

Electric Properties of LB Films using Impedance Analysis of Quartz Crystal

陳 喆 男* · 金 慶 煥** · 劉 承 燁*** · 權 寧 守§
 (Chel-Nam Jin · Kyoung-Hwan Kim · Seung-Yeop Yoo · Young-Soo Kwon)

Abstract - Quartz crystal in contact with viscoelastic medium was described directly in terms of the electrical equivalent circuit of the system. Stearic acid was used as viscoelastic medium and deposited on the surface of quartz crystal using the Langmuir-Blodgett(LB) method. Impedance properties of quartz crystal coated with LB films which were investigated by using admittance diagram and $Z-\theta$ plot as a method of impedance analysis. When stearic acid LB film was deposited on the surface of quartz crystal, resonant frequency of quartz crystal was changed about 100 Hz/layer. This result illustrates the ability of the sensor system to detect small amounts of special gas in air.

Key Words : Quartz crystal, Langmuir-Blodgett method, $Z-\theta$ plot, Admittance diagram, Impedance analysis

1. 서 론

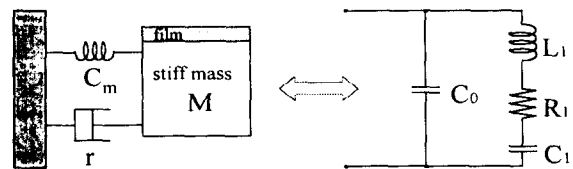
특정 화학성분을 인식하기 위해서 여러 가지의 센서 원리가 이용되고 있다. 그 중에서 수정진동자의 표면에 다양한 박막을 피복한 후에, 박막과 특정 화학성분 사이의 화학적인 상호작용에 의한 질량변화 때문에 발생하는 수정진동자의 주파수 변화를 이용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 수정진동자는 소형의 크기, 높은 선택도 그리고 안정성 등으로 인하여 일반적으로 가스 흡착연구[1]와 박막의 두께 결정을 위한 질량 감지소자로서 널리 이용되었으며, 최근에는 수정진동자 표면에 점탄성을 가지는 유기박막이 누적될 경우에 Sauerbrey식의 수정이 제한되어지고 있으며[2], 또한 수정진동자를 해석하기 위한 새로운 분석변수에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3]. 수정진동자 표면의 질량변화는 수정진동자의 공진주파수의 변화를 유발하며, 이러한 주파수의 변화는 표면의 질량변화에 반비례한다. 수정진동자에 대한 질량의 변화뿐만 아니라 표면의 화학, 물리적 성질을 더 상세히 이해하기 위하여 수정진동자에 대한 전기·기계적 등가회로 모델에 근거한 시스템의 공진특성에 대한 연구가 중요하다[4].

본 논문은 지방산계인 stearic acid를 A 단위로 두께조절이 가능한 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하여 수정진동자의 표면에 누적층수를 다르게 하여 누적한 후, impedance analyzer(HP4192A)를 이용하여 누적층수가 다른 LB막에 대한 전기적 파라미터의 변화를 측정하였다. 이 측정값을 이

용하여 수정진동자의 전기적 등가회로에 근거한 직·병렬 공진에서의 어드미턴스 다이어그램(admittance diagram)[5-6]과 $Z-\theta$ 플롯($Z-\theta$ plot)[7] 그리고 특정 주파수에서의 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1 의 변화를 통하여 LB막의 전기적 특성을 해석하였다.

2. 이론 및 실험방법

수정진동자의 기계적 모델과 전기적 등가회로는 일반적으로 그림 1과 같다. 그림 1에서 커패시턴스 C_0 은 수정진동자의 기계적인 탄성을 나타내고, 인덕턴스 L_1 은 수정진동자의 전체질량을 나타내며, 저항 R_1 은 주위의 매질에서 소비되는 기계적 에너지 손실에 해당되며, 병렬 커패시턴스 C_0 은 전극의 정전용량을 나타낸다.



