

총 설

수정진동자를 이용한 센서시스템의 원리와 응용

김종민 · 장상목 · 김우식*[†]

동아대학교 화학공학과
604-714 부산광역시 사하구 하단 2동 840
*경희대학교 화학공학과, 산학협력연구원
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1번지
(2009년 6월 18일 접수, 2009년 9월 2일 채택)

Principle of Sensor Systems by using a Quartz Crystal and Their Applications

Jong-Min Kim, Sang-Mok Chang and Woo-Sik Kim*[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840 Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea
*Department of Chemical Engineering, ILRI, 1 Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 18 June 2009; accepted 2 September 2009)

요 약

본 총설에서는 수정진동자 센서의 원리와 질량, 점성, 점탄성의 변화에 기초한 수정진동자 센서의 응용에 관하여 고찰하였다. 수정진동자의 기본원리와 공진주파수-공진저항 다이어그램에 관하여 상세히 기술하였다. 카본을 피막한 가스센스, 혈액응고를 이용한 센스, 전기화학분석, 결정화 분석 등에 관한 응용 예를 소개하였다. 이러한 연구 결과를 토대로 새로운 바이오센서나 화학센서 개발 가능성에 관하여 고찰하였다.

Abstract – The principle and applications of quartz crystal sensors based on the three basic concepts for mass, viscosity, and viscoelastic changes are reviewed. In the general discussion the basic principle of quartz crystal and realization of a resonant frequency–resonant resistance diagram are described in detail. As examples of their applications, gas sensing with a carbon-coated quartz crystal, determination of the blood coagulation factor, an electrochemical analysis and crystallization analysis are reported. The possibility of developing new biosensors and chemical sensors is discussed on the basis of these results.

Keywords: Quartz Crystal, Resonance Frequency, Resonant Resistance, Sensor, Viscosity, Viscoelastic

1. 서 론

수정진동자는 수정의 압전 효과를 응용한 것으로서 매우 정밀한 기준 신호원으로서 광범위하게 전자기기에 응용되고 있다. 수정진동자로는 자연 혹은 합성 단결정 수정을 얇게 자른 것이 사용되는데, 수정진동자의 체적 탄성파의 발진특성인 고유주파수와 진동모드는 광학적 측을 중심으로 절단하는 각도에 따라 변화하며, 응용 분야 또한 다양하다. 수정진동자에는 대표적으로 AT-cut, GT-cut, CT-cut 수정진동자와 음차형 수동진동자가 있으며 응용 분야에 따라 다양하게 이용되고 있다. 일반적으로 AT-cut 수정진동자가 센서로 이용되어지는데, AT-cut 수정진동자는 결정축에 대하여 35.15°로 절단한 것이다. 결정축에 대한 절단각도에 따라 민감한 온도특성을 나타냄으로 화학센서와 같은 응용분야에 있어서 수정진동자의 공진주파수에 대한 온도의존성은 매우 중요한 요소이다. AT-cut 수

정진동자의 경우, 0 °C에서 40 °C까지 안정된 공진주파수 특성을 나타내고 있으며, 이는 실온영역에서 응용되는 여러 가지 화학센서 혹은 가스센서에 있어서 매우 중요한 특성이다. 수정진동자 센서는 광학적인 결정축을 중심으로 일정한 방향으로 잘려진 수정판 양면에 전극을 형성하여 일정한 주기의 RF 전압을 인가함으로써 고주파수로 공진하며, 공진주파수 특성과 기관 위에 흡착되어지는 질량과의 상관관계를 이용해서 고감도의 질량감지소자로 사용된다. 수정진동자가 광범위하게 이용되는 것은, 수정진동자의 Q치(파장과 파고의 비)가 커서 공진주파수의 안정성이 높기 때문에 오차나 변동이 작다는 점이다[1].

수정진동자를 이용한 계측 응용분야는 크게 물리적인 계측과 화학적인 계측의 두 분야로 분류할 수 있다. 수정진동자 계측기 응용 원리는 크게 수정 자체의 물리적 특성의 변화를 이용하는 것과, 수정 표면의 물질의 흡착에 따른 공진주파수 변화를 이용하는 것으로 나눌 수 있다. 물리적 계측은 주로 수정 자신의 물리적 특성의 변화를 이용한 것으로 시계와 컴퓨터의 clock에 이용되는 시간 측정 이외에, 체온계와 항온조 제어를 위한 온도 계측, 진공계와 압력계에

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wskim@khu.ac.kr
[‡]이 논문은 KAIST 장호남 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

있어서의 압력 계측, 진공중착기의 박막 모니터 등을 들 수 있다. 화학적 계측은 수정 자신의 물리적 특성의 변화와 수정 표면의 물질 흡착에 따른 공진주파수 변화를 동시에 이용하는 것이다. 수정진동자계측기(Quartz crystal microbalance; QCM)는 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정함으로써 1 ng 정도의 미량의 질량 변화를 관측할 수 있는 분석소자이다. Sauerbrey에 의해 수정진동자가 분석소자로서 응용이 가능하다는 점이 이론적으로 구명된 이후, 수정진동자는 주로 가스 분석에 이용되어 왔으나, Kanazawa 등이 용액 중에서도 수정진동자가 발진이 가능하다는 사실을 실험적으로 입증함으로써 수정진동자의 분석소자로서의 응용이 본격화되었다. 특히, 최근에 Muramatsu와 Chang 등이 수정진동자의 표면에 누적된 박막의 유변학적 특성 등 박막의 동특성을 분석할 수 있는 공진저항이라는 개념을 제시함으로써 수정진동자는 수정진동자 분석기(Quartz crystal analyzer; QCA)라는 개념으로 발전하였다. 현재 수정진동자는 미소 질량 측정소자와 용액의 점도 측정소자로 알려져 있고 이 특성을 이용하여 면역시험반응 측정[2,3], 젤화 반응의 관찰[4,5], 전기화학실험[6-10], 유기박막의 유변학적 특성변화 관찰[11,12], 나노미터 영역에서의 점탄성 측정[13] 등에서 다양한 응용이 발표되고 있다. 특히 수정진동자는 가스성분의 정량적 측정에 응용될 때 Sauerbrey[14]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 이들 결과에 대한 총설들도[15,16] 잘 보고되어 있다.

여러 혼합물 가운데 특정 화합물을 선택적으로 측정하는 화학 센서의 개발에 있어서 센서의 분자인식기능과 신뢰성을 향상시키기 위하여 한 가지 정보뿐 아니라 동시에 여러 정보를 얻어 분석의 신뢰성을 향상시키기 위한 연구가 최근 활발하게 연구되고 있다. 본 연구 그룹에서도 고분자 박막의 점탄성을 분석하기 위하여 Quartz Crystal Resonator(QCR)과 Differential Scanning Calorimetry(DSC)를 동시에 사용하여 연구하였고[11,12], 또한 AFM을 이용하여 형상변형도 관찰하였다. 그리고 QCR과 Atomic Force Microscopy (AFM)을 일체화하여 미소영역에서의 점탄성 이미지 변화에 대한 연구를 시도하였으며[13], QCR과 UV-Visible Spectroscopy를 일체화하여 산화-환원 반응에 따른 폴리피롤 박막의 투과성 변화에 관한 연구를 시도하였으며[10], AFM을 이용하여 점탄성 변화에 따른 박막의 형상구조도 심도 있게 분석하기도 하였다[17,18]. 최근에는 센서 시스템의 신뢰성과 감도를 향상시키기 위하여 QCR과 Surface Plasmon Resonance(SPR)을 동시에 분석하는 시스템에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 총설에서는 이들 수정진동자를 이용한 화학적 계측 응용을 중심으로 측정의 원리, 구체적인 응용 예, 복합 센서시스템의 응용 예, 그리고 생물과학에서의 응용가능성에 관하여 계략적으로 소개하고자 한다.

2. 수정진동자의 기본원리와 측정원리

2-1. 압전효과와 측정원리

압전 효과란 어떤 특성의 결정성재료에 응력을 가하면, 기계적 스트레스에 비례하여 결정성재료표면 사이에 전장이 발생되고(1차 압

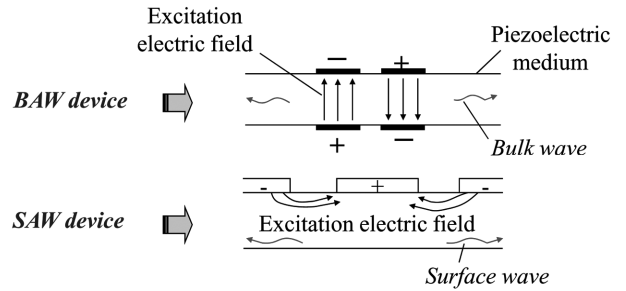


Fig. 1. The principles of piezoelectric devices.

전효과) 반대로 결정성재료표면 사이에 전장을 걸어주면 결정성재료에 기계적인 변형이 생기는 것으로(2차 압전효과), 전기적 에너지와 기계적 에너지가 상호 변형되는 특이한 현상을 말한다. 압전성 결정물질의 대표적인 것이 수정이다. 압전소자를 이용한 센서는 크게 체적탄성파(Bulk acoustic wave; BAW)를 이용한 센서와 표면탄성파(Surface acoustic wave; SAW)를 이용한 센서의 두 가지로 분류된다.

Fig. 1에서와 같이 수정진동자의 양면에 형성된 전극을 통하여 일정한 주파수를 가진 RF(Radio frequency) 전위를 가하면 1차 압전효과와 2차 압전효과가 반복적으로 발생하면서 일정 주파수를 가진 체적탄성파가 발생한다. 또한 수정진동자 한 면에 형성된 IDT(interdigital transducer) 전극을 통하여 일정한 주파수를 가진 RF(Radio frequency) 전위를 가하면 1차 압전효과와 2차 압전효과가 반복적으로 발생하면서 일정 주파수를 가진 표면탄성파가 발생한다. 압전효과에 의해서 발생한 체적탄성파의 공진주파수 변화와 수정진동자 표면에 흡착된 흡착량 사이의 상관관계가 Sauerbrey에 의해서 최초로 실험적으로 유도되었다. 체적탄성파를 이용하는 수정진동자는 고감도의 질량변화를 측정할 수 있어 흔히 QCM이라고 한다.

Fig. 2에 AT-cut 수정진동자의 모형도(a), 진동모드(b), 그리고 전기적 등가회로(c)를 나타내었다. AT-cut 수정진동자의 경우, 수정판의 양면에 전극을 부착하여 RF 전위를 인가하면 수정판은 두께 방향의 진동모드로 진동하면서 그 고유 진동수로 공진한다.

2-2. 공진주파수 변화

기체 중에서 수정진동자 표면 위에 물질의 흡착과 탈착에 의한 공진주파수는 흡착 혹은 탈착한 질량 변화와 비례한다. 수정진동자가 수평방향으로 진동하는 모델에서 공진주파수와 질량변화와의 상관관계식이 Sauerbrey에 의해 식 (1)과 같이 유도되었다.

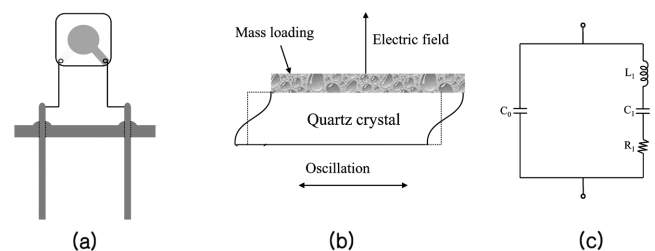


Fig. 2. Schematic diagram of AT-cut quartz crystal (a). Oscillation model of piezoelectric quartz crystal in shear vibration (b). Electrical equivalent circuit of quartz crystal (c).

$$\Delta f = -\Delta m f^2 / (\mu \rho_0)^{1/2} A \quad (1)$$

여기서, Δf 는 공진주파수의 변화, f 는 공진주파수, m 은 수정진동자 표면의 질량변화, μ 는 수정진동자의 shear modulus, ρ_0 는 수정진동자의 밀도, A 는 수정진동자의 표면적이다.

식 (1)은 막이 탄성적인 경우에는 일정한 막 두께의 범위 내에서 실험 결과와 일치함이 확인되었다. 이 식이 막 두께 모니터나 가스 센서의 기본적인 원리와 응용되고 있다.

수평방향으로 진동하는 모델에서 수정진동자가 용액 중에서 공진하는 용액이 갖는 점성 때문에 수정진동자와 용액 사이에 저항이 생기고, 이 저항 때문에 용액 점도자체가 일종의 질량부하와 같은 작용을 하여 공진주파수도 변화하게 된다. 이때 공진주파수와 점성 사이의 상관관계가 Kanazawa에 의해서 식 (2)와 같이 유도되었다.

$$\Delta f = -f^{3/2} (\eta \rho_L / \pi \mu \rho_0)^{1/2} \quad (2)$$

여기에 f 는 공진주파수, Δf 는 공진주파수 변화, η 는 액체의 점성, μ 는 수정진동자의 탄성, ρ_L 는 액체의 밀도, ρ_0 는 수정진동자의 밀도이다.

용액 중에서 공진주파수 변화 Δf 는 $(\rho_L \eta)^{1/2}$ 에 비례하여 변화하며 이 관계식도 실험적으로 얻은 결과와도 일치한다는 사실이 확인되었다.

즉 수정진동자가 용액 중에 있는 경우 용액의 점성과 밀도의 변화에 의해서도 공진주파수가 변화한다. 따라서 수정진동자를 사용하여 용액의 점성이나 밀도 변화까지도 분석할 수가 있다. 한편 용액 중에 있어서 수정진동자 표면에 탄성피막이 형성되는 경우에는 기체 중에서도 마찬가지로 식 (1)을 적용할 수 있음을 확인하였다.

2-3. 공진저항 변화

수정진동자의 전기적 등가회로 모델로부터 수정진동자의 전기적 등가회로 정수를 산출하여 수정진동자의 등가회로 파라미터들이 나타내는 의미를 고찰하면 수정진동자의 응용범위를 다양하게 확대할 수 있다.

공진상태에서는 진폭이 최대가 되기 때문에 점성변화를 의미하는 수정진동자의 공진저항 R_1 은 식 (3)과 같이 유도되어진다.

$$R_1 = (2\pi f_s \rho_L \eta)^{1/2} A / k^2 \quad (3)$$

여기서 η 는 액체의 점성, ρ_L 는 액체의 밀도, A 는 수정진동자의 표면적, k 는 전기-기계 변환 계수이다.

식 (3)에서 나타난 것과 같이 공진저항 R_1 은 액체의 점도와 밀도에 의존하여 변화한다는 사실을 알 수 있다. 즉 수정진동자의 전기적인 공진저항 R_1 을 측정함으로써 용액의 점도와 밀도의 변화를 계산할 수 있다.

등가회로 모델에서부터 수정진동자의 공진주파수는 식 (4)와 같이 유도되어진다.

$$f = 1 / [2\pi(L_1 C_1)^{1/2}] \quad (4)$$

식 (4)는 수정진동자의 공진주파수 변화가 수정진동자 표면 위의 질량변화와 탄성변화에 기인한다는 것을 의미한다. 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정하여 비교함으로써 흡착된 질량변화뿐만 아니

라 수정진동자 표면에서 일어나는 미세한 점탄성 특성변화 및 표면형상변화도 유추할 수 있다. 공진저항(R_1)은 수정진동자의 역학적인 저항을 나타내며, 정전용량(C_1)은 탄성도를 나타내며, 자기유도계수(L_1)는 수정진동자와 수정진동자에 흡착된 총질량을 나타낸다.

2-4. 수정진동자 진동모델과 F-R 다이어그램

횡방향으로 진동하는 수정진동자의 전형적인 진동모델과 그에 따른 공진주파수와 공진저항의 변화의 정성적 상관관계를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 식 (1)의 진동모델이다. 탄성막이 도포된 경우, 공진주파수는 질량변화에 따라 변화하지만 공진저항은 막에서의 에너지 손실이 없기 때문에 변화하지 않는다. 공진주파수의 변화(F)와 공진저항(R)의 관계는 Fig. 4의 공진주파수-공진저항 도면(F-R 도면)에서 정성적으로 공기 중에서 공진저항의 변화 없이 공진주파수만 변화하는 H로의 변화 혹은 A-I의 변화와 같이 선형적인 관계가 있다.

Fig. 3(b)는 액체와 접촉한 수정진동자의 진동모델로, 공진주파수의 변화는 수정진동자의 횡방향 진동에 따라 움직이는 액체의 부하 효과에 따른 질량의 영향을 나타내고 있다. Fig. 3(b)의 개략은 액체에서 횡방향 파동의 감소 프로파일을 나타낸 것이다. 표면질량의 영향이 접촉한 물질의 종류와는 무관하게 공진주파수의 변화를 유발한다는 사실에서 공진주파수 변화와 공진저항은 Fig. 4의 A-D의 변화와 같이 선형적인 관계가 있다.

Fig. 3(c)는 점탄성막이 도포된 수정진동자의 진동모델을 정성적으로 설명한 것이다. 이는 Fig. 3(a)와 (b)의 중간적인 의미를 나타낸 것으로 Crane의 점탄성막이 도포된 수정진동자에 관한 이론적인 연구에 의해 설명되었다. 점탄성막의 두께증가는 공진주파수의 감소(예를 들어 질량증가)를 유발하고 공진저항의 증가(즉 막의 점성 증가)를 유발한다. 이 현상은 Fig. 4의 F-R로도 설명될 수 있다. 공진저항은 막의 점도변화에 따라 변화하지만, 탄성이 점성보다 지배적인 경우, A-I 변화를 나타내며 공진주파수의 변화는 적거나 거의 나타나지 않는다.

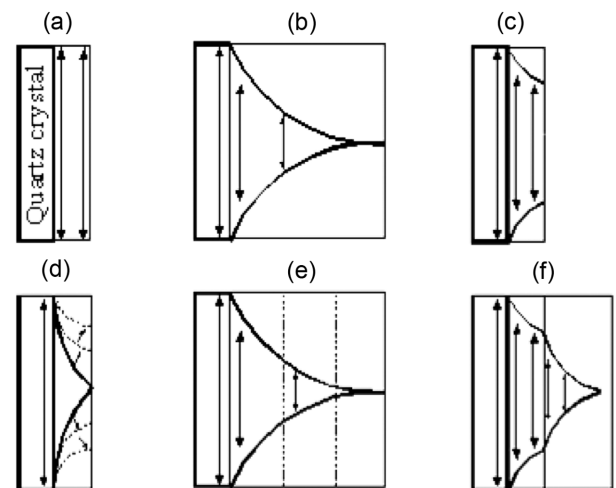


Fig. 3. Schematic diagrams of shear vibration of a quartz crystal (a) with elastic film, (b) in contact with liquid, (c) with viscoelastic film, (d) with viscoelastic film illustrating the viscosity or elasticity increasing model, (e) with viscoelastic film illustrating the dependence of film-thickness on the amplitude of vibration of the film surface, (f) with viscoelastic film and in contact with a liquid.

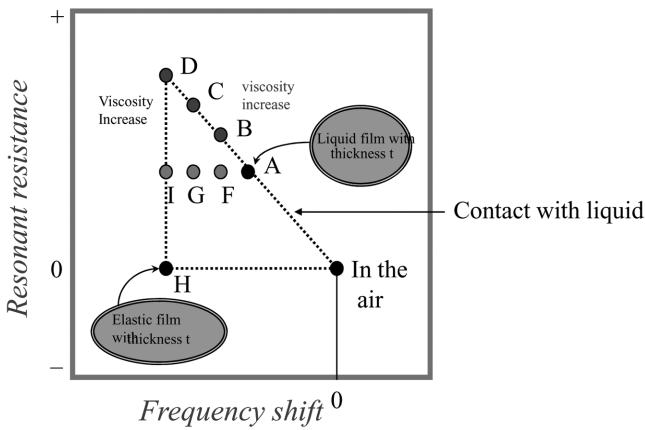


Fig. 4. The schematic diagram of F-R model with the coating film.

Fig. 3(c)의 여러 가지 형태인 Fig. 3(d)-(f)에서 피막의 점도나 탄성이 다양하게 변화하는 모양을 나타내었다. 이 현상 Fig. 4를 이용하여 요약하면 다음과 같다. Fig. 4에서, A→B→C→D의 변화는 막에서의 점도증가를 나타낸다. 막이 고점성일 때 횡단 점성파는 막의 두께 내에서는 없어지지 않고 공진주파수와 공진저항의 변화의 한계를 형성하는데, Fig. 4의 D점은 이 한계를 표시한 것이다. 점 D에서 공진 주파수의 변화는 완전탄성막의 공진주파수 변화점 H에 해당한다. 유체막에서 탄성이 증가하는 경우에도 횡단 점성파의 세기는 Fig. 3(d)에서와 같이 공진주파수가 Fig. 4의 A→I 형태로 감소하게 된다. Fig. 4의 H→I→D의 변화는 탄성막의 점도증가를 나타낸 것으로 점탄성막의 점도변화도 포함한다. Fig. 4에서의 변화는 어느 작은 점도와 탄성의 범위 내에서 공진저항이 점도의 변화를 나타내고, 공진주파수가 탄성의 변화를 나타낸다는 사실을 의미한다. 그리고 이 영역에서 막의 두께가 공진주파수와 공진저항의 변화의 한계를 결정하는 중요한 요소이다. Fig. 4와 같이 이러한 모델을 이용하여 공진주파수 변화와 공진저항의 변화를 도시화하면 막의 유변학적 변화에 대한 설명이 가능하다.

2-5. 오버톤 모드

AT-Cut 수정진동자 기본 모드의 경우, Sauerbrey는 수정진동자 전극표면에 흡착되는 미소한 탄성적인 질량 증가는 수정 자신의 질량 증가와 같이 취급할 수 있다고 가정하여 수정진동자 주파수 변화와 질량변화와의 상관관계식을 유도하였다[14].

상관관계식으로부터 질량검출감도를 높이려면 수정판의 기본진동수(f_0)를 높여야 되지만, 기본진동수를 높이려면 진동자의 두께를 얇게 제작하여야 한다. 그러나 그것은 현실적으로 한계가 있고 또 취급하기에도 힘이 들기 때문에, 시판중인 기본 모드 AT-Cut 수정진동자의 경우 25~30 MHz가 한계이다. 그러나, 수정의 부차 공진 모드인 배음을 이용한 오버톤 모드의 경우에는 30~100 MHz의 공진주파수를 가지는 것도 있다.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 오버톤 모드 AT-Cut 수정진동자의 경우는 수정판의 두께가 동일하지만 오버톤 차수에 따라 그 음파의 파장이 변하므로 기본모드의 수정진동자의 두께만큼으로도 높은 주파수를 얻을 수 있는 장점이 있다. 오버톤 모드의 경우, 음파의 파장과 수정진동자 두께의 관계로부터 오버톤 모드 수정진동자의 발진주파수 f_0^* 를 유도할 수 있다.

