

고분자의 극성에 따른 수정진동자 공진저항의 변화 특성

박지선 · 박정진 · 이상록 · 장상목 · 김종민[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 11월 7일 접수, 2007년 1월 2일 채택)

The Characteristics of Resonant Resistance Change of the Piezoelectric Quartz Crystal Depending on the Polymer Polarity

Ji Sun Park, Jung Jin Park, Sang Rok Lee, Sang Mok Chang, and Jong Min Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Hadan 840, Saha-Gu, Busan 604-714, Korea
(Received November 7, 2006; accepted January 2, 2007)

수정진동자를 이용한 고분자의 상전이 현상의 해석에 있어서 중요한 인자라 할 수 있는 샘플의 극성 변화에 따른 공진저항의 변화 패턴을 설명하였다. 이를 위하여 친수성 물질로서 PVA (poly vinyl alcohol), 소수성 물질로서 PMMA/PVAc (poly methyl methacrylate/poly vinyl acetate)의 브랜딩 막을 수정진동자 전극 위에 코팅하여 사용하였다. 친수성 물질과 소수성 물질의 상호 비교에서 상전이와 관련하여 공진주파수 변화는 유사하게 나타났지만(같은 변화 Pattern), 공진저항은 서로 다른 변화의 형태로 관찰되었다. 이의 해석을 위하여 공진 파라미터 중의 커패시턴스(C₁)와 수정진동자 금전극의 극성 등을 고려한 결과, 이러한 다양성이 타당하며, 재료의 극성에 따른 공진저항의 변화를 고려하여야만, 상전이 혹은 다양한 수정진동자 분석에 있어서 정확한 해석이 가능함을 설명하였다.

We have demonstrated the resonant resistance pattern changes of the polymer film in the quartz crystal analysis by the function of the molecular polarity phase transition phenomena. PVA and PMMA/PVAc blend films were used as hydrophilic and/or hydrophobic film, respectively. In the comparison between the hydrophilic shows the pattern changes near by the phase transition temperature. For more detailed explanation, the static capacity in the oscillation parameter was measured and the morphology of Au quartz crystal electrode was studied by AFM. It is suggested that the different resonant resistance pattern change is reliable in the condition of different polarity, and the conclusion is important to analysis of the real mechanism a normal quartz crystal experiments.

Keywords: organic thin film, QCM, PMMA, PVAc, PVA

1. 서 론

압전소자로 알려진 수정진동자(quartz crystal microbalance)는 King[1]이 흡착현상을 관찰하는데 사용한 이후 많은 분야의 계측에서 이용되고 있다. 수정진동자를 이용한 계측은 수정의 물리적 특성의 변화와 수정표면의 물질의 흡착에 따른 공진 주파수의 변화를 동시에 이용하는데, 고전적인 응용으로 가스센서, 습도센서, 냄새센서 등의 가스 계측과[1,2] 이온농도의 측정[3,4], 항원-항체 반응에 의한 면역반응 계측[4,5], 점도측정, 질화반응 분석 등의 점도 계측[6,7], 전기분해 해석, 전기화학 중합반응 해석, 전기적 흡착현상 분석, 부식반응 해석 등의 전기화학 계측[8-10] 등을 들 수 있다.

고분자의 상전이 온도를 포함한 상전이 현상의 해석은 고분자의 응용가능 영역과 열역학적 특성의 연구를 위하여 중요한 사항이다. 상전이 현상의 해석을 위하여 사용 가능한 분석기는 DSC (differ-

ential scanning calorimetry), DTA (differential thermal analysis), TOA (thermal optical analysis), TMS (probe penetration thermo-mechanical analysis), GPC (gel permeation chromatography) 그리고 light scattering법 등이 있다. 그러나 이러한 분석법은 아주 적은 양의 샘플에 적용하여 분석하는 데 한계가 있기 때문에, 오늘날의 나노 기술 수준의 고분자의 해석을 위하여는 충분하지 않다. 저자들은 이미 발표된 바 있는 논문에서 고분자의 상전이 현상을 수정진동자로 분석이 가능하며, 이러한 수정진동자를 이용한 상전이 온도의 분석결과가 초박막의 조건으로 인하여 DSC의 결과와 유사하지만 조금 더 낮은 온도에 있음을 밝힌 바 있다[11].

