

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.7.487

수정진동자를 사용한 점탄성 유체의 점성계수와 전단 탄성계수 측정에 관한 이론해석

서 용 권[†] · 김 영 한^{*}

(2007년 12월 4일 접수, 2008년 4월 16일 수정, 2008년 5월 9일 심사완료)

Theoretical Analysis for the Measurement of Viscosity and Shear Modulus of Viscoelastic Fluids by Using a Quartz Crystal Oscillator

Yong Kweon Suh and Young Han Kim

Key Words : Quartz Crystal Oscillator(수정진동자), Viscoelastic Fluid(점탄성 유체), Viscosity(점성계수), Shear Elastic Modulus(전단 탄성계수)

Abstract

Quartz crystal oscillator is frequently used in measuring a very small amount of mass attached to or adsorbed on the surface of an electrode on the quartz plate. The physical principle is that the resonance frequency of the shear vibration of the quartz caused by an applied electric field is a function of the mass. Recently, effort has been tried to measure physical properties of viscoelastic fluids, such as viscosity and shear modulus. This paper presents useful formula that can be used in estimating the properties of viscoelastic fluids. Important finding in this analysis is that the formula can produce multiple values for the physical properties of the viscoelastic materials.

기호설명

B : 서셉턴스(susceptance)
 C, C_m : 등가전기회로의 커패시턴스(capacitance)
 C_0 : 수정진동자의 정적 커패시턴스
 c_{66} : 수정진동자의 전단 탄성계수
 $\bar{c}_{66} = c_{66} + c_{26}^2 / \epsilon_{22}$
 $\tilde{c}_{66} = \bar{c}_{66} + i\omega\eta_Q$
 D_2 : 전기변위 벡터 성분
 e_{26} : 수정진동자의 피에조 전기상(piezoelectric constant)
 f_0, f_{0L} : 공진주파수

f_1, f_2 : 서셉턴스의 최대 최소시의 주파수
 G, G_{\max} : 컨덕턴스(conductance)
 h_L : 점탄성 유체의 두께
 h_Q : 수정진동자의 두께
 I : 전류
 K : 상수
 $k_L = \omega\sqrt{\rho_L / \tilde{\mu}_L}$
 k_Q : 복소파수
 L, L_m : 등가전기회로의 인덕턴스(inductance)
 R, R_m : 등가전기회로의 저항
 Q : 표면전하
 $q_e, q_L, q_{LR}, q_{LI}, Q_L$: 상수
 r : 반경방향 좌표
 r_e : 수정진동자의 반경
 r_L : 점탄성 유체의 반경

[†] 책임저자, 회원, 동아대학교 기계공학부
 E-mail : yksuh@dau.ac.kr
 TEL : (051)200-7648 FAX : (051)200-7656
^{*} 동아대학교 화학공학부

t	: 시간
T_{12}	: 응력텐서의 전단응력 성분
u	: 수정진동자의 x -방향 변위
v	: 점탄성 유체의 x -방향 변위
x	: 수정진동자의 진동방향 좌표
y	: 축방향 좌표
Y, Y_0, Y_m	: 어드미턴스(admittance)
Z_m	: 임피던스(impedance)

그리스문자

Δf_{12}	: 밴드 폭
Δf_{0L}	: 공진주파수의 변화량
ϵ_{22}	: 수정진동자의 유전율
ϕ	: 포텐셜
$\hat{\phi}_0$: 외부에서 가한 AC 전위의 진폭
γ	: 상수
η_L	: 점탄성 유체의 점성계수
η_Q	: 수정진동자의 점성계수
μ	: 상수
μ_L	: 점탄성 유체의 전단 탄성계수
$\tilde{\mu}_L = \mu_L + i\omega\eta_L$	
Π_1, Π_2	: 무차원 파라미터
θ	: 상수
ρ_e	: 전극의 면적 밀도
ρ_L	: 점탄성 유체의 밀도
ρ_Q	: 수정진동자의 밀도
ω	: 외부에서 가한 AC 전위의 각속도
ξ	: 점성계수의 비
ψ, ψ_L, ψ_Q	: 상수

1. 서 론

수정진동자(quartz crystal oscillator 혹은 quartz crystal microbalance)는 수백 마이크로미터 정도 두께의 수정 판(수 밀리미터의 직경) 양 쪽 면에 전극을 부착하고 전극에 교류를 가하였을 때 수정의 물질적 특성에 기인하여 발생하는 고유진동의 특성을 전기적으로 측정함으로써 전극 표면에 부착한 미세 물질을 검출하기 위한 목적으로 개발되어 왔다. 처음에는 기체나 진공 중에 포함된 미세 입자나 물질의 흡착에 적용되었으나 이 후 액체 중에서도 사용되기에 이르렀다. 수정 판의 진동모드

는 판에 수직인 방향의 진동과 평행 방향의 진동으로 대별할 수 있으나 주로 평행 방향의 진동모드(TSM; thickness shear mode, or TSV; thickness shear vibration)가 이용되고 있다.

수정진동자의 가장 큰 특징은 진동자의 고유진동수 변화가 전극에 부착된 질량에 매우 민감하다는 점이다. 따라서 질량이 매우 작은 물질을 검출할 때 효과적이다. 가장 단순한 경우로서 전극 위에 매우 얇은 두께로 단단한 물질이 고르게 도포된 경우, 질량변화와 고유진동수와의 관계는 Sauerbrey⁽¹⁾가 처음 이론해석을 통해 제안하였다. 이 후 Kanazawa & Gordon⁽²⁾은 액체 중에서의 흡착에 관한 문제를 해석하고 액체의 점성계수와 진동자의 고유진동수와의 관계를 확인할 수 있는 공식을 제안한 바 있다. Martin 등⁽³⁾은 수정진동자의 전극 표면이 액체 중에 잠긴 경우에 있어서 추가적으로 전극 표면에 얇은 막의 물질이 도포된 경우에 대해 해석을 수행하고 계산 공식을 제시하였다. 수정진동자의 이론적 해석은 주로 전기회로와의 유사성에서 출발하여 수행되어 온 것이 사실이다. 그러나 Reed 등⁽⁴⁾은 그 진동특성을 역학적인 관점에서 다루었으며 더불어 점탄성 유체가 전극 표면에 접촉된 경우에 대해서 해석을 수행하였다. 이후의 연구성과에 따르면, 경우에 따라서 수정 판의 진동 크기가 판의 위치에 따라서 달리 나타난다는 사실이 밝혀졌다. 일반적으로 이러한 경우는 판의 중심에서 진폭이 가장 크며 가장자리로 갈수록 작아지는 특징을 보이고 있다. 많은 연구자들이 이에 관한 연구를 수행하였으며⁽⁵⁻⁷⁾ 현재는 진폭의 반경방향 분포가 가우스 분포함수에 가깝다는 사실이 인정되고 있으나 아직도 추가적인 연구가 필요한 분야이다. 전극의 일부에만 물질이 부착된 경우에는 부착된 부분의 수정만이 진동을 한다는 에너지 트랩(energy trapping) 현상도 보고되고 있다.⁽⁸⁾