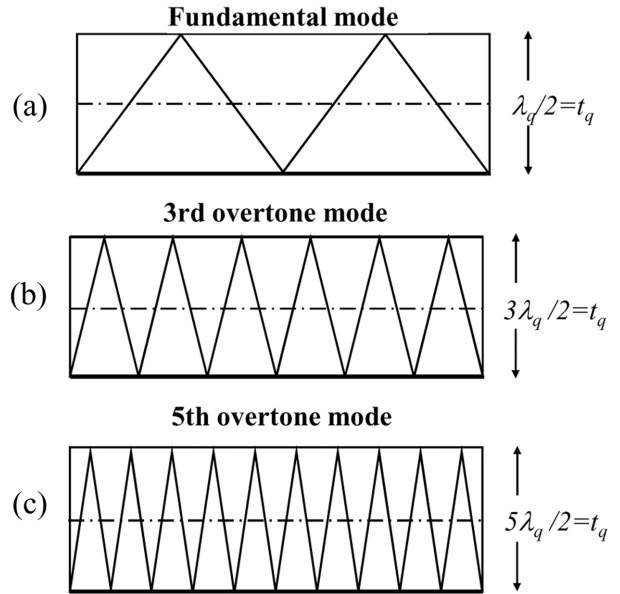


Fig. 5. Schematic diagram of acoustic wave of (a) fundamental mode, (b) third overtone mode and fifth overtone mode in AT-cut quartz crystal.

기상 중에서 질량변화에 따른 오버톤 모드 수정진동자의 공진주파수 변화(Δf_0^*)와 기본모드 9 MHz 수정진동자의 공진주파수 변화(Δf_0)간의 비 $\Delta f_0^*/\Delta f_0$ 는 식 (5)와 같다.

$$\Delta f_0^*/\Delta f_0 = \frac{(f^*/f_0)^2}{N} \tag{5}$$

여기서 f_0 은 기본모드 9 MHz의 기본진동수, f_0^* 은 오버톤 모드 수정진동자의 기본진동수, $N(=3, 5, 7, \dots)$ 은 오버톤 모드의 배수이다.

2-6. 수정진동자 시스템의 측정원리

QCA는 발진회로와 결합하여 공진저항을 측정할 수 있도록 설계된 진동시스템 부분과 QCA의 신호처리 연산을 하도록 설계된 중심부 두 부분으로 나누어진다. 공진주파수는 발진회로로부터 주파수카운터를 거쳐 측정되며, 그 결과는 내장된 CPU(Intel, 8052)에 전송되어 디스플레이에 표시된다. 공진저항은 수정진동자 출력측의 발진회로 부분전위의 최대점 유지회로(Peak holder circuit)로부터 이득조절회로와 AD 변환기를 거쳐 측정되어지며, 그 결과는 CPU에 전송되고 이를 화면에 표시한다. 이들 연산은 QCA 단독으로도 사용될 수 있지만 일반적으로 RS-232C나 GPIB 인터페이스를 통하여 컴퓨터와 연결하여 사용한다.

진동시스템 부분을 보다 상세하게 도식화한 등가회로가 Fig. 6이다. 발진회로는 수정진동자의 공진주파수와 거의 동일한 주파수로 발진하도록 설계되어 있으며 공진주파수는 주파수카운터로 측정된다. 실제로 공진저항은 임피던스분석기를 이용하여 측정하는 방법이 가장 확실하지만, 이 경우에 있어서는 분석기의 연산속도가 늦고, 장비의 크기가 크며, 고가의 장비를 사용해야 한다는 결점이 있다. 이 결점을 해소하기 위하여 다음의 원리에 기초하여 간단하게 공진저항을 측정하였다. Fig. 6에서 발진회로의 출력측에서 수정진동자에 교류신호 V_q 가 입력되었을 때, 수정진동자의 다른 한 편의 단자신호의 진폭 V_q 는 수정진동자의 공진저항 R_q 와 발진회로의 입

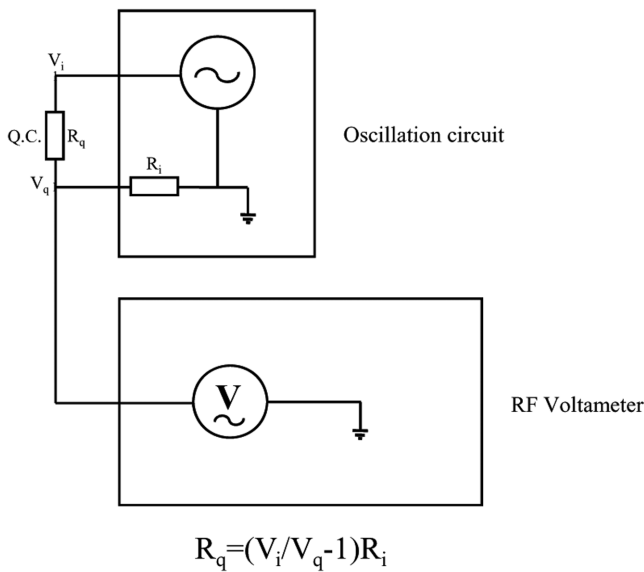


Fig. 6. Schematic diagram of QCA measuring resonant resistance by RF voltmeter.

력 임피던스 R_i 에 의해 식 (6)과 같이 된다.

$$R_q = (V_i/V_q - 1)R_i \quad (6)$$

여기서 V_i 와 R_i 는 거의 일정하기 때문에 V_q 만 측정하면 식 (6)에 의하여 공진저항 R_q 로 변환시킬 수 있다. V_q 는 RF 전압계로 간단히 측정할 수 있기 때문에 고속으로 측정이 가능하며, 더욱이 염가의 소형장치로도 제작할 수 있다. 수정진동자 시스템의 응용은 질량변화를 이용하는 것과 점탄성변화를 이용하는 것으로 나눌 수 있으나, 신소재 박막의 분석에 있어서는 이들 특성을 모두 고려해야 한다.

3. 수정진동자 센서시스템의 측정 장치 및 응용

수정진동자를 이용한 센서 시스템은 여러 분야에서 다양하게 응용되고 있다. 본 총설에서는 다양한 응용의 기본 개념들을 총망라하여 소개하고자 한다. 구체적인 응용사례는 본 연구그룹에서 직접 수행한 연구들을 중심으로 소개하고자 한다.

3-1. 탄소/흑연 수정진동자 가스센서 응용

센서의 선택도와 감응성의 증가를 위해 탄소/흑연을 수정진동자 표면에 부착하여 그 가능성을 검토한 결과이다. 탄소는 흡착제로 잘 알려진 물질인데, 이것은 아마도 완벽하게 발달된 큰 표면구조의 특성과 관계가 있을 것이다. 탄소와 수정진동자의 결합은 수정진동자의 특성에 의해 응답의 안정성을 얻을 수 있고, 탄소의 특성으로 높은 감응성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 탄소수정진동자는 탄소가 고온(일반적으로 1,000~3,000 °C)에서 쉽게 안정화되고 일상의 환경조건에서 매우 탄성적이므로 디바이스화된 수정진동자 센서로서의 가능성을 가진다. 탄소수정진동자는 환경감시센서, 바이오센서, 수질오염감시센서, 그리고 흡착의 인라인 분석 등에서 수정진동자의 사용을 확장시킬 것으로 기대된다[19].

탄소/흑연막은 미리 여러가지 금속전극이 스퍼터링된 수정의 한 쪽 면에 1 μm 의 두께로 형성하였다. 접착성분을 포함하는 흑연입자

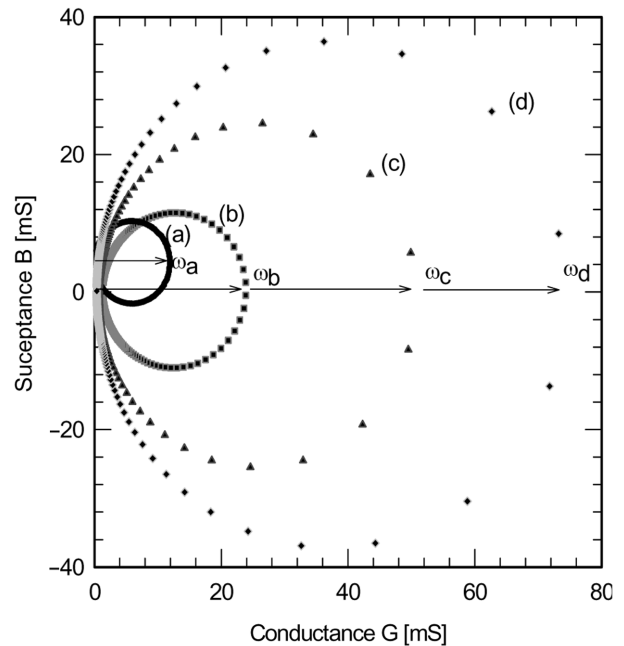


Fig. 7. The admittance diagrams of various quartz crystals (a) cholesterol coated, (b) both side carbon graphite, stabilized at 180 °C, (c) one side carbon graphite, stabilizing at 450 °C, (d) one side carbon graphite, stabilizing at 180 °C.

와 탄소분말의 혼합물인 탄소/흑연막은 고온, 고압법에 의해 수정진동자 위에 정착된 후 응답의 안정성을 가지기 위하여 180 °C와 450 °C에서 열처리하였다. 유기가스에 대한 이들 탄소/흑연 수정진동자의 응답특성은 회분식 반응기를 사용한 흡착과 탈착 반응으로 살펴보았는데, 이 측정에서 연속적으로 공진저항과 공진주파수를 측정하기 위해 수정진동자분석기(QCA917, Seiko EG&G)를 사용하였다.

Fig. 7은 공진영역에서 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자(a), 전극으로 Cr를 사용하여 수정진동자의 양면을 탄소/흑연으로 피막하고 180 °C에서 열처리하였을 때 탄소/흑연 수정진동자(b), 전극으로 Pt를 사용하여 수정진동자의 한쪽 면을 탄소/흑연으로 피막한 후 450 °C에서 열처리한 경우(c), 전극으로 Pt를 사용하여 수정진동자의 한쪽 면을 탄소/흑연으로 피막한 후 180 °C에서 열처리한 경우(d)의 콘덕턴스와 서셉턴스의 관계를 나타낸다. Fig. 7에서 모든 탄소/흑연 수정진동자의 최대 전도도는 거의 실수축인 반면 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자의 최대 전도도는 허수축인 가상영역으로 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 존재함으로써 전도도의 최소값이 양의 영역으로 이동되어 있다. 탄소/흑연 수정진동자의 공진특성에 대한 열처리의 효과는 (c)와 (d)를 비교함으로써 이해할 수 있다. 각 원의 지름은 $1/R$ 을 의미하기 때문에(여기서 R 은 공진저항), 180 °C에서 열처리한 것이 공진에 대한 저항이 더 작다는 것을 알 수 있다. 450 °C에서 열처리한 탄소/흑연 수정진동자의 공진저항의 증가는 다양한 현상에 의해 야기될 수 있지만 가장 주요한 원인은 진동에너지 분산에 영향을 주는 막

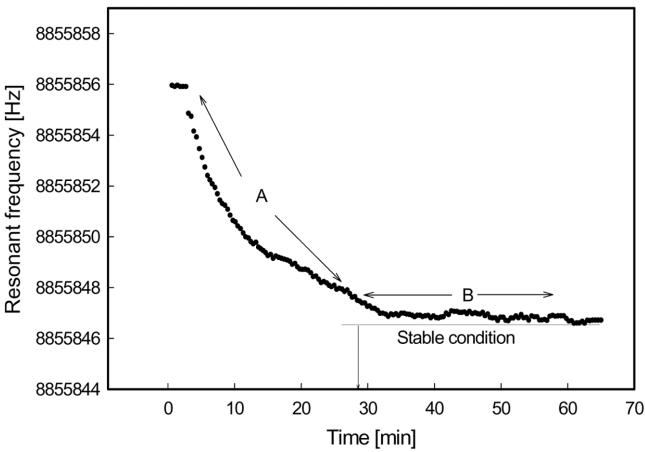


Fig. 8. Stable state of a CGQC, heat-treated at the temperature of 450 °C.

