

# 수정진동자에 의한 LB초박막의 평가

## Evaluation of Langmuir-Blodgett Ultra-thin Films by using a Quartz Crystal

최용성\*, 박옥순\*\*, 김철홍\*\*, 장상목\*\*, 권영수\*

\* 동아대학교 공과대학 전기공학과  
\*\* 동아대학교 공과대학 화학공학과

Yong-Sung Choi\*, Ok-Soon Park\*\*, Chul-Hong Kim, Sang-Mok Chang\*\*, Young-Soo Kwon\*

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

### Abstract

The characteristics of LB ultra-thin film multi-layers were evaluated by the AT-cut quartz crystal. Cholesterol and phosphatidyl choline LB multi-layers were deposited on the surface of quartz crystal by using vertical lifting method and horizontal lifting method. There was good relationship between deposition ratio and frequency shift, and the frequency was more stable at the case of horizontal lifting method to the vertical lifting method.

### 1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB)법은 분자의 배열, 배향 및 분자의 order로서 막의 두께를 제어할 수 있으므로 분자전자디바이스(Molecular Electronic Devices, MED)의 구축기술로서 가장 기대되는 방법중의 하나이다<sup>1)</sup>. LB법 의하여 누적한 막이 분자 order에서 누적이 되었는가 하는 것을 확인하는 방법으로서<sup>2)</sup> (1) 분자층의 누적(stacking)을 평가하는 방법으로서 Ellipsometry, X선 회절법, capacitance 측정법 등이 있으며, (2) 분자층의 분자배열(packing)을 평가하는 방법으로서 X선회절법, IR, ATR, Raman 분광법, 형광분광법 등이 있다. 최근에는 초박막( $\text{\AA}$  order)의 특성을 발휘시킬 수 있는 방법으로서 SOR, PIES, STM, ESR 및 수정진동자에 의한 측정법 등이 LB막의 평가방법으로서 연구되고 있다.

본 논문에서는 AT-cut 수정진동자를 이용하여 LB초박막의 누적상태를 평가하였다. cholesterol과 phosphatidyl choline를 LB막의 성막물질로 하여 수직부착법, 수평부착법에 의하여 LB막을 누적하였다. LB막의 누적결과는 누적비, 주파수-시간 특성으로부터 LB막이 수정진동자 표면에 양호하게 누적된 것을 확인할 수 있었다.

### 2. 수정진동자의 원리 및 센싱 방법

압전소자(piezoelectric device)로서는 수정진동자와 SAW(Surface Acoustic Wave, 표면탄성파) 등을 들 수 있다. Sauerbery<sup>3)</sup>에 의하여 수정진동자 전극의 질량변화와 기본 진동수 변화에 대한 관계가 밝혀진 이후 부터 압전소자가 분석

화학에 이용되게 되었다. 즉, 압전소자에서 측정의 기본이 되는 것은 질량변화인데 이것은 모든 물질에서 공통적인 것으로 범용성(flexibility)이 있는 측정법이라고 할 수 있다.

그림 1은 압전소자 및 수정진동자의 발진원리를 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 수정의 두께 방향으로 RF 전압(Radio Frequency Voltage)을 인가하면 BAW(Bulk Acoustic Wave, 체적탄성파)가 발생한다. 이것이 AT-cut 수정진동자의 원리이다.

그림 1(b)의 경우에는 SAW 디바이스의 발진원리를 나타낸 것인데, 수정의 표면에 2종류의 IDT(Inter-Digital Transducer) 전극을 증착하여 RF 전압을 인가하면 수정표면에 파동 에너지가 국재한 type의 진행파 즉, SAW(Surface Acoustic Wave, 표면탄성파)가 발생하게 된다. 또한 이들 압전소자의 표면위에 gas 등 물질이 흡착하면, 흡착된 무게만큼의 파(wave) 에너지가 감소하여 주파수 특성이 변화게 된다. 이 성질을 이용하면 센서의 트랜스듀서로서 응용 가능한 것이다.