수정진동자의 응용은 현재 매우 다양한 분야에서 시도되고 있다. 대표적인 예로서, 각종 화학적 반응을 통해 나타나는 질량변화라든지 물질의 표면흡착 여부나 그 정도의 확인 등은 이미 오래 전부터 시도되어 오고 있다. 수정진동자를 사용하여 점탄성 유체의 점성계수나 탄성계수와 같은 물성

치를 측정하고자 하는 아이디어는 단백질과 같은 바이오 물질의 검출에 응용될 수 있기 때문에^(9,10) Reed 등⁽⁴⁾의 이론해석 이후 활발히 진행되어 오고 있다.⁽¹¹⁻¹³⁾ 그러나, 점탄성 유체를 대상으로 한 응용에 있어서, 전극 자체의 관성효과, 수정 물질 자체의 점성효과, 에너지 트랩효과, 부착 물질 (overlayer)의 두께 효과 등을 동시에 고려한 연구는 아직 보고되어 있지 않다.

본 연구는 이러한 관점에서 위의 효과를 동시에 고려한 경우에 있어서 수정진동자의 진동특성(구체적으로는, 공진 주파수와 이 때의 컨덕턴스, conductance)과 점탄성 유체의 물성치와의 관계를 밝히고 이를 관련 응용분야에서 활용할 수 있게 하는 목적으로 수행되었다. 연구진행 결과는 의외로 응용에 있어서의 한계점을 발견하였으며 이를 본 논문에서 보고하고자 한다. 수정진동자의 진동특성과 물질특성에 관한 가장 기본적인 내용은 예로서 Zelenka의 저서⁽¹⁴⁾를 통해 배울 수 있다. Buttry and Ward⁽¹⁵⁾는 그 당시까지의 수정진동자에 관한 연구성과와 응용에 대해 광범위하게 리뷰한 바 있다.

2. 지배방정식과 해

수정진동자의 진동에 관한 물리적 해석은 예로서 Reed 등⁽⁴⁾에 의해 수행된 바 있으나 본 연구에서는 이를 확장하여 변위의 반경방향 분포까지 고려한 수식을 제시하고자 하므로 구체적인 유도과정을 포함시켜 논하고자 한다. 수정진동자를 원형판으로 가정하고 두께를 h_Q 라 한다. 진동자의 양쪽 면에 부착된 전극은 매우 얇아 그 두께를 무시하며, 반경은 r_e 로 표시한다. 전극의 한 쪽 면에는 점탄성 유체가 동심원형으로 부착되어 있으며 그 반경을 r_L , 두께를 h_L 이라 한다. 축대칭의 해를 가정하고 이에 따라 좌표계 (r, y) 를 사용한다; Fig. 1 참조. 이 때 상하 전극에 AC 전위를 가하면 수정은 전단변형을 일으키며 진동한다. 전단변형의 방향은 수정물질의 특성에 의해 이미 결정되어 있으며, 그 방향의 좌표로서 x 를 사용하도록 한다. 그러면 전단응력 성분 T_{12} 및 전기변위 벡터 성분 D_2 와 전단변형률과의 관계는 아래와 같다.⁽⁴⁾

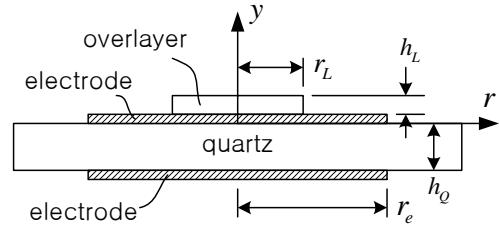


Fig. 1 Sketch of the quartz having electrodes on both sides and an viscoelastic overlayer attached on the upper electrode surface

$$T_{12} = c_{66} \frac{\partial u}{\partial y} + \eta_Q \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial y} + e_{26} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (1)$$

$$D_2 = e_{26} \frac{\partial u}{\partial y} - \epsilon_{22} \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (2)$$

여기서, c_{66} 는 전단 탄성계수, e_{26} 는 피에조 전기상수(piezoelectric constant), ϵ_{22} 는 유전률 (dielectric constant), η_Q 는 점성계수, u 는 x -방향 변위, 그리고 ϕ 는 전기 포텐셜로서, 모두 수정의 운동 및 전기관련 변수 혹은 상수들이다. 위 식에서 하첨자들은 수정의 물질특성과 관련한 방향을 의미하며, 예로서 참고문헌⁽¹⁴⁾를 통해 확인할 수 있다. 위 식들을 운동방정식 $\partial T_{12} / \partial y = \rho_Q \partial^2 u / \partial t^2$ 및 전기변위 관계식 $\partial D_2 / \partial y = 0$ 에 대입하면

$$c_{66} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \eta_Q \frac{\partial^3 u}{\partial t \partial y^2} + e_{26} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \rho_Q \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (3)$$

$$e_{26} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \epsilon_{22} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (4)$$

을 얻을 수 있다. 여기서, t 는 시간, ρ_Q 는 수정의 밀도이다. 지배방정식 (3)과 (4)는 선형이므로 그 해로서 변수분리 형태를 가정할 수 있다. 변위의 r -방향 분포를 고려하여 위 방정식 시스템의 해를 아래와 같이 가정한다.

