

수정진동자를 이용한 프탈로시아닌 LB박막의 NO₂ 감지 특성

권현정*, 이영진*, 장용근*, 김종득*

The Application of Octa-Substituted Metallophthalocyanine
Langmuir-Blodgett Films for NO₂ Measurement

H. J. Kwon*, Y. J. Lee*, Y. K. Chang*, and J. D. Kim*

요 약

수정진동자(QCM)위에 네 종류의 프탈로시아닌(MPc(OEH)₈, M ≡ Cu, Co, Sn, H₂) LB박막을 여러 층 적층시킨 후 순수한 질소 분위기 하에서 NO₂에 노출시켜 그 농도를 정량화하였다. 사용한 네 종류의 프탈로시아닌 중에서 중심위치에 금속 이온이 자리하지 않은 H₂Pc(OEH)₈ 감응막이 NO₂에 대하여 가장 민감한 것으로 나타났다. 그러나 이 박막은 NO₂에 노출된 후 질소로 퍼지해도 처음의 주파수를 회복하지 못하는 비가역적인 흡착 양상을 보였다. NMR과 FTIR 스펙트럼 조사 결과 비가역적인 흡착은 빙고링과 프탈로시아닌 결가지의 결합부위인 ether 그룹에서 일어나는 것으로 판명되었다. 따라서 비가역적으로 흡착이 일어나는 부분을 미리 고농도에 포화시키는 방법으로 박막을 전처리 한 후 반복실험에 사용하였다. CuPc(OEH)₈ 박막 사용 시 수십 ppm 수준부터 4 ppm의 NO₂ 농도까지 정량화가 가능하였고 H₂Pc(OEH)₈ 박막의 경우에는 수 ppm부터 35 ppb까지의 낮은 농도까지 정량화가 가능하였다. 또한, 실제 대기 조건을 모사하기 위하여 운반기체를 순수한 질소 대신 공기로 교체하여 H₂Pc(OEH)₈ 감응막의 성능을 실험한 결과 산소의 영향으로 센싱 가능 한계가 수백 ppb 수준으로 증가하였다. 습기가 운반기체에 포함된 경우 감지 성능에 매우 큰 영향을 미쳤다.

Abstract

Multilayer Langmuir-Blodgett (LB) films coated on quartz crystal microbalance (QCM) of octa-substituted metallophthalocyanines (MPc(OEH)₈, M = Cu, Co, and Sn) and dihydrogen phthalocyanines (H₂Pc(OEH)₈) were used to quantify NO₂ concentrations. They were exposed to various concentrations of NO₂ in dry N₂. Among the four phthalocyanines we tested, the metal-free H₂Pc(OEH)₈ was observed to be most sensitive to NO₂. However, its LB film showed a partially irreversible behavior, that is part of the frequency change due to NO₂ adsorption could not be recovered even after purging with pure N₂ gas for an extended period. Examining the spectra of NMR and FTIR revealed fact that the irreversible portion of frequency change was due to ether groups in the linkage between side chains and the Pc unit. In order to remove the effect of such initial deactivation, on NO₂ quantification experiment, a freshly fabricated LB film was treated at a high concentration of NO₂ so that the ether sites were saturated. A pretreated LB film showed a reproducible performance for repeated uses. The CuPc(OEH)₈ LB film showed a satisfactory sensing performance down to as low as 4 ppm. For the H₂Pc(OEH)₈ LB film, the lower detection limit was found to be 35 ppb of NO₂. In order to make the experimental condition more realistic, the carrier gas, dry nitrogen, was replaced by air. It was observed that the presence of oxygen, a weak electron acceptor, reduced the sensitivity and thus increased the sensing limit to hundreds of ppb. Results of experiments with moisture added showed that the interference of moisture was quite severe.

1. 서 론

* 한국과학기술원 화학공학과
(Dept. of Chemical Eng., KAIST)
<접수일자 : 1998년 6월 3일>

이산화질소(NO₂)는 공장이나 자동차의 배기가스에
다량 존재하며 인체에 유해할 뿐 아니라 탄화수소와

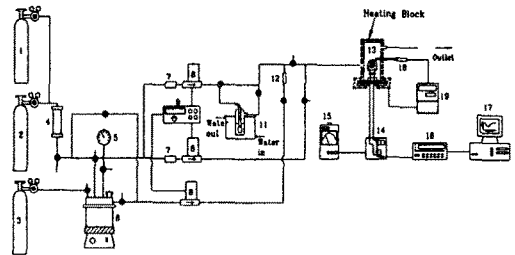
함께 광화학 스모그를 일으키기도 하므로 이를 감지하기 위한 가스 센서의 개발이 절실히 요청된다. NO₂ 센서는 일반적으로 두가지 목적으로 연구되는데, 하나는 배기가스 경보용이고 다른 하나는 대기 모니터링 용이다^[1]. 공장 배기 가스 중의 질소 화합물은 NO가 대부분이며 그 농도가 0-4000 ppm에 달하나 공기와 접촉하면 NO₂로 쉽게 바뀌기 때문에 대기 중에서는 주로 NO₂로 존재하며 그 농도는 0-10 ppm 정도이다. 인체에 매우 유해하므로 ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists)에서는 작업장 내에서의 안전기준을 3 ppm (일일 8시간, 주당 40시간 작업 기준) 이내로 정하고 있고 우리나라 환경부에서도 1997년 현재 대기 중 농도를 년평균 50 ppb 이하로 규정하고 있다^[2]. 서울과 같은 대도시의 경우 년평균 33 ppb 정도이며 이 수치는 앞으로 더 증가할 것으로 보인다. 이와 같은 대기 중 NO₂ 농도를 모니터링하기 위한 센서는 매우 감도가 높아야 하고 공존 물질에 의한 간섭이 적어야 하는 등 제반 조건들을 만족시켜야 한다. 그러나 꾸준한 연구에도 불구하고 아직 완전히 실용화된 센서는 없는 상태이다^[3,4,5]. 본 연구에서는 프탈로시아닌 박막을 코팅한 압전성 수정 진동자 (quartz crystal microbalance, QCM)를 이용하여 NO₂ 농도를 감지하는 센서 소자에 대하여 연구하였다^[6]. 수정 진동자는 질량 변화에 대해 감도가 뛰어나고 작동 원리가 간단하며 제작 비용과 운전 비용이 저렴한 장점을 가지고 있다. 대상 물질이 감응막위에 흡착되어 질량 변화가 생기면 이것이 수정진동자의 고유 진동수 변화로 변환되게 된다^[7]. NO₂를 측정하기 위한 감응막 물질로는 여러 유기·무기 화합물이 있을 수 있으나 본 연구에서는 염료의 일종인 프탈로시아닌 (Phthalocyanine, Pc)을 사용하였다.