본 논문에서는 수정진동자를 이용한 상전이의 분석에 있어서 이해가 부족한 친수성 고분자의 상전이 현상을 설명하려 한다. 이를 위하여 친수성, 소수성 고분자의 상전이 현상을 동시에 측정하여 비교하였고, 이들 결과에 대한 원인을 밝히고자 하였다. 이는 앞서 발표한 바 있는 F-R모델의[12] 친수성 물질의 코팅에 대한 이론적

[†] 주 저자 (e-mail: jmkim3@dau.ac.kr)

보충이 될 것이며, 수정진동자 데이터 해석에 반드시 고려해야 할 점을 제시할 것이다.

2. 이 론

압전효과란 어떤 특성의 결정성재료에 응력을 가하면, 기계적 스트레스에 비례하여 결정성재료 표면사이에 전장이 발생되고(1차 압전효과) 반대로 결정성재료 표면사이에 전장을 걸어주면 결정성재료에 기계적인 변형이 생기는 것으로(2차 압전효과), 전기적 에너지와 기계적 에너지가 상호 변형되는 특이한 현상을 말한다. 압전결정성 물질의 대표적인 것이 수정이다. 압전소자를 이용한 센서는 크게 체적탄성파(Bulk acoustic wave; BAW)를 이용한 센서와 표면탄성파(Surface acoustic wave; SAW)를 이용한 센서의 두 가지로 분류된다.

수정진동자에 일정한 주파수를 가진 RF (Radio frequency) 전위를 가하면 1차 압전효과와 2차 압전효과가 반복적으로 발생하면서 일정 주파수를 가진 체적탄성파가 발생한다. 압전효과에 의해서 발생한 체적탄성파의 공진주파수 변화와 수정진동자 표면에 흡착된 흡착량 사이의 상관 관계가 Sauerbrey에 의해서 최초로 실험적으로 유도되었다. 체적탄성파를 이용하는 수정진동자는 고감도의 질량변화를 측정할 수 있어 흔히 QCM이라고 한다.

수정진동자는 자연 혹은 합성 단결정 수정을 얇게 자른 것으로 체적탄성파를 발생시키는 기관이다. 발진특성은 광학적인 축을 중심으로 절단하는 각도에 따라서 변화하며 응용되는 분야 또한 다양하다. 수정진동자는 수정판의 양면에 전극을 부착하고 발진회로를 통하여 RF 전위를 인가하면 수정판의 형상과 특성에 따라 고유의 진동수로 공진한다. AT-cut 수정진동자의 경우, 수정의 두께방향의 진동모드로 진동한다. 수정진동자의 공진 주파수에 관한 식은 탄성막 코팅이라는 조건하에 Sauerbrey에 의하여 다음과 같이 유도되었다 [13].

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

여기서 F : 발진 주파수, ΔF : 주파수 변화, m : 질량변화, ρ : 수정의 밀도, d : 수정진동자의 두께, A : 수정진동자의 전극면적이다.

이식은 Δm (질량변화)이 수정의 중량 ($\rho d A$)에 비하여 충분히 작을 때 적용이 가능하다 알려져 있다.

수정진동자가 액체와 접촉한 상태에서는 역학적 저항이 커져 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나, 수정진동자에 특수한 셀을 사용하여 혹은 유전율이 낮은 액체는 셀을 사용하지 않더라도 발진이 된다는 사실이 밝혀지고, 또한 발진 주파수 특성은 Kanazawa 등에 의하여 다음과 같이 유도 되었다[14].

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

여기서 F : 발진 주파수, ΔF : 주파수 변화, η : 액체의 점성, μ : 수정의 탄성, ρ_L : 액체의 밀도, ρ_Q : 수정의 밀도이다.

저자들은 수년 전부터 수정진동자를 단순한 센서가 아닌 분석소자로서 사용하기 위하여 다양한 시도를 하여 왔다. 이를 위하여 수정진동자에 공진주파수 측정의 개념과 더불어 공진저항의 측정을 강조하였다. 공진저항에 관련된 식은 널리 알려져 있는 수정진동자

의 전기적 및 역학적 등가회로의 비교에 의하여 유도되었으며 그 전형적인 형태는 다음과 같다[15].

$$R_1 = (2\pi F\rho_L\eta)^{1/2} A/k^2 \quad (3)$$

여기서 η : 액체의 점성, ρ_L : 액체의 밀도, k : 전기-역학 변환계수이다.

등가회로를 사용하면 수정진동자의 공진주파수는 다음처럼 표시될 수 있다[15].

$$F = 1/2\pi(L_1 C_1) \quad (4)$$

여기서 C_1 은 커패시턴스로 수정진동자의 탄성의 정도를 의미하며, L_1 은 인덕턴스로 수정진동자의 총중량을 의미한다.

