

## 플라즈마 중합 폴리스티렌막을 피복한 수정진동자 가스센서의 응용

黒澤茂\* · 愛澤 秀信\* · 한대상 · 송성훈 · 김영한 · 장상목†

동아대학교 화학공학과

604-714 부산시 사하구 하단 2동 840

\*일본통상산업성 물질기술연구소 고분자물리부

1-1, Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

(2002년 9월 17일 접수, 2002년 12월 30일 채택)

## Application of a Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor Coated with Plasma Polymerized Polystyrene Thin Film

Shigeru Kurosawa\*, Hidenobu Aizawa\*, Dae-Sang Han, Seong-Hun Song and Sang-Mok Chang†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, 840, Hadan 2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1, Higashi, Tsukuba 305-8565, Japan

(Received 17 September 2002; accepted 30 December 2002)

### 요 약

플라즈마 중합 폴리스티렌막이 피복된 수정진동자 가스센서의 감도를 증가시키기 위하여, 기본모드 9 MHz, 50 MHz, 3배수 오버톤 모드 100 MHz, 5배수 오버톤모드 100 MHz 수정진동자를 사용하였다. 중합후 수정진동자의 공진주파수 변화를 측정하여 플라즈마 중합 스티렌 피막양을 측정하였다. 1 l 용기내에 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 디에틸에테르의 네 가지 시료가스를 20 ml씩 주입하고 40-80 분간 공진주파수 변화를 측정하여 감도변화를 비교 분석하였다. 스티렌막의 각 시료가스에 대한 감도는 클로로포름, 에틸에테르, 아세톤, 에탄올 순이었다. 이것은 폴리스티렌박막과 시료가스와의 상호관련 파라메타와 관계있는 것으로 생각된다. 각각의 시료가스에 대해 3배수 오버톤 모드 100 MHz 일때 가장 큰 감도를 나타내었고, 그 다음으로 기본 모드 50 MHz, 5배수 오버톤 모드 100 MHz, 기본모드 9 MHz순이었다. 이들 결과는 이론적으로 예상된 감도비와 거의 일치함을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 오버톤 모드 수정진동자에 대한 이론적 타당성을 검증할 수 있었고, 고감도 오버톤 모드 수정진동자 가스센서로서 또한 새로운 분석도구로서 유용함을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – To increase the sensitivity of quartz crystal microbalance gas sensor coated with plasma-polymerized polystyrene thin film, the response characteristics of fundamental 9 MHz, 50 MHz, 3rd overtone mode 100 MHz and 5th overtone mode 100 MHz quartz crystal were tested. The amount of coated polymer film was determined by measuring the frequency change during polymerization. The frequency changes for various modes of QCM were monitored continuously for 40-80 min after injecting 20 ml of acetone, ethanol, chloroform and diethylether, respectively, to a one-liter chamber. The response sensitivity of the coated QCM was the highest for chloroform and it decreased in the order of diethylether, acetone and ethanol. This appears to be related with the polystyrene-solvent vapor interaction parameter for each pair. For each gas, the highest sensitivity was observed with a 3rd overtone mode 100 MHz and the sensitivity decreased in the order with fundamental mode 50 MHz, 5th overtone mode 100 MHz and the fundamental mode 9 MHz. This result was in a good agreement with the theoretical prediction. This study proved the validity of the theoretical prediction for the overtone-mode QCM and also presented the possible development of a high-sensitivity gas sensor and a novel analytical device.

**Key words:** Quartz Crystal Microbalance, Gas Sensor, Overtone Mode, Sensitivity

### 1. 서 론

여러 화학공업 및 연구분야에 플라즈마를 도입함으로써 기존의 방법들을 통해서는 반응성을 확보하기 힘든 화학반응들을 효과적으로 진행

시킬 수 있으며, 상업화 측면에 있어서도 기존 공정에 비해 에너지가 적게 드는 경쟁력 있는 반응 시스템 구축이 가능하다. 현재, 플라즈마 기술이 도입되어 상용화된 사례들은 CVD(chemical vapor deposition)법을 이용한 무기유기박막 코팅공정, 고분자 중합공정 등의 재료개발분야에 집중되어 있다. 한편, NOx, SOx, VOC(volatile organic compound) 등 대기환경 오염물의 후처리 기술과 천연가스의 효율적 이용, 정밀화학공업분야에서 플라즈마를 이용하고자 하는 시도들이 국내외로 활발

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

히 진행 중이다. 최근에는 플라즈마 중합막의 내구성이 높다는 점에 착안하여 바이오센서와 화학센서의 분자인식막으로 응용하는 것도 활발하게 연구되고 있다[1].

