

수정진동자를 이용한 NaF의 결정화에 관한 연구

한성웅 · 손세영 · 송성훈 · 김종민* · 김우식** · Hiroshi Muramatsu* · 장상목†

동아대학교 공과대학 화학공학과

*일본 세이코 연구소, 연구개발센터

**경희대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 4월 2일 접수, 2002년 9월 6일 채택)

Study on the Crystallization of NaF using Quartz Crystal Analyzer

Sung-Woong Han, Se-Young Son, Seong-Hun Song, Jong-Min Kim*, Woo-Sik Kim**,
Hiroshi Muramatsu* and Sang Mok Chang†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*R&D Center, Seiko Instruments Inc., Chiba 270-2222, Japan

**Department of Chemical Engineering, Kyung-Hee University, Yongin 449-701, Korea

(Received 2 April 2002; accepted 6 September 2002)

요 약

에틸알코올의 첨가로 과포화가 유도되는 NaF 결정화 과정을 수정진동자를 이용하여 측정하였다. 준안정 상태의 NaF 용액에 에틸알코올을 첨가하면 NaF의 용해도가 감소하여 NaF 과포화가 형성되어 결과적으로 NaF 결정이 생성 및 성장한다. NaF 용액의 과포화에서 결정 생성 및 성장하는 변화를 감지하기 위하여 수정진동자의 금전극 표면을 염산시스테인 (cysteamine hydrochloride; 2-mercaptoethylamine hydrochloride)으로 self-assembly하여 수식하여 응용 가능성을 검토하였다. 과포화 과정을 통해 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 표면 위에 흡착되면 흡착된 양에 비례하여 수정진동자 주파수가 변화하기 때문에 주파수 변화를 측정함으로써 간접적으로 NaF 결정화 과정을 분석할 수 있었다. 알코올의 주입량을 1-5 ml로 변화시킴으로써 용액 중에 형성되는 NaF의 과포화 농도의 수준을 변화시켜 주었으며, 염산시스테인 박막에 대한 주파수 변화를 분석함으로써 주입량에 따른 NaF 결정화 정도를 해석할 수 있었다. 이들 결과들을 통하여 수정진동자를 이용한 NaF 결정화 과정의 분석이 가능함을 알 수 있었다.

Abstract – The crystallization of NaF driven by adding ethanol was monitored using quartz crystal analyzer (QCA). Adding ethanol to NaF solution reduced the solubility of NaF and consequently led to nucleation and growth of NaF crystals. To investigate the crystallization behavior of NaF, a gold electrode of QCA was modified by anchoring with 2-mercaptoethylamine hydrochloride based on a self-assembly method. Frequency of QCA varied with the amount of NaF adsorbed on the self-assembled layer of 2-mercaptoethylamine hydrochloride, and thereby the process of NaF crystallization could be analyzed indirectly by monitoring the frequency change of QCA. To change the extent of supersaturation of NaF, the amount of ethanol added to the solution was varied from 1 to 5 ml. Then, the effect of the extent of the supersaturation on the crystallization was examined by analyzing the frequency changes of QCA coated with 2-mercaptoethylamine hydrochloride. It was shown that the QCA technique could be well applied for the characterization and analysis of the crystallization behavior of NaF.

Key words: Crystallization, NaF, QCA, Metastable, Nucleation

1. 서 론

액상의 용액에 녹아있는 용질의 용해도를 과포화 상태로 변화시켜 용질이 고체입자로 생성되게 하는 결정화공정은 화학공업, 식품공업, 약품제조업, 고분자, 무기재료, 전자공업, 유리, 반도체, 생명공학, 정밀화학 등 여러 산업에서 물질 분리 및 결정재료 제조를 위하여 널리 이용

되어 왔다. 최근에는 첨단 소재의 제조를 위한 새로운 공정 개발을 위하여 결정화 기초 현상 연구 더불어 고체결정-유체간의 유동, 액-액간의 혼합 및 고체 결정입자의 연속 배출속도 등에 관한 연구를 종합적으로 수행하고 있다.

용액의 농도는 결정화에서 매우 중요한 요소이다. 용액은 그 상태에 따라 불포화용액, 포화용액, 과포화용액으로 구분되어진다. 용액에서 결정화 현상이 발생하기 위해서는 반드시 과포화 상태의 농도를 유지해야 한다. 과포화 미만의 농도에서는 결정화가 일어나지 않는다. 불포화 용액의 경우 고체 석출은 일어나지 않으며 항상 같은 상태를 유지하므

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smjang@mail.donga.ac.kr

로 안정화 용액이라 하지만 과포화용액의 경우에는 자체적으로 결정화 현상이 발생할 수 있으므로 불안정 용액이라 한다. 그러나 용액이 과포화 상태라도 저절로 결정이 생성되는 것은 아니다. 과포화 농도가 낮은 경우에는 결정화 현상을 일으킬 수 있는 필요조건을 만족시켰음에도 결정이 석출되지 않는 경우가 있다. 이와 같은 과포화용액이면서도 안정한 상태를 유지하는 용액을 준안정 용액이라고 한다. 준안정 용액의 특징은 용액 내에서 스스로 결정화 현상을 유발하지는 않지만 외부에서 결정입자를 제공하거나, 용해도를 낮게 하는 물질이 투입될 경우에는 결정입자가 성장될 수 있다.

수정진동자 분석기(quartz crystal analyzer; QCA)를 이용한 계측은 크게 물리적인 계측과 화학적인 계측으로 분류할 수 있다. 이는 수정 자신의 물리적 특성 변화를 이용한 것과 수정 표면에 물질의 흡착에 따른 공진주파수의 변화를 이용하는 것으로 물리적 계측은 주로 수정 자체의 물리적 특성 변화를 이용한 것으로 시계와 컴퓨터 CPU의 진동자, 온도 계측, 압력 계측 등을 들 수 있다. 화학적 계측은 수정진동자 표면에서 일어나는 물질의 흡착이나 누적 등에 의한 공진주파수 변화를 이용한 것으로 가스 계측[1, 2], 이온 농도 측정[3], 항원항체 반응에 의한 면역 반응 계측[4, 5], 점도 측정, 겔화 반응 분석[6], 상전이 반응 해석[7], 전기분해 반응 해석, 전기화학 반응 해석[8, 9] 등을 들 수 있다.

수정진동자는 액체와 접촉한 상태에서는 발진이 되지 않을 것으로 생각되어 왔으나, 액체와 접촉한 상태에서도 발진이 가능하다는 것이 Nomura와 Nagamura[3] 등에 의해서 밝혀진 이후, 본 그룹에 의하여 자기조직화 과정분석, 폴리피롤 전기중합분석[10, 11], 고분자 상전이 현상분석[12] 등 광범위하게 응용, 연구되고 있다.

수용액 중에서 수정진동자의 발진을 이용하여 화학 계측할 경우, 크게 수정진동자 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용하는 경우와 액체의 물성 변화를 이용하는 경우로 나눌 수 있다. 수정진동자의 표면에 물질의 흡착과 탈착 현상을 이용한 계측의 대표적인 것으로 전기화학적 측정이 있다. 이는 금속 이온이나 음이온을 수정진동자 표면에 석출시켜서, 이에 따른 수정진동자의 발진주파수의 변화를 측정함으로써 석출된 이온량을 계산하는 것이다. 또한 전극반응에 따른 수정진동자 표면의 중량변화를 측정함으로써 전극의 부식, 전해중합막의 생성 메카니즘의 분석에도 응용되고 있다.

액체의 물성 즉 점탄성막 측정에 대한 응용은 극히 최근에 연구 보고되고 있지만 광범위한 응용에 의해 활발하게 검토되고 있다. 점탄성막 측정의 지표로서는 공진주파수 이외에 공진저항이라는 새로운 개념이 도입되어 이용된다. 이 점성변화를 측정함으로써 체내 발열물질의 일종인 엔도톡신의 분석이나 혈액의 응고 반응의 해석, 액정이나 지질 등의 고분자 박막의 상전이 분석 등을 할 수 있다[13].

본 연구에서는 준안정 상태의 NaF 용액에 첨가제로 에틸알콜을 첨가하여 NaF의 물에 대한 용해도를 낮추어 NaF 결정을 생성시키고, 생성된 NaF 결정을 염산시스테인이 self-assembly된 수정진동자 표면 위에 흡착시킴으로써 NaF 결정화에 대한 분석 가능성을 검토한 것이다.

2. 이 론

Fig. 1은 수정진동자의 모식도와 진동모드를 나타낸 것이다. 수정진동자 양면에 있는 전극에 RF(Radio-Frequency) 전압을 걸어주면 수정진동자 수직 방향으로 전장이 형성되어지고 수정진동자는 전장과는 수직인 수평방향으로 진동하게 된다. 이때, 수평방향으로 진동하는 수정진동자의 전극 표면 위에 특정 물질이 흡착하게 되면 진동에너지가 감소하게 되고, 결과적으로 흡착된 물질의 양에 비례하여 수정진동자의 주파수가 감소하게 된다. 이를 관계 즉, 중량변화와 공진주파수의 관계식이 Sauerbrey에 의해 유도되었다[14].

액체 중에서 횡 방향으로 탄성 진동을 하는 경우 액체와 접한 수정진

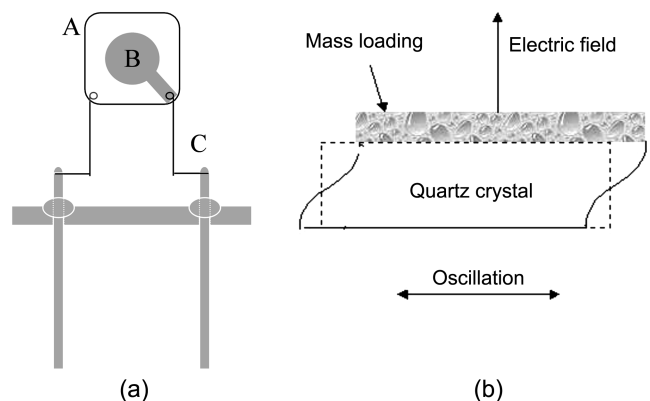


Fig. 1. Conceptual diagram of quartz crystal analyzer to detect vibration change with adsorption of NaF on self-assembly layer of cysteamine hydrochloride. (a) AT-cut quartz crystal analyzer system and (b) shear vibration model of quartz crystal. A; quartz crystal, B; electrode, C; lead wire.

동자의 발진주파수 특성에 관한 식은 Kanazawa 등에 의해 유도되었다[15]. 액체 중에서 수정진동자의 공진저항은 수정진동자의 전기적 등가 회로와 역학적인 등가 회로 모델로부터 공진 상태에서의 점성 변화를 의미하는 수정진동자의 공진 저항 개념은 Muramatsu에 의해 소개되었다[16-18].

이러한 연구들을 토대로 수정진동자의 공진 주파수가 단지 흡착한 물질의 양 뿐만 아니라 수정진동자 주변의 용액의 물성에 의해서도 변화한다는 사실이 밝혀졌다. 즉, 공기 중에서 진동하고 있는 수정진동자를 용액에 담그면 수정진동자는 전단응력에 의해 진동할 때 역학적 저항을 받아 진동에너지가 감소하게 된다. 역학적 저항에 의한 진동에너지의 감소는 용액에 의한 일종의 질량부하효과로 작용하여 공진주파수도 변화한다[19, 20].

3. 실험

본 실험에 사용된 9 MHz 수정진동자는 수정판의 양면에 직경 5 mm 인 금 전극이 형성되어 있다. 용액속에서 실험이 가능하도록 한쪽 면만 용액과 접촉하도록 Fig. 2와 같이 자체 제작한 수정진동자 셀을 사용하

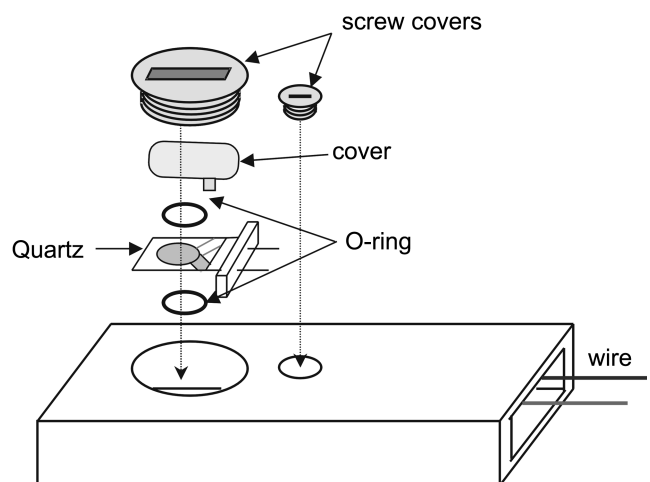


Fig. 2. Schematic diagram of quartz cell for monitoring vibration change with adsorption of NaF on self-assembly layer of cysteamine hydrochloride.

있고 실험 장치로는 수정진동자 분석기(QCA917, Seiko EG&G)를 사용하였다. 수정진동자의 실험에 있어 전극표면 전처리의 과정은 먼저 piranha solution(hydrogen peroxide:sulfuric acid=1:3)으로 10-15초 정도 etching을 거친 다음 에탄올로 세척, 그리고 질소가스로 건조시키는 과정을 거쳤다[21, 22]. DMF(N,N-dimethylformamide) 용액에 넣고 교반하면서 Lancaster에서 구입한 0.01 M 염산시스테인을 투입하여 self-assembly과정을 살펴보고있다. 여기서 염산시스테인의 용제로 수용액상으로 제작할 때 야기되는 OH(hydroxide)기와의 반응성으로 인해 반응성이 적은 DMF를 사용하였다. self assembly를 한 다음 수정진동자를 DMF 용액으로 2-3회 세척한 후, 질소가스로 건조시켜 다시 증류수로 세척하여 건조하였다. 본 실험이 NaF 수용액상에서 행해지므로 증류수로 세척한 다음 반드시 건조하여야 한다. 증류수에 NaF 3.5%(Vol%)를 녹여 준안정 상태의 NaF 용액을 만들고 자체 제작 셀을 이용하여 수정진동자 주파수 변화에 대한 교반의 영향을 최소화시켜 실험하였다. 이후 교반을 하면서 준안정 상태의 NaF 수용액에 에틸알콜을 각각 1 ml, 3 ml, 5 ml씩 단계적으로 주입하여 NaF 과포화 상태를 걸쳐 NaF 결정을 형성시켰다. 형성된 NaF 결정이 수정진동자의 금전극 표면과 염산시스테인 self-assembly 막에 대한 흡착여부를 검토하였고 수정진동자 분석기의 주파수 변화를 측정하여 NaF 결정과정 분석 가능성을 검토하였다.

수정진동자 표면에 긴사슬의 유기물이 흡착할 경우, 수정진동자 주파수변화에 흡착된 물질의 점탄성적 특성이 지대한 영향을 준다. 반면 수정진동자 표면에 무기분자가 흡착할 경우, 흡착 거동은 전적으로 탄성적인 흡착으로 수정진동자 주파수변화에 흡착된 물질의 점탄성적 특성이 거의 영향을 주지 않는다. 이러한 이유로 본 실험에서 염산시스테인 self-assembly 과정을 분석할 때는 수정진동자의 주파수 변화와 공진저항 변화를 동시에 분석하였지만 NaF 결정과정 분석 실험에서는 수정진동자의 주파수 변화만 측정하여 분석하였다.

4. 결과 및 토론

Fig. 3은 수정진동자 금전극 표면을 염산시스테인으로 self-assembly 하는 동안의 주파수 변화를 측정한 결과이다. Fig. 3에서 self-assembly에 의해 수정진동자의 주파수가 약 200 Hz정도 감소하고 그 이후에 수정진동자가 안정화된 것을 알 수 있다. Sauerbrey 식에 의하면 약 200 ng의 염산시스테인이 수정진동자 표면에 self-assembly 된 것으로 계산된다[14].

Fig. 3(a)를 보면 염산시스테인을 주입하면 수정진동자의 주파수가 급격히 감소하였다가 서서히 증가하면서 안정화되어가는 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)를 보면 공진저항은 공진주파수 변화보다는 조금 늦게 변화하기 시작하여 400초를 경과하는 시간에서 극대값을 나타내다가 감소하여 안정화되어가는 것을 볼 수 있다. 이는 처음 염산시스테인 용액을 주입하면 순간적으로 수정진동자 부위로 염산시스테인이 모여들었다가 교반에 의해 용액전체로 균일하게 분포되기 때문으로 사료된다. 그리고 180 Hz정도 주파수가 변화하였는데 공진저항영향을 고려하지 않고 순수하게 염산시스테인의self-assembly에 의한 변화라고 가정 한다면 약 180 ng의 염산시스테인이 수정진동자 표면에 self-assembly된 것으로 계산된다. 이 값은 이론적 염산시스테인 분자의 kinetic diameter인 3.8Å(Aungstrom)을 바탕으로 계산한 이론적 계산량의 약 6배에 해당한다[23-25]. 스퍼터링하여 형성한 수정진동자의 금표면을 고려하여 유효 표면적이 이론적 표면적의 5-6배 정도 된다고 생각 하더라도 염산시스테인이 180 ng이 수식되었다는 것은 수정진동자의 금전극 표면을 염산시스테인이 전반적으로 수식하고 있다고 가정하여도 무방할 것이다.

Fig. 4는 순수한 수용액에 에틸알코올을 1 ml씩 단계적으로 투입하면서 염산시스테인이 수식된 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정한

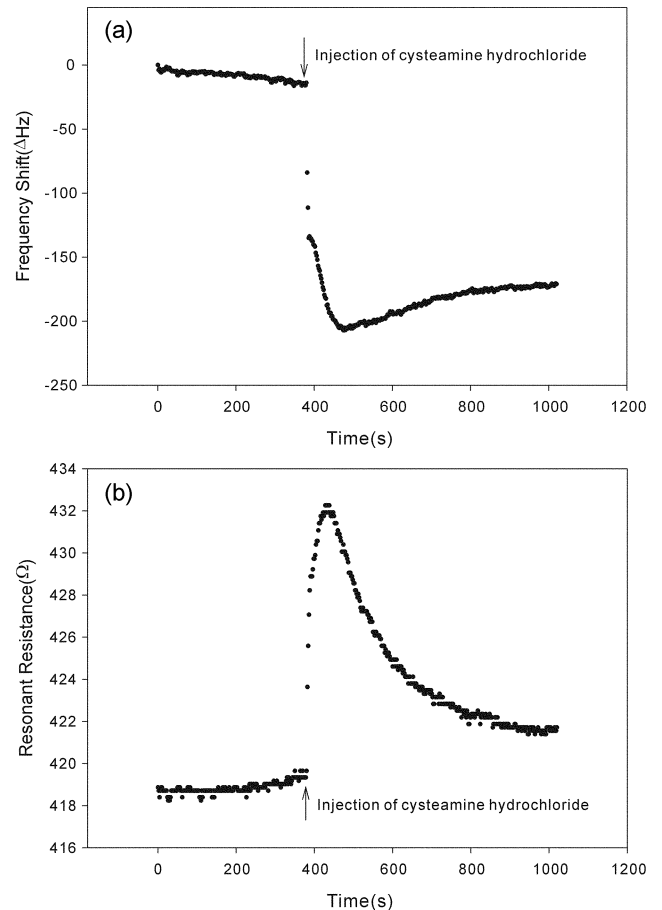


Fig. 3. (a) Typical frequency responses during self-assembly process of cysteamine hydrochloride on the gold electrode of quartz crystal, (b) Typical resistance responses during self-assembly process of cysteamine hydrochloride on the gold electrode of quartz crystal.

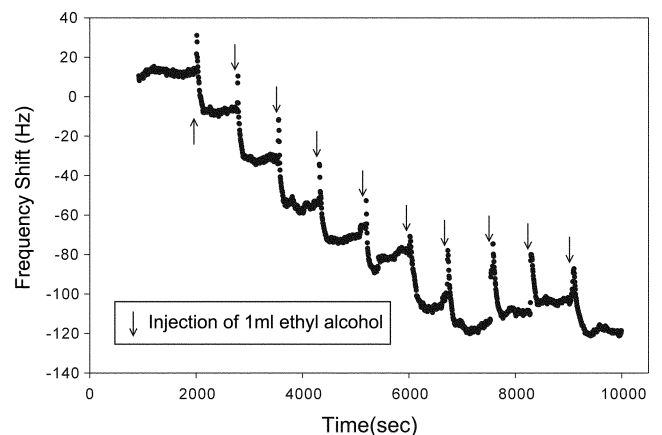


Fig. 4. Frequency response of quartz crystal in pure water as ethanol was injected. At each injection, 1 ml of ethanol was loaded.

것이다. Fig. 4에서 수용액에 에틸알코올을 1 ml씩 투입하면 처음 6회까지는 한번 투입 때마다 약 20 Hz씩 주파수가 감소하다가 그 이후로는 주파수의 변화가 작아짐을 알 수 있다. 이 사실은 증류수에 에틸알코올이 첨가되면 수정진동자 전극표면의 용액물성이 변화함과 동시에 수정진동자 전극표면에 에틸알코올이 흡착되어 수정진동자의 진동수가 감소된다고 생각된다.

염산시스테인을 수식하지 않은 금전극 수정진동자를 사용하여도 비

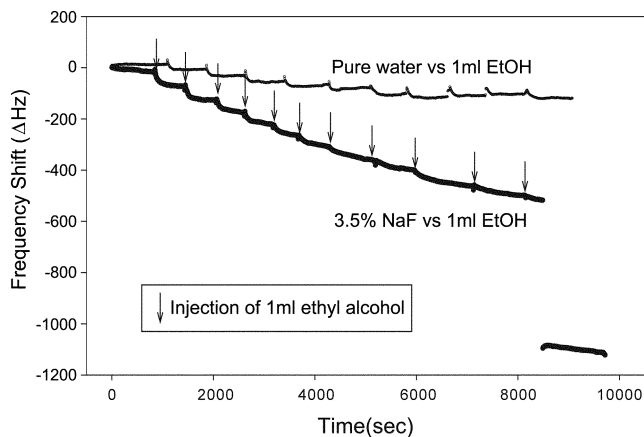


Fig. 5. Frequency response of quartz crystal in 3.5% NaF solution as ethanol was injected. At each injection, 1 ml of ethanol was loaded.

슷한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 3.5% NaF 용액에서 에틸알코올을 투입하면서 비교 실험을 하여도 염산시스테인이 수식되지 않은 금전극 수정진동자의 경우, 주파수 변화가 순수한 수용액에 에틸알코올을 투입하였을 때와 거의 비슷하였다. 즉 3.5% NaF 용액에서 에틸알코올을 투입하면 준안정 상태에서 과포화 과정을 걸쳐 NaF 결정이 생성되지만 금전극 표면에는 생성된 NaF 결정이 흡착되지 않고 단지 에틸알코올의 영향만 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 염산시스테인이 수식된 수정진동자를 사용하여 측정하면 3.5% NaF 용액에서 에틸알코올을 투입하였을 때 수정진동자의 주파수 변화가 순수한 수용액에 에틸알코올을 투입하였을 때 수정진동자의 주파수 변화보다 훨씬 크게 나타났다. 즉 에틸알코올 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 박막에 선택적으로 흡착됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 금전극표면을 염산시스테인으로 self-assembly하여 수식한 수정진동자를 3.5% NaF 수용액에 넣어 주파수가 안정화되면 1ml씩의 에틸알코올을 연속적으로 투입하면서 주파수 변화를 측정 한 것이다. 한편, 에틸알코올 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 self-assembly막에 흡착하는지 여부를 검토하기 위하여 같은 조건에서 NaF가 없는 증류수에 수정진동자를 넣어 주파수가 안정되면 1ml씩 에틸알코올을 단계적으로 투입하면서 주파수변화를 측정 한 결과(Fig. 4)와 비교 분석하였다.

Fig. 5에서 NaF 용액에 에틸알코올을 1ml씩 투입하면 처음 10회까지는 에틸알코올 한번 투입 때 마다 약 50 Hz정도 공진주파수 감소를 보이다가 11회 투입 후 공진주파수가 600 Hz정도 급격히 감소하다가 안정화되는 것을 알 수 있다. 그러나 증류수에 에틸알코올을 1ml씩 투입하면 처음 6회까지 에틸알코올 한번 투입 때마다 약 20 Hz정도 주파수가 감소하였다. 이 결과에서 에틸알코올 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 박막에 선택적으로 흡착됨을 알 수 있다. NaF 용액에 11번째 에틸알코올을 투입하면 공진 주파수가 급격히 변화하는데, 이는 NaF 결정이 서서히 생성되다가 어느 순간 열역학적으로 급격하게 불안정하게 되어 NaF 결정이 급격하게 생성되기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6은 투입하는 에틸알코올의 양의 영향을 분석하기 위하여 Fig. 5와 동일한 조건에서 에틸알코올을 3ml씩 단계적으로 투입하면서 주파수 변화를 측정 한 것이다. 이 경우에는 처음 6회까지 에틸알코올 한번 투입 때마다 평균 200 Hz정도의 주파수 감소를 보이다가 7회 투입에서 1,500 Hz정도 공진주파수가 급격히 감소함을 알 수 있다. 3ml씩 에틸알코올을 투입하면 한번 투입할 때의 공진주파수가 1ml씩 에틸알코올을 투입할 때 보다 훨씬 많이 변하고, 전체적으로도 3ml씩 에틸알코올을 투입할 때가 1ml씩 에틸알코올을 투입할 때 보다 주파수 변화가 훨씬 큼

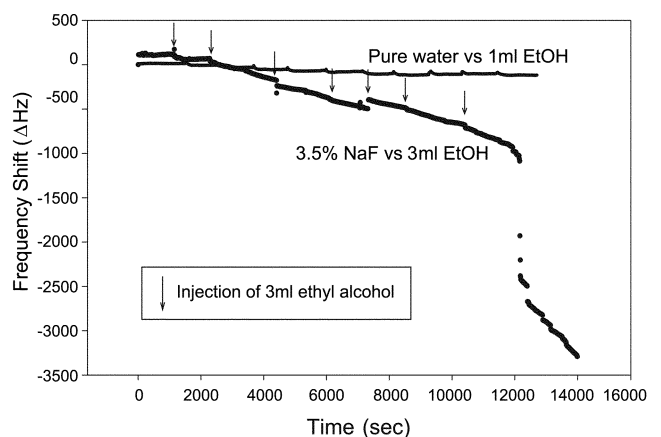


Fig. 6. Frequency response of quartz crystal in 3.5% NaF solution as ethanol was injected. At each injection, 3 ml of ethanol was loaded.

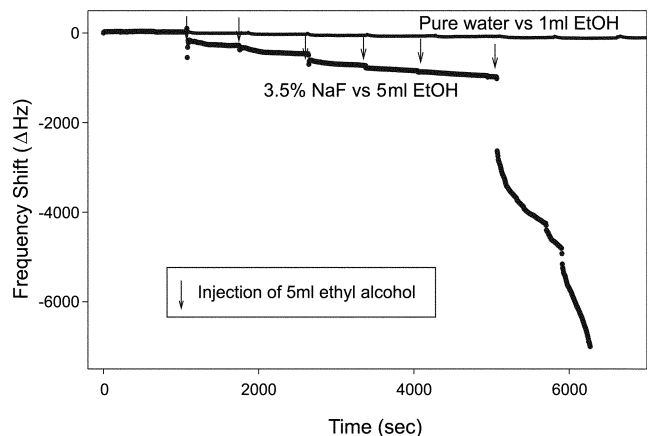


Fig. 7. Frequency response of quartz crystal in 3.5% NaF solution as ethanol was injected. At each injection, 5 ml of ethanol was loaded.

을 알 수 있다. 이는 적은 양의 에틸알코올을 투입하면 준안정상태가 보다 지속적으로 유지되고 결정화도 서서히 일어나기 때문으로 사료된다.

Fig. 7도 투입하는 에틸알코올 양의 영향을 분석하기 위하여 Fig. 5와 동일한 조건에서 에틸알코올을 5ml씩 단계적으로 투입하면서 주파수 변화를 측정 한 것이다. 이 경우에도 처음 5회까지 에틸알코올 한번 투입 때마다 평균 250 Hz 정도의 주파수 감소를 보이다가 6회 투입 후 4,000 Hz 이상 공진주파수가 급격하게 감소함을 알 수 있다. 3ml 투입 시와 비교하면 처음 5회 투입까지의 공진주파수 변화는 3ml씩 투입한 결과와 비슷하지만, 전체 공진주파수 감소량이 7,000 Hz이상으로 매우 큼을 알 수 있다. 이들 결과를 비교하기 위하여 Fig. 5-7결과를 Fig. 8에 함께 도식하였다.

Fig. 8은 금전극 표면을 염산시스테인으로 수식한 수정진동자를 3.5% NaF 용액에 넣어 주파수가 안정화되면 각각 1, 3, 5 ml 씩의 에틸알코올을 단계적으로 투입하면서 주파수변화를 측정 한 결과를 비교한 것이다. Fig. 8에서 한번에 투입하는 에틸알코올의 양이 많을수록 공진주파수 변화가 커짐을 알 수 있고 또한 급격히 공진주파수가 변화할 때에도 훨씬 크게 변화함을 알 수 있다. 즉, 투입하는 에틸알코올의 양이 적으면 에틸알코올을 투입하여도 준안정 상태가 비교적 지속적으로 유지되어 서서히 결정화되고, 투입량이 어느 정도 이상 되면 열역학적으로 불안정하여 급격히 결정화가 일어난다고 생각된다. 이들 결과, 에틸알코올을 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 박막에 선택적으

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단(KRF-2001-042-E00057)의 연구비로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- King, W. H.: *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).
- Hlavay, J. and Guibault, G. G.: *Anal. Chem.*, **36**, 1735(1964).
- Nomura, T. and Nagamune, T.: *Anal. Chim. Acta*, **131**, 97(1981).
- Shons, H., Dorman, F. and Najarian, J.: *J. Biomed. mater. Res.*, **6**, 565(1972).
- Muramatsu, H., Dick, J. M., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
- Itaya, K., Ataka, T. and Toshima, S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767(1982).
- Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Biotechnology News*, **2**, 60(1995).
- Grabbe, E. S., Buck, R. P. and Melroy, O. R.: *J. Electroanal. Chem.*, **59**, 2760(1987).
- Bruckenstein, S. and Shay, M.: *J. Electroanal. Chem.* **280**, 73(1985).
- Song, S. H., Kim, J. M., Han, D. S., Park, J. Y., Park, J. S. and Chang, S. M.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **10**, 784(1999).
- Lee, H. J., Cho, H. S., Park, J. Y., Chang, S. M. and Kim, J. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 443(2000).
- Cho, H. S., Han, D. S., Park, J. Y., Lee, H. J., Park, J. S., Kim, K. and Chang, S. M.: *J. of Korean Sensors Society*, **9**, 28(2000).
- Jones, J. L. and Mjeure, J. P.: *Anal. Chem.*, **41**, 484(1969).
- Sauerbrey, G., *Z. physik*, **155**, 206(1959).
- Muramatsu, H., Suda, M., Ataka, T., Seki, A., Tamiya, E. and Karube, I.: *Sensor and Actuators*, **A21-23**, 362(1990).
- Ye, X., Muramatsu, H., Kimura, K., Sakuhara, T. and Ataka, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 279(1991).
- Kanazawa, K. K. and Gordon II, J. G.: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 99(1985).
- Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I.: *Anal. Chem.*, **60**, 2142(1988).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H.: *Polymer*, **40**, 3291(1999).
- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M.: "Fluid Mechanics," Pentagon, Oxford, England(1959).
- Lee, Y. J., Joen, I. C., Paik, W. K. and Kim, K.: *Langmuir*, **12**, 5830(1996).
- Guo, L. H., Facci, J. S., McLendon, G. and Mosher, R.: *Langmuir*, **10**, 4588(1994).
- Kihara, T.: *J. Phys. Soc., Japan*, **6**, 289(1951).
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley & Sons, 215(1954).
- Stuart, H. A.: "Die Struktur des Freien Molekuls," Springer, 88(1952).

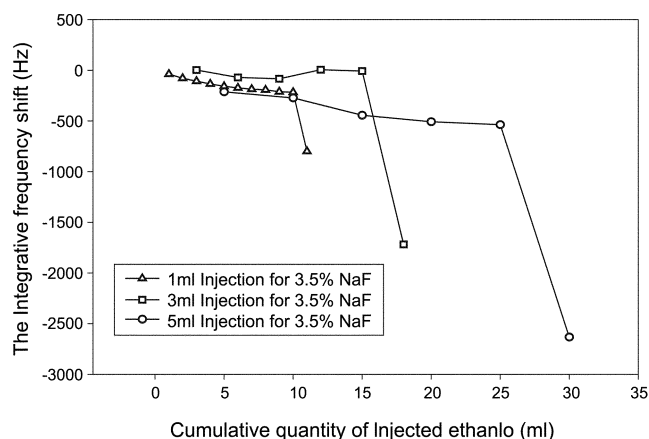


Fig. 8. Cumulative change of frequency during crystallization with injection of ethanol into NaF solution. The concentration of NaF solution was fixed at 3.5% and the amount of ethanol injected at each time was varied from 1 to 5 ml.

로 흡착됨을 알 수 있었고 NaF 결정화에 대한 투입되는 첨가제 양의 영향도 알 수 있었다.

5. 결 론

결정화 과정의 해석은 아주 중요하지만 순간 순간 결정화 되어가는 과정을 분석할 방법이 없었다. 본 연구에서는 미량저울로 알려진 수정진동자의 금전극 표면을 염산시스테인 수식하여 에틸알코올을 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인 표면에 선택적으로 흡착하는지 여부와 투입되는 첨가제 양의 결정화에 대한 영향을 검토한 것이다. 3.5% NaF 용액에 에틸알코올을 단계적으로 투입하여 준안정 상태의 NaF를 과포화상태로 만들고 그리고 NaF 결정을 생성시켰다. 에틸알코올을 투입으로 생성된 NaF 결정이 염산시스테인이 self-assembly된 수정진동자 표면 위에 흡착되는지를 수정진동자의 주파수 변화를 통하여 측정, 검토하였다. 염산시스테인이 수식된 수정진동자와 염산시스테인이 수식되지 않은 수정진동자를 사용하여 비교 검토한 결과, 염산시스테인을 수식하지 않은 수정진동자 금 전극 표면 위에는 에틸알코올 투입으로 생성된 NaF 결정이 흡착하지 않았지만 염산시스테인이 수식된 수정진동자 표면에서는 에틸알코올 투입으로 생성된 NaF 결정이 흡착함을 알 수 있었다. 그리고 한 번 투입하는 에틸알코올의 양을 1, 3, 5 ml씩 변화시켜가면서 실험한 결과 한번에 많은 양의 에틸알코올을 투입하면 공진주파수 변화가 큼을 알 수 있었다. 이는 적은 양의 에틸알코올이 투입되면 준안정 상태가 비교적 지속적으로 유지됨과 동시에 서서히 결정화된다는 것을 의미하였다. 그리고 단계적으로 에틸알코올을 투입하면 어느 순간에 급격한 주파수 변화를 보였는데 이는 어느 순간 열역학적으로 상당히 불안정하여 급격하게 결정화가 일어나기 때문으로 사료된다. 본 연구 결과, 각종 기능성막으로 수식한 수정진동자를 이용하여 결정화 과정을 분석할 수 있다는 것을 알 수 있었다.