(a) 기계적 모델 (b) 전기적 등가회로
 (a) Mechanical model (b) Electrical equivalent circuit
 그림 1 수정진동자의 기계적 모델(a)과 전기적 등가회로(b)
 Fig. 1 The mechanical model(a) and electrical equivalent circuit(b) of quartz crystal

그림 1(b)의 전기적 등가회로에서 수정진동자의 어드미턴스는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 그리고, 식 (1)을 풀이하여 정리하면, 어드미턴스는 실수부인 콘덕턴스 G와 허수부인 서셉턴스 B로 구분할 수 있다. 식 (2)는 콘덕턴스 G를 나타내며, 식 (3)은 서셉턴스 B를 나타낸다.

* 準 會 員 : 東亞大 電氣工學科 研究員 · 碩士
 ** 準 會 員 : 東亞大 電氣工學科 碩士課程
 *** 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 博士課程
 § 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 教授 · 工博
 接受日字 : 1998年 12月 1日
 最終完了 : 1999年 6月 17日

$$Y = G + jB = \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1}} + j\omega C_0 \quad (1)$$

$$G = \frac{R_1}{R_1^2 + (\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})^2} \quad (2)$$

$$B = \omega C_0 - \frac{(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})}{R_1^2 + (\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1})^2} \quad (3)$$

직렬회로에서의 공진조건인 식 (4)를 식 (2)와 (3)에 대입하면, 식 (5)와 (6)이 된다.

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (4)$$

$$G - \frac{1}{2R_1} = \frac{1}{2R_1} \quad (5)$$

$$B - \omega C_0 = 0 \quad (6)$$

그림 1의 등가회로에 대한 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B의 상호관계식은 식 (7)과 같다.

$$(G - \frac{1}{2R_1})^2 + (B - \omega C_0)^2 = (\frac{1}{2R_1})^2 \quad (7)$$

식 (7)은 중심이 $(1/2R_1, \omega C_0)$ 이고, 반경이 $1/2R_1$ 인 원을 나타내고 있다. 이것을 어드미턴스 다이어그램(admittance diagram)이라고 한다. 그리고, 식 (7)에서 원의 직경은 직렬 공진에서의 저항의 역수에 해당된다. 수정진동자의 표면에 LB막을 누적했을 때, 어드미턴스 다이어그램의 직렬 공진에서의 저항 R_1 과 주파수 f_s 의 변화 때문에 발생하는 원의 직경의 변화를 통해 LB막의 누적특성을 조사하였다.

한편, 주파수의 변화에 대한 임피던스와 임피던스의 저항 성분과 리액턴스 성분이 이루는 위상각의 변화를 나타낸 것이 $Z-\theta$ 플롯이다. 임피던스 Z와 위상각 θ 는 전기적 등가회로의 어드미턴스 값에 역수를 취한 것으로 식 (8) 및 식 (9)로 각각 표시할 수 있다. LB막의 누적특성을 평가하기 위해 수정진동자 표면에 LB막의 누적층수를 다르게 할 경우, 병렬 공진일 때의 주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 나타내는 $Z-\theta$ 플롯을 이용하였다.

$$Z = R + jX = \frac{1}{G + jB} = \frac{G}{G^2 + B^2} + j\frac{-B}{G^2 + B^2} \quad (8)$$

$$\theta = \tan^{-1}(\frac{X}{R}) \quad (9)$$

본 논문에서는 수정진동자의 전기적 등가회로에서 주파수의 변화에 대한 직·병렬 임피던스의 값의 변화를 수식적으

로 정의하였다. 식 (10)과 식 (11)은 직렬 공진에서의 임피던스 $|Z_s|$ 와 위상각 θ 를 각각 나타낸다.

$$|Z_s| = \frac{R_1}{\sqrt{1 + (\omega C_0 R_1)^2}} \quad (10)$$

$$\theta = \tan^{-1}(-\omega C_0 R_1) \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)은 식 (12)와 같이 간단하게 된다.

$$\therefore |Z_s| = R_1, \theta = 0^\circ \quad (12)$$

또한, 병렬 공진 임피던스 Z_p 와 위상각 θ 를 나타낸 것이 식 (13)이다.

$$|Z_p| = \frac{1}{(\omega C_0)^2 R_1}, \theta = 0^\circ \quad (13)$$

직·병렬 임피던스와 위상각 θ 에 대한 식 (12)와 식 (13)에서 볼 수 있듯이, 직·병렬 공진일 때의 위상각은 0 이고, 직렬 공진에서의 임피던스 Z_s 의 값이 증가할수록 병렬 임피던스 Z_p 의 값이 감소함을 알 수 있다.

본 논문에서는 9 MHz의 AT-cut 수정진동자의 표면에 LB법을 이용하여 지방산계 물질인 stearic acid를 수정진동자의 표면에 층수별(bare, 4, 8, 12, 16, 20)로 양호하게 누적하였다. 또한, impedance analyzer를 이용하여 공진 주파수의 부근에서 10 Hz 단위로 주파수를 변화하면서 수정진동자의 전기적 파라미터의 값들을 측정하여 어드미턴스 다이어그램, $Z-\theta$ 플롯 그리고 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1 의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2는 impedance analyzer로 LB막의 누적층수를 다르게 하였을 경우의 수정진동자의 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B를 측정하여 나타낸 어드미턴스 다이어그램이다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 누적층수가 8층, 16층 등으로 증가할수록 원의 반경이 감소함을 알 수 있다. 원의 반경이 감소한다는 것은 식 (7)에서와 같이 직렬 공진에서의 저항의 증가를 의미하는 것이다. 이것을 확인하기 위해 그림 2와 동일한 impedance analyzer를 이용하여 직렬 공진주파수의 변화(Δf_s)와 그 때의 임피던스의 변화(ΔZ_s)를 조사하여 나타낸 것이 그림 3이다.

그림 3에서 볼 수 있듯이, 1층의 LB막이 수정진동자의 표면에 누적됨에 따라 직렬 공진주파수는 약 100 Hz 감소되었다. 즉, 누적층수가 증가할수록 직렬 공진주파수 f_s 는 선형적으로 감소하여 질량변화와 주파수 변화와의 상호관계를 나타내는 Sauerbrey의 이론식을 만족하였다[8]. 또한, 직렬 공진에서의 임피던스 Z_s 는 증가를 하고 있다. 이것은 그림 2의 어드미턴스 다이어그램에서 누적층수가 증가할수록 원의 반경이 감소하는 것과 일치하는 결과이며, 누적층수가 증가

할수록 누적물질의 점성과 밀도가 변화하여 저항 R_1 이 변화하는 상호관계식과 일치하는 결과이다[9]. 따라서, stearic acid LB막이 수정진동자의 표면에 누적이 되었을 때, 누적층수가 증가함에 따라 누적물질의 점성과 밀도가 증가함을 알 수 있었고, 이 결과는 stearic acid LB막이 점탄성막인 것을 의미하는 것이다.

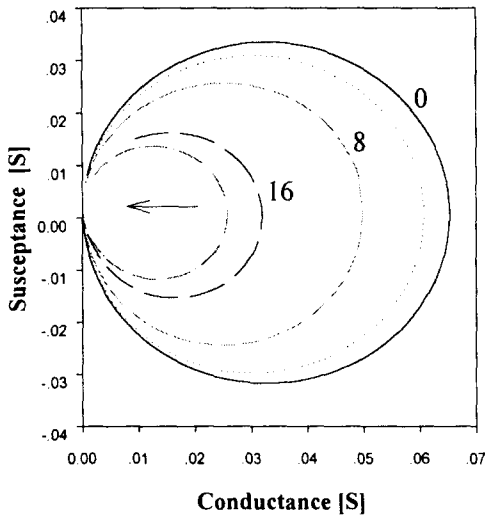


그림 2 누적층수에 대한 어드미턴스 다이어그램
Fig. 2 The admittance diagram with respect to the number of layers