구조의 변화이다. 또 다른 가능성은 탄소/흑연 수정진동자의 열처리 과정 중의 Pt 전극의 산화이다. Fig. 7에서 측정된 공진저항은 (a), (b), (c), (d)에 대하여 각각 80, 55, 25 그리고 15Ω이다. 일반적으로, 금 전극을 가진 수정진동자의 경우 약 9Ω의 공진저항을 가진다. 이들 결과는 각각의 수정진동자가 발진회로에 의해 사용될 때 콜레스테롤이 코팅된 수정진동자보다 탄소/흑연 수정진동자가 더 안정한 공진주파수를 나타낸다는 것을 의미한다. 탄소/흑연 수정진동자의 낮은 공진저항은 탄소/흑연의 강한 탄성막이 수정진동자의 표면에 진동 에너지 손실을 적게 하기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 용기에 넣은 후 정상상태에 도달할 때까지 탄소/흑연 수정진동자의 일반적인 응답특성을 나타낸 것으로 탄소/흑연 수정진동자의 흡착능력을 이해할 수 있다. Fig. 8에서, 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. 8에 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 온도효과는 Fig. 10의 표면 상태해석에서 논의한다. 열처리온도가 일정할 때 냉각 속도는 B영역에 영향을 준다. 예를 들면, Fig. 8에서 주파수 안정성은 450 °C에서 열처리 후 약 1 °C/min의 냉각속도에 의해 1.5 Hz/min으로 감소된다. 냉각과정 중 질소가스를 주입하는 경우 공진주파수의 안정성은 더욱 증가한다. 탄소/흑연 수정진동자의 응답의 재현성은 연속적인 흡착과 탈착 방법을 사용하여 실험하였다.

Fig. 9는 450 °C에서 온도처리한 탄소/흑연 수정진동자에 약 2.5 ppm의 기화된 에틸알코올을 연속적으로 투입할 때의 공진주파수 변화를 나타낸다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 실험하는 동안 흡착과 탈착 공정의 기울기는 거의 같다. 연속적인 3단계에서 탈착공정 후 공진주파수는 약 0.5 Hz 주파수 변화 내에서 그 본래의 값을 회복한다. 일반적으로, 수정진동자의 공진저항 분석이 흡착과 탈착 메커니즘을 이해하기 위한 더 많은 정보를 제공할 수 있지만, 탄소/흑연 수정진동자의 경우 단지 약 0.5Ω의 공진저항 변화를 나타내었

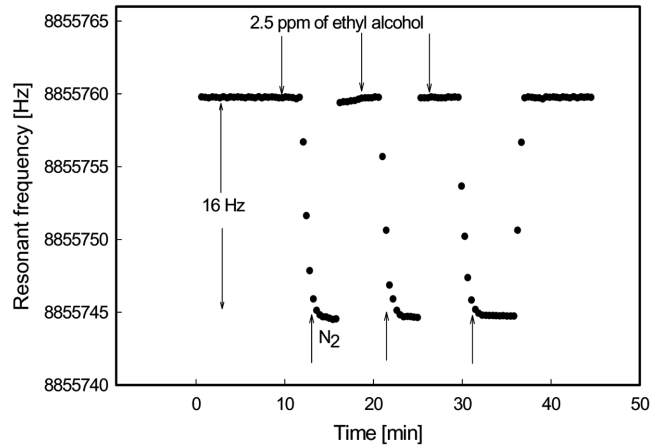


Fig. 9. The reproducibility of CGQC for the 2.5 ppm ethyl alcohol.

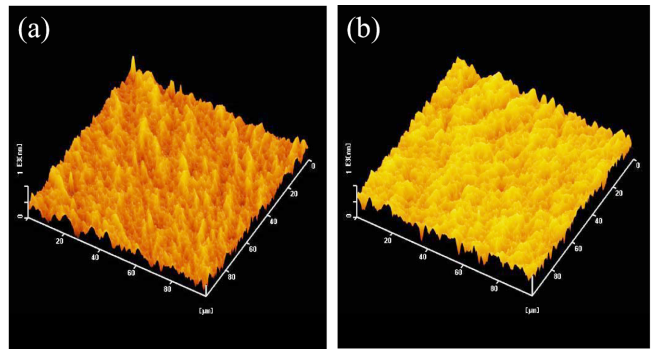


Fig. 10. Contact-mode AFM topography after heat-treatment at 180 °C (a) and 450 °C (b). (100×100 μm).

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

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 알려진 있다. 탄소/흑연 수정진동자의 경우 금속전극의 산화에 대한 고려가 필요하므로, 현재에 있어서 열처리의 온도는 어떤 범위 내에서 제한된다. Fig. 10은 80 °C(a)와 450 °C(b)에서 열처리한 후 탄소/흑연 막의 표면형상변화를 100×100 μm²의 면적에서 나타낸 것이다. Fig. 10에서 180 °C에서 열처리한 후 탄소/흑연 수정진동자는 450 °C에서 열처리한 후의 표면형상보다 더 작은 표면영역을 가진다. 전체적인 면적의 증대는 더 좋은 흡착 특성을 가지게 할 수 있지만 탄소막의 두께에 의해 더 큰 공진저항을 만든다.

3-2. 오버톤원리 이용한 센서응용

수정진동자를 이용한 가스센서 시스템 연구개발에 있어서는 선택

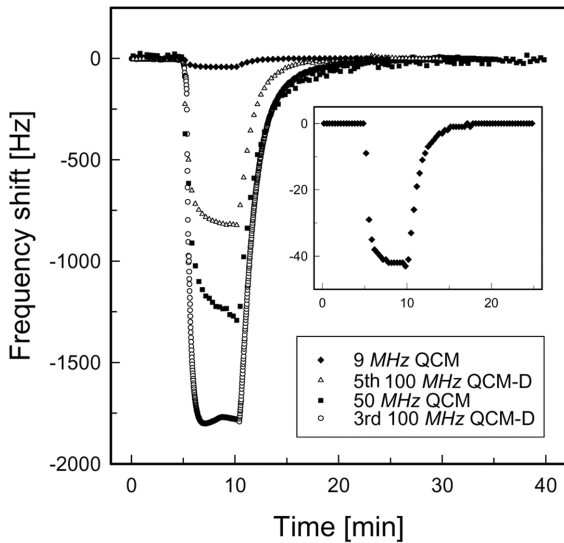


Fig. 11. Typical responses of polystyrene coated QCM for various modes upon acetone gas absorption (concentration of acetone gas=7.34 mg/l).

성 향상과 감도 향상이 가장 중요하다. 수정진동자의 감도를 향상시키는 다양한 방법 중 오버톤 모드 수정진동자(Overtone mode QCM, QCM-D)를 이용한 연구가 현재 국외에서 활발히 진행되고 있다. 선택성이 우수하고 감도가 높은 수정진동자 가스센서 시스템을 개발하기 위하여 플라즈마 증합으로 수정진동자 표면을 균일하게 피복한 후 각종 가스에 대한 응답특성을 검토하였고, 또한 기존의 기본모드 수정진동자를 개선하여 오버톤 모드를 응용함으로써 감도향상 여부를 검토하였다. 9 MHz 수정진동자를 기준으로 각 모드의 수정진동자에 대한 감도비를 계산하여 유도된 이론식과 비교·검토하여 이론식과의 신뢰성을 검토하였다[20].

Fig. 11은 아세톤 가스를 주입하였을 때 4분간 플라즈마 증합한 스티렌막이 피복된 기본모드 9 MHz, 50 MHz 수정진동자 및 3배와 5배 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자의 대표적인 응답곡선을 나타낸 것이다. Fig. 11에서 수정진동자가 3배수 오버톤 모드일 때 아세톤 시료가스에 대해서 가장 큰 감도를 가지고 있음을 알 수 있다. 그 다음으로 기본 모드 50 MHz, 5배수 오버톤 모드 100 MHz, 9 MHz 수정진동자의 순서이다. 9 MHz 수정진동자의 경우, 응답이 상대적으로 적어 거의 변화가 없는 직선과 같이 보이지만, 실제로는 작은 사각형 내부에 나타났듯이 전형적인 응답 곡선을 나타내고 있다. 각 모드의 수정진동자의 응답 결과를 9 MHz 수정진동자의 주파수변화를 기준으로 비교한 결과 50 MHz 수정진동자가 약 33배, 3배수 오버톤 모드가 약 42배, 5배수 오버톤 모드가 약 21배의 감도를 나타내었다. 그리고 각 모드의 수정진동자의 이론적 감도는 식 (5)에 의하면 9 MHz 수정진동자를 기준으로 기본 모드 50 MHz 수정진동자가 약 31배, 3배의 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자가 약 41배, 5배의 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자가 약 25배이다. 실험값들이 이론적으로 예상된 감도비와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 오버톤 모드 수정진동자에 대해 유도된 이론식의 타당성을 알 수 있었다.

3-3. Al의 전기화학적 부식 분석에 응용

전기화학적 수정진동자의 응용은 한쪽 전극을 전기화학반응시

스템에서 작용전극으로 사용하여 전기화학반응을 일으킴과 동시에 발진주파수변화와 공진저항, 그리고 전류를 동시에 측정하는 것이다. 이렇게 함으로서 액체와 접촉한 상태에서의 수정진동자표면의 질량변화, 물성변화, 또는 표면형상변화 등의 분석에 응용되고 있다. 전극반응에 따른 수정진동자 표면의 중량변화를 측정함으로써 전극의 부식, 전해 중합막의 생성 메커니즘의 분석에도 응용되고 있다. 이는 수정진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용전극으로 사용하여 전기화학 반응을 일으킴과 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다.

전기화학적 계측에 수정진동자를 이용하는 경우에는, 전기화학 계측장치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 전기화학적 계측에서는 용액 중의 금속이온을 수정진동자 표면에 석출시켜 농도를 측정하거나 전극 반응에 따른 질량변화를 측정한다. 그리고 공진저항을 동시에 측정하여 해석함으로써 전기화학 중합막의 유변학적 동특성을 해석할 수 있으며 표면 형상구조도 간접적으로 유추할 수 있다. 이 방법은 전극의 부식, 전기중합 조건의 검토, 전해 중합막 생성 과정 해석, 전지의 제작 등 각종 분야에 응용할 수 있다. 이들의 기초적인 연구를 하는데 있어서 전기화학 계측은 매우 중요하다. 수정진동자를 이용함으로써 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량변화와 중합막의 상태가 분석 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

수정진동자의 공진저항과 공진주파수를 측정하여 알루미늄 부식에 의한 표면형상구조변화와 질량변화를 동시 분석 가능성을 검토하였다. 측정된 공진주파수와 공진저항, 전류의 변화를 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer)를 사용한 금속표면 분석결과와 AFM(atomic force microscopy)으로 얻은 표면형상과 상호 비교하여 분석할 수 있다. Fig. 12와 같이 9 MHz AT-cut 수정진동자 위에 2,000Å 알루미늄, 200Å 백금, 그리고 200Å 크롬 3개 층으로 증착시켜 자체 제작한 셀에 장착하여 정전위법으로 전기적 부식을 행하였다[21].