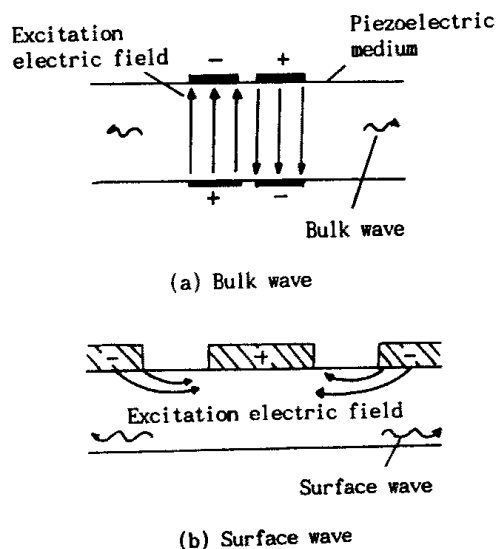


Fig. 1. The principles of piezoelectric devices

한편, AT-cut 수정진동자는 그림 2에 표시한 것과 같은 수정판위의 전극에 전압을 가하면, 수정판의 수평방향으로 왜(歪 : distortion)가 생긴다. 그 다음 전압인가를 중지하면, 왜가 본래 상태로 되돌아가서 반대로 전극사이에 전압을 발생시킨다. 이 전압은 다시 왜를 발생시켜 이것이 일정한 주기의 진동이 되어 반복하게 된다. 그러나 이 상태에서는 마찰 저항으로 인하여 진동은 감쇠하게 된다. 따라서 전극의 전압을 검출하여 feedback시켜 다시 전압을 인가시켜 연속적인 진동을 행하는 것이 발진회로이다. 이 발진회로에 의하여 수정진동자 고유의 정확도 높은 주파수 신호를 얻을 수 있다.

AT-cut 수정진동자의 공진주파수는 수정표면위의 질량변화에 의해서 그 기본 주파수가 다음과 같이 변화하게 된다(4).

$$\Delta F/F = -F \Delta m/A \cdot \rho \cdot d \quad (1)$$

여기서  $\Delta F$ 는 주파수 변화(Hz),  $F$ 는 공진주파수,  $\Delta m$ 은 수정진동자 표면위의 질량변화,  $\rho$ 는 수정밀도,  $d$ 는 수정판의 두께,  $A$ 는 전극면적이다. 식 (1)에 AT-cut 수정진동자의 진동수 정수 및 밀도를 도입하면, 기본 진동수  $F$  (MHz)의 수정진동자위의 표면적  $A$  ( $\text{cm}^2$ )에 질량변화  $\Delta m$  (g)이 균일하게 부착되었을 때 발생하는 진동수 변화  $\Delta F$  (Hz)는 다음과 같다.

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 \Delta m/A \quad (2)$$

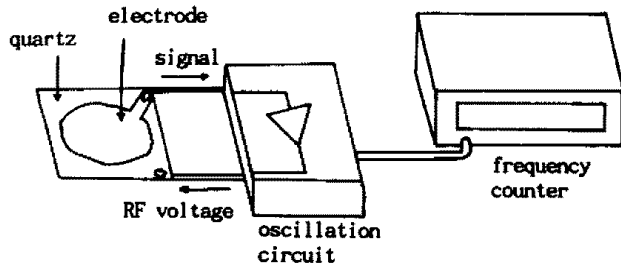


Fig. 2. Schematic diagram of measurement system of AT-cut crystal

한편, 수정진동자의 직경 5 mm의 전극위에 균일하게 물질이 부착하였다고 하면,  $\Delta F = -0.95 \times 10^6 \Delta m$ 이 되어 물질 1 ng의 부착에 따른 진동수는 약 1 Hz 변화하게 된다. 따라서 수정진동수 변화를 측정량의 척도로 미량천평 등 여러 분야에 응용 가능한 것이다.

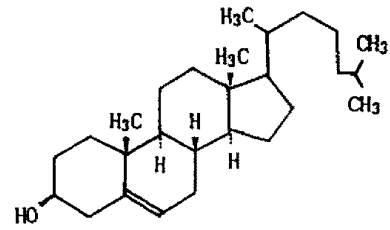
### 3. 시료 및 실험방법

#### 3-1. 시료

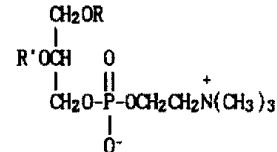
본 논문에서는 분자량이 386.66 g인 cholesterol과 大豆에서 추출한  $C_{16}$ 의 lecithin인 분자량 622 g의 phosphatidyl choline을 LB막의 성막물질로서 사용하였다. 그림 3(a), (b)는 각각 cholesterol과 phosphatidyl choline의 분자구조이다. cholesterol을 chloroform 10 ml에 녹여서 농도 1 mmol/l가 되도록 하였으며, 또한 phosphatidyl choline도 농도 0.2 mmol/l가 되도록 chloroform 50 ml에 녹여서 사용하였다.

#### 3-2. 실험방법

본 실험에서는 Kyowa Interface Science, Co., Ltd.(



(a) Cholesterol



$$R = R' = C_{16}$$

(b) Phosphatidyl choline

Fig. 3. Structure of Molecules

HBM-SS)의 trough를 사용하여 LB막을 누적하였다. 시료를 수정진동자 표면에 LB막으로 누적하기 위하여 먼저  $\pi$ -A 곡선을 관측하였다.

