

LB막을 누적한 수정진동자의 임피던스 특성

The Impedance Properties of Quartz Crystal Microbalance Coated with LB films

진철남*, 김경환*, 유승엽*, 박재철*, 권영수*

Cheol-Nam Jin*, Kyung-Hwan Kim*, Seung-Yeop Yoo*, Jae-Chul Park#, Young-Soo Kwon*

*동아대학교 전기공학과, *영진전문대학 전자과

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

#Dept. of Electronic, Yeungjin Junior College,

Abstract

Quartz crystal in contact with viscoelastic medium is described directly in terms of the electrical equivalent circuit of the system. Stearic acid is used as viscoelastic medium and deposited on the surface of quartz crystal using the Langmuir-Blodgett(LB) method. Impedance properties of quartz crystal coated with LB films which were investigated and the possibility of applying the technique to chemical sensing introduced.

Key Words(중요용어) : Quartz crystal microbalance(수정진동자), Admittance diagram(어드미턴스 다이아그램), Z-θ plot(Z-θ 플롯), Langmuir-Blodgett method(LB법)

1. 서론

수정진동자는 기체, 액체 물질에 대한 미세 질량 센서로서 이용되어왔다.¹⁾ 수정진동자 표면의 질량 변화는 수정진동자의 공진주파수의 변화를 유발하며, 이러한 주파수의 변화는 표면의 질량변화에 반비례한다. 수정진동자에 대한 질량의 변화뿐만 아니라 표면의 화학적, 물리적 성질을 더 상세히 이해하기 위하여 수정진동자에 대한 전기·기계적 등가회로 모델에 근거한 시스템의 공진특성에 대한 연구가 중요하다. 수정진동자의 기계적 모델과 전기적 등가회로는 일반적으로 그림 1과 같다.²⁾ 그림 1에서 커패시턴스 C_1 은 수정진동자의 기계적인 탄성을 나타내고, 인덕턴스 L_1 은 수정진동자의 전체질량을 나타내며, 저항 R_1 은 주위의 매질에서 소비되는 기계적 에너지 손실에 해당되며, 병렬 커패시턴스 C_0 은 전극의 정전용량을 나타낸다.

최근에 수정진동자 표면에 점탄성을 가지는 유기 박막이 누적될 경우에 Sauerbrey식의 수정이 제한되어지고 있으며,³⁾ 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁴⁾ 특히, 수정진동자의 전기적인 등가회로에 의해서 공진저항이라는 새로운 분석변수가 유도되어 여러분야에서 응용되고 있다. 압전성

수정진동자는 작은 크기, 높은 감지특성, 그리고 안정성 때문에 얇은 층의 두께 결정이나 일반적인 가스-흡착연구에서 microbalance로서 사용되고 있다.⁵⁾

본 연구는 LB막을 누적한 수정진동자를 가스센서로 응용하기 위해서 기본적인 특성인 질량감지 특성을 전기적 해석에 의해 분석하였다. Impedance Analyzer를 이용하여 수정진동자의 표면에 누적층수가 다른 LB막에 대해서 전기적 파라메터의 변화를 측정하고, 이를 어드미턴스 다이어그램(admittance diagram)과 Z-θ 플롯(Z-θ plot)을 이용하여 LB막의 누적특성을 해석하고자 하였다.

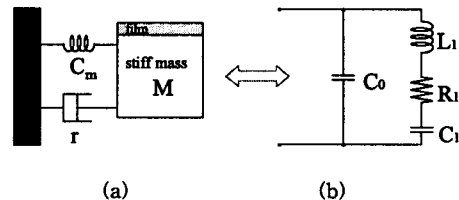


그림 1. 수정진동자의 (a)기계적 모델과 (b)전기적 등가회로

Fig. 1. (a) The mechanical model and (b) the electrical equivalent circuit of the quartz crystal

2. 이론

그림 1의 등가회로에 대한 서셉턴스 B와 콘덕턴스 G의 상호관계식은 식 (1)과 같다.

$$(G - \frac{1}{2R_1})^2 + (B - \omega C_0)^2 = (\frac{1}{2R_1})^2 \quad (1)$$

식 (1)은 중심이 $(1/2R_1, \omega C_0)$ 이고, 반경이 $1/2R_1$ 인 원을 나타낸다. 이것을 어드미턴스 다이어그램(admittance diagram)이라고 한다. 그리고, 식 (1)에서 원의 직경은 직렬 공진에서의 저항의 역수에 해당된다. 수정진동자의 표면에 LB막을 누적했을 때, 어드미턴스 다이어그램의 직렬 공진에서의 저항 R_1 과 주파수 f_s 의 변화 때문에 발생하는 원의 직경의 변화를 통해 LB막의 누적특성을 조사하였다.

한편, 주파수의 변화에 대한 임피던스와 임피던스의 저항성분과 리액턴스 성분이 이루는 위상각의 변화를 나타낸 것이 $Z-\theta$ 플롯이다. 임피던스 Z와 위상각 θ 는 전기적 등가회로의 어드미턴스 값에 역수를 취한 것으로 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$Z = R + jX = \frac{1}{G + jB} = \frac{G}{G^2 + B^2} + j \frac{-B}{G^2 + B^2} \quad (2)$$

$$\theta = \tan^{-1}(\frac{X}{R}) \quad (3)$$

본 논문에서는 수정진동자의 전기적 등가회로에서 주파수의 변화에 대한 직·병렬 임피던스의 값의 변화를 수식적으로 정의하고자 하였다. 식 (4)은 직렬공진에서의 임피던스와 위상각 θ 를 나타낸다.

$$|Z_s| = \frac{R_1}{\sqrt{1 + (\omega C_0 R_1)^2}} \quad (4)$$

$$\theta = \tan^{-1}(-\omega C_0 R_1) \quad (5)$$

식 (5)에서의 분모항의 $\omega C_0 R_1 \approx 0$ 이기 때문에 식(6)과 같이 간단한 식이 된다.

$$\therefore |Z_s| = R_1, \theta = 0^\circ \quad (6)$$

또한, 병렬 공진 임피던스 Z_p 와 위상각 θ 를 나타낸 것이 식 (7)이다.

$$|Z_p| = \frac{1}{(\omega C_0)^2 R_1}, \theta = 0^\circ \quad (7)$$

직·병렬 임피던스와 위상각 θ 에 대한 식 (6)과 (7)에서 볼 수 있듯이, 직·병렬 공진일 때의 위상각은 0 이고, 직렬 공진에서의 임피던스 Z_s 의 값이 증가할수록 병렬 임피던스 Z_p 의 값이 감소함을 알 수 있다.

본 연구에서는 LB막의 누적특성을 평가하기 위해 수정진동자 표면에 LB막의 누적층수를 다르게 할 경우, 병렬 공진일 때의 주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 나타내는 $Z-\theta$ 플롯을 이용하였다.

3. 시료 및 실험방법

본 실험에서는 9 [MHz]의 AT-cut 수정진동자의 표면에 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하여 지방산계 물질인 stearic acid를 수정진동자의 표면에 층수별(bare, 4, 8, 12, 16, 20)로 양호하게 누적하였다. 본 연구의 측정에 사용된 실험장치도를 그림 2에 나타내었다.

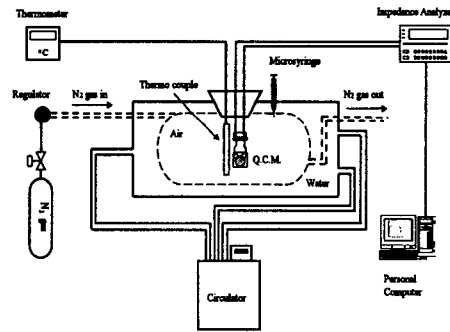


그림 2. 실험장치도

Fig. 2. Experimental set-up for the mass sensor measurements in air

먼저 지방산계 LB막을 누적하기 위해서 먼저 표면압-면적 등온선($\pi-A$ isotherms)을 측정하였으며, 이러한 표면압-면적 등온선을 이용하여 최적의 누적조건에서 수정진동자의 표면에 stearic acid LB막을 누적하였다. Impedance Analyzer(HP4192A)를 이용하여 공진 주파수의 부근에서 10[Hz] 단위로 주파수를 변화하면서 수정진동자의 전기적 파라미터의 값들을 모두 측정하여 어드미턴스 다이어그램과 $Z-\theta$ 플롯으로 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

그림 3은 Impedance analyzer로 LB막의 누적층수를 다르게 하였을 경우의 수정진동자의 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B를 측정하여 나타낸 어드미턴스 다이아그램이다. 그림 3에서 볼 수 있듯이, 누적층수가 증가할수록 원의 반경이 감소함을 알 수 있다. 원의 반경이 감소한다는 것은 식 (1)에서와 같이 직렬 공진에서의 저항의 증가를 의미하는 것이다. 이것을 확인하기 위해 같은 조건에서 Impedance analyzer를 이용하여 직렬 공진주파수의 변화(Δf_s)와 그 때의 임피던스의 변화(ΔZ_s)를 조사하여 나타낸 것이 그림 4이다.

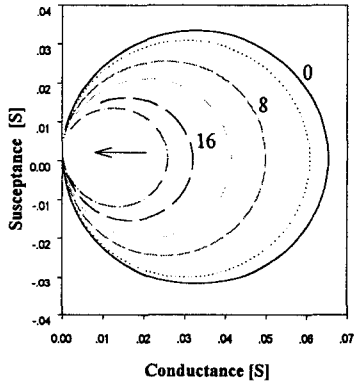


그림 3. LB막의 누적층수에 대한 어드미턴스 다이아그램
Fig. 3. Admittance diagram as to increasing the thickness of LB films

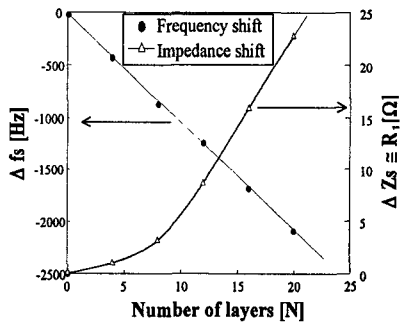


그림 4. LB막의 누적층수에 대한 직렬 공진주파수(f_s)와 임피던스(Z_s)의 변화
Fig. 4. Series resonant frequency(f_s) and impedance(Z_s) shift as to increasing the thickness of LB films

그림 4에서 볼 수 있듯이, 누적층수가 증가할수록 직렬 공진주파수 f_s 는 선형적으로 감소하여 질량과 주파수의 변화와의 상호관계를 나타내는 Sauerbrey의 이론식⁶⁾을 만족하였다. 또한, 그 때의 임피던스 Z_s 는 증가를 하고 있다. 이것은 그림 3의 어드미턴스 다이아그램에서의 누적층수가 증가할수록 원의 반경이 감소하는 것과 일치하는 결과이며, 누적층수가 증가할수록 누적물질의 점성과 밀도가 변화하여 저항 R_1 이 변화하는 상호관계식⁷⁾과 거의 일치하는 결과이다. 따라서, Stearic acid LB막이 수정진동자의 표면에 누적이 되었을 때, 누적층수가 증가함에 따라 누적물질의 점성과 밀도가 증가함을 알 수 있고, Stearic acid LB막이 점탄성 막임을 확인할 수 있었다.

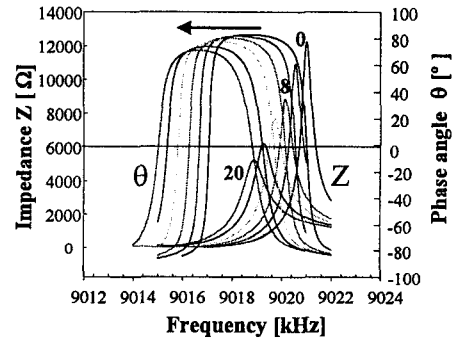


그림 5. LB막의 누적층수에 대한 Z- θ 플롯
Fig. 5. Z- θ plots as to increasing the thickness of LB films

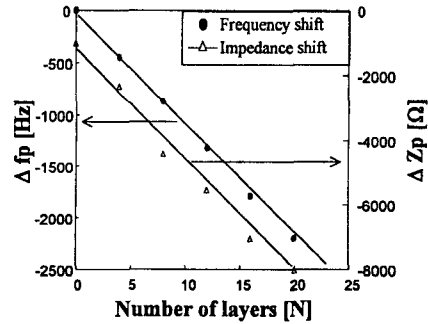


그림 6. LB막의 누적층수에 대한 병렬 공진주파수(f_p)와 임피던스(Z_p)의 변화
Fig. 6. Parallel resonant frequency(f_p) and impedance(Z_p) shift as to increasing the thickness of LB films

LB막의 누적 특성을 조사하기 위해 전기적 해석방법으로서 주파수 변화에 대한 LB막의 누적충수를 다르게 하였을 경우 임피던스 Z 와 임피던스의 저항성분과 리액티브 성분이 이루는 위상각 θ 의 변화를 그림 5에 나타내었다.

그림 5의 $Z-\theta$ 플롯을 이용하여 누적충수가 증가할 때의 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 확인하였다. 즉, 누적충수가 증가할수록 병렬 공진주파수 f_p 는 누적된 LB막의 질량에 반비례하여 변화하였다. 이 주파수의 감소는 직렬 공진주파수 f_s 의 변화와 거의 일치하였으며, Sauerbrey의 공식을 만족하였다. 또한, 병렬 공진임피던스 Z_p 는 누적충수가 증가할수록 감소하였다. 즉, 누적충수가 증가할수록 LB막의 밀도와 점성이 증가하기 때문에 저항 R_1 이 증가한다. 따라서, 식 (7)에 의해 병렬 공진임피던스 Z_p 는 누적충수가 증가할수록 감소하였다. $Z-\theta$ 플롯에 의한 누적 특성 결과를 확인하기 위해 동일한 조건에서 누적 충수에 대해서 수정진동자의 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 나타낸 것이 그림 6이다. 그림 6에서 누적충수가 증가할수록 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 는 감소함을 확인하였다.

5. 결론

본 연구는 지방산 LB막이 누적된 수정진동자의 기본 물성을 Impedance analyzer를 이용하여 측정하였다. LB막의 누적충수를 변화하였을 때, 수정진동자의 등가회로의 파라미터의 값의 변화를 이용하여 LB막의 누적 특성을 평가하였다.

어드미턴스 다이아그램에 의해, 수정진동자의 표면에 LB막의 누적충수가 증가할수록 저항 R_1 의 증가 때문에 원의 반경이 감소하였고, 직렬 공진주파수 f_s 는 Sauerbrey의 이론식과 거의 일치하는 결과로서 선형적으로 감소하였다.

$Z-\theta$ 플롯에 의해, LB막의 누적충수가 증가할수록 직렬 공진주파수와 경우와 같이 수정진동자 표면의 질량변화 때문에 병렬 공진주파수가 선형적으로 감소하였고, 병렬 공진임피던스도 감소하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. M. R. Deakin and D. A. Buttry, "Electrochemical applications of the quartz crystal microbalance, *Anal. Chem.*, Vol.61, pp.1147A-1154A, 1989
2. D. A. Buttry, M. D. Ward, "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance", *Chem. Rev.* Vol.92, pp.1355-1379, 1992
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. G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", *Z. Phys.*, Vol.155, pp.206-210, 1959
7. H. Muramatsu, et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amebocyte lysate" *Anal. Chim. Acta*, Vol.215, pp.91-98, 1988