공진저항은 공진을 방해하는 저항의 개념으로 공진을 방해하는 모든 요소가 여기에 포함될 수 있으며, 구체적으로 공진을 방해하는 요소에 의한 진동에너지의 손실이 수치로 표현된 것이다[16].

앞서 기술한 몇 가지의 수식 이외에도 수정진동자의 특별한 응용에 사용할 수 있는 수 많은 수식이 존재한다. 그러나, 이들 수식의 대부분은 Sauerbrey식이나 Kanazawa식에서 어느 정도 벗어나 있는 지를 알려 주는 식으로 각각의 응용에 독특하게 적용되도록 유도되어 있다. 즉, 어떠한 식도 과연 현재의 수정진동자를 이용한 실험 조건이 Sauerbrey식이나 Kanazawa식이 적용될 수 있는 범위에 있는 가는 설명을 해 주지 못하고, 사실상 여기에 대하여는 명백한 이론이 존재하지 않는다. 저자들은 포괄적이지만 여기에 대하여 어느 정도 근거를 제시할 수 있는 모델(F-R)을 제시한 바 있다[12,17].

Figure 1은 전형적인 F-R모델의 예를 나타내고 있다. F-R모델에서는 수정진동자의 공진 주파수 변화와 공진저항의 변화를 상호 연관시켜 비교하여 수정진동자 표면 혹은 표면에 고정된 막의 현재상태를 제시해 준다. 즉, Figure 1에서 공기중의 수정진동자가 액체와 접하거나, 아니면 수정진동자 전극 위에 전극보다 탄성이 적은 막(비금속성막)이 형성이 되면 수정진동자는 'A'의 상태에 있게 된다. 이러한 상태에 있는 막이 실험중 주파수가 감소하면서 공진저항이 증가하게 되면, 그 경로는 A→B→C→D의 경로에 있게 된다. 이 경우 막은 탄성적인 변화를 충분히 가지고 있지 않다. 따라서 Sauerbrey식이나 Kanazawa식을 적용할 수 없다. 한편 'A' 상태에 있던 막이 주파수가 감소(질량이 증가)하면서 공진저항의 변화가 적은 A→F→G→I의 경로로 움직일 때, 이 때는 충분히 탄성적인 막이 형성되고 있으므로, 상기의 식들이 적용 가능하다. 이는 앞서 폴리피롤의 전기 중합과정으로 증명된 바 있다. 본 논문에서는 이러한 명확한 변화 외에 Figure 1에서 표시한 것과 같은 A→E의 경로나 C→I의 경로 변화의 예를 실험으로 보이고 여기에 대한 원리를 설명하고자 한다. 저자들의 최근 논문에서 이러한 가능성이 제시된 바 있으나, 그 구체적인 예를 제시하지는 못하였다[12].

3. 실험

3.1. 재료

고분자의 레오로지 실험을 위하여 소수성 고분자로서 PMMA (poly methyl methacrylate, Mw = 90,000)과 PVAc (poly vinyl ace-

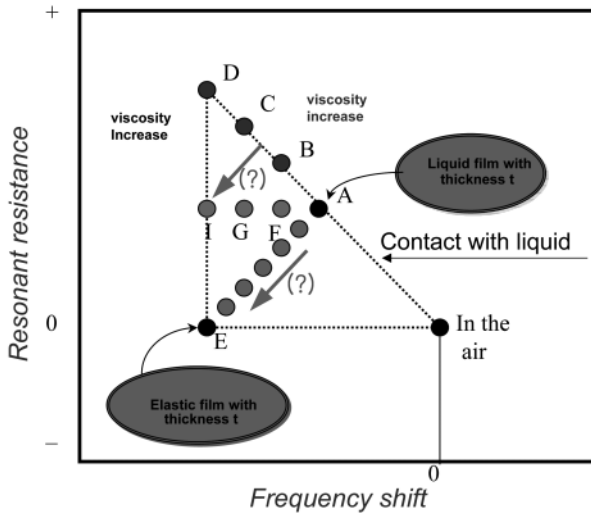


Figure 1. The trace of A, B, C and D shows the path of the increasing viscosity in the fluid film, the trace of A, F, G and I shows the path of the increasing elasticity in the viscous film, the trace of E, I and D shows the path of the increasing viscosity in the elastic film. Quantitative patterns for the changes of resonant frequency and resonant resistance.

tate, $M_w = 15,000$)을 1:1 wt%로 브랜딩한 고분자를 사용하였다. 친수성 고분자로 PVA (poly vinyl alcohol, $M_w = 15,000$)을 사용하였다. 브랜딩에 관련된 사항은 이미 보고된 바 있다[11].