인가전위에 따른 표면 구조의 변화와 전기화학적 메커니즘의 변화를 관찰하기 위하여 두 개의 다른 전위를 인가하여 알루미늄 부식과정을 관찰하였다. 알루미늄의 과과전위가 약 -690 mV이므로 정전위인가를 이 과과전위에 대칭이 되게 적용하였다. 기준전극 Ag/AgCl에 대하여 -1,000 mV의 일정한 전위를 알루미늄에 인가하였을 때의 전류, 공진주파수, 공진저항의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13(b)는 알루미늄 층의 주파수 변화를 나타낸 것으로, 증가된 주파수 5,500 Hz는 Sauerbrey의 계산법에 의하면 5,800 ng의 알루미늄에 상당하며 실제 부착된 알루미늄 10,000 ng의 약 1/2인 약 5,000 ng이 전극에서 분리되어 용해된 것을 알 수 있다. Fig. 13(a)에서 반응 후 280초를 전후하여 첫 번째 단계와 다음 단계로 분리하여 해석할 수 있다. 처음 단계에서는 알루미늄은 용액에 분해되어 산화되면서

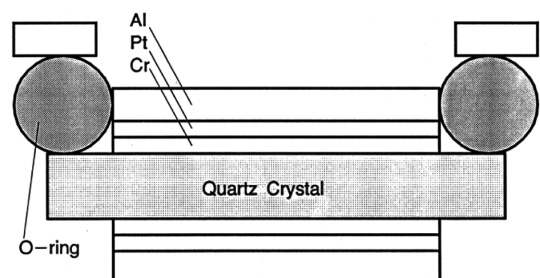


Fig. 12. Illustration of cell and mount.

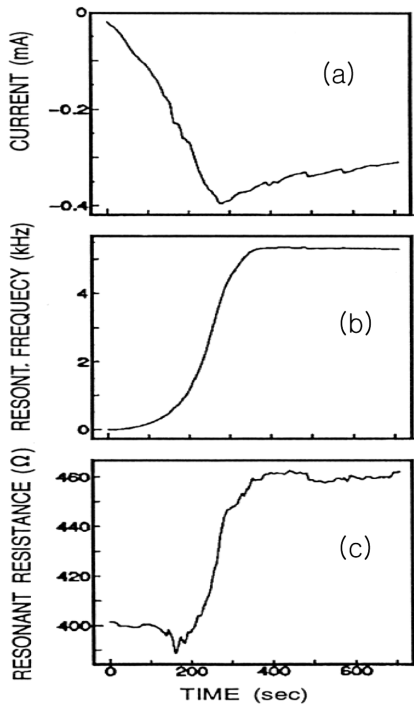


Fig. 13. Changes in aluminum electrode at -1000 mV vs. Ag/AgCl.

수소를 발생한다. 알루미늄의 용해는 양극공정이지만, 동시에 수소 발생이 일어나면서 전체적으로 음극공정을 형성하게 된다. Fig. 13(a)와 13(b)를 비교하여 보면 대부분의 알루미늄 층은 이 단계에서 분해된다. 두 번째 단계에서 알루미늄의 분해는 거의 없고, 백금 층으로부터 수소가 발생하므로 전류세기는 감소한다. Fig. 13(b)에서 알 수 있듯이, 280초 이후의 공정은 280초 이전의 공정에 비하여 알루미늄 분해는 거의 없는 단계라고 할 수 있다. Fig. 13에서 알루미늄이 분해하게 되면 알루미늄 표면의 조도가 증가하게 되어 공진저항도 증가하는 것으로 생각된다. 이는 알루미늄의 분해로 전극 표면형상에 구조변화가 일어나서 공진모드에 있어서 공진에 따른 저항이 증가된 것으로 사료된다. 즉, 공진저항과 공진주파수 변화가 동시에 발생하므로 알루미늄의 해리에 의해 마치 점탄성막이 피막된 것과 같은 효과를 가진다.

과과 전위보다 더 높은 -300 mV의 전위가 셀에 인가되었을 때 공진저항과 공진주파수 그리고 전류의 변화를 Fig. 14에 나타내었다. 이 경우에 공정은 -1,000 mV를 인가하였을 때의 변화와는 상이한데, Fig. 14(a)의 전류곡선의 경우 처음 300초 동안 산화 전류(+)가 흐른 후에 환원 전류(-)가 흘렀다. 산화 전류는 수소방출이 적은 알루미늄의 분리를 나타내지만, 시간이 경과함에 따라 표면 산화와 수소 방출이 환원 총전류를 나타내며 반응한다. 300에서 500초 사이의 공진주파수 변화가 없는 것은 질량변화가 없다는 것을 의미하고 이는 수산화알루미늄의 형성에 따른 막의 질량 증가와 알루미늄의 분해를 증가시킨다고 사료된다. 공진주파수의 증가가 없는 영역에서 공진저항이 감소하는 영역이 존재하는데 이는 수산화알루미늄의 형성과 알루미늄 분해 과정에서 전극 표면 형상 구조의 조도가 감소하여 면밀한 표면이 형성되기 때문이라고 생각한다. 수정진동자를 사용하여 전류, 공진주파수 그리고 공진저항을 연속적인 측정함으로써 수정진동자에 부착시킨 알루미늄 부식의 특징을 조사한 결과로부터 유추되어진 유추한 표면 형상 구조와 표면 성분의 변화는

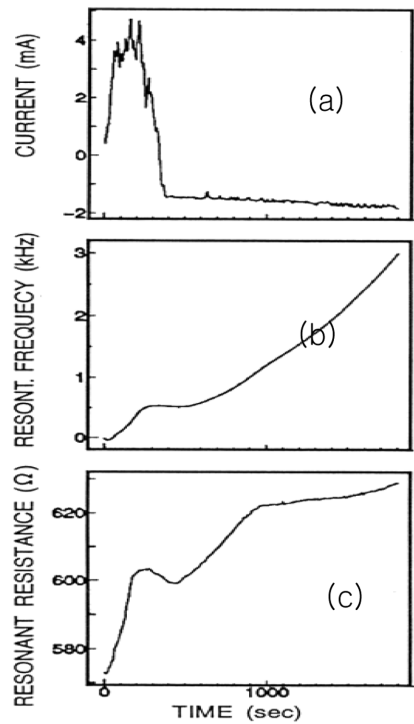


Fig. 14. Changes in aluminum electrode at -300 mV vs. Ag/AgCl.

AFM과 EDX로 분석한 결과와 일치하였다. 이 결과를 통하여 수정진동자를 이용한 부식성 평가에 유효함을 확인할 수 있었다.

3-4. QCR과 DSC 동시 측정에 의한 고분자 레오로지 분석

수정진동자가 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 실험적으로 밝혀진 이후, 수정진동자의 액체물성과 점탄성막 측정에 대한 실용적인 응용이 필자들에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다. 온도를 변화시킴으로 액정의 상전이 가 일어나고 따라서 공진저항도 변화한다는 점을 응용하여 겔화 반응의 측정이나 고분자 상전기도 측정할 수 있다.

폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)와 폴리(비닐아세테이트)(PVAc) 블렌드의 유리전이온도를 수정진동자로 측정할 예를 소개하고자 한다[11].

실험 장치도는 Fig. 15에 나타내었다. 고분자 블렌드를 코팅한 수정진동자를 인큐베이터(Advantec, model PE-314)에 넣어 온도를 변화시켜 가면서 임피던스 분석기(Yokogawa Hewlett Packard, model 4192A)를 사용하여 공진저항과 공진주파수를 측정하였고, 백금 열전대를 사용하여 온도를 측정하여, 분석결과는 IEEE488 인터페이스로 연결된 마이크로컴퓨터로 처리하였다.

Fig. 16은 PMMA/PVAc 50/50 wt% 블렌드를 코팅한 수정진동자의 온도 변화에 대한 공진주파수와 공진저항 변화를 나타낸 것이다. 공진주파수와 공진저항이 36 °C와 63 °C 부근에서 변화의 변곡점을 나타내지만 정확한 추적이 불가능하다. 이 결과를 Fig. 17과 같이 공진저항-공진주파수변화(F-R diagram)로 해석하였다. Fig. 17을 보면, 공진주파수 변화 8,768.5 kHz와 8,767.9 kHz에서 F-R도의 변곡점이 나타남을 알 수 있다. 이 점에서 공진저항은 각각 60Ω과 105Ω이었다. 그러나 이 결과로부터 직접 상전이 온도를 구할 수가 없다.

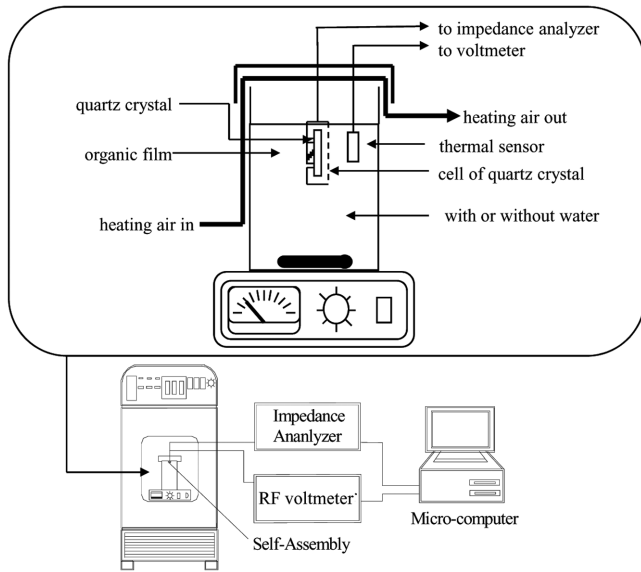


Fig. 15. Schematic diagram of experimental system for the detection of dynamic rheology changes in thin films.

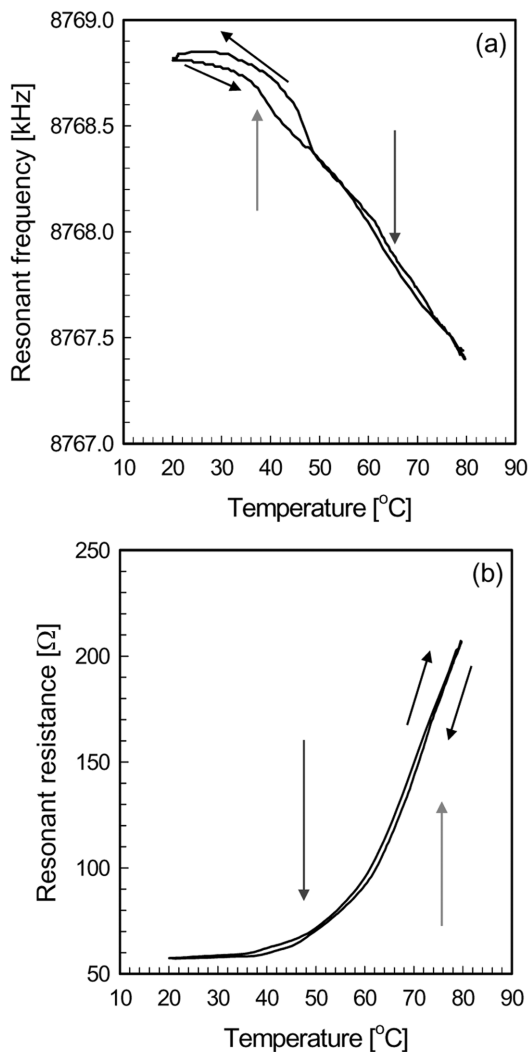


Fig. 16. The resonant frequency (a) and resonant resistance (b) responses during a thermal cycle.

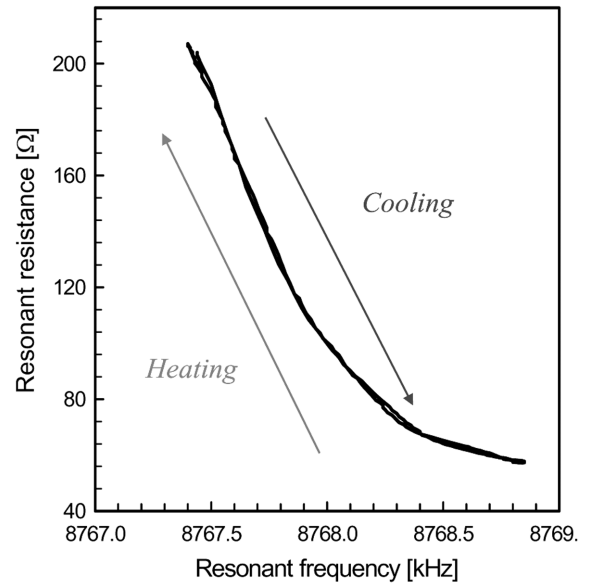


Fig. 17. The F-R diagram of PMMA/PVAc(50/50) blend film-coated quartz crystal during a thermal cycle.

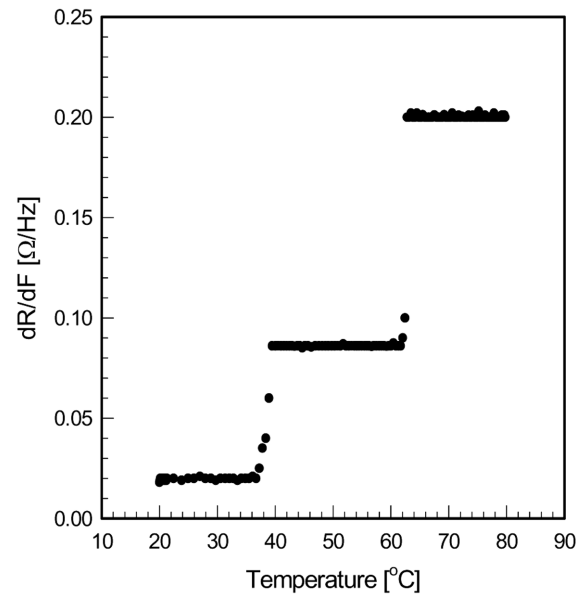


Fig. 18. The detection of phase transition temperature of PMMA/PVAc(50/50) blend film using the relation between dR/dF and temperature.

상전이 온도를 명확하게 구하기 위하여 이 결과를 온도에 대한 dR/dF 의 상관관계로 표시하여 그 결과를 Fig. 18에 나타내었다. Fig. 18을 보면 상전이 온도에서 dR/dF 가 계단적으로 점프하면서 변화한다는 것을 알 수 있다. 그리고 상전이 온도를 직접 구할 수 있었다. 이 결과는 열적방법(이를테면 DSC)에 의한 측정치와 절대값의 차이는 있지만 전이온도 근처에서 온도에 따른 공진저항의 기울기 변화를 보임으로써 고분자 블렌드의 상분리 거동 혹은 상용성 연구에도 활용가능성이 있으리라 생각된다.

3-5. 전기화학 계측에 응용

포르피린 핵을 갖는 금속 착체 포르피린의 전기화학적 특성을 수

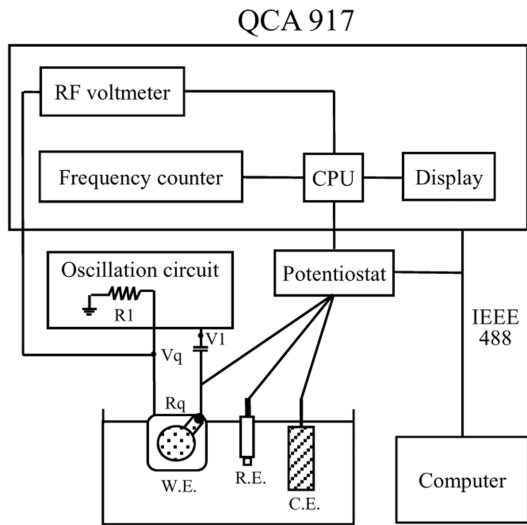


Fig. 19. Schematic diagram of QCA measuring system coupled with electrochemical analyzer.

정진동자 기법을 활용하여 해석하는 실험방법에 관하여 소개하고자 한다[22]. 실험장치는 Fig. 19에 나타내었다. 실험장치로는 포텐시오스타트(Model1286, Solartron), 수정진동자 분석기(QCA917, Seiko EG&G)를 사용하였으며, 분석결과는 IEEE488 인터페이스로 연결된 마이크로 컴퓨터로 처리하였다. 금을 스퍼터링한 AT-cut 수정진동자의 한쪽 전극을 작용전극으로, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로, 1.5×4.5 cm²의 백금판을 대극으로 사용하였다. 순환전위주사하면서 수정진동자의 공진주파수와 공진저항을 동시에 측정할 수 있도록 수정진동자의 한쪽 면만 전해질용액과 접하여 반응하도록 설계한 수정진동자 분석용 셀에 수정진동자를 장착시켜 작용전극으로 사용하였다. 0.1 M LiCl 전해질용액에 포르피린을 혼합하여 포르피린의 농도가 50 µM되게 하여 전위주사속도 100 mV/sec, 전위주사범위 -1~0 V(vs. Ag/AgCl)로 전위주사하면서 전위에 따른 공진주파수, 공진저항, 그리고 전류를 동시에 측정하여 비교 검토하였다.

Fig. 20은 0.1 M LiCl 전해질 용액에서 전위주사하였을 때, 포르피린의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다.

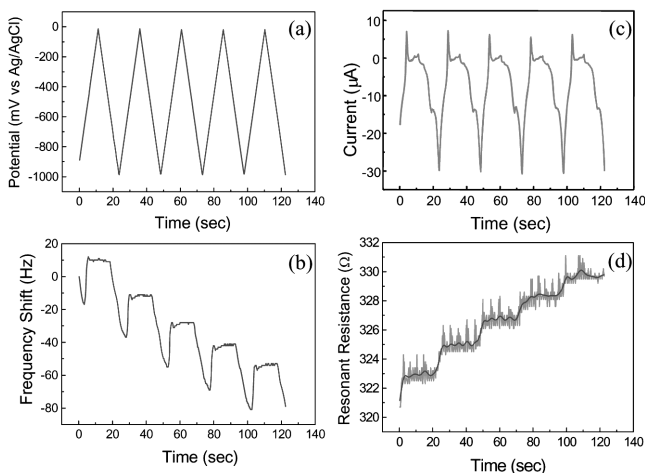


Fig. 20. Potential (a), Current (b), Resonant Frequency (c), and Resonant Resistance(d) changes with time during cyclic voltammetry using gold electrode of the QCM as working electrode in 50 µM porphyrin and 0.1 M LiCl electrolyte solution.

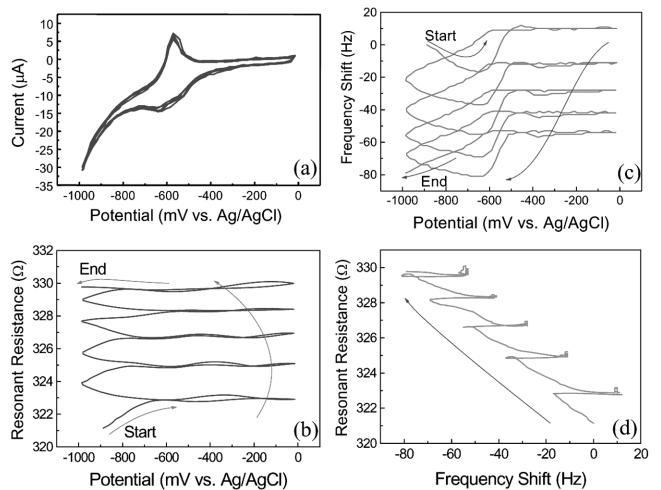


Fig. 21. Current (a), Resonant Frequency (b), Resonant Resistance (c) change with potential, and Resonant Frequency and Resonant Resistance (F-R) diagram (d) in 50 µM porphyrin and 0.1 M LiCl electrolyte solution.

피린의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다. Fig. 20(a)와 같이 시간에 따라 전위를 변화시키면 전류, 공진주파수 그리고 공진저항이 각각 Fig. 20(b-d)와 같이 변화한다. 이들 결과를 분석하기 위하여 전위에 대한 변화로 도식하여 Fig. 21에 나타내었다.

Fig. 21(a-d)에 각각 전위변화에 따른 전류변화, 주파수 변화, 공진저항의 변화와 F-R 다이어그램을 나타내었다. Fig. 21(a)를 보면 LiCl 전해질 용액에서 포르피린이 안정하게 산화 환원 반응을 반복함을 알 수 있다. Fig. 21(b)에서는 공진주파수가 감소하였다가 산화가 시작되는 전위 -650 mV 부근에서 공진주파수가 다시 증가하는 과정을 반복하면서 전체적으로 주파수가 감소함을 알 수 있다. 그리고 공진저항은 환원이 시작되는 전위에서 증가하였다가 산화가 시작되는 전위에서부터 거의 일정하여지는 과정을 반복하면서 전체적으로 증가함을 알 수 있다. 이들 결과를 F-R 다이어그램으로 나타낸 Fig. 21(d)를 보면 전위주사 도중에 공진주파수는 감소하고 공진저항은 증가하여 가는, 즉 점탄성 막이 형성되어 감을 알 수 있다.

0.1 M KClO₄를 전해질 용액에서 같은 실험을 하면, 환원 전류 피크는 나타나지만 산화 전류 피크는 거의 나타나지 않으며 환원 전류 피크도 전위주사에 따라 감소함을 알 수 있다. 특히 첫 환원 피크의 감소가 현저함을 알 수 있다. 이는 처음 환원 반응을 할 때 포르피린이 전극에 강하게 흡착되어 활성을 상실하였기 때문에 사료된다. 즉 활성을 상실하여 전극 반응에 대한 저항으로 작용하기 때문에 산화 반응은 일어나지 않고 반응이 진행될수록 환원 피크도 감소하게 되는 것이다. 그리고 첫 환원 과정에서 급격한 주파수 감소를 보이지만 그 이후 안정한 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 즉 첫 환원에 포르피린 흡착이 일어난 이후 흡착이 더 이상 일어나지 않고 단순한 물질 이동만 일어난 것으로 생각된다. 이들 실험결과로부터 포르피린 거동 메커니즘을 유추할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

3-6. QCM과 UV-Visible Spectroscopy 동시 측정 전기화학분석

수정진동자와 UV/Vis를 동시에 사용하는 새로운 실험법을 소개함과 동시에 그 응용의 예로서 폴리피롤 박막의 전기화학적 산화

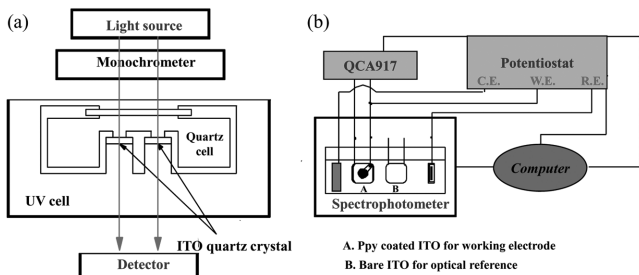


Fig. 22. The cell structure of quartz crystal (a) and overall opto-electrochemical measurement layout (b) for opto-electrochemical measurement.

환원 반응을 조사하였고, 그 결과 전극표면에서 일어나는 전기화학적 메커니즘을 이해하는데 용이함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 수정진동자의 분석변수, 전기화학적 분석변수, 그리고 UV/Vis의 분석변수를 제공할 수 있었고, 전기화학적 반응에 의한 전기화학적 발광, 점탄성 변화, 질량 변화 등에 대한 상관관계를 제시하였다[10].

수정진동자에 indium tin oxide(ITO)와 Au/ITO를 피복한 전극을 수정진동자의 한 면만이 용액과 접하게 하여 작용전극으로 사용하였다. ITO를 전극으로 선택한 이유는 높은 투광도와 스퍼터링법에 의해 쉽게 피복되기 때문이다. ITO 전극 고유 공진저항을 줄이기 위하여 ITO 수정진동자를 500 °C에서 120분간 가열처리하였고, 결과적으로 공진저항은 약 1,000Ω 정도 감소하여, 최종공진저항은 약 30Ω 정도였다.

순환전위주사하는 동안 Ppy 막의 광학적, 전기화학적 특성 변화를 측정하기 위하여 자체 제작한 UV/Vis(Hitachi 340) 셀(a)과 실험

장치(b)를 Fig. 22에 표시하였다. 수정진동자는 두 종류의 것을 사용하였다. 하나는 중합막이 코팅되지 않은 ITO 수정을 광학적 기준으로, Ppy 막으로 코팅된 ITO 수정진동자를 작용 전극으로 사용하였다. 실험 장치는 1개의 광학적 참조, 1개의 전기적 참조, 전기적 대극, 그리고 전기-광학적 작용전극을 가진 4 전극시스템으로 구성되어 있다. 순환전압측정(cyclic voltammogram; CV)은 순환전위주사 속도 50 mV/sec에서 void 주사를 2회 실시한 후 측정하였으며, Ppy 막의 점탄적 성질과 광학적 성질의 변화를 실험하기 위하여 UV의 파장을 400~800 nm 사이의 단일 파장으로 고정하여 측정하였다.

0.1 M KClO₄ 수용액 전해질 용액에서 파장을 800nm로 고정하고, 50 mV/s의 주사 속도로 Ppy 막의 전위주사를 행할 때의 일반적인 전기화학적 관계를 Fig. 23에 나타내었다. Fig. 23(a)에서는 전기화학적 관계와 전해질의 비활성특성으로 인하여 순환전위주사에서 전형적인 Ppy 막의 특성인 명확한 산화-환원 피크 전위가 나타나지 않았다. 공학적 목적에서 볼 때 이러한 전위-전류응답은 이상적인 슈우도 커패시터와 유사하다. 0.1 M KClO₄에서 Ppy 중합막의 경우 건조한 막과 습한 막 사이의 주파수 차이는 약 12,000 Hz 정도였으나, 0.1M KCl의 경우에는 단지 2,000 Hz 정도였다. 이러한 주파수의 차이에 대하여 다양한 영향을 고려하여야 하겠지만, Ppy 막과 건조한 막의 주파수 변화에서 주된 의미는 각 막에서의 물의 비율이라고 사료된다. 이러한 전위-전류 곡선과 같은 커패시터 특성은 UV를 인가하지 않았을 때 동일한 전위주사 조건에서 약 300 사이클 동안 계속되어 커패시터의 응용에 안정함을 알 수 있었다. Fig. 23(b)의 산화과정의 공진주파수 변화는 음이온의 도핑과 용매 유입에 의한 질량 증가로 인한 것이고, 환원과정은 음이온 디도핑과 막에서 용매의 제거에 의한 주파수 증가이다. Fig. 23(c)에서의 공진저항은 전위가 마이너스에서 제로 포텐셜에 가까워질 때까지 천천히 변화하

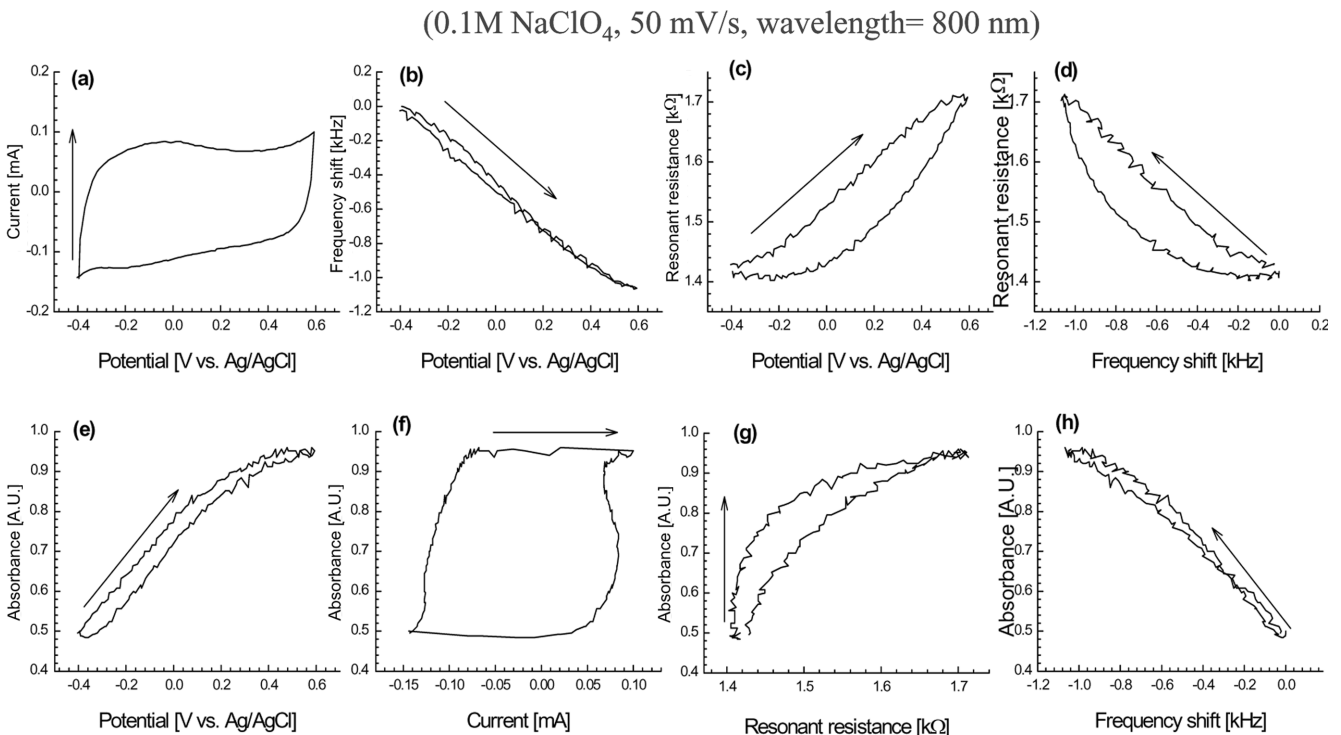


Fig. 23. Analytical relations of QCA/UV electrochemical measurement system produced during a cyclic voltammetry. Potential - current (a), potential - frequency shift (b), potential - resonant resistance (c), F - R (d), Potential - absorbance(e), charge quantity - absorbance (f), resonant resistance - absorbance (g) and frequency shift - absorbance (h).

다가 전위가 양의 전위로 이동하면 급격히 증가하는데 이는 Ppy 막의 산화 과정에서 점성이 증가함을 의미한다.

Fig. 23(d)에서의 공진저항은 산화-환원 반응에서의 주파수 변화에 따른 점탄성 특성 변화를 나타낸다. 즉, 환원과정에 비하여 산화 과정에서 질량 계인의 증가와 함께 공진저항이 증가하는 것을 나타낸다. 전위주사에 따른 전위-흡광도 그래프를 Fig. 23(e)에 나타내었다. Ppy 막의 전위-UV/Vis 흡광도 그래프 Fig. 23(e)에서 0.1 mV 부근에서 일어나는 기울기 변화는 산화와 환원 변화에 의해 일어나는 색깔 변화를 의미한다. Fig. 23(c)와 (e)를 비교해 보면 이 변곡 전위는 약간 다르지만, 이것은 실험적 에러의 범위에 속한다고 생각할 수 있다. 전하량에 따른 UV 흡광도 그래프 Fig. 23(f)에서, 발광 변화는 전하의 축적에 선형적 응답을 가진다고 생각할 수 있다. Fig. 23(g)에서 공진저항은 UV 흡광도 변화와 함께 변화함을 알 수 있다. Fig. 23(h)의 주파수와 흡광도 그래프에서 발광 변화가 전해질 용액과 결합된 이온의 도핑/디도핑과 같은 질량 부하와 선형적인 관계가 있음을 나타낸다.

3-7. 결정화 메커니즘 분석

액상의 용액에 녹아있는 용질의 용해도를 과포화 상태로 변화시켜 용질이 고체입자로 생성되게 하는 결정화공정은 화학공업, 식품공업, 약품제조업, 고분자, 무기재료, 전자공업, 유리, 반도체, 생명공학, 정밀화학 등 여러 산업에서 물질 분리 및 결정재료 제조를 위하여 널리 이용되어 왔다. 용액의 농도는 결정화에서 매우 중요한 요소이다. 용액은 그 상태에 따라 불포화용액, 포화용액, 과포화용액으로 구분된다. 용액에서 결정화 현상이 발생하기 위해서는 반드시 과포화 상태의 농도를 유지해야 한다. 과포화용액이면서도 안정한 상태를 유지하는 용액을 준안정 용액이라고 한다. 준안정 용액의 특징은 용액 내에서 스스로 결정화 현상을 유발하지는 않지만 외부에서 결정입자를 제공하거나, 용해도를 낮게 하는 물질이 투입될 경우에는 결정입자가 성장될 수 있다. 준안정 상태의 NaF 용액에 첨가제로 에틸알코올을 첨가하여 NaF의 물에 대한 용해도를 낮추어 NaF 결정을 생성시키고, 생성된 NaF 결정을 염산시스테인이 self-assembly된 수정진동자 표면 위에 흡착시킴으로써 NaF 결정화에 대한 분석 가능성을 검토한 것이다[23].

Fig. 24는 금전극표면을 염산시스테인으로 self-assembly하여 수식한 수정진동자를 3.5% NaF 수용액에 넣어 주파수가 안정화되면 1 ml 씩의 에틸알코올을 연속적으로 투입하면서 주파수 변화를 측정하는 것이다. NaF 결정의 흡착여부를 검토하기 위하여 같은 조건에서 증류수에 수정진동자를 넣어 주파수가 안정되면 1 ml 씩 에틸알코올을 단계적으로 투입하면서 주파수변화를 측정하여 비교 분석하였다. Fig. 24에서 NaF 용액에 에틸알코올을 1 ml 씩 투입하면 처음 10회까지는 에틸알코올 한 번 투입 때마다 약 50 Hz 정도 공진주파수 감소를 보이다가 11회 투입 후 공진주파수가 600 Hz 정도 급격히 감소하다가 안정화되는 것을 알 수 있다. 그러나 수용액에 에틸알코올을 1 ml 씩 투입하면 처음 6회까지 에틸알코올 한번 투입 때마다 약 20 Hz 정도 주파수가 감소하였다. 이 결과에서 NaF 결정이 생성되면서 염산시스테인 박막위에서 결정이 형성되어짐을 알 수 있다. NaF 용액에 11번째 에틸알코올을 투입하면 공진 주파수가 급격히 변화하는데, 이는 NaF 결정이 서서히 생성되다가 어느 순간에 열역학적으로 급격하게 불안정하게 되어 NaF 결정이 대량 생성되는 것으로 생각된다. 결정화 과정의 해석은 아주 중요하

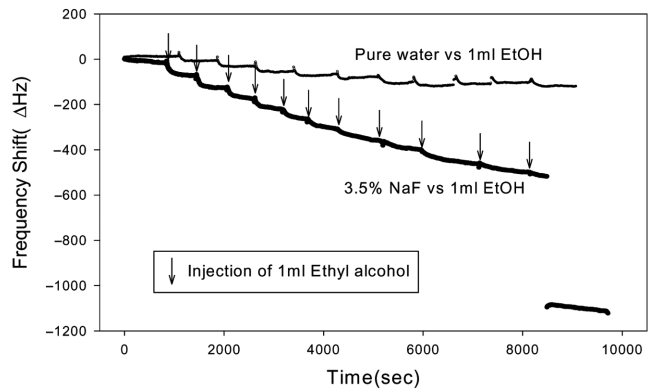


Fig. 24. Frequency response of quartz crystal in 3.5% NaF solution as ethanol was injected. At each injection, 1 ml of ethanol was loaded.

