

나노 구조물을 이용한 수정질량센서의 민감도 향상 Sensitivity Improvement of Quartz Crystal Microbalance sensor using Nano Structure

임시형† · 임동현* · 윤성호**

Si-Hyung Lim, Donghyun Lim and Sungho Yoon

1.

1880 년 Jacques Curie 및 Pierre Curie 에 의해 Quartz 등의 Crystal 에서 압전효과가 일어나는 것이 밝혀진 이후, 이를 이용한 센서 및 장치의 개발이 활발하게 이루어졌다. 그 중 Quartz Crystal Microbalance (QCM)은 Quartz 의 공진 주파수 변화를 이용하여 미소질량(~ng/cm²) 계측에 이용되었으며, 최근 가스 센서 및 바이오센서로서의 응용에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. QCM 을 이용하여 저 농도의 화학물질 및 바이오 물질을 검출하기 위해서는 현재의 질량검출 한계(~ng/cm²)를 획기적으로 증가시키기 위한 노력이 필요하다. QCM 칩 상에 카본나노튜브 및 나노와이어 등의 나노 구조물을 부착하여 수정 질량 센서의 비표면적을 증가시켜 질량 감도의 개선을 꾀할 수 있다.

본 연구에서는 상용화된 QCM 칩에 실버나노와이어를 부착시켜서 QCM 칩의 비표면적을 늘려 미소 질량 검출 감도를 증대시켰다. 제작된 칩에 수증기를 작용시켜 공진 주파수 변화를 측정함으로써 질량 감도증가를 실험적으로 확인하였다.

2.

2.1 Setup

(1) 실버나노와이어 코팅

QCM 칩을 UV 클리닝과 에탄올 washing 을 이용하여 표면을 cleaning 시킨 후에 gold film 부분에

미리 준비해둔 1.0 % 실버나노와이어 ink 를 떨어뜨린 후 상온에서 dry 시켜 solvent 를 제거하였다. 나노와이어 코팅 및 solvent 제거가 끝나면 실버나노와이어의 necking 을 위하여 약 150 °C 에서 한 시간 정도 열처리를 실시하였다.

Fig. 1 은 1회 및 2회 실버나노와이어 코팅시 SEM 이미지를 보여주며, 코팅된 두께를 측정한 결과, 1회 코팅을 실시한 실버나노와이어의 두께는 약 2.97 μm, 2회 코팅을 하였을 때는 4.215 μm 로 측정되었다.

(2) QCM

QCM은 수정의 압전효과를 이용하여 수정진동자 표면의 물질의 흡착에 의한 질량 변화검출이 가능하다. 질량 변화의 검출은 다음의 Sauerbrey 식에 의해 결정된다.

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

Δf 는 주파수 변화 값, f_0 는 QCM 칩의 초기 주파수 값, ρ_q 는 수정의 밀도, ν_q 는 수정의 Shear wave velocity 를 의미한다. 또한, A 는 반응면적을, Δm 은 질량 변화를 나타낸다.

실험에서는 Stanford Research System 사의

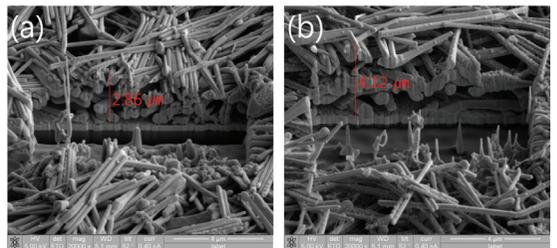


Fig. 1. SEM image of QCM chip coated with silver nanowires (a) One time coated chip (b) Two times coated chip

† 교신저자; 임시형, 국민대학교 기계시스템공학부

E-mail : shlim@kookmin.ac.kr

Tel : (02) 910 - 4672

* 국민대학교 기계설계 대학원

** 국민대학교 생명나노화학과

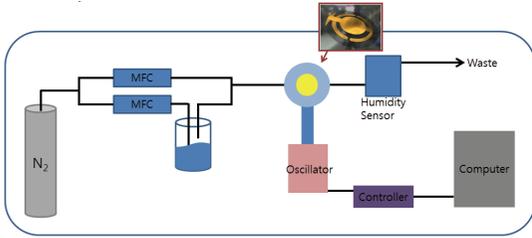


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup for water vapor generation

QCM-200 을 이용하여 흡착질량에 따른 1차 공진 주파수 변화를 측정하였다.

(3) 습도에 따른 공진주파수 변화 실험 Setup

실버나노와이어 코팅에 따른 표면적 증가를 실험적으로 확인하기 위하여 습도변화에 따른 주파수 변화를 측정할 수 있는 실험 플랫폼을 구성하였다. Fig. 2 와 같이 MFC (Mass Flow Controller) 2 set 를 이용하여 Gas Bubbling 방법으로 다양한 습도 레벨의 수증기를 QCM 칩에 전달한다. QCM 칩이 장착된 챔버 출구에 습도 센서를 장착하여 습도를 모니터링 하였다.

2.2

실버나노와이어 코팅으로 인한 표면적 증가 효과를 측정하기 위하여 코팅된 칩에 다양한 습도의 질소를 반응시켜 주파수 변화를 측정하였다. 실험에 사용한 칩은 실버나노와이어가 코팅되지 않은 Bare 상태의 칩, 1회 코팅을 실시한 칩(Ag NW #1), 2회 코팅을 실시한 칩(Ag NW #2)으로 세 종류의 칩을 대상으로 실험을 진행하였다. 세 종류의 칩 모두에서 습도가 증가함에 따라 점차 주파수가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다. Bare 칩, Ag NW #1 칩, Ag NW #2 칩의 공진 주파수 변화는 Fig. 3. 과 같다.

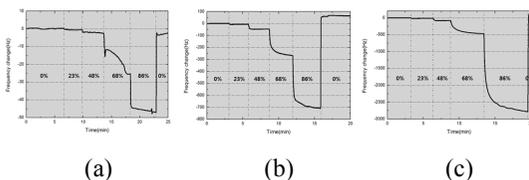


Fig. 3. Resonance frequency change of QCM chip for different humidity. (a) Bare chip (b) Ag NW #1(thickness 2.97 μm). (c)Ag NW #2 (thickness 4.215 μm).

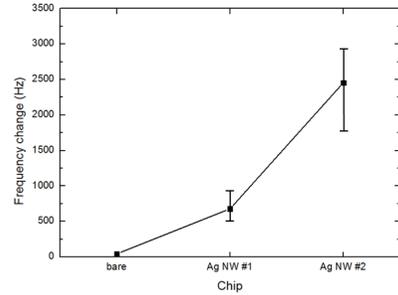


Fig. 4. Resonance frequency shift for different silver nanowire thickness.

또한, 코팅된 실버나노와이어의 두께가 커질수록 공진주파수 변화량이 획기적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4. 에서와 같이 습도 86 % 의 조건에서 Bare 칩은 약 43 Hz, Thickness 1, 2 칩은 평균적으로 각각 693 Hz, 2457 Hz 정도의 공진 주파수 변화가 일어났다. 실버나노와이어의 코팅으로 인하여 공진주파수 변화가 약 60 배 정도 이루어지며, 질량 검출 감도가 약 60 배 정도 증가하는 것으로 판단할 수 있다.

3.

본 연구에서 중전에 사용하던 QCM의 질량검출 감도를 높이기 위하여 나노 구조물인 실버나노와이어 층을 QCM 칩상에 약 3 ~ 4 μm 두께로 코팅하여 반응표면적을 증대시키고자 하였다. 실버나노와이어를 코팅한 QCM 칩을 다양한 습도에 반응시켜 표면적 증대효과를 측정하였다. 코팅하지 않은 Bare 칩과 약 2.97 μm 코팅한 칩, 4.215 μm 코팅한 칩을 대상으로 실험한 결과 세 종류의 칩에서 습도가 증가함에 따라 공진주파수 변화량이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 실버나노와이어 층을 코팅하였을 때 민감도가 약 60배 정도 증가하는 효과를 얻을 수 있었으며, 가스센서 및 바이오센서로 응용할 때 ~10 pg/cm² 수준의 질량변화 검출이 가능할 것으로 예상된다.

이 논문은 민. 군 겸용 기술 사업과 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구임(No.2011-0005662).