

# 온도에 따른 N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 NO<sub>2</sub> 가스탐지 특성에 관한 연구

유병호, 한영재, 조형근, 김형석, 이창희, 김정수

\* : 홍익대학교 전기제어공학과

## A Study of The NO<sub>2</sub> Gas Detect Properties of N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB Film depending on Temperature

\*B.H.Yoo\*, Y.J.Han\*, H.K.Cho\*, H.S.Kim\*, C.H.Lee\*, J.S Kim\*

\* : Dept. of Electrical and Control Eng., Hong-ik Univ.

### Abstract

We have studied a property of N-docosyl pyridinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett film at room temperature with the NO<sub>2</sub> gas-detection characteristics. As a result, we have found that their conductivities were increased by 6 times at 5 layers(about 250Å thickness) LB film. However, their reproducibility was not able to be measured at room temperature. Therefore, we must find their working temperature which was able to activate gas-detection characteristics. The NO<sub>2</sub> gas response experiments under 200 ppm concentration in 50℃ show that there are increment of electrical conductivity by 8 times and 100 seconds of response time, and 200 seconds of recovery times at 60℃.

### 1. 서론

최근에 기존 무기를 소자의 제작한계를 극복하기 위하여 유기물을 이용한 기능성 소자에 대한 관심이 증대되고 있다. 이를 위해서는 무엇보다도 초박막의 제작이 필요하다. 유기 초박막을 제작하는 방법 중에서 LB(Langmuir-Blodgett)법은 소재의 다양성과 단분자 층의 두께(Å)로 정밀하게 제어할 수 있으며 특히 분자전자소자, 유기 센서[1]등에 응용할 수 있기 때문에 이에 많은 관심이 모아지고 있다. 최근에는 환경오염에 관심이 증대되면서 유기물로 제작된 gas sensor에 대한 연구가 활발해지고 있다. 본 연구실에서는 이미 특정 가스에 반응을 나타내는 [2] 도전성 유기물질인 N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 제작과 전기적 특성 및 기초적인 가스 탐지 특성에 관하여 발표한 바 있다.[3] 실험 결과 상온에서는 약 6배의 전기전도도 상승을 확인할 수 있었으나 가스 유출시 회복성이 나타나지 않아 센서로의 응용에 중요한 요소인 재현성에 문제점이 있었다.

이러한 점을 극복하기 위하여 가스 반응이 활성화될 수 있는 적정 온도(working temperature)를 찾아야 하므로 NO<sub>2</sub> 가스 200ppm을 이용하여 온도에 따른 가스 탐지 특성을 알아보았다.

### II. 실험 방법

#### 1) 성막 물질과 π-A isotherm

본 연구에서 사용된 성막 물질은 N-docosyl pyridinium(TCNQ)이며 친수기로서 pyridinium과 TCNQ를, 소수기로서 C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>를 가지고 있는 양친매성 분자 구조의 도전성 물질이다. LB막 누적을 위한 자세한 조건은 π-A isotherm에 관한 연구를 통해 이미 발표한 바 있으며[3], 이번 실험에서는 32mN/m의 표면압에서 Y-type으로 누적하였다. 그림 1은 π-A isotherm으로서 한 분자당 면적은 37.5Å<sup>2</sup>이고, 고체막을 형성하는 표면압은 30~35 mN/m임을 관측하였다.

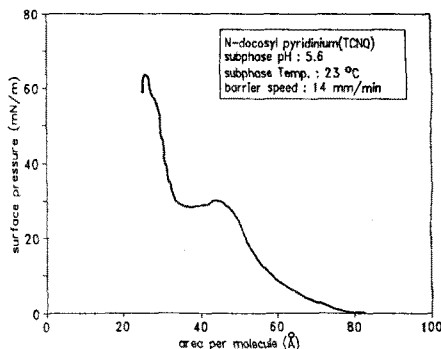


그림 1. N-docosyl pyridinium(TCNQ)의 π-A isotherm

#### 2) 막의 누적

실험에서 사용된 유기 용매는 acetonitrile(CH<sub>3</sub>CN)과 benzene(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)을 1:1로 섞어 10<sup>-3</sup>mol농도로 만들어 사용하였다. substrate는 slide glass를 친수 처리하였으며 전극은 10<sup>-5</sup> torr에서 Al을 진공 증착하였다. LB막 누적 장치는 moving-wall type을 사용하고 전극 구조는 그림 2와 같다.

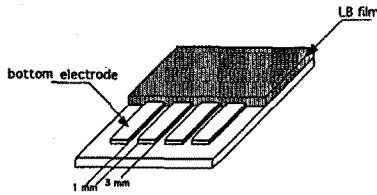


그림 2. 전극 구조

### 3) 측정

가스 탐지 실험을 하기 위한 장치는 본 실험실에서 자체 제작한 실험 장치로서 0~200℃의 온도 조절과 약 1 기압의 진공을 유지하도록 되어 있으며 전극이 증착된 slide glass위에 LB막을 누적한 후 온도에 따라 200ppm의 NO<sub>2</sub> 가스를 유입시키고 전도도 변화를 통하여 선택도를 관측하였다. 이 때의 I-V 측정은 Keithley model 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 1초간의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 측정하였다.

## III. 결과 및 검토

### 1) 누적 확인

그림 3은 Al 전극 위에 Y-type으로 5, 7, 9층을 누적한 후 전압을 0V에서 10V까지 1초간 1V씩 증가시키면서 측정된 전류 값이다. 누적 층수가 증가함에 따라 흐르는 전류의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 누적 층수가 증가함에 따라 도전성의 역할을 하는 친수기가 증가하기 때문에 나타나는 현상이며 이로서 LB막의 누적이 양호하게 되었음을 확인할 수 있었다.

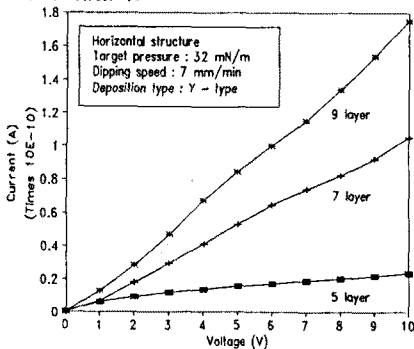


그림 3. N-docosyl pyridinium(TCNQ) 전압-전류 특성

## 2) 가스탐지 특성

### ① 누적층수에 따른 상온에서 I-V 측정

Al 전극 위에 3, 5, 9, 11, 15, 19층을 각각 누적한 후 가스장치의 testing chamber안에 설치하여 200ppm의 NO<sub>2</sub>를 10 ml/min의 속도로 유입하고 NO<sub>2</sub> 가스를 제거한 후에 다시 반복하여 실험하였다. 각각의 경우 전압을 0V에서 10V까지 1초간 1V씩 증가시키면서 흐르는 전류 값을 측정하였다. 상온에서 전도도 상승의 폭이 가장 큰 층수는 5층이며 최고 6배까지의 전도도 상승을 확인할 수 있었으며 이를 그림 4에 나타내었다. 또한 그림 5는 일정 전압(5V, 10V) 인가시 누적 층수에 따른 선택도를 나타내었다.

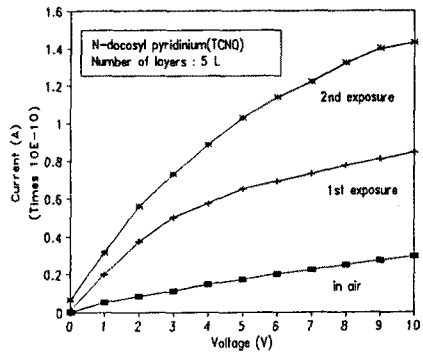


그림 4. 상온에서 5층 LB막의 선택도

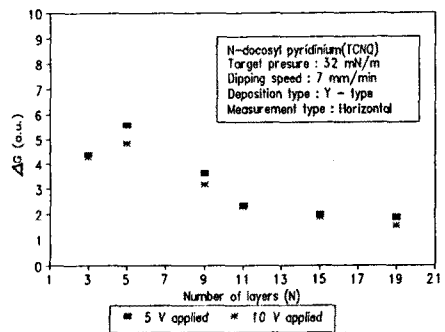


그림 5. 상온에서 누적 층수에 따른 선택도

### ② 온도에 따른 I-V 측정

그림 6은 위의 실험과 동일한 조건으로 기판에 5층을 누적하여 50, 100, 150℃에서 각각의 경우 선

택도를 나타낸 그림이다. 실험 결과에 의하면 50℃의 경우가 최고 약 8배 정도의 전도도 상승을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 높아짐에 따라 NO<sub>2</sub> 가스의 반응이 활성화되어 전도도 상승의 폭이 커지는 현상이라고 생각된다.[4][5]

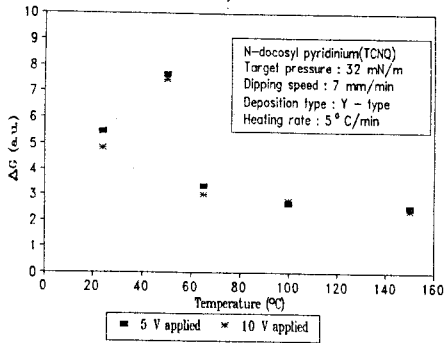


그림 6. 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 200 ppm에 대한 선택도

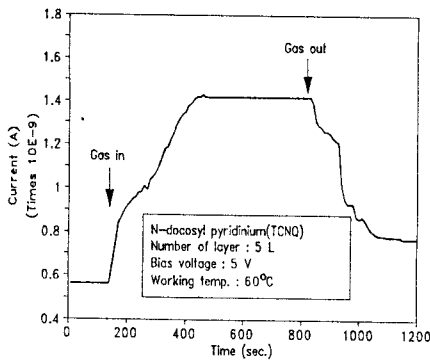


그림 7. 60℃에서의 반응시간과 회복시간

#### IV. 결론

본 연구를 통하여 우리는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온에서의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성 실험에서 N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 전기 전도도는 약 6배 정도 상승하였다.
2. 상온에서 누적충수에 따른 가스 반응에 의한 선택도는 LB막이 5층(약 250Å)의 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 보아 가스 반응에 영향을 미치는 것은 시편의 전체적인 부분보다 표면에 의한 영향이 크다고 생각된다.[6]
3. 상온에서 소폭의 전도도 상승 문제를 해결하기

위하여 온도에 따른 실험을 한 결과 50℃에서 약 8배 정도의 전도도 상승이 확인되었으며 이는 온도가 올라감에 따라 가스 반응이 활성화되어 생기는 현상이라고 생각한다. 그러므로 가스 흡착시 반응이 활성화될 수 있는 적정 온도(working temperature)는 약 50℃ 부근임을 알 수 있었다.

4. 센서로서 중요한 요소인 반응 시간, 회복 시간이 약 60℃에서 각각 100초, 200초 이내임이 관측되었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 한국 전력 공사의 93년도 전력기술기초연구비 지원의 일부분에 의하여 수행되었습니다.

#### Reference

1. Irving Langmuir., J.Am.Chem.Soc., vol. 37, p. 1139, 1915.
2. L.Henrion et al, "Investigation of N-docosyl pyridinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett films as Gas sensors", Sensors and Actuators, 1988.
3. 유병호,조형근,김형석,신동명,김정수, "N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, pp.75~78, 1994.
4. A.Barraud et al, "Detection of phosphine with a Langmuir-Blodgett film of N-octadecyl pyridinium(TCNQ)", Sensors and Actuators, pp.493~498, 1989.
5. 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.
6. 김영해 著, "가스 센서와 그 응용", 기전연구사, pp.35~93, 1992.