

고분자과학에서의 수정진동자 이용 계측기술

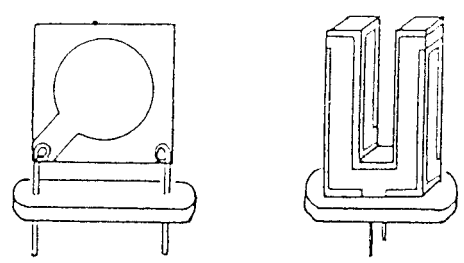
장 상 목 · 村 松 宏 · 하 창 식

1. 서 론

수정 진동자는, 수정의 압전 효과를 응용한 것으로서 매우 정밀한 기준 신호원으로서 광범위하게 전자기에 응용되고 있다. **그림 1**은 수정진동자의 대표적인 형태인 AT-cut 수정진동자와 음차형 수정진동자를 나타낸 것으로 이들은 각각 컴퓨터 clock이나 시계에 응용되고 있다. 수정진동자의 종류는 이 이외에도 GT-cut, CT-cut 수정진동자 등이 있어 각각 응용 분야에 따라 다양하게 이용되고 있다.¹

수정진동자는 일반적으로 발진회로와 조합하여 시간 측정에 이용되고 있다. 수정진동자가 시간 측정에 광범위하게 이용되게 된 것은, 수정진동자의 Q치(파장과 파고의 비)가 커서 발진주파수의 안정성이 높기 때문이다. 이와 같이 오차나 변동이 작다는 점이 다른 계측 분야에 응용할 때에도 큰 장점으로 생각된다.

수정진동자를 이용한 계측 응용 분야는 크게 물리적인 계측과 화학적인 계측의 두 분야로 분류할 수 있고, 계측 기로서의 응용의 원리는 크게 수정 자신의 물리적 특성의



(a) AT-cut 수정진동자 (b) 음차형 수정진동자

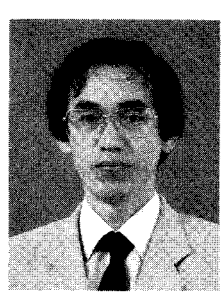
그림 1. 수정진동자의 대표적인 형태.



村松宏
 1976~ 일본 동경농공대 졸업 (공학사)
 1980~ 일본 Tokyo Institute of Technology (공학석사)
 1980~ 1982 일본 동경대학 RCAST (공학박사)
 1991 Seiko 전자 연구소 연구원
 현재



장상목
 1978~ 서울대학교 화학공학과 졸업 (공학사)
 1982~ 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
 1984 Tokyo Institute of Technology 전자화학전공 (공학박사)
 1988~ 동경대학 RCAST, Seiko 전자 연구소 수차 방문연구 및 독일 GBF 방문연구
 1991~ 동아대학교 화학공학과 교수
 현재



하창식
 1974~ 부산대학교 화학공학과 졸업 (공학사)
 1978 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
 1980 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
 1980~ 1987 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
 1988~ University of Cincinnati 재료공학과 Post-Doc.
 1989 부산대학교 고분자공학과 교수
 현재

Applications of Quartz Crystal Analyzer in Polymer Science

동아대학교 공과대학 화학공학과 *세이코-전자공업(주), 일본, **부산대학교 고분자공학과(Sang-Mok Chang, Hiroshi Muramatsu, and Chang-Sik Ha, Department of Chemical Eng., College of Eng., Dong-A University, 840, hadan-dong, Pusan 640-714, Korea, Applied Research Department, Seiko Instruments Inc., Takatsukashinden, Matsudo-shi, Chiba 271, Japan, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

변화를 이용하는 것과, 수정 표면의 물질의 흡착에 따른 공진주파수 변화를 이용하는 것으로 나눌 수 있다. 물리적 계측은 주로 수정 자신의 물리적 특성의 변화를 이용한 것이다. 시계와 컴퓨터의 clock에 이용되는 시간 측정 이외에, 체온계와 항온조 제어를 위한 온도 계측, 진공계와 압력계에 있어서의 압력 계측, 진공증착기의 박막 모니터 등을 들 수 있다. 화학적 계측은 수정 자신의 물리적 특성의 변화와 수정 표면의 물질의 흡착에 따른 공진주파수 변화를 동시에 이용하는 것이다. 가스 센서, 습도 센서, 냄새 센서 등 가스 계측과 이온농도 측정, 전기분해반응 해석, 전기화학 중합반응 해석, 전기적 흡착 현상 분석, 부식 반응 해석 등 전기화학 반응 계측, 항원 항체 반응에 의한 면역반응 계측, 점도 측정, 겔화 반응 분석, 상전이 반응 해석 등 점도 계측 등을 들 수가 있다.

수정진동자를 이용한 물리적 계측 응용에 중에서, 온도 측정은 수정진동자의 온도 특성을 이용한 것이다. 수정진동자 공진 주파수의 온도특성은 AT-cut, GT-cut 수정진동자와 같이 3차식으로 표시되는 것과 CT-cut, BT-cut 수정진동자와 같이 2차식으로 표시되는 것이 있다. (그림 2) 온도 측정의 경우, 소형화가 가능하기 때문에 체온계 등에도 이용되고 있다. 압력 측정의 경우, 수정진동자의 기계적인 진동에 대한 주위 기체 저항의 영향을 측정하는 것으로, 점도 계측의 원리와 유사하다. 압력 센서에 있어서 1기압 이상의 압력 계측도 가능하며 역으로 진공계로서의 이용도 가능하다. 이 이외에 널리 알려져 있는 것으로는 진공증착기의 막두께 모니터이다. 막두께 모니터로는 AT-cut 수정진동자가 사용되고 있으며, 수정진동자 표면에 증착되는 막의 중량변화를 발진주파수의 변화로 측정하여 계산하고 있다. 시판되고 있는 막두께 모니터는 증착되는 물질의 종류를 지정하면 그 밀도와 공진주파수 변화에서 막의 두께를 환산할 수 있도록 되어 있다.

본 총설에서는 이들 수정진동자를 이용한 화학적 계측 응용을 중심으로 측정의 원리와 구체적인 응용에, 특히

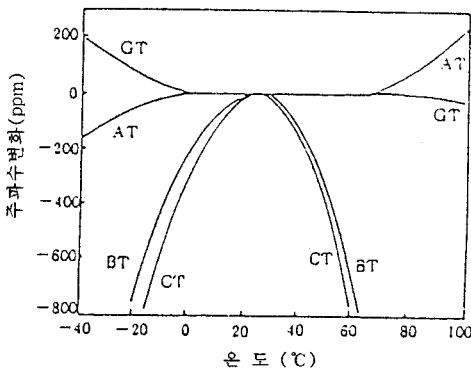


그림 2. 수정진동자의 온도 특성.

고분자과학에서의 응용가능성에 관하여 개략적으로 소개하고자 한다.

2. 수정진동자를 이용한 계측의 원리

화학물질의 측정에 사용되는 수정진동자 표면에 흡착과 탈착을 계측하는 경우와 액체의 물성을 계측하는 경우의 두 경우에 이용되는 공진저항이나 공진주파수의 개념과 변화에 대해서 설명하고자 한다. 수정진동자의 종류에 따라 몇가지의 진동모드와 원리가 있으나, 여기서는 실제 가장 널리 사용하고 있는 AT-cut 수정진동자에 대해서 설명하고자 한다.

2.1 중량변화에 따른 공진주파수의 변화

수정판의 양면에 전극을 부착하여 교류 신호를 인가하면 수정판은 그 고유 진동수로 공진한다. AT-cut 수정진동자의 경우, 그림 3에서와 같이 두께 방향의 진동모드로 진동한다. 기체 중에서 수정진동자 표면 위에 물질의 흡착과 탈착에 의한, 공진주파수의 변화와 질량 변화와의 엄밀한 상관관계식이 Sauerbrey²에 의해 식 (1)과 같이 보고되었다.

$$\Delta F/F = -\Delta m/\rho dA \quad (1)$$

여기서 F : 기준주파수, ΔF : 주파수 변화, Δm : 질량 변화, ρ : 수정의 밀도, d : 진동자의 두께, A : 수정진동자의 표면적이다. 본 식은 Δm (질량변화)가 ρdA (수정의 중량)에 비하여 충분히 작을 경우 성립된다는 사실이 실험적으로 확인되었다.

Sauerbrey는 그림 3에서와 같이 수정진동자가 수평방향으로 진동하는 모델에서 표면의 중량변화에 대한 공진주파수의 변화를 유도했었다.

막이 탄성적인 경우에는 일정한 막 두께의 범위내에서 실험 결과와 식이 잘 일치한다는 사실이 알려졌다. 이 식이 막 두께 모니터나 가스 센서의 기본적인 원리로 응용되고 있다.

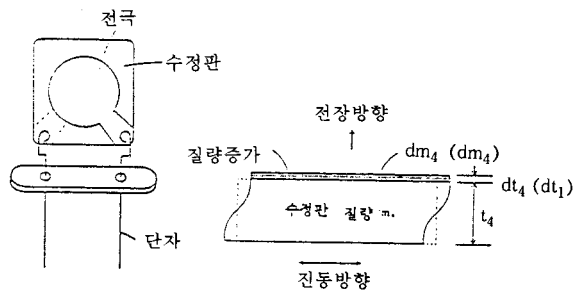


그림 3. AT-cut 수정진동자와 진동모델.

다음은 수정진동자를 용액 중에 넣어서 발진시키는 경우를 생각하여 보자.

이 경우에는 용액이 갖는 점성 때문에 수정진동자와 용액 사이에 저항이 생기고, 이 저항 때문에 용액 자체가 일종의 질량 부하와 같은 작용을 하여서 공진주파수도 변화하게 된다. 이 때 공진주파수와 점성 사이에 식 (2)와 같은 관계가 있음이 Kanazawa³ 의해서 유도되었다.

$$\Delta F = -F^{3/2}(\eta\rho_s/\pi\mu\rho_0)^{1/2} \quad (2)$$

여기에 F : 발진주파수, ΔF : 발진주파수 변화, η : 액체의 점성, μ : 수정의 탄성, ρ_s : 액체의 밀도, ρ_0 : 수정의 밀도이다.

용액 중에서 발진주파수 변화 ΔF 는 $(\rho_s\eta)^{1/2}$ 에 비례하여 변화하며 이 관계식은 실험적으로 얻은 결과와도 잘 일치하고 있다.

즉 수정 진동자가 용액 중에 있는 경우 용액의 점성과 밀도의 변화에 의해서도 공진주파수는 변화하는 것으로 된다. 따라서 수정진동자에 의한 용액의 점성이나 밀도의 변화까지도 조사할 수가 있다. 한편 용액 중에 있어서 수정진동자 위에 탄성파막이 형성된 경우에는 기체 중에서도 마찬가지로 식 (1)을 적용할 수 있음을 확인하였다.

2.2 점도에 의한 공진저항의 변화와 공진주파수의 변화

그림. 3에 나타난 수정판이 액체에 접하여 진동하는 경우에는 용액과 수정진동자 표면간의 사이에는 전단 응력(shear stress)에 의해 기계적인 저항이 생긴다. 이 기계적인 저항은 뉴턴의 식 $\tau = \mu du/dy$ 에서 유도할 수 있다. 여기서 τ 는 평판이 액체 중에서 수평으로 움직이는 경우 응력, μ 는 액체의 점성, u 는 액체의 이동속도, y =평판에서의 거리이다.

이 때 기계적인 저항은 전기적인 저항에 대응할 수 있음을 알았다. 따라서 기계적인 저항은 전기적인 저항으로 치환할 수 있으며, 수정진동자의 전기적 및 기계적 등가회로는 그림 4와 같이 나타낼 수 있다.

여기서 수정진동자의 전기-기계 변화모델로부터 수정진동자의 전기적 등가회로 정수를 산출하여 공진주파수에 영향을 미치는 인자들을 검토하기로 한다. 즉, 수정

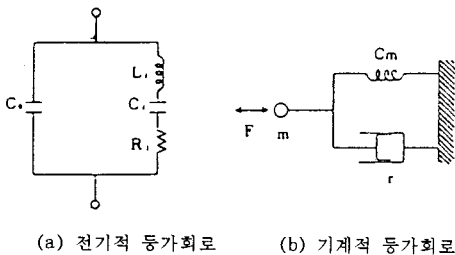


그림. 4. 수정진동자의 등가회로.

진동자의 등가회로 파라미터들이 나타내는 의미를 고찰하고 특히 공진저항 (R_1) 항에 주목하여 액체의 점성에 관여하는 이론식을 도출하고자 한다.

2.2.1 수정진동자에 있어서 전기-기계 변환모델

수정진동자의 전기적 등가회로는 그림 4.1(a)에 나타내었다. 그림 4.1(a)에 있어서 직렬의 L_1 , C_1 , R_1 에 대한 전기적 진동은 다음과 같이 표시된다.

$$L_1(d^2q/dt^2) + R_1(dq/dt) + (1/C_1)q = V \quad (3)$$

여기에서 q 는 전하, V 는 인가전압이다.

압전소자로서의 특성에서 널리 알려진 전기-기계 변환 모델에서 그림 4.1(a)의 전기적 모델은 그림 4.1(b)의 기계적 모델로 변환된다.

기계적 모델에서 진동식은 다음과 같이 된다.

$$m(d^2x/dt^2) + r(dx/dt) + 1/C_m = F$$

여기서 x 는 위치, m 은 중량, r 은 마찰계수, C_m 은 compliance이다.

또 전기-기계 변환 계수 k 는 $F=kV$ 로 정의되어지고 식(3)과 (4)를 비교하면 다음의 관계가 유도된다.

$$L_1 = m/k^2 \quad (5)$$

$$C_1 = C_m \cdot k^2 \quad (6)$$

$$R_1 = r/k^2 \quad (7)$$

여기에서 inductance와 중량, capacitance와 탄성을, 전기저항과 마찰저항이 서로 관계에 있음을 알 수 있다. 따라서 전기적인 파라미터를 측정함으로써 실제의 수정진동자의 기계적 현상을 해석할 수 있다고 생각된다.

2.2.2 수정진동자의 저항 R_1 과 액체 점성의 관계식의 유도

식(4)에서, F 를 $F = F_m \cos(\omega t)$ 로 하면 다음 관계식이 얻어진다.

$$x = F_m' / [(1/C_c - m\omega^2)^2 + (r\omega)^2] \cdot [(1/C_m - m\omega^2) \cos(\omega t) + r\omega \cdot \sin(\omega t)] \quad (8)$$

수정진동자의 직렬 LCR 부호의 전기적 등가회로와 기계적인 등가회로 모델인 식 (8)에서, 공진 상태에서는 진폭이 최대가 되기 때문에 최종적으로 식 (9)의 관계식을 얻을 수 있다.⁴

$$R = (2\pi F \rho \eta)^{1/2} A / k^2 \quad (9)$$

여기서 η 는 액체의 점성, ρ 는 액체의 밀도, A 는 수정

진동자의 표면적, k 는 전기-기계 변환 계수이다.

이 식에서 나타난 것과 같이 공진저항 R_1 은 액체의 점도와 밀도에 의존하여 변화한다는 사실을 알 수 있다. 즉 수정진동자의 전기적인 공진저항 R_1 을 측정함으로써 용액의 점도와 밀도의 변화를 계산할 수 있다.

ΔF (공진주파수 변화)와 R_1 (공진저항)은 모두 Newton 유체에 접한 경우, 식(2)와 (9)에서 모두 $(\rho)^{1/2}$ 의 함수로서 나타난다는 것을 알 수 있다. 이상에서 $R^{1/2}$ 을 측정하여 ΔF 와 비교함으로써 ΔF 의 변화의 요인을 보다 구체적으로 고찰할 수 있다고 생각되어진다.