프탈로시아닌은 분자 구조 중심에 어떤 이온을 가지느냐에 따라 다른 성질을 보이는데^[8] 본 연구에서는 세 종류의 메탈프탈로시아닌 (CoPc(OEH)₈, CuPc(OEH)₈, SnPc(OEH)₈)과 중심자리에 금속이온이 없는 H₂Pc(OEH)₈의 네가지 Pc에 대해서 NO₂감지능력을 비교하였다. 이 중 우수한 성능을 보인 CuPc(OEH)₈와 H₂Pc(OEH)₈에 대하여 수면상에서의 LB 단분자막과 수정 진동자 표면에 누적된 LB 박막의 특징에 대하여 조사하였다. 또한 수정진동자 위에 수십층 누적하여 NO₂에 대한 감도와 정량화 가능성을 조사하였다. 상기 두 종류의 Pc들은 막전이성이 우수하고 안정할 뿐 아니라

NO₂에 대해서도 우수한 선택성을 보였는데 특히 H₂Pc(OEH)₈ LB 박막은 수십 ppb 수준의 NO₂농도에 대해서도 충분한 감도를 보임으로써 대기 모니터링용의 응용가능성을 보여주었다.

2. 실험 장치 및 방법

감응막으로는 여덟 개의 2-에틸헥실옥시 (2-ethylhexyloxy) 기가 치환된 메탈로프탈로시아닌 (MPc(OEH)₈) 박막을 이용하였다. 금 전극을 가진 6 MHz 또는 9 MHz 수정진동자에 프탈로시아닌을 LB 초박막 상태로 수십층 코팅하였다. 사용된 LB 박막 제조 장치(LB trough)로는 KSV-5000 시스템(KSV Chemicals, Finland)을 사용하였고 막 전이시 surface pressure는 SnPc(OEH)₈, CoPc(OEH)₈, CuPc(OEH)₈의 경우는 25mN/m 그리고 H₂Pc(OEH)₈의 경우는 30mN/m로 일정하게 유지하였다^[9]. 이 때 주위 온도는 모든 경우에 25℃였고 subphase로는 초순수 증류수를 사용하였다. 박막을 누적시킨 수정 진동자의 공진 주파수의 변화는 frequency counter (SC-7201, Iwatsu Co., 일본)로 측정하였다. 낮은 농도의 NO₂ 시료를 만



- | | |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1. Air cylinder | 11. Water bath |
| 2. N ₂ gas cylinder | 12. Jet-flow generator |
| 3. NO ₂ gas cylinder | 13. Sensor cell |
| 4. Moisture-removal trap | 14. Oscillation circuit |
| 5. Heize-gauge | 15. DC power supply |
| 6. Gas mixing trap | 16. Frequency counter |
| 7. Air filter | 17. Personal computer |
| 8. Mass flowmeter | 18. Thermocouple |
| 9. Mass flow controller | 19. Temperature controller |
| 10. Bubbler | |

Fig. 1. The schematic diagram of overall flow system

들기 위하여 다단계 희석 방법을 이용하였다(Fig. 1) 각종 기체의 유량은 mass flow controller로 정밀제어 하여 이하의 모든 센싱 실험에서 2 l/min로 일정하게 하였으며 수정진동자가 설치된 센서 셀 내부의 온도는 35°C로 일정하게 유지하였다. 측정을 위해 NO₂ 시료를 일정시간 동안 센서 셀 속으로 흘려 보낸 다음 유입을 끝내고 수분이 제거된 순수한 질소 혹은 공기로 퍼징하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 프탈로시아닌 LB 단분자막의 특성

감응 물질로 사용한 세종류의 MPc(OEH)₈ (M ≡ Cu, Co, Sn)와 H₂Pc(OEH)₈는 유기용매에 대한 용해도가 크고 단분자층 형성 시 표면활성을 가지는 것들이다. 특히 중심 금속이온이 없고 8개의 알킬기가 치환된 H₂Pc(OEH)₈는 액정(liquid crystal)의 특성도 보이는 것으로 알려져 있다^[10]. 상온에서 수면에 전개시킨 단분자막의 Π-A 등온곡선을 Fig. 2에 보였다. 사용된 프탈로시아닌 화합물들의 겹가지가 모두 같은 알킬기로 치환되었음에도 불구하고 중심 원자의 종류에 따라 수면에서의 거동이 달라지며 그에 따라 한계넓이(limiting area)도 달라짐을 알 수 있다. H₂Pc(OEH)₈의 경우를 주의깊게 살펴보면 처음으로 완전한 기울기가 시작되는 부분에서의 분자 하나가 수면에서 차지하는 면적이 180 Å²이므로 이 때는 친수성인 프탈로시아닌 링이 수면과

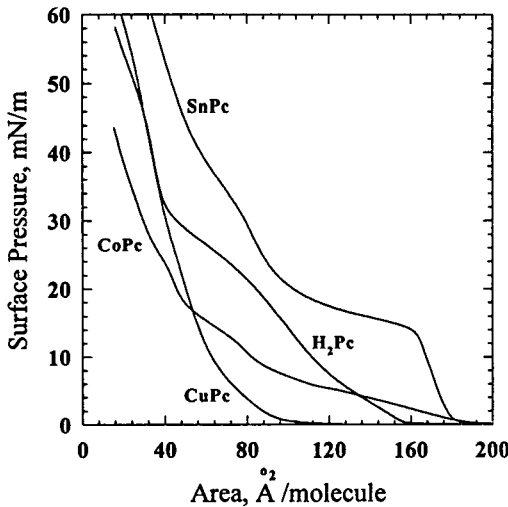


Fig. 2. Π-A isotherm of phthalocyanines used

평행하게 누워있고 소수성인 알킬 사슬들은 수면과 멀리 떨어져 있는 것으로 볼 수 있다^[11]. 더 압축하여 기울기가 급격히 증가하는 부분에서 의심한 한계 넓이는 56 Å²로 분자간 거리가 압축되어 서로 포개지듯 겹쳐져 수면에 수직으로 섬(edge-on)을 알 수 있다^[12].

3.2. 중심 이온이 NO₂ 흡탈착에 미치는 영향

프탈로시아닌 분자 내의 18개의 π 전자를 가지는 방향족 유닛이 NO₂와 같은 전자 친화적인 물질과 만나면 산화환원 반응이 일어나면서 흡착이 일어난다. 프탈로시아닌의 제 물질은 링의 중심 이온의 종류와 치환기의 성질에 따라 달라진다. SnPc(OEH)₈, CoPc(OEH)₈, CuPc(OEH)₈, 그리고 H₂Pc(OEH)₈의 네 가지 프탈로시아닌에 대해서 NO₂에 대한 흡탈착 특성을 조사하였다. 이들의 LB 박막을 18층 씩 6 MHz QCM에 누적시킨 다음 150 ppm의 NO₂에 각각 30분간 노출시킨 결과가 Fig. 3, 4에 나타나있다. 각 감응막의 성능을 평가하기 위한 기준으로 공진주파수의 변화량과 초기 기울기를 택하였다. 초기 기울기를 서로 비교하는 것은 센서의 경우 빠른 응답 속도가 필수 요구 조건이라는 점에서 중요하다. 공진 주파수 변화량과 초기 기울기를 비교한 결과 프탈로시아닌 링 중심에 금속이온이 없는 H₂Pc(OEH)₈가 가장 우수한 감도와 가장 빠른 응답 속도를 보였고 다음으로 CuPc(OEH)₈가 우수하였다. 따

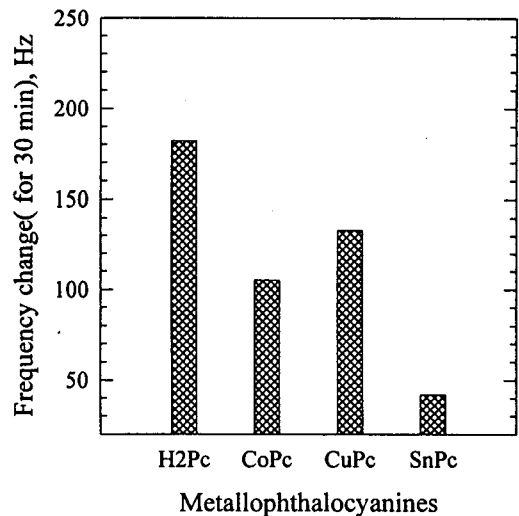


Fig. 3. Frequency changes of Pc-coated 6 MHz QCMs responding to 150 ppm of NO₂ for 30 minutes

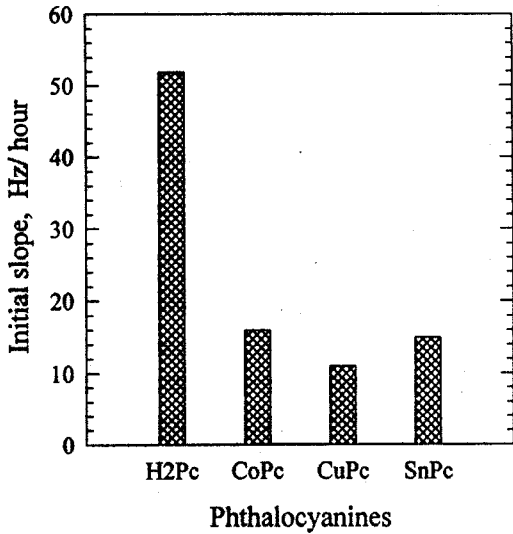


Fig. 4. Initial slopes of frequency change of Pc-coated 6 MHz QCMs responding to 150 ppm of NO₂ for 30 minutes

라서 이후로는 CuPc(OEH)₈와 H₂Pc(OEH)₈를 중심으로 하여 이들의 LB 박막 특성 및 감지 특성에 대하여 연구하였다.

