

N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 NO₂ 가스탐지 특성에 관한 연구

A Study of The NO₂ Gas Detect Properties of N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB Film

유 병 호*	홍익대학교 전기제어공학과
조 형 근	홍익대학교 전기제어공학과
김 형 식	홍익대학교 전기제어공학과
이 창 희	홍익대학교 전기제어공학과
신 동 명	홍익대학교 화학공학과
김 정 수	홍익대학교 전기제어공학과

Byung-Ho Yoo*	Dept. of Elect. and Cont. Engineering, Hong-Ik Univ.
Hyung-Keun Cho	Dept. of Elect. and Cont. Engineering, Hong-Ik Univ.
Hyung-Suk Kim	Dept. of Elect. and Cont. Engineering, Hong-Ik Univ.
Chang-Hee Lee	Dept. of Elect. and Cont. Engineering, Hong-Ik Univ.
Dong-Myung Shin	Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik Univ.
Jung-Soo Kim	Dept. of Elect. and Cont. Engineering, Hong-Ik Univ.

Abstract

Organic ultra thin films, about 500 Å in thickness, are fabricated by LB (Langmuir-Blodgett) technique and their gas detect properties are investigated. The LB films deposited are made of the specimen named as N-docosyl pyridinium(TCNQ), and the deposition is verified by capacitance, conductivity measurement. From the study of gas detect properties with I-V characteristics and UV spectrum, we have found that their conductivities were increased about 3 times of magnitude and peaks of UV spectrum were decreased.

I. 서 론

최근에 각종 무기물 소자 재료의 제작한계에 따라 유기물 신소재를 이용한 소자 개발에 관한 연구가 널리 수행되고 있으며 이를 위해서는 무엇보다도 초박막의 제작이 필요하다. 유기초박막을 제작하는 기술중에서 LB(Langmuir-Blodgett)법은 소재의 다양성과 제작과정이 간단하며 특

히 막의 두께를 단분자 층의 두께(A)로 정밀하게 제어할 수 있는 특징을 가지고 있어 주목받고 있는 방법중의 하나이다.[1] 최근에는 환경오염에 대한 관심이 증대되면서 높은 선택도를 나타내며 화학적으로 수정이 용이한 유기물로 제작된 gas sensor에 관한 연구가 활발해지고 있다. 본 연구실에서는 이미 도전성 유기물질인 N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 제작과 전기적 특성에 관하여 발표한 바 있다. [2][4] 이러한 결과를 근거로 하여 실험은 산화성 가스로 알려진 NO₂ 200ppm에서 실시되었고 전기적 측정과 광학적 측정을 통하여 N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 가스 탐지 특성을 알아보았다.

II. 실험 방법

1) 성막물질과 π -A isotherm

실험에서 사용한 성막 물질 N-docosyl pyridinium(TCNQ)는 양친매성 구조 (소수기: C₂₂H₄₅, 친수기: pyridinium, TCNQ anion)를 갖는 물질이다.[2] 그림 1은 π -A isotherm으로서 한 분자당 면적은 37.5 Å²이고, 고체막을 형성하는 표면압은 30~35 mN/m임을 관측하였다.

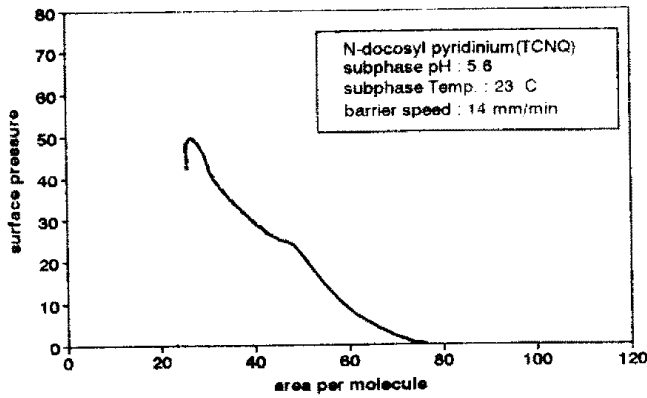
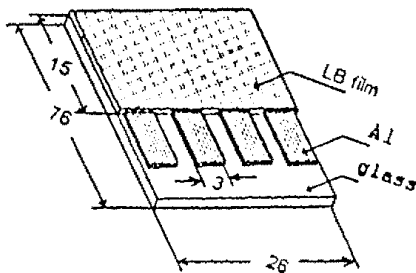


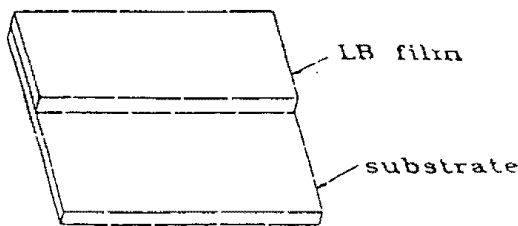
그림 1. N-docosyl pyridinium(TCNQ)의 π -A isotherm

2) 막의 누적

pyridinium(TCNQ)의 용매는 acetonitrile(CH_3CN)과 benzen(C_6H_6)을 1:1로 섞어 10^{-3} mol 농도로 만들었다. 전기적 측정시의 substrate는 친수처리한 slide glass이며 전극은 10^{-5} torr에서 Al을 진공 증착하였고 광학적 측정시에는 석영기판을 사용하였다. 막은 Y-type으로 누적하고 누적장치는 moving-wall type을 사용하였다. 그리고, 전극 구조는 그림 2와 같다.



(a) Al전극 수평방향



(b) UV 측정용 석영 기판

그림 2. 전극 구조

3) 측정

정전용량은 LCR meter (ED Laboratory, Model EDC-1620)를 이용하여 120Hz에서 측정하였으며 자외선 흡광도는 석영 기판위에 11층을 누적한 후 300nm에서 650nm까지의 파장을 조사하여 HP 8452A Spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. I-V측정은 Keithley Model 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 1초간의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 측정하였다.

4) Gas testfixture

가스탐지 실험을 하기위한 장치는 자체제작한 것으로서 약 1 기압의 진공을 유지하도록 설계되어 있으며 0~200°C의 온도 조절을 할 수 있게 되어 있다. IRR-488 card를 컴퓨터(IBM 486)와 interface시켜 가스 통과시 전압-전류 특성을 조사하였다. 가스 장치의 전체적인 회로도는 그림 3과 같다.

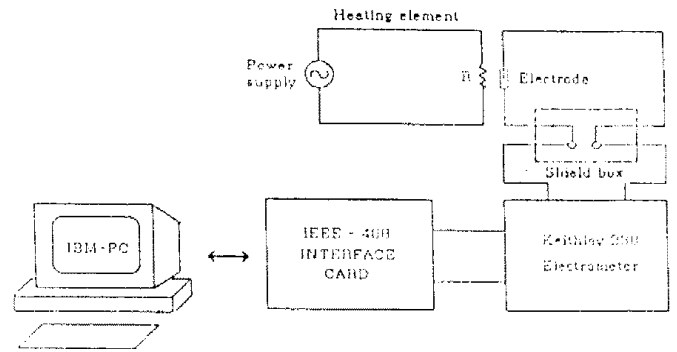


그림 3. 가스장치의 회로도

III. 결과 및 검토

1) 누적 확인

① 정전용량

그림 4는 시편의 정전용량(C_r)을 5, 7, 9 층별로 측정하여 LB막의 누적 층수(N)와 시편의 정전용량의 역수($1/C_r$)와의 관계를 나타낸 것으로 층수가 증가함에 따라 $1/C_r$ 의 값이 직선적으로 증가하고 있는 것으로 보아 막이 양호하게 누적되어 있음을 알 수 있다. 이는 아래의 식에서 확인할 수 있다.

$$\frac{1}{C_r} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{LB}} \times N$$

C_{ox} 는 Al하부전극의 Al_2O_3 산화막의 정전용량 값이고 N은 누적 층수이다.

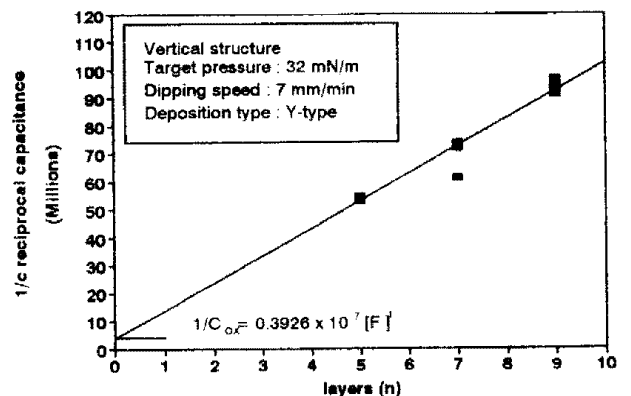


그림 4. N-docosyl pyridinium(TCNQ)의 정전용량

그림 4의 Y축 절편($1/C_{ox}=0.3926 \times 10^7 F^{-1}$)으로 부터 산화막의 두께를 다음의 식으로 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{C_{ox}} = \frac{d_{ox}}{\epsilon_0 \times \epsilon_{ox} \times S}$$

여기에서, ϵ_0 : 진공 유전율 ($8.854 \times 10^{-12} F/cm$)

ϵ_{ox} : Al_2O_3 산화막의 비유전율 (8)

S : 전극 면적 ($0.2 \times 10^{-4} m^2$)

1위의 식으로 계산하면 산화막의 두께는 약 41.7Å이 되는데 이는 M.Kushida등의 논문에서 계산된 값과 비슷한 값이 된다.[6]

② I-V 측정

그림 5는 Al하부전극위에 Y-type으로 5,7,9층을 누적한 후 그 위에 상부전극 Al을 증착시킨 구조에서 전압을 0V에서 1V까지 1초간 10mV씩 증가시키면서 측정된 전류값이다. 층수가 증가됨에 따라 흐르는 전류의 양이 감소됨을 관찰할 수 있었다. 이는 LB막의 alky1기가 증가할수록 저항이 증가하고 있음을 알 수 있다.

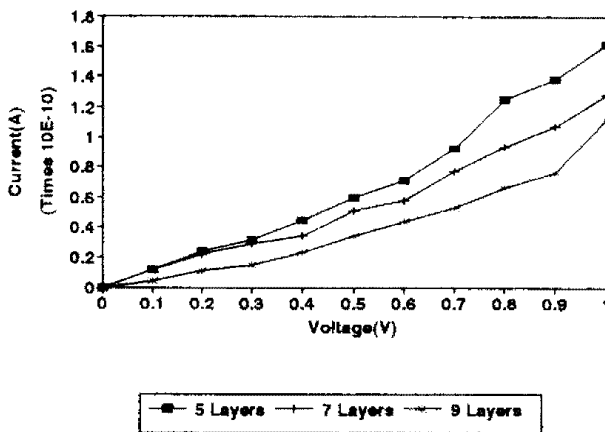


그림 5. N-docosyl pyridinium(TCNQ) 수직방향 전압-전류 특성

2) 가스탐지 특성

① I-V 측정

Al전극위에 11층을 누적한 후 가스장치의 testing chamber안에 설치하여 NO_2 200 ppm을 10 ml/min의 속도로 유입하고 NO_2 가스를 제거한 후에 다시 반복하여 실험하였다. 그림 6은 각각의 경우 전압을 0V에서 10V까지 1초간격으로 1V씩 전압을 증가시키면서 측정된 전류값이다. 가스를 반복하여 흘림에 따라 전류값이 약 2~3배 정도 각각 상승하는 것을 관측할 수 있었다.

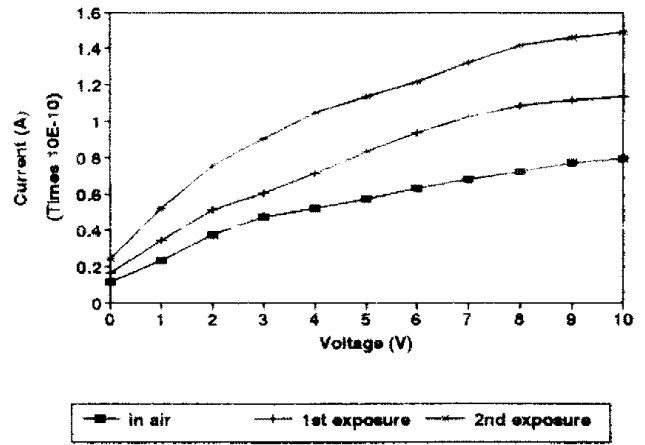


그림 6. NO_2 가스 200ppm에 대한 전압-전류 특성

② UV 흡광도

그림 7은 위의 실험과 동일한 조건으로 석영기판에 11층을 Y-type으로 누적하여 각각의 경우 UV 흡수스펙트럼을 조사한 결과이다. 공기중에서는 약 340 nm와 495nm에서 TCNQ의 음이온기를 확인할 수 있었다.[5] 그러나 NO_2 가스가 흡착될수록 전체적인 UV 파형이 가라앉는 것을 관측할 수 있었다. 이는 TCNQ가 가스를 흡착함에 따라 $TCNQ^0$ 로 산화되는 과정이라고 생각된다.[3]

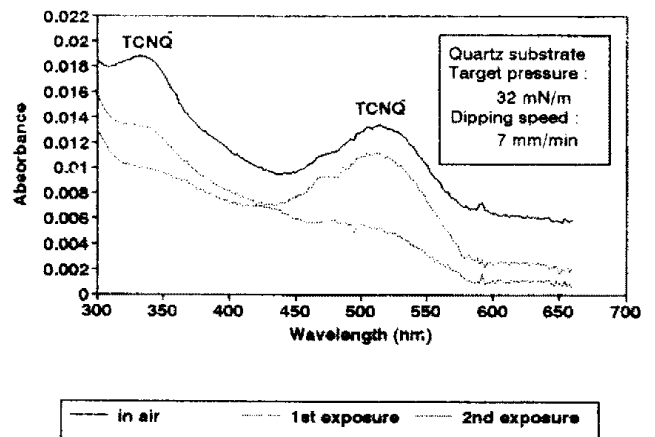


그림 7. NO_2 가스 200 ppm에 대한 UV spectrum

IV. 결론

본 연구를 통하여 우리는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. NO₂ 가스 탐지 특성 실험에서 N-docosyl pyridinium (TCNQ) LB막의 전기전도도는 약 2~3 배 정도 상승하였다.
2. 가스 탐지 특성에 따른 전기전도도 상승의 원인을 규명하기 위하여 UV spectrum을 사용하여 가스 흡착에 따라 파형이 감소됨을 알 수 있었다. 이것은 TCNQ가 NO₂ 가스의 영향으로 TCNQ⁰로 산화됨에 따라 일어나는 현상이라고 생각된다. 이 반응에서 튀어나온 전자가 전기전도도의 상승에 기여한다고 사려된다.
3. 상온에서의 가스 탐지 특성 실험은 전기전도도의 상승이 소폭으로 이루어 지므로 가스 흡착시 반응이 활성화될 수 있는 적정 온도(working temperature)를 찾아야 한다고 생각된다.

Reference

1. P.L.Carter ed, Molecular Electronic Devices, Proc.of 1st Int. Work Shop on Molecular Electronic Devices-Washington D.C., Marcel Dekker, 1982
2. 최명환 박사학위 논문, "N-alkyl pyridinium (TCNQ) LB막의 제작과 전기적 특성", 홍익대학교, 1990
3. L.Henricson, G.Derosa, A Ruondel Tenxier and A.Barrault, "Investigation of N-docosyl pyridinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett films as Gas sensors", Sensors and Actuators, 1988
4. 강도형, 손영철, 손태원, 정승욱, 강훈, "Langmuir-Blodgett (LB)법을 이용한 N-docosyl pyridinium (TCNQ)(1:2)착색의 초박막 제작", 전기전자재료 학회지, 1권 4호, pp.303~310, 1988
5. Robert H.Silverstein, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, 4th Ed, 1981
6. T.Nakamura, M.Tanaka et al, "Orientation control of N-alkyl pyridinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett Films by Preparation Temperature and It's effect on Electrical Conductivity", JJ.Chem.Soci., No.3, pp.281~287, 1986