

메로시아닌 색소 LB막의 온도영향에 의한 수정진동자 거동특성조사

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

The Investigation on Merocyanine Dye of Thermal Behavior Using QCM

H.C. Yoon, J.M. Kim, J.S. Chang\* and Y.S. Kwon  
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., \*Dept. of Electrical Eng., Kyung-II Univ.

**Abstract** - In this study, we investigate the deposition characteristics of merocyanine dye (MD) Langmuir-Blodgett(LB) film using quartz crystal microbalance (QCM). The MD optical system mixed with fatty acid was fabricated using LB method. And their optical characteristics were investigated using UV spectroscopy. The optical behavior of MD LB film was investigated as to thermal treatment. The resonant frequency and admittance was measured during dissociation of J-aggregate of MD LB film. As a result, it has been suggested that the J-aggregate dissociation in MD LB film by thermal treatment give rise to transformation of oscillation characteristics of quartz crystal.

질량  $m(g)$ 이 균일하게 흡착되었을 경우, 공진주파수 변화  $\Delta f(Hz)$ 는 Sauerbrey에 의해서 다음과 같이 유도된다.

$$\Delta f = -\Delta m f_0 / \rho_s A t_s = -(2 f_0^2 / \nu_s \rho_s) \Delta m / A \quad (1)$$

여기서  $2 f_0^2 / \nu_s \rho_s$ 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. 서론

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 유변학적 특성을 고려하여 Sauerbrey식의 수정이 제안되어지고 있으며, 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수를 발견하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 수정진동자를 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 누적특성을 조사하고 열처리 전, 후의 분자구조의 변화, 즉 광이성화 반응을 수정진동자의 공진주파수로 분석하고자 하였다.

2. 본론

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 흡착된 중량변화에 의해서 공진주파수가 변화하게 된다. 공진주파수  $F_s(Hz)$ , 표면적  $A(cm)$ 의 수정진동자 표면에

2.2 실험방법

본 연구에서는 실온영역에서 안정한 발진특성을 나타내는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하였고, QCA 917을 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 누적시와 열처리시 공진주파수를 측정하여 분석하였다.

광학적 시료로는 메로시아닌 색소(NK2746)가 사용되었다. 그림 1에 본 실험에서 사용된 메로시아닌 색소의 분자구조를 나타내었다. 메로시아닌 색소분자는 donor nucleus(분자의 왼쪽부분)과 acceptor nucleus(분자의 오른쪽부분)로 공유결합 되어있다. 메로시아닌 색소는 LB법을 이용하여 수정진동자위에 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 1:0.5의 몰비로 혼합하였다. 제작된 수정진동자는 외부의 빛에 차단시키기 위해서 암실에서 보관·건조되었다.

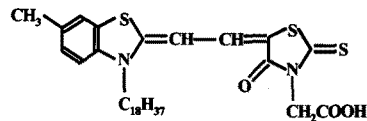


Fig. 1. Chemical structure of Merocyanine dye used in this study.

2.3 결과 및 검토

그림 2는 수정진동자를 이용하여 지방산인 아라키딘산의 하층액에 따른 누적특성을 조사한 것이다. 하층액으로 순수가 사용되었을 때보다 CdCl2가 사용되었을 때가 누적특성이 좋은 것으로 나타났다. 이러한 특성은 Cd<sup>2+</sup>이온이 아라키딘산의 카르복실기와의 결합에 의하여 계면특성에 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다.

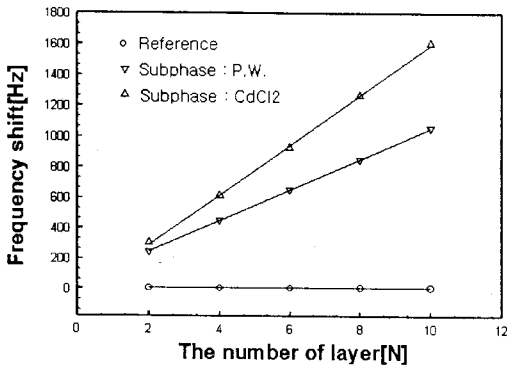


Fig. 2. The deposition characteristics of arachidic acid onto QCM.

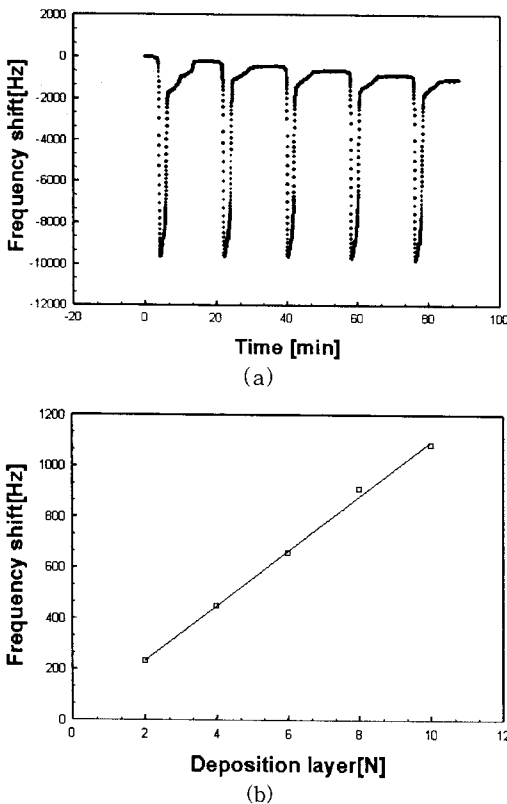


Fig. 3. The resonant frequency behavior of QCM as to the deposition of MD LB film(a) frequency shift(b)

그림3의 (a)는 수정진동자를 이용하여 메로시아닌 LB막이 누적되는 동안 공진주파수의 변화를 측정하는 것이다. 메로시아닌과 아라키드산의 혼합막이 수정진동자에 흡착됨에 따라서 공진주파수가 감소함을 알 수 있다. 수정진동자에 누적되는 LB막의 이론적인 질량변화는 식(3)에 의해서 계산될 수 있다.

$$\Delta m = \frac{E_{area}}{M_{area}} \times \frac{M_w}{N} \quad (3)$$

여기서,  $E_{area}$ 는 수정진동자 전극의 면적,  $M_{area}$ 는 단위표면압에서 단위분자당 점유면적,  $M_w$ 는 분자량을 뜻

하며,  $N$ 은 아보가드로의 수이다. 따라서 식(1)과 식(3)에 의해 얻어진 이론적인 공진주파수 변화는 총당 약 190[Hz]이다. 그림 3 (b)에서와 같이 공진주파수 측정값은 단위총당 106[Hz]로서 누적비는 약 0.56임을 알 수 있다.

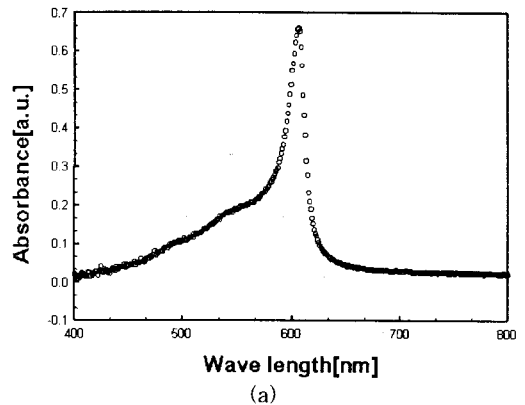
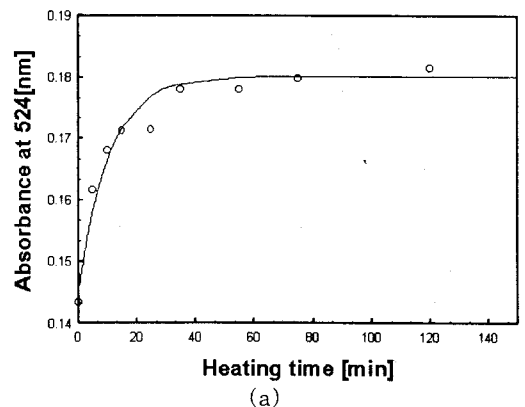


Fig. 4. The UV absorbance of MD LB film (subphase : CdCl<sub>2</sub>, mixing ratio - [MD] : [A<sub>20</sub>] = 1 : 0.5)

메로시아닌 색소는 J-aggregate 형성시 red-shifted band의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그림 4는 하층액이 CdCl<sub>2</sub>인 상태에서 메로시아닌 색소를 LB법으로 유리기판에 단분자막으로 제작하여 UV흡광도를 관찰한 것이다. 이때 MD LB막은 10층으로 누적되었다. 그림 4에서 J-band를 나타내는 610nm부근에서의 날카롭게 나타난 피크값의 형성은 메로시아닌 색소 LB막내에서의 메로시아닌 색소 분자들이 J-aggregate가 형성되었음을 나타내고 있다. 메로시아닌 색소 LB막은 J-aggregate가 형성된 이후에 물리적인 방법(Heat treatment, Light irradiation, etc.)과 화학적인 방법(산성처리, gas주입, etc.)의해서 형성된 J-aggregate는 해리되고, 색소는 무차원적인(non-dimensional) 단량체 상태가 된다. 본 실험에서는 열처리에 의하여 J-aggregate의 해리현상을 관찰하였다. 그림 5는 J-aggregate가 형성된 LB막을 열처리 하였을 때 monomer-band(a)와 J-band(b)에서의 흡수피크의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 monomer band에서의 흡수피크는 열처리에 의해서 증가하여 포화하는 경향을 나타내었으며, J-band에서의 흡수피크는 감소하여 포화하였다. 이는 J-aggregate가 해리하여 단량체의 상태로 되었다는 것을 의미한다.



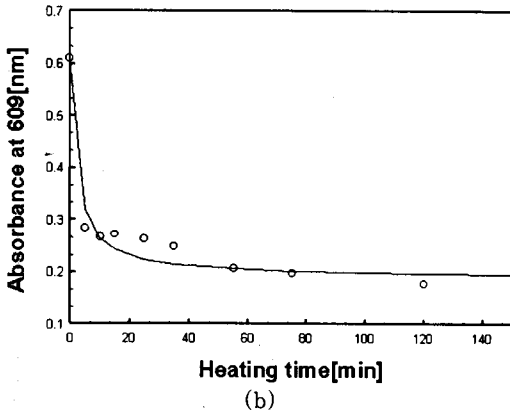


Fig. 5. The dissociation process of J-aggregate of MD LB film by heat treatment. (a) monomer-band, (b) J-band.

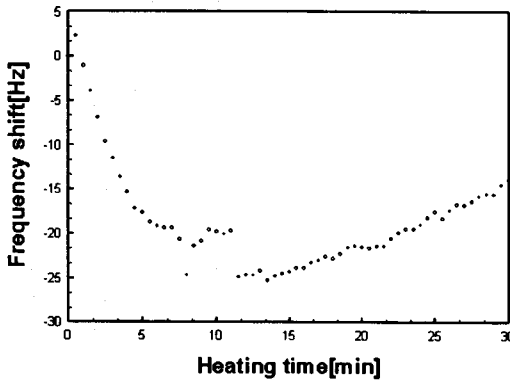


Fig. 6. The frequency shift during dissociation process of J-aggregate of MD LB film.

그림 6은 메로시아닌 색소 LB막이 누적된 수정진동자의 열처리동안 얻어진 공진주파수의 변화이다. 그림에서 나타난 바와 같이 메로시아닌 색소 LB막의 J-aggregate가 해리되는 동안 공진주파수는 감소하였으며, 이는 수정진동자를 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 광이성화과정을 관찰할 수 있다는 것을 의미한다. 그러나, 수정진동자위에 누적된 메로시아닌 색소 LB막의 광이성화에 의한 공진주파수 변화에 대한 정확한 메커니즘은 현재 연구가 진행중이다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 수정진동자를 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 누적특성을 조사하고 열처리 전, 후의 분자구조의 변화, 즉 광이성화 반응을 수정진동자의 공진주파수로 분석하고자 하였다. 수정진동자를 이용한 메로시아닌 색소 LB막의 누적특성평가에서 메로시아닌 색소 LB막의 누적은 누적층수에 따라서 정량적으로 이루어짐을 알 수 있었으며, 이때 누적비는 0.56으로 계산되었다. 메로시아닌 색소 LB막의 열처리에 의한 해리현상을 관찰하였으며, 광이성화(J-aggregate의 해리)과정동안 수정진동자의 공진주파수를 측정하였다. J-aggregate의 해리에 의해서 공진주파수는 감소하였으며, 이는 수정진동자를 이용하여 메로시아닌 색소 LB막의 광이성화과정을 관찰할 수 있다는 것을 의미한다.

- [1] G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator for 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