

공진주파수와 저항을 이용한 지방산 LB막의 질량감지 특성

Mass Sensing Properties of Fatty Acids System LB Films

진철남⁰*, 김경환*, 강현욱*, 장정수**, 권영수*

Chel-Nam Jin⁰*, Kyung-Hwan Kim*, Hyen-Wook Kang*, Jeong-Soo Chang**, Young-Soo Kwon*

* 동아대학교 전기공학과, ** 경일대학교 전기공학과

** Dept. of Electrical, Kyungil Univ.,

* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

Abstract

There are lots of researches which are using quartz crystal in order to apply it to sensors, for example, mass detect sensor, humidity sensor, gas sensor, etc. We tried to apply quartz crystal to the sensor using the resonant frequency and the resistance properties. Four kinds of fatty acid which are having the same head group are coated at the surface of quartz crystal, the shift of the resonant frequency and the resistance are observed according to length of the tail group. Myristic acid(C₁₄), palmitic acid(C₁₆), stearic acid(C₁₈), and arachidic acid(C₂₀) were coated by Langmuir-Blodgett(LB) technique. As results, the resonant frequency shift was observed linearly. However, there are some difference compared with Sauerbrey's equation. It can be explained by the effect of the temperature property and/or humidity. On the other hand, the shift of the resistance was observed nonlinearly.

Key Words(중요용어) : Quartz crystal microbalance(수정진동자), Fatty acid(지방산), B-G 다이어그램, Langmuir-Blodgett Technique(LB법)

1. 서론

1950년대 후반에 수정진동자의 표면에 누적된 매우 작은 박막의 질량변화에 비례하여 공진주파수가 감소한다는 수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey¹⁾에 의해서 유도된 후 정교한 질량감지특성, 단순한 발진성, 저전력소모 등의 이유로 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다.

그러나, 최근에 수정진동자 표면에 점탄성을 가지는 유기박막이 누적될 경우에 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며²⁾, 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.³⁾ 특히, 수정진동자의 전기적인 등가회로에 의해서 공진저항이라는 새로운 분석변수⁴⁾가 유도되어 여러분야에서 응용되고 있다. 압전성 수정진동자는 작은 크기, 높은 감지특성, 그리고 안정성 때문에 얇은 층의 두께 결정이나 일반적인 가스-흡착연구에서 microbalance로서 사용되고 있다.⁵⁾

주파수 변화 측정은 물리적 측정 중에서 가장 정교한 것으로 알려져 있다. 수정진동자를 이용한 질량센서는 ng 정도의 질량변화를 감지할 수 있기 때문에 매우 광범위한 화합물에 이용될 수 있다. 그러나, 그 System은 실제 실험에서 주위의 간섭에

영향을 많이 받는다. 이러한 수정진동자에 영향을 미치는 것으로서 온도와 수분은 매우 중요한 파라미터이다.⁶⁻⁷⁾

본 연구는 박막을 누적한 수정진동자를 가스센서로 응용하기 위해서 수정진동자의 기본적인 특성인 질량감지 특성을 조사하였다. Impedance Analyzer를 이용하여 수정진동자의 표면에 Chain의 길이가 다른 4가지의 지방산계 LB막을 누적하여, 누적된 막의 질량변화에 상응하여 변화하는 공진주파수의 변화와 저항의 변화를 조사하였다. 그리고, 주위의 간섭에 대한 영향을 알아보기 위해서 반응셀 내부의 온도를 변화하여 지방산 박막을 누적한 수정진동자의 온도특성을 측정하였다. 이들 측정값에 대하여 수정진동자의 전기적 등가회로의 공진조건에 의한 콘덕턴스(G)와 서셉턴스(B)를 구했으며, 이것을 B-G Diagram으로 나타내어 전기적으로 분석하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에서는 수정진동자의 질량감지 특성과 주위의 온도에 대한 영향을 분석하기 위해서 수정진동자의 표면에 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하여 4가지의 지방산계 LB막을 누적하였다. 본 연구

에 사용된 지방산은 Chain의 길이에 따라 Myristic acid(C₁₄), Palmitic acid(C₁₆), Stearic acid(C₁₈), 그리고 Arachidic acid(C₂₀)를 사용하였다. Coating 물질로서 지방산을 사용하게 된 이유는 수정진동자의 표면에 누적하기가 쉽고, 그 물리적·화학적 특성이 널리 알려져 있어서 다른 Coating물질과의 비교·분석이 용이하여 기준 시료로서 적합하기 때문이다.