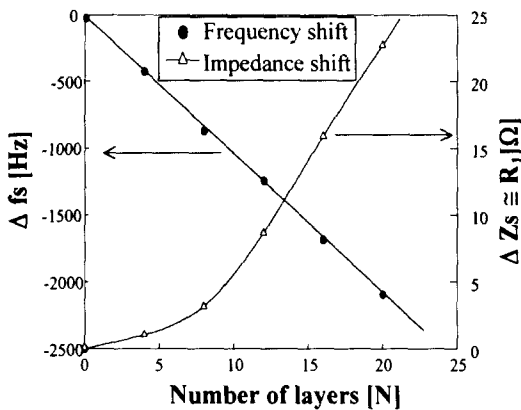


그림 3 누적층수에 대한 직렬공진주파수(f_s)와 임피던스(Z_s)
Fig. 3 The series resonant frequency(f_s) and impedance (Z_s) with respect to the number of layers

LB막의 누적 특성을 조사하기 위해 전기적 해석방법으로서 주파수 변화에 대한 LB막의 누적층수를 다르게 하였을 경우 임피던스 Z 와 임피던스의 저항성분과 리액티브 성분이 이루는 위상각 θ 의 변화를 그림 4에 나타냈다. 그림 4의 $Z-\theta$ 플롯을 이용하여 누적층수가 증가할 때의 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 확인하였다. 즉, 누적층수가 증가할수록 병렬 공진주파수 f_p 는 누적된 LB막의 질량에 반비례하여 변화하였다. 이 주파수의 감소는 직렬 공진주파수 f_s 의 변화와 거의 일치하였으며, Sauerbrey의 공

식을 만족하였다. 또한, 병렬 공진임피던스 Z_p 는 누적층수가 증가할수록 감소하였다. 즉, 누적층수가 증가할수록 LB막의 밀도와 점성이 증가하기 때문에 저항 R_1 이 증가한다. 따라서, 식 (13)에 의해 병렬 공진임피던스 Z_p 는 누적층수가 증가할수록 저항 R_1 이 증가하기 때문에 감소함을 확인할 수 있었다. $Z-\theta$ 플롯에 의한 누적 특성 결과를 확인하기 위해, 동일한 조건에서의 누적 층수에 대한 수정진동자의 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 의 변화를 나타낸 것이 그림 5이다. 그림 5에서 누적층수가 증가할수록 병렬 공진주파수 f_p 와 그 때의 임피던스 Z_p 는 감소함을 확인할 수 있다.

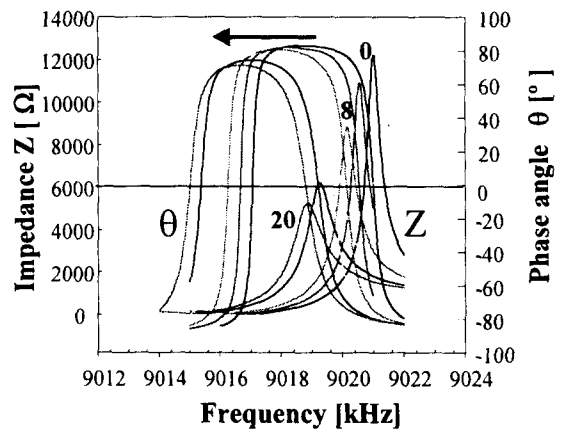


그림 4 누적층수에 대한 $Z-\theta$ 플롯
Fig. 4 The $Z-\theta$ plot with respect to the number of layers

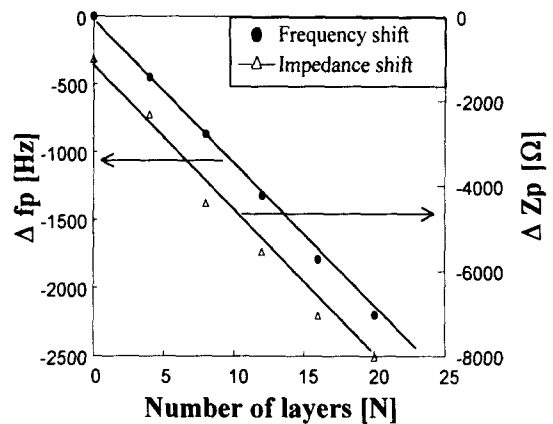


그림 5 누적층수에 대한 병렬공진주파수(f_p)와 임피던스(Z_p)
Fig. 5 The parallel resonant frequency(f_p) and impedance (Z_p) with respect to the number of layers

그림 6은 일정한 주파수(9018.00 kHz)에서의 LB막의 누적 층수에 대한 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1 의 변화를 나타내었다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, 누적층수가 증가할수록 수정진동자의 전체질량이 증가하기 때문에, 인덕턴스 L_1 은 비선형적으로 증가하였고, 커패시턴스 C_1 은 비선형적으로 감소하였다.

그림 7은 그림 6의 일정한 주파수(9018.00 kHz)에서 누적

층수를 증가하였을 때, 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1 의 측정 값을 식 (4)에 의해 역으로 계산한 주파수의 변화이다. 그림 7의 결과는 누적층수에 관계없이 주파수가 거의 9018.00 kHz로서 일정하게 나타내고 있다. 이것은 stearic acid LB막이 균일하게 수정진동자의 표면에 누적이 되었음을 의미하는 것이다.

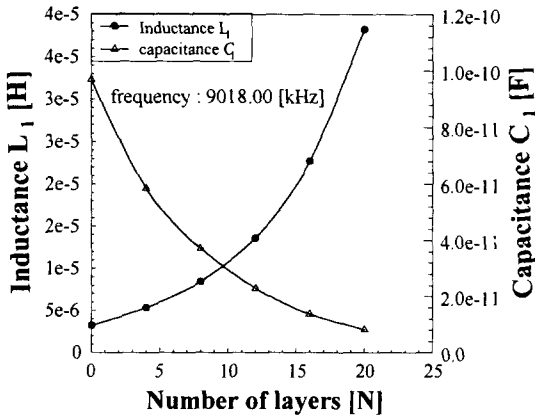


그림 6 누적층수에 대한 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1
 Fig. 6 The inductance L_1 and capacitance C_1 with respect to the number of layers

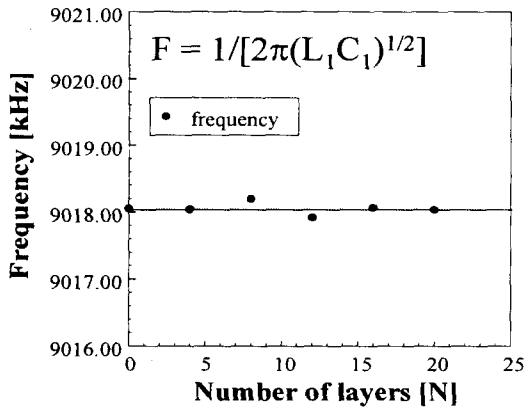


그림 7 누적층수에 대한 계산된 인덕턴스 L_1 과 커패시턴스 C_1
 Fig. 7 The calculated inductance L_1 and capacitance C_1 with respect to the number of layers

4. 결 론

지방산계인 stearic acid LB막이 누적된 수정진동자의 전기적 특성변화를 impedance analyzer를 이용하여 측정하였다. 즉, LB막의 누적층수를 변화하였을 때, 수정진동자의 전기적 등가회로의 파라미터 값의 변화를 이용하여 LB막의 누적 특성을 평가하였다.

어드미턴스 다이어그램에 의해, 수정진동자의 표면에 LB막의 누적층수가 증가할수록 저항 R_1 의 증가 때문에 원의 반경이 감소하였고, 직렬 공진주파수 f_s 는 Sauerbrey의 이론식과 일치하는 결과로서 선형적으로 감소하였다.

$Z-\theta$ 플롯에 의해, LB막의 누적층수가 증가할수록 직렬 공진주파수의 변화와 같이 수정진동자 표면의 질량변화 때문에 병렬 공진주파수가 선형적으로 감소하였고, 직렬공진 임피던스의 증가 때문에 병렬 공진임피던스도 감소하였다.

그리고, 일정한 주파수(9018.00 kHz)에서, LB막의 누적층수가 증가할수록 수정진동자의 전체질량의 증가 때문에 인덕턴스 L_1 은 증가하였고, 커패시턴스 C_1 은 감소하였다.

이상의 결과를 고려해 볼 때, 수정진동자를 이용한 시스템은 미세한 특정물질의 변화를 감지할 수 있는 능력을 가지고 있기 때문에 향후 특정물질을 감지하는 센서로서의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] W. H. King, "analytical uses of the piezoelectric crystal", J. Anal. Chem., Vol.36, pp.145-169, 1964.
- [2] V. M. Mecca et al., "Extensions of the quartz crystal microbalance technique", Sensor and Actuators A, Vol.53, pp.371-378, 1996.
- [3] 김정명, 권영수, "공진저항을 이용한 고분자 감응성 LB막의 유기가스반응 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 1호, pp. 119-122, 1997. 1.
- [4] H. W. Kang, J. M. Jung, H. K. Shin and Y. S. Kwon, "Organic gas detection using resonant frequency shift and resonant resistance change of QCA", J. Korean Phys. Soc., Vol.32, pp.S1750-S1752, 1998.
- [5] D. A. Buttry, M. D. Ward, "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Micro-balance", Chem., Rev. Vol.92, pp.1355-1379, 1992.
- [6] Noboru Oyama et al., "Piezoelectric admittance-based sensing of electrolyte solutions by montmorillonite clay film-coated quartz-crystal oscillators", Sensors and Actuators B, Vol.13-14, pp.372-375, 1993.
- [7] David M. Soares, "Impedance Analysis of the Quartz Crystal Microbalance Signal", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., Vol.97, pp.475-478, 1993.
- [8] G. Sauerbrey, "Use of a quartz crystal vibrator from weighing thin films on a microbalance", Z. Phys., Vol.155, pp.206-210, 1959.
- [9] H. Muramatsu et al., "Viscosity monitoring with a piezoelectric quartz crystal and its application to determination of endotoxin by gelation of limulus amebocyte lysate", Anal. Chim. Acta, Vol.215, pp.91-98, 1988.

저 자 소 개



진 철 남 (陳 喆 男)

1971년 5월 12일 생. 1997년 동아대 전기 공학과 졸업. 1999년 동아대 대학원 전기 공학과 졸업 (석사). 현재 동아대 지능형 통합항만관리연구센터 전임연구원.

Tel : (051) 200-5522

E-mail : chelnam@netian.com



김 경 환 (金 慶 換)

1972년 3월 14일 생. 1998년 동아대 전기 공학과 졸업. 현재 동 대학원 전기공학과 석사과정.

Tel : (051) 200-6742

E-mail : d9135168@seunghak.donga.ac.kr



유 승 엽 (劉 承 燁)

1970년 1월 28일 생. 1995년 동아대 전기 공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6742

E-mail : yoo0070@netian.com



권 영 수 (權 寧 守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 일본 동경 공업대학 대학원 전자물리공학부 졸업(공학박). 1990년, 1992년, 1994년 동경공업대학 객원연구원. 현재 동아대학교 전기공학과 교수.

Tel : (051) 200-7738

E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr