

논문 94-3-2-01

## 수정진동자를 이용한 고분자 누적막의 특성분석

김기영\*\*, 김종민\*\*, 권영수\*\*\*, 이범중,  
장용근°, 김종득°, 장상목\*

Analysis of the characteristics of polymer multi-layers  
by using quartz crystals

Ki-Young Kim\*\*, Jong-Min Kim\*\*, Young-Soo Kwon\*\*\*, Burm-Jong Lee,  
Yong-Keun Chang°, Jong-Deuk Kim°, Sang-Mok Chang\*

## 요 약

LB막의 안정성을 향상시키기 위하여 고분자 LB막의 가교화를 시도하였다. AT-cut 수정진동자를 이용하여 LB누적막의 특성을 분석하여 보았다. 합성한 전개 고분자의 폴리 에테르기가 공기/물 계면에 누워 있는 상태로 존재하지만, 표면압을 가하면 하층액에 수화되어 잠기게 된다. 이와 같은 메카니즘은 하층액에 폴리 알릴 아민과 NaCl, CaCl<sub>2</sub> 등의 염을 녹여서 실험하여, 더욱 명확히 확인할 수 있었다. 그리고 LB막의 특성을 AT-cut 수정진동자를 이용하여 온라인으로 분석할 수 있었다.

## Abstract

The use of preformed polymers and their cross-linking has been attempted in order to improve the intrinsic fragility of monolayers and Langmuir-Blodgett(LB) films. The evaluation of the characteristics of the LB multi-layer by using an AT-cut quartz crystal has been also attempted. This study reveals that the polyether pendants of 2C18VE3 lie at the air-water interface at low surface pressures and are forced down into the subphase when the monolayers are compressed. This characteristic behavior of the pendant polyethers is very clear on aqueous poly allyl amine(PAA) and is also observable on saturated aqueous NaCl and CaCl<sub>2</sub>. And the characteristics of LB multi-layers could be evaluated by using AT-cut quartz crystal *in situ*.

\* 正會員 : 동아대학교 화학공학과  
(Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.)

\*\* 동아대학교 화학공학과  
(Dept. of Chemical Eng., Dong-A Univ.)

\*\*\* 동아대학교 전기공학과  
(Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.)

◦ 인제대학교 화학과  
(Dept. of Chemistry, Inje Univ.)

◦ 한국과학기술원 화학공학과, KAIST  
(Dept. of Chemical Eng., KAIST)

<접수일자 : 1994년 3월 10일>

※ 본 연구는 1993년도 학술진흥재단의 자유 공모과제 연구비 및 1993년도 한국과학기술원 생물공정 연구센터의 일반연구비 일부로 수행되었음

## I. 서 론

최근, 각종 분야에서 센서에 의한 계측 기술이 주목받고 있으며, 여러가지 물리정보와 화학정보가 온라인으로 계측되기에 이르렀다. 체내의 각종 물리·화학적 정보를 계측하는 것은 건강진단과 병의 진단에 극히 중요하다. 의료분야뿐만 아니라 미생물을 공업적으로 이용하여 유용물질을 생산하고자 하는 발효공업 등에서도 공정의 최적화 및 제어를 위해 각종 물리·화학적 정보들을 온라인으로 계측하지 않으면 안된다. 그리고 환경문제에서도 환경의 변화에 신속하게 대처하기 위해서 환경에 있어서의 유해한 물질들을 온라

인으로 측정할 필요가 있다.

생물체가 갖고 있는 각종 화학물질에 대한 인식능력을 응용한다면, 혼합물속의 특정 화학물질을 신속, 정확하게 측정할 수 있을 것이다. 이것이 바이오센서의 기본발상이었다. 바이오 센서는 기본적으로 생물 기능성막과 트랜스듀서로 구성되어진다.<sup>[1]</sup>