LB법에 의하여 수직 부착법(vertical lifting method)과 수평 부착법(horizontal lifting method)으로 가로 0.8 (cm), 세로 0.8 (cm), 은전극(0.5  $\text{cm}^2$ )의 수정진동자 표면에 cholesterol과 phosphatidyl choline를 누적하였다. 수직 부착법에 의하여 10층의 LB초박막을 누적하였으며, 수평 부착법으로는 5층의 LB초박막을 누적하였다. 이 때 LB초박막의 누적속도는 5  $\text{mm}/\text{min}$ 이었다. 한편, 기본 진동주파수 9 MHz의 AT-cut 수정진동자 표면에 LB초박막을 누적하면서 수정진동자의 주파수 변화를 주파수 카운터에서 측정하여 컴퓨터로 data 처리하였다. 또한 수정진동자 표면에 LB막의 누적(피복) 정도를 누적비로서도 평가하여 주파수 변화와 비교하였다.

### 4. 실험 결과 및 검토

#### 4-1. $\pi$ -A 곡선

그림 4는 cholesterol의  $\pi$ -A 곡선이다. barrier를 1~5번에 걸쳐 압축하면서  $\pi$ -A 곡선의 변화를 측정하였다. 그림에서 고체상(solid phase)이 되는 표면압은 약 25~35 (dyne/cm)이었으며 20 dyne/cm되는 부분에서 부터 표면압이 갑자기 상승하였으며, 극한단면적은 약 50  $\text{\AA}^2/\text{molecule}$  정도이었다. 한편, phosphatidyl choline의  $\pi$ -A 곡선을 관찰한 결과, 고체상이 되는 표면압은 약 30~40 (dyne/cm)이며, 극한단면적은 약 200  $\text{\AA}^2/\text{molecule}$  정도이었다.

#### 4-2. AT-cut 수정진동자에 의한 LB초박막의 평가

그림 5는 수직 부착법(vertical lifting method)에 의한 cholesterol의 누적층수에 따른 주파수 변화를 나타낸 것이다. 수정진동자의 표면에 cholesterol를 누적(피복)하기 이전에 주파수가 안정될 때까지 약 25분 정도 기다린 후에 LB막으로 누적하였다. 누적된 수정진동자의 주파수 변화를 25분 동안 관찰한 결과 2~10층에 대해서 각각 약 0.86 (MHz) 정