$$u(r, y, t) = p(r)\hat{u}(y)e^{i\omega t} \quad (5)$$

$$\phi(r, y, t) = \left\{ (e_{26} / \epsilon_{22}) p(r)\hat{u}(y) + \left[p(r)E - (2\hat{\phi}_0 / h_Q) \right] y + F(r) \right\} e^{i\omega t} \quad (6)$$

여기서, ω 는 외부 AC 전위의 각속도이며, $\hat{\phi}_0$ 는 전위 진폭이다; 즉 상하부 전극에서 $\phi = \mp \hat{\phi}_0 e^{i\omega t}$ 의 전위가 각각 가해지고 있다. E 는 미지의 상수,

$F(r)$ 은 미지의 함수이다. 식 (6) 우변의 괄호 내 두 번째 항은 전극 표면에서의 전위가 공간적으로 일정한 분포를 가져야 한다는 경계조건을 만족시키기 위해서 추가한 것이다. 변위의 r -방향 분포를 나타내는 함수 $p(r)$ 은 그 동안의 실험결과를 통해 잘 맞는 것으로 밝혀진 가우스 분포함수 $p(r) = \exp(-r^2/r_e^2)$ 을 적용한다.^(5,6,13) 그러면 식 (4) 는 자동적으로 만족되며 운동방정식 (3)은

$$\tilde{c}_{66} \frac{\partial^2 \hat{u}}{\partial y^2} + \omega^2 \rho_Q \hat{u} = 0 \quad (7)$$

이 된다. 여기서, 상수 \tilde{c}_{66} 는 다음과 같이 정의되었다: $\tilde{c}_{66} = \bar{c}_{66} + i\omega\eta_Q$; $\bar{c}_{66} = c_{66} + e_{26}^2/\epsilon_{22}$. 위 방정식의 해는 미지의 상수 A , B 를 사용하여 아래와 같이 둘 수 있다.

$$\hat{u} = A \exp(ik_Q y) + B \exp(-ik_Q y) \quad (8)$$

여기서 k_Q 는 복소 파수(complex wave number)로서 $k_Q = \omega\sqrt{\rho_Q/\tilde{c}_{66}}$ 이다.

위와 유사하게 전극에 부착된 유체층에 대해서도 운동방정식을 세운다. 우선, 응력-변형을 관계는 $T_{12} = \mu_L \partial v / \partial y + \eta_L \partial^2 v / \partial t \partial y$ 이다. 여기서 v 는 x -방향 변위, μ_L 은 전단 탄성계수, 그리고 η_L 은 점성계수로서 모두 유체층의 변수 혹은 상수들이다. 운동방정식은

$$\frac{\partial T_{12}}{\partial y} = \rho_L \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad (9)$$

가 된다. 여기서 ρ_L 는 유체층의 밀도이다. 이 방정식의 해도 앞과 유사하게 아래와 같은 변수분리 형태를 허용한다.

$$v(r, y, t) = p(r) \hat{v}(y) e^{i\omega t} \quad (10)$$

그러면 식 (9)는

$$\tilde{\mu}_L \frac{\partial^2 \hat{v}}{\partial y^2} + \omega^2 \rho_L \hat{v} = 0 \quad (11)$$

이 된다. 여기서, $\tilde{\mu}_L = \mu_L + i\omega\eta_L$ 이다. 이 방정식의 해도 미지의 상수 C , D 를 사용하여 (8)과 유사한 형태로 놓을 수 있다:

$$\hat{v} = C \exp(ik_L y) + D \exp(-ik_L y) \quad (12)$$

여기서 k_L 는 $k_L = \omega\sqrt{\rho_L/\tilde{\mu}_L}$ 이다.

위에서 제시한 해들은 5 개의 미지수 A , B ,

C , D , 및 E 와 1 개의 미지 방정식 $F(r)$ 을 포함한다. 이들을 구하기 위해 경계조건을 적용한다. 경계조건으로서는, 첫째 수정판 위의 전극과 유체층 사이 경계($y=0$)에서 접촉조건(no-slip condition) $u=v$ 을 적용한다. 두 번째로, 유체층의 바깥쪽 면($y=h_L$)에서는 0 의 전단응력 즉 $\partial \hat{v} / \partial y = 0$ 의 조건을 부여한다. 세 번째 경계조건은 유체층과 접촉한 상부 전극 표면($y=0$)의 전위가 $\phi = -\hat{\phi}_0 e^{i\omega t}$ 이 되어야 한다는 조건이다. 마찬가지로 하부 전극 표면($y=-h_Q$)에서의 조건은 $\phi = \hat{\phi}_0 e^{i\omega t}$ 로 지정할 수 있다. 다음으로, 상하부 전극의 관성효과를 고려한 운동방정식을 나머지 두 개의 경계조건으로 설정한다. 즉, 상부 전극에서는

$$-\int_0^{r_e} (T_{12})_Q r dr + \int_0^{r_e} (T_{12})_L r dr = \int_0^{r_e} \rho_e \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) r dr \quad \text{at } y=0$$

을, 하부 전극에서는

$$\int_0^{r_e} (T_{12})_Q r dr = \int_0^{r_e} \rho_e \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right) r dr \quad \text{at } y=-h_Q$$

을 경계조건으로 설정한다. 여기서 ρ_e 는 전극의 면적 밀도이다. 전극은 가능하면 얇게 도포하여 관성의 효과도 없게 하고 전극 자체의 변형이 영향을 미치지 않도록 하는 것이 유리할 것이다. 그러나, 제작상의 문제 혹은 다른 이유로 하여 전극을 다소 두껍게 하는 경우에도 전극 자체의 변형을 무시할 수 있다면 위 식은 적용될 수 있다. 예로서, 직경 $d_e = 5.5$ mm, 두께 $h_e = 0.01$ mm, 밀도 $\rho_e = 10.5$ g/cm³ 의 전극에 있어서 그 두께는 수정진동자의 대표적 두께 0.1-0.2mm 에 비해 5-10%에 지나지 않지만 질량은 2.5mg 에 이르며 이는 실제 측정대상 점탄성 유체의 대표적 질량 0.01-0.1mg 에 비하면 무척 많은 양이다. 따라서 전극의 변형효과를 무시하며 그 질량효과만을 고려한 본 해석이 유효하다.