바이오 센서의 선택성과 재현성은 전적으로 생물 기능성막의 특성에 의존한다. 따라서, 이 생물 기능성막의 기능을 제어할 수 있는 제작법의 개발이 요구되고 있으며 그 방법으로서 분자크기에 상당하는 유기 초박막의 제작기술을 생각할 수 있다. 유기초박막의 제작방법 가운데서 가장 현실적이며 분자 단위로서 초박막의 제작이 가능하여 분자소자의 구축기술로서 가장 기대되고, 많이 이용되는 것이 Langmuir-Blodgett(LB)법이다.<sup>[2]</sup> LB법은 공기와 물의 계면에 형성되어 있는 양친매성 유기 단분자를 고체기판 상에 누적시키는 방법으로 파괴되기 쉬운 유기분자를 비교적 안전하게 고밀도로 배열할 수 있으며, 막의 구조와 크기를 정밀하게 제어 가능하며, 유사생체막 구조를 간단히 제작할 수 있으며, 막에 기능을 부여할 수 있다는 특징을 가지고 있어서 생체 화학 수용기관을 모방한 바이오 센서의 제작에 가장 적절하다.

이 LB 누적막을 구체적으로 어딘가에 응용하고자 하는 경우, LB막의 안정성과 LB막의 누적특성 분석이 가장 중요한 문제로 대두되어진다.

LB법이 개발된 이후, 주로 장쇄 알킬 지방산(염) 등 저분자 화합물을 중심으로 연구가 수행되어왔다. 이는 고분자는 엄격히 말해 혼합물이기 때문에 저분자 LB막에서 실험한 것과 같은 상세한 물리, 화학적 검토가 쉽지 않았기 때문이었다. 그러나 LB막의 안정성을 향상시키기 위해서는 필연적으로 고분자 LB막에 관한 연구가 수행되어야만 하였다.

고분자 LB막을 만드는 방법은 크게 둘로 나뉘어진다.<sup>[3]</sup>

첫번째 방법은 단량체 분자의 일분자막을 공기/물의 계면에서 중합시킨 후 고체 기판에 누적시키는 것이고, 두번째 방법은 미리 준비된 고분자 용액을 직접 공기/물 계면에 전개시켜서 일분자 막을 만든 후 고체 기판에 누적시키는 것인데, 이 방법의 장점은 전자에 비해 제막성이 좋고 막의 수축이 없는 고중합도의 고분자 박막이 얻어질 수 있다는 점이다.

그리고 LB 누적막의 연구에 있어서 부딪히는 가장

어려운 또 하나의 문제점은 온라인으로 LB 누적막의 특성을 분석하는 방법이다. 종래에 LB 누적막의 분석 방법으로는 X선 회절과 SEM 등을 이용한 비접촉법과 조도계에 의한 막두께 측정법 등이 있으나 이들은 기기를 이용한 분석법으로 장시간과 숙련된 기술을 요한다는 문제점을 안고 있다.<sup>[5]</sup>

King 등<sup>[9,10]</sup>이 가스크로마토 그래피의 검출기로 수정진동자를 응용한 이후, 압전소자는 주로 대기중의 미량 성분 분석소자로 이용되어 왔다. 그러나 최근 수정진동자가 용액중에서도 안정하게 발진한다는 사실이 野村<sup>[8]</sup>에 의해 밝혀진 이후로, 수정진동자가 전기화학 계측<sup>[9,10]</sup>과 면역 계측 등<sup>[11,12]</sup> 광범위하게 응용되게 되었다.

그리고 Chang<sup>[13]</sup>과 Okahata<sup>[14,15]</sup>에 의하여 LB막의 누적 특성에도 수정진동자를 응용하게 되었다. 수정진동자를 이용한다면, 수정진동자가 높은 분해능을 가지며 출력신호를 A/D변환하기 쉽기 때문에 최근에 발달한 전자회로와 쉽게 접촉하여 용이하게 자동분석 시스템을 개발할 수 있다는 장점을 갖게 된다.

따라서, 본 논문에서는 이러한 인식을 토대로 하여 고분자 LB막에 대한 기초 연구 및 LB막의 누적 특성 분석을 위하여 미량분석에 이용되고 있는 AT-cut 수정진동자를 이용하여 누적막의 시간에 따른 특성변화를 분석하여 보았다.