3.3. H₂Pc(OEH)₈ LB박막의 전이 특성 및 온도 민감성

H₂Pc(OEH)₈ LB 박막을 실리콘 웨이퍼 위에 4층, 6층, 9층 누적시킨 다음 두께와 굴절율(refractive index)을 측정하였다. 여기서 4, 6, 9 라는 수는 기판을 수면에 수직인 방향으로 움직이면서 막을 전이시킨 회수를 의미한다. 표 1의 결과를 바탕으로 하여 한 층의 두께를 계산할 수 있었는데 세 경우 각각 67.9, 70.2 그리고 63.3Å 였다. Pc 분자가 수면과 수직인 방향으로 배열된 상태에서 전이가 일어났다고 가정하고 분자구조 시뮬레이션 프로그램에 의해 H₂Pc(OEH)₈ 분자의 크기는 대략 27Å로 계산된 것을 감안한다면

표 1. H₂Pc LB 박막의 두께와 굴절율

| No. of Layers | Thickness (Å) | Refractive index |
|---------------|---------------|------------------|
| 4 | 271 | 2.033 |
| 6 | 421 | 1.914 |
| 9 | 580 | 1.821 |

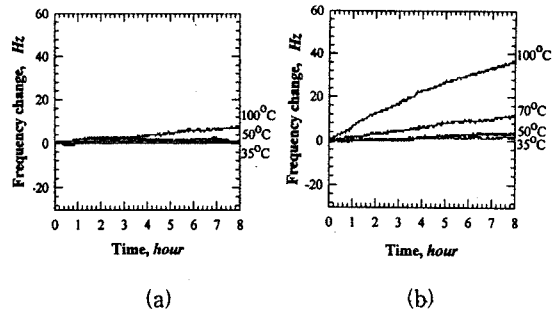


Fig. 5. Thermal stability of 9 MHz QCM and LB film on it; (a) QCM only, (b) QCM with 20-layer H₂Pc(OEH)₈ LB film

한번 전이시킬 때마다 두 층 이상이 떠지는 것으로 생각할 수 있다.

프탈로시아닌 류는 bulk상태에서 400°C에 이르기까지 안정한 것으로 알려져 있으나 LB 박막 상태에서는 양상이 달라진다. Fig.5 (a)에서는 감응막을 코팅하지 않은 수정진동자 자체에 대해, (b)에서는 H₂Pc(OEH)₈ 박막을 코팅한 상태에서 온도에 대한 영향을 살펴보았다. 각각의 온도에서 - 35°C, 50°C, 70°C, 90°C에서 8시간동안 일정하게 유지하면서 센싱 때와 같이 순수한 질소로 퍼지하였다. 그 결과 감응막이 없을 때는 각각의 일정한 온도에 대해 주파수 변화가 거의 없었으나 감응막이 있으면 70°C 이상에서 주파수가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 LB 막의 정렬된 구조가 일부 붕괴되면서 깨진 분자들이 퍼징에 의해 날아가기 때문인 것으로 보인다. 그러나 본 논문에서 행해진 센싱 실험들에서는 센서 셀 내부를 항상 일정한 35°C로 유지하였으므로 감응막의 불안정으로 인한 주파수 변화는 고려할 필요가 없다. 센싱 실험시 탈착을 빠르게 하기 위해 온도를 높이는 방안을 생각해 볼 수 있으나 본 실험의 결과 70°C이상에서 LB 막이 불안정해지므로 고온 탈착법은 이용할 수 없음을 알수 있다.

3.4. 비가역적 NO₂ 흡착

프탈로시아닌 감응막을 전이시킨 후 처음으로 NO₂에 노출시킨 경우, 오랫동안 순수한 질소로 퍼지하여도 공진주파수가 초기값으로 완전히 되돌아가지 않았다. 이러한 비가역적 흡착의 원인을 NMR(Fig. 6) 과 FTIR (Fig. 7) 분석을 통해 검토하였다. H₂Pc(OEH)₈에 대한 H¹-NMR 및 C¹³-NMR 스펙트럼을 상온의 CDCl₃ 용액에서 측정하였다. C¹³-NMR 스펙트라에서

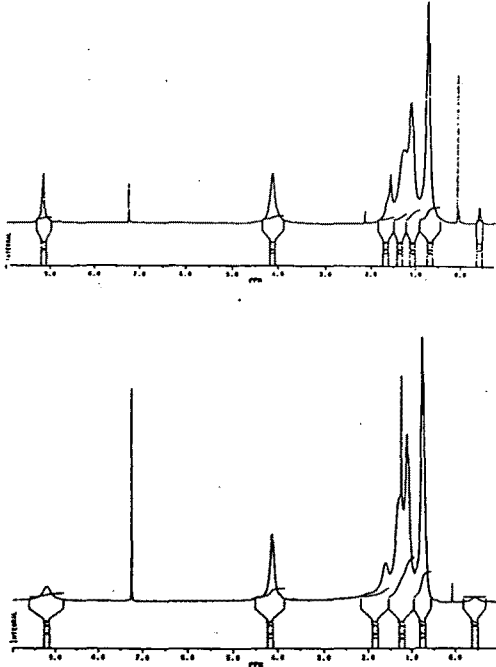


Fig 6. H¹-NMR spectra of H₂Pc(OEH)₈ : (a) before exposed to NO₂, (b) after exposed to NO₂

는 NO₂에 노출된 후에도 달라진 peak가 없으나 H¹-NMR에서는 중심 이온 위치와 결사슬 위치에 있는 H에 변화가 생겼음이 관찰되었다. 빙고 링에서는 아무런 반응이 일어나지 않아 9.2 ppm의 피크에서는 변화가 없었으나, 중심 원자 자리인 -0.4 ppm 과 탄화수소 결사슬(ether group, 4.15 ppm)에서는 변화가 일어났다. 이 결과로부터 NO₂ 분자가 실제로 결합하는 부위는 중심 원자 자리와 결사슬이 빙고 링과 결합하는 부위의 산소 원자(ether 그룹) 근처인 것으로 결론지을 수 있었다. 다음으로 CuPc(OEH)₈ 막을 NO₂에 노출시키기 전, 후 그리고 순수한 질소로 퍼지한 후의 FTIR 피크들을 비교하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 감응막이 NO₂에 노출되었을 때 ether 그룹과 연관된 1111cm⁻¹에 있는 피크가 사라졌다. 반면 NO₂와 ether 기가 결합했을 때 나타나는 피크는 더 커졌으며 하루동안 순수한 질소로 퍼지 작업을 한 후에도 이 피크의 크기는 변하지 않았다. 결사슬에 달라붙는 NO₂ 분자는 ether 그룹내의 산소 분자가 갖는 비공유 전자 쌍과 결합하는 것으로 보이며 이 결합은 질소로 퍼지하여도 탈착이 되지 않을 만큼 강한 것으로 나타났다. 이 사실은 감응막이 처음으로 NO₂에 노출되어 흡착이

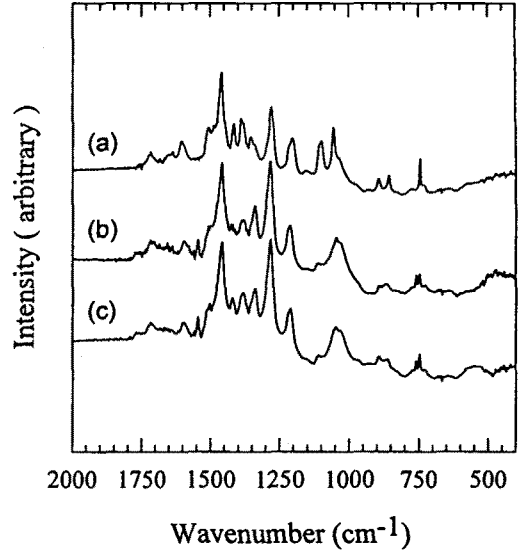


Fig 7. FTIR spectra of 230-layer CuPc(OEH)₈ : (a) before exposed to NO₂, (b) exposed to NO₂ and (c) after purged with pure N₂

일어난 다음 오랜 시간 퍼지하여도 초기 주파수로 완전 복귀가 되지 않는 현상이 비가역적인 NO₂ 흡착에 기인함을 말해준다. 프탈로시아닌의 중심 원자 자리에 가역적으로 흡착하였던 NO₂ 분자는 순수한 질소 기체로 퍼지하면 탈착되나 결사슬 상의 산소 원자와 결합한 NO₂분자는 퍼징에 의해서는 탈착되지 않는 비가역적인 결합을 형성한 것이었다. 이와 같은 현상이 관찰됨에 따라 새로 제작된 모든 QCM 소자를 고농도의 NO₂에 1시간 동안 노출시켜 결사슬에 존재하는 NO₂ 흡착부위를 포화시킨 후 이후의 반복실험에 사용하였다. 이렇게 전처리를 거친 QCM 소자들은 질소 퍼지에 의해 초기 주파수가 완전히 복구되는 우수한 재현성을 보였다.

3.5. NO₂ 감지 성능

Fig. 3, 4에서 관찰된 바와 같이 CuPc(OEH)₈ 박막과 H₂Pc(OEH)₈ 박막이 NO₂에 대한 감지 성능이 뛰어나므로 이 두 박막의 NO₂ 감지특성 및 민감도를 조사하였다. 9 MHz 수정진동자에 각각의 LB 박막을 20층씩 적층하여 실험에 사용하였다. CuPc(OEH)₈ 감응막을 4 ppm ~ 150 ppm 범위의 NO₂에 30분간 노출시킨 다음 공진 주파수의 변화량과 농도의 관계, 초기 기울기와 농도의 관계를 구한 결과, Fig. 8, 9에서와 같이

이들은 모두 농도의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. CuPc(OEH)₈ 감응막의 감지 한계는 약 4 ppm인 것으로 나타났다.

다음으로 9 MHz의 QCM에 적층시킨 20층의 H₂Pc(OEH)₈ LB 박막을 사용하여 보다 저농도의 NO₂

에 대한 감지 성능을 조사하였다. H₂Pc(OEH)₈ 감응막을 NO₂에 12분간 노출시킨 후 공진 주파수 변화와 농도와의 관계, 초기 기울기와 농도와의 관계를 구하였다(Fig. 10, 11). NO₂의 농도가 35 ppb에서 500 ppb에 이르기까지 주파수의 변화량과 초기 기울기는 농도에 따라 증가하는 양상을 보였다. 여기서 주목할 만한

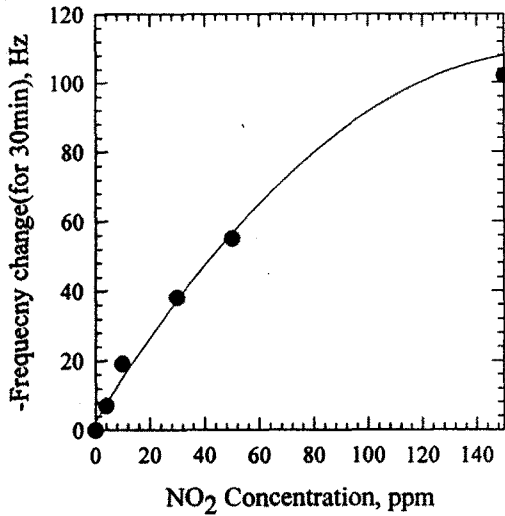


Fig. 8. Frequency change of 20-layer CuPc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 30 minutes of exposure to NO₂

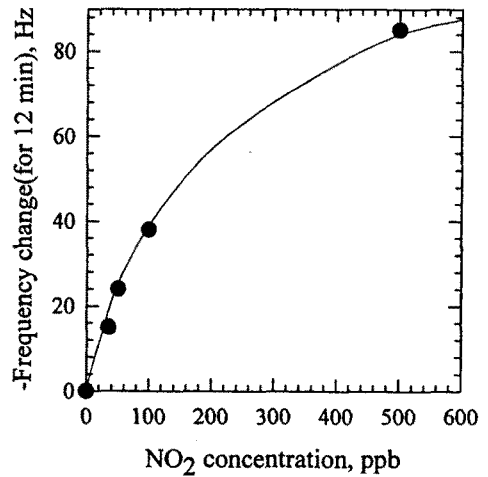


Fig. 10. Frequency change of 20-layer H₂Pc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 12 minutes of exposure to NO₂

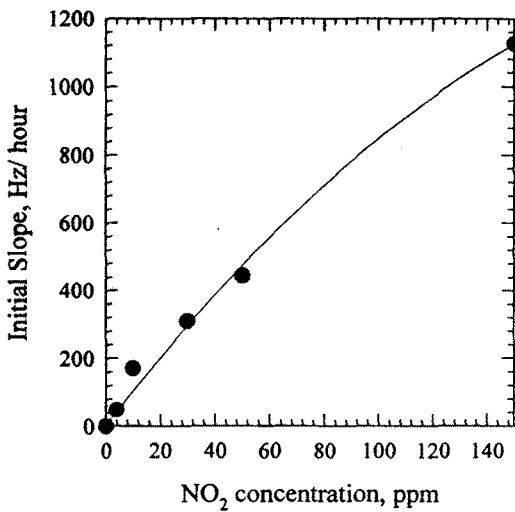


Fig. 9. Initial slope of frequency change of 20-layer CuPc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 30 minutes of exposure to NO₂

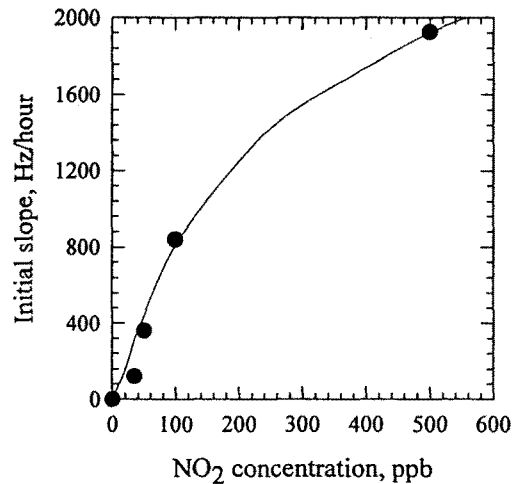


Fig. 11. Initial slope of frequency change of 20-layer of H₂Pc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 12 minutes of exposure to NO₂

점은 최저 감지 농도가 실제 대도시의 대기 중 NO₂ 농도에 해당하는 수십 ppb 라는 점이다. 이는 H₂Pc(OEH)₈ 감응막을 대기 중 NO₂의 모니터링을 위한 환경 센서에 사용할 수 있다는 가능성을 제시하는 중요한 의미를 갖는다.

3.6. 공기 중에서의 NO₂ 감지 성능

실제 대기에는 다량의 질소와 20% 정도의 산소가 포함되어 있으므로 실제 대기 중 NO₂ 모니터링과 근사한 상황을 조성하기 위해 운반기체를 순수 질소에서 공기로 교체하였다. 9 MHz의 QCM에 입혀진 20층의 H₂Pc(OEH)₈ LB 박막을 12분 동안 NO₂에 노출시킨 결과가 Fig. 12과 Fig. 13에 나타나 있다. 주파수 변화와 초기 기울기 모두 농도에 따라 거의 선형적으로 증가하였으나 감지 가능한 농도의 하한선이 운반기체가 질소인 경우에 비해 크게 높아져 수백 ppb에 달하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 공기 중에 포함된 산소의 영향인 것으로 보인다. 이것을 설명하기 위한 이론으로는 약한 전자수용체인 산소가 공기로 퍼지할 때 미리 감응막에 흡착되어 있다가 NO₂ 측정 시 보다 강한 전자수용체인 NO₂에 그 자리를 내어준다는 경쟁 메커니즘(competition mechanism) 이론이 유력하다^[13,14,15]. 즉 산소 분자들이 프탈로시아닌 유닛에의 π 전자들을 재배치시키면서(delocalizing) 흡착되어 있을 때 전자 친화도가 더 큰 NO₂ 분자들이 유입되면 흡착되어 있던 산소들이 그 자리를 내어주는 것이다^[16]. 이 때 두 기체 분자들 사이에 경쟁평행이 이루어지고 따라서 흡착 가능한 site의 일부분을 산소 분자들이 점유하여 NO₂의 흡착 가능 영역이 줄어들었고 따라서 민감도가 감소했다고 볼 수 있다. 또한 공진주파수 변화는 흡착된 물질의 질량변화로 인한 것이므로 NO₂ 분자와 O₂ 분자량의 차이가 14 밖에 되지 않음에 주목하여야 한다. 수시간 동안 충분히 퍼지하여 산소분자가 흡착 가능한 모든 site를 점유한 후에 NO₂ 유입으로 산소가 치환되면 NO₂가 빈 site에 흡착되었을 때의 30%에 해당하는 질량변화만이 감지되므로 이에 의해서도 민감도가 현저히 줄어들게 된다. 이 사실은 NO₂ 측정을 끝내고 공기로 퍼지할 때 탈착으로 인한 주파수 회복이 순수한 질소로 퍼지할 때 보다 더 느리게 일어나는 현상도 설명할 수 있다. 그러나 이같은 민감도의 손실에도 불구하고 공기 중에서 H₂Pc(OEH)₈ LB 박막으로 200 ppb 정도의 비교적 낮은 농도에서도 농도 정

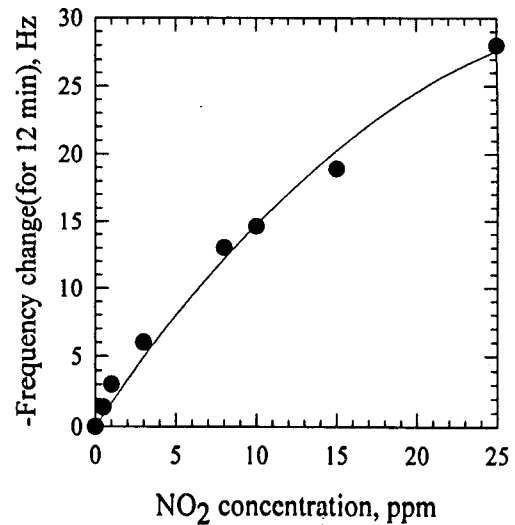


Fig. 12. Frequency change of 20-layer H₂Pc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 12 minutes of exposure to NO₂ in dried air

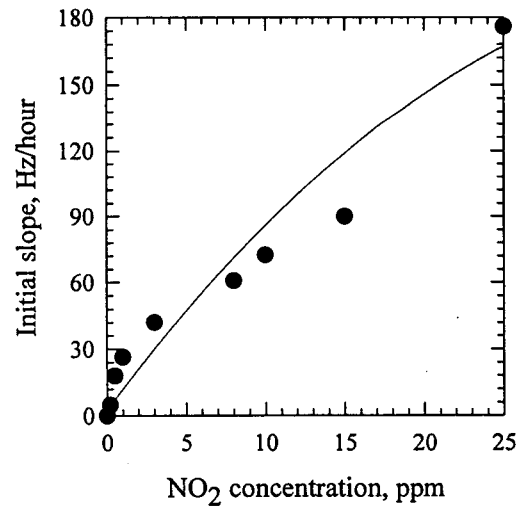


Fig. 13. Initial slope of frequency change of 20-layer H₂Pc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM after 12 minutes of exposure to NO₂ in dried air

량이 가능하였다는 사실은 고무적인 일로 해석할 수 있다. 산소로 인한 민감도의 손실은 감지막의 층수를 늘리거나 노출시간을 연장시킴으로써 극복 가능할 것이기 때문이다.

3.7. 습기의 영향

이상의 실험들은 습기가 완전히 배제된 건조 기체 하에서 실시하였으나 대기 중에 실제로 포함되어 있는 습기의 영향을 조사하기 위하여 상대습도가 43%인 공기를 운반기체로 사용하였다. 이때 43%의 상대습도는 증류수가 들어있는 20°C의 버블러(bubbler)를 사용하여 공기를 포화시키고 이를 35°C로 유지되는 센싱 셀 속에 유입시킴으로써 얻어진 것이다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 NO₂의 농도가 10 ppm 일때 30분 동안의 공진 주파수 변화량이 150 Hz에 달하여 건조 공기 하에서의 변화량 23 Hz에 비해 엄청나게 큰 변화를 보였다. 또 수분이 포함된 시료의 유입을 끝낸 즉시 공진 주파수가 급등하여(45분) 수분이 단순한 물리 흡착에 의해 흡착되어 있다가 퍼징에 의하여 쉽게 제거가 됨을 보여주었다. 그러나 일부분은 빠른 시간내에 제거되지 않고 계속 남아있어 미세한 NO₂의 질량 변화를 감지해 내는데 방해가 되었다. 즉 공기 중에 포함된 습기는 반드시 사전에 철저히 제거되어 센서 셀로 유입되어야 함을 알 수 있다.

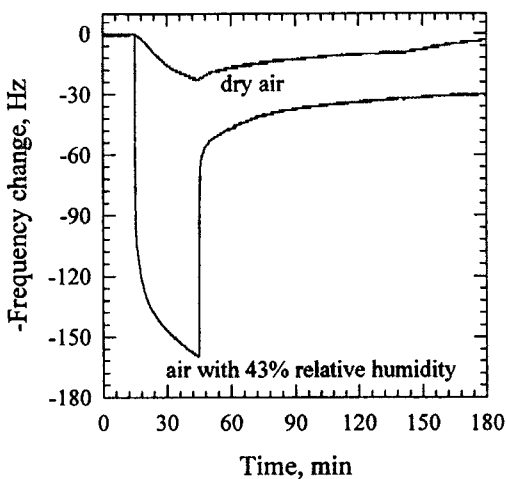


Fig. 14. Frequency change profile of 20-layer H₂Pc(OEH)₈ LB film on 9 MHz QCM in dry air and under 43% of relative humidity at exposure to 10 ppm of NO₂ for 30 minutes

4. 결 론

프탈로시아닌 LB 박막을 QCM에 누적하여 감응막

을 만들고 NO₂에 대한 감지 특성을 연구하였다. 사용한 네가지 프탈로시아닌 중 감지력이 우수한 H₂Pc(OEH)₈와 CuPc(OEH)₈에 대하여 각각의 NO₂ 감지 특성과 민감도를 조사하였다. H₂Pc(OEH)₈ LB 박막은 감지 최저한계가 35 ppb 수준에 달하여 민감도가 매우 뛰어났으나 운반기체를 순수한 질소에서 공기로 교체한 경우 감지능력이 상대적으로 감소하였다. 따라서 H₂Pc(OEH)₈ LB 박막을 대기중 NO₂ 모니터링에 이용하기 위해서는 민감도를 향상시키는 연구가 계속 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] Inoue, T., Ohtsuka, K., Yoshida, Y., Matsuura, Y., and Kajiyama, Y. "Metal oxide semiconductor NO₂ sensor", *Sensors and Actuators B*, 24-25, 388-391, 1995
- [2] 환경 백서, 환경부, 1997
- [3] Alberti, G. F., Cherubini, F., and Palombari, R. "Amperometric solid-state sensor for NO and NO₂ based on protonic conduction", *Sensors and Actuators B*, 37, 131-134, 1996
- [4] Shimizu, Y. and Maeda, K. "Solid electrolyte-based NO_x sensor using auxiliary phase of metal oxide", *Chemistry Letters*, 117, 1996
- [5] Nieuwenhuizen, M. S. and Nederlof, A. J. "Preliminary results with a silicon-based surface acoustic wave chemical sensor for NO₂", *Sensors and Actuators*, 19, 385-392, 1989
- [6] S.-A. Choi, Y.-J. Lee, H. J. Kwon, Y. K. Chang, and J.-D. Kim, "Alternatively Stacked Langmuir-Blodgett Film of Phospholipid and ZnO as an Olfactory Sensing Membrane", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 295, 149-152, 1997
- [7] Lu, C. S. "Theory and practice of the quartz crystal microbalance" in *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance*, Elsevier publishers, Amsterdam, pp19-61, 1984
- [8] Leznoff, C. C. and Lever, A.B.P. in *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH Publishers, North York, Canada, 1996
- [9] Gaines, G.L. "Properties of monolayer films" in

- Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface, John Wiley & Sons, New York, pp136-200, 1966
- [10] Bahadur, B. "Discotic liquid crystals" in Liquid Crystals-Applications and Uses, World Scientific Publishing Co., Singapore, pp28-31, 1990
- [11] Kalina, D. W. and Crane, S. W. "Langmuir-Blodgett films of soluble copper octa-(dodecoxymethyl) phthalocyanine", *Thin Solid Films*, 134, 109-11910, 1985
- [12] Baker, S., Petty, M. C., Roberts, G. G., and Twigg, M. V. "The preparation and properties of stable metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, 99, 53-59, 1983
- [13] Archer, P. B. M., Chadwick, A.V., Miasik, J. J., and Wright, J. D. "Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, 16, 379-392, 1983
- [14] Mockert, H., Schmeisser, D., and Gopel, W. "Lead phthalocyanine as a prototype organic material for gas sensor : comparatively electrical and spectroscopic studies to optimize O₂ and NO₂ sensing", *Sensors and Actuators*, 19, 159, 1989
- [15] Bott, B. and Jones, T. A. "A highly sensitive NO₂ sensor based on electrical conductivity changes in phthalocyanine films", *Sensors and Actuators*, 5, 43, 1984
- [16] Wang, H. Y. and Lando, J. B. "Gas sensing mechanism of phthalocyanine Langmuir-Blodgett films", *Langmuir*, 10, 790-796, 15, 1994

 著 者 紹 介



권현정(權賢貞)

1974년생. 1996년 한국과학기술원 화학공학과 학사과정 졸업, 1998년 한국과학기술원 화학공학과 석사과정 졸업, 1998년 3월~현재 한국과학기술원 화학공학과 박사 과정.

장용근(張裕根)

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-01 p.10 참조.
현재 한국과학기술원 화학공학과 정교수

김종득(金鐘得)

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-01 p.10 참조.
현재 한국과학기술원 화학공학과 정교수



이영진(李永振)

1969년생, 1995년 중앙대학교 화학공학과 졸업, 1997년 한국과학기술원 화학공학과 석사과정 졸업, 1997년~현재 한국과학기술원 화학공학과 박사과정 재학중.