

## Analysis of Gas Response Characteristics of Maleate Organic Ultra-thin Films

崔龍成\* ·金正明\*\* ·金道均\*\* ·權寧守\*\*\*

(Yong-Sung Choi, Jung-Myoung Kim, Do-Kyun Kim, Young-Soo Kwon)

**Abstract** - In this paper, we have fabricated Langmuir-Blodgett(LB) films by LB technique and evaluated the deposited status of LB films by UV-vis absorbance. It was found that the thickness of LB films per a layer are 27~30[Å] by ellipsometry. The responses between LB films and organic gases were investigated using by I-V characteristics of LB films and F-R diagram of quartz crystal. The response orders between LB films and organic gases observed by I-V characteristics were as followings ; chloroform, methanol, acetone and ethanol in the order of their short chain length. The response mechanism between LB films and organic gases observed by F-R diagram of quartz crystal could be modeled on adsorption at surface, penetration, desorption at surface and inside.

**Key Words** : LB films, I-V characteristics, Quartz crystal, F-R diagram

### 1. 서 론

센서에 대한 연구는 오랜 역사를 가지고 있으나, 연구와 개발이 활성화된 것은 최근의 일이다. 한편, 센서로서 사용되기 위해서는 ① 새로운 센서의 원리, ② 새로운 센싱물질의 합성, ③ 새로운 센싱시스템의 개발 등과 같은 요소가 결정되어야 한다[1].

1960년대에는 ISFET(ion-sensitive field effect transistor)와 같은 여러 가지 새로운 형태의 센서와 센서시스템이 제안되었다[2]. 그리고, 1980년대에는 화학 및 바이오센서에 대한 각종 국제학술회의[3]가 개최되면서 다양한 센서의 원리를 이용하여 센서시스템에 대한 연구와 개발이 이루어졌다. 또한, 현재는 환경 공해의 대처와 미래 사회 삶의 질을 향상시키기 위하여 보다 우수한 성능을 갖는 센서시스템에 대한 연구와 개발이 진행되고 있다[4, 5].

이와 같은 연구 중에서 Langmuir-Blodgett(LB)막을 사용한 센서 개발이 포함되어 있다. LB막은 분자레벨의 두께이므로 빠른 응답속도뿐만 아니라, 고효율로 센서 기능을 발휘할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편, 수정진동자를 이용한 센서는 그 질량감도가 나노그램[ng] 정도로 고감도이어서 많은 연구가 이루어져 왔다[6, 7]. 최근에는 수정진동자 위에 부착된 유기초박막의 정성적인 변화까지 측정할 수 있어 그 응용 분야가 점점 확대되고 있다[8].

그러나, 현재까지 수정진동자를 사용한 가스센서는 질량감지 특성만이 이용되므로 LB막과 유기가스 사이에 어떠한 반응기구도 나타내지 못하였다. 더욱이, 분석변수의 부족으로 다채널을 사용할 수밖에 없었다. 따라서, 본 논문에서는 유기가스분자를 감지하는 소자부로서 LB막을 사용하였고, 전기신호 변환부로서 그 질량감도가 나노그램[ng] 단위로 측정가능한 AT-cut 수정진동자의 공진주파수(resonant frequency, F)에 새로운 개념의 분석변수인 공진임피던스(resonant impedance, R)를 도입하여 유기가스분자와 LB막의 반응을 조사하였다. 또한, LB막의 전압-전류 특성에서 LB막의 전기전도도 변화를 측정하여 유기가스와의 반응을 분석하였으며, 유기가스분자의 흡착·침투거동을 모델링하였다.

### 2. 수정진동자의 F-R 다이어그램

수정진동자의 공진임피던스는 박막의 동특성 분석의 새로운 개념으로 주목받고 있다. 공진임피던스는 수정진동자 표면에서 역학적 저항에 의한 운동에너지 손실을 의미한다. 수정진동자의 표면에 특정 박막이 피막되었을 경우의 전형적인 진동모델과 공진주파수 변화와 공진임피던스 변화의 상관관계를 그림 1에 도식하였다.

그림 1에서 A에서 B 또는 C에서 E는 탄성박막을 피막한 수정진동자가 공기 중에서 진동하는 경우의 공진주파수 변화와 공진임피던스의 정성적인 상관관계를 나타내고 있다. 탄성막이 피막되어 공기 중에서 진동하는 경우에는 진동에 의한 역학적 저항을 무시할 수 있기 때문에 수정진동자는 에너지 손실없이 진동한다. 즉, 탄성피막의 중량증가만이 질량부하효과를 나타내므로 Sauerbrey[9]의 식 (1)에 의하여 공진주파수가 변화한다. 그러나, 수정진동자의 진동에 따른 역학적

\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 研究員 · 工博

\*\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣工學科 博士課程

\*\*\* 正 會 員 : 東亞大 工大 電氣電子컴퓨터工學部 教授 · 工博

接受日字 : 1998년 12월 1일

最終完了 : 1999년 4월 14일

저항은 무시되므로 공진임피던스는 거의 변화하지 않는다.

$$\Delta F = -\Delta m F^2 / (\mu_Q \rho_Q)^{1/2} S \quad (1)$$

여기서,  $\Delta F$ 는 주파수변화,  $\Delta m$ 은 질량변화량,  $F$ 는 수정진동자의 공진주파수,  $\mu_Q$ 는 수정진동자의 탄성,  $\rho_Q$ 는 수정진동자의 밀도 및  $S$ 는 수정진동자의 표면적이다. 식 (1)은  $\Delta m$ 이 수정진동자의 질량에 비하여 충분히 작을 경우 성립된다고 알려져 있다[9].

