

지방산 LB막의 온도에 대한 유기ガ스 반응특성

Organic Gas Response Characteristics for Temperature of Fatty Acid LB Films

이 준호¹, 진 철남¹, 장 정수², 권 영수²

¹Jun-Ho Lee¹, Chel-Nam Jin¹, Jeong-Soo Chang², Young-Soo Kwon²

¹동아대학교 전기공학과, ²경일대학교 전기공학과

¹Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, ²Dept. of Electrical Eng., Kyung-II University

Abstract

The electrical characteristics of fatty acid LB films were investigated to develop the gas sensor using Langmuir-Blodgett(LB) films which have high ordered orientation and ordering structure. The deposition status of fatty acid LB films were verified by the measurements of UV absorbance. The conductivity of fatty acid LB films for horizontal direction at room temperature was about 10^{-8} [S/cm], which was correspond to semiconductor material. The activation energy for fatty acid LB films with respect to variation of temperature was about 1.0[eV]. The response characteristics for organic gas were confirmed by measuring the response time, recovery time, and reproducibility of the fatty acid LB films to each organic gas. Also, the penetration and adsorption behavior of gas molecule were confirmed through the organic gas response characteristics of fatty acid LB films with respect to temperature.

Key words(중요용어) : Langmuir-Blodgett films(LB막), Conductivity(전기전도도), Organic gas(유기ガス)

1. 서 론

최근, 환경오염으로 인한 각종 문제가 발생되고 있다. 이 중에서도 대기오염에 의한 피해가 심각해지고 있으며, 이러한 대기중의 유해가스를 검출할 수 있는 고감도 센서의 개발이 절실히 요구되고 있다. 고감도의 센서를 구현하기 위해서는 센서의 소형화, 집적화가 연구되어야 하며, 가스를 감지할 수 있는 센싱막의 개발이 필요하다¹⁾. 본 논문에서는 분자의 배향·배열을 자유로이 제어할 수 있고, 집적화가 가능한 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 지방산 LB막을 제작하였다^{2,3)}. 제작된 지방산 LB막을 가스 센서로 응용하기 위해서 지방산 LB막의 수평 방향에 대한 누적특성과 전극간격 및 온도에 대한 가스 반응특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

본 논문에서는 누적이 용이한 것으로 알려져 있는 장쇄지방산의 대표적인 불질인 stearic acid를 시료로 하여 지방산 LB막을 제작하였다. 지방산 LB

막을 누적하기 위해 클로로포름을 용매로 사용하여 $1[\text{mmol/l}]$ 의 농도가 되도록 희석시켰으며, subphase로는 증류수(pure water, pH 5.6)를 사용하였다. 본 연구에서 사용한 가스는 메탄올(Methanol), 에탄올(Ethanol), 프로판올(Propanol), 부탄올(Buthanol)과 같은 탄화수소 계열의 유기 가스를 사용하여 응답특성을 조사하였다.

본 실험에서는 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 사용하여 π -A(표면압-면적) 등온선을 측정하였으며, π -A 등온선으로부터 지방산 LB막을 누적하기 위한 최적 조건을 구하였다. 지방산 LB막의 누적을 위한 기판으로는 표면을 친수성 처리한 현미경용 유리 기판을 사용하였다. 또한, Al 전극은 NLE사의 진공 증착기(NL-LB50ELS)를 사용하여 6×10^{-5} [Torr]의 진공도에서 500~2000[μm]의 크기로 증착하였다.

지방산 LB막의 누적을 확인하기 위하여 친수성으로 표면 처리된 수정 기판위에 지방산 LB막을 누적한 후, 누적 층수에 따른 UV 흡광도를 측정하였다. UV 흡광도는 KONTRON UVIKON 860을 사용하였다.

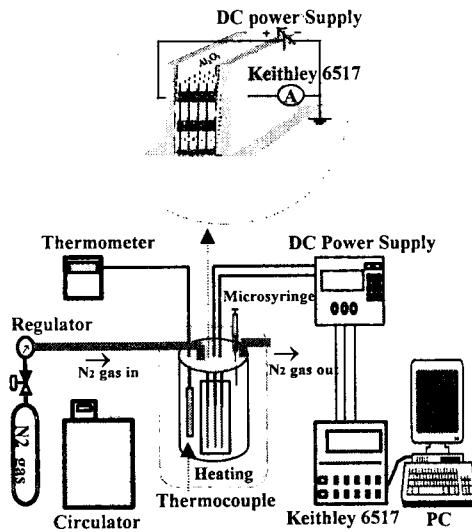


그림 1 실험장치의 개략도

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

지방산 LB막의 전압-전류(I-V)특성 및 유기 가스 반응 특성을 측정하기 위하여 그림 1와 같은 측정 회로를 구성하였으며, 전류계는 Keithley 6517을 사용하였다. 전압-전류(I-V)특성은 지방산 LB막이 누적된 소자를 유리 용기 안에 넣어 외부노이즈를 차폐시킨 후 1[V]씩 전압을 인가하여 측정하였다. 반응셀은 용량이 450[mL]인 자체 제작한 유리 용기를 사용하였다. 반응셀 내부의 온도를 제어하기 위해 circulator를 사용하였고, 반응셀 내부의 온도는 크로멜-알루미늄 열전대와 연결된 디지털 온도계로 확인하였다. 유기 가스의 농도는 microsyringe에 의해서 주입되는 양으로 조절하였다. 또한, mass flow meter와 regulator에 의해서 flowrate와 압력이 각각 0.5[mL/min]와 3[kgf/cm²]로 유지시키면서 질소(N₂) 가스를 반응셀 내부로 흘려보내어 지방산 LB막에 흡착되어있는 유기 가스를 탈착시켰다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 2은 누적 층수에 따른 지방산 LB막의 UV 흡광도를 나타내었다. 그림 2와 같이 지방산 LB막의 UV 흡광도가 누적 층수에 대하여 비례적으로 증가하므로 지방산 LB막의 누적이 양호하게 되었음을 확인할 수 있었다. 그림 2의 삽입도는 지방산 LB막의 누적층수에 대한 흡광도의 차이로서 일정한 크기를 나타내고 있다

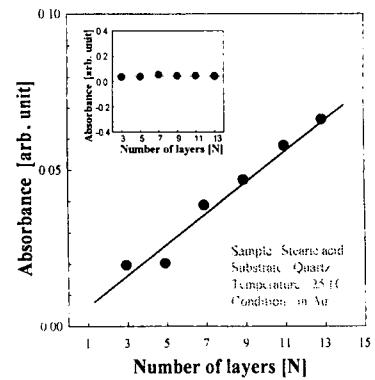
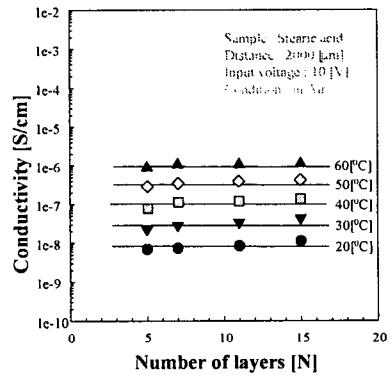
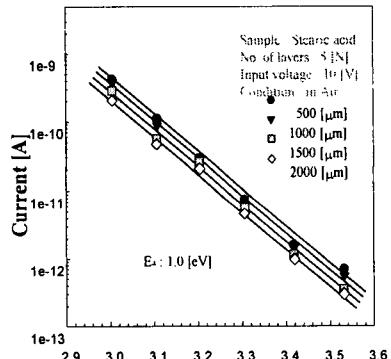


그림 2 지방산 LB막의 UV 흡광도

Fig. 2 UV absorbance of fatty acid LB films



(a) Temperature characteristics for the number of layers



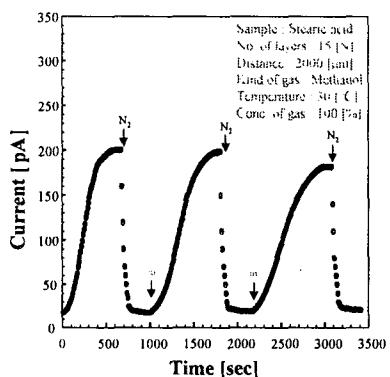
(b) Temperature characteristics for distance of electrode

그림 3 지방산 LB막의 온도특성

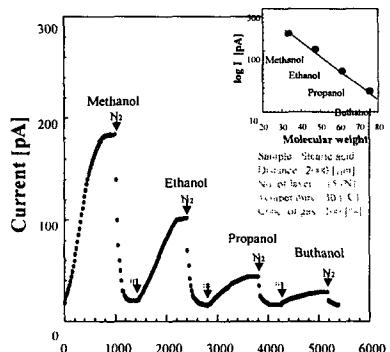
Fig. 3 Temperature characteristics of fatty acid LB films

그림 3은 누적 충수와 전극 간격에 대한 온도 특성을 나타낸 것이다. 그림 3 (a)은 누적 충수에 대한 온도특성으로 누적 충수에 대해서 온도별로 일정한 전기전도도를 나타내었다. 따라서, 누적이 양호하게 되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그리고, 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 반도체성에 상당하는 크기인 약 10^8 [S/cm]에서 10^6 [S/cm]로 변화되었다.⁴⁵⁾

그림 3 (b)은 전극 간격에 대한 온도 특성으로 온도의 감소에 따라 전류가 선형적으로 감소함을 알 수 있으며, 그때의 활성화 에너지는 약 1.0 [eV]로서 반도체성에 해당하였다.



(a) Reproducibility of fatty acid LB films



(b) Gas responding characteristic

그림 4 지방산 LB막의 가스 반응특성

Fig. 4 Gas responding characteristic of fatty acid LB films

그림 4는 지방산 LB막에 그림 1의 실험 장치를 사용하여 100[%] 농도의 유기 가스를 주입하였을 때 반응 특성을 나타낸 것이다. 그림 4 (a)는 지방산 LB

막에 메탄을 가스를 주입한 후 재현성을 측정한 것으로서, 유기 가스에 대한 재현성이 관측됨을 알 수 있다. 또한, 이러한 재현성은 다른 유기 가스에 대해서도 재현성이 나타나므로 센서로서의 가능성이 있음을 알 수 있다.

그림 4 (b)는 지방산 LB막에 100[%] 농도의 유기 가스를 주입하였을 때 각각의 유기 가스에 대한 반응 특성을 나타내고 있다. 그림 4 (b)에서 유기 가스에 대한 반응은 메탄을 > 에탄을 > 프로판을 > 부탄을의 순으로 전류의 변화와 600~1000[sec]의 반응 시간과 50~80[sec]의 회복 시간이 각각 관측되었다. 그림 4 (b)의 삽입도는 유기 가스의 분자량에 따른 전류의 최고값을 나타낸 것이다. 그림 4 (b)의 삽입도에서 알 수 있듯이 유기 가스의 분자량이 적을수록 반응이 크게 나타난다. 이와 같은 현상은 유기 가스 분자가 지방산 LB막의 표면에 흡착 및 침투함으로서 전류에 영향을 미치지만, 유기 가스 분자의 크기가 클 수록 지방산 LB막에 침투하는 유기 가스의 양이 적어져 전류가 적게 흐른다고 생각된다.

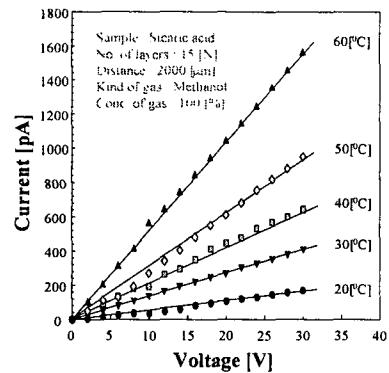


그림 5 가스 주입 후, 온도에 대한 지방산 LB막의 전압-전류 특성

Fig. 5 I-V characteristics of fatty acid LB films for Temperature after injection to gas

그림 5는 메탄을 가스를 주입한 후, 온도변화(20~60[°C])에 따른 전압-전류특성을 나타낸 것이다. 그림 5에서 온도가 상승할 수록 전압에 따라 전류가 증가함을 알 수 있다. 따라서 지방산 LB막이 온도에 따라 가스 반응특성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

그림 6은 유기 가스 주입전후의 전기전도도 특성을 나타낸 것이다. 그림 6에서 유기 가스 주입전의 감응성 막의 온도에 대한 전기전도도 특성은 온도가 낮아짐에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다.

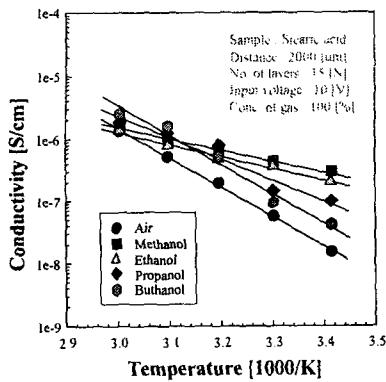


그림 6 가스 주입후, 온도에 대한 지방산 LB막의 전기전도도 특성

Fig. 6 Conductivity change of fatty acid LB films for temperature after injection to gas

한편, 유기 가스 주입 후, 지방산 LB막의 온도에 대한 전기전도도 특성은 온도에 대하여 변화가 완만함을 알 수 있으며, 각 유기 가스에 대한 반응 순서는 실온($20\sim30[^\circ\text{C}]$)에서 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 > 부탄올 순서이었고, 그 이상의 온도에서는 부탄올 > 프로판올 > 에탄올 > 메탄올 순서로 전기전도도가 변화되었다. 따라서, 가스 주입전후 지방산 LB막의 감도는 실온에서 가장 양호하며, 온도가 높을수록 감도가 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 온도가 높아지면 유기ガ스 분자의 자유에너지 증가로 인해 가스 분자의 흡착하는 힘이 감소하기 때문으로 생각된다^[6,7].

4. 결론

본 논문에서는 전극에 대하여 수평방향으로 지방산 LB막을 제작한 후, 지방산 LB막의 누적 상태를 확인하고, 전극간격과 온도에 대한 전기적 특성 및 유기 가스 반응특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 지방산 LB막의 전기전도도는 약 $10^{-8} [\text{S}/\text{cm}]$ 정도로 반도체성에 상당하는 크기이었다.
- (2) 지방산 LB막의 유기 가스에 대한 반응 시간과 회복 시간은 각각 $600\sim1000[\text{sec}]$ 과 $50\sim80[\text{sec}]$ 로 관측되었다. 또한, 각각의 유기 가스에 대한 재현성이 관측되므로 지방산 LB막이 센서의 감지부로서의 가능성을 확인할 수 있었다.
- (3) 지방산 LB막의 유기 가스에 대한 반응은 실온에서 가장 양호한 특성을 나타내었으며, 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 > 부탄올의 순으로 관측되었다. 이 결과는, 지방산 LB막이 센서로서의 가능성을 보여주는 결과이다.

본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호: 97-01-01-07-01-5)의 지원에 의해서 수행되었음

참고문헌

- [1] 홍병호, 임병국, “센서 일렉트로닉스” 大光書林, pp. 25-42, 1995.
- [2] F.L. Carter, “Molecular Electronic Device”, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [3] Michael C. Petty, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, pp. 39-64, 1990.
- [4] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志, 有機超薄膜エレクトロニクス, 培風館, pp. 8-9, 1993.
- [5] D.K. Kim, Y.S. Choi, Y.S. Kwon, “Study on Electrical Properties for Horizontal Direction of Fatty Acid LB Films”, Journal of the Korean Physical Society, vol. 32, pp. S1817-S1819, 1998.
- [6] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 대학교과서, pp. 254-261, 1985.
- [7] Ralph T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, 地球文化社, pp. 50-58, 1993.