

pH변화에 대한 Palmitic Acid LB막의 유기가스 반응특성

The Response Properties of Organic Gas for the Palmitic Acid LB films by the Effect of pH

강 기호*, 김 정명*, 장 정수**, 권 영수*

Ki-Ho Kang*, Jung-Myoung Kim*, Jeong-Soo Chang**, Young-Soo Kwon*

Abstract

We fabricated the QCM with Langmuir-Blodgett(LB) film deposited at the different subphase pH and investigated the resonant frequency response by the injection of organic gas response. In the π -A isotherms, the monolayer on the air/water interface had different limiting area per molecule and showed more condensed status as increasing the subphase pH. When palmitic acid LB film was deposited on the QCM, the resonant frequency shift was proportional to the deposited layer and had more resonant frequency shift in the case of the higher pH range as expected. In the resonant frequency for the injection of organic gas, it has been improved in the case of LB film fabricated at the lower subphase pH range and dependant upon the molecular weight of organic gas.

Key words : QCM, palmitic acid, pH, resonant frequency

1. 서 론

수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey[1]에 의해서 유도된 후 정밀한 질량감지특성, 간결한 발진성, 저전력 소모 등의 이유로 가스센서, 화학센서, 바이오센서의 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[2-6]. 또한, 최근에는 수정진동자 표면에 누적된 유기박막의 유변화적인 특성을 고려하여 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며, 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 서로 다른 pH의 하층액에서 수정진동자 위에 누적된 Palmitic acid LB막의 유기가스 반응특성을 수정

진동자의 공진주파수특성을 이용하여 해석하였다. 이러한 실험과정을 통하여 동일한 감응성막에 대해서 가스반응을 조절하고자 하였다.

2. 이 론

AT-cut 수정진동자는 수정결정을 AT(35° 15') 면으로 절단한 수정판의 양면에 전극을 부착시킨 것으로 전극에 RF(Radio-Frequency)전계를 인가하면 압전체인 수정판에 대하여 수평방향으로 기계적인 변형이 생기고 전계를 제거하면 본래대로 환원하면서 전극사이에 전압이 발생하게 된다. 이 전압은 다시 기계적인 변형을 유발하고 변형은 전압을 발생시키는 진동을 주기적으로 반복하게 된다. 그러나, 이러한 진동은 마찰저항에 의하여 감쇄하여 진동하게 된다. 여기서 전극의 전압을 감지하여 피드백시켜 전압을 인가하여 연속적으로 진동이 일어나도록 동작시켜 주는 것이 발진회로이며, 발진회로에 의하여 수정진동자는 고유의 정확도 높은 공진주파수로 진동하게 된다. 수정진동자의 공진주파수는 기본적으로 수정판의 두께에 의

* 동아대학교 전기공학과

(부산광역시 사하구 하단2동 840

전화 : 051-200-7738, Fax: 051-200-7743

E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr)

** 경일대학교 전기공학과

하여 결정되며, 수정표면에 흡착된 증량변화에 의해서 공진주파수가 변화하게 된다. 공진주파수 $F_s(\text{Hz})$, 표면적 $A(\text{cm}^2)$ 의 수정진동자 표면에 질량 $m(\text{g})$ 이 균일하게 흡착되었을 경우, 공진주파수 변화 $\Delta f(\text{Hz})$ 는 Sauerbrey에 의해서 다음과 같이 유도된다.

$$\Delta f = -\Delta m f_0^2 / \rho_q A t_q = -(2 f_0^2 / \nu_q \rho_q) \Delta m / A \quad (1)$$

여기서 $2 f_0^2 / \nu_q \rho_q$ 는 QCM의 Calibration 상수 혹은 질량감도로서 정의된다.

본 실험에서 사용된 9(MHz)의 AT-cut 수정동자의 경우 직경이 5(mm)이고 전극표면에 물질이 균일하게 누적되었다고 하면 식(1)은 다음과 같다.

$$\Delta f = -0.95 \times 10^{-9} \Delta m \quad (2)$$

즉, 질량 1(ng)의 흡착에 1(Hz)의 공진주파수 변화하게 되어 질량센서로서 동작하게 된다.

3. 시료 및 실험 방법

본 논문에서는 실온영역에서 안정한 발진특성을 나타내는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하였으며, 질량흡착에 의한 공진주파수 변화는 Impedance Analyzer (HP4294A)를 이용하여 조사하였다. 감응성막의 시료로는 지방산인 palmitic acid가 사용되었고, LB법을 이용하여 수정진동자 위에 누적되었으며, 누적조건은 표1과 같다.

표1. palmitic acid LB막의 최적 누적조건

material	palmitic acid
samples	Y-type multilayer
substrate	quartz crystal
concentration	1 mmol/l
solvent	chroloforum
deposition	vertical dipping method (dipping speed=up:40 mm/min down:50 mm/min)
Target press.	30 mN/m
wait time	top 900 sec bottom 5 sec

동일한 감응성 LB막을 사용하여 수정진동자의 가스 반응 감도를 다르게 하기 위해서 하층액의 pH를 조정하였다. LB막은 Moving wall type (NL-LB200-MWC)을 이용하여 수정진동자 위에

누적되었다. 또한 감응성 LB막이 누적된 수정진동자의 유기가스 흡착거동에 의한 공진주파수 변화는 Impedance Analyzer를 이용하여 직접 측정하였다.

4. 실험 결과 및 검토

그림 1은 하층액의 pH가 7일 경우의 물/공기 계면에서 palmitic acid의 거동을 나타내며, 삽입된 그림은 하층액의 pH에 따른 palmitic acid 단분자의 극한단면적을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 palmitic acid는 물/공기 계면에서 안정한 분자막을 형성하였으며, 하층액의 pH에 따라서 극한단면적이 $10(\text{\AA}^2/\text{molecule})$ 에서 $50(\text{\AA}^2/\text{molecule})$ 까지 변화함을 알 수 있다. 단분자의 극한단면적의 변화가 유기가스의 반응특성에 영향을 미칠 것으로 생각되며 각 pH에서 제작된 LB막에 대하여 유기가스 반응특성을 조사하였다.

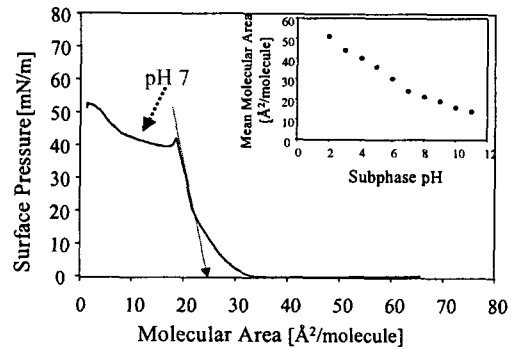


그림 1. palmitic acid의 π -A 등온선(삽입된 그림은 pH에 따른 π -A 등온선상에서의 극한 단면적을 나타낸 것이다.)

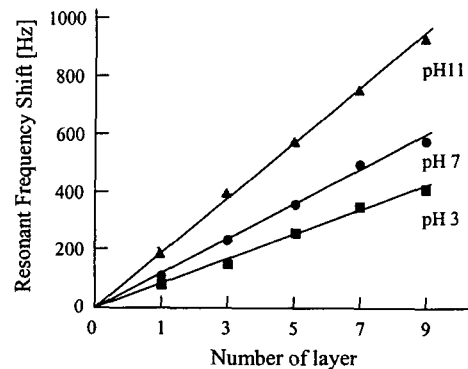


그림 2. palmitic acid의 누적 층수에 따른 수정진동자의 공진주파수의 변화

그림 2는 누적충수에 따른 수정진동자의 공진주파수의 변화를 관찰한 것이다. 누적충수가 증가할수록 공진주파수의 변화가 선형적으로 변화함을 알 수 있다. pH가 7일 경우, 누적충수에 따른 공진주파수 변화는 식(1)과 분자량, 극한단면적을 이용하여 계산한 값과 근사한 값을 나타내었으며, 이것은 물/공기계면의 palmitic acid 단분자막을 LB법에 의하여 수정진동자 표면으로 충수를 제어하여 누적할 수 있다는 것을 의미한다.

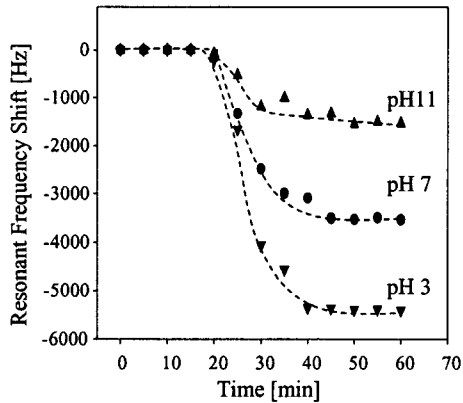


그림 3. 유기가스(1-propanol)에 대한 수정진동자의 공진주파수 변화

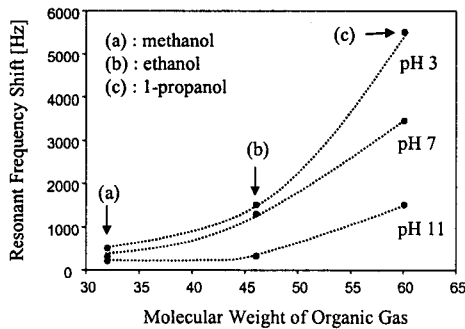


그림 4. 유기가스의 종류에 따른 수정진동자의 최대 공진주파수 변화

그림 3은 각 pH에서 palmitic acid LB막을 9층 누적한 경우, 유기가스, 1-propanol의 흡착거동을 나타내고 있다. 유기가스의 흡착에 의하여 공진주파수가 감소하며, 공진주파수의 변화량은 pH 3, pH 7, pH 11의 순서로 증가하였다. 즉 단분자의 극한단면적인 클수록 유기가스의 흡착량이 증가하였다. 이러한 결과는 극한단면적의 차이에 의한 LB막의 결합의 차이라고 생각할 수 있다.

그림 4는 유기가스의 종류에 따른 공진주파수의 변화를 나타낸 것이다. 공진주파수의 변화는 유기가스의 분자량에 의존하였으며, 유기가스의 종류에 관계없이 pH가 낮은 경우(pH 3)에 제작한 palmitic acid LB막을 수정진동자 표면에 누적한 소자가 가스 반응에 따른 공진주파수의 변화값이 크다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 하층액의 pH를 조정함으로써 동일한 감응성 LB막이 유기가스의 반응에 의한 공진주파수의 변화를 틀리게 할 수 있는 QCM소자를 제작할 수 있었다. π -A 등온선 실험의 결과 pH가 높을수록 물/공기 계면상에서 단분자막의 분자들의 극한 단면적이 감소하고, 이는 분자들이 보다 더 조밀하게 형성함을 의미함을 알 수 있었다. 또한 이러한 물/공기 계면상에서 단분자막의 거동이 LB막으로 제작되었을 때에, 분자들의 조밀도 차이로 기인하여 유기가스의 흡착 정도가 상이함을 수정진동자의 공진주파수 변화값으로 알 수 있었다.

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, P429, 1994
- [3] T.A. Kuchmenko et al. "Determination of Phenol in Air by the Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance Method". Analytical Chemistry, 164-165, 1999
- [4] Daniel A. Buttry et al. "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," Chem. Rev., 1355-1379, 1992
- [5] H.W. Kang et al. "Organic gas detection Using resonant frequency shift and resonant resistance change of QCA." J. Korean Phys. Soc., 1750-1752, 1998
- [6] Ping-Cheng and Long Wu. "The Equivalent Circuit of an AT-cut Quartz Resonator and Its Application." Jpn. J. Appl. Phys., 2710-2713, 2000