그림 1에서 B에서 D 또는 E에서 D는 수정진동자가 액체와 접하여 진동하는 경우 공진주파수 변화와 공진임피던스 변화의 상관관계를 나타낸 것이다. 이 경우 수정진동자는 전단응력에 의해 진동할 때 역학적 저항을 받아 진동에너지를 손실을 가져오게 된다. 진동에너지는 수정진동자 평판에서의 거리에 비례하여 감소하게 되므로 역학적 저항에 의한 진동에너지의 감소는 용액에 의한 일종의 질량부하효과에 기인한다. 따라서, 공진주파수와 공진임피던스는 식 (2)와 식 (3)으로 나타낼 수 있다[10].

$$\Delta F = -F^{3/2} (\eta_L \rho_L / \pi \mu_Q \rho_Q)^{1/2} \quad (2)$$

$$R_1 = (\omega_0 \eta_L \rho_L)^{1/2} S / k^2 \quad (3)$$

여기서,  $\eta_L$ 은 액체의 점성,  $\rho_L$ 은 액체의 밀도,  $R_1$ 은 수정진동자의 공진임피던스,  $\omega_0$ 는 공진각주파수[rad/sec] 및  $k$ 는 상수이다. 용액 중에서 주파수 변화  $\Delta F$ 는  $(\eta_L \rho_L)^{1/2}$ 에 비례하여 변화하며, 이 관계식은 실험적으로 얻은 결과와도 잘 일치하고 있다[11]. 즉, 수정진동자에 의한 용액의 점성이나 밀도의 변화까지도 조사가 가능하다.

Glassford[11]의 수정진동자 표면의 액체 적하 실험에서 역학적 저항에 의한 진동에너지 손실에 따른 질량부하 효과  $\Delta m$ 은  $\ell \rho_L S$ 로 유도되었다. 여기서,  $\ell$ 은 용액에 의한 역학적 저항이 수정진동자에 영향을 미치는 점성침투깊이(viscous penetration depth)로서  $(\eta_L / \pi \rho_L F)^{1/2}$ 로 정의된다[11].  $\Delta m$ 을 식 (1)에 대입하면 식 (2)가 유도된다. 식 (2)와 식 (3)이  $(\rho_L \eta_L)^{1/2}$ 의 함수이므로, 식 (4)에서 알 수 있듯이 공진주파수 변화와 공진임피던스 변화의 상관관계는 식 (5) 및 그림 1의 B에서 D 또는 E에서 D와 같이 선형성을 나타낸다.

$$\eta_L \rho_L = c_1 \frac{\Delta F^2}{F^3} = c_2 \frac{R_1^2}{F} \quad (c_1 = -\pi \mu_Q \rho_Q \text{ 및 } c_2 = k^4 / 2\pi S) \quad (4)$$

$$\frac{\Delta F}{F} = -c_3 R_1 \quad (c_3 = -(c_2 / c_1)^{1/2}) \quad (5)$$

그림 1에서 C에서 D는 점탄성막이 피막한 수정진동자가 공기 중에서 진동할 때의 공진주파수와 공진임피던스 변화의 상관관계로 나타내며, 그림 1에서 C에서 E와 E에서 D의 접선 형태이다. 점탄성막이 피막되어 진동할 경우, 진동에 있어서 역학적 저항은 막의 점성 때문에 막의 두께만큼 증가하므로, 진동에너지도 막의 두께에 비례하여 감소하게 된다. 이와

같은 결과는 Crane[12]의 점탄성막이 피막된 수정진동자에 대한 이론적인 고찰에 의해 제시된 바 있다. 이러한 모델은 점탄성 박막의 두께가 증가하면, 증량증가뿐만 아니라 박막의 점성에 의한 역학적 저항 때문에 유도되는 질량부하효과가 상승작용하여 공진주파수 변화와 공진임피던스가 증가한다.

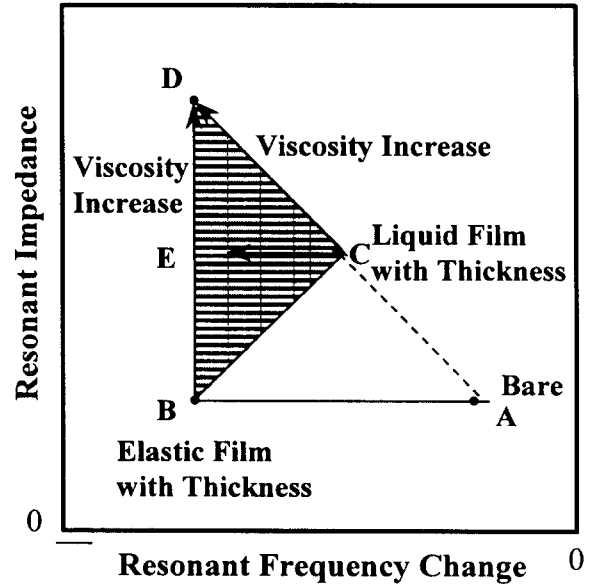


그림 1 공진주파수와 공진임피던스의 양적 상호 관계  
Fig. 1 Quantitative relationship between the resonant frequency and impedance

### 3. 시료 및 실험 방법

#### 3.1 시료

본 연구에 사용된 LB막 시료는 말레에이트계인  $C_{18}MA-VE_2$ 와  $2C_{18}MA-VE_2$ 로서 이미 보고된 방법[13]에 의해 합성되었다. LB막을 누적하기 위해서 말레에이트계 고분자를 용매인 클로로포름 20[m $\ell$ ]에 녹여서 1[mmol/ $\ell$ ]의 농도가 되도록 정제하여 사용하였다.

또한, LB막과 유기가스의 반응을 조사하기 위하여 사용된 유기가스 물질은 탄화수소계열이다. 이러한 유기가스는 상온에서 쉽게 가스상태를 발생시킬 수 있으며, 사슬 길이에 따른 LB막과 유기가스의 반응기구를 쉽게 해석할 수 있다. 유기가스의 농도는 이상기체상태라고 가정하고 미량주사기에 의해서 주입되는 양으로 100[%] 농도로 조절하였다. 표 1은 본 실험에서 사용한 유기가스에 대한 기본적인 특성을 나타내고 있다.

#### 3.2 실험 방법

##### 3.2.1 LB막의 누적 확인

UV흡광도 및 편광해석법(ellipsometry) 등의 방법을 이용하면 기판에 LB막의 누적 상태가 양호한지를 간접적·정량적

으로 확인할 수 있다. UV흡광도를 측정하기 위하여 사용된 기판은 180~700[nm] 파장에 대하여 안정한 수정 기판으로서 초음파로 세척하여 사용하였다. 그리고, UV흡광도 측정전에 수정셀로 기준선을 설정하여 오차를 보정한 후 각각의 LB막 누적층수에 대하여 UV흡광도를 측정하였다. LB막의 두께는 편광분석법에 의하여 측정하였다. LB막의 편광분석은 실리콘 웨이퍼를 친수성으로 처리하고, 1~7층의 LB막을 Y형으로 누적한 후 두께를 측정하였다.

