadan-dong, Saha-gu, Pusan 604-714
(Received 8 September 1998; accepted 24 December 1998)

요 약

본 논문은 탄소/흑연 복합재료 수정진동자의 제작과 이를 유기가스 센서로 사용하였을 때의 일반적 응답특성을 나타내었다. 탄소/흑연 복합재료막은 Pt전극의 수정진동자 한쪽 면에 고압, 고온법을 사용하여 부착시켰다. 이 후 안정성의 증대를 위해 온도범위 100 ℃에서 450 ℃까지 열처리하였다. 탄소/흑연 수정진동자의 공진특성을 평가하기 위해 임피던스 분석을 실시한 결과, 탄소/흑연을 입힌 수정진동자의 공진 어드미턴스는 지금까지 수정진동자의 가스센서법으로 사용되어 왔던 지질이 코팅된 수정진동자 보다 더 큰 어드미턴스 값을 보였다. 회분식 셀에서의 흡착과 탈착 반응을 이용하여 탄소/흑연 수정진동자의 재현성과 센서로서의 응답안정성을 설명하였고, 마지막으로 감응성을 알코올센서로서 상업적으로 이용되고 있는 세라믹센서와 1 ppm의 에탄올을 주입하여 비교하였다. 이들 결과들을 통하여 탄소/흑연 수정진동자가 유기가스센서로서 또한 새로운 분석소자로서 유용함을 알 수 있었다.

Abstract—This paper shows the properties of carbon/graphite quartz crystal and its general responses as an organic gas-sensing device. The carbon/graphite film was formed by the method of high pressure and high temperature on a side of quartz plate, which was supported by Pt electrodes. The prepared quartz crystals were heat treated in the temperature range from 100 ℃ to 450 ℃ for the enhancement of stability. The impedance analysis of the carbon/graphite quartz crystal for investigating the resonance property shows a larger admittance value than that of a lipid coated quartz crystal, which is prepared for detecting gas components in our laboratory, previously. Using the adsorption and desorption responses, the reproducibility and sensitivity are explained. The frequency responses for vaporized ethyl alcohol showed certain linearity within concentration range from 0.5 ppm to 120 ppm. The comparison of sensitivity between commercially available alcohol sensor and carbon/graphite quartz crystal is provided for a ppm of ethanol injection. The results prove the carbon/graphite quartz crystals are usable as an organic gas sensor and an analytical device.

Key words: Carbon/Graphite Quartz Crystal, Gas Sensor, Adsorption

1. 서 론

수정진동자(QCM, quartz crystal microbalance)는 미소 질량 측정소자와 용액의 점도 측정소자로 알려져 있고 이 특성을 이용한 면역시험반응 측정[1-2], 겔화반응의 관찰[3-4], 전기화학실험[5-7], 유기박막의 유변학적 특성변화 관찰[8-9], 나노미터 영역에서의 점탄성 측정[10] 등에서 많은 응용이 발표되고 있다. 특히 수정진동자는 가스성분의 정량적 측정에 응용될 때 Sauberey[11]에 의해 기술된 것처럼 높은 감응성과 타당한 결과를 보여 왔다. 수정진동자 센서는 일반적으로 목적하는 가스에 어떤 화학적 친화성을 가지는 기능성 박막을 수정진동자의 표면에 코팅하여 제작하여 왔다. 생체박막의 주요 성분인 지질은 종종 생체모방 냄새센서에서 감응성 막으로 사용되어 왔고 그 결과는 몇몇 그룹[12-13]에 의해 잘 보고되어 있다. 유기막이 코팅된 수정진동자와 일반적인 방법에 의해 막이 코팅된 수정진동자의 응답 재현성은 같은 조건의 박막을 재생하기 어렵기 때문에 때때로 명확하지 않다. 이 한계를 극복하기 위해 우리 그룹과 몇몇 그룹들은 LB(Langmuir-Blodgett)막 기술을 수정표면의 박막을 제조하기 위한 방법으로 제안했지만 이 방법 또한 감응성과 고습도에서 사용의 문제가 있었다[12-13]. 지질막 코팅 또는 유기박막 코팅 방법의 또 다른 문제점은 감응성을 높이기 위해 두꺼운 다분자막을 만드는 것이 코팅된 막의 점탄성 효과를 크게 하고, 이로 인하여 수정진동자의 주파수 안정성의 감소를 가져온다는 사실이다[14-16].

선택도와 감응성의 증가를 위해 Michael과 Richard는 항온/항체법을 사용한 주파수 증폭의 방법을 제안했지만, 불행히도 극히 적은 분

†E-mail: smjang@seunghak.donga.ac.kr

야에만 응용이 가능하다[17]. 한편, 장치의 수명은 실제 사용을 위해 가장 중요한 요소의 하나이다.

탄소는 흡착제로 잘 알려진 물질인데, 이것은 아마도 완벽하게 발달된 큰 표면구조의 특성과 관계있을 것이다. 탄소의 흡착특성에 대하여는 최근의 여러 연구[18, 19]를 통하여 지속적인 관심이 되고 있다. 탄소와 수정진동자의 결합은 수정진동자의 특성에 의해 응답의 안정성을 얻을 수 있고, 탄소의 특성으로 높은 감응성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 탄소 수정진동자는 탄소가 고온(일반적으로 1,000-3,000 ℃)에서 쉽게 안정화되고 일상의 환경 조건에서 매우 탄성적이므로 디바이스화된 수정진동자 센서로서의 가능성을 가진다. 한편, 탄소/흑연 복합재료는 액체 크로마토그래피[20], 전기화학[21-22], 생물전기화학[23-24] 분야에서 활발한 응용이 검토 보고된 바 있으므로 탄소 수정진동자는 환경감시센서, 바이오센서, 수질오염감시센서, 그리고 흡착의 인라인 분석 등에서 수정진동자의 사용을 증가시킬 것으로 기대된다.

본 논문에서는 지질이 코팅된 수정진동자와 상용 알코올 센서를 탄소 수정진동자와 비교하여 탄소 수정진동자의 유기 가스센서로서의 감응성, 재현성, 안정성 그리고 보다 발전된 가능성을 나타내었다.

2. 실 험

탄소/흑연막은 미리 여러 가지 금속전극이 스퍼터링된 수정의 한 쪽 면에 1 μm의 두께로 형성하였다. 탄소/흑연이 자체적인 전도성을 가지고는 있지만 공진특성을 조사한 결과 금속전극을 부착한 형태가 더욱 안정한 공진특성을 나타내었다. 접착 성분[20]을 포함하는 흑연입자와 탄소분말의 혼합물인 탄소/흑연막은 고온, 고압법에 의해 수정진동자 위에 접착된 후 응답의 안정성을 가지기 위하여 180 ℃와 450 ℃에서 열처리하였다. 본 제조공정을 우리는 PFC(plastic formed carbon) 공법이라 하는데 이 방법의 특징은 고기능을 가지고 있는 탄소체를 정형의 플래스틱 제품을 제작하는 것과 동일한 가공방법을 이용하여 성형을 하고 이것을 탄소화하는 방법으로 적용압력을 10 t/cm^2, 적용온도는 100-2,000 ℃가 일반적이다. 이렇게 제작한 탄소소자는 강도와 내구성, 내후성 등이 우수하여 산업전반에 걸쳐 응용이 가능하다. 탄소/흑연 분말의 전처리, 흡착특성에서 성분비의 영향, 흡착특성에 영향을 주는 탄소입자의 크기와 탄소/흑연 전극의 물리적 특성 등은 이미 보고된 바 있으며[20-22] 본 실험에서 사용한 박막의 두께는 0.1-5 μm에 해당한다.

Fig. 1은 임피던스 분석과 흡착 탈착 실험을 위한 실험장치의 개략을 나타낸다. 탄소/흑연 수정진동자의 공진특성은 일반적인 실험실 환경에서 임피던스 분석기(Yokogawa Hewlett Packard, model 4192A)로 공진영역에서 25 Hz의 주파수를 단계적으로 올려 수정진동자의 공진 파라미터들을 약 2,000 point 측정하였다.

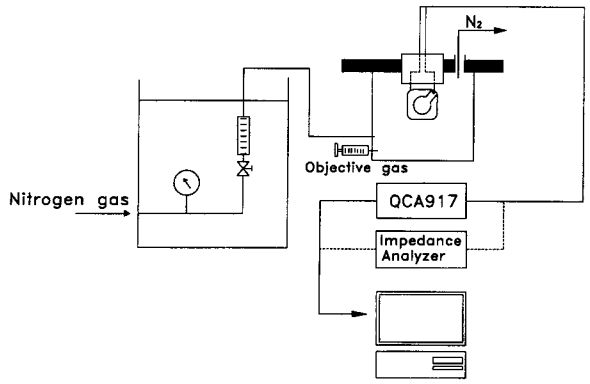


Fig. 1. Schematic diagram for measuring resonant properties and adsorption properties of carbon/graphite quartz crystal.

유기가스에 대한 이들 탄소/흑연 수정진동자의 응답특성은 회분식 반응기를 사용한 흡착과 탈착 반응으로 살펴 보았는데, 이 측정에서 연속적으로 공진저항과 공진주파수를 측정하기 위해 수정진동자 분석기(QCA917, Seiko EG&G)를 사용하였다. QCA917은 수정진동자용의 공진저항 분석기로 이의 개발은 이미 보고한 바 있다[5]. 탄소/흑연 수정진동자의 일반적인 장점을 서술하기 위해, 실험의 결과는 이전 방법[13]에 기초한 유기물질이 코팅된 수정진동자와 상용적으로 판매되고 있는 알코올 센서(NGSX-03, Japan Ceramics)의 응답과 비교하였다. 유기물질로는 이미 에탄올과의 친화성이 보고된 바 있는 콜레스테롤(질량 : 50 μg, 막두께 : 40 μm)을 수정진동자의 한 쪽 면에 캐스팅하여 사용하였다. 흡착 탈착 실험의 반응기로는 회분식 반응기(Volume 1,400 ml)를 사용하였고, SPM(SPI 3800 with contact mode AFM, Seiko Instruments Inc.)을 열처리 온도에 의한 탄소/흑연 수정진동자 표면형태의 변화를 서술하기 위해 사용하였다. 탄소/흑연 수정진동자의 순수한 온도처리에 의한 표면구조 변화를 살펴보기 위해, 먼저 탄소/흑연 수정진동자를 샘플대에 전도성 접착제로 접착하였다. 이 후 180 ℃ 온도 처리 후 모포로지를 얻고 다시 샘플대와 수정진동자를 450 ℃에서 열처리 한 후 모포로지를 얻었다. 온도처리는 질소가스분위기 또는 산소분위기에서 지정된 온도에서 약 3시간 동안 진행하였다. 다양한 종류의 알코올을 사용하여 센서 특성에 대한 열처리효과의 영향을 역시 흡착, 탈착 실험을 통하여 알아보았다. 모든 시약들은 Wako. Pure. Chem. Co.의 분석용 특급 시약을 사용하였고, 모든 실험장치는 GPIB(IEEE-4881) 인터페이스를 통한 퍼스널 컴퓨터(Epson, model 286LS)로 조절되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소/흑연 수정진동자의 공진특성

Fig. 2는 공진영역에서 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자 (a), 전극으로 Cr을 사용하여 수정진동자의 양면을 탄소/흑연으로 피막하고

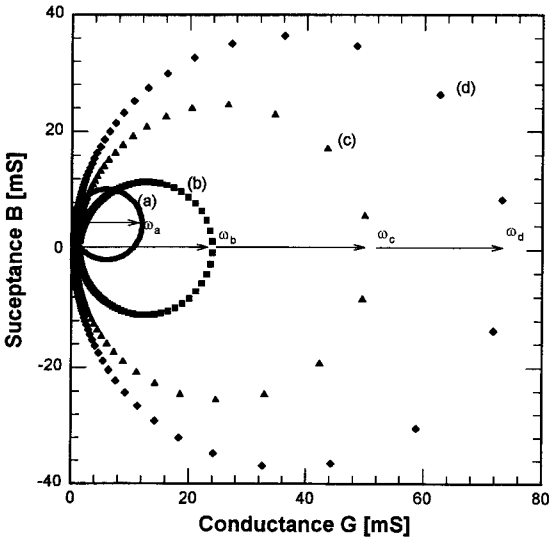


Fig. 2. The admittance diagrams of cholesterol coated quartz crystal (a), CGQC with both sides of quartz crystal coated with carbon graphite and stabilized at 180 ℃ (b), a side of quartz crystal coated with carbon graphite and stabilized at 450 ℃ (c), a side of quartz crystal coated with carbon graphite and stabilized at 180 ℃ (d).

180 ℃에서 열처리하였을 때 탄소/흑연 수정진동자(b), 전극으로 Pt를 사용하여 수정진동자의 한쪽 면을 탄소/흑연으로 피막한 후 450 ℃에서 열처리한 경우(c), 전극으로 Pt를 사용하여 수정진동자의 한쪽 면을 탄소/흑연으로 피막한 후 180 ℃에서 열처리한 경우의 (d) 콘덕턴스와 서셉턴스의 관계를 나타낸다. Fig. 2에서 모든 탄소/흑연 수정진동자의 최대 전도도는 거의 실수축인 반면 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자의 최대 전도도는 허수 축인 가상 영역으로 이동되어 있다. 콜레스테롤 코팅의 경우, 점탄성 막의 특성에 따라 수정진동자의 정전용량이 증가함으로써 이러한 변화가 일어났다고 생각된다. 양면에 탄소를 코팅한 탄소/흑연 수정진동자의 최소 전도도(b)는 막이 수정진동자의 거의 전 영역을 덮기 때문에 정확하게 제로에 존재하지 않는다. 즉, 약간의 전도도가 수정진동자의 모서리에 존재함으로서 전도도의 최소 값이 양의 영역으로 쉬프트하여 있다. 탄소/흑연 수정진동자의 공진특성에 대한 열처리의 효과는 (c)와 (d)를 비교함으로써 이해할 수 있다. 각 원의 지름은 1/R을 의미하기 때문에 (여기서 R은 공진저항)[25, 26], 180 ℃에서 열처리한 것이 공진에 대한 저항이 더 작다는 것을 알 수 있다. 450 ℃에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자의 공진저항의 증가는 다양한 현상에 의해 야기될 수 있지만 가장 주요한 원인은 진동에너지 분산에 영향을 주는 막 구조의 변화이다[27]. 또 다른 가능성은 탄소/흑연 수정진동자의 열처리 과정 중의 Pt전극의 산화이다. Fig. 2에서 측정된 공진저항은 (a), (b), (c), (d)에 대하여 각각 80, 55, 25 그리고 15 Ω이다. 일반적으로, 금 전극을 가진 수정진동자의 경우 약 9 Ω의 공진저항을 가진다. 이들 결과는 각각의 수정진동자가 발진회로에 의해 사용될 때 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자보다 탄소/흑연 수정진동자가 더 안정한 공진주파수를 공급한다는 것을 의미한다[16]. 탄소/흑연 수정진동자의 낮은 공진저항은 탄소/흑연의 강한 탄성막이 수정진동자의 표면에서 진동 에너지 손실을 적게 하기 때문으로 사료된다[28].

공진특성을 평가하는데 있어서 공진저항과 마찬가지로 quality factor(Q factor)를 사용할 수 있다[16]. 수정진동자의 Q factor는 손실된 에너지에 대한 저장된 에너지의 비로 정의되고 발진하는 동안 진동에너지 분산의 역과 거의 같다. 수정진동자의 Q factor는 식 (1)에 의해 정의된다.

$$Q = \omega_s/(\omega_2 - \omega_1) \approx \omega_{G_{max}}/(\omega_2 - \omega_1) \text{ 또는}$$

$$\omega_s = \sqrt{1/LC}, \text{ i.e. } Q = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{L}{C}} \quad (1)$$

여기서, L은 인덕턴스, C는 직열 용량, R은 공진저항, ω_s는 전도도 G의 최대값을 주는 주파수, ω_1과 ω_2는 서셉턴스 B의 최대값과 최소값에서의 주파수이다.

탄소/흑연 막에서의 탄소의 입자 크기와 탄소/흑연의 성분비는 Q factor와 감응성(sensitivity)에 중요한 역할을 한다. 이들 특성들은 후에 다시 보고하기로 하겠고 본 실험에서 사용된 성분비는 탄소/흑연 =7/3으로 하였다.

콜레스테롤이 코팅된 수정진동자 (a)에 대해 관측된 Q factor는 2,500이고 탄소/흑연 수정진동자 (b)에 대해서는 14,100, 탄소/흑연 수정진동자 (c)에 대해 35,000, 탄소/흑연 수정진동자 (d)에 대해서는 60,000이다. 탄소/흑연 수정진동자의 Q factor는 탄소/흑연 막 구조가 적지만 에너지 손실이 있기 때문에 금 전극이나 백금 전극으로 코팅된 수정진동자(일반적으로 공기 중에서 100,000이상)의 Q factor보다는 적다.

3-2. 탄소/흑연 수정진동자의 응답 안정성과 재현성

Fig. 3은 용기에 넣은 후 정상상태에 도달할 때까지 탄소/흑연 수정진동자의 일반적인 응답특성을 나타낸 것으로 탄소/흑연 수정진동자의 흡착능력을 이해할 수 있다. Fig. 3에서, 처음 5분 동안 탄소/흑연 수정진동자의 공진주파수는 거의 일정한 값을 유지하지만, 이 범위 이후 셀에 있던 어떤 증기성분의 흡착에 의해 공진주파수는 연속적으로 감소한다. 약 30분 후 탄소/흑연 수정진동자는 약 ±0.5 Hz의 주파수 변화를 가지면서 안정한 상태를 나타낸다. Fig. 3에 있어서, A부분의 기울기가 탄소의 흡착력을 의미하기 때문에, 이 기울기의 조절은 감응성 증대를 위해 풀어야 할 가장 중요한 문제이다. A부분의 기울기는 주로 열처리 온도에 의해 조절되고, B부분에서 주파수 변화는 주로 열처리 후 냉각속도에 의존한다. A부분의 열처리 온도의 효과는 다음 장에서 논의된다. 열처리온도가 일정할 때 냉각속도는 B영역에 영향을 준다. 예를 들면, Fig. 3에서 주파수 안정성은 450 ℃에서 열처리 후 약 1 ℃/min의 냉각속도에 의한 것이다. 그러나 이 주파수 안정성은 3 ℃/min의 냉각속도에 의해 1.5 Hz/min으로 감소된다. 냉각 공정 중 질소가스를 주입하는 경우 공진주파수의 안정성은 더욱 증가한다. 탄소/흑연 수정진동자의 응답의 재현성은 연속적인 흡착과 탈착 방법을 사용하여 실험하였다.

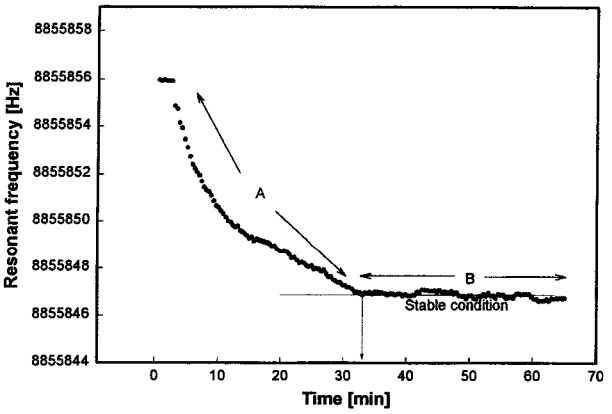


Fig. 3. Stable state description of a CGQC, which was heat-treated at the temperature of 450 ℃.

Fig. 4는 450 ℃에서 온도 처리된 탄소/흑연 수정진동자에 약 2.5 ppm의 기화된 에틸알코올을 연속적으로 투입할 때의 공진주파수 변화를 나타낸다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 실험하는 동안 흡착과 탈착 공정의 기울기는 거의 같다. 연속적인 3단계에서 탈착 공정후 공진주파수는 약 0.5 Hz 주파수 변화내에서 그 본래의 값을 회복한다. 일반적으로, 수정진동자의 공진저항 분석이 흡착과 탈착 메카니즘을 이해하기 위한 더 많은 정보를 제공할 수 있지만, 탄소/흑연 수정진동자는 본 실험의 경우 단지 약 0.5 Ω의 공진저항 변화를 나타내었

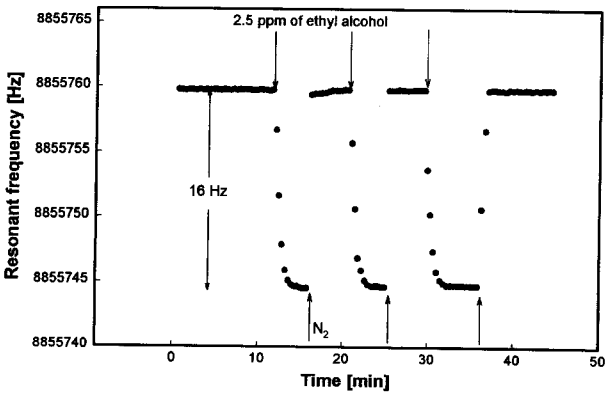
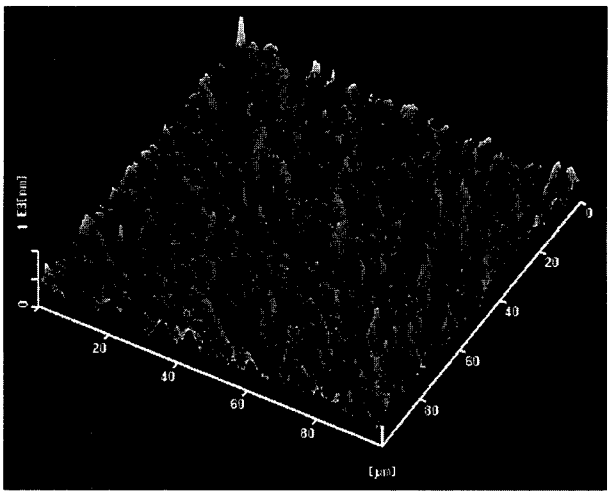
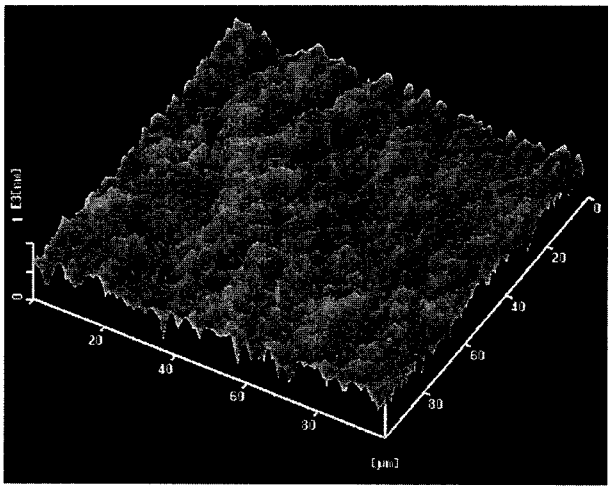


Fig. 4. The reproducibility of CGQC for the 2.5 ppm of vaporized ethyl alcohol.



(a)



(b)

Fig. 5. The morphological changes by the temperature of heat-treatment. (a) is the contact-mode AFM topography after heat-treatment at the temperature of 180 ℃ and (b) is that of 450 ℃. Image area are 100×100 μm² with 1 μm of vertical scale.

다. 이 사실은 탄소/흑연 막이 매우 탄성적이라는 것을 의미하고 또한 공진저항의 사용이 가스성분의 구별을 위해 그렇게 도움이 되지 못함을 의미한다[29, 30]. 이 측정에서 공진주파수의 S/N비는 기화된 에틸알코올의 2.5 ppm에 대해 약 15를 나타낸다. S/N(signal/noise) 비에서 노이즈는 가스성분의 주입(첫 번째 주입)전의 공진주파수 변화, 즉 10분 동안 최대와 최소주파수 사이의 차이에 의해 계산되었고, 신호는 가스주입에 의한 포화 주파수에 기초한다.

3-3. 탄소/흑연 수정진동자의 열처리

금속전극에 대한 탄소/흑연의 부착력과 흡착 특성들은 주로 열처리 온도와 흑연입자에 대한 탄소분말의 비율에 의존하기 때문에 열처리는 탄소/흑연 수정진동자를 만들기 위한 가장 중요한 공정의 하나이다. 탄소/흑연 막의 흡착특성에 대한 탄소입자의 크기와 성분비의 영향은 이미 보고된 바 있다[16]. 탄소/흑연 수정진동자의 경우 금속전극의 산화에 대한 고려가 필요하므로, 현재에 있어서 열처리의 온도는 어떤 범위내에서 제한된다.

Fig. 5는 180 ℃(a)와 450 ℃(b)에서 열처리한 후 탄소/흑연 막의 표면형상 변화를 100×100 μm²의 면적에서 나타낸 것이다. Fig. 5에서

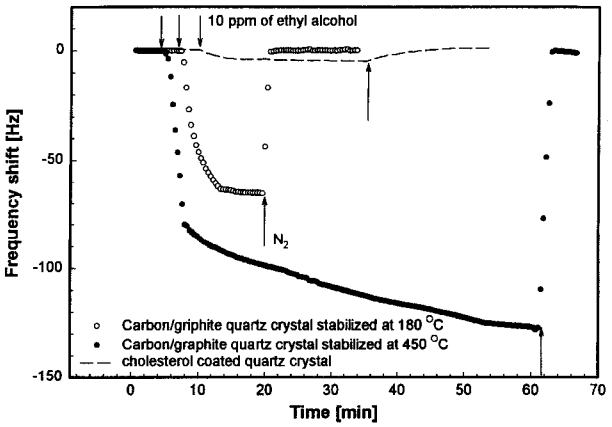


Fig. 6. The adsorption characteristic changes for 10 ppm of vaporized ethyl alcohol by the temperature of heat-treatment. CGQC after heat-treatment at 180 ℃ (○), CGQC after heat-treatment at 450 ℃ (●) and cholesterol-coated quartz crystal (-----).

180 ℃에서 열처리한 후 탄소/흑연 수정진동자는 450 ℃에서 열처리한 후의 표면형상보다 더 작은 표면영역을 가진다. 전체적인 면적의 증대는 더 좋은 흡착 특성을 가지게 할 수 있지만 탄소 막의 두께에 의해 더 큰 공진저항을 만든다.

Fig. 6은 450 ℃(●)와 180 ℃(○)에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자의 10 ppm의 에탄올에 대한 공진주파수 변화를 나타낸 것이다. 비교를 위하여, 감지원리로서 가스성분과 막사이의 친화성을 이용하는 방법의 하나로 금전극 위에 콜레스테롤을 코팅한 수정진동자(50 μg)의 응답을 점선으로 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 탄소/흑연 수정진동자의 공진주파수의 변화는 콜레스테롤을 코팅한 수정진동자의 주파수 변화보다 더 크게 나타났다. Fig. 6에서 S/N비율은 180 ℃의 열처리온도에 대해서 55, 450 ℃의 열처리 온도에 대해서는 120, 콜레스테롤을 코팅한 수정진동자에 대해서는 3으로 나타났다. 흡착과 탈착 속도의 비교 또한 흥미롭다. 180 ℃에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자와 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자의 경우에는 포화응답의 90 %에 도달하기 위해 비슷한 시간이 필요하다. 한편, 450 ℃에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자의 경우는 포화응답의 같은 퍼센트에 도달하기 위해 3배 이상의 시간이 요구된다. 탈착의 90 %에 도달하기 위한 시간은 탄소/흑연 수정진동자와 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자가 매우 다르게 관찰되었다. 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자는 원래의 공진주파수를 회복하기 위해 약 10분 정도가 필요하지만 탄소/흑연 수정진동자는 단 1분을 필요로 한다. 이들 결과는 두 수정진동자에 있어서 기화된 에틸알코올의 침투 깊이가 다름을 나타내며, 탄소/흑연 수정진동자는 탄소의 자연적인 흡착특성을 이용하기 때문에 콜레스테롤과 에틸알코올 사이의 친화적 결합 에너지보다 더 작은 탈착 에너지가 필요함을 나타낸다. 사실상, 많은 화학센서가 목표물질과 센서사이의 친화력을 이용하기 때문에 일반적인 가스센서에서 이러한 긴 reset time은 해결을 필요로 하는 근본적인 문제의 하나이다. 탄소/흑연 수정진동자에 대한 온도처리의 영향에 있어서 흡착형태의 변화는 주로 수정진동자에 탄소/흑연의 부착을 증대하기 위해 사용된 수지의 역할에 의해 야기되는데, 이는 이들 수지가 열처리에 의해 더 쉽게 영향을 받기 때문에 흡착특성 또한 어떤 영향을 받기 때문으로 사료된다[21].

Fig. 7은 다양한 종류의 알코올에 대해 열처리 온도에 의한 응답의 변화를 나타낸다. 8 ppm의 메틸알코올, 6 ppm의 에틸알코올 그리고 4 ppm의 노르말 프로필 알코올이 목표 가스성분으로 사용되었다. Fig. 7에서 메탄올의 흡착 공정들은 단지 절대값의 변화만 보이지만,

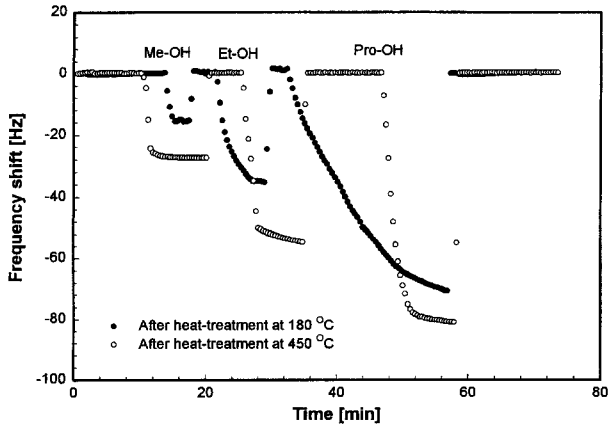


Fig. 7. The adsorption characteristic changes for the various kinds of alcohol by the temperature of heat-treatment. CGQC after heat-treatment at 180 ℃ (○), CGQC after heat-treatment at 450 ℃ (●).

에탄올과 프로판올의 흡착공정은 열처리 온도에 의해 기울기 변화를 나타낸다. 450 ℃의 열처리 후 전체적인 목표 가스에 대하여 탄소/흑연 수정진동자는 흡착 공정에서 빠르고 큰 주파수 변화를 나타낸다. 흡착에 있어서 기울기 변화는 450 ℃에서 열처리한 후 확대된 흡착부분에 의해 야기된 것일 것이다. 열처리 온도의 결정을 위한 임피던스 분석, 감응성의 변화, 그리고 이에 따른 모포로지의 변화에 대한 연구는 열처리 온도의 최적온도가 존재함을 나타낸다. 또한 감응성과 응답 안정성은 감응성이 커지면 응답 안정성이 감소하는 서로 상반되는 결과를 나타내었다. 이러한 다양한 온도처리에 대한 계속적 연구의 결과로 우리는 400 ℃가 백금전극을 사용할 경우 최적의 처리온도로 결론지었다.

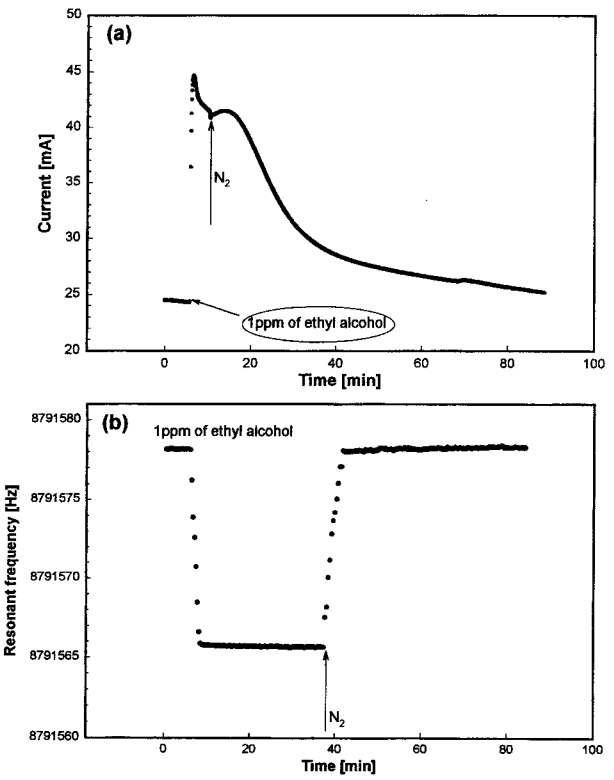


Fig. 8. The comparison of sensitivity between ceramic sensor (a) and CGQC (b) for a ppm of vaporized ethyl alcohol.

3-4. 탄소/흑연 수정진동자의 감응성

위 단락들에서 서술했듯이 가장 좋은 응답은 400 ℃에서 탄소/흑연 수정진동자를 열처리한 후 얻어졌다. Fig. 8에 상용적으로 사용되고 있는 쎄라믹 알코올 센서의 응답(a)과 400 ℃에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자(b)의 에틸알코올 1 ppm(실험 조작상 가능한 error : ±0.5 ppm)에 대한 응답특성을 나타내었다. 이 실험에서 사용된 쎄라믹 센서는 가스성분이 흡착될 때 전기적 저항이 변화하는 것을 이용하며, 특히 이 센서는 에틸알코올에 가장 좋은 친화력을 가지고 있어 현재 음주측정기로 이용된다. Fig. 8에서 흡착공정은 두 센서가 유사하지만 탈착 공정은 근본적인 차이를 나타낸다. 쎄라믹 센서의 경우 전류의 응답이 포화점으로부터 자동적으로 감소하지만 탄소/흑연 수정진동자는 질소가스가 흐르기 전에는 포화점에 유지된다. 질소가스가 흐른 후 두 센서는 그들의 원 위치를 회복하지만 회복시간은 매우 다르게 관찰됐다. 탄소/흑연 수정진동자의 경우 회복시간은 단지 2분 걸렸지만 쎄라믹 센서는 약 100분이 걸린다. 산소(공기 중에서)가 관계된 경우 탈착 공정동안 쎄라믹 센서의 reset time은 약 60분 걸리고 탈착 공정 중 응답의 증가는 보이지 않았다. 간단한 계산에 의하면 탈착 속도에 의한 reset time은 탄소/흑연 수정진동자가 쎄라믹 센서보다 약 50배 더 빠르다. 이들 결과는 탄소/흑연 수정진동자와 쎄라믹 센서에 있어서 기화된 에틸알코올의 침투깊이가 전혀 다름을 나타낸다. 탄소/흑연막의 두께에 따른 감응성의 변화 또한 위의 방법으로 연구되었다.

Fig. 9는 탄소/흑연 수정진동자의 탄소/흑연 막의 각 두께에 따른 에틸알코올 10 ppm과 1 ppm에 대한 주파수 변화(a) 그리고 S/N 비율(b)의 변화를 나타낸다. Fig. 9(a)에서 기화된 에틸알코올 1 ppm에 대한 주파수 변화의 결과는 막 두께에 따라 큰 차이가 없지만, 10 ppm에 대한 이들 결과는 막 두께가 증가함에 따라 주파수변화의 폭이 커진다. Fig. 9(b)에서 S/N비율 또한 주파수변화의 결과와 유사한 경향을 보이지만 실험된 두께 범위에서 가장 좋은 조건이 존재한다. Fig. 9(b)에서 최상의 막 두께 조건은 알코올 농도가 10 ppm일 때 더욱 심하게 나타난다. 계속된 실험의 결과에 의하면 알코올의 농도가 100 ppm일 때는 이 경향이 더욱 심하게 나타나 알코올의 농도가 고농도가 됨에 따라 탄소/흑연 막의 두께가 중요함을 알 수 있었다. Fig. 5에서 기술했듯이 막 두께의 증가는 큰 공진저항을 발생시키므로 Fig. 9의 결과는 주로 막 두께가 증가함에 따른 노이즈와 흡착능력의 변화에 의해 야기되었다고 사료된다. 비록 탄소/흑연 막이 매우 탄성적이지만 막 두께의 증가는 큰 공진저항을 낳고 이것은 탄소/흑연 막의 증가된 noise level을 의미한다[28]. 노이즈의 증가는 첨가

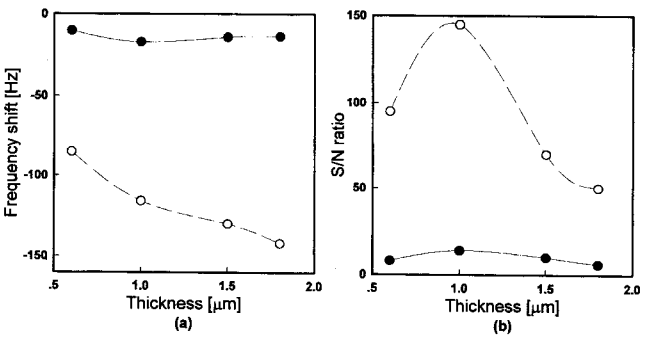


Fig. 9. The influence of film thickness of carbon graphite on the frequency shift (a) and S/N ratio (b).
—●— Responses for 1 ppm of vaporized ethyl alcohol
—○— Responses for 10 ppms of vaporized ethyl alcohol

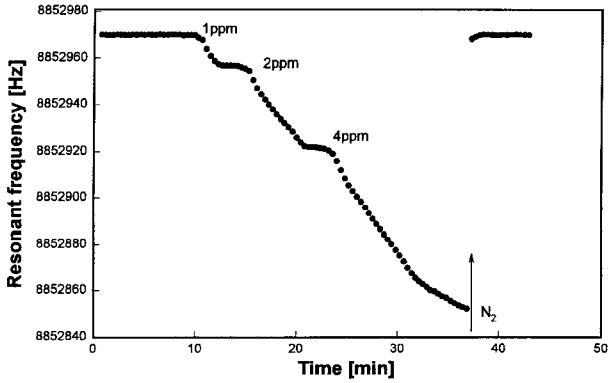


Fig. 10. The responses of carbon/graphite quartz crystal for stepped injections of ethyl alcohol.

된 바인더 성분에 의해 영향받는데 이는 탄소/흑연 막과 비교할 때 바인더 성분이 매우 점성 막이기 때문이다. 막의 두께가 얇을(0.6 μm) 경우에는 막은 좋은 응답을 얻기 위한 충분한 표면적을 가지지 못한다. 결론적으로 Fig. 9는 감응성의 관점에서 가장 좋은 막 두께가 존재함을 나타내고 있다.

Fig. 10은 1 μm두께의 탄소 막에 대한 에틸알코올의 연속적인 주입에 따른 주파수응답을 나타낸다. 탄소/흑연 수정진동자의 주파수 변화는 1, 2 그리고 4 ppm의 에틸 알코올의 농도에 대해 각각 약 16, 34 그리고 72 Hz이다. 이 결과는 탄소/흑연 수정진동자가 정량 분석에서도 응용될 수 있다는 것을 의미한다. 본 탄소/흑연 수정진동자의 signal saturation은 500 ppm의 농도에서 관찰되었고, 주파수 응답은 1 ppm에서 120 ppm의 범위에서 선형성을 보였다.

4. 결 론

이 논문에서 우리는 가스센서로서 탄소/흑연이 압축 코팅된 수정진동자의 감응성, 재현성, 안정성 그리고 공진특성을 설명했다. 이 수정진동자는 고 전도도, 주파수 안정성 그리고 일반적인 유기막 코팅방법에 의해 제작된 센서보다 더 좋은 감응성을 보였다.

본 실험의 결과 최상의 공진주파수 응답을 얻기 위한 열처리의 최적 온도와 탄소/흑연의 최적 두께가 존재한다는 것을 알 수 있었다. 탄소/흑연 수정진동자 수명과 재현성은 탄소/흑연이 매우 안정한 물질이기 때문에 거의 반영구적이고 우수하다. 저자들은 탄소/흑연의 다양한 응용이 환경감지센서, 수질오염센서, 바이오센서, 분자간 상호작용의 연구, 흡착에의 응용이 가능하기 때문에 이 연구가 분석과학에서 탄소/흑연 수정진동자의 폭 넓은 사용을 유발하리라 기대한다. 또한 본 연구가 흑연/탄소 수정진동자의 첫 번째 연구임을 믿어 의심치 않는다.

감 사

본 연구는 동아대학교 교내연구비와 1998년도 교육부 학술연구조성비의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Muramatsu, H., Dicks, J. M., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
2. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *J. of Membrane Science*, **41**, 281(1989).
3. Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta.*, **215**, 91(1988).
4. Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta.*, **217**, 321(1989).
5. Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311(1992).
6. Yufan, H., Ying, W., Guoyi, Z. and Erkang, W.: *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 65(1997).
7. Orata, D. and Buttry, D. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574(1987).
8. Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Polymer*, **40**, 3291 (1999).
9. Chang, S. M., Kim, J. M., Muramatsu, H., Ataka, T., Cho, W. J. and Ha, C. S.: *Polymer*, **37**(16), 3757(1996).
10. Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Applied Physics Letters*, **74**, 466(1999).
11. Sauerbrey, G. Z.: *Phyziks*, **155**, 206(1959).
12. Choi, S. A., Kim, S. R., Kim, J. D., Park, M. S., Chang, Y. K. and Chang, S. M.: *Sensors and Materials*, **8**(8), 512(1996) and there in.
13. Chang, S. M., Iwasaki, Y., Suzuki, M., Tamiya, E., Karube, I. and Muramatsu, H.: *Anal. Chim. Acta.*, **249**, 323(1991).
14. Krim, J. and Widom, A.: *Physical Review B*, **38**(17), 184(1988).
15. Krim, J., Solina, D. H. and Chiarello, R.: *Physical Review Letters*, **66**(2), 181(1991).
16. Buttry, D. A. and Ward, M. D.: *Chem. Rev.*, **92**, 1355(1992).
17. Richard, C. E. and Michael, D. W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8623 (1988).
18. Park, J. H., Jun, J. H., Hwang, K. S. and Lee, W. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 301(1995).
19. Takeuchi, Y., Yanagisawa, K., Tanaka, Y. and Tsuruoka, N.: *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 377(1997).
20. Ikarashi, Y., Blank, C. L., Suda, Y., Kawakabo, Y. and Maruyama, Y.: *J. of Chromatography A*, **718**, 267(1995) and there in.
21. Kawakubo, T., Suda, Y., Negishi, A. and Kaneko, H.: *TANSO (Japanese)*, **16**, 201(1995).
22. Kinoshita, H., Suda, Y., Kawakubo, T. and Ikeda, T.: *BUNSEKI KAGAKU(Japanese)*, **43**, 709(1994).
23. Jonathan, A. S.: *Anal.Chem.*, **58**, 1033(1986).
24. Miyawaki, O. and Wingard, L. B.: *Biotech & Bioeng.*, **26**, 1364 (1984).
25. Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka., T.: *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 279(1991).
26. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta.*, **251**, 135(1991).
27. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal.Chem.*, **60**, 2142 (1988).
28. Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chim. Acta.*, **225**, 399(1989).
29. Muramatsum, H. and Kimura, K.: *Anal.Chem.*, **64**, 2502(1992).
30. Muramatsu, H., Egawa, A. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 89(1995).