3.2. 장치 및 샘플제작

실험장치의 구성에 대하여는 이미 보고된 바 있다[11]. 간단하게 설명하면, 수정진동자의 공진 파라미터의 측정을 위하여 임피던스 분석기(HP 4192A, Hewlett Packard)가 사용되었다. 수정진동자는 양면에 Ti를 10 nm 스퍼터링한 후 금을 2000 nm 스퍼터링하여 전극으로 사용하여 수정진동자의 한쪽 전극에 고분자 샘플을 cast 코팅시켰으며, 코팅된 양은 코팅전의 공진주파수와 코팅 후의 공진 주파수의 변화로 계측하였다. PMMA/PVAc 블렌드막의 코팅 양은 약 10 μg , PVA의 코팅 양은 약 15 μg 에 해당하였다. 코팅된 수정진동자를 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48 hr 보존하여 박막을 완전히 건조시켰다. 코팅된 수정진동자를 온도와 습도가 조절되는 incubator에 설치하고, 습도는 80%로 고정된 후 온도를 변화시켜(20~80 $^{\circ}\text{C}$) 수정진동자의 파라미터 변화를 자체 코팅한 프로그램으로 측정하였다. 이때, 측정된 파라미터는 공진주파수, 공진저항, 커패시터, 온도 등 7종의 데이터였으며, 각 측정간의 시간차는 측정에 사용된 프로그램과 측정기의 한계로 인하여 약 30 sec 정도이었다[11].

3.3. AFM 측정

결과의 해석을 위하여 수정진동자의 금전극의 표면을 AFM을 사용하여 가시화 하였다. 원자간력 현미경 상은 태핑모드로서 측정하였고, 상용의 실리콘 탐침을 사용하였다.

4. 결 과

4.1. 소수성 박막의 예

소수성 박막의 레오로지 변화에 따른 공진주파수와 공진저항의

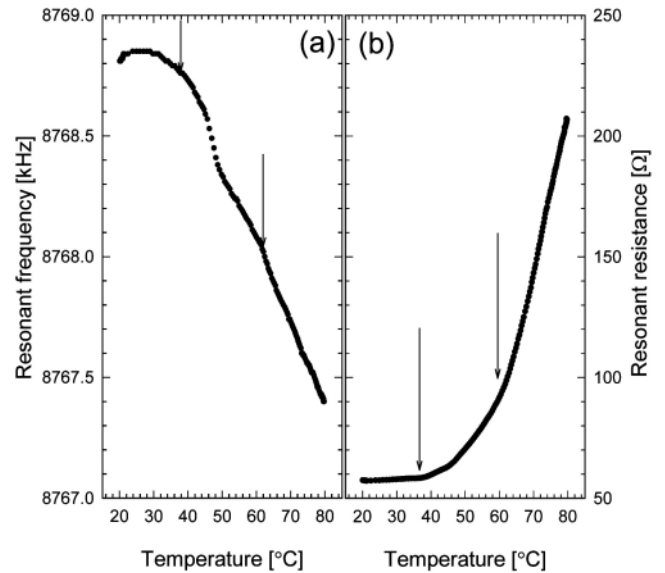


Figure 2. The resonant frequency (a) and resonant resistance (b) responses of PMMA/PVAc (50/50) blend film-coated quartz crystal during a heating run.

특성변화를 관찰하기 위하여 PMMA와 PVAc 블렌드 막을 사용하였다. Figure 2에 PMMA와 PVAc를 1:1로 블렌드 한 박막의 heating에 따른 수정진동자의 공진주파수와 공진저항의 변화를 heating run에 대하여 나타내었다. Heating과 cooling에 대한 응답안정성 및 데이터의 재현성에 대하여는 이미 보고된 바 있다[11]. 공진 주파수 변화(Figure 2a)에서 알 수 있듯이 공진 주파수는 여러 온도 영역에서 기울기가 변화하고 있다. 즉, 30, 36, 44, 63 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 공진 주파수의 변화폭(기울기)이 달라지고 있다. 순수한 금전극 수정진동자의 공진주파수 변화는 온도가 1 $^{\circ}\text{C}$ 증가함에 따라 1 Hz 정도의 변화를 가지므로, Figure 2에서의 주파수의 변화는 순수한 수정진동자의 주파수 변화에 비하여 월등히 큰 영역에 존재한다. 공진저항의 측정결과인 Figure 2(b)는 공진주파수의 변화에 비하여 조금 더 단순화된 형태를 보인다. 공진저항은 온도를 증가 시킴에 따라 서서히 증가하여 2개의 온도 영역인 38 $^{\circ}\text{C}$, 45 $^{\circ}\text{C}$ 와 62 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 급격히 변화하는 형태를 나타낸다. 이론적으로 공진저항은 코팅된 막의 점탄성에 크게 의존하고 온도에 따른 변화는 적어서(식 3) 비교적 코팅된 막의 레오로지의 변화가 공진주파수 변화보다는 공진저항의 변화에서 명확하게 나타난 것으로 이해된다. 이러한 공진주파수와 공진저항의 변화는 코팅된 고분자막이 탄성막 코팅조건을 만족시키지 않으므로, Sauerbrey의 실험조건을 만족시키지 못하고, 따라서 질량변화를 의미하는 것은 아니라 레오로지 변화에 의한 진동에너지를 감소시키는 것을 의미한다[11]. 조금 더 많은 정보를 얻기 위하여 Figure 2의 (a), (b)를 다시 F-R 모드로 표현한 것을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 공진 주파수와 공진저항의 변화가 명확하게 3개의 기울기 'A', 'B', 'C'를 가짐을 알 수 있다. 이러한 기울기가 변하는 변곡점을 Figure 1의 F-R 모델을 참고로 하면 레오로지가 변하는 점으로 인식할 수 있다. 즉, 기울기 'A'에서 온도의 증가와 함께 박막은 공진주파수를 감소시키며 동시에 공진저항의 증가로 나타나는 데, 그 원인은 박막의 점탄성의 증가에 의한 수정진동자의 진동에너지를 손실이라 할 수 있다. 이러한 점탄성의 증가율은 각각의 변

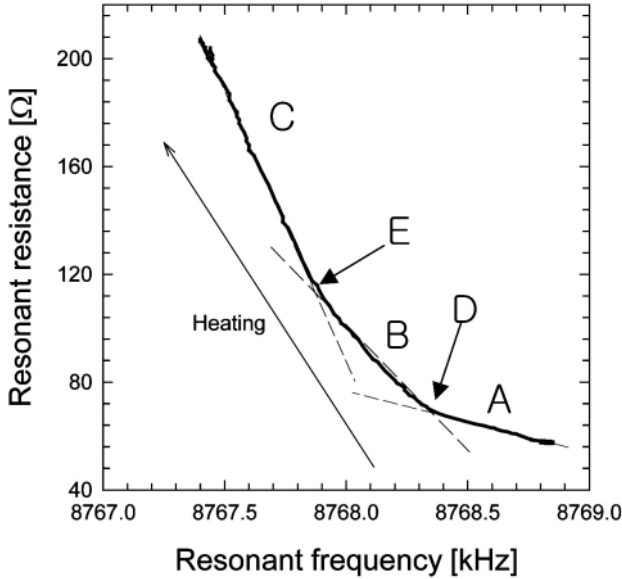


Figure 3. The F-R representation of Figure 2.

곡점('D', 'E')을 기준으로 변화하는데 이 변곡점이 상전이 온도이다. 앞선 논문에서 저자들은 정확한 상전이 온도를 측정하기 위하여 Figure 3과 같은 데이터를 보간과 수치미분을 사용하여 이 결과를 다시 온도에 대하여 그래프를 작성하고 정확한 상전이 온도를 측정할 바 있다. 또한 이 결과를 DSC에 의한 결과와 비교 분석하였다. 수정진동자법에 의한 본 블랜드막의 상전이 온도는 37 °C, 62 °C로 측정되었다. 여기에서 명백한 것은 소수성 고분자 박막의 고분자의 상전이 현상이 일반적인 점탄성을 증가시키는 형태로 나타난다는 것이며, 이는 F-R 모델과 완벽하게 일치한다는 점이다.

4.2. 친수성 박막의 예

친수성 박막의 레오로지 변화를 관찰하기 위하여 PVA (Mw: 15,000)를 수정진동자 전극 위에 코팅하였고, 이렇게 제작된 수정진동자의 heating run에 따른 응답변화를 Figure 4에 나타내었다. (a)는 온도변화에 따른 공진주파수 변화를 (b)는 온도변화에 따른 공진저항의 변화를 (c)는 (a), (b)의 F-R 데이터이다. 친수성 박막을 사용하여 실험할 때에는 심지어 단분자 박막의 경우에도, 친수성 분자는 소수성 분자와는 다른 응답특성을 나타내어 그 해석에 많은 노력을 필요로 한다[18]. 예를 들면 수정진동자의 면역센서 응용에 있어서 동일한 질량이 전극의 표면에 고정될 경우 친수성 분자의 주파수 응답이 소수성 분자에 비하여 적게 나타남이 이미 알려져 있다[18]. 그러나, 이러한 원인에 대하여는 아직 어떠한 고찰도 이루어지지 않고 있다. Figure 4a에서 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 공진주파수는 감소하고 있다. 이는 앞선 소수성 박막의 경우와 마찬가지로 PVA박막의 질량증가를 의미하는 것이 아니라 진동에너지의 감소를 의미하고 고분자 박막의 레오로지적인 변화를 의미한다. 이미 잘 알려진 바처럼 PVA의 경우 상전이 온도가 분자량에 따라 보통 40 °C 이상의 영역에 존재한다. 본 실험에서 사용한 PVA는 평균중합도가 낮은 PVA의 중합체 중의 하나이다. 수정진동자의 주파수 변화는 44~50 °C 영역에서 하나의 변곡점이 존재하였다. 이에 비하여 공진저항은 약 45 °C에서 하나의 변곡점이 나타남을 알 수 있다. 정확한 상전이 온도를 알기 위하여는 앞서 말한 것

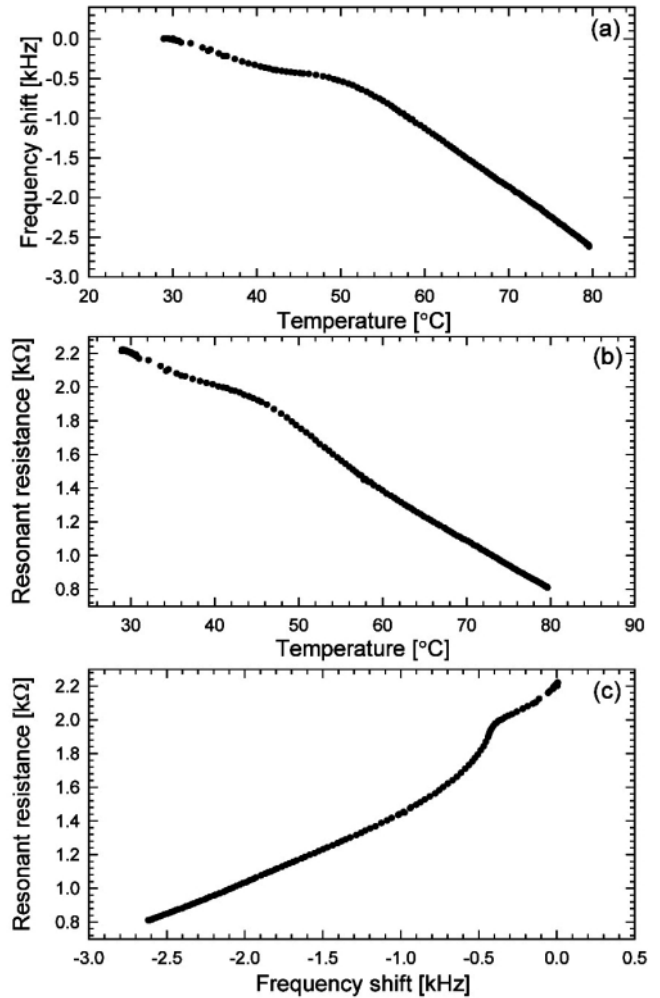


Figure 4. The typical changes of resonant frequency (a) and resonant resistance (b) and its F-R relation (c) of hydrophilic PVA film coated quartz crystal.

처럼 수치적인 해법이 필요하다. 여기서 중요한 것은 공진저항의 변화 패턴이 소수성 박막의 경우와는 반대로 나타나고 있다는 것이다. 즉, 소수성 박막의 경우에는 온도가 증가하고 상전이가 일어남에 따라 공진저항이 증가하였으나, 친수성인 PVA의 경우에는 오히려 감소하고 있다. 일반적인 개념으로 볼 때, 친수성 고분자 박막도 고체에서 유동상으로 변환에 따라 점탄성이 증가하기 때문에, 공진저항이 증가하여야만 일반적인 수정진동자의 이론과 고분자 이론에 부합된다. Figure 4c는 (F-R), 공진주파수가 감소함에 따라 공진저항이 감소하는 형태를 나타내고 있는데, 이는 일반적인 수정진동자의 공진저항 이론과, F-R이론에 부합하지 않는다.

4.3. 소수성박막과 친수성박막의 공진저항 변화패턴 비교 분석

앞서 기술한 것처럼 소수성 박막과 친수성 박막은 공진저항이 레오로지의 변화에 따라 서로 다른 패턴으로 나타나고 있다. 여기에 대한 설명으로 공진회로의 C_1 (공진회로의 커패시턴스)을[12] 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. C_1 는 앞서 서술한 것처럼(식 4) 수정진동자의 탄성에 대한 지표이다. Figure 5에서 소수성 박막의 경우, 상전이 온도 이전에서 승온하는 경우에는 탄성이 감소하고 있

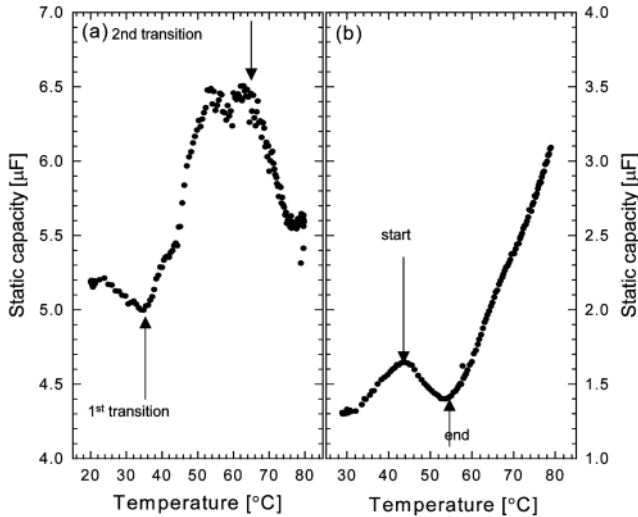


Figure 5. The changes of static capacity (C_1) in a hydrophobic PMMA/PVAc blend film (a) and a hydrophilic PVA film (b) during heating cycles.

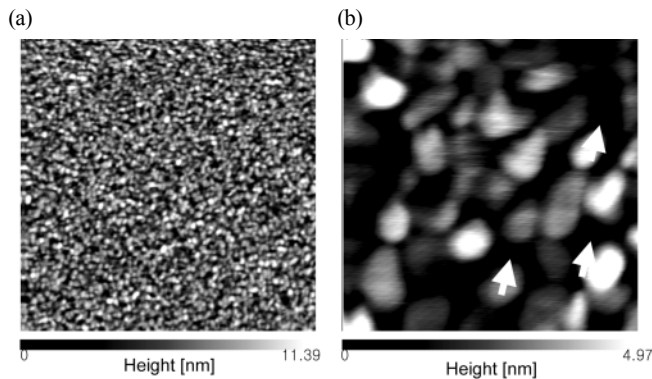


Figure 6. AFM topography images of Au quartz crystal electrode. The scanned areas are $5 \times 5 \text{ m}^2$ (a) and $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (b).

으나, 브랜드막의 첫 구성요소의 상전이와 함께 탄성이 증가하고 있고, 이후 두번째 구성요소의 상전이와 함께 탄성이 감소하는데 비하여, 친수성 막의 경우 상전이 온도 이전에 온도의 증가와 함께 탄성이 증가하고 상전이 이후 탄성의 감소가 나타나며 이후 탄성의 증가가 나타난다. 이 때 중요한 것이 상전이 온도 전의 탄성의 변화이다.

즉, 소수성 박막의 경우 상전이 온도 이하의 온도에서는 승온함에 따라 탄성의 감소가 이루어지고 있으나, 친수성 막의 경우 탄성이 증가하고 있다. 이에 대한 이해를 위하여는 사용한 금전극과 고분자 박막의 상호관계를 이해하여야 한다. 즉, 금전극은 일반적으로 친수성이기 때문에, 소수성 박막의 경우 온도가 증가하여 상전이 온도에 가까워지면, 고분자의 일부가 유동화 되어 금전극과 분리되어 상전이 온도에 다다르게 된다. 친수성 박막의 경우 온도의 상승과 함께 점점 유동화 되면 금전극과 더욱 밀착하게 된다. 이에 대한 영향이 상전이가 일어나기 전에 반영된다. 이후 상전이가 일어나면 소수성막의 브랜드는 첫 번째 상전이한 저 분자량의 물질이(PVAc) 고분자 블랜드 속에서의 확산이 일어나지만, 친수성 박막의 경우는 금전극 표면에서의 확산이 일어난다. 이 후 완전히 상전이가 일어난 후 소수성 박막의 경우는 전극과 분리된 유동상이

형성되어 탄성이 감소하지만, 친수성의 경우에는 금전극과 친화되고 밀착되어 탄성이 증가한다고 판단된다. 즉 서로 다른 공진저항의 변화패턴의 전극과 막과의 상호관계를 표현해 주고 있다고 할 수 있다. 이에 대하여는 수정진동자 연구 초기의 결과들도 물질의 특성에 따른 응답의 다양성으로 지적하고 있다[18].

이에 대한 보강된 해석을 위하여 원자간력 현미경을 이용하여 수정진동자의 전극표면을 가시화 하였다. 원자간력 현미경상은 태핑 모드로서 측정하였고, DI사의 nanoscope 4를 이용하여 측정하였다.

Figure 6은 $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ 영역(a)과 $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 영역(b)의 수정진동자 금전극의 표면을 나타낸다. Figure 6에서 알 수 있듯이, 수정진동자의 금전극 표면은 금 나노입자를 고정시켜 놓은 것과 같은 형태를 가지고 있다. 이들 나노입자들 사이에는 수많은 빈 공간들이 위치하고 있다(Figure 6b). 가열에 의하여 상전이 된 분자들의 거동이, 이러한 빈공간에 친화적으로 위치하는가 그렇지 않고 분리되는가에 의하여 공진저항의 형태가 다르게 나타난다고 판단된다. 즉, 일반적으로 캐스팅 코팅에 의하여 준비된 수정진동자 표면의 고분자 박막은 용매의 빠른 증발속도에 따라 이러한 빈 공간에는 초기에 위치하지 못하게 되지만, 본 실험의 경우처럼 온도를 서서히 증가시켜 코팅된 막의 유변학적 특성이 변하게 되면, 코팅된 막의 특성에 따라 이러한 빈 공간에 침입할 수도 있고 이외는 다른 계면일수도 있기 때문에, C_1 의 값이 상전이를 전후로 다르게 나타나고, 또한 이러한 변화에 의해 공진저항의 변화가 달라지게 됨을 의미한다.

이미 발표되어 있는 저자들의 논문에 의하면 양친매성 물질의 경우에는 상전이 점 부근에서 공진저항의 변화가 증가와 감소 모두 관찰이 되어 공진저항이 사용된 박막의 극성에 매우 민감함을 증명하고 있다[19].

5. 결 론

본 논문에서 저자들은 고분자의 상전이에 수반하는 수정진동자의 공진저항의 변화를 검토하였다. 수정진동자를 사용한 분석에 있어서 재료의 물성을 고려하여 결과를 분석하는 것은 일반적으로 매우 중요하다. 본 논문에서는 재료의 극성이 공진저항의 변화에 매우 중요함을 설명하였고, 또한 이를 고려하지 않을 시에는 잘못된 해석이 있을 수 있음을 나타내었다.

감 사

본 연구는 동아대학교 신진교수지원 과제(2005)에 의해 수행되어 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. H. King, *Anal. Chem.*, **36**, 1735 (1964).
2. J. Hlavay and G. G. Guilbault, *Anal. Chem.*, **49**, 1890 (1977).
3. T. Nomura and T. Nagamune, *Anal. Chim. Acta.*, **131**, 97 (1981).
4. H. Shons, F. Dorman, and J. Najarian, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 565 (1972).
5. H. Muramatsu, J. M. Dicks, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **59**, 2760 (1987).

6. H. Muramatsu, M. Suzuki, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chim. Acta.*, **215**, 91 (1988).
7. H. Muramatsu, M. Suzuki, and E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chim. Acta.*, **217**, 321 (1989).
8. K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767 (1982).
9. E. S. Grabbe, R. P. Buck, and O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 2760 (1987).
10. Bruckenstein and M. Shay, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **280**, 73 (1985).
11. J. M. Kim, S. M. Chang, and H. Muramatsu, *Polymer*, **40**, 3291 (1999).
12. H. Muramatsu, J. M. Kim, and S. M. Chang, *Anal. Bioanal. Chem.*, **372**, 314 (2002).
13. G. Sauerbrey, *Physik.*, **155**, 206 (1959).
14. K. K. Kanazawa and J. G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99 (1985).
15. H. Muramatsu, E. Tamiya, and I. Karube, *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988).
16. H. Muramatsu, X. Ye, M. Suda, T. Sakuhira, and T. Ataka, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **322**, 311 (1992).
17. S. M. Chang, J. M. Kim, J. S. Park, T. I. Son, and H. Muramatsu, *J. Korean Ind. Eng. Chemistry*, **9**, 44 (1998); S. H. Song, J. M. Kim, D. S. Han, J. Y. Park, J. S. Park, and S. M. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 784 (1999).
18. D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).
19. B. J. Lee, G. S. Choi, J. U. Kim, S. M. Chang, J. M. Kim, and H. Muramatsu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **316**, 137 (1998).