

Interdigital Electrode위에 누적된 CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) LB막의 NO₂ gas sensitivity 특성에 관한 연구

구자룡, *이창희**, *김태완*, *김정수

*홍익대학교 전자전기공학부, **홍익대학교 물리학과

A Study on the NO₂ gas sensitivity characteristics of
the CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) LB films
on the Interdigital Electrode

*Ja-Ryong Koo, *Chang-Hee Lee, **Tae-Wan Kim, *Jung-Soo Kim

*School of Electronic & Electrical Eng. Hong-ik University.

**Dept. of Physics. Hong-ik University.

Abstract

The NO₂ GAS Sensitivity characteristic of CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) LB films were investigated through a study of current-voltage (I-V) characteristics with a variation of number of electrode finger pairs N (1~25). A concentration of 200ppm NO₂ gas was used. It was found that a conductance G increases monotonically as the number of interdigital electrode increases, and a Sensitivity, Reproducibility is stable.

As far as a current is concerned, the current when N=25 is greater than that when N=1 by 70 or so. It indicates that the number of interdigital electrodes affects the current, sensitivity and stability. We knew that the NO₂ gas detector application possibility using a current of N=25.

1. 서론

환경 문제에 대한 인류의 관심은 증대되고 gas sensor 기술도 진보하고 있으나 대부분이 무기박막 기술을 구사한 무기물 센서이다. 화학센서는 막이 얇고 분자의 질서도가 우수할수록 응답속도 및 감도는 고효율로 발휘되는 것으로 알려져 있으며 특히 LB법을 이용한 유기물 센서가 연구되고 있다.¹⁾

Phthalocyanine(이하 Pc)은 NO₂와 같은 유독성 Gas에 민감한 물질로 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 유기물질로서 Gas의 흡, 탈착시 전도도의 변화를 이용한 화학 센서로의 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 이러한 특성을 이용하

여 중앙을 금속으로 치환한 Metallo-Pc로 LB막을 제작하여 특정 Gas에 반응하는 고효율화 가스센서를 개발하기 위한 시도가 논의되고 있으며 Metallo-Pc중에서도 CuTBP는 NO₂ gas에 특히 민감한 것으로 알려져 있다.^{2),3)}

이미 본 연구실에서도 Pc 유도체인 Metallo-Pc(CuTBP, Li₂Pc) LB막을 제작 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구들을 발표한 바 있다.^{4),5)}

Metallo-Pc 박막은 NO₂ gas에 대한 선택도는 크나 전압대비 발생하는 전류값 (수백 Volt에서 수 nano Ampere)은 미약하여 실제로 가스 탐지기로 응용하는데는 어려움이 있어 전압을 낮추고 전류값을 높이기 위한 수단으로 Interdigital electrode를 이용한 Chemiresistor Device 연구가 시도되고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 Interdigital Electrode를 설계 및 제작하고, CuTBP LB막을 누적하여 chemiresistor를 제작하고, 전극의 갯수 N에 따라 air/200 ppm NO₂ gas 상태에서의 I-V특성을 측정하고 sensitivity 특성에 관한 연구를 통하여 NO₂ gas Detector Application에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법 및 측정

(1) 적정 누적 조건을 찾기 위해 π -A isotherm을 실시 하였으며 표 1과 같은 조건으로 LB막을 누적하였다.

Surfactant	CuTBP
Subphase	pure water(PH 5-6)
Solvent	xylene
Temperature	Room temperature
Dipping Speed	7mm/min
Surface Pressure	25mN/m
Substrate	Glass

표1. Condition of LB film deposition

(2) Chemiresistor Device 제작

Interdigital Electrode는 자체 설계 및 제작한 Mask를 사용하여 친수 처리된 Slide glass위에 알루미늄을 10^{-5} Torr이하의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. CuTBP LB막의 누적은 실온에서 Y-type 5층으로 하였으며 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 7mm/min으로 유지하였다. (그림 1, 표 2 참조)

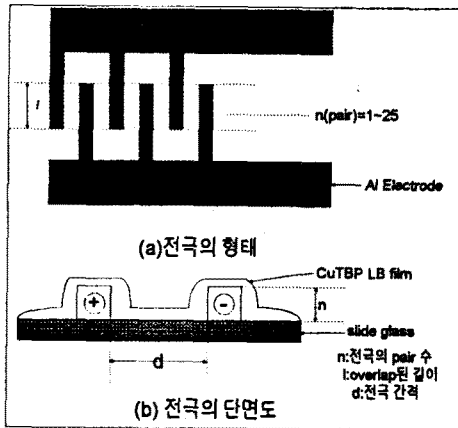


그림1. CuTBP Chemiresistor Device의 제작.

전극 및 기판	전극 간격 (mm)	기하학 형태	전극수 (N:pair s)	중첩된 전극 길이 l (mm)	Bias(V)
Al/glass	0.5	Interdigital	1~25	19	1~10

표2. Chemiresistor Device Design

(3) 측정

I-V 특성의 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 가스 실험장치와 Keithley 238을 이용하여 interdigital electrode의 양 단자 사이에 0~10까지의 전압을 1V/sec로 증가시키면서 단자 사이에 흐르는 전류값과 전도도의 변화를 전극의 갯수 N과 Air와 200ppm의 NO₂ Gas분위기 상태에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 검토

(1) Conductance 및 Sensitivity 특성

그림 2는 전형적인 Interdigital electrode의 특성을 잘 나타내고 있는 것으로서 전극의 갯수 N(1,3,6,13,25)에 따라서 air, 200ppm NO₂ gas 상태에서의 Conductance G의 값을 측정한 결과 각각 4.03μ-264μ[S], 237.5μ-0.013m[S]으로 일정하게 증가하는 추세로 보아 N이 증가하면 할수록 G의 값도 따라서 일정하게 증가함으로써 Chemiresistor Device의 제작이 잘 이루어졌음을 확인하였다. 또한 감도 ΔG (ΔG=G_{gas}/G_{air})도 평균 57-89배를 보이며 최소 50배 이상으로 안정되었음을 알 수 있었다.

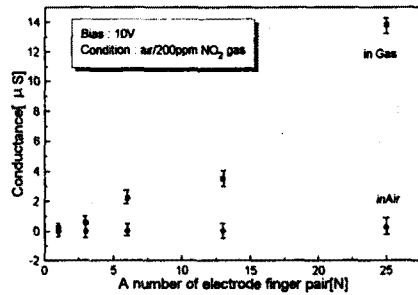


그림2. 전극의 갯수 N에 따른 conductance의 변화

(2) Gas상태에서의 전류값과 재현성

그림 3.a는 200ppm NO₂ gas 상태에서 전극의 갯수 N에 따라 Bias Voltage 10Vdc를 인가하여 전류값을 관측한 결과로 N(1-25)에 따라 I(2.4nA-0.18μA)는 일정하게 증가하여 대략 I ∝ N의 관계를 확인 하였다. 또한 N=1일때에 비해서 N=25일때의 최대 전류값의 상승은 평균 70배 이상으로 관측되었다.

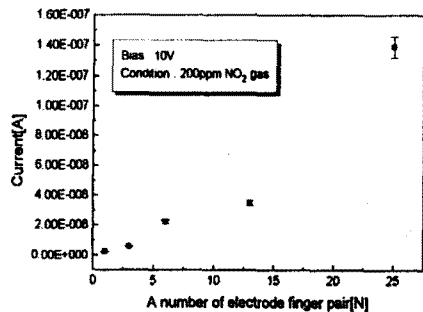


그림 3.a 전극의 갯수 N에 따른 전류값의 관측

그림 3.b는 N=25에서 200ppm NO₂ gas를 유입, 유출 시키며 Bias Voltage 5Vdc에서 재현성을 관측하였다. 반응시간과 회복시간은 최고 전류값의 70%, 30%로 정의하며 측정된 결과 각각 55초, 100초로 나타났고 수회 반복하여도 동일하게 나타나 재현성이 양호함을 알 수 있었다.

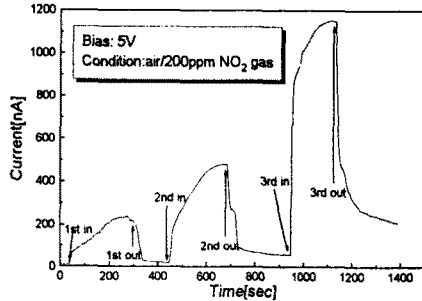


그림 3.b N=25에서의 재현성 관측

(3) Gas Detector Design

그림 4에서는 앞서 (1),(2)에서 언급한 전류값의 상승결과를 이용 (nA~ μ A order 이상)하여 Chemiresistor Device의 설계에 따라 NO₂ gas Detector의 Application이 가능한 실제의 electrode circuit를 Block Diagram으로 제시한다.

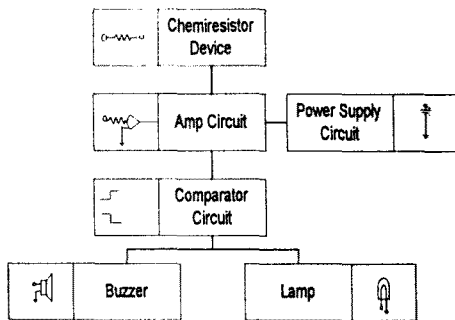


그림 4. Gas Detector Block Diagram

4. 결론

본 실험은 Interdigital electrodes를 설계 및 제작하고 LB/Al₂O₃/Al/glass구조의 Interdigital전극위에 CuTBP를 성막물질로 LB막을 누적하여 Chemiresistor Device를 제작한 후 air 및 200ppm NO₂ gas 상태에서 전극의 갯수 N에 따라 I-V특성과 N=25에서 Bias Voltage 10Vdc, 5Vdc에서의 전류증가비 및 재현성을 각각 연구한 결과 다음과 같다.

1. Interdigital electrode위에 누적된 CuTBP LB film은 전극의 갯수 N (1~25)이 증가함에 따라서 Conductance도 일정하게 증가하는 추세를 나타내었고, Sensitivity ΔG는 평균 50배 이상으로 안정되게 관측되어 Chemiresistor Device의 제작이 잘 되었음을 알 수 있었다.
2. N=25일 때 반응, 회복 시간은 각각 55초, 100초로 나타났으며 재현성은 양호하게 나타났다. N=1일때에 비해 N=25에서는 전류값의 상승이 약 70배 이상으로 관측되었으며 이는 이전의 실험 결과와 비교할 때 nA- μ A order 이상까지 전류값을 상승시킬 수 있으므로 Chemiresistor Device Design에 따라서는 Gas Detector로 Application할 수 있음을 예측하여 Gas Detector의 회로 설계 모델을 제시 할 수 있었다.

본 연구는 기초전력공학 공동연구소 신규과제 연구비의 지원에 의해 수행되었음.

Reference

1. 福田清成 외 1인 "LB막과 Electronic" pp 188~190, CMC(1986)
2. C.C. Leznoff and A.R.P. Lever(eds). Pthalocyanines Properties and Applications. VcH Publisher, New York. 1993
3. H. Wohltjen, W., R. Berger, A.W. Snow and N.L. Jarvis, IEEE, Trans, Electron Device ED-32(1985) 1170
4. 김정수, 이창희 외 3인 " CuTBP LB막의 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구". 95 대한 전기 학회 하계 학술 대회 논문집 pp103~105
5. 김정수의 5인 " NO₂ GAS-Detection Characteristics of the CuTBP and Li₂Pc Langmuir-Blodgett Films" Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996, Vol 280, pp241-246
6. A.W. Snow, W.R. Barger, M. Klusty, H. Wohltjen and N.L. Jarvis, Langmuir 2 (1986) 513