## II. 수정진동자의 측정원리 및 폴리이온착체 형성

### 1. 수정진동자의 주파수 특성

수정진동자란 압전소자의 일종으로, 소자의 표면에 가스 등 물질이 흡착하면 흡착된 물질의 질량에 비례하여 주파수 특성이 변화하게 된다.

Sauerbery<sup>[4]</sup>에 의하여 수정진동자 전극 표면 위의 질량 변화와 기본 진동수 변화에 대한 상관관계가 실험적으로 식 (1)과 같은 관계가 성립된다는 사실이 밝혀졌다.

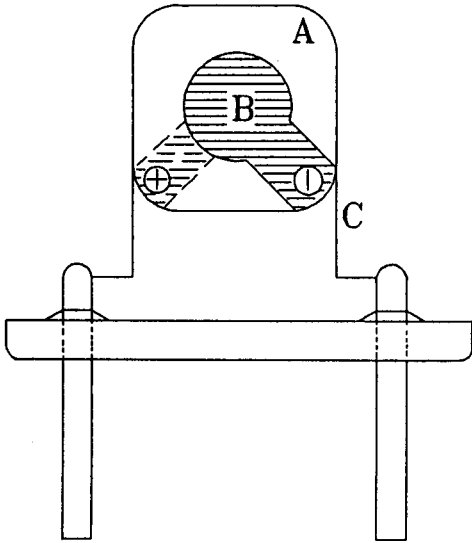
$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{-F\Delta m}{A\rho d} \quad (1)$$

여기서  $\Delta F$ 는 주파수 변화(Hz),  $F$ 는 공진주파수,  $\Delta m(g)$ 은 수정진동자 표면 위의 질량 변화,  $\rho$ 는 수정 밀도,  $d$ 는 수정판의 두께,  $A$ 는 전극 면적이다.

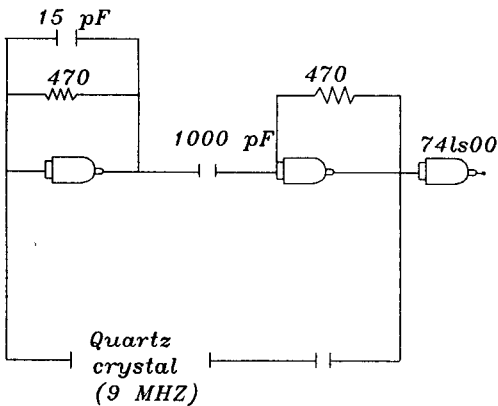
식 (1)에 AT-cut 수정진동자의 진동수 정수 및 밀

도를 대입하면, 기본 진동수  $F(\text{MHz})$ 의 수정진동자의 표면적  $A$ 에 질량  $\Delta m$ 이 균일하게 부착되었을 때 발생하는 진동수 변화  $\Delta F$ 는 식 (2)와 같게 된다.

$$\Delta F = \frac{-2.3 \times 10^6 F^2 \Delta m}{A} \quad (2)$$



(a) 수정진동자의 구조  
(A : 수정, B : Ag 전극, C : 전선)  
(a) Structure of quartz crystal  
(A : quartz crystal, B : Ag electrode, C : wire)



(b) 발진 회로  
(b) Oscillation circuit

그림 1. 수정진동자의 구조와 발진회로  
Fig. 1. Structure of quartz crystal and oscillation circuit

예를 들어 본 실험에서 사용한 공진주파수 9 MHz,

전극의 직경 5mm인 AT-cut 수정진동자 표면 위에 균일하게 물질이 부착되었다고 하면  $\Delta F = -0.95 \times 10^9 \Delta m$ 이 되어 물질 1ng의 부착에 진동수는 약 1Hz 변화하게 되어 1 ng의 미소변화까지 측정 가능한 것이다. 이와 같은 원리를 응용하여, 공진주파수 변화를 측정함으로써 수정진동자에 흡착된 물질의 질량을 간접적으로 측정할 수 있어, 수정진동자가 미량천칭 등 여러 분야에 있어서 미량 물질 분석 소자로 응용 가능한 것이다.

본 실험에 사용한 수정진동자의 구조와 발진회로를 Fig. 1에 나타내었다.

## 2. 폴리 이온착체 형성 메카니즘

Fig. 2는 공기/물 계면상에서의 단분자층의 구조를 나타낸 것이다.

합성 고분자를 전개시키면, 친수기인 폴리에테르가 물표면에 누워 있는 상태로 전개되었다가 배리어로 표면압을 걸어주면, 폴리에테르가 수화되면서 물속에 잠기게 된다. 만약에, 하층액에 폴리알릴아민(PAA)을 녹여두면, 전개 고분자의 카르복실기와 하층액 고분자의 아미노기가 이온 결합을 형성하게 되고, 배리어로 표면압을 걸어주면 수화된 폴리에테르에 의해 분자 상호간의 결합이 강화되어지는 형태로 폴리 이온착체가 형성된다고 생각된다. 이와 같은 모델을 검증하기 위하여 압축과 팽창을 반복하여 가면서 표면압( $\pi$ )과 단분자 점유면적(A)간의 상호 관계를 나타내는  $\pi$ -A곡선을 측정하여 보았다.

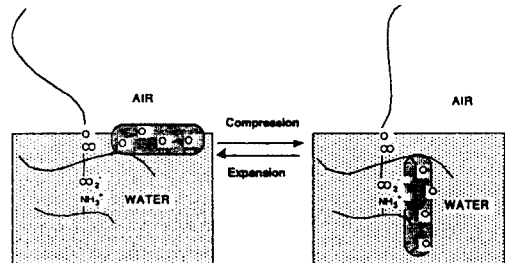


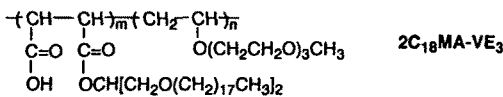
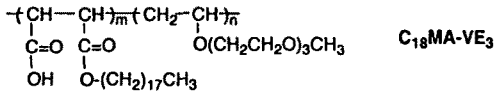
그림 2. 공기/물 계면상에서의 단분자층의 구조도  
Fig. 2. Monolayer morphology at the Air/Water interface

## III. 실험

### 1. 시 료

본 실험에서는 분자량이 388.66인 콜레스테롤과 란에서 추출한 C<sub>16</sub>의 분자량 622의 포스파티딜콜린을 사용하였다. 그리고, 이미 알려진 방법<sup>[16,17]</sup>에 의해 합성한 합성 고분자로서 전개 고분자로 결사슬에 트리에틸렌 옥사이드를 갖고 있으며 R에 장쇄알킬기 1개를 갖고 있는 C18VE3와 R에 장쇄알킬기 2개를 가지고 있는 2C18VE3를 사용하였으며, 하층액으로는 증류수와 고분자인 폴리알릴아민(PAA)을 사용하였다. Fig. 3에 합성 고분자와 PAA의 구조를 나타내었다. 전개 고분자에는 카르복실기 이온이 존재하며, 하층액 고분자 PAA의 아미노기와 이온결합을 형성하게 된다.

#### Spreading Polymers



#### Subphase Polymer



그림 3. 합성 고분자와 폴리알릴아민(PAA)의 구조  
Fig. 3. The structure of polymer

콜레스테롤은 클로로포름 10 ml에 녹여서 농도 1 mmol/l가 되도록 하였으며, 포스파티딜콜린은 농도 2 mmol/l가 되도록 클로로포름 50 ml에 녹여서 누적하였다. 그리고, C18VE3, 2C18VE3의 농도는 각각 1 mmol/l로 하여 누적시켰다.

## 2. 실험 방법

Fig. 4에 실험 장치의 개략도를 나타내었다.

본 실험에서는 균형 LB 누적장치 (Kyowa Interface Science. Co. Ltd.)를 사용하여 LB막을 누적하였다. 수정진동자 표면에 LB막을 누적하기 위하여 각 시료의  $\pi$ -A 곡선을 구하여 최적의 표면압을 구하였다.

그리고 이 때 구한 표면압에서 각 시료를 10층까

지 누적시켜 가면서, 시료의 누적에 따른 수정진동자의 주파수 변화를 주파수 카운터에서 측정하여 컴퓨터로 온라인 분석하였다.

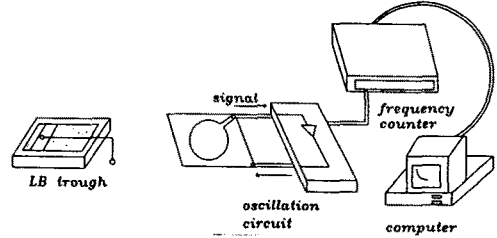


그림 4. 실험 장치의 개략도

Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

## IV. 실험 결과

단분자막 형성 특성 평가의 대표적인 방법으로 표면압( $\pi$ )과 단분자의 점유면적(A)과의 상관 관계가 있다. Fig. 5는 콜레스테롤, 포스파티딜콜린에 대하여 압축과 팽창을 반복하여 가면서 측정된  $\pi$ -A곡선으로, 전형적인 표면압과 단분자의 점유면적과의 관계를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

그림에서 콜레스테롤의 경우, 고체상(solid phase)이 되는 표면압은 약 20~40 dyne/cm이므로 누적특성 실험은 표면압 30 dyne/cm에서 수정진동자에 누적시켜 분석하였다. 그리고, 포스파티딜콜린의 경우에는 고체상이 되는 표면압은 약 10~20 dyne/cm이므로 누적특성 실험은 표면압 15 dyne/cm에서 누적시켜 분석하였다.

Fig. 6은 C18VE3, 2C18VE3에 대하여 압축과 팽창을 반복하여 가면서 측정된  $\pi$ -A곡선의 결과이다.

그림에서 C18VE3, 2C18VE3의 경우, 고체상이 되는 표면압은 약 20~40 dyne/cm이므로 누적특성 실험은 표면압 30 dyne/cm에서 누적시켜 분석하였다.

그리고 처음 압축시킨 다음 전반적인 표면적이 감소하고 있음을 알 수 있고 첫번째의 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

이는 친수성이 큰 폴리테트라에틸렌이 압력을 받아 수화작용에 의해 물속에 침전된 다음 다시 표면위에 떠오르지 않았기 때문이라고 생각된다.

2C18VE3가 C18VE3보다 그 영향이 작은 것은 장쇄 알킬기를 2개 갖는 경우 폴리테트라에틸렌의 영향이 상대적으로 작아지기 때문이라고 생각된다.

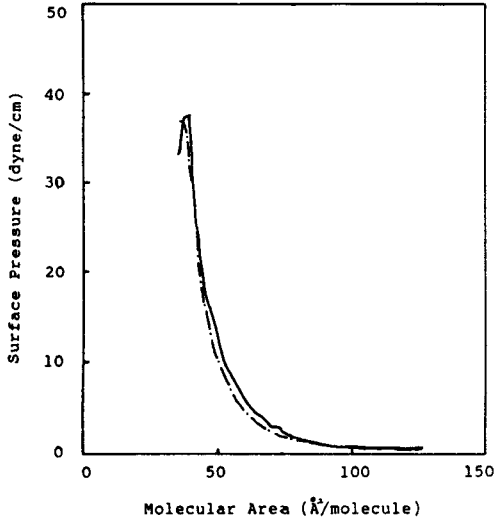


그림 5. (a)

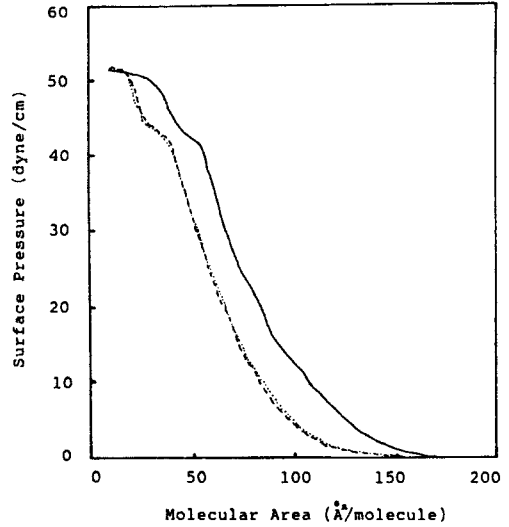


그림 6. (a)

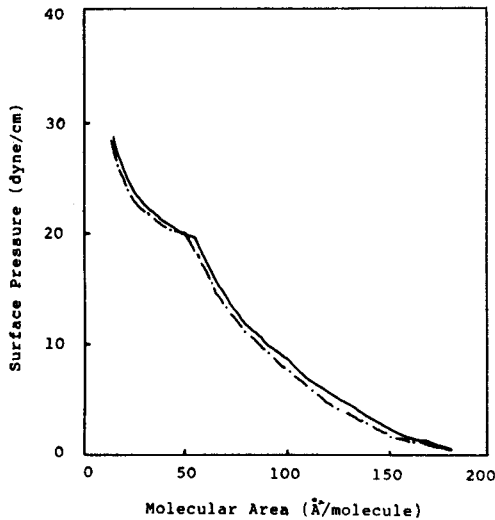


그림 5. (b)

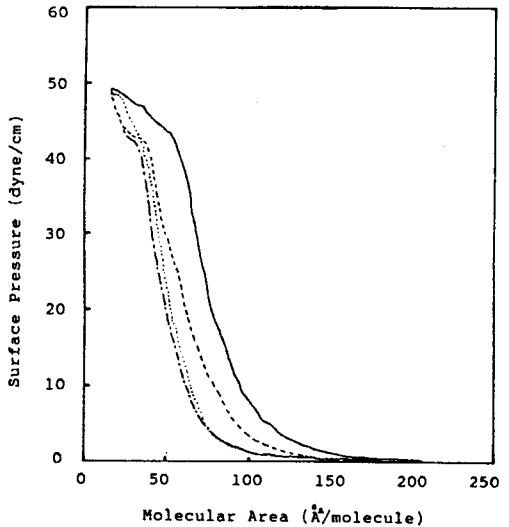


그림 6. (b)

그림 5. π-A 곡선

(a) 콜레스테롤 (b) 포스파티딜 콜린  
— 1st, ---- 4th 압축

Fig. 5. Surface Pressure - Area (π-A) Isotherms  
(a) Cholesterol (b) Phosphatidyl choline  
— 1st, ---- 4th Compression

그림 6. π-A 곡선

(a) C18VE3 (b) 2C18VE3  
— 1st, ---- 2nd, - - - 3rd, ---- 4th 압축

Fig. 6. Surface Pressure - Area (π-A) Isotherms  
(a) C18VE3 (b) 2C18VE3  
— 1st, ---- 2nd, - - - 3rd, ---- 4th Compression

Fig. 7은 하층액으로 순수를 사용한 경우와 PAA, NaCl, CaCl<sub>2</sub>를 첨가하였을때의 2C18VE3의 π-A곡선이다. 순수를 사용한 경우 초기 전개시 폴리테트라에르는 정도 물속에 수화되어 있는 상태이기 때문에 접

유면적이 어느 정도 줄어도 압력이 변화하지 않음을 알 수 있고, PAA를 녹인 경우는 순수일 때와 비슷하지만 계면에서 카르복실기와 아미노기 사이에 폴리이온 착체가 형성되고 있기 때문에 약간의 변화를 나타

내고 있다. 그러나, NaCl과 CaCl<sub>2</sub>를 첨가한 경우 초기 전개시 염석효과와 이온강도의 증가에 따라 폴리에테르가 수화되지 않는 상태로 수면 위에 강하게 누워있는 상태이기 때문에 점유 면적을 줄여가면 처음부터 계속해서 표면압이 변화한다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 결과에서 필자들이 제안한 모델의 타당성을 확인할 수 있었다.

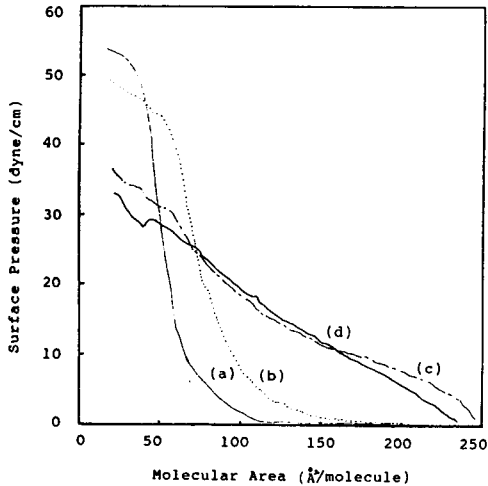


그림 7. 2C18VE3의  $\pi$ -A 곡선  
 (a) 순수 (b) PAA 첨가  
 (c) NaCl 첨가 (d) CaCl<sub>2</sub> 첨가  
 Fig. 7.  $\pi$ -A Isotherms of 2C18VE3 :  
 (a) Pure water (b) aq.PAA  
 (c) sat.aq.NaCl (d) aq.CaCl<sub>2</sub>

Fig. 8은 C18VE3, 2C18VE3를 수정진동자에 수직부착법으로 10층까지 누적시켰을 때의 누적층수와 시간에 따른 주파수 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 10층까지 누적 층수에 비례하여 주파수가 변화하고 있음을 볼 수 있고, 또한 누적이 잘 되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 콜레스테롤과 포스파티달 콜린에 대해서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과, 수정진동자를 이용하여 누적막의 누적 정도를 분석할 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 수정진동자의 원리를 응용하여 누적양을 계산하면, 누적비도 간단하게 계산할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

V. 결 론

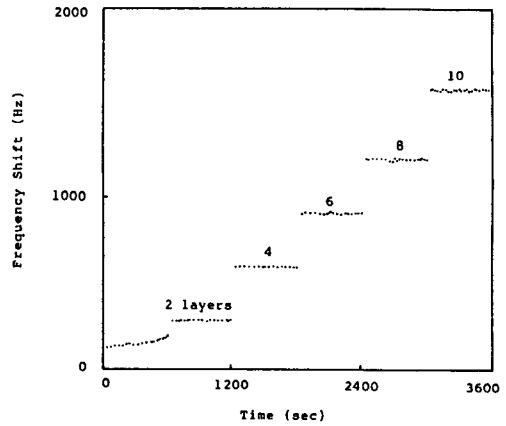


그림 8. (a)

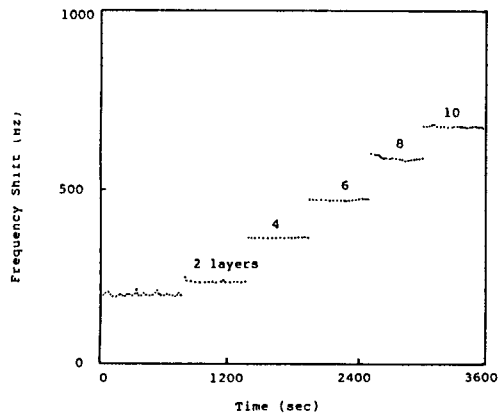


그림 8. (b)

그림 8. 누적층수와 시간에 따른 수정진동자의 주파수변화  
 (a) C18VE3 (b) 2C18VE3  
 Fig. 8. Frequency shift of quartz crystal by numbers of layer and time  
 (a) C18VE3 (b) 2C18VE3

C18VE3, 2C18VE3와 PAA의 시료를 사용하여 고분자 LB막에 대한 연구를 한 결과 폴리이온 착체 형성 메카니즘을 제안할 수 있었고, 콜레스테롤, 포스파티달 콜린, C18VE3, 2C18VE3의 LB 누적막을 AT-cut 수정진동자로 분석한 결과, 분자 구조에 따른 누적상태와 누적비의 관계를 간단히 정성적으로 분석할 수 있음을 알았다.

본 연구 결과, 앞으로의 LB 막의 안정성 향상과

LB 누적막의 분석에 지대한 기여를 할 것으로 생각되며, 따라서 분자레벨에서의 바이오센서 제작에도 크게 기여할 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

- [1] 장 상목, 이 수미, " 바이오 센서 ", 전파과학사, 서울, 1991
- [2] 장 상목, 권 영수, " LB 누적 기술의 화학센서에 의 응용 ", 전자공학 회지, 18(9), pp. 683, 1991
- [3] 이 범중, " 고분자 Langmuir-Blodgett 막 ", 고분자 과학과 기술, 3-6, pp. 489-505, 1992
- [4] G. Sauerbrey. Z. Phys., 155, pp. 206, 1959
- [5] G. Roberts, " Langmuir-Blodgett Films ", Plenum Press, pp. 133, New York, 1990
- [6] W. H. King, Analytical uses of the piezoelectric crystal, J. Anal. Chem., 36, pp. 1735-9, 1964
- [7] W. H. King, The use of resonating devices to makes small mass measurements, Bull. N. Y. Acad. Med., 48(2), pp. 459-67, 1972
- [8] 野村俊明, 水晶重みセンサーを用いる定量分析, ふんせき, 2, 1989
- [9] S. Z. Yao & T. A. Zhou, Dependence of the oscillation frequency of a piezoelectric crystal on the physical parameters of liquids, Anal. Chim. Acta, 212, pp. 61-72, 1988
- [10] M. R. Deakin & H. Byrd, Prussian blue coated quartz crystal microbalance as a detector for electroinactive cations in aqueous solution, Anal. Chem., 61, pp 290-5, 1989
- [11] H. Muramatsu, K. Kajiwara, E. Tamiya & I. Karube, Piezoelectric immuno sensor for the detection of *Candida albicans* microbes, Anal. Chim. Acta, 188, pp. 257-61, 1986
- [12] H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya & I. Karube, Piezoelectric crystal biosensor modified with protein A for determination of immunoglobulins, Anal. Chem., 59, pp. 2760-3, 1987
- [13] S. M. Chang, B. Ebert, E. Tamiya & I. Karube, Development of chemical vapour sensor using SAW resonator oscillator incorporating odorant receptive LB films, Biosensors & Bioelectronics, 6, pp. 293-298, 1991
- [14] Y. Okahata, K. Tanaka & K. Ariga, Evaluation of horizontal lifting method of LB films by using a quartz crystal microbalance, Fifth international conference on Langmuir-Blodgett Films, Paris, France, pp. 326, 1991
- [15] Y. Okahata & H. Ebato, Application of a quartz-crystal microbalance for detection of phase transitions in liquid crystals and lipid multibilayers, Anal. Chem., 61, pp. 2185-88, 1989
- [16] B. J. Lee and T. Kunitake, "Stabilization and skeletonization of polyion-complexed Langmuir-Blodgett films by two-dimensional imide formation", Langmuir, 8, pp 2223-7, 1992
- [17] Warren W.H. Watanabe and Lawrence L.E. Conlon, "Homogeneous metal salt catalysis in organic reactions. I. The preparation of vinyl ethers by vinyl transesterification", J. Am. Chem. Soc., 79, pp 2828-33, 1957

---

 著 者 紹 介
 

---

**이범중**

1959년 1월 17일생. 1982년 서울대학교 화학교육과 졸업. 1982 한국과학기술원 석사, 1987 한국과학기술원 박사. 현재 인재대학교 화학과 부교수. 관심분야 생체모방화학, 고분자 LB막

방화학, 고분자 LB막

**장상목**

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-05 참조. 현재 동아대학교 화학공학과 교수

**장용근**

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-05 참조. 현재 한국과학기술원 화학공학과 교수

**김종득**

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-05 참조. 현재 한국과학기술원 화학공학과 교수

**권영수**

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업, 1973년 경북대학교 전기공학과 석사, 1988년 東京工業大學 전자물리학 박사. 현재 동아대학교 전기공학과 교수. 관심분야 LB 초박막의 전자물성, 분자소자, 화학센서, 유전체물성.

과 교수. 관심분야 LB 초박막의 전자물성, 분자소자, 화학센서, 유전체물성.

**김기영**

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-05 참조. 현재 동아대학교 화학공학과 석사과정 재학중

**김종민**

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-05 참조. 현재 동아대학교 화학공학과 석사과정 재학중