지방산계 LB막을 누적하기 위해서 먼저 표면압-면적 등온선 (π -A isotherm)을 측정하였으며, 이러한 표면압-면적 등온선을 이용하여 최적의 누적조건에서 수정진동자의 표면에 지방산계 LB막을 누적하였다. 표 1에서는 Arachidic acid와 stearic acid LB막에 대한 최적 누적 조건을 나타내었다. 그리고, 그림 1은 본 실험의 장치도이다.

표 1. 지방산 LB막의 누적조건

Table 1. The experimental condition for deposition of fatty acid LB films

amphiphilic molecular	arachidic acid	stearic acid
Spreading volume [$\mu\ell$]	30	40
Target pressure [mN/m]	25	50
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25	25
Barrier speed [mm/min]	50	50
Dipper - up [mm/min]	30	30
-down[mm/min]	50	50

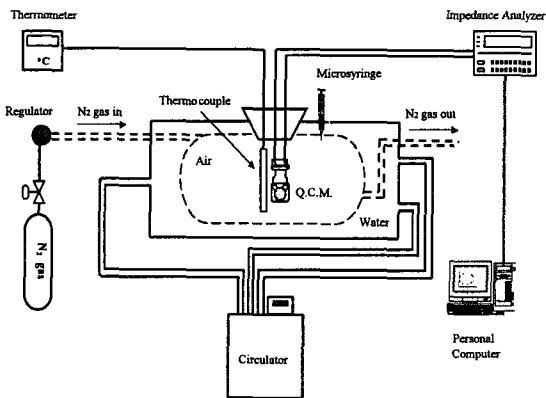


그림 1. 실험장치

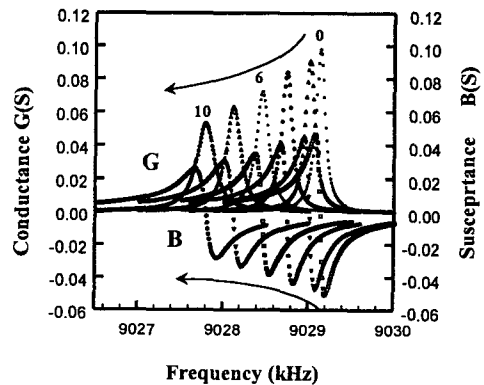
Fig. 1. Experimental set-up for the mass sensor measurements in air

수정진동자 위에 누적된 LB막의 상태변화를 나타내는 분석변수인 공진주파수와 저항, 그리고 위상각

을 얻기 위해 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하였고, 주위의 온도변화를 위해서 circulator를 이용하여 온도를 제어하였으며, 이러한 온도측정은 반응셀 내부의 열전대를 이용하여 측정하였다. 측정된 공진주파수와 저항 및 위상각은 인터페이스를 통하여 컴퓨터에 저장되고, 측정은 공진주파수의 부근에서 1[Hz] 단위로 주파수를 증가시키면서 임피던스와 위상각의 변화를 측정하였다.

Conductance(G)와 Susceptance(B)는 측정된 임피던스와 위상각을 이용하여 얻었고, 이 값들을 이용하여 B-G Diagram으로 나타내었다. 또한, Chain의 길이가 다른 지방산계 LB막의 질량변화에 대한 수정진동자의 공진주파수와 저항의 변화를 관측하였다. 그리고, 실험시의 반응셀 내부의 온도를 변화하여 수정진동자의 온도에 대한 영향을 조사하였다.

(a)



(b)

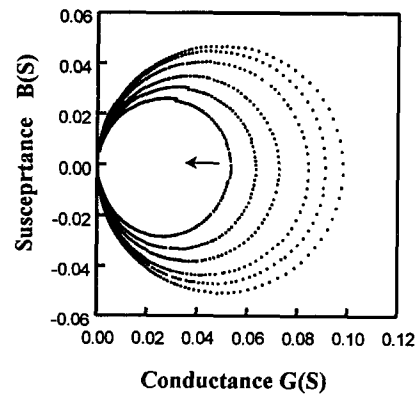


그림 2. Stearic acid LB막의 층수에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화(a)와 저항 변화(b)

Fig. 2. The resonant frequency shift(a) and resistance shift(b) of quartz crystal with respect to the number of stearic acid LB films.

3. 실험결과 및 검토

그림 2(a)와 2(b)는 stearic acid LB막을 층수 (bare, 2, 4, 6, 8, 10)에 따라서 측정된 수정진동자의 전기적인 특성변화를 나타내었다. 실험결과, stearic acid LB막의 누적 층수가 증가할수록 공진주파수가 비례하여 공진주파수가 감소하였고, Conductance (G)와 Susceptance(B)의 값이 감소하였다. 또한, 공진시의 저항 R의 값이 누적층수에 비례하여 비선형적으로 증가하였으며, 수정진동자의 전기적 등가회로에 의한 공진조건에 의해서 B-G Diagram에서 저항 R의 값이 증가함에 따라 원의 직경이 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 수정진동자 위에 누적된 LB막은 기계적으로 점도의 증가를 의미하고, 전기적인 관점에서 저항으로서 작용을 하는 것으로 생각할 수 있다.⁸⁾

그림 3은 각 지방산계 LB막의 누적에 따른 공진주파수의 변화를 나타내고 있다. 각 지방산계 LB막의 누적에 따른 공진주파수의 감소는 선형성을 나타내고 있으며, 기울기는 지방산의 Chain의 길이 길어짐에 따라서 증가하고 있다. 즉, 누적되는 지방산 LB막의 분자량이 증가함으로써 공진주파수의 변화가 크다는 것을 알 수 있다.

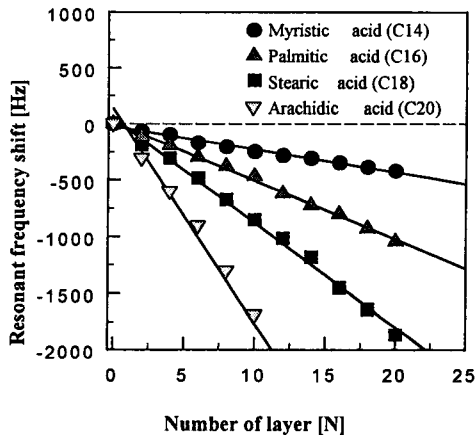


그림 3. 4가지 종류의 지방산계 LB막의 누적 층수에 대한 공진주파수의 변화

Fig. 3. The resonant frequency shift with respect to number of layer for four kinds of fatty acid LB films

그림 4는 지방산계 LB막의 누적에 따른 저항의 변화를 나타내고 있다. 누적층수가 증가함에 따라 저항이 비선형적으로 증가하지만, Chain의 길이에 대한 상관관계를 분명하게 얻지는 못하였으며, 지방산계 LB막의 종류와는 무관하게 비슷한 변화형태를 나타내었다. 따라서, 지방산계 LB막의 누적에 의한

저항의 변화는 분자량, LB막의 packing상태, 점탄성, 그리고 실험환경과 같은 다른 조건에 의존하는 것으로 생각된다.

Stearic acid를 누적한 수정진동자의 온도특성은 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이, 누적층수가 증가함에 따라 공진주파수의 변화가 크게 나타남을 알 수 있다. 특히, 누적한 물질인 stearic acid의 melting point를 지나면서 공진주파수가 급격하게 변화하였다. 이것은 본 실험의 조건에서 수정진동자 위에 누적된 막이 melting point이상의 온도에서 유동성이 증가하여 막이 재배열되거나 손상을 받은 것으로 추측된다. 또한, 그림 5(b)에서 온도변화에 대한 저항변화는 Chain의 길이가 다른 지방산계 LB막을 누적한 수정진동자의 저항변화는 달리 구체적인 특성은 확인할 수 없었다.

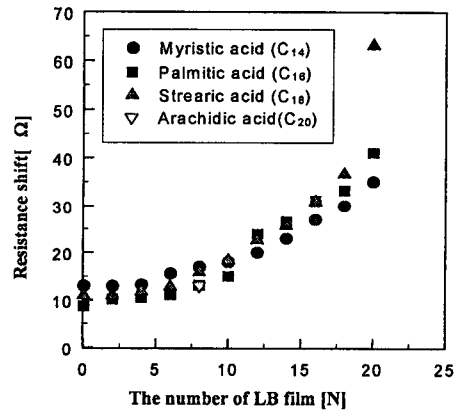
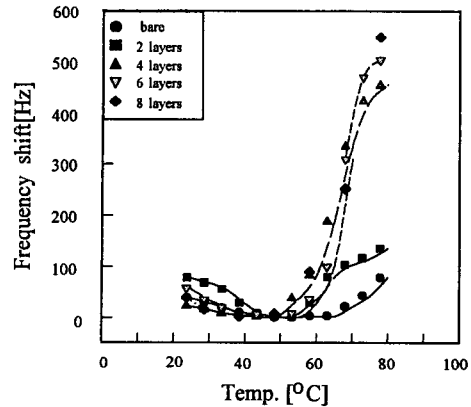