표 1 유기 가스 물질의 화학적 특성  
Table 1 Properties of odorant chemicals

Materials	Molecular weight [g]	Boiling point [°C]	Specific gravity [g/cm <sup>3</sup> ]	Molecular formula
Chloroform	119.38	61.20	1.4890	CHCl <sub>3</sub>
Methanol(MA)	32.04	64.70	0.7914	CH <sub>3</sub> OH
Acetone	58.08	56.30	0.7902	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
Ethanol(EA)	46.07	78.30	0.7893	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
1-Propanol	60.10	97.15	0.8035	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH

3.2.2 LB막의 가스 반응 특성

LB막의 가스 반응 특성을 측정하기 위하여 그림 2와 같은 측정회로를 사용하였다. 그림 2 (a)는 전극에 대하여 수평방향으로 누적한 LB막의 가스반응을 측정하기 위한 측정회로로서, 친수성 처리한 유리기판에 Al을 진공증착하였으며, 이때 Al 전극 사이의 거리는 0.18[cm]이었다. 그리고, LB법에 의하여 Y형 LB막을 누적하였다. 전류계는 내부임피던스가 10<sup>15</sup>[Ω]인 Keithley 6517를 사용하였으며, 전기적 특성은 LB막을 Al 상자내의 유리 용기에 설치하여 외부잡음을 차폐시킨 후 1[V/min] 간격으로 전압을 상승시키면서 1분후의 전류를 측정하였다. 이때 측정된 최대값과 최소값의 평균값을 측정값으로 하였다. 유기가스와 반응은 LB막을 반응셀에 고정시키고 유기가스를 흘리면서(flow type) 조사하였다.

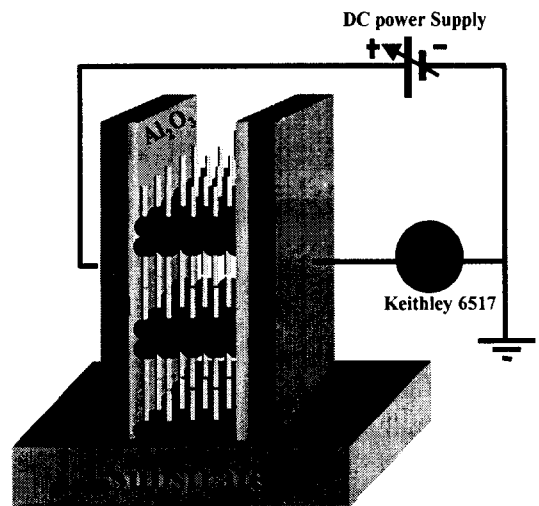
그림 2 (b)는 수정진동자를 이용한 LB막과 유기가스의 반응을 측정하기 위한 센서시스템의 개략도이다. 그림 2 (b)에서 반응셀의 재질은 유리이고, LB막이 누적된 수정진동자는 반응셀에 위치한다. 그리고, 유기가스의 탈착과정을 관찰하기 위하여 질소가스를 캐리어가스로 사용하였으며, 유량계와 조절기에 의해서 유량과 압력을 일정하게 조절하였다. 미량주사기를 사용하여 유기가스를 주입하였으며, 반응셀의 온도는 항온기에 의해서 조절하였다. 그림 2 (b)에서 QCA(quartz crystal analyzer)는 수정진동자의 공진주파수와 공진임피던스를 동시에 측정할 수 있는 장치이다.

4. 결과 및 검토

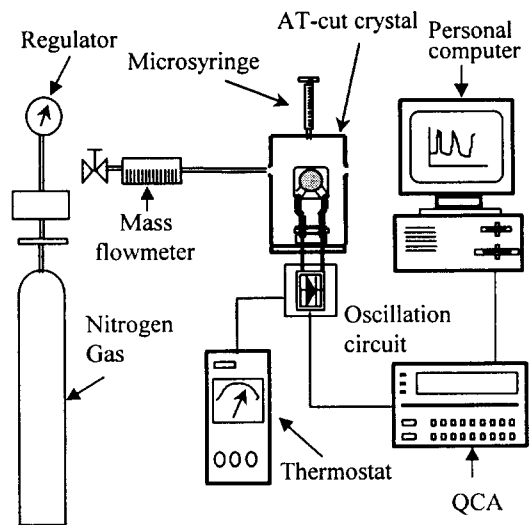
4.1 LB막의 누적 확인

그림 3 (a)는 1~8층 LB막에 대한 UV흡광도 피크를 나타낸 것으로서, LB막의 누적층수가 증가할수록 UV흡광도가 증가되므로 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있었다.

그림 3 (b)는 실리콘웨이퍼를 친수성으로 처리하여 1~7층 LB막을 Y형으로 누적한 후 편광분석법으로 두께를 측정하여 나타낸 것이다. 1층 LB막의 두께는 약 27~30[Å] 정도로서, X선회절법에 의하여 계산한 LB막의 두께와 일치되는 결과를 얻었다[14]. 또한, LB막 누적층수에 대하여 두께가 일정한 비율로 증가되므로 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있었다.

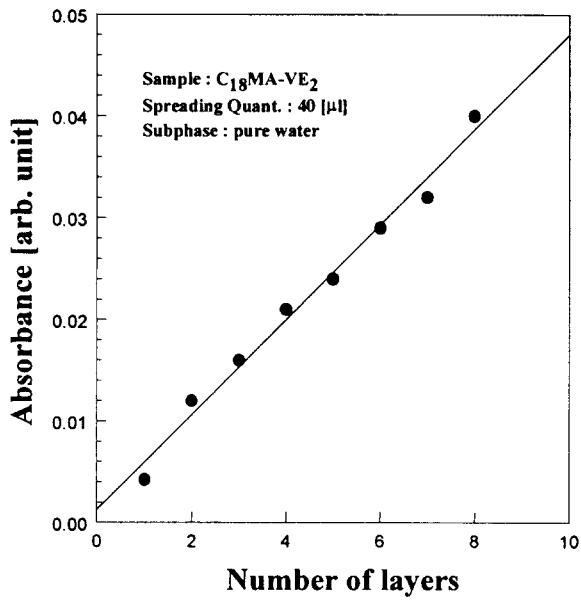


(a) 전압-전류 특성 측정회로

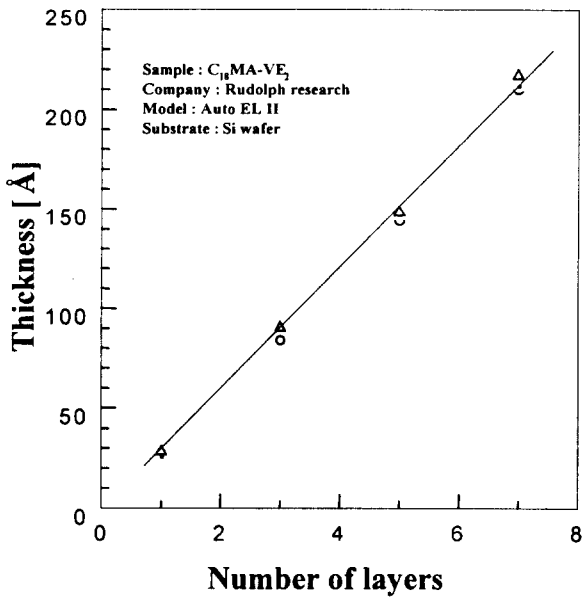


(b) 수정진동자를 이용한 가스반응 시스템  
그림 2 가스 반응 특성 측정 회로

Fig. 2 Measuring circuit of gas response characteristic



(a) UV 흡광도



(b) 편광해석법

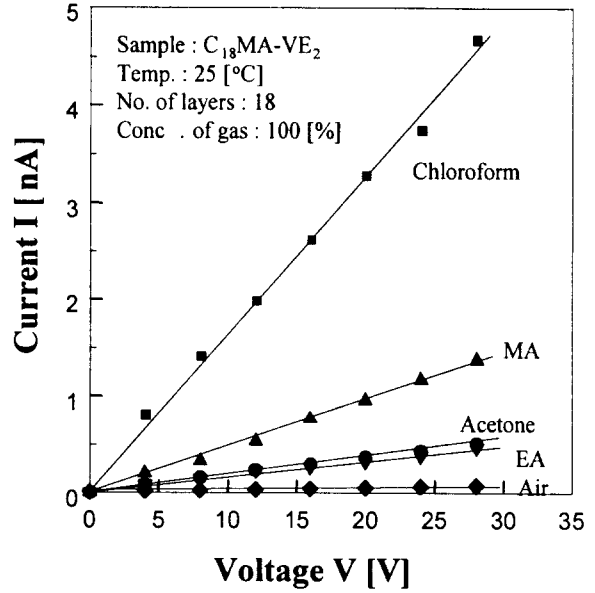
그림 3 LB막의 누적 확인

Fig. 3 Dependence on number of layers of LB films

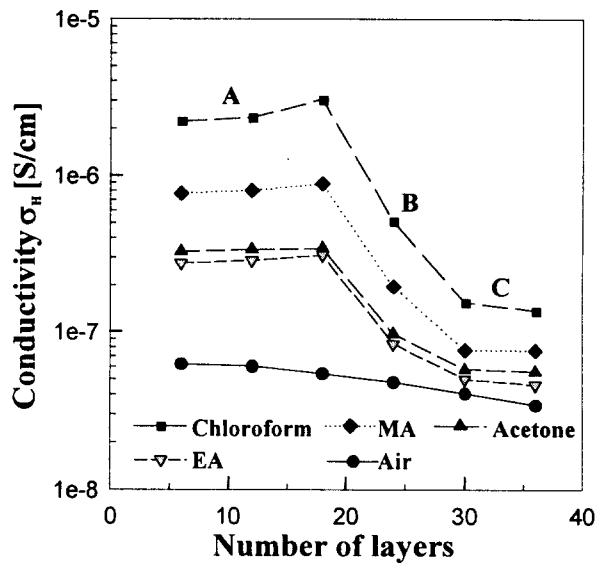
#### 4.2 LB막의 유기가스 반응 특성

그림 4 (a)는 그림 2 (a)의 측정회로를 사용하여 100[%] 농도의 유기가스를 반응셀에 주입하고 LB막의 전압-전류 특성을 측정하였다. 그림 4 (a)에서 유기가스를 주입하면 인가전압이 증가될수록 전류가 증가된다. 그림 4 (a)에서 전류의 증가율 차이는 있으나 유기가스의 종류에 따라서 클로로포름이 가장 크고 메탄올, 아세톤 및 에탄올의 순서로 전류의 변화가 관측되었다. 이와 같이 동일한 인가전압에 대하여 유기가스의 종류에 따라서 전류의 차이가 발생하는 원인으로서는

표 1과 같이 각 유기가스의 분자량, 분자의 크기, 비중, 탄소의 사슬 길이 등을 생각할 수 있다. 본 논문에서는 비중과 사슬 길이가 서로 다른 유기가스분자가 LB막 표면에 흡착할 뿐만 아니라 LB막 내부로 침투하여 전류의 흐름에 영향을 미치며, 각 유기가스분자의 크기에 의해 침투량에 차이가 있기 때문으로 생각하였다. 따라서, 비중이 크고 사슬 길이가 짧은 클로로포름, 메탄올, 아세톤 및 에탄올의 순서로 전류의 변화가 관측되는 것으로 생각된다.



(a) 전압-전류 특성



(b) 전기전도도 변화

그림 4 유기가스 주입후 LB막의 전압-전류 특성

Fig. 4 I-V characteristics of LB films after injection of organic gases

LB막과 유기가스의 반응기구를 보다 정확하게 분석하기 위해서 그림 4 (a)의 전압-전류 특성의 기울기로부터 수평방향 LB막의 전기전도도  $\sigma_H$ 를 계산하였다. 그림 4 (b)는 LB막과 유기가스분자가 반응할 때 전기전도도의 변화를 나타낸 것으로서, 유기가스의 종류별로 전기전도도에 차이가 있다. 그러나, 유기가스의 종류에 관계없이 LB막과 유기가스분자의 반응은 A, B 및 C 3부분의 영역으로 나누어 분석할 수 있다. 즉, 그림 4 (b)의 A부분과 같이 18층 정도까지 LB막의 전기전도도가 증가되는 부분과, B부분과 같이 18층 이상에서 전기전도도가 감소되는 부분 및 C부분과 같이 25층 이상에서 전기전도도가 일정한 부분으로 나누어 분석할 수 있다. 또한, 그림 4 (b)에서 LB막의 공기 중에서의 전기전도도는 약  $10^{-8}[S/cm]$ 로서 반도체성을 나타내었다.

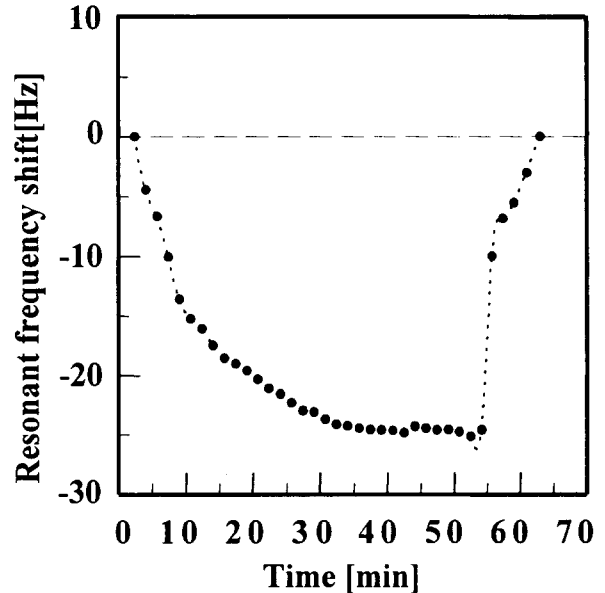
그림 5 (a)는 LB막이 누적되지 않은 수정진동자에 프로판올을  $50[\mu l]$ 를 주입하였을 때의 공진주파수의 변화를 나타낸 것이다. 수정진동자 표면으로의 유기가스의 흡착 또는 반응셀 내부의 유기가스의 밀도 변화에 의해서 발생한 공진주파수의 변화는  $25[Hz]$ 이며, 계속하여 수정진동자 표면에 유기가스분자가 흡착하거나 반응셀 내부의 유기가스 밀도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, 프로판올의 주입 농도에 따른 공진주파수의 변화는 유기가스 주입전의 공진주파수의 변화는 일정하였으나,  $30[\mu l]$ 를 주입한 후의 공진주파수의 변화가 급격히 증가하였다. 이것은 프로판올에 대해서 LB초막막을 누적하지 않은 수정진동자가 유기가스를 감지할 수 있는 최소 농도를 의미하는 것으로 생각된다.

그림 5 (b)는 공진주파수와 함께 측정한 수정진동자의 공진임피던스 변화를 나타낸 것이다. 그림 5 (b)에서 공진임피던스는 수정진동자에 질량부하가 연속적으로 발생하는 동안 거의 변화없이 일정하게 유지된다. 이 결과에서 공진임피던스의 변화는 그림 1의 B에서 D와 같이 수정진동자 위에 누적된 LB막의 성질변화에 의존함을 알 수 있다. 한편, 공진임피던스의 변화는 프로판올의 주입농도가 증가함에도 불구하고 일정하게 유지되었다.

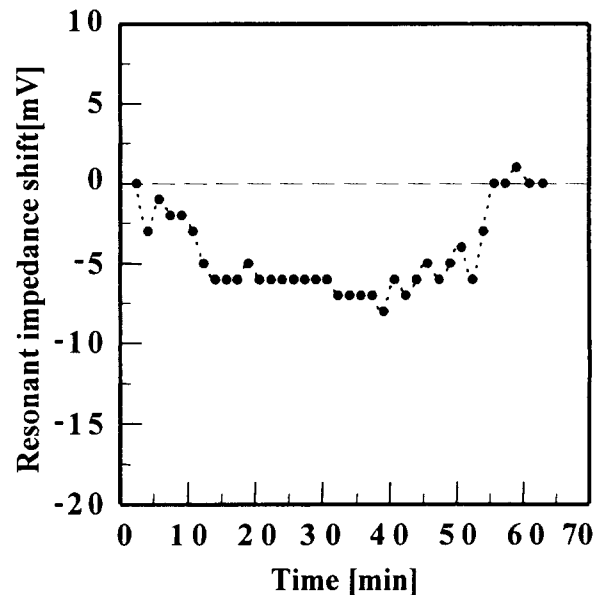
이상의 결과에서 수정진동자의 공진주파수 변화는 질량부하 및 반응셀 내부 유기가스분자의 밀도에 의해서 발생하였다. 그리고, 공진임피던스의 변화는 질량흡착보다는 유기가스분자와 LB막의 상호작용에 의해서 발생한다고 생각된다.

그림 6 (a)는 분자량이 작은 유기가스인 메탄올에 대한  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막의 F-R 다이어그램으로서, 유기가스의 흡·탈착 반응은 크게 4 부분으로 나눌 수 있다. 즉, 수정진동자의 공진주파수 감소와 공진임피던스 증가가 동시에 발생하는 A영역, 약간의 공진주파수 증가가 발생하는 B영역, 공진임피던스와 공진주파수가 안정한 C영역 그리고 질소가스의 주입에 의한 공진주파수가 증가하는 D영역의 과정으로 나눌 수 있다. 그림 6 (a)에서 B영역의 탈착과정이 나타나는 원인은 여러 가지로 생각할 수 있으나, 메탄올 가스분자가 운동에너지에 의하여 LB막 내부로 과침투되어 반응셀의 내부와 농도평형을 유지하기 위해서 LB막의 표면 또는 내부로 침투된 가스분자가 탈착되는 것으로 해석하였다. 이것은 LB막 사이의 공간이 일정한 경우, 가스분자의 크기가 작은 물질은 LB막 사이로 침투할 확률이 가스분자의 크기가 큰 물질보다 상대적으로 높고, 활동도도 높다. 따라서, 유기가스분자가 LB막

내로 침투한 후에도 활동도가 크기 때문에 LB막의 표면 및 내부로 침투된 가스분자가 탈착되는 것으로 생각된다. 또한, D의 영역에서 질소가스를 주입시켰을 때 수정진동자의 공진주파수는 유기가스가 흡착되기 이전으로 복귀(LB막에 흡착되었던 유기가스의 탈착)되지만 공진임피던스는 처음의 시작점으로 복귀되지 않았다. 이 원인에 대해서는 질소가스의 주입에 의한 LB막의 배향·배열변화와 유기가스분자가 LB막의 표면에 흡착되거나 내부로 침투되어 LB막의 성질이 변화된 것으로 생각된다.



(a) 공진주파수의 변화



(b) 공진임피던스의 변화

그림 5 프로판올 가스 주입시 LB막이 누적되지 않은 수정진동자의 공진주파수와 공진임피던스의 변화

Fig. 5 Resonant frequency and impedance shift for the bare-quartz crystal as to injection of propanol vapour

그림 6 (b)는 분자량이 큰 프로판올에 대한  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막의 F-R 다이어그램을 나타낸 것이다. LB막과 프로판올의 흡·탈착 반응기구는 크게 4 부분으로 나눌 수 있다. 즉, 공진주파수의 변화와 공진임피던스의 변화가 동시에 발생하는 A영역, 수정진동자의 공진주파수만이 변화하는 B영역, 공진임피던스와 공진주파수가 변화없이 안정한 C영역 그리고 질소가스의 주입에 의한 D영역의 탈착과정으로 나눌 수 있다. 여기서, 그림 6 (a)의 저분자량인 메탄올의 반응 특성과 비교하여 특이한 과정은 B영역의 흡착과정이다. B영역의 흡착과정은 LB막의 성질변화를 발생시키지 않고 질량흡착만이 발생되므로, 본 연구에서는 표면흡착이라고 생각하였다. 표면흡착의 원인으로서는 비교적 분자의 거동이 느린 프로판올 분자가 LB막 내부로 계속 침투되어, LB막 내부가 유기가스분자로 포화된다. 그리고, 더 이상 침투될 수 없는 침투한계에 도달하면 표면에서만 계속적으로 질량흡착이 발생된다고 생각할 수 있다.

그림 6 (c)는 LB막 분자 사이가  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막보다 좁은  $C_{18}MA-VE_2$  LB막의 분자량이 작은 에탄올에 대한 F-R 다이어그램으로서, 유기가스의 흡·탈착 반응은 크게 3 부분으로 나눌 수 있다. 즉, LB막과 유기가스분자의 흡·탈착 반응은 공진주파수의 변화만 발생하는 A영역, 수정진동자의 공진주파수와 공진임피던스가 안정한 B영역 그리고 질소가스의 주입에 의해서 LB막의 표면에 흡착되었던 유기가스분자가 탈착되는 C영역의 표면탈착으로 나눌 수 있었다. 이와 같은 반응은 다른 유기가스에 대해서도 동일하였다.

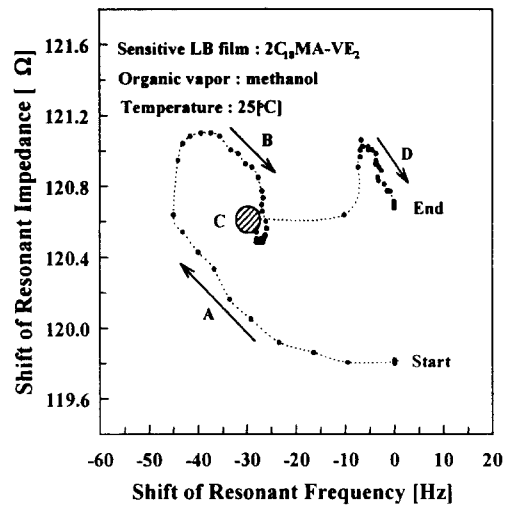
### 4.3 LB막과 유기가스분자의 반응 모델링

그림 4 (b)와 같은 LB막에 대한 전기전도도의 변화를 이용하여 유기가스분자의 흡착·침투 거동을 모델링할 수 있다. 그림 7은 LB막에 대한 전기전도도의 변화를 이용하여 LB막과 유기가스분자의 흡착·침투거동을 누적층수에 따라 세 부분으로 나누어 모델링한 것이다.

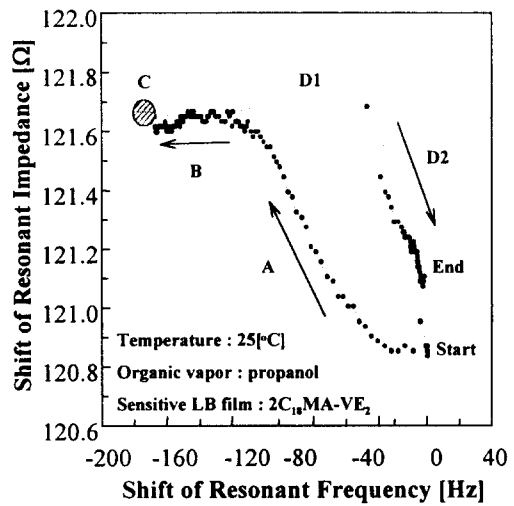
그림 7의 A는 그림 4 (b)의 A부분에서 LB막과 유기가스분자의 반응을 모델링한 것이다. 18층 정도까지 전기전도도가 증가하는 원인은 그림 7의 A와 같이 AI 전극에 누적한 LB막이 얇아(540[Å]) 유기가스분자가 LB막의 표면에 흡착할 뿐만 아니라 LB막의 내부로 침투하여 LB막의 분자가 구조적으로 변화를 일으켜 전류의 전기전도에 기여하기 때문으로 생각된다.

그림 7의 B는 그림 4 (b)의 B부분에서 LB막과 유기가스분자의 반응을 모델링한 것이다. 18층 이상에서 전기전도도가 감소하는 것은 LB막 분자의 배열상태가 양호하여 유기가스분자가 18층 이하의 LB막의 내부로 침투할 수 없기 때문이다. 또한, 유기가스분자가 침투하여도 LB막 분자의 배열상태가 양호하여 전자의 이동성이 작아 절연효과를 나타내므로 전기전도도가 감소하는 것으로 생각된다.

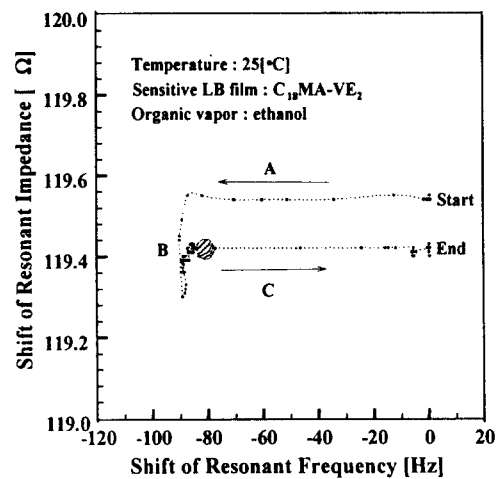
그림 7의 C는 그림 4 (b)의 C부분에서 LB막과 유기가스분자의 반응을 모델링한 것이다. 25층 이상에서 전기전도도가 일정한 원인은 그림 7의 C와 같이 LB막이 전극 두께 이상으로 피복되고 LB막과 유기가스분자의 반응이 포화되어 전류 변화가 없는 것으로 생각된다. 그리고, LB막과 유기가스분자가 반응할 때 공기중의 전기전도도와 차이가 있는 것은 LB



(a) 메탄올



(b) 프로판올



(c) 에탄올

그림 6 유기가스에 대한  $2C_{18}MA-VE_2$ 와  $C_{18}MA-VE_2$  LB막의 F-R 다이어그램

Fig. 6 F-R diagram of  $2C_{18}MA-VE_2$  and  $C_{18}MA-VE_2$  LB films for organic gases

막의 일정 두께까지 침투한 유기가스분자가 전류의 흐름에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.

한편, 그림 8 (a)는 그림 6 (a)와 같이 LB막 분자 사이의 간격이 큰  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막과 분자량 및 분자 크기가 작은 메탄올 가스 분자가 반응될 때 수정진동자의 F-R 다이어그램을 이용하여 LB막과 유기가스분자의 흡·탈착 거동을 모델링한 것이다. 그림 6 (a)의 A에서 공진주파수의 감소와 공진임피던스의 증가가 동시에 발생되므로, LB막과 유기가스분자의 반응은 그림 8 (a)의 A와 같이 유기가스분자가 LB막에 표면흡착 및 내부침투하는 것으로 생각된다. 그림 6 (a)의 B에서 약간의 공진주파수의 증가와 공진임피던스의 감소가 발생되므로, LB막과 유기가스분자의 반응은 그림 8 (a)의 B와 같이 흡착·침투된 메탄올 분자가 반응셀의 내부계와 LB막의 내부계와의 농도 평형을 유지하기 위하여 서서히 탈착되는 것으로 생각된다. 또한, 그림 6 (a)의 D에서 질소가스 주입에 의한 LB막에 흡착된 메탄올의 탈착 거동은 공진주파수가 증가한 후 약간의 공진임피던스가 감소되므로 LB막의 표면에 흡착된 유기가스가 먼저 탈착되는 D1의 과정과 내부로 침투된 유기가스가 탈착되는 D2의 과정으로 세분화될 수 있다. 이와 같은 탈착거동은 분자량이 큰 유기가스에 대하여 보다 정확하게 나타냈다.

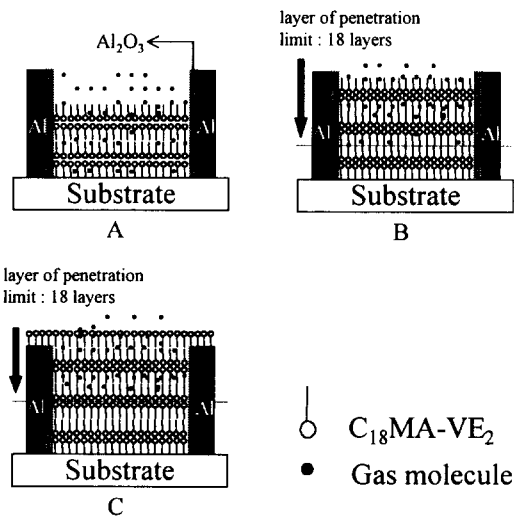
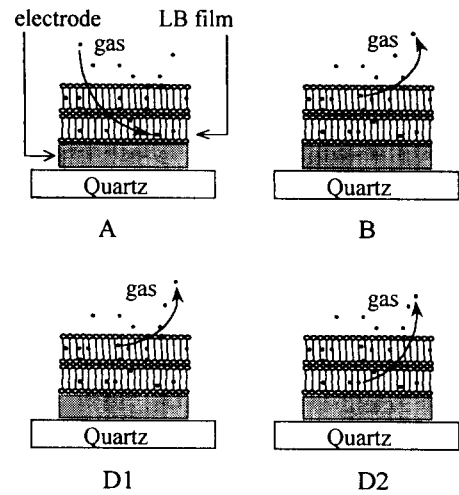
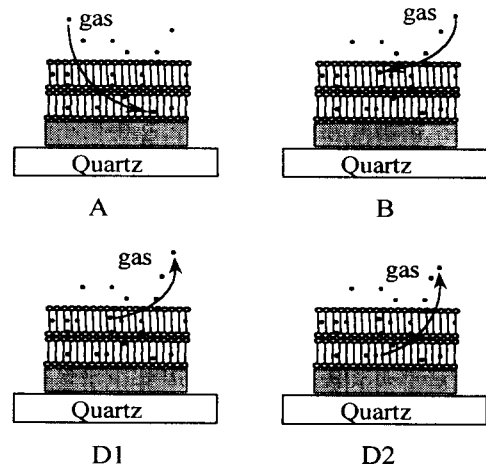


그림 7 LB막에 대한 유기가스분자의 표면 흡착 및 내부침투  
Fig. 7 Surface adsorption and penetration of organic gas molecules for LB films

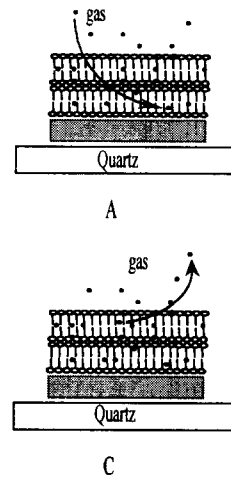
그림 8 (b)는 그림 6 (b)와 같이  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막에 분자량이 큰 프로판올 가스분자가 반응될 때의 흡·탈착거동을 모델링한 것이다. 그림 6 (b)의 A에서 공진주파수의 감소와 공진임피던스의 증가가 동시에 발생되므로, LB막과 유기가스분자의 반응은 그림 8 (b)의 A와 같이 유기가스분자가 LB막의 표면흡착 및 내부침투하는 것으로 생각된다. 그림 6 (b)의 B에서 공진주파수만이 감소하므로, LB막과 유기가스분자의 반응은 그림 8 (b)의 B와 같이 LB막 내부가 유기가스분자로 포화된 이후 LB막의 표면에 유기가스분자가 흡착되는 것으로 생각된다. 또한, 그림 6 (b)의 D1과 D2에서 질소가스 주입에 의한 LB막에 흡착된 프로판올의 탈착 거동은 공진주파



(a)  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막과 메탄올



(b)  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막과 프로판올



(c)  $C_{18}MA-VE_2$  LB막과 유기가스

그림 8 LB막과 유기가스의 흡착 및 탈착 특성  
Fig. 8 Adsorption and desorption behavior of organic vapors for LB films

수가 증가한 후 공진임피던스가 감소되므로, LB막 표면에 흡착된 유기가스가 탈착되는 D1의 표면탈착과 내부로 침투한 유기가스가 탈착되는 D2의 과정으로 나눌 수 있다.

그림 8 (c)는 그림 6 (c)와 같이 분자 사이의 거리가  $2C_{18}MA-VE_2$  LB막보다 좁은  $C_{18}MA-VE_2$  LB막에 대한 유기가스의 흡·탈착 거동을 모델링한 것이다. 그림 6 (c)에서 유기가스의 내부침투에 의한 LB막의 정성적인 변화를 나타내는 공진임피던스의 변화가 없으므로, LB막 내부로 유기가스의 침투가 없다고 생각할 수 있다. 따라서, LB막과 유기가스 분자의 흡·탈착 반응 기구는 그림 8 (c)와 같이 모델링할 수 있었다. 즉, 그림 6 (c)의 A에서 공진주파수만이 감소하므로, LB막과 유기가스분자의 반응은 그림 8 (c)의 A와 같이 유기가스분자가 LB막의 표면에 흡착되는 것으로 생각된다. 또한, 그림 6 (c)의 C에서 질소가스 주입에 의한 LB막에 흡착된 에탄올의 탈착 거동은 공진주파수만이 증가하므로 그림 8 (c)의 C와 같이 표면탈착으로 생각할 수 있다.

## 5. 결 론

LB막의 전압-전류 특성과 수정진동자의 F-R 다이어그램을 이용하여 LB막과 유기가스의 반응 기구를 조사하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, UV흡광도에 의하여 LB막의 누적상태를 평가하였으며, 편광분석에 의하여 측정된 1층 LB막의 두께가 약 27~30[Å]임을 알았다.

둘째, 전압-전류 특성에 의하여 관측된 LB막과 유기가스의 반응 정도는 사슬 길이가 짧은 클로로포름, 메탄올, 아세톤 및 에탄올 가스의 순서로 양호하였으며, LB막의 두께에 대하여 표면흡착, 내부침투 등으로 유기가스분자와의 반응기구를 모델링할 수 있었다.

셋째, 수정진동자의 F-R 다이어그램에 의하여 관측된 LB막과 유기가스분자의 반응기구는 유기가스분자의 크기 및 LB막의 크기에 따라서 표면흡착, 내부침투, 표면탈착 및 내부탈착 등으로 모델링할 수 있었다.

이상과 같이 본 논문에서는 분자레벨에서 LB막과 유기가스의 반응 기구를 모델링하였으며, 이 결과는 가스센서로서 응용 가능성이 기대되며, 분자소자 개발을 위한 기초 연구로서 그 성과가 크다고 할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(과제번호 : 97-01-01-07-01-5) 연구비의 지원에 의해서 수행되었음.

## 참 고 문 헌

- [1] 森泉豊榮, 바이오エレクトロニクス 21世紀に向かって, 日本工業調査會, 1987, p. 137.
- [2] 장 상목, 이 수미, 바이오센서, 전파과학사, 1991.
- [3] Proc. of the 3rd Int. Meeting on Chemical Sensors, Edison Sensor Tech. Center, 1990.
- [4] 輕部征夫, "バイオマシンの道", 日本電氣學會誌, 114卷, 2号, pp. 91-93, 1994.
- [5] 輕部征夫, "バイオセンサー-技術最前線", 日本電氣學會誌, 114卷, 2号, pp. 104-108, 1994.
- [6] N.J. Geddes et al., "Piezoelectric crystal for the detection of immunoreactions in buffer solutions", Sensors and Actuators B, Vol. 17, No. 2, pp. 125-131, 1994.
- [7] J. Hartmann, J. Auge and P. Hauptmann, "Using the quartz crystal microbalance principle for gas detection with reversible and irreversible sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 19, No. 1-3, pp. 429-433, 1994.
- [8] H.T. Sun, M. Faccio, C. Cantalini, M. Pelio, "Impedance analysis and circuit simulation of quartz resonator in water at different temperature", Sensors and Actuators B, Vol. 32, No. 3, pp. 169-173, 1996.
- [9] G. Sauerbrey, "The Use of a quartz crystal vibrator from weighting thin films on a microbalance", Z. Phys., Vol. 155, p. 206, 1959.
- [10] 장 상목, 김 종민, 박 지선, 손 태일, H. Muramatsu, "수정진동자 분석기(QCA)를 이용한 폴리피롤 박막의 산화-환원반응 해석", 공업화학, 제9권 1호, pp. 44-51, 1998.
- [11] A.P.M. Glassford, "Response of a quartz crystal microbalance to a liquid deposit", J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, pp. 1836-1843, 1978.
- [12] R.A. Crane, G. Fisher, "Theoretical Study on Viscoelastic Film-coated Quartz Crystal", J. Phys. D:Appl. Phys., Vol. 12, p. 2019, 1979.
- [13] B.J. Lee and T. Kunitake, "Stabilization and skeletonization of polyion-complexed Langmuir-Blodgett films by two-dimensional imide formation", Langmuir, Vol. 8, pp. 2223~2227, 1992.
- [14] 유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수, "말레이이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 8호, p. 1184, 1997.



저 자 소 개



최 용 성 (崔 龍 成)

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 동아대학교 전기공학과 인턴연구원.

Tel : 051-200-7738

E-mail : taewon@mail.Taegu.net



김 도 균(金 道 均)

1971년 3월 25일생. 1996년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : 051-200-7738

E-mail : kdk-mail@hanmail.net



김 정 명 (金 正 明)

1972년 11월 6일생. 1995년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동아대학교 전기공학과 박사과정.

Tel : 051-200-7738



권 영 수 (權 寧 守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 일본 동경공업대 대학원 전기·전자공학과 졸업(공박). 1990년, 1992년, 1994년 동경공업대 객원연구원. 현재 동아대학교 공대 전기공학과 교수.

Tel : 051-200-7738

E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr