

수정진동자를 이용한 메로시아닌 색소 LB막의 광반응 특성

강기호\*, 김정명\*, 장정수\*\*, 권영수\*  
 \* 동아대학교 전기공학과, \*\* 경일대학교 전기공학과

The analysis of the optical response of merocyanine LB films using QCM

Ki-Ho Kang\*, Jung Soo Chang\*\*, Young Soo Kwon\*

\* Dept of Electrical Eng., Dong-A University \*\* Dept. of Electrical Eng., Kyung-Il University

**Abstract** - In this study, we investigate the optical characteristics of merocyanine dye Langmuir-Blodgett(LB) film using the oscillation characteristics of quartz crystal. As results, the resistance and frequency shift at the parallel resonance under the UV irradiation is to be going down. This behaviour of resistance and frequency is different from the case of general mass adsorption into the organic film on the quartz crystal. Generally the frequency decrease of quartz crystal oscillator, which has been considered as mass loading, goes along with the resistance increase. Thus it has been suggested that the J-aggregate dissociation in merocyanine dye LB film by UV irradiation give rise to transformation of oscillation characteristics of quartz crystal.

된 중량변화에 의해서 공진주파수가 변화하게 된다. 공진주파수  $F_s$ (Hz), 표면적  $A$ (cm)의 수정진동자 표면에 질량  $m$ (g)이 균일하게 흡착되었을 경우, 공진주파수 변화  $\Delta f$ (Hz)는 Sauerbrey에 의해서 다음과 같이 유도된다.

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

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 공진주파수가 변화하게 되어 질량센서로서 동작하게 된다.

1. 서 론

수정진동자의 공진주파수와 질량사이의 상관관계가 Sauerbrey[1]에 의해서 유도된 후 정밀한 질량감지 특성, 간결한 발진성, 저전력 소모 등의 이유로 가스센서, 화학센서, 바이오센서의 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있다[2-6]. 또한, 최근에는 수정진동자 표면에 누적된 유기박막의 유연화학적 특성을 고려하여 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며, 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 LB법을 이용하여 메로시아닌 색소막을 수정진동자의 표면에 누적시킨 후에 UV 조사 전, 후의 분자구조의 변화를 공진주파수로 검출하였다. 또한, 색소 분자의 표면형상은 AFM을 사용하여 관찰하였다.

2. 본 론

2.1 이론

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 의하여 결정되며, 수정표면에 흡착

2.2 실험방법

본 연구에서는 실온영역에서 안정한 발진특성을 나타내는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하였고, Impedance Analyzer(HP 4294A)를 이용하여 발진특성을 조사하였다.

광학적 시료로는 메로시아닌 색소(NK2746)가 사용되었다. 메로시아닌 색소는 LB법을 이용하여 수정진동자 표면에 누적되었다. 이 때, 하층액은 카드뮴이 내포된 용액을 사용하였고, 하층액의 pH는 0.1M HCl를 첨가하여 6.1에서 6.2로 조정하였다. 또한 물/공기 계면상에서 안정한 고체막을 얻기 위해서 Arachidic acid와 merocyanine을 1:0, 1:1, 1:2의 몰비로 혼합하였다. 제작된 수정진동자는 외부의 빛에 차단시키기 위해서 암실에서 보관되었다.

2.3 결과 및 검토

본 실험의 시료로 사용된 메로시아닌 색소분자의 표면압-면적 등온선을 그림 1에 나타내었으며, Cd염이 들어간 하층액상에서의 표면압-면적 등온선을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 순수 메로시아닌 색소만을 하층액에 전개하였을 때(a)보다 지방산의 일종인 arachidic acid를 첨가하였을 때(b와 c)가 물-공기 계면상에서 단분자의 안정성이 증가함을 알 수 있다. 그리고, 하층액을 순수 증류수의 조건으로 한 표면압-면적 등온선실험도 그림1과 유사한 결과를 나타내었다. 하지만, 이러한 표면압-면적 등온선 실험의 결과로 메로시아닌 색소 분자들이 J-aggregate가 형성되었는지 단정지을 수는 없다.