## $\pi$ - A Curves

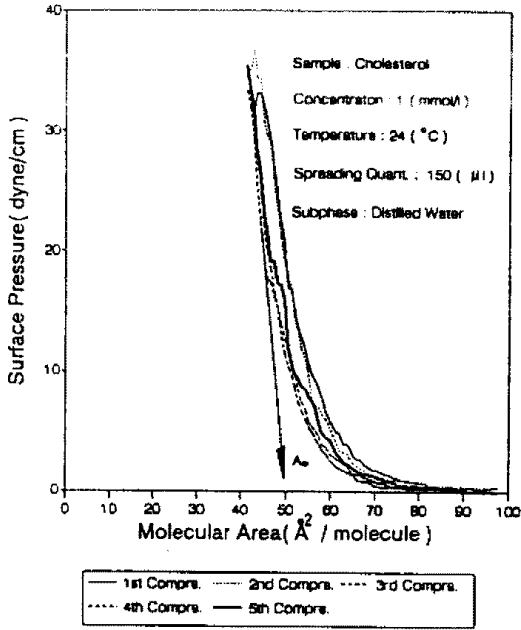


Fig. 4.  $\pi$ -A Isotherm

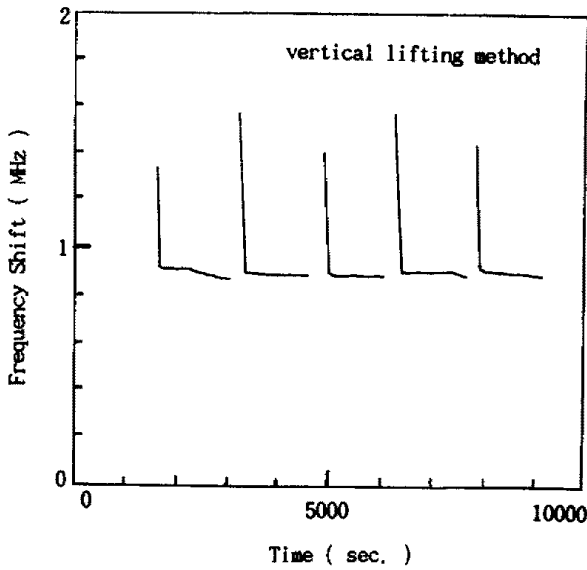


Fig. 5. Frequency Shift vs. Time Characteristics on Cholesterol

도이었다. 단분자점유면적  $S$  ( $\text{\AA}^2/\text{molecule}$ ), 분자량  $M$  ( $\text{g/gmol}$ ), 아보가드로수  $6.02 \times 10^{23}$  일 때, 식 (1) 및 (2)를 이용하여 주파수 변화  $\Delta f$ 를 구하면 0.4 MHz를 얻을 수 있다. 그러나 본 실험에서는 주파수 변화가 0.86 MHz 정도로서 약 2 배의 값이었다. 이것은 수정진동자의 표면에 LB막을 누적할 때 LB막의 누적이 수정진동자의 up, down stroke시 모두 누적되는 것으로 cholesterol의 경우에 Y형막으로 누적된 것으로 생각된다. 한편, 2~10층까지의 LB막에 대한 누적비<sup>5)</sup>를 계산한 결과 0.8~1.09이었다. 따라서 cholesterol의 경우에 Y형막이 겹쳐서 누적되는 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 앞으로 보완실험을 통하여 LB막을 평가할 예정이다.

그림 6은 수평부착법( horizontal lifting method )에 의한 phosphatidyl choline의 주파수 변화를 나타낸 것이다. LB막의 누적은 cholesterol과 동일한 방법으로 실험하였다. phosphatidyl choline의 경우에 주파수 변화는 1.0 MHz로서 매우 안정한 값이 관측되었다. 이것은 식 (1) 및 식 (2)에 의하면 약 10층의 LB막이 누적된 것으로 생각되는 결과였다. 또한 그림 6의 시료에 대해서 누적비를 계산하면 1.0 MHz의 주파수 변화는 약 10층에 상당한 LB막으로 계산되었다.

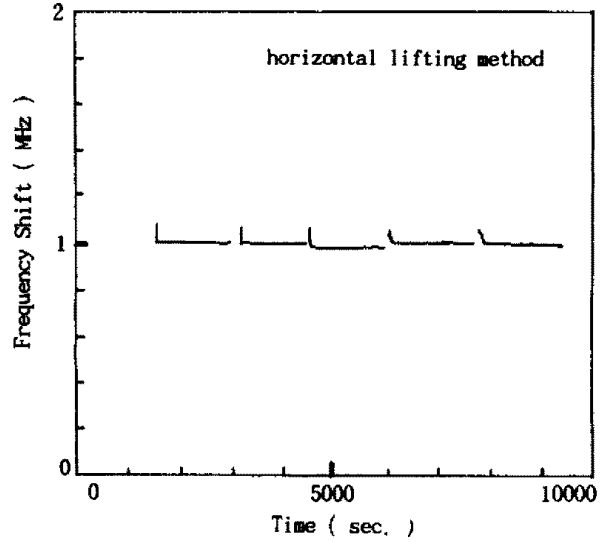


Fig. 6. Frequency Shift vs. Time Characteristics on Phosphatidyl choline

## 5. 결론

LB초막막의 누적상태를 평가하기 위하여 수정진동자를 이용하여 cholesterol과 phosphatidyl choline을 성막물질로 하여 실험한 결과는 다음과 같다.

- (1) cholesterol의 표면압은 약 25~35 ( $\text{dyne/cm}$ )이며, 극한단면적은 약  $50 \text{\AA}^2/\text{molecule}$ 이었다.
- (2) phosphatidyl choline의 표면압은 약 30~40 ( $\text{dyne/cm}$ )이며, 극한단면적은 약  $200 \text{\AA}^2/\text{molecule}$ 이었다.
- (3) LB막의 누적에 대하여 평가한 결과, 누적비와 수정진동자의 주파수 변화에 의한 평가가 일치하였다.
- (4) 수평부착법이 수직부착법보다는 주파수가 안정하게 관측되어 LB막의 누적이 양호하였다.

## 참고문헌

- 1). F. L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York(1982).
- 2). 森泉豊榮, "バイオエレクトロニクス 21世紀に向かって", 工業調査會, p. 139(1987)
- 3). G. Sauerbrey, Z. Phys., 155, p. 206(1959).
- 4). 장 상목, 권 영수, "LB막 누적 기술의 화학센서에서의 응용", 전자공학회지 18(9), p. 683(1991).
- 5). 권 영수의 4인, "Stearic Acid Langmuir-Blodgett(LB)막의 누적비", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, p. 244(1991).