

수정진동자에 의한 지방산계 LB막의 누적평가

박 만철*, 최 용성*,
장 상목**, 권 영수*
* 동아대학교 전기공학과
** 동아대학교 화학공학과

Evaluation of Fatty Acid System LB Films by using a Quartz Crystal

Man-Chul Park, Yong-Sung Choi*,
Sang-Mok Chang**, Young-Soo Kwon*
* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.
** Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.

Abstract

In this paper, we described a evaluating technique of deposition status of LB films by quartz crystal. As a deposited material for this experiments, arachidic acid and stearic acid were used. We observed the deposition status of LB films on the surface of quartz crystal. The experimental results showed that Y type LB films are deposited according to frequency shift, deposition ratio, and SEM photographs etc..

1. 서론

최근 유기분자를 이용하여 분자 1개가 가진 분자 고유의 기능을 전자디바이스로서 활용하려고 하는 "분자소자", "바이오 소자"에 대한 새로운 개념이 주목을 받고 있다¹⁾. 이들 연구의 가장 기본적인 방법의 하나로서 유기분자의 초박막 기술이 필요하다. 분자 order의 초박막 형성 기술로서는 Langmuir-Blodgett (LB)법이 널리 이용되고 있다²⁾. LB법은 수면상에 형성된 단분자막을 기관위에 한층씩 옮겨 붙게 (LB막)하는 것으로 분자 자체에 기능을 부여할 수 있으며, 분자의 배향, 배열이 자유로이 제어 가능한 특징을 가지고 있다. 필자³⁾들은 분자 order로서 기능을 발휘할 수 있는 전자소자를 개발하기 위하여 LB기법을 이용 초박막 기능소자를 제작하여 전기특성 등을 분석, 연구하여 여러 재미있는 전기현상을 관측하고 있다.

본 연구에서는 LB막의 누적이 가장 용이한 물질로서 알려져 있는 포화지방산계 (Fatty Acid System)의 arachidic acid, stearic acid을 성막물질로 하여 LB막의 누적상태를 평가하기 위하여 미량물질의 분석이 가능한 수정진동자를 이용하여 LB막의 누적상태를 조사하였다.

2. 수정진동자의 원리

얇은 원판모양으로 cut된 수정진동자의 표면에 금속박막을 coating하여 진동자의 두께 방향과 수직으로 평면에 평행한 진동을 가하면, 이때 박막의 증량과 공진주파수의 사이에는 다음의 관계가 성립된다⁴⁾.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \times \frac{F^2 \times \Delta W}{A} \quad (1)$$

여기서 F는 수정진동자의 공진주파수 (MHz), ΔF는 박막이 형

성될 때의 주파수 감소량 (Hz), ΔW는 박막의 증량변화 (g), A는 박막의 표면적 (cm²)이다. 식 (1)의 경우에 미량의 물질이 진동자 표면위에 흡착되면 흡착된 량에 상당한 주파수 변화가 관측된다. 따라서 특정물질 식별소자를 여기에 누적하면 특수흡착에 기인한 특정물질의 고감도 측정이 가능하게 된다. 즉, 항체, 효소를 고정화시키면 항원 및 기질 (receptor)의 미량분석이 가능한 바이오 센서의 개발이 가능한 것이다. Guilbault⁵⁾는 parathion 항체를 AT-cut 수정진동자 (공진주파수 9 MHz, 직경 4.9 mm) 위에 피복하여 유기인계 (organic phosphorus system) 살충제의 측정을 한 결과, 시간 1~2분 사이에 변화된 주파수 변화량을 검출하여서 2~35 ppb의 parathion을 상대표준편차 6%의 정도 (精度)로서 정확하게 측정할 수 있었으며, 3주간 연속으로 사용하였을 때 감도가 약 1/3로 저하되었다고 보고하였다.

필자⁶⁾들은 수정진동자 표면위에 분자 order로 식별 가능한 생체 관련 물질을 누적 (피복)하여 건강관리, 환경보존, 공정제어 등의 관점에서 특정 화합물을 신속, 정확하고 선택적으로 측정할 수 있는 센서 개발에 대한 기초 연구를 하고 있는데, 센서 개발에서 분자 인식막의 형성이 센서의 성능 및 효율에 매우 중요한 것을 확인할 수 있었다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 1에 본 연구에서 사용한 측정계를 나타내었다. 수정진동자 위에 LB막을 누적 (피복)시켰을 때 발전회로에 의하여 누적된 미량의 LB막에 상당한 것이 주파수로 변화하여 computer로 직접 관측 가능하도록 구성되어 있다.

그림 2에 본 실험에서 사용한 지방산계의 대표적인 물질로서 stearic acid의 분자구조를 여러 형태로 나타내었다.

그림 3은 Arachidic Acid (C₂₀)의 π-A 곡선이다. 그림 3으

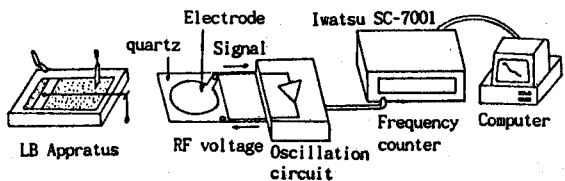


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system of AT-cut quartz crystal

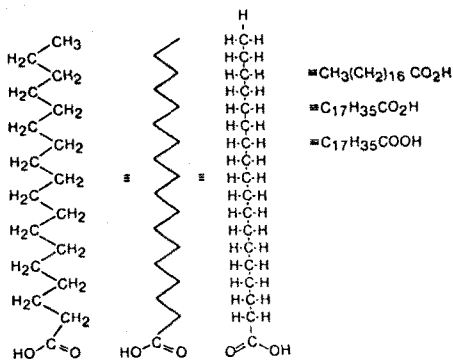


Fig. 2. Molecular Structures of Stearic Acid

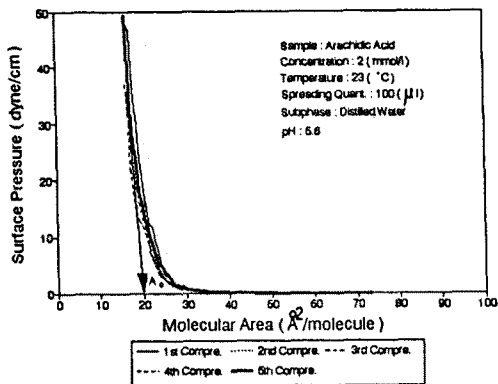


Fig. 3. π -A characteristics of Arachidic Acid

로 부터 LB막의 누적이 가능한 표면압은 약 30 dyne/cm이며, 극한단면적은 20 Å²/molecule인 것을 알 수 있다. 이 값은 다른 연구자들의 π -A 특성과 일치한 결과이다. 한편, stearic acid에 대한 π -A 곡선의 측정 결과 역시 C₂₀의 결과와 비슷하였으므로 여기서는 생략하였다.

그림 4는 공기중에서 수정진동자의 주파수 안정성을 관측한 것으로서 약 -3 Hz 정도의 변화가 있었지만 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

그림 5 (a)는 Arachidic Acid를 성막물질로 하여 수정진동자 표면위에 LB막으로 누적이하였을 때의 주파수의 변화-시간

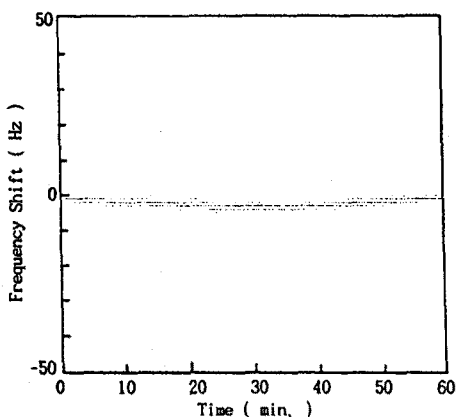
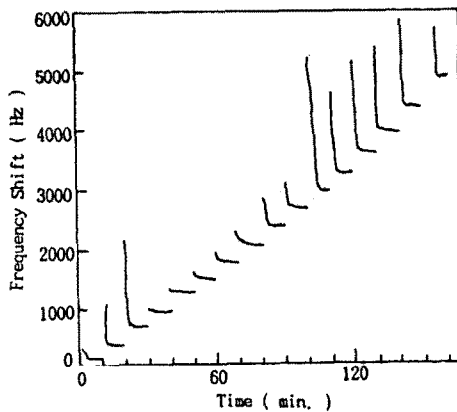
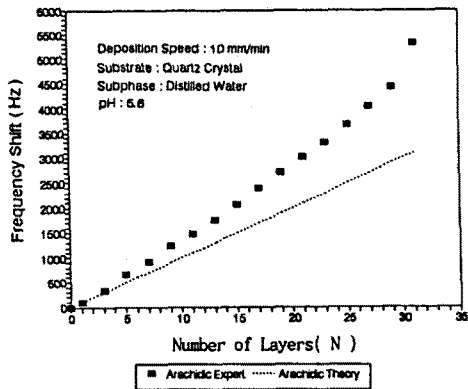


Fig. 4. Stability of Ag electrode QCM in air(Room Temp.)



(a) Frequency Shift vs. Time



(b) Frequency Shift vs. Number of layers

Fig. 5. Frequency shift of arachidic acid by vertical dipping method

특성이다. 그림 5 (b)는 (a)를 누적층수에 대한 주파수의 변화 상태를 plot한 것이다. 또한, 식 (1)에서 계산된 값을 점선으로 함께 표시하였다. 그림 5에서 누적층수가 증가할수록 주파수 변화의 값도 증가하여, LB막이 Y형막으로 누적된 것이 확인 가능하지만, 식 (1)의 계산값보다 실제로 수정진동자에 누적된 주파수의 값이 크게 측정되었다. 이것은 표 1의 누적비(7)의 계산(1.0 전후)에서도 알 수 있듯이 Y형의 LB막이 수정진동자 위에 누적이되어 있는 것이 확인 가능하지만, 그림 5 (b)의 차이점에 대해서는 그 이유를 현재 검토중이다.

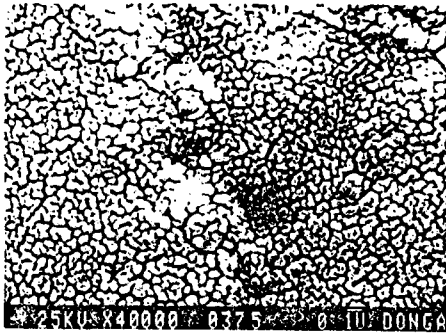
Table 1. Deposition Ratio by vertical method

Number of Layers	Sample of stearic acid	arachidic acid
1	0.82	1.09
3	0.95	1.38
5	0.95	1.09
7	1.09	0.82
9	0.95	1.09
11	0.82	0.55
13	0.82	1.64
15	1.09	0.55
17	1.09	0.82
19	1.09	0.55
21	0.95	0.82
23	0.95	0.55
25	0.82	0.82
27	0.95	0.55
29	0.82	1.09
31	0.95	1.09

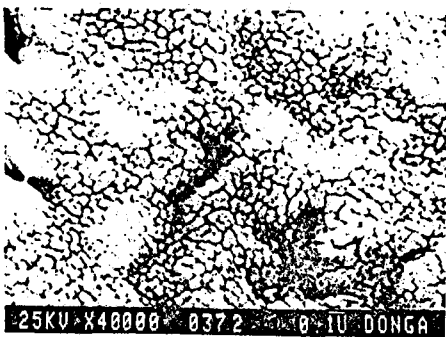
한편, 수정진동자 표면에 누적된 지방산 LB막에 대하여 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 촬영한 결과, 사진 1과 같이 LB막의 누적을 확인할 수 있었다. 즉, 사진 1 (a)는 수정진동자에 LB막을 누적하지 않는 상태에서의 SEM 사진이며, (b)는 stearic acid LB막이 누적된 경우의 SEM 사진이고, (c)는 arachidic acid LB막이 누적된 경우의 SEM 사진을 각각 표시하였다. 따라서 SEM 사진에 의해서도 LB막이 누적되어 있는 사실이 확인 가능하였으므로, 본 연구에서의 수정진동자에 의한 LB막 누적의 평가방법도 상당히 유효한 방법으로 생각된다.



(a) QCM



(b) Stearic Acid(31 layers)



(c) Arachidic Acid(17 layers)

Photo. 1. SEM photographs of Fatty Acid LB films

4. 결 론

본 연구는 수정진동자를 이용하여 LB막의 누적상태 평가기술을 개발하기 위한 연구로서, LB막의 누적이 가장 용이한 물질인 stearic acid 및 arachidic acid를 성막물질로 하여 수정진동자 표면위의 LB막의 누적상태를 관측하였다. 실험결과, 주파수 변화, 누적비, SEM 사진 등에 의해서 Y형의 LB막이 누적된 것이 확인 가능하였다.

참고문헌

- [1] F. L. Carter, " Molecular Electronic Devices, " Marcel Dekker, New York(1982)
- [2] G. G. Roberts, " Langmuir-Blodgett Films, " Plenum Press(1990)
- [3] 장 상목, 권 영수, " LB막 누적 기술의 화학센서에의 응용, " 전자공학회지 18(9), p. 683(1991)
- [4] G. Sauerbrey, " Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance, " Z. Phys., 155, p. 206(1959)
- [5] G. G. Guilbault, J. Am. Chem. Soc., 108, p.5445(1986)
- [6] 권 영수 외 4인, " 생체지질막의 π -A 특성 및 누적상태, " 대한전기학회 하계학술대회 논문집 B권 발표예정 (1992. 7.23~25.)
- [7] 권 영수 외 4인, " Stearic Acid Langmuir-Blodgett(LB) 막의 누적비, " 대한전기학회 하계학술대회 논문집, p. 244(1991).