그림 4. 4가지 종류의 지방산계 LB막의 누적 층수에 대한 저항의 변화

Fig. 4. The resistance shift as to number of layer for four kinds of fatty acid LB films

(a)



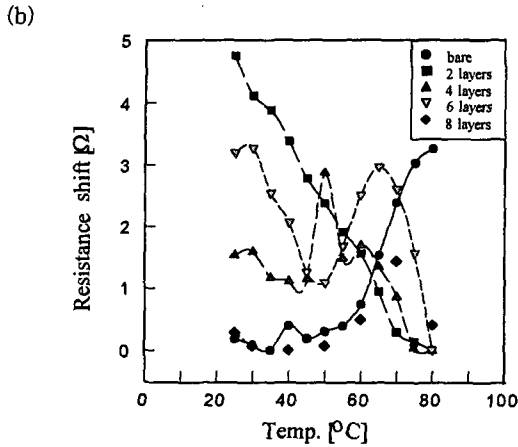


그림 5. Stearic acid LB막을 누적한 수정진동자의 온도변화에 대한 공진주파수(a)와 저항(b) 변화

Fig. 5. The resonant frequency shift(a) and resistance shift(b) as to variation of temperature for quartz crystal coated with stearic acid LB films

4. 결론

본 연구는 수정진동자의 공진주파수와 저항의 변화를 이용하여 Chain의 길이가 다른 지방산계 LB막의 질량감지특성을 비교·분석하였다. 그리고, 반응셀 내부의 온도를 변화에 대한 공진주파수와 저항의 변화를 살펴보았다. 누적 층수가 증가함에 따라 수정진동자의 공진주파수가 선형적으로 감소하였고, 이를 B-G Diagram을 이용하여 누적층수에 따라 공진주파수가 감소함을 알 수 있었다. 그리고, Chain의 길이가 다른 지방산계 LB막을 누적한 경우에 공진주파수의 변화는 Chain의 길이가 길수록 크게 나타났다. 즉, 수정진동자 위에 누적한 박막의 분자량이 클수록 공진주파수의 변화가 크게 나타났다. 이것은 공진주파수의 변화가 수정진동자 위에 누적된 질량의 변화에 크게 의존함을 의미한다.

LB막의 누적층수에 따라서 비선형적으로 변화하는 저항 R의 값이 증가로 인하여 B-G Diagram에서 원의 직경이 감소함을 알 수 있었다. 그리고, Chain의 길이, 즉, 분자량이 다른 4가지의 지방산계 LB막의 누적에 대한 저항의 변화를 측정된 결과, 저항의 변화는 누적층수에 대해서 비선형적인 증가

를 나타내지만, 지방산계 LB막의 Chain길이와는 무관한 경향을 나타내었다.

박막을 누적한 수정진동자의 온도에 대한 영향으로서, 누적층수가 증가함에 따라 공진주파수의 변화가 크게 나타났고, 막의 melting point 이상의 온도를 지나면서 공진주파수가 급격하게 변화하였다. 이 결과는 박막의 녹는점을 지나면서 상전이가 발생하는 것 같았다. 그리고, 온도의 변화에 대한 저항의 변화는 공진주파수와는 달리 일반적인 경향을 보이지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", *Z. Phys.*, Vol. 155, pp.206-210, 1959
2. J. Gartmann, J. Auge and P. Hauptmann "Using the Quartz Crystal Microbalance Principle for Gas Detection with Reversible and Irreversible Sensor", *Sensor and Actuators B*, 18-19, pp. 429, 1994
3. V. M. Mecca, et al, "Extensions of the quartz crystal microbalance technique", *Sensor and Actuators A*, Vol. 53, pp.371-378, 1996
4. H. Muramatsu, "Computation of Equivalent Circuit Parameters of Quartz Crystal in contact with Liquid and Study of Liquid Properties" *Anal. Chem.*, Vol. 60, pp.2142, 1988
5. W. H. King, "Analytical uses of the Piezoelectric Crystal", *Anal. Chem.*, Vol. 36 pp.1735-1739, 1964
6. JIRI ZELINKA, "Piezoelectric Resonators and their Applications", Elsevier, Amsterdam, 1986, pp.168-174
7. JIRI JANATA, "Principles of chemical sensors", Plenum Press, New York and London, 1989, pp.55-67
8. H. Muramatsu, et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amoebocyte lysate" *Anal. Chim. Acta*, Vol. 215, pp.91-98, 1988