

SAW 디바이스를 이용한 LB초박막의 특성연구

Research of the characteristics of LB Film using SAW Device

*김 종민¹, 김 기영¹, 장 상목¹,
신 훈규², 권 영수².

¹동아대학교 공과대학 화학공학과
²동아대학교 공과대학 전기공학과

*Jong-Min Kim¹, Ki-Young Kim¹, Sang-Mok Chang¹
Hoon-Kyu Shin², Young-Soo Kwon²

¹Dept. of Chemical Eng., DONG-A Univ.
²Dept. of Electrical Eng., DONG-A Univ.

Abstract

A surface acoustic wave(SAW) sensor for the detection of odorants has been constructed by depositing various phospholipids and fatty acids onto the surface of the SAW device. Applying the Langmuir-Blodgett technique, it was possible to deposit the optimal number of layers which was found to be between 10 and 20. The characteristics of a SAW device operating at 310 MHz deposited with phosphatidyl choline were analysed. Menthone, amylacetate, acetoin, and other organic gases showed different affinities to the coated lipids. An explanation is given for different odorant affinities based on the monolayer properties of phospholipids. The identification of odorants depending on the type of lipid used for coating is discussed in terms of a comparison of their normalized resonant frequency shift patterns. Using a number of different lipid-coated SAW devices, odorants can be identified by a computerized pattern recognition algorithm.

소자의 표면에 누적된 물질의 질량사이의 상관관계를 실험적으로 밝혀낸 이후, 간단하며 고감도의 신뢰성 있는 센서의 트랜스듀서로 압전소자에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다²⁻⁴⁾.

압전소자의 표면을 감응성막으로 피막한다면 압전소자가 가스센서로 이용될 수 있다는 King의 제안이 있은 이후, 압전소자를 이용한 가스센서에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다²⁾.

SAW 디바이스를 이용한 가스센서에 대한 연구는 1979년 처음으로 보고되었고³⁾, SAW 디바이스의 동작원리와 특성에 관해서는 Wohltjen⁴⁾에 의해 더욱 상세하게 연구되었다. 그들에 의해 SAW 디바이스 표면에 누적된 물질의 질량과 SAW 디바이스의 공진주파수 변화와의 상관관계식이 다음과 같이 실험적으로 유도되었다.

$$\Delta F = (k_1+k_2) \times F^2 \times \Delta m A^{-1} = K \times F^2 \times \Delta m A^{-1} \quad (1)$$

여기에서 ΔF 는 SAW 디바이스 표면에 누적된 물질의 질량변화에 따른 주파수 변화(Hz), F 는 SAW디바이스의 공진주파수(MHz), Δm 은 표면에 부착되는 물질의 질량(g)변화, A 는 SAW 디바이스 표면의 단면적(cm^2)을 각각 나타낸다. 따라서, SAW 디바이스를 이용한다면 센서의 감도가 대단히 증가할 것으로 기대된다. 감도 이외에도 SAW디바이스는 현재 사진식각공정기술을 이용하여 비교적 저렴한 가격으로 정밀하고 재현성 높은 소자를 대량

1. 서 론

Sauerbrey¹⁾가 압전소자의 공진 주파수 변화와 압전

으로 제작할 수 있으며 소형화 할 수 있다는 특성을 가지고 있다. 그리고, 사진식각공정기술을 이용한다면 동일한 기판표면 위에 복잡한 회로도 쉽게 제작할 수 있다.

필자들은 이들 장점들에 착안하여, SAW 공진형을 센서의 트랜스듀서로 사용하였으며, SAW 디바이스의 표면에 지질을 피막하여 냄새물질 측정에 응용하여 보았다. 만약, SAW 디바이스의 표면이 특정 가스들을 흡착할 수 있는 얇은 막으로 피막된다면 SAW 디바이스의 표면에는 특정 가스 물질이 흡착되어 디바이스 표면에 누적된 물질이 변화할 것이고, 그 결과 SAW 디바이스의 주파수 변화가 생길것이다. 이 가설에 기초하여, 지질을 피막한 AT-cut 수정진동자를 냄새물질 측정에 응용하여 보고한 바 있다⁵⁾.

지질 분자의 구조가 매우 다양하기 때문에, 냄새센서를 설계하는데 있어서 가장 중요한 문제는 디바이스의 표면에 어떻게 지질막의 자연특성을 유지하면서 누적하느냐 하는 것이다. 기존의 많은 누적 방법중에 원하는 단분자 누적층을 조절하면서 단분자막을 질서 정연하게 배열할 수 있는 유일한 방법으로 Langmuir-Blodgett (LB)법이 알려져 있다. LB기법은 몇 그룹에 의해서 가스 센서에 응용 연구된 바 있다⁶⁾.

본 연구에서는 LB기법을 이용하여 균일하고 재현성 있는 충분히 얇은 박막을 SAW 디바이스의 표면위에 누적시켰다. 냄새센서의 트랜스듀서로서 SAW 공진자의 주파수 특성을 살펴보았다. 3가지 지질과 스테아릭산을 피막한 SAW 디바이스의 냄새물질에 대한 응답을 표준화하여, 그 응답패턴을 비교함으로써 냄새물질의 식별 가능성을 검토하여 보았다.

2. 실험

2-1. SAW 디바이스의 구조와 감응성 막의 피막

본 연구에 이용한 SAW 공진자는 Y-cut (cut angle = 36°), x 축 전파방향을 가지는 압전소자를 이용하여 표준 사진식각공정기술로 제작하였는데, 이는 Toshiba와 공동으로 연구한 것이다. 본 SAW 디바이스는 공진주파수 310 MHz의 two-port 공진자이다(그림 1).

LB법에 의한 SAW 디바이스의 표면위에 단분자의 누적은 다음과 같이 하였다. 지질을 클로로포름에 용해시킨 후, 깨끗한 물 표면에 지질용액을 전개시킨다. 클로로포름을 증발시킨후 우리가 원하는 표면압까지 barrier

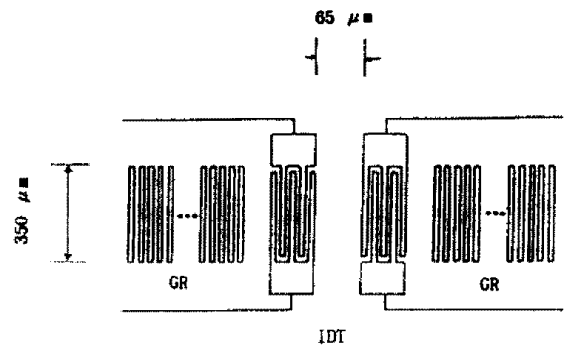
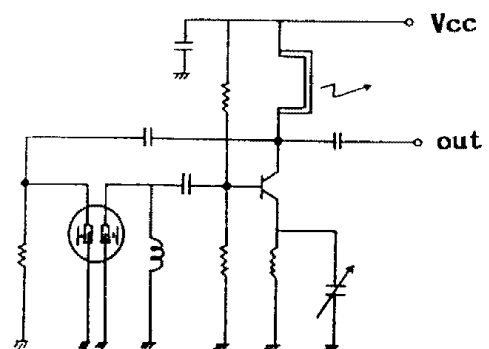


Fig. 1. Two port SAW resonator device, 55 pairs and 230 grooves with $5.1 \mu\text{m}$ pitch.

로 압축시켰다. 그 다음 SAW 디바이스를 기액계면에 상하 운동시켜서 단분자막을 누적시켰다. 단분자막의 누적은 표면압 15 mNm^{-1} , SAW 디바이스의 상하 운동의 속도를 6 mm min^{-1} 으로 하여 수평 부착법으로 누적시켰다. 지질의 누적 특성은 LB trough의 π -A 곡선을 측정하여 확인하였다.