이러한 메로시아닌 색소 분자의 J-aggregate형성을 확인하기 위해서 하층액을 순수 증류수일 때와 CdCl<sub>2</sub>용액 상태에서 누적했을 때, 그 광학적 특성을 UV 흡광도를 통해서 관찰하였다.

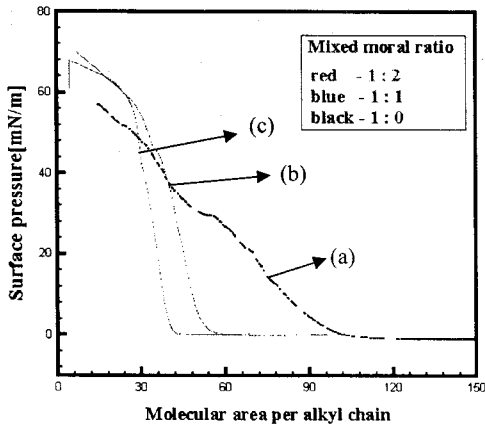


Fig. 1. The interface characteristics of mixed merocyanine dyes(subphase :  $\text{CdCl}_2$  buffer solution and (a) represents the isotherm that merocyanine dye to arachidic acid mixed ratio is 1:0, (b) is 1:1, (c) is 1:2)

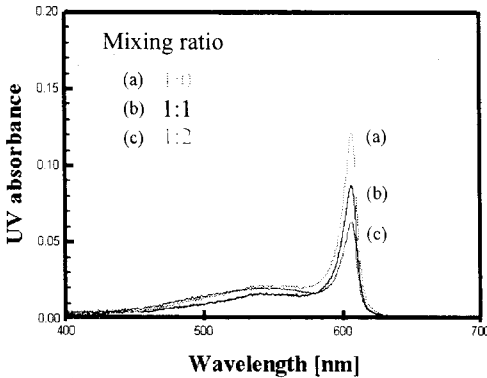


Fig. 2. The UV absorbance as to the mixed molecular ratio between merocyanine dye and arachidic acid(subphase :  $\text{CdCl}_2$  buffer solution)

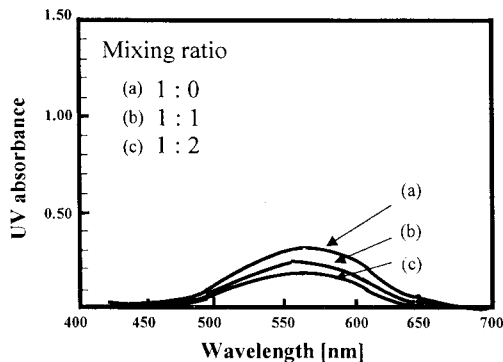


Fig. 3. The UV absorbance as to the mixed molecular ratio between merocyanine dye and arachidic acid(subphase : pure water)

그림 2는 하층액이  $\text{CdCl}_2$ 인 상태에서 메로시아닌 색소를 LB법으로 유리기판에 단분자막으로 제작하여 UV 흡광도를 관찰한 것이다. 그림에서 (a)는 순수 메로시아닌 색소만을 단분자막으로 제작한 것이고, (b)는 메로시아닌 색소와 지방산을 1:1의 몰비로 섞어서 제작한 혼합된 단분자막을, (c)는 1:2의 몰비로 섞어서 제작한 단분자막의 UV 흡광도 각각 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 지방산을 섞는 비율이 높을수록 UV 흡광도는 낮아짐을 알 수 있다. 이는 동일한 면적에 메로시아닌 색소가 차지하는 비율이 지방산에 의해서 상대적으로 작아짐을 의미한다. 하지만, 610nm 부근에서의 매우 좁은 지역에서 날카롭게 나타난 피크값의 형성은 위의 세 가지 경우 모두 단분자막내에서의 메로시아닌 색소 분자들이 J-aggregate가 형성되었음을 나타내고 있다.

그림 3은 하층액이 순수 증류수인 상태에서 메로시아닌 색소를 동일한 방법으로 단분자막으로 제작하여 UV 흡광도를 관찰한 것이다. 하층액이  $\text{CdCl}_2$ 인 상태와는 달리 J-aggregate를 나타내는 어떠한 피크값도 보이고 있지 않다. 이는 하층액내의 Cd염이 메로시아닌 색소 분자상호간의 연결고리역할을 하여 J-aggregate 형성에 관여한다는 것을 의미한다. 즉, 메로시아닌 분자는 순수 하층액 상태에서 LB막을 제작할 때에 단지 단량체(monomer)로서의 특징만을 보여준다고 할 수 있다

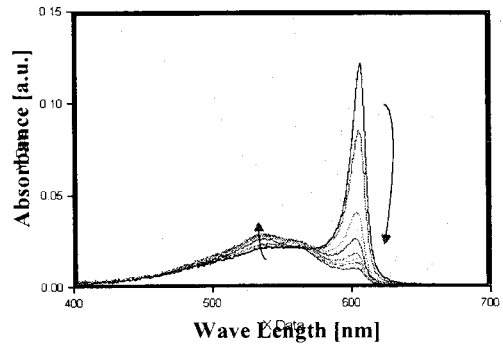


Fig. 4. The visible absorbance of merocyanine dye as to UV irradiation (It represents the UV absorbance that merocyanine dye to arachidic acid mixed ratio is 1:0)

메로시아닌 색소 LB막은 J-aggregate가 형성된 이후에 물리적인 방법(Heat treatment, Light irradiation, etc.)과 화학적인 방법(산성처리, gas 주입, etc.)의해서 형성된 J-aggregate는 해리되고, 색소는 무차원적인(non-dimensional) 단량체 상태가 된다. 본 연구에서는 이러한 메로시아닌 색소 LB막의 2차적인 처리 방법으로 광(light)을 선택하였다.

그림 4는  $\text{CdCl}_2$  하층액 상태에서 누적된 순수 메로시아닌 색소 LB막에 UV를 3분 간격으로 30분 동안에 조사(irradiation)하여 UV 흡광도 값의 변화를 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 UV의 조사에 의해서 최대 피크값이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 메로시아닌 색소와 arachidic acid를 혼합한 막에서도 그림 4와 유사한 결과를 나타냈다. 이는 앞서 언급한 J-aggregate가 형성된 LB막이 2차적인 처리(Light irradiation)에 의해서 해리가 됨을 의미한다.

그림 5는 메로시아닌 색소 LB막의 J-aggregate 형성과 광 조사에 의한 해리의 표면형상 이미지이다. 그림에서 보는 바와 같이 메로시아닌 색소 분자들이 J-aggregate가 형성되었을 때는 3차원적인 흰색 점(Three dimensional white dot shape)들을 관찰할 수 있었다. 이러한 흰색 점들은 2차적인 처리를 통해서

해리가 될 때 그 크기가 작아지거나 사라짐을 알 수 있었다. 이는 메로시아닌 색소 LB막내의 분자들이 해리되는 과정에서 그 구조가 변화한다는 것을 반증한다고 생각된다.

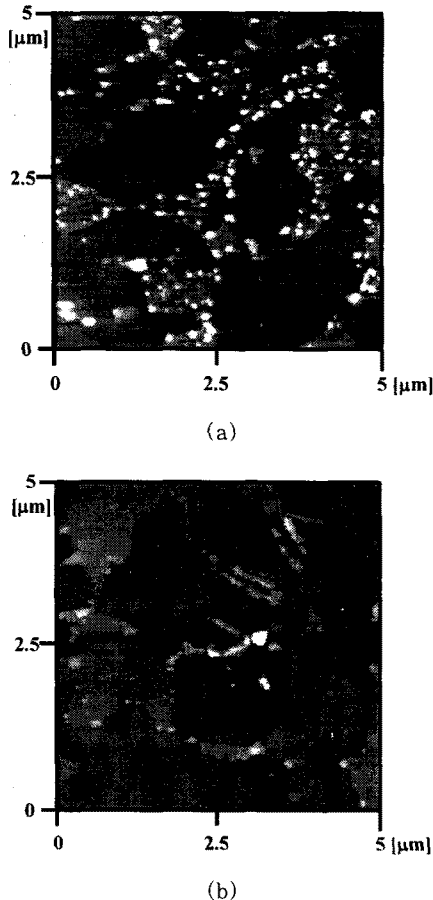


Fig. 5. The AFM images of merocyanine dye LB films ((a) is the images of before UV irradiation ; J-aggregate formation and (b) is the images of after UV irradiation for 30 minute ; dissociation of J-aggregate)

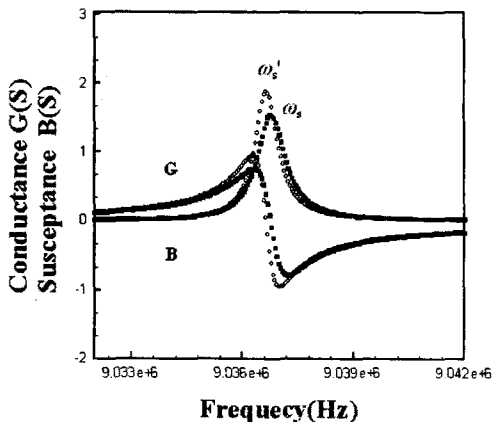


Fig. 6. The resonant frequency shift by UV irradiation

그림 6은 수정진동자 표면에 메로시아닌 색소를 LB법으로 단분자막을 누적한 후에 메로시아닌 색소 분자의 구조 변화 전과 후의 conductance와 susceptance를 측정 한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 메로시아닌 색소 분자의 구조가 변화함에 따라 수정진동자의 파라미터들도 변화함을 관찰할 수 있었다. 이것은 광 반응 물질의 모니터링에 수정진동자가 이용될 수 있음을 시사한다고 할 수 있다

### 3. 결 론

본 연구는 메로시아닌 색소 LB막이 누적된 수정진동자를 이용한 광 반응 특성을 분석하기 위한 연구로서, 먼저 메로시아닌 색소 분자를 LB법으로 박막하기 전에 사전 조사로서 표면압-면적 등온선 실험을 통하여 순수 메로시아닌만으로는 물/공기 계면상에서 불안정한 특성을 보이며, 이러한 단분자막의 안정성을 향상시키기 위해서 지방산의 일종인 Arachidic acid를 각각 1:1과 1:2의 몰비로 혼합하였다. 그 결과 메로시아닌 색소 단분자막의 안정성이 향상됨을 관찰 할 수 있었다. 또한, 하층액이 순수 증류수 상태에서 LB막을 제작한 것과 CdCl<sub>2</sub>용액 상태에서 LB막을 제작한 다음에 UV spectrometer를 사용하여 UV 흡광도를 관찰한 결과 하층액이 CdCl<sub>2</sub>용액 상태에서 LB막을 제작한 샘플에만 J-aggregate 형성을 반영하는 흡광도의 피크값이 나타났다. 이는 하층액내의 Cd가 J-aggregate 형성에 절대적으로 관여함을 의미한다. 이렇게 J-aggregate가 형성된 LB막에 광을 조사시켜 주면서 그 흡광도 피크값의 변화를 관찰하였다. 그 결과 빛을 조사시켜 줌에 따라서 형성된 J-aggregate는 해리가 됨을 알 수 있었다. 최종적으로 수정진동자 표면에 메로시아닌 색소 LB막을 누적한 후에 광의 조사에 따른 J-aggregate의 해리 과정을 공진주파수로 관찰하였고, 공진주파수값의 변화가 발생함을 알 수 있었다. 이는 기존의 질량감지 소자로서 응용되는 수정진동자가 광 반응 시료의 모니터링에도 응용할 수 있음을 시사한다.

### (참 고 문 헌)

- [1] G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator fro 0.0m 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