기본모드 수정진동자는 미소 질량 측정소자와 용액의 점도 측정소자로 알려져 있고 이 특성을 이용하여 면역시험반응 측정[2, 3], 젤화 반응의 관찰[4, 5], 전기화학실험[6-10], 유기박막의 유변학적 특성변화 관찰[11, 12], 나노미터 영역에서의 점탄성 측정[13] 등에서 다양한 응용이 발표되고 있다. 특히 수정진동자는 가스성분의 질량적 측정에 응용될 때 Sauerbrey[14]에 의해 기술된 것처럼 높은 감응성과 타당한 결과를 보여 왔다. 수정진동자 센서는 일반적으로 목적하는 가스에 어떤 화학적 친화성을 가지는 기능성 박막을 수정진동자의 표면에 코팅하여 제작하여 왔다. 생체박막의 주요 성분인 지질은 종종 생체모방 냄새센서에서 감응성 막으로 사용되어 왔고 그 결과는 몇몇 그룹[13, 14]에 의해 잘 보고 되어 있다. 유기막이 코팅된 수정진동자와 일반적인 방법에 의해 막이 코팅된 수정진동자의 응답 재현성은 같은 조건의 박막을 재생하기 어렵기 때문에 때때로 명확하지 않다. 이 한계를 극복하기 위해 우리 그룹과 몇몇 그룹들은 LB(Langmuir-Blodgett)막 기술을 수정표면의 박막으로 제조하기 위한 방법으로 제안했지만, 이 방법 또한 감응성(sensitivity)이 저하하고, 재현성이 낮아진다는 문제가 있었다[15, 16]. 감응성을 높이기 위해 두꺼운 다분자막을 사용하면 수정진동자의 주파수 안정성이 감소된다는 문제가 있다[17-19]. 선택도와 감응성의 증가를 위해 Richard와 Michael[20]은 항온/항체법을 사용한 주파수 증폭의 방법을 제안했지만, 불행히도 극히 적은 분야에만 응용이 가능하다. 한편, 장치의 수명은 실제 사용을 위해 가장 중요한 요소의 하나이다.

플라즈마는 전기적으로 중성인 기체에 외부에서 열 또는 전기적 에너지를 가해줌으로써 국부적으로 기체들을 이온화한 상태라고 할 수 있는데, 이 가스는 전자, 광자, 이온화된 원자나 분자, 자유 활성기(free radical) 및 중성의 원자나 분자들로 구성되어 있으며, 전체적으로는 전기적으로 중성인 상태다. 플라즈마 중합법은 고주파 방전에 의한 열적 비평형상태(저온 플라즈마)를 이용해서 초박막을 얻는 기법이다. 원료가 되는 단량체(monomer) 기체는 플라즈마 공간 중에 여기되고, 고속 전자, 양이온, 라디칼 등의 반응 활성종을 포함해서 플라즈마가 된다. 플라즈마 중합은 건식공정(dry process)으로 진행되며, 대상물체를 기상으로부터 직접 초박막으로 피복시킬 수 있다. 플라즈마 중합막은 고가교 구조를 가지기 때문에 그 접착성은 대단히 견고하고 그 박막은 물리적, 화학적으로 대단히 안정하기 때문에 플라즈마 중합조건을 적절히 제어한다면 단량체의 구조와 기능을 유지하는 초박막을 얻을 수 있다.

플라즈마 중합막과 수정진동자의 결합은 수정진동자의 특성에 의해 응답의 안정성을 얻을 수 있고, 플라즈마 중합막의 특성으로 높은 선택성과 견고성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 플라즈마 중합막 코팅 수정진동자는 플라즈마 중합막이 견고하여 안정화되고 일상의 환경 조건에서 매우 탄성적이므로 소자화된 수정진동자 센서로서의 가능성을 가진다. 플라즈마 중합막 코팅 수정진동자는 환경감시센서, 바이오센서, 수질오염감시센서 등에서 수정진동자의 응용을 증가시킬 것으로 기대된다.

수정진동자를 이용한 가스센서 시스템 연구개발에 있어서는 선택성 향상과 감도 향상이 가장 중요하다. 수정진동자의 감도를 향상시키는 다양한 방법 중 오버톤 모드 수정진동자(Overtone mode QCM, QCM-D)를 이용한 연구가 현재 국내외에서 활발히 진행되고 있다[21]. 따라서 본 연구에서는 선택성이 우수하고 감도가 높은 수정진동자 가스센서 시스템을 개발하기 위하여 플라즈마 중합으로 수정진동자 표면을 균일하게 피복한 후 각종 가스에 대한 응답특성을 검토하였고, 또한 기존의 기본모드 수정진동자를 개선하여 오버톤 모드를 응용함으로써 감도향상 여부를 검토하였다.

## 2. 이 론

수정진동자는 압전효과를 이용한 압전소자로서, 수정판의 상하에 한 쌍의 전극을 부착한 것이다. 수정은 압전체로써 전극의 양면에 교류전압을 인가하면 압전효과에 의해 기계적인 변형이 생겨 음파가 발생한다. 수정결정배향에 대응한 서로 다른 절단면들에 대해서 다양한 센서로서의 응용분야를 가지게 되는데, 이 중 화학센서로서 결정의 Y축에 대한 35.15°의 절단면인 AT와 결정의 Y축에 대한 -49°의 절단면인 BT로 절단한 AT-cut, BT-cut 수정진동자가 많이 사용되고 있다.

AT-Cut 수정진동자 기본 모드의 경우, Sauerbrey[14]는 수정진동자 전극 표면에 흡착되는 미소한 탄성적인 질량 증가는 수정 자신의 질량증가와 같이 취급할 수 있다고 가정하여 식 (1)과 같은 이론식을 유도하였다[14].

$$\Delta f = - \frac{2f_0^2}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \times \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

여기서는  $\frac{2f_0^2}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}}$ 는 QCM의 보정상수 혹은 질량감도로서 정의된다.  $\Delta f$ 는 공진주파수의 변화,  $f_0$ 는 기본진동수(MHz),  $A$ 는 전극면적( $\text{cm}^2$ ),  $\Delta m$ 은 흡착된 양(ng),  $\mu_q$ 는 수정진동자의 변형률(dyne/ $\text{cm}^2$ ) 그리고  $\rho_q$ 는 수정의 밀도( $\text{g}/\text{cm}^3$ )이다.

식 (1)로부터 질량감출감도를 높이려면 수정판의 기본진동수( $f_0$ )를 높여야 되지만,  $f_0$ 를 높이려면 진동자의 두께를 얇게 제작하여야 한다. 그러나 그것은 현실적으로 한계가 있고 또 취급하기에도 힘이 들기 때문에, 시판중인 기본 모드 AT-Cut 수정진동자의 경우 25-30 MHz가 한계이다. 그러나 수정의 부차 공진모드인 배음을 이용한 오버톤 모드의 경우에는 30-100 MHz의 공진주파수를 가지는 것도 있다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 오버톤 모드 AT-Cut 수정진동자의 경우는 수정판의 두께가 동일하지만 오버톤 차수에 따라 그 음파의 파장이 변하므로 기본모드의 수정진동자 두께만으로도 높은 주파수를 얻을 수 있는 장점이 있다. 오버톤 모드의 경우, 음파의 파장  $\lambda_q$ 와 수정진동자의 두께  $t_q$ 의 관계는 식 (2)로 표현되고, 그에 따른 발진주파수  $f_q^*$ 는 식 (3)과 같다.

$$t_q = (N/2) \cdot \lambda_q \quad (2)$$

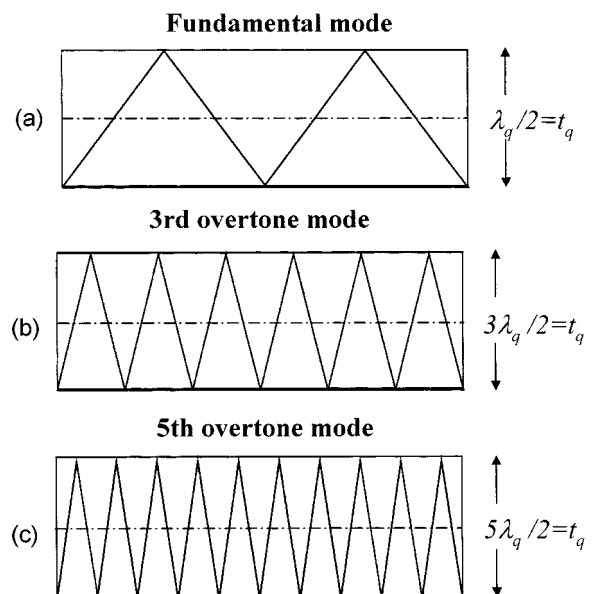


Fig. 1. Schematic diagram of acoustic wave of (a) fundamental mode, (b) third overtone mode and (c) fifth overtone mode in AT-cut quartz crystal.

$$v_q = \lambda_q \cdot f_o^* \quad (3)$$

여기서  $f_o^*$ 는 오버톤 모드 수정진동자의 발진주파수,  $v_q$ 는 두께방향의 속도를 나타낸다.

식 (2)와 (3)으로부터

$$f_o^* t_q = (v_q/2) \cdot N \quad (4)$$

$$t_q = \frac{v_q}{2f_o^*} \cdot N \quad (5)$$

여기서  $N(=3, 5, 7, \dots)$ 은 오버톤 모드의 배수이다.

식 (5)를 Sauerbrey식의 유도과정에서 유도되는 식 (6)과 식 (7)을 이용하면 기상 중의 오버톤 모드 수정진동자에서 일어나는 질량 변화에 따른 공진주파수 변화는 식 (8)과 (9)로 표현될 수 있다.

$$v_q = (\mu_q/\rho_q)^{1/2} \quad (6)$$

$$\Delta f = \frac{f_o}{\rho_q \cdot t_q} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (7)$$

$$\Delta f^* = -\frac{2[f_o^*]^2}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \cdot \frac{1}{N} \quad (8)$$

여기서  $f_o^* = f_o \cdot N$ 이므로

$$\Delta f^* = -\frac{2f_o^2}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \cdot N \quad (9)$$

한편, 기본모드 수정진동자의 공진주파수  $\Delta f$  간의 비  $\Delta f^*/\Delta f_o$ 는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\Delta f^*/\Delta f_o = (f_o^*/f_o)^2 \quad (10)$$

여기서  $f_o$ 는 기본모드 9 MHz의 기본진동수,  $f_o^*$ 은 그 밖의 기본모드 수정진동자의 기본진동수이다.

또한 오버톤 모드와 기본모드 9 MHz 수정진동자간의 비  $\Delta f_o^*/\Delta f_o$ 는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\Delta f_o^*/\Delta f_o = \frac{(f_o^*/f_o)^2}{N} \quad (11)$$

여기서  $f_o$ 는 기본모드 9 MHz의 기본진동수,  $f_o^*$ 은 오버톤 모드 수정진동자의 기본진동수이다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시약 및 장치

본 실험에서는 기본 모드 9 MHz와 50 MHz의 수정진동자 및 3배수 와 5배수 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자를 사용하였다. 각 모드 수정진동자 사양을 Table 1에 나타내었다.

각 모드 수정진동자는 플라즈마 중합장치(model BP-1 Mark II, Samco International Co.)의 하부전극 위에서 스티렌 중합막이 피복되었다. 플라즈마 중합장치의 하부전극에 각 모드 수정진동자를 올려놓은 후, 플라즈마 중합막으로 사용된 스티렌 단량체를 오일배스(Oil bath) 내에 60°C로 가열한다. 가열된 스티렌 단량체를 가스상으로 반응용기에 도입하면서 4분간 플라즈마 중합을 하였다. 플라즈마 중합조건은 증기압 100 Pa, 100 W RF이다. 또한 누적된 스티렌 박막의 질량을 측정하기 위해 임피던스 분석기(4294A, Hewlett Packard)가 이용되었다.

사용된 시료가스는 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 디에틸에테르의 네

Table 1. External shapes of various modes QCM

Mode	9 MHz (QCM)	50 MHz (QCM)	100 MHz (3rd QCM-D)	100 MHz (5th QCM-D)
Type	HC-49/U	UM-1	UM-1	HC-49/U
Quartz diameter $\Phi$ [mm]	8	4.5	4	8
Quartz thickness $t$ [mm]	0.1856	0.0334	0.0501	0.0835
Electrode material	Au	Au	Au	Au
Electrode diameter $\Phi$ [mm]	5	2	2.5	3

QCM: Fundamental mode QCM

QCM-D: Overtone mode QCM

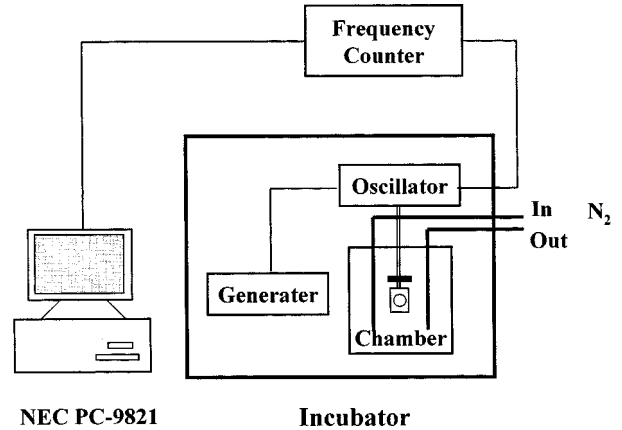


Fig. 2. Schematic diagram of QCM gas-sensor system.

종류로서 Wako Chemical Co. Inc.의 특급시약을 사용하였다.

실험 장치로는 주파수 카운터(SC-7203 Universal Counter Iwatsu ELECTRONIC Co. LTD), Incubator(IN 600, Yamato, 20(±1°C)) 및 자체 제작한 Oscillator(transistor-transistor logic electronic(GPIB Interface/SC-0111))가 이용되었으며, 주파수 카운터로부터 얻어진 데이터는 IEEE 488 인터페이스를 통해 마이크로 컴퓨터(PC-9821 Xe10, NEC)에 입력되었다.

플라즈마 중합된 각각의 수정진동자를 Fig. 2와 같이 외부의 주파수 카운터에 연결된 항온기 중의 테프론 챔버의 IC 소켓에 설치하였다. 수정진동자의 주파수가 안정화될 때까지 충분히 질소가스를 흘려 보낸 후, 주파수가 안정화되면 마이크로주사기를 이용해서 각각의 시료가스를 1 l 용량의 테프론 용기에 20 ml 주입하여 5분간 반응시킨 후 주파수가 초기주파수로 되돌아올 때까지 다시 질소를 흘려보냈다. 이 때, 흡착된 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 디에틸에테르 시료가스에 의한 수정진동자의 주파수 변화를 주파수 카운터를 통해 측정하였다. 또한 9 MHz 수정진동자를 기준으로 각 모드의 수정진동자에 대한 감도비를 계산하여 유도된 이론식과 비교·검토하여 이론식과의 신뢰성을 검토하였다.

### 4. 결과 및 고찰

각각의 수정진동자 전극 위에 4분간 플라즈마 중합하여 중합 전후 수정진동자의 공진 주파수변화를 임피던스 분석기로 측정한 결과 수정진동자의 금전극 표면 위에 피복된 스티렌 막의 양이 30-35 ng/cm<sup>2</sup> 이었다.

Fig. 3은 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 디에틸에테르의 시료가스에 대한 스티렌 플라즈마 박막이 피복된 기본모드 9 MHz 수정진동자의 공진주파수 변화를 나타낸 것이다. 스티렌 박막에 대해 클로로포름이 가장 큰 감응성을 나타내었으며, 그 다음은 디에틸에테르, 아세톤, 에탄올의 순서였다. 그리고 감응성이 큰 시료가스일수록 질소를 투입한 후에 초기주파수로 되돌아가는 시간이 많이 소요됨을 알 수 있다.

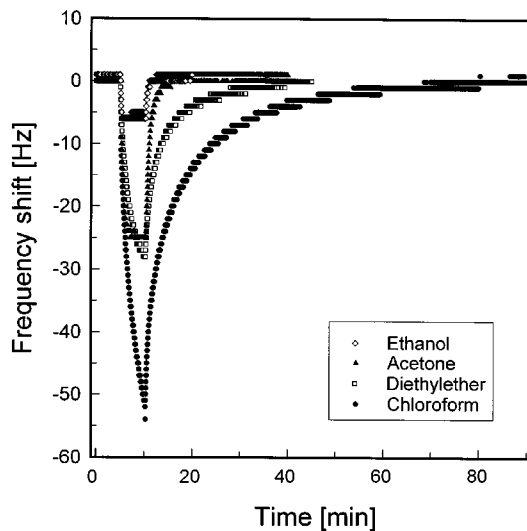


Fig. 3. Typical responses of 9 MHz QCM coated with polystyrene from plasma polymerization to ethanol, acetone, diethylether and chloroform gases.

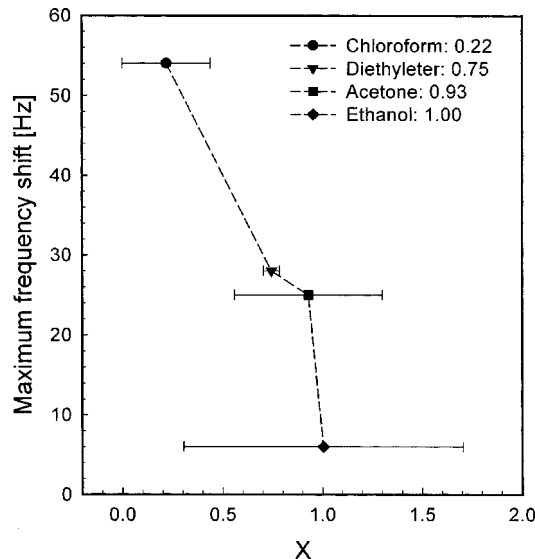


Fig. 4. Frequency responses with respect to the polymer-solvent interaction parameter for ethanol, acetone, diethylether and chloroform.

Fig. 4는 폴리스티렌과 클로로포름, 디에틸에테르, 아세톤, 에탄올 등 용매와의 폴리머-용매 용해도 상관관계를 Fig. 3의 결과로부터 구한 공진주파수 최대변화량과 비교하여 나타낸 것이다. 폴리머-용매 용해도 상관관계의 상대적인 값  $X$ 는 폴리스티렌과 클로로포름과는 0.01-0.43,

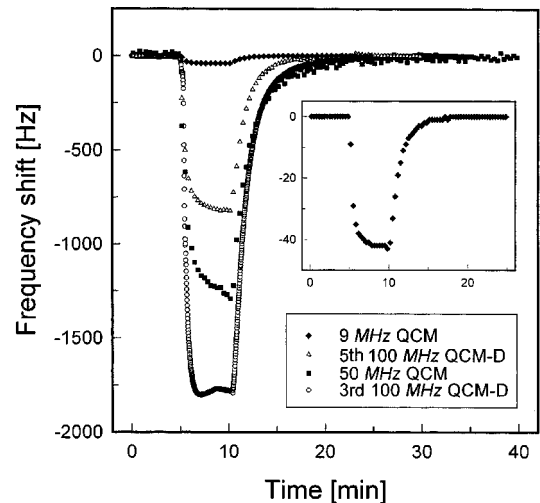


Fig. 5. Typical responses of polystyrene coated QCM for various modes upon acetone gas absorption (concentration of acetone gas=7.34 mg/l).

디에틸에테르와는 0.71-0.78, 아세톤과는 0.56-1.30, 에탄올과는 0.43-1.80이다[22]. 여기서 상대적인 값  $X$ 가 클수록 폴리머가 용매에 잘 용해되지 않는다는 것을 의미한다. Fig. 4를 보면 폴리스티렌이 가장 잘 용해되는 클로로포름이 공진주파수의 결과에서도 감응성이 가장 크게 나타났고, 폴리스티렌과 가장 용해되지 않는 에탄올이 공진주파수의 결과에서도 가장 작은 감응성을 나타내었다. 이들 결과로부터 Fig. 3의 결과가 폴리머-용매 용해도 상관관계와 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 아세톤 가스를 주입하였을 때 4분간 플라즈마 중합한 스티렌막이 피막된 기본모드 9 MHz, 50 MHz 수정진동자 및 3배와 5배 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자의 대표적인 응답곡선을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 수정진동자가 3배수 오버톤 모드일 때 아세톤 시료가스에 대해서 가장 큰 감도를 가지고 있음을 알 수 있다. 그 다음으로 기본 모드 50 MHz, 5배수 오버톤 모드 100 MHz, 9 MHz 수정진동자의 순서이다. 9 MHz 수정진동자의 경우, 응답이 상대적으로 적어 거의 변화가 없는 직선과 같이 보이지만, 실제로는 작은 sawtooth 내부에 나타내었듯이 전형적인 응답 곡선을 나타내고 있다.

Table 2에 각 모드의 수정진동자 응답 결과를 9 MHz 수정진동자의 주파수변화를 기준으로 비교하였다. 그 결과 50 MHz 수정진동자가 약 33배, 3배수 오버톤 모드가 약 42배, 5배수 오버톤 모드가 약 21배의 감도를 나타내었다. 그리고 각 모드의 수정진동자의 이론적 감도는 식 (10)과 (11)에 의하면 9 MHz 수정진동자를 기준으로 기본 모드 50 MHz 수정진동자가 약 31배, 3배의 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자가 약 41배, 5배의 오버톤 모드 100 MHz 수정진동자가 약 25배이다. Table 2에 나타낸 실험값들이 이론적으로 예상된 감도비와 거의 일치함을 알

Table 2. Frequency changes and their ratios for various modes of the coated QCM upon acetone gas absorption

(unit: Hz)

Run No.	Mode	$\Delta f_1$	$\Delta f_2$	$\Delta f_2/\Delta f_1$	$\Delta f_3^*$	$\Delta f_3^*/\Delta f_1$	$\Delta f_4^*$	$\Delta f_4^*/\Delta f_1$
1		44	1,669	37.93	1,978	44.95	934	21.23
2		43	1,293	30.07	1,803	41.93	835	19.42
3		39	1,105	28.33	1,530	39.23	767	19.67
4		25	968	38.72	1,000	40.00	681	27.24
Average		37.75	1,258.75	33.34	1,577.75	41.79	804.25	21.30
Theoretical ratio		-	-	31	-	41	-	25

$\Delta f_1$ : fundamental 9 MHz QCM,  $\Delta f_2$ : fundamental 50 MHz QCM,  $\Delta f_3^*$ : 3rd 100 MHz QCM-D,  $\Delta f_4^*$ : 5rd 100 MHz QCM-D

수 있다. 이 결과로부터 오버톤 모드 수정진동자에 대해 유도한 이론식의 타당성을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

플라즈마 중합막을 피복한 수정진동자 가스센서의 감도를 증가시키기 위하여 각 모드에서 수정진동자의 아세톤, 에탄올, 클로로포름, 디에틸에테르의 시료가스에 대한 응답을 비교 검토하였다. 각각의 시료가스에 대해 3배수의 오버톤 모드 100 MHz의 수정진동자가 가장 큰 감도를 나타내었고, 그 다음은 기본 모드 50 MHz, 5배수의 오버톤 모드 100 MHz, 기본모드 9 MHz 수정진동자 순이었고, 이들 결과는 이론적으로 예상된 감도비와 거의 일치하였다. 이들 결과로부터 오버톤 모드 수정진동자에 대한 이론적 타당성을 검증할 수 있었고, 고감도 오버톤 모드 수정진동자가 가스센서로서 또한 새로운 분석소재로서 유용함을 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## 참고문헌

- Han, D. S., Kurosawa, S., Aizawa, H., Yoshimoto, M., Park, J. Y. and Chang, S. M., "Study to Increase the Sensitivity of QCM Gas-Sensor Coated with Plasma Polymerization Film," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 411-414(2001).
- Muramatsu, H., Dicks, J. M., Tamiya, E. and Karube, I., "Piezoelectric Crystal Biosensor Modified with Protein A for Determination of Immunoglobulins," *Anal. Chem.*, **59**, 2760-2763(1987).
- Muramatsu, H., Tamiya, E. and Karube, I., "Determination of Microbes and Immunoglobulins Using a Piezoelectric Biosensor," *J. Membrane Science*, **41**, 281-290(1989).
- Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I., "Viscosity Monitoring with a Piezoelectric Quartz Crystal and Its Application to Determination of Endotoxin by Gelation of Limulus Amebocyte Lysate," *Anal. Chim. Acta.*, **215**, 91-98(1988).
- Muramatsu, H., Tamiya, E., Suzuki, M. and Karube, I., "Quartz-Crystal Gelation Detector for the Determination of Fibrinogen Concentration," *Anal. Chim. Acta.*, **217**, 321-326(1989).
- Muramatsu, H., Ye, X., Suda, M., Sakuhara, T. and Ataka, T., "In-situ Monitoring of Microrheology on Electrochemical Deposition Using an Advanced Quartz Crystal Analyzer and Its Application to Polypyrrole deposition," *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 311-323(1992).
- Yufan, H., Ying, W., Guoyi, Z. and Erkang, W., "Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Phenanthraquinone Accompanied by an Electrochemical Redox Reaction on the Au Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **440**, 65-72(1997).
- Orata, D. and Buttry, D. A., "Determination of Ion Populations and Solvent Content as Functions of Redox State and pH in Polyaniline," *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574-3581(1987).
- Cho, H. S., Lee, H. J., Choi, K. J., Kim, J. M., Kim, Y. H. and Chang, S. M., "Study of Electrochemical Corrosion of Al Using Quartz Crystal," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(2), 160-165(2000).
- Lee, H. J., Cho, H. S., Park, J. Y., Chang, S. M. and Kim, J. M., "An Enhanced Cyclic Voltammetry Method for the Dynamic Property Study of Polypyrrole," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(4), 443-450(2000).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H., "Monitoring Changes in the Viscoelastic Properties of Thin Polymer Films by the Quartz Crystal Resonator," *Polymer*, **40**(12), 3291-3299(1999).
- Chang, S. M., Kim, J. M., Muramatsu, H., Ataka, T., Cho, W. J. and Ha, C. S., "Analysis of the Phase Transition of Polymer Blends Using Quartz Crystal Analyser," *Polymer*, **37**(16), 3757-3759(1996).
- Kim, J. M., Chang, S. M. and Muramatsu, H., "Scanning Localized Viscoelastic Image Using a Quartz Crystal Resonator Combined with an Atomic Force Microscopy," *Applied Physics Letters*, **74**(3), 466-468(1999).
- Sauerbrey, G. Z., "The Use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing thin Layers and for Microweighing," *Zeitschrift fuer Physic.*, **155**, 206-222(1959).
- Choi, S. A., Kim, S. R., Kim, J. D., Park, M. S., Chang, Y. K. and Chang, S. M., "The Characteristics of Quartz Crystal Microbalance Coated with Lipid Langmuir-Blodgett Films as an Olfactory Sensing System," *Sensors and Materials*, **8**(8), 513-521(1996).
- Chang, S. M., Iwasaki, Y., Suzuki, M., Tamiya, E., Karube, I. and Muramatsu, H., "Detection of Odorants Using an Array of piezoelectric Crystals and Neural-network Pattern Recognition," *Anal. Chim. Acta.*, **249**, 323-329(1991).
- Krim, J. and Widom, A., "Damping of a Crystal Oscillator by an Adsorbed Monolayer and Its Relation to Interfacial Viscosity," *Physical Review B*, **38**(17), 12184-12189(1988).
- Krim, J., Solina, D. H. and Chiarello, R., "Nanotribology of a Kr Monolayer: A Quartz-Crystal Microbalance Study of Atomic-Scale Friction," *Physical Review Letters*, **66**(2), 181-184(1991).
- Buttry, D. A. and Ward, M. D., "Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance," *Chem. Rev.*, **92**, 1355-1379(1992).
- Richard, C. E. and Michael, D. W., "Amplified Mass Immunosorbent Assay with a Quartz Crystal Microbalance," *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8623-8628(1988).
- Rodahl, M., Hook, R., Krozer, A., Kasemo, B. and Breszinsky, P., "Quartz Crystal Microbalance Setup for Frequency and Q-factor Measurements in Gaseous and Liquid Environments," *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3924-3930(1995).