2-2. 시료 및 실험장치

포스파티딜콜린, 포스파티딜에탄올아민, 스테아릭산은 Sigma에서, 아밀아세테이트, 아세트인, 멘톤은 Wako주식회사에서 각각 구입하였다. 이때 모든 시료는 분석용을 사용하였다. 실험장치 모식도는 그림 2와 같으며, 발전회로도도 자작하여 만들었다. SAW 디바이스의 공진주파수는 Network/Spectrum 분석기(Anritsu MS620J)와 micro computer(NEC9800)를 이용하여 30초 간격으로 온라인으로 측정하였다. 냄새물질을 측정하기 전에 지질을 피막한 SAW 디바이스를 공기중에서 3시간 건조하여 사용하였다. 지질을 피막한 SAW 디바이스를 2개의 밸브를 가진 5 cm^3 의 셀의 윗면에 부착한후에 공진 주파수가 정상상태에 이를 때까지 운반가스로 질소가스를 불어넣었다. 주파수가 정상상태에 도달하면 질소가스를 멈추고 냄새물질을 표준가스 생성기(Ueshima, GASTEC(PD-1B9))로 표준가스를 생성하여 주입시켰다⁷⁾.



(a) oscillation system

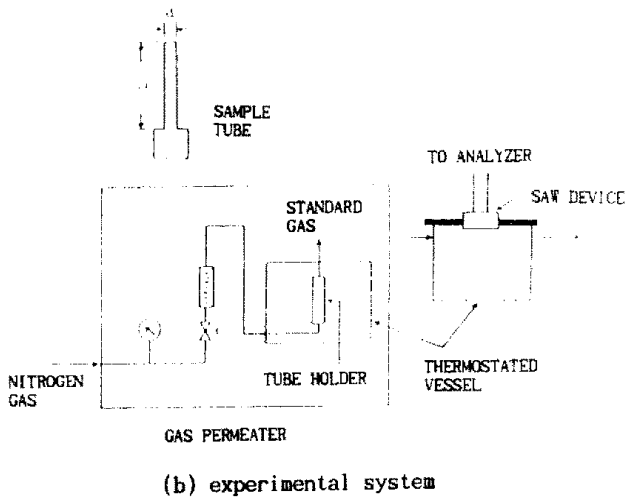


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus.

3. 결과 및 검토

그림 3은 포스파티딜 에탄올아민(PE)의 누적량에 대한 전형적인 주파수 응답을 나타낸 것이다. 공진 주파수에 있어서의 삽입손실과 지연시간(delay time)의 변화에 대한 주파수의 변화는 누적한 포스파티딜 에탄올아민의 증가에 따라 비례하여 증가하였다. 이 경우에 있어서 지연시간은 주어진 주파수에서의 위상변화를 의미한다. 공진 주파수에서의 지연시간은 비록 PE가 증착되더라도 극대값을 나타내는데, 이것은 공진 주파수에서 위상변화가 극대값이며 공진 주파수에서의 주파수 특성은 주위의 주파수에 의하여 크게 영향을 받지 않음을 의미한다.

단분자막은 SAW 디바이스의 형태상 수평부착법으로, X-type 형태로 40층까지 재현성있게 누적할 수 있었다. 누적된 양은 SAW 디바이스의 주파수 변화로 분석할 수 있다. 단분자막을 누적하면 층수에 비례하여 주파수는 감소하였다. 단분자막의 누적층수가 어느 임계값(본 실험에서는 20 에서 30층)에 이르면 주파수 특성값이 급격하게 변화하였다. 이 결과를 토대로, SAW 디바이스의 표면에 최적 누적층수로 10 에서 20층 의 단분자막을 누적시켰으며 이때 주파수 변화는 200KHz 정도 변화하였다.

그림 4는 148 ppm의 아세트오인을 연속적으로 주입하였을때의 응답곡선을 나타낸다. 이 응답곡선은 매우 전형적인 것으로 아세트오인의 주입에 대하여 선형적으로 변화함을 알 수 있다.

그림 5는 포스파티딜콜린을 피막한 SAW 디바이스의 공진주파수 변화와 냄새물질 농도와의 상관관계를 나타낸 것이다. 이 결과, 냄새물질의 종류에 따라 주파수

변화를 감지할 수 있는 최저 농도가 각각 다름을 알 수 있다. 감도(sensitivity)는 응답의 데이터로부터 최소 자승법을 사용하여 계산하여 기울기로 표시하였다. 그 값은 멘톤에 대해 3ppm 66Hz ppm⁻¹, 아밀아세테이트에 대해 24ppm 6.3Hz ppm⁻¹, 아세트오인에 대해 35 ppm 4.0ppm⁻¹이었다.

포스파티딜콜린 이외의 다른 지질들도 SAW 디바이스 표면에 누적하였으며 또한 냄새센서로서 이용하여 보았다. 이응답은 지질의 종류에 따라서 다른 양상을 보였다. 따라서 우리는 냄새물질에 따른 각각의 지질의 주파수 변화를 패턴으로 나타낼 수 있었다. 응답 패턴은 각각 다른 냄새물질의 농도로 인하여 직접적인 비교가 불가능하므로 일반화가 필요하다. 본 연구에서는 각각의 응답의 합이 1이 되도록 하여 표준화 하였다¹⁵⁾.

$$P(i, j) = \Delta F(i, j) / \Sigma \Delta F(i, j) \quad (2)$$

여기에서 p는 패턴인자, i는 냄새물질의 종류, j는 지질의 종류이다. 표준화한 결과를 그림 6에 나타내었다. 각 응답패턴은 각 냄새물질에 따라 특이하고 독특하였기 때문에 냄새물질의 규명에 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

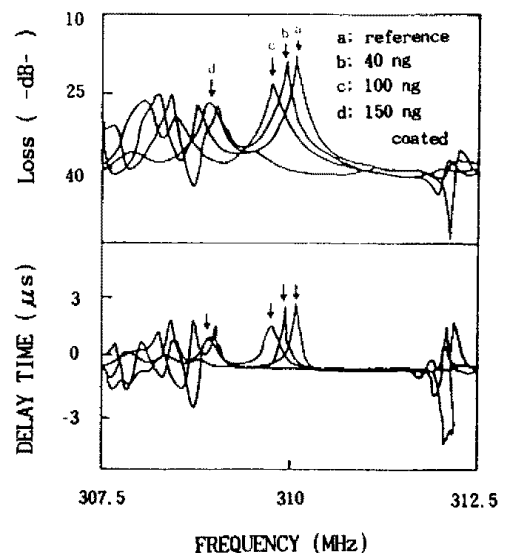


Fig. 3. Typical insertion loss and delay time versus frequency for two-port SAW resonator with coating of phosphatidylethanolamine(PE).

4. 결론

SAW 디바이스의 주파수 특성은 피막한 지질의 양에 비례하여 변화하였고, 따라서 본 SAW 디바이스가 냄새 센서의 트랜스듀서로 이용될 수 있음이 확인되었다. LB 기법을 이용하여 SAW 디바이스의 표면위에 단분자 최적 누적 층수로 10에서 20층의 단분자를 누적시켰으며, 이때 공진주파수는 약 200 KHz 정도 변화하였다.

냄새물질은 피막한 지질막에 대하여 각기 다른 친화력을 나타내었고, 인지질의 단분자막의 특성에 기초하여 각각 다른 친화력을 가짐을 설명할 수 있었다.