수정진동자를 발진회로와 결합한 경우의 등가회로를 **그림 5**에 나타내었다. 그림에서 발진회로의 출력측에서 수정진동자에 교류신호 V_i 가 입력되었을 때, 수정진동자의 다른 한 편의 단자 신호의 진폭 V_q 는 수정진동자의 공진저항 R_q 와 발진회로의 입력 임피던스 R_i 에 의해 결정된다. 즉 식 (10)과 같이 된다.

$$R_q = (V_i/V_q - 1)R_i \quad (10)$$

여기서 V_i 와 R_i 는 거의 일정하기 때문에 V_q 만 측정하면 식(10)에 준하여 공진저항 R_q 로 변환시킬 수 있다. V_q 는 RF(Radio Frequency)전압계로 간단히 측정할 수 있기 때문에 고속으로 측정이 가능하며 더욱이 열가로 소형의 장치로도 제작할 수가 있다. 이 방법과 Impedance analyzer를 이용하여 측정한 결과들을 비교한 연구에 의하면 이들 양자간에 좋은 선형관계가 있음이 확인되었다.⁵

특히 본 계측원리를 전기화학 계측장치와 조합하면 새로운 관점에서 전기화학 반응을 해석할 수 있다. 이러한 관점에서 주로 화학 계측분야에 응용하는 것을 목적으로 하여 전기화학 계측장치와 간단히 접속이 가능한 계측 시스템이 개발되어 수정진동자 화학계측 시스템 QCA시리즈로 시판되고 있다.⁶

3. 수정진동자를 이용한 계측에의 응용에

수정진동자를 계측에 이용하는 경우, 크게 발진회로를

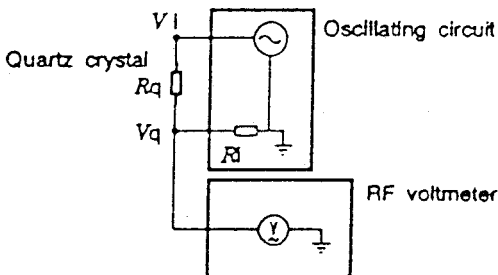


그림 5. 공진저항의 측정원리.

이용한 발진 주파수의 측정법과 impedance analyzer를 이용한 공진 저항과 공진주파수의 측정법을 고려할 수 있다. 이들 방법을 이용한 응용은 크게 다음의 세 가지로 나눌 수 있다.

1. 수정진동자 전극 표면 위에 측정대상물질의 감응막을 피막하여, 이 감응성막에 대상물질이 흡탈착하면 공진 주파수가 변화되고, 이 때 공진주파수의 변화를 측정함으로써 대상물질의 질량변화를 측정하는 경우이다.

2. 공진저항과 공진주파수를 동시에 측정함으로써 액체의 점탄성변화를 측정하는 경우이다.

3. 전기화학적 방법이나 침전현상 등을 이용하여 수정진동자 전극표면에 직접 물질을 석출 또는 용해시켜서, 그 때 공진주파수의 변화를 측정함으로써 대상물질의 질량변화를 측정하고 석출 및 용해 메커니즘을 해석하는 경우이다.

1의 경우는 기상과 액상에 다 응용 가능하다. 2의 경우는 액상에만 응용된다. 3의 경우는 주로 액상에서만 응용된다. 각각의 경우에 있어서 대표적인 응용을 서술하고자 한다.

4. 수정진동자를 이용한 계측 응용의 현황

4.1 가스 계측

3.1항의 경우의 대표적인 응용으로, 기상 중에 가스농도의 측정과 액상 중에 수정진동자 표면에 항체를 고정화하여 항원의 결합량을 측정하는 면역 측정을 들 수 있다. 여기서는 가스 계측 가운데서도 다채널 수정진동자를 이용한 범용성 가스센서 시스템에 관하여 소개하고자 한다.

가스 계측에는 주로 수정 표면의 물질의 흡착에 따른 공진주파수 변화를 이용한다. Sauerbrey에 의한 식 (1)을 이용한다. 수정진동자를 이용한 가스센서는 이 원리를 이용한 대표적인 것으로, 수정진동자 표면에 감응성막을 피막시키면, 감응성막에 가스가 선택적으로 흡착되고 이 때 흡착된 가스의 질량에 비례하여 수정진동자의 발진 주파수가 변화한다는 사실을 이용한 것이다. King 등은⁷ 수정진동자 표면을 가스 흡착성 박막으로 피막시켜서, 습도 측정과 탄화수소 가스 농도의 측정이 가능하다는 것을 보였다.

가스센서의 개발은 최근 Gilbault 등에 의해 정열적으로 연구되고 있으며, 최근에는 이 가스센서를 응용한 냄새물질의 식별이 주목받고 있다.^{8~11} 수정진동자를 이용한 냄새물질의 식별은 아직 충분하지는 않지만 계속적으로 연구가 진행되고 있어 그 귀추가 주목된다.¹²

그림 6은 6채널형 수정진동자의 발진 시스템을 나타낸 것이다.¹³ 본 발진 시스템은 6개의 수정진동자와 6개의 발진회로로 구성되어 있으며, 릴레이와 퍼스날 컴퓨터

를 이용하여 6개의 수정진동자 중의 임의의 신호를 선택하여 주파수를 측정하고 주파수 변화는 주파수 카운터와 퍼스날 컴퓨터를 이용하여 측정 및 데이터 처리를 하고 있다.

그림 7은 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험 장치는 항온셀, 수정진동자, 마이크로 실린저, 주파수 카운터, 퍼스날 컴퓨터로 구성되어 있다. 수정진동자에 납계열 무기안료를 피막하여 장치하고 황화수소 가스를 질소 가스를 흘려 보내면서 샘플링 홀더의 산성 용액에 황화나트륨을 적하 발생시켜 이 때의 주파수 변화를 주파수 카운터와 컴퓨터로 온라인 측정하여 반응의 특이성을 연구한 결과를 **그림 8**에 나타내었다.

그림 8은 황화물의 계측 가능성을 검토하기 위하여 감응성막으로 수지만을 피막한 경우와 무기안료만을 피막

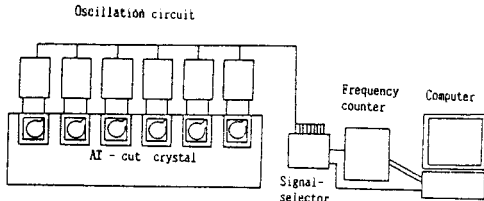


그림 6. 6채널형 발진 시스템의 개략도.

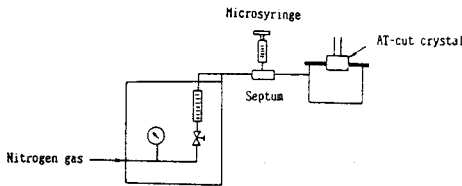


그림 7. 가스 측정용 실험 장치의 개략도.

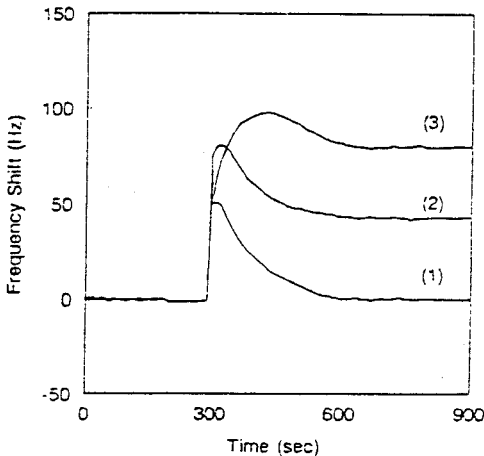


그림 8. 납계열 무기안료를 피막한 수정진동자의 대표적인 응답곡선.

한 경우, 수지와 무기안료를 함께 피막한 경우의 응답 곡선을 비교하여 본 것이다. **그림 7**의 (1)은 수지만을 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 즉시 주파수가 증가하였다가 1~2분 이내에 주파수가 급격히 감소하여 처음의 주파수로 10분 이내에 돌아 온다는 사실을 알 수 있었고, **그림 7**의 (2)는 무기안료를 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 즉시 주파수가 증가하였다가 2~3분 동안 주파수가 감소하지만 무기안료와의 반응에 의하여 5분정도 경과한 후 어느 정상값을 유지함을 알 수 있었다. **그림 7**의 (3)은 수지와 무기안료를 함께 피막한 경우로 황화수소 가스를 발생시키면 계속적으로 주파수가 증가하였고, 또 주파수의 감소도 완만하였으며 역시 5분정도 경과한 후 어느 정상값을 유지함을 알 수 있었다. 이들 정상값의 차이는 안료와 황화물 간의 선택적 반응에 의한 것으로 생각되어지며, 안료와 수지를 함께 피막하면 흡착 표면적이 증대하기 때문에 초기 응답값이 증가하는 것으로 생각되어진다. 따라서 무기안료를 감응성 막으로 사용한다면 황화물 가스의 선택적 분석이 가능하다고 생각된다.

4.2 액체 중의 수정진동자의 거동과 점도 측정

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 기계적 저항이 커져 발진이 되지 않을 것으로 생각되어져 왔다. 그러나 실제로 있어서 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura 등에¹⁴ 의해서 밝혀졌으며, 액체의 종류에 따라 발진주파수가 변화한다는 사실도 밝혀져 액체 크로마토 그래피의 검출기로서의 응용도 검토되고 있다.

수용액 중에서도 수정진동자의 발진이 가능하다는 사실을 토대로 액체 중에서 수정진동자를 이용하여 화학계측할 경우, 크게 수정진동자 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 측정하는 경우와 액체의 성질을 분석하는 경우로 분류되어진다.

수정진동자의 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 측정하는 대표적인 것으로는 전기화학적 측정이 있다. 전기화학적 측정의 대표적인 것으로는 금속 이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 이온량을 계산하는 것이다.

더욱이 전극반응에 따른 수정진동자 표면의 증량의 변화를 측정하여서 전극의 부식, 전해 중합막의 생성 메카니즘의 분석에도 응용되고 있다. 이는 수정진동자의 한쪽 전극을 전기화학 반응 시스템에서 작용전극으로 사용하여, 이 작용전극에 전기화학반응을 일으킴과 동시에 발진주파수 변화를 측정하는 것이다.^{14~17}

수정진동자의 표면의 흡착과 탈착 현상을 지표로 한 또 다른 분석 응용에는 면적 측정이 있다. 면적 측정의 경우 수정진동자의 표면에 항체를 고정화시켜 항원으로서 생

체 고분자나 미생물을 측정한다. 이 방법으로 IgG나 병원성 미생물을 측정할 예가 있다.^{18~21}

액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 실용적인 응용이 필자들에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다. 지금까지는 고주파 영역의 액체 점탄성을 측정하는 방법으로 원통상으로 측면에 4개의 전극을 배치한 형상의 진동자가 이용되고 있었으나 액체 중에 사용이 곤란하다는 단점이 있어서 센서로서의 응용이 거의 진전되지 못하고 있는 실정이었다. 이에 비하여 AT-cut 수정진동자의 경우는 판상의 형태이기 때문에 취급하기 쉽고 싼 가격으로 입수가 가능하기 때문에 금후의 응용이 기대된다.⁴

액체의 점성 측정에는 물이나 알콜 등 비교적 점성이 낮은 물질에서부터 글리세린과 같이 점성이 높은 물질까지 하나의 수정진동자로 측정이 가능하며, 또 0.1mℓ 정도의 시료로도 충분히 측정할 수 있다는 특징을 가진다. 그러나 측정 주파수가 MHz 단위이기 때문에 비뉴턴성 유체에서는 회전식 점도계로 얻어지는 결과와 현저하게 다른 경우가 있으니 주의할 필요가 있다. 점성 측정의 경우에는 수정진동자를 직접 용액 중에 삽입하거나 혹은 셀 중에 용액을 주입하여 측정할 수 있다. 뉴턴 유체이면 본 방법으로 물이나 알콜 등 비교적 점성이 낮은 물질에서부터 글리세린과 같이 점성이 높은 물질까지 한 가지 수정진동자로 측정이 가능하다. 실제 응용예를 **그림 9**와 **그림 10**에 나타내었다.

그림 9는 점도가 낮은 영역에서 측정한 물-에탄올 혼합액의 측정 결과이고, **그림 10**은 점도가 높은 영역에서 측정한 물-글리세린 혼합액의 측정 결과이다. 이 결과에서 공진저항은 넓은 범위에 걸쳐 $(\rho\eta)^{1/2}$ 에 대한 직선성을 나타내어 수정진동자가 비교적 넓은 범위의 점도 계측에 이용할 수 있음을 알았다. 그러나 앞에서 서술한 바와 같이 비뉴턴 유체의 계측에서는 주의가 필요하다. 또 전극 표면에서 반응시킴으로써 용액의 겔화 반응이나 상전이의 측정도 가능하다. 체내 발열물질의 일종인 엔도톡신의 측정이나 혈액의 응고 반응의 해석, 액정이나 지질 등의 고분자 박막의 상전이 측정에도 응용될 수 있다. 실제 응용예를 **그림 11**에 나타내었다.²²

그림 11은 온도변화를 시킴으로써 액정에 상전이나 일어나고 따라서 공진저항의 변화도 일어나는 현상을 나타낸 것으로 상전이점이 명확하게 나타나고 있음을 알 수 있다.

이 점성의 변화를 측정함으로써 겔화 반응의 측정이나 고분자의 상전이도 측정할 수 있다.

겔화 반응을 이용하여 생화학 분석으로 체내 발열물질의 하나인 엔도톡신의 측정이나 혈액 응고 인자의 측정이 가능하다. 엔도톡신의 측정은 주사용수나 주사용 약제에

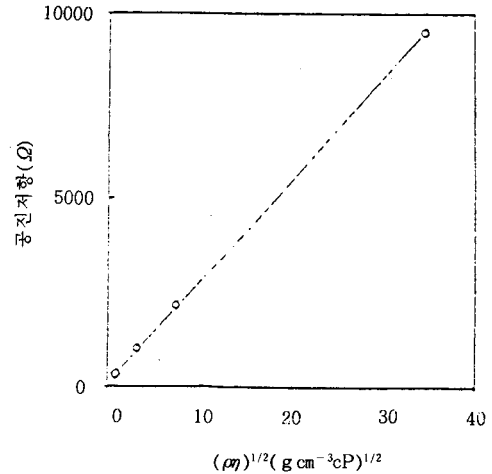


그림 9. 물-에탄올 혼합액의 $(\rho\eta)^{1/2}$ 과 수정진동자의 R_1 의 상관관계; 수치는 에탄올의 중량 %를 나타냄.

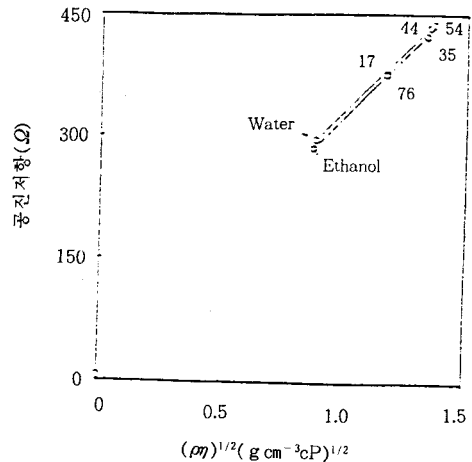


그림 10. 물-글리세린 혼합액의 $(\rho\eta)^{1/2}$ 과 수정진동자의 R_1 의 상관관계.

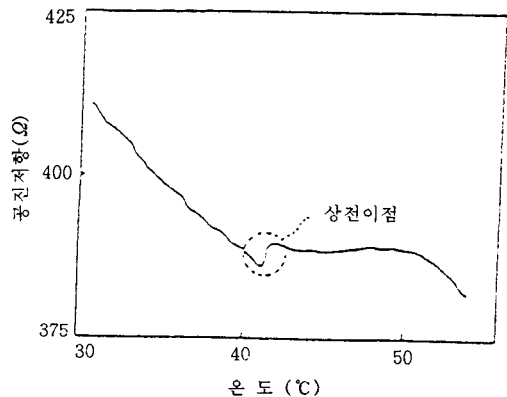


그림 11. 결정의 온도에 의한 공진저항의 변화.

체내 발열물질의 혼입 여부를 조사할 때 중요하다. 엔도 특신의 측정은 카프토가니의 혈구에서 추출한 물질과 엔도 특신을 혼합시키면 겔화 반응이 일어나는 현상을 이용한 것으로 이전의 동물을 이용한 발열실험과는 다른 방법으로서 주목되고 있다.^{23~24} 한편 수정진동자를 오븐에 넣어서 서서히 가열 혹은 냉각시킴으로서 액정과 지질 등의 고분자 박막의 상전이를 측정할 수 있다. **그림 12**는 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)와 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc) 블렌드의 유리전이온도를 수정진동자로 구한 예를 보인 것이다.²⁵ 열적방법(이를테면 DSC)에 의한 측정치와 절대값의 차이는 있지만 전이온도 근처에서 온도에 따른 공진저항상의 기울기 변화를 보임으로써 고분자블렌드의 상분리 거동 혹은 상용성 연구에도 활용 가능성이 있으리라 생각된다.

액체 중에 있어서 수정진동자의 센서소자로서 응용 가능성이 다각도로 검토되고 있어 급후의 연구가 기대되고

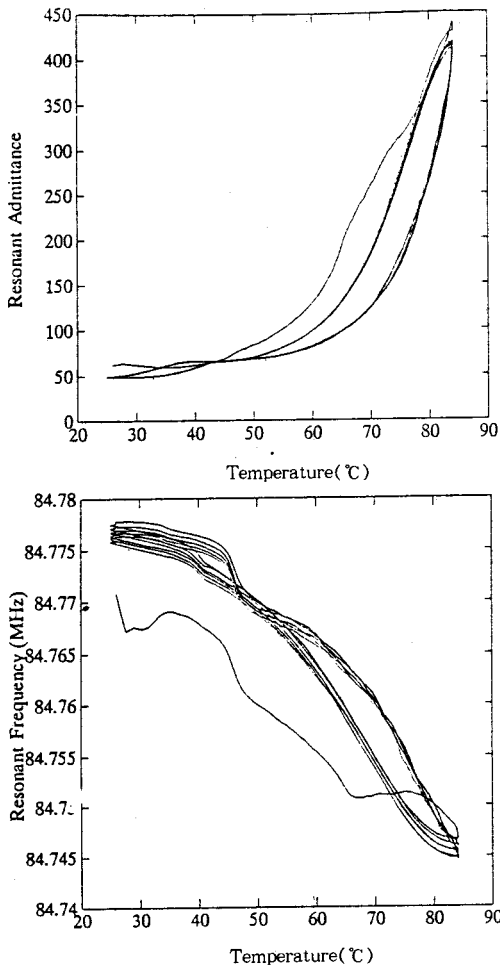


그림 12. 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)와 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc) 블렌드의 유리전이온도를 수정진동자로 구한 예.

있다. 점탄성변화의 계측에 관해서는 이론항에서 서술한 바와 같이, 공진주파수로도 측정할 수가 있으나, 전극에 화학물질의 부착을 수반하는 경우에는 측정대상물질의 주파수변화가 점성변화에 의한 것인지, 질량변화에 의한 것인지 구분이 잘 되지 않는다. 따라서 공진저항으로 점성변화를 동시에 측정하면 이와 같은 점을 제거할 수 있다. **그림 13**은 PMMA와 PVAc 블렌드의 용액캐스팅 동안의 용매증발 시간에 따른 공진저항(이 경우, PMMA의 공진저항에 대한 normalized 값으로 표시되어 있음)의 변화를 보인 그림이다. 이 그림에서 용액캐스팅에 의해 형성되는 고분자블렌드의 상분리 초기단계에서의 성분고분자들의 상호작용과 상분리구조형성의 kinetics를 해석할 수 있다는 가능성이 제시되었다.²⁵

4.3 전기화학 계측

전기화학계 측의 경우에는 많은 정보를 동시에 얻을 수 있다는 점이 또 다른 하나의 특색이다. 전기화학계 측정치만으로는 해석되지 않는 현상들에 관한 해석도 가능해진다. 전기화학적인 계측에서는 용액 중의 금속이온을 수정진동자 표면에 석출시켜 농도를 측정하거나 전극 반응에 따른 질량변화를 측정한다. 이 방법은 전극의 부식, 전기중합 조건의 검토, 전해 중합막 생성 과정 해석, 전지의 제작 등 각종 분야에 응용할 수 있다.

이들의 기초적인 연구를 하는데 있어서 전기화학 계측은 중요하다. 전기화학 계측 중에서 대표적인 것으로 potentiostat를 이용하여 작용전극의 전위를 기준전극과 대극을 통하여 제거하여 가면서 작용전극의 전위에 대한 전류의 변화를 측정하여 전극 표면에서 일어나는 화학반응을 해석하는 것이다.

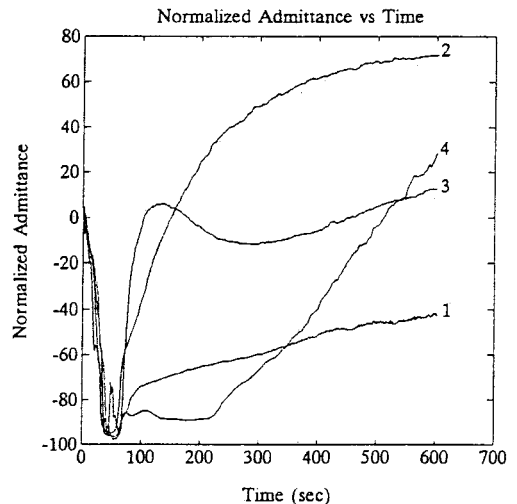


그림 13. PMMA/PVAc 블렌드의 용액캐스팅 동안의 용매증발 시간에 따른 공진저항(이 경우, PMMA의 공진저항에 대한 normalized 값으로 표시되어 있음)의 변화.

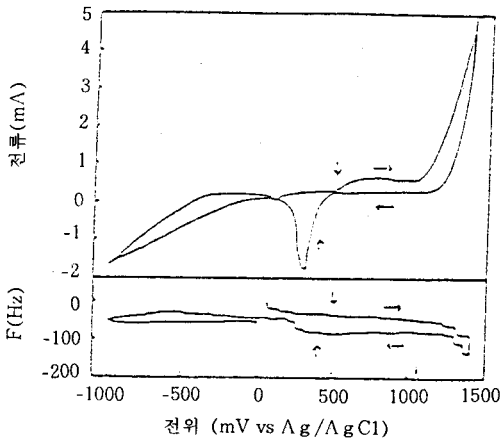


그림 14. 금전극의 전류-전위 곡선과 주파수 변화-전위 곡선.

수정진동자를 이용함으로써 전류 이외에 전극 표면에 있어서의 중량변화와 증합막의 상태가 측정 가능하게 되어 보다 많은 정보를 얻을 수 있게 되었다.

그림 14는 전기화학 계측장치와 결합한 예로서 금전극을 사용하여 전류 전위곡선과 공진주파수 전위 곡선을 측정함으로써 전극의 산화에 의해 전극의 질량이 증가하고 환원에 의해 감소하고 있는 모습을 나타내고 있다.⁶ 필자들은 현재 이 연구를 polypyrrole과 같은 전도성고분자의 전해중합시 박막형성 과정의 동특성을 측정하는데 활용하고 있다.

5. 결 론

이상에서 수정진동자의 계측에의 응용과 원리에 대해서 간단하게 서술하였다. 수정진동자의 응용 범위는 차차 넓혀져 가고 있으며, 화학 센서나 바이오 센서의 트랜스듀서로 사용한 새로운 계측법이 점차로 개발되고 있다. 그리고 수정진동자의 용액 중에서의 응용도 현재 활발하게 연구 진행 중이므로 급후 계속적인 연구결과가 발표되리라 생각한다. 아직 더 많은 연구가 있어야겠지만, 열적 방법(이를테면 DSC)이외에 보완적인 고분자블렌드의 상분리 거동 혹은 상용성 연구, 용액캐스팅에 의해 형성되는 고분자블렌드의 상분리 초기단계에서의 성분고분자들의 상호작용과 상분리구조형성의 kinetics 해석연구 및 전도성고분자의 전해중합시 박막형성 과정의 동특성을 측정하는데 더욱 폭넓게 활용할 수 있으리라 기대된다.

1. 장상목, 村松宏, 생물공학 News, 2(1), 60 (1995).
2. G. Sauerbrey, *Z. Physik*, 155, 206 (1959)
3. K.K.Kanazawa and J.G.Gordon, *Anal. Acta*, 175, 99 (1985).
4. H.Muramatus, E. tamiya and I. Karube, *Anal. Chem.*, 60, 2142 (1988).
5. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhara, T. Ataka, *J. Electroanal. Chem.*, 322, 311 (1992).
6. 田正之, 村松宏, 세이코-전자공업(주)사내자료 (1988).
7. W. H.King. Jr., *Anal. Chem.*, 36, 1736 (1964).
8. J. Hlavay and G. G. Guilbault, *Anal. Chem.*, 49, 1980 (1977).
9. J. F. Alder and J. J. McCallum, *Analyst*, 108, 1169 (1983).
10. Y. Okahata, O. Shimizu, *Langmuir*, 3, 1171 (1987).
11. G. G. Guilbault and G. Palleschi, *Proc. of 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors*, p. 515 (1986)
12. S. M. Chang and H. Muramatsu, *Anal. Chim. Acta*, 249, 323 (1991).
13. 장상목, *센서학회지*, 3 (2), 33 (1994).
14. T. Nomura and M. Iijima, *Anal. Chim. Acta*, 131, 97 (1981).
15. S. Bruckenstein and M. Shay, *J. Electroanal. Chem.*, 188, 131 (1985).
16. R. Schumacher, G. Borgers and K. K. Kangzawa, *Surface Science*, 163, K621 (1985).
17. H. E. Hager, R. D. Ruedisueli and M. E. Buehler, *Corrosion*, 42, 345 (1986).
18. A. Shons F. Dorman and J. Najarian, *J. Biomed. Res.*, 6, 565 (1972).
19. M. Thompson, C. L. Arthur and G. K. Dhaliwal, *Anal. Chem.*, 58, 126, (1986).
20. H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya and I. Karube, *Anal. Chem.*, 59, 2960 (1987).
21. H. Muramatsu, K. Kajiwara, E. Tamiya and I. karube, *Anal. Chim. Acta*, 188, 257 (1986).
22. H. Muramatsu and K. Kimura, *Anal. Chem.*, 64, 2502 (1992).
23. H. Muramatsu, E. Tamiya, M. Suzuki and I. Karube, *Anal. Chim. Acta*, 215, 91 (1988).
24. H. Muramatsu, E. Tamiya, M Suzuki and I. Karube, *Anal. Chim., Acta*, 217, 321 (1993).
25. S. M. Chang, J. M. Kim, H. Muramats, T. Atuska, W. J. Cho, and C. S. Ha, submitted to *Polymer*.