Korean Chem. Eng. Res., Vol. 48, No. 3, June, 2010, pp. 405-408

단 신

수정진동자를 이용한 박막의 흡착 측정

김병철 · 박정우 · 김영한†

동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단동 840번지
(2010년 2월 11일 접수, 2010년 4월 5일 채택)

Adsorption Measurement of Thin Film Using a Quartz Crystal Resonator

Byoung Chul Kim, Jung Woo Park and Young Han Kim†

Department of Chem. Eng., Dong-A Univ., 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea
(Received 11 February 2010; accepted 5 April 2010)

요 약

박막의 흡착특성인 흡착표면적과 세공크기를 수정진동자를 이용하여 측정하는 새로운 방법을 제안하였으며 그 성능을 조사하였다. 수정진동자의 표면에 박막을 직접 제조하여 흡착능을 측정함으로써 박막상태에서 흡착능을 측정하였으며, 이산화탄소를 피흡착 기체로 사용하여 측정이 용이하도록 하였다. 흡착측정 결과로부터 흡착면적은 양호하게 측정이 가능함을 알 수 있었으나, 세공크기의 측정에는 다소 오차가 발생하였다. 간단히 구할 수 있는 이산화탄소를 이용하여 상온에서 박막상태 흡착제의 흡착능 측정이 가능함을 제시하였다.

Abstract – A technique to measure the adsorption characteristic of surface area and pore size of a ceramic thin film is proposed, and its performance is examine. The thin film is fabricated directly on the resonator surface to measure the adsorption capacity of the film as it is, and using carbon dioxide makes the measurement easy. The results indicates that the measured surface area is satisfactory, while the pore size has some error. It is suggested that readily available carbon dioxide can be used to determine adsorption capacity of thin film at room temperature.

Key words: Adsorption Characteristic Determination, Quartz Crystal Resonator, TEOS

1. 서 론

흡착제의 흡착표면적은 흡착을 이용한 분리장치의 설계에서 가장 중요한 설계인자이고 흡착제의 특성해석에서 가장 많이 활용하는 흡착제의 특성치이다. 이러한 흡착제의 특성치를 측정할 때 가장 많이 사용하는 방법은 질소가스 흡착량 측정방법이다. 종전에는 질소 흡착량의 무게를 측정하는 방법을 많이 사용하였으나, 수정진동자를 이용한 미세 압력 센서의 개발에 따라 최근에는 압력의 변화를 측정하여 흡착부피를 계산하는 변형 용량법이 많이 사용되고 있다. 피흡착 물질이 흡착됨에 따라 부피를 알고 있는 공간의 압력이 변화하고 이를 흡착부피로 환산하는 편리한 방법이지만, 압력이 변화할 정도의 흡착량을 갖도록 초저온 상태를 유지하며 흡착량을 측정할 필요가 있다. 특히 흡착제가 수십 미크론 두께의 박막인 경우 기존의 흡착 측정장치에 사용할 시료를 준비하는 것이 어렵다. 흡착측정용 시료의 상태가 변함에 따라 박막상태와 다른 측정치를 얻을 가능성이 크다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yhkim@mail.donga.ac.kr
‡이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

수정 진동자는 얇은 수정판의 양쪽에 금속 전극을 설치하고 전극에 전기를 인가하면 수정판이 두께방향에 수직으로 평행하게 왕복운동을 하게 되는데, 이때의 진동은 고유의 공진 주파수에 따른다. 이 주파수는 수정판의 두께와 전극의 크기에 따라 고유한 값을 가지지만, 전극표면에 다른 물질이 부착될 때 고유주파수에 미세한 변화가 생긴다. 예를 들어 9 MHz의 수정진동자의 전극에 1.4 ng의 무게가 추가되면 1 Hz의 주파수가 감소한다[1]. 이를 활용한 것이 수정 진동자 미량저울이며 전극표면에 부착된 물질의 미세한 무게 변화를 주파수의 변화로 나타내는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성을 이용하기 위하여 대기 중의 미량물질이나 물속의 미량물질 측정에 대한 민감도의 측정방법이 소개된 바 있다[2]. 수정진동자를 활용하면 여러 가지 미량변화의 측정이 가능하여 결정의 생성과정[3], 기상이나 액상에서의 농도변화 측정[4,5], 노점의 측정[6], 고분자재료의 물성측정[7], 흡착량의 측정[8,9] 등 다양한 화학공정에서의 측정응용이 가능하다.

본 연구에서는 수정진동자를 이용하여 실리콘 박막의 흡착량을 측정하는 시험을 하였다. 수정진동자의 모양이 평판이므로 박막의 형성이 용이하고, 수정진동자로 미량의 변화를 측정하는 것이 가능하므로 흡착시험에 응용하고자 한다. 또 피흡착 물질을 기존의 질

소 대신 이산화탄소를 사용함으로써 측정조작을 용이하게 하고자 한다. 이산화탄소의 압력에 따른 흡착량의 측정결과로부터 BET 등온 흡착식을 이용하여 박막의 세공면적과 세공크기를 계산하고자 한다.

2. BET 흡착등온선

흡착제의 표면에 피흡착 물질의 분자가 고르게 흡착된다고 가정하면 피흡착 물질의 양과 기체의 온도, 압력, 흡착량으로부터 흡착제의 기공특성을 계산할 수 있다. 여기서는 BET(Brunauer, Emmett and Teller) 계산법을 사용하였다. 주어진 압력에서 측정된 주파수의 변화로부터 표준상태에서 흡착된 피흡착 물질의 부피를 얻을 수 있고, 흡착제의 단위 질량당 총 흡착량을 계산할 수 있다. 단분자층의 흡착은 단위 질량당 필요로 하는 흡착부피로 BET 등온선으로부터 압력에 따른 흡착부피 V_a를 계산할 수 있다.

$$\frac{p}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0} \tag{1}$$

여기서 p_0는 피흡착 기체의 포화 압력이고, C는 흡착열과 관계하는 매개 변수이며 기체의 흡착열 및 액화열과 지수적으로 연관된 상수이다. V_m은 흡착제 표면에 피흡착 기체가 단분자로 고루 흡착되었다고 가정할 때의 단분자층 기체부피이다. 압력에 따른 흡착량에서 구해진 흡착부피와의 사이에서 기울기와 절편으로 부터 단분자층의 부피가 얻어진다. 이를 이용하여 다음 식 들로부터 흡착 표면적과 세공부피를 각각 구할 수 있다.

$$a_s = L\sigma\frac{V_m}{22414} \tag{2}$$

단분자층 기체부피 V_m으로부터 식 (2)를 사용하여 흡착 표면적을 구할 수 있다. 여기서 L은 아보가드로수이고, σ는 흡착단면적, 즉, 흡착제의 흡착표면의 면적이다.

$$V_P = \frac{VM_g}{22414\rho_g} \tag{3}$$

흡착세공의 부피는 식 (3)을 사용하여 구할 수 있다. 여기서 M_g는 피흡착 기체의 분자량, ρ_g는 피흡착 기체의 밀도를 나타낸다. 흡착세공의 모양이 원통이라고 가정하면 세공부피와 표면적으로부터 평균 세공직경이 산출된다.

3. 실 험

3-1. 박막용액의 제조

흡착특성의 측정에 사용된 박막의 재료는 순도(WT%) 98%의 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate, Aldrich, U.S.A.)를 사용하였다. 촉매로써 99.85%의 메탄올(Hayman., UK)과 35%의 염산(Junsei, Japan)을 사용하였으며 박막의 균열방지를 위하여 건조조절제로 98%의 DMF(N,N-Dimethyl formamide, Junsei, Japan)를 사용하였다. 50 ℃로 유지된 항온조에 교반기와 환류냉각기를 부착한 플라스크를 설치하고 TEOS, DMF, 메탄올, 염산을 각각 1 : 2 : 4 : 0.05

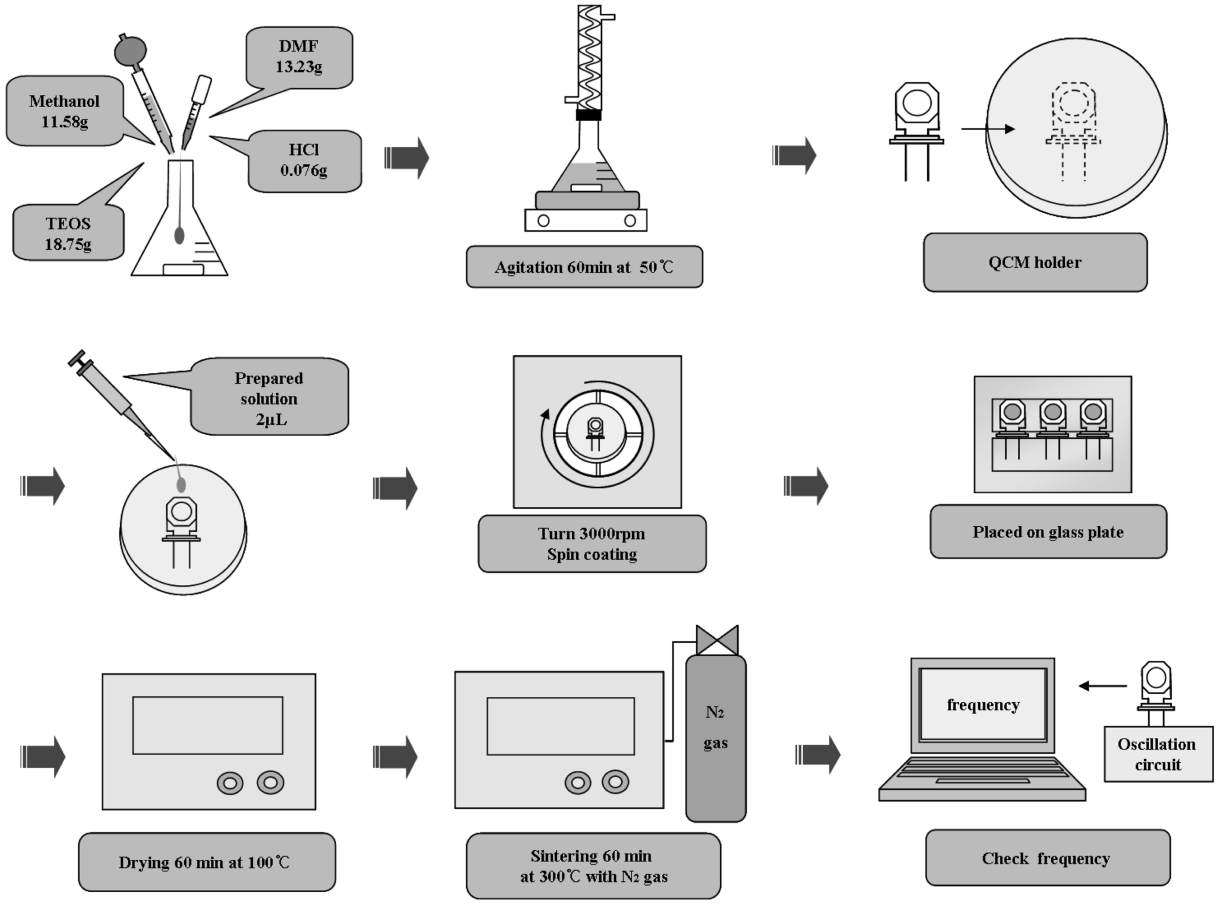

Fig. 1. Process diagram of sensor preparation.

의 몰 비로 넣고 1시간 동안 교반하여 박막용액을 만든다. 자세한 시약의 양은 Fig. 1에 표시되어 있다.

3-2. 센서의 제작과 설치

실험에 사용된 수정 진동자는 은전극의 기본 주파수 8 MHz(Sunny Electronics, Korea)를 가지는 것을 사용하였으며, 앞에서 제조한 박막용액을 수정진동자 전극 표면에 고르게 코팅하기 위하여 스핀코터(Dong Ah Trade, Korea, Ace-1020)를 사용하여 도포하였다. 수정진동자를 스핀코터에 고정하기 위하여 특수하게 제작된 실리콘 판을 스핀코터의 상판에 얹고 3,000 rpm으로 회전시키면서 마이크로 피펫을 사용하여 박막용액 2 μL를 얇게 도포하였다. 이렇게 제작된 수정진동자를 전기건조기에서 100 ºC의 온도로 60분 간 건조시킨 후 10분 간 실내온도에서 냉각하였다. 이 수정진동자를 질소기체가 흐르고 있는 황동제의 용기에 넣어 300 ºC의 온도로 60분간 소결하였다. 그에 따른 순서도를 Fig. 1에 자세히 나타내었다.

흡착량의 측정을 위한 실험장치가 Fig. 2에 나타나 있다. 황동제의 배관용 재료를 사용하여 공기의 배출과 이산화탄소의 주입이 용이하게 장치를 제작하였고, 수정진동자와 공진회로를 연결하는 도선은 1/8인치 동관에 실리콘 수지를 주입하여 밀봉하였다. 수정진동자의 주파수를 측정하기 위하여 자체 제작한 주파수 카운터를 사용하였으며 측정 자료는 PC에 저장하였다. 측정에 사용한 이산화탄소의 압력은 다이얼 압력계로 육안으로 보면서 조정하였고 실제의 압력은 압력센서에 의해 전기신호로 측정되어 PC에 자동입력되도록 하였다. 모든 측정치는 변환기를 사용하여 PC에 직접 입력되도록 하였다.

3.3 실험 방법

박막이 코팅된 수정진동자를 셀에 장착하고 장치를 Fig. 2와 같이 조립하여 전기를 연결한 후, 주파수가 안정화될 때까지 약 10분 간 방치하였으며, 주파수가 안정되면 장치에 연결되어있는 모든 밸브를 잠그고 진공펌프에 연결된 밸브만 열어서 약 10분 간 공기를 배출시켰다. 감압이 끝나면 감압펌프에 연결된 밸브를 잠그고 이산화탄소 실린더와 연결된 밸브를 열어 셀 내의 압력을 0.05 MPa에서 시작하여 10분 간격으로 0.05 MPa 간격으로 증가시켰으며, 0.3 MPa부터는 안정된 압력을 유지하며 0.3 MPa씩 증가시켜 최고 1.5 MPa까지 이산화탄소를 주입하여 압력을 유지하였다. 이때 측정된 주파수 및 압력은 주파수 카운터와 압력변환기를 통해 PC에 지속적으로 저장되었다. PC에 의해 저장된 주파수 및 압력은 실험이 끝난 후 자료정리에 사용하였다.

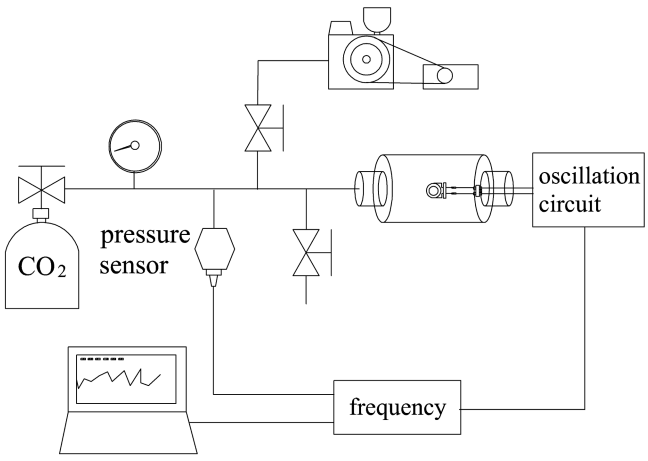

Fig. 2. A schematic diagram of experimental setup.

4. 결과 및 고찰

실리콘 박막을 입힌 수정진동자를 이용한 흡착측정 실험에 앞서 압력변화에 따른 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하였다. 공수정진동자를 사용하여 동일한 방법으로 압력을 변화시키면서 이산화탄소 주입실험을 실시하였다. 처음 대기압 상태에서 측정 셀을 진공으로 하고 압력을 0.05 MPa 간격으로 증가시켰으며, 0.3 MPa부터는 0.3 MPa씩 증가시켜 최고 1.5 MPa까지 이산화탄소에 의한 압력변화의 실험하여 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 공실험 결과는 차후 실제 흡착시험의 측정치에서 압력에 상당하는 값만큼 제하고 계산에 사용하였다. 동일한 공실험을 3회 실시하여 얻은 공진주파수에서 이들 결과를 1개의 곡선으로 만든 것이다. 실제 계산에서는 이 곡선을 이용하여 측정에서 사용한 압력에 따른 압력 보정치를 사용하였다.

실리콘 박막의 흡착 특성 측정에 사용된 이산화탄소 흡착실험의 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. 이산화탄소의 압력변화에 따라

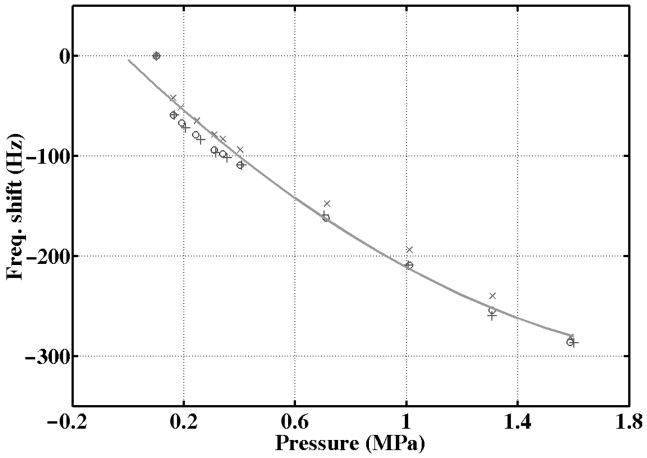

Fig. 3. A plot of resonant frequency and pressure for three runs of blank tests.

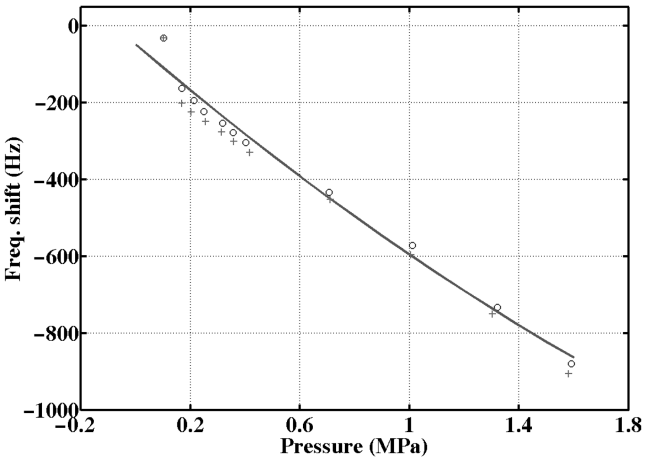

Fig. 4. Variation of resonant frequency of TEOS thin film with different pressures.

Table 1. Measured surface area and pore size of TEOS thin film

Adsorbate	Surface area (m^2/g)	Pore diameter (nm)
TEOS - 1	586	1.7
- 2	584	3.9
- 3	584	1.9
- 4	638	2.6

박막을 코팅한 수정진동자의 공진주파수가 많이 떨어짐을 알 수가 있다. 이러한 압력에 따른 흡착량으로부터 BET 흡착등온식을 이용하여 세공면적과 세공직경을 계산하여 Table 1에 정리하였다. 4개의 박막에 대한 계산결과에서 세공면적은 비슷한 값을 가짐을 알 수 있으나 세공크기는 많은 차이를 보이고 있다. 이는 본 연구가 상온에서의 흡착실험이며 질소에 비해 상대적으로 분자의 크기가 큰 이산화탄소가 박막의 세공에 충분히 흡착되지 않은 것으로 판단된다. 대나무 활성탄의 흡착실험에서 흡착면적이 질소흡착의 기존 장치로 측정한 결과에 비해 매우 적게 측정되었으며, 이는 흡착 기체인 이산화탄소의 분자 크기가 질소에 비해 큰 반면에 메조 세공이 없는 대나무 활성탄에 충분히 흡착이 이루어 지지 않아 흡착면적이 적게 계산된 기존연구의 결과에서 알 수 있는 바와 같다[9]. 반면에 세공의 크기가 큰 것으로 나타난 것은 마이크로 세공은 충분히 측정되지 않은 데 비해 상대적으로 큰 메조세공의 흡착측정에서는 양호한 측정결과가 얻어졌다. 이러한 기존의 연구결과와 본 연구의 결과를 종합하면 이산화탄소를 이용한 흡착측정이 미세공의 측정보다 메조세공의 측정에 적절하다고 판단된다.

본 연구에서 활용한 수정진동자를 이용한 박막의 세공특성 측정방법은 기존 측정법에 비해 몇 가지 이점을 가지고 있다. 우선 상온에서 흡착시험을 하기 때문에 실험조작이 간편하고 액체질소를 사용할 때처럼 저온유지를 위한 장치가 필요하지 않으며 상온에서 흡착실험을 하기 때문에 흡착속도가 빨라 평형에 도달하는 시간이 매우 짧다. 그러므로 흡착측정의 시간이 많이 소요되지 않는다. 또, 시험에 사용하는 피흡착 물질이 이산화탄소이므로 쉽게 구할 수 있고 취급이 용이하다. 보통의 흡착능 측정방식은 평형에 도달하는 시간이 많이 소요되고 공정에 직접 연결하는 인라인 측정이 불가능하지만 수정진동자를 이용한 흡착능 측정방법은 공정의 기체를 직접 피흡착 물질로 사용할 수 있는 이점이 있어 다양한 인라인 응용이 가능한 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 수정진동자를 이용하면 박막의 흡착특성을 측정하는데 박막상태를 유지하면서 흡착량을 측정하므로 보다 정확한 흡착능 측정이 가능하다.

5. 결 론

수정진동자를 이용하여 실리콘 박막의 흡착특성인 흡착표면적과 세공크기를 측정하는 새로운 방법을 제안하였다. 수정진동자의 표면에 박막을 직접 제조하여 흡착능을 측정할 수 있음을 보였으며 이산화탄소를 피흡착 기체로 사용하여 측정이 용이하도록 하였다. 박막의 흡착측정 결과로부터 흡착면적은 양호하게 측정이 가능하나 세공크기의 측정에는 다소 오차가 발생함을 알 수 있었다. 그러나 상온에서 간단히 구할 수 있는 이산화탄소를 이용하여 박막상태 흡착제의 흡착능 측정이 가능함을 입증하였다.

감 사

본 논문은 동아대학교 교내연구비의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

사용기호

a_s : BET surface area[m_2/g]
C : parameter related to heat of adsorption[−]
L : Avogadro number[−]
M_g : molecular weight of adsorbate[−]
p : pressure[Pa]
p_0 : saturation pressure[Pa]
V : adsorbed volume at adsorption pressure[cm^3]
V_a : adsorbed volume[cm^3]
V_m : monomolecular layer volume[cm^3]
V_p : pore volume[cm^3/g]

그리이스 문자

σ : monomolecular layer surface area[cm^2]
ρ_g : adsorbate density[kg/cm^3]

참고문헌

1. Choi, K. J., Kim, Y. H., Chang, S. M., Egawa, A. and Muramatsu, H., "Characterization of Aluminum Corrosion with a Quartz Crystal Analyzer," *Anal. Chim. Acta.,* **386**, 229-236(1999).
2. Kim, B. C. and Kim, Y. H., "Sensitivity Determination of a Quartz Crystal Resonator for Practical Materials," *Japanese J. Appl. Phys.,* **46**, 7490-7495(2007).
3. Maeda, K., Kim, B. C., Kim, Y. H. and Fukui, K., "Nucleation Monitoring in Cooling Crystallization with a Quartz Crystal Oscillator," *Anal. Chim. Acta*, **558**, 337-344(2006).
4. He, W., Liu, Z. X., Du, X. S., Jiang, Y. D. and Xiao, D., "Analytical Application of Poly{methyl[3-(2-hydroxy-3,4-difluoro)phenyl] propyl siloxane} as a QCM Coating for DMMP Detection," *Talanta,* **76**, 698-702(2008).
5. Park, Y. M., Kim, Y. H. and Yamamoto, T., "Determination of Dye Concentration in Water Using Mesoporous Particle Coated QCR Sensors," *Sens. Actuators B: Chem*., **125**, 468-473(2007).
6. Joung, O. J. and Kim, Y. H., "Dew Point Measurement for Organic Vapor Mixture Using a Quartz Crystal Sensor," *Sens. Actuators B: Chem*., **113**, 335-340(2006).
7. Suh, Y. K., Kim, B. C. and Kim, Y. H., "Determination of Viscoelastic Property in Polyethylene Crystallization Using a Quartz Crystal Resonator," *Sensors*, **9**, 9544-9558(2009).
8. Garg, A., Heflin, J. R., Gibson, H. W. and Davis, R. M., "Study of Film Structure and Adsorption Kinetics of Polyelectrolyte Multilayer Films: Effect of pH and Polymer Concentration," *Langmuir,* **24**, 10887-10894(2008).
9. Kim, B. C., Yamamoto, T. and Kim, Y. H., "Measurement of Adsorption Characteristic Using a Quartz Crystal Resonator," *Korean Chem. Eng. Res*., **47**, 368-372(2009).