지만 순간순간 결정화 되어가는 과정을 분석할 방법이 없었다. 그러나 미량저울로 알려진 수정진동자의 금전극표면을 염산시스테인 수식하여 염산시스테인 표면에 NaF 결정의 흡착여부와 흡착된 NaF 결정위에 NaF 결정이 성장되는지 여부를 검토한 결과, 각종 기능성막으로 수식한 수정진동자를 이용하여 결정화 과정을 분석할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3-8. 고감도 바이오센서에 응용

포르피린은 생체 내에서 특정단백질의 소수성 포켓에 도킹하여 안정하게 촉매 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 포르피린과 선택적으로 결합하여 안정화시키는 것으로 알려진 티오알코올기를 가진 올리고펩타이드(Porphyrin-sand-watched peptide; PSP)를 합성하여 포르피린과의 흡착특성에 관한 연구, 금표면 위에서의 PSP 자기집합화박막의 구조분석, 올리고펩타이드의 자기집합화 박막과 라텍스비즈를 이용한 응답증폭효과를 응용하여 초저농도 물질을 분석할 수 있는 고감도 센서 개발 등이 활발하게 연구되고 있다. 수정진동자를 이용한 고감도 센서시스템을 개발하기 위하여 생체 내 킬레이트화물로서 중요한 촉매작용을 하는 포르피린을 측정대상 물질로 선정하고 포르피린과 선택적으로 결합하는 두 가지의 올리고펩타이드를 합성하여, 수정진동자 금전극 표면에 자기집합화 단분자막을 형성시켜 응답실험을 측정하였고 또한 올리고펩타이드 표면에 폴리스티렌 라텍스비즈를 결합시켜 응답증폭특성을 실험하였다.

수정진동자 금표면 위에 PSP 자기집합화 단분자막을 형성한 후 1 ug/ml의 포르피린을 투입하여 PSP와 포르피린을 결합시켰다. 1 ug/ml과 5 ug/ml PSP가 결합된 라텍스비즈를 투입하였을 때의 응답과 바깥쪽에 환형구조를 가지지 않은 포르피린(TCPP)를 투입한 후 5 ug/ml의 PSP가 결합된 라텍스비즈를 넣었을 때의 응답을 비교하여 Fig. 25에 나타내었다. Fig. 25에서 바깥쪽에 환형구조를 가지지 않은 포르피린을 투입했을 때 라텍스비즈의 응답증폭에 의한 변화가 없음을 알 수 있다. 즉 포르피린과 PSP 환형구조들의 결합력에 의하여 응답이 증폭됨을 알 수 있었다. 5 ug/ml의 라텍스비즈를 사용하면 0.01 ug/ml의 포르피린 농도에서도 응답증폭에 의한 공진주파수 변화를 보였고, 라텍스비즈를 사용하지 않았을 때보다 약 1,000배 이상의 응답증폭효과를 얻을 수 있었다. 이 결과는 차후 고감도 센서 연구에 응용가능성이 높을 것으로 예상된다[24].

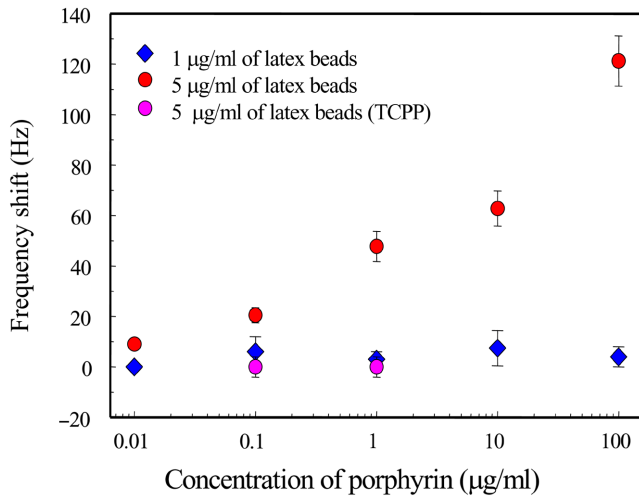


Fig. 25. Correlation between porphyrin concentration and oscillation frequency shift for peptide-immobilized latex beads. Closed circles indicate TmpyP with 5 g/ml of latex beads. Closed triangles indicate TmpyP with 1 g/ml of latex beads. Open circles indicate TCPP with 5 g/ml of latex beads. Each data point indicates the average of five measurements.

4. 결 론

이상에서 수정진동자의 계측에의 응용과 원리에 대해서 간단하게 서술하였다. 수정진동자의 응용범위는 차차 넓혀져 가고 있으며, 화학 센서나 비디오 센서의 트랜스듀서로 사용한 새로운 계측법이 점차 개발되고 있다. 또한 수정진동자의 용액 중에서의 응용도 현재 활발하게 연구 진행 중이므로 급속 계속적인 연구결과가 발표되리라 생각한다. 열적방법(이러하면 DSC) 이외에 보완적인 고분자블렌드의 상분리 거동 혹은 상용성 연구, 용액캐스팅에 의해 형성되는 고분자 블렌드의 상분리 초기단계에서의 성분고분자들의 상호작용과 상분리구조형성의 kinetics 해석연구 및 전도성고분자의 전해 중합 시 박막형성 과정의 동특성을 측정, 결정화 과정 분석 등 더욱 폭넓게 활용할 수 있으리라 기대된다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. KOSEF2009-0064245).

참고문헌

- Brown, R. and Zellers, E. T., "Environmental Monitoring," VCH publishers Inc., New York, pp. 529-554(1989).
- Muramatsu, H., Dicks, J. M., Tamiya, E. and Karube, I., "Piezoelectric Crystal Biosensor Modified with Protein A for Determination of Immunoglobulins," *Anal. Chem.*, **59**, 2760-2763(1987).
- Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I., "Determination of Microbes and Immunoglobulins Using a Piezoelectric Biosensor," *J. Membrane Science*, **41**, 281-290(1989).
- Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I., "Viscosity Monitoring with a Piezoelectric Quartz Crystal and Its Appli-

- cation to Determination of Endotoxin by Gelation of Limulus Amebocyte Lysate," *Anal. Chim. Acta.*, **215**, 91-98(1988).
- Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I., "Quartz-Crystal Gelation Detector for the Determination of Fibrinogen Concentration," *Anal. Chim. Acta.*, **217**, 321-326(1989).
- Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T., "In situ Monitoring of Microrheology on Electrochemical Deposition Using an Advanced Quartz Crystal Analyzer and Its Application to Polypyrrole deposition," *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311-323(1992).
- Yufan, H., Ying, W., Guoyi, Z. and Erkang, W., "Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Phenanthraquinone Accompanied by an Electrochemical Redox Reaction on the Au Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 65-72(1997).
- Orata, D. and Buttry, D. A., "Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline," *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574-3581(1987).
- Cho, H. S., Lee, H. J., Choi, K. J., Kim, J. M., Kim, Y. H. and Chang, S. M., "Study of Electrochemical Corrosion of Al Using Quartz Crystal," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(2), 160-165(2000).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H., "In-situ Opto-Electrochemical Approach for the Dynamic Property Study of Polypyrrole Thin Film by Quartz Crystal/UV Vis Advanced Design," *J. of The Electrochemical Society*, **146**(12), 4544-4550(1999).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H., "Monitoring Changes in the Viscoelastic Properties of Thin Polymer Films by the Quartz Crystal Resonator," *Polymer*, **40**(12), 3291-3299(1999).
- Chang, S. M., Kim, J. M., Muramatsu, H., Ataka, T., Cho, W. J. and Ha, C. S., "Analysis of the Phase Transition of Polymer Blends Using Quartz Crystal Analyser," *Polymer*, **37**(16), 3757-3759(1996).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H., "Scanning Localized Viscoelastic Image Using a Quartz Crystal Resonator Combined with an Atomic Force Microscopy," *Applied Physics Letters*, **74**(3), 466-468(1999).
- Sauerbrey, G. Z., "The Use of Quartz Crystaloscillators for Weighing thin Layers and for Microweighing," *Zeitschrift Fuer Physic.*, **155**, 206-222(1959).
- Chang, S. M., Muramatsu, H. and Kim, J. M., "The Principle and Applications of Piezoelectric Crystal Sensors," *Materials Science and Engineering*, **C12**, 111-123(2000).
- Muramatsu, H., Kim, J. M. and Chang, S. M., "Quartz-crystal sensors for Biosensing and Chemical Analysis," *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, **372**, 314-321(2002).
- Kim, J. M., Park, J. Y., Song, S. H., Muramatsu, H., Lee, B. J. and Chang, S. M., "Analysis of Im-SH Self-assembled Monolayer Formation and Its Interaction with Fe²⁺ and Zn²⁺ Using Quartz Chemical Analyzer," *Sensors and Actuators*, **B76**, 74-79(2001).
- Chang, S. M., Kim, J. M., Song, S. H. Chang, Y. K. and Muramatsu, H., "Analysis of the Effects of Anion on the Characteristics of Polypyrrole Films by using QCA and AFM," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(2), 189-195(1998).
- Kim, J. M., Chang, S. M., Suda, Y. and Muramatsu, H., "Stability Study of Carbon Graphite Covered Quartz Crystal," *Sensors and Actuators*, **A72**, 140-147(1999).
- Kurosawa, S., Aizawa, H., Han, D. S., Song, S. H. and Chang, S.

- M., "Application of a Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor Coated with Plasma Polymerized Polystyrene Thin Film," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 147-151(2003).
21. Cho, H. S., Lee, H. J., Choi, K. J., Kim, J. M., Kim, Y. H. and Chang, S. M., "Study of Electrochemical Corrosion of Al Using Quartz Crystal," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(2), 160-165(2000).
22. Song, S. H., Cho, H. S., Han, S. W. and Chang, S. M., "Analysis of the Electrochemical Characteristics of Porphyrin Using QCM," *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **12**(1), 22-26(2001).
23. Han, S. W., Son, S. Y., Song, S. H., Kim, J. M., Kim, W. S., Muramatsu, H. and Chang, S. M., "Study on the Crystallization of NaF using Quartz Crystal Analyzer," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 659-663(2002).
24. Nakamura, C., Song, S. H., Chang, S. M., Sugimoto, N. and Miyake, J., "Quartz Crystal Microbalance Sensor Targeting Low Molecular Weight Compounds Using Oligopeptide Binder and Peptide-immobilized Latex Beads," *Analytica Chimica Acta*, **469**, 183-188(2002).