위 경계조건들은 6 개의 연립방정식을 구성하며 이를 풀면 미지의 상수들을 구할 수 있다. 본 해석에서 가장 핵심인 상수는 E 로서 그 결과는 다음과 같다.

$$E = \frac{2\hat{\phi}_0}{h_Q P_e} \frac{-K^2 [2(1 - \cos \psi_Q) + 2q_e \psi_Q + q_L \sin \psi_Q]}{(1 - \cos \psi_Q + q_e \psi_Q \sin \psi_Q)(\psi_Q \cot(\psi_Q/2) - q_e \psi_Q^2 - 2K^2) + Q_L} \quad (13)$$

여기서 각종 상수들은 아래와 같이 정의되었다.

$$Q_L = q_L [\psi_Q \cos \psi_Q - (q_e \psi_Q^2 + K^2) \sin \psi_Q]$$

$$K^2 = \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22} \bar{c}_{66}}$$

$$q_e = \frac{\rho_e}{\rho_Q h_Q}, \quad q_L = \frac{\gamma k_L \tilde{\mu}_L \tan \psi_L}{k_Q \bar{c}_{66}}$$

$$\psi_Q = k_Q h_Q, \quad \psi_L = k_L h_L$$

$$\gamma = \frac{r_L^2 P(r_L)}{r_e^2 P(r_e)}, \quad P(r) = \frac{2}{r^2} \int_0^r p(r) r dr$$

K^2 과 q_L 의 식에서 \bar{c}_{66} 의 영향은 무시되었다. $p(r)$ 은 가우스 분포함수를 가정하였으므로 $\gamma = [1 - \exp(-r_L^2/r_e^2)]/[1 - \exp(-1)]$ 이 된다. 이 식으로부터 γ 는 부하의 크기 r_L 과 더불어 증가하며 전극과 동일한 크기에서 1 이 됨을 알 수 있다.

3. 진동특성과 유체 물성치의 관계

서론에서도 제시한 바와 같이 본 연구의 목적은 수정진동자의 진동특성과 점탄성 유체의 물성치의 관계를 밝히는 일이다. 실험적으로 진동특성은 전기적으로 측정되므로 주어진 수정진동자의 기계-전기적 시스템의 등가회로를 확인 할 필요가 있다. 왜냐하면 이로부터 공진주파수 등을 결정할 수 있기 때문이다. 진동특성에는 구체적으로 수정이 공진하는 때의 공진주파수와 이 때의 컨덕턴스 및 주파수 변화에 따라 얻어지는 주파수 밴드 폭 (band width) 등이 포함된다.

어드미턴스(admittance) Y 는 전극에 가해진 외부 전위 진폭에 대한 전류 진폭의 비로 정의된다. 여기서 전류는 표면전하

$$Q = \int_0^r D_2 2\pi r dr$$

의 시간미분과 같다. 앞에서 제시한 D_2 의 식을 대입하고 미분하면 $I = i\omega \varepsilon_{22} A_e (-P_e E + 2\hat{\phi}_0/h_Q)$ 의 전류 식을 얻는다. 여기서 P_e 는 $P(r_e)$ 를 의미한다. 식 (13)의 E 를 대입하면 아래와 같은 Y 의 식을 얻을 수 있다.

$$Y = i\omega C_0 \left(1 - \frac{h_Q P_e}{2\hat{\phi}_0} E \right) \quad (14)$$

여기서 $C_0 = \varepsilon_{22} A_e / h_Q$ 는 수정의 정적 커패시턴스 (static capacitance)이다. 한편 어드미턴스는 실수부 즉 컨덕턴스(conductance) G 와 허수부 즉 서셉턴스(susceptance) B 로 구성된다; $Y = G + iB$.

공진 주파수는 여러가지 관점에서 정의할 수 있으나 본 연구에서는 컨덕턴스 G 가 최대가 되는 때의 주파수로 정의한다. 만약 유체층이 없다면 $q_L = 0$ 이 되고, $K^2 \ll 1$ 및 $q_e \ll 1$ 의 조건 하에서 공진 주파수는 아래 공식에 의해 구할 수 있다.

$$f_0 = f_{or} \left[1 - (4K^2/\pi^2 + 2q_e)(1 - 4q_e + 2K^2 q_e) \right] \quad (15)$$

여기서 $f_{or} = (2h_Q \sqrt{\rho_Q/\bar{c}_{66}})^{-1}$ 이다. 위 식에서 확인할 수 있는 바와 같이, 수정 물질의 점성은 공진 주파수에 거의 영향을 미치지 않는다. 한편 전극의 관성 증가는 q_e 를 증가시키므로 공진 주파수를 낮추는 역할을 한다.

이제 등가 R-L-C 전기회로를 구성하는 저항 R , 인덕턴스 L 및 커패시턴스 C 를 구한다(Fig. 2 참조). 우선, 식 (14)의 어드미턴스는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$Y = Y_0 + Y_m$$

여기서 $Y_0 = i\omega C_0$ 는 정적 커패시턴스 C_0 에 의한 어드미턴스이고, $Y_m = -i\omega C_0 h_Q P_e E / (2\hat{\phi}_0)$ 는 동적 분지(motional branch; Fig. 2 의 우측)에 의한 어드미턴스이다. 동적 분지의 임피던스 Z_m 는 Y_m 의 역으로서 식 (13)을 대입하면 아래 결과를 얻는다.

$$Z_m = \frac{[\tan \varphi + q_e \psi_Q] [\psi_Q \cot \varphi - q_e \psi_Q^2 - 2K^2] + q_e [\psi_Q \cot \varphi - q_e \psi_Q^2 - K^2]}{i\omega C_0 K^2 [2 \tan \varphi + 2q_e \psi_Q + q_L]} \quad (16)$$

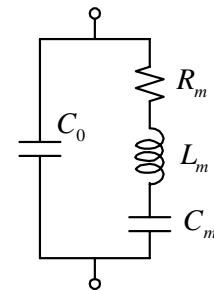


Fig. 2 Equivalent R-L-C circuit for the mechanical-electrical resonance system of the quartz crystal microbalance having an overlayer

여기서 $\varphi = \psi_0 / 2$ 이다.

보통, 전극 위에 부하가 놓인 경우의 공진 주파수 f_{0L} 는 부하가 전혀 없는 경우의 공진 주파수 f_0 에 매우 가깝다. 따라서 아래와 같은 근사가 가능하다.

$$\tan \varphi = \frac{4\psi_0}{\pi^2 - \psi_0^2}, \quad \tan \psi_0 = \frac{\pi^2 - \psi_0^2}{-2\psi_0}$$

또한 ψ_0 는 아래와 같이 근사화 할 수 있다.

$$\psi_0 = k_0 h_0 = \psi(1 - i\xi)$$

여기서 $\psi = \omega h_0 \sqrt{\rho_0 / \bar{c}_{66}}$ 는 ψ_0 의 실수부를 나타내고, $-\xi$ 는 ψ_0 의 실수부에 대한 허수부의 비를 나타낸다: $\xi = \omega \eta_0 / (2\bar{c}_{66})$. 이 ξ 는 Martin 등⁽³⁾이 사용한 것의 반에 해당한다. $\xi \ll 1$ 을 가정하면 임피던스의 식 (16)은 아래와 같이 된다.

$$Z_m = \frac{1}{8\omega_0 K^2} \left\{ (\pi^2 - 8K^2) - [(1 + 4q_L)\psi^2 + 2q_{LR}\psi] + 2i(\xi\psi^2 + q_{LL}\psi) \right\} \quad (17)$$

여기서 q_{LR} 과 $-q_{LL}$ 는 각각 q_L 의 실수부와 허수부를 나타낸다; $q_L = q_{LR} - iq_{LL}$. 한편, 주어진 임피던스 Z_m 은 저항 R_m , 커패시턴스 C_m 및 인덕턴스 L_m 이 직렬 연결에 의해 얻어지는 것으로 가정할 수 있다; $Z_m = R_m + i\omega L_m + 1/(i\omega C_m)$. 따라서 다음을 얻게 된다.

$$R_m = \frac{\pi\xi + q_{LL}}{8C_0 K^2 f_0} \quad (18a)$$

$$L_m = \frac{1}{32C_0 K^2 f_0^2} \left[(1 - 8K^2 / \pi^2) + 2q_{LR} / \pi \right] \quad (18b)$$

$$C_m = \frac{8C_0 K^2}{\pi^2 - 8K^2}. \quad (18c)$$

위 식들은 Martin 등⁽³⁾이 유도한 식들과 일치한다.

부하가 있는 경우의 공진 주파수는 위에서 구한 등가회로 상의 저항, 커패시턴스, 및 인덕턴스로부터 아래와 같이 구할 수 있다.

$$f_{0L} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m C_m}} = f_0 \left[1 - \frac{q_{LR}}{\pi} \right]$$

따라서, 공진 주파수의 변화량 $\Delta f_{0L} = f_{0L} - f_0$ 은

$$\Delta f_{0L} = -q_{LR} f_0 / \pi \quad (19)$$

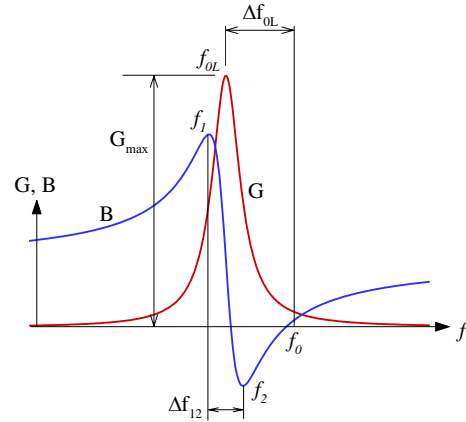


Fig. 3 Sketch illustrating definition of G_{\max} , Δf_{0L} and Δf_{12}

가 되어, 공진 주파수 변화량은 오직 q_L 의 실수부에만 의존한다는 사실을 알 수 있다.

한편, R-L-C 회로이론에 의하면, G_{\max} 은 다음과 같이 주어진다.

$$G_{\max} = \frac{1}{R_m} = \frac{8C_0 K^2 f_0}{\pi\xi + q_{LL}}. \quad (20)$$

그리고, $G_{\max} \Delta f_{12} = f_{0L} / (QR_m)$ 의 관계식을 얻게 된다. 여기서, $Q = 2\pi L_m / R_m$ 는 소위 Q-인자(Q-factor)이며, $\Delta f_{12} = f_2 - f_1$ 는 밴드 폭(band width), 그리고 f_1 과 f_2 는 각각 서셉턴스가 최대 및 최소가 되는 때의 진동수이다(Fig. 3 참조). 그러면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$G_{\max} \Delta f_{12} = \frac{1}{2\pi L_m} = \frac{16K^2 \varepsilon_{22} A_e f_0^2}{\pi h_0} \quad (21)$$

이것은 수정의 정적 커패시턴스의 크기에 해당하는 $G_{\max} \Delta f_{12}$ 가 점탄성 유체의 물성치와 무관함을 의미한다. 나아가 부하가 없다면 저항 R_m 과 점성계수의 비 ξ 의 관계를 있는 아래 근사식을 유도할 수 있다.

$$\xi = \frac{8}{\pi} K^2 C_0 f_0 R_m \quad (22)$$

식 (19)와 (20)으로부터 점탄성 유체의 물성치를 반영하는 두 개의 중요 파라미터는 Δf_{0L} 와 G_{\max} 임을 알 수 있다. 전자는 $-q_{LR}$ 에 따라 선형적으로 증가하고 후자는 q_{LL} 에 따라 감소한다. 한편, q_L

은 다음 식으로 결정된다.

$$q_L = \frac{\gamma k_L \tilde{\mu}_L \tan \psi_L}{k_Q \bar{c}_{66}} = M \exp(i\theta/2) \tan[N \exp(-i\theta/2)] \quad (23)$$

여기서 상수 M , N 은

$$M = \frac{\gamma \sqrt{\rho_L \mu}}{\sqrt{\rho_Q \bar{c}_{66}}}, \quad N = \frac{\pi h_L \sqrt{\rho_L / \mu}}{h_Q \sqrt{\rho_Q / \bar{c}_{66}}} \quad (24)$$

이며, μ , θ 는 다음과 같다: $\mu = \sqrt{\mu_L^2 + (\omega_0 \eta_L)^2}$, $\theta = \tan^{-1}(\omega_0 \eta_L / \mu_L)$ (단, θ 의 범위는 $0 \leq \theta \leq \pi/2$). 여기서 $\omega_0 = 2\pi f_0$ 이다.

전단탄성계수 μ_L 와 점성계수 η_L 가 알려진 어떠한 점탄성 유체가 주어졌을 때 우선 식 (23)과 (24)로부터 q_L 이 결정되며, 이어서 식 (19), (20)을 통해 Δf_{0L} 와 G_{\max} 이 결정된다. 즉 이와 같은 문제 설정에서는 모든 변수들이 유일하게 결정된다. 그러나 역으로 Δf_{0L} 와 G_{\max} 이 실험적으로 측정된 경우 이를 사용하여 물성치를 구하려고 하는 문제 설정에서는 파라미터 값에 따라 해가 유일하게 구해지지 않는 문제가 발생하며 이를 다음 절에서 밝히고자 한다.

4. 파라미터 해석

이 절에서는 점탄성 유체의 두께 h_L 과 물성치 μ_L 및 η_L 의 파라미터 변화가 q_L 에 미치는 영향에 대해 분석하고, 나아가 q_L 이 주어졌을 때 역으로 물성치를 구하는 문제에 대해 고찰하고자 한다. 먼저 h_L , μ_L 및 η_L 이 극단적으로 크거나 작은 경우부터 분석하고 이를 바탕으로 일반적인 경우에 대해 확대해석하고자 한다. 이를 위해 무차원 파라미터 $\Pi_1 = h_L \sqrt{\bar{c}_{66}} / (h_Q \sqrt{\mu})$ 과 $\Pi_2 = \omega_0 \eta_L / \mu_L$ 를 도입한다. 전자는 h_L 이 주된 파라미터로, 후자는 μ_L 과 η_L 이 주된 파라미터로 참여한다. 이에 따라, 매우 얇은 유체층은 $\Pi_1 \rightarrow 0$, 매우 두꺼운 유체층은 $\Pi_1 \rightarrow \infty$ 의 조건에 해당한다. 또한 강체와 같이 점성에 비해 전단탄성이 매우 큰 물질은 $\Pi_2 \rightarrow 0$, 그리고 물과 같이 순수한 뉴턴 유체에 가까운 경우에는 $\Pi_2 \rightarrow \infty$ 의 조건이 된다. 나아가

본 연구에서는 $\gamma = O(1)$ 및 $\rho_L \square \rho_Q$ 의 조건을 가정한다.

한편 이 절에서는 구체적인 예를 제시하는데, 여기서 제시한 수치해석 결과들은 아래 조건에서 구한 것들이다. 우선 수정의 관련 파라미터들은 다음과 같다.

$$c_{66} = 2.947 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$\varepsilon_{22} = 40 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$$

$$\rho_Q = 2.651 \text{ g/cm}^3$$

$$h_Q = 0.0205449 \text{ cm}$$

$$K^2 = 7.74 \times 10^{-3}$$

전극은 은으로 만들어졌으며,

$$h_e = 30 \text{ nm}$$

$$\rho_e = 10.5 \times 3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$$

의 물성치를 가정한다. 이로부터 $q_e = 0.00594$ 을 얻고 이어서 $f_{0r} = 8,114 \text{ kHz}$ 을 얻는다. 나아가 식 (15)에 의해 $f_0 = 7,998 \text{ kHz}$ 을 구할 수 있다.

4.1 매우 얇은 고체 혹은 액체층

부하가 필름과 같이 매우 얇은 경우 ($\Pi_1 \rightarrow 0$), $N \rightarrow 0$ 이며, 식 (23)으로부터 아래 근사식을 얻는다.

$$q_{LR} = q_{Lc} = \pi \gamma \frac{\rho_L h_L}{\rho_Q h_Q} \quad (25)$$

또한, 이를 식 (19)에 대입하면

$$\Delta f_{0L} = -\gamma f_0 \frac{\rho_L h_L}{\rho_Q h_Q} \quad (26)$$

을 얻는다. 이 식은 Sauerbrey 의 공식과 일치한다 (Ward and Delawski⁽⁵⁾ 참조). 단, 여기서는 반경방향의 진폭 변화를 고려한 파라미터 γ 이 추가로 고려되었으므로 더욱 일반적이다. 식 (26)에 따르면 부하의 점성계수나 탄성계수 그 어느 것도 공진주파수 변화 Δf_{0L} 에 영향을 미치지 않는다. 또한 Δf_{0L} 는 γ 에 비례한다. 앞서 2 절에서 제시한 바와 같이 γ 는 전극의 반경 r_e 와 부하의 반경 r_L 이 동

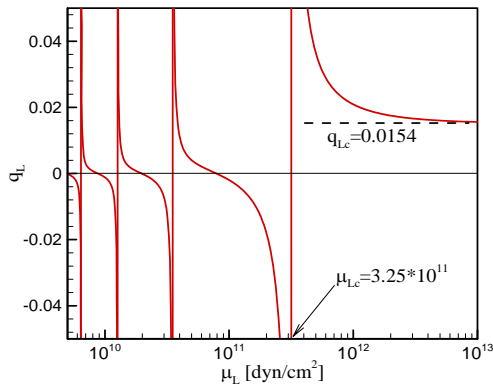


Fig. 4 An example of q_{LR} versus μ_L at $\eta_L = 0$ (solid overlayer)

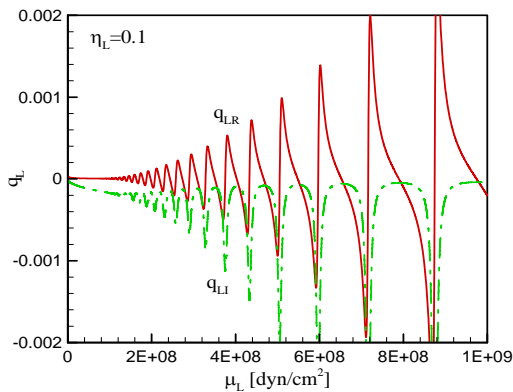


Fig. 5 example of q_L versus μ_L at $\eta_L = 0.1$ [dyn s/cm²]

일할 때는 1 이고 r_L/r_e 이 감소할수록 그 값이 감소하므로 공진주파수의 변화량도 줄어든다.

4.2 매우 두꺼운 강체층

부하가 매우 두꺼운 강체로 이루어진 경우에는 $\Pi_1 \rightarrow \infty$, $\Pi_2 \rightarrow 0$ 으로부터 $N \rightarrow \infty$ 및 $\theta \rightarrow 0$ 을 알 수 있고 이로부터 근사식

$$q_{LR} = M \tan N \tag{27a}$$

$$q_{LI} = 0 \tag{27b}$$

를 얻게 된다. 식 (27a)를 보면, 탄젠트 함수의 특성에 따라, 주어진 q_{LR} 에 대해 무수히 많은 μ_L 가 존재함을 예측할 수 있다. Fig. 4 는 한 예를 보주

고 있다. 이 경우, 탄젠트 함수가 무한대과 되는 가장 큰 μ_L 의 값은

$$\mu_{Lc} = \frac{4h_L^2 \rho_L \bar{c}_{66}}{h_Q^2 \rho_Q}$$

임을 보여줄 수 있다. 이보다 큰 μ_L 에서는 그림상에서 이해할 수 있는 바와 같이 $\mu_L \rightarrow \infty$ 시 $q_{LR} \rightarrow q_{Lc} = 0.0154$ 의 점진적 거동을 보인다. 그러나 매우 두꺼운 탄성체를 대상으로 하여 수정진동자를 사용하여 물성치를 측정하는 일은 거의 없을 것으로 생각된다.

4.3 매우 두꺼운 뉴턴 유체층

매우 두꺼운 뉴턴 유체의 경우에는 $\Pi_1 \rightarrow \infty$, $\Pi_2 \rightarrow \infty$ 에 의해 $N \rightarrow \infty$ 및 $\theta \rightarrow \pi/2$ 의 점진적 값을 보인다. 나아가 $\mu_L = 0$ 이므로 $\mu = \omega_0 \eta_L$ 을 알 수 있으며, 점도가 매우 높은 유체의 경우 ($\eta_L \rightarrow \infty$), q_{LR} 은 식 (25)와 같이 되며 q_{LI} 는 $q_{LI} \rightarrow 0$ 이 된다. 따라서 이 경우도 q_L 은 유체의 점성계수와 무관하며 오직 유체 질량에만 의존한다. 다른 한편, 액체의 점성이 매우 낮은 경우 ($\eta_L \rightarrow 0$)에는, 다음 결과를 유도할 수 있다.

$$q_{LR} = -q_{LI} \rightarrow \gamma \frac{\sqrt{\rho_L \omega_0 \eta_L / 2}}{\sqrt{\rho_Q \bar{c}_{66}}} \tag{28}$$

따라서 q_L 은 $\sqrt{\eta_L}$ 에 비례한다. 낮은 점도의 경우 공진 주파수 변화량 Δf_{0L} 은 아래 식으로 결정된다.

$$\Delta f_{0L} = -\gamma f_0^{3/2} \frac{\sqrt{\rho_L \eta_L}}{\sqrt{\pi \rho_Q \bar{c}_{66}}} \tag{29}$$

이 결과는 파라미터 γ 만 제외하면 Kanazawa and Gordon⁽²⁾이 유도한 결과와 같다.

수치해석에 의하면 매우 두꺼운 뉴턴 유체의 경우, η_L 의 증가와 더불어 q_{LR} 은 단조 증가하는 양상을, $-q_{LI}$ 는 증가 후 감소하는 양상을 보인다.

4.4 점탄성 유체층

임의의 물성치를 가진 점탄성 유체가 임의의 두께로 전극에 도포된 일반적으로 경우를 고려한다. 이같이 일반적인 경우는 수치해석에 의해 파라미터의 영향을 확인할 수밖에 없다. Fig. 5 는 $\eta_L = 0.1$

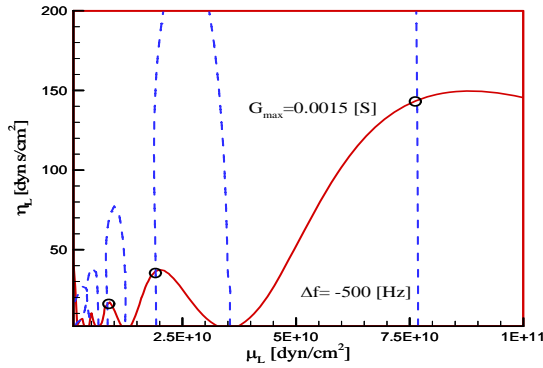


Fig. 6 An example of determining μ_L and η_L from the required values of G_{\max} and Δf . The solid and dashed contour lines correspond to $G_{\max} = 0.0015[S]$ and $\Delta f = -500[Hz]$, respectively

[dyn s/cm²]에서 μ_L 의 변화에 따른 q_L 의 변화를 그린 것이다. 그림으로부터 q_L 은 μ_L 의 변화와 더불어 진동하는 양상을 확인할 수 있다. 이러한 진동 양상은 낮은 점성계수에서 더욱 심화된다. 진동 폭은 μ_L 이 감소할수록 줄어든다. 여기서도 동일한 q_L 을 가져다 주는 복수의 파라미터 세트 (μ_L, η_L)를 확인할 수 있다. Fig. 6는 (μ_L, η_L) 평면 상에서 이를 보여주는 하나의 예이다. 그림에서 실선은 $G_{\max} = 0.0015[S]$ 의 등고선을, 쇄선은 $\Delta f = -500[Hz]$ 의 등고선을 나타내는데, 그림에서 작은 원으로 표시한 바와 같이 두 곡선의 교점에 해당하는 (μ_L, η_L)가 3개 존재함을 알 수 있다. 그림 상에서는 3개밖에 보이지 않지만 (μ_L, η_L)좌표의 원점으로 접근함에 따라 교점은 실제로 무수히 많다.

이처럼 같은 q_L 에 대해 복수의 (μ_L, η_L)이 존재한다는 것은 실제로 중요한 의미를 지닌다. 왜냐하면, 실험에서 측정된 데이터로 직접 계산되는 양은 q_L 이며 (μ_L, η_L)이 아니라서 실험결과로부터 점탄성 유체의 점성계수와 전단 탄성계수를 유일하게 결정할 수 없기 때문이다. 이 경우에는 다른 파라미터(예를 들면 점탄성 유체의 두께)를 변화시키면서 실험하고 그 데이터들로부터 물성치들을 유일하게 결정할 수 있을 것인지에 대한 연구가 필요할 것으로 예상된다.

5. 결론

전기 및 역학적인 관점에서 수정진동자에 관한 이론해석을 수행하였다. 이론해석에서는 전극의 관성효과, 수정의 감쇄효과, 유체층의 크기 효과, 두께 효과를 동시에 고려하였으며, 본 해석으로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 매우 얇은 고체 혹은 유체층의 경우, Sauerbrey의 공식을 확인할 수 있었으며, 더불어 부하의 사이즈가 커지면 공진 주파수 변화량도 증가한다. 또한 이 경우 물성치는 공진 주파수 변화에 영향을 미치지 않는다.

(2) 매우 두꺼운 뉴턴 유체층의 경우, 점도가 매우 높으면 공진 주파수 변화량은 유체 물성치와 무관하다.

(3) 매우 두꺼운 뉴턴 유체층의 경우, 점도가 매우 낮으면 공진 주파수 변화량은 $\sqrt{\eta_L}$ 에 비례한다. 또한 이 경우 Kanazawa and Gordon (1985)이 유도한 공식을 확인할 수 있었다.

(4) 일반적인 점탄성 유체의 경우, 주어진 공진 주파수와 최대 컨덕턴스를 주는 물성치는 유일하게 결정되지 않으며 복수의 해가 존재함을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2005년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 국가지정연구실사업으로 수행된 연구임.(과제번호: 2005-01091)

참고문헌

- (1) Uerbrey, G., 1959, "Verwendung Von Schwingquarzen Zur Wagung Dunner Schichten Und Zur Mikrowagung," *Z. Phys.*, Vol. 155, pp. 206~222.
- (2) Kanazawa, K. K. and Gordon II, J. G., 1985, "Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid," *Anal. Chem.*, Vol. 57, pp. 1770~1771.
- (3) Martin, S. J., Granstaff, V. E. and Frye, G. C., 1991, "Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading," *Anal. Chem.*, Vol. 63, pp. 2273~2281.
- (4) Reed, C. E., Kanazawa, K. K. and Kaufman, J. H., 1990, "Physical Description of a Viscoelastically Loaded AT-Cut Quartz Resonator," *J. Appl. Phys.*, Vol.

- 68, pp. 1993~2001.
- (5) Ward, M. D. and Delawski, E. J., 1991, "Radial Mass Sensitivity of the Quartz Crystal Microbalance in Liquid Media," *Anal. Chem.*, Vol. 63, pp. 886~890.
- (6) Hillier, A. C. and Ward, M. D., 1992, "Scanning Electrochemical Mass Sensitivity Mapping of the Quartz Crystal Microbalance in Liquid Media," *Anal. Chem.*, Vol. 64, pp. 2539~2554.
- (7) Josse, F., Lee, Y., Martin S. J. and Cernosek, R. W., 1998, "Analysis of the Radial Dependence of Mass Sensitivity for Modified-Electrode Quartz Crystal Resonators," *Anal. Chem.*, Vol. 70, pp. 237~247.
- (8) Efimov, I., Hillman, A. R. and Schultze, J. W., 2006, "Sensitivity Variation of the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance in Response to Energy Trapping," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2572~2577.
- (9) Gwenin, C. D., Jones, J. P., Kalaji, M., Lewis, T. J., Llewellyn, J. P. and Williams, P. A., 2007, "Viscoelastic Change Following Adsorption and Subsequent Molecular Reorganisation of a Nitroreductase Enzyme on a Gold Surface: A QCM Study," *Sensors and Actuators B*, Vol. 126, pp. 449~507.
- (10) Li, F., Wang, J. H. C. and Wang, Q.-M., 2007, "Thickness Shear Mode Acoustic Wave Sensors for Characterizing the Viscoelastic Properties of Cell Monolayer," *Sensors and Actuators B* (in press)
- (11) Nwankwo E. and Durning, C. J., 1999, "Fluid Property Investigation by Impedance Characterization of Quartz Crystal Resonators. Part II: Parasitic Effects, Viscoelastic Fluids," *Sensors and Actuators*, Vol. 72, pp. 195~202.
- (12) Kim, J.-M., Chang, S.-M. and Muramatsu, H., 1999, "Monitoring Changes in the Viscoelastic Properties of Thin Polymer Films by the Quartz Crystal Resonator," *Polymer*, Vol. 40, pp. 3291~3299.
- (13) Kunze, M., Shull, K. R. and Johannsmann, D., 2006, "Quartz Crystal Microbalance Studies of the Contact Between Soft, Viscoelastic Solids," *Langmuir*, Vol. 22, pp. 169~173.
- (14) Zelenka, J., 1986, "Piezoelectric Resonators and Their Applications," Elsevier.
- (15) Buttry, D. A. and Ward, M. D., 1992, "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *Chem. Rev.*, Vol. 92, pp. 1355~1379.
- (16) Lin, Z., Hill, R. M., Davis, H. T. and Ward, M. D., 1994, "Determination of Wetting Velocities of Surfactant Superstreaders with the Quartz Crystal Microbalance," *Langmuir*, Vol. 10, pp. 4060~4068.
- (17) Lin, Z. and Ward, M. D., 1996, "Determination of Contact Angles and Surface Tensions with the Quartz Crystal Microbalance," *Anal. Chem.*, Vol. 68, No. 8, pp. 1285~1291.