냄새물질의 식별은 피막한 지질 종류에 따른 표준화된 공진주파수 응답패턴을 비교하여 논의하였다. 이들 결과로 지질을 피막한 SAW 디바이스가 여러가지 냄새물질을 감지할 수 있음을 알 수 있었고, SAW 디바이스의 표면에 다양한 지질막을 피막함으로써 냄새물질을 패턴 인식 알고리즘에 의해 식별할 수 있음을 또한 알 수 있었다. 본 연구는 냄새물질의 계측에 새로운 場을 개척할 것이며, 분석분야에 많은 응용이 가능할 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] Sauerbrey, G. Use of a quartz vibrator from weighing thin films on a microbalance. *Z. Phys.*, 155, 206-10(1959)
- [2] King, W. H. Analytical uses of the piezoelectric crystal. *J. Anal. Chem.*, 36, 1735-39 (1964)
- [3] Wohltjen, H. and Dessy, R. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I, Introduction and instrument description. *J. Anal. Chem.*, 51, 1458-75(1979).
- [4] Wohltjen, H. Mechanism of operation and design consideration for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sens. Actuators*, 5, 307-25(1984).
- [5] Chang, S.M., Iwasaki, Y., Suzuki, M., Tamiya, E., Karube, I. Detection of odorants using an array of piezoelectric crystals and neural-network pattern recognition, *Anal. Chim. Acta*, 249, 323-329(1991).
- [6] Roberts, G. G. An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films. *Adv. Phys.*, 34, 475-512(1985).
- [7] Lugg, G. A. Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. *J. Anal. Chem.*, 40, 1072-7(1968).

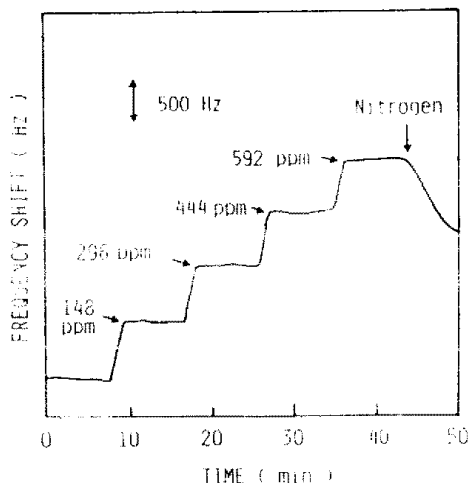


Fig. 4. Typical response of a phosphatidylcholine-coated SAW resonator exposed to step increases of 148 ppm of acetoin.

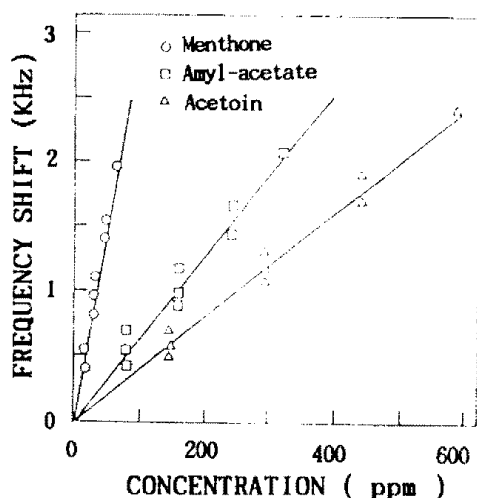


Fig. 5. The correlation between odorant concentration and resonant frequency shift for a phosphatidylcholine-coated SAW resonator.

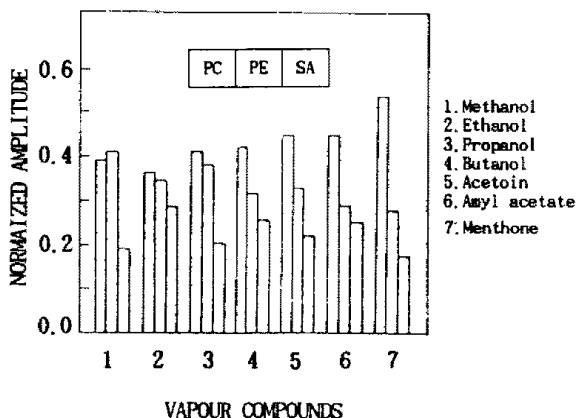


Fig. 6. The normalized patterns of resonant frequency shifts of phosphatidylcholine (PC), phosphatidylethanolamine(PE) and stearic acid(SA) for the following odorants: (1) methanol, (2) ethanol, (3) propanol, (4) butanol, (5) acetoin, (6) amyl acetate, (7) menthone.