

말레에이트계 · 이타코네이트계 공중합체 LB막의 가스 반응 특성 비교

Comparison to Gases Response Characteristics of Maleate and Itaconate Copolymer LB Films

이 을식*	동아대학교 공대 전기공학과
김 도균	동아대학교 공대 전기공학과
최 용성	동아대학교 공대 전기공학과
장 정수*	경일대학교 공대 전기공학과
권 영수	동아대학교 공대 전기공학과

Eul-Sik Lee*	Dept. of Electrical Eng. Dong-A University
Do-Kyun Kim	Dept. of Electrical Eng. Dong-A University
Yong-Sung Choi	Dept. of Electrical Eng. Dong-A University
Jeong-Soo Chang*	Dept. of Electrical Eng. Kyung-Il University
Young-Soo Kwon	Dept. of Electrical Eng. Dong-A University

Abstract - In this paper, the response characteristics for organic vapors has been studied using both itaconate copolymer and maleate copolymer, which have different hydrophilic group and same hydrophobic group. The conductivity of sensitive LB films was decreased in the range of 18 layers and maintained over 30 layers, which can describe the behaviors of organic vapors such as penetration and surface adsorption. It was thought that the organic vapors was penetrated into sensitive LB films below 18 layer and the electrode was covered with sensitive LB film over 30 layers.

1. 서 론

LB법은 수면상의 단분자막을 고체 기판위에 옮겨 붙게 하는 방법으로서 분자 자체에 기능을 부여할 수 있고, 분자의 배열·배향을 자유로이 제어할 수 있는 특징을 가지고 있다.[1]

LB막과 같은 유기 박막을 이용한 센서는 기본적으로 집적화가 가능하고 기능성을 갖는 분자 설계가 용이하다는 장점이 있어 최근에 많이 이용되고 있다.

이러한 유기 박막을 이용한 센서의 종류로는 온도 센서, 광 센서, 압력·변형 센서, 자기 센서, 습도 센서, 바이오 센서 등으로 다양하게 응용될 수 있다. 이중 인간의 후각이라고 할 수 있는 가스 센서는 기체 중에 혼재되어 있는 특정 가스를 감지하여 그것을 적당한 전기 신호로 변환하는 소자로서[2], 가스 검출은 가스-감응성막의 흡착 작용, 전기 화학 작용과 같은 반응을 통하여 수행되며 사용 재료에 의존한다.[3]

본 논문에서는 고분자 LB막의 전기적인 특성을 가스 센서로 응용하기위해서 다중 이온 착체 형성을 위한 카르복실기 외에 친수성의 에틸렌글리콜 부분을 축쇄로 갖고 있으며, 경우에 따라서 플로오루알킬 사슬도 도입할 수 있는 말레에이트계(Maleate) 및 이타코네이트계(Itaconate) 공중합체를 감응성막으로 하여 연구하였다.

본 연구는 소수기 부분이 같고 친수기 부분이 다른 양친매성 분자인 말레에이트계($C_{18}MA-VE_2$) 및 이타코네이트계($C_{18}ITA-VE_2$) 공중합체를 감응성막으로 사용하여 유기 가스를 주입한 후 각 감응성막에서 발생하는 전기전도도의 변화를 관측함으로써 유기 가스의 흡·탈착 및 침투 여부를 확인하여 전기전도도가 변화하는 원인을 분석하는데 목적이 있다.

2. 시료 및 실험 방법

본 실험에서는 한 층당 두께가 약 28~30[Å]로 비슷하나 소수기 부분은 같고 친수기 부분은 서로 다른 말레레이트계 및 이타코네이트계 공중합체를 시료로 하여 LB법으로 감응성막을 제작하였다. 각 공중합체의 특성을 표 1에 나타내었다. 용매로서는 클로로포름을 사용하여 농도를 1[mmol/l]로 만들었다.

Table 1. Properties of copolymers

시료	분자량[g]	유리전이온도[°C]	700[°C]에서의 잔유물[%]
Maleate copolymer	514	43	4.9
Itaconate copolymer	528	42	0.0

그림 1은 지방산의 π -A 곡선을 나타내고 있다. π -A 곡선은 분자의 배열·배향 상태를 알 수 있을 뿐만 아니라 LB막의 적정 누적 표면압을 결정하는데 유용하다. 또한 각 감응성막의 극한 단면적을 구해 감응성막 사이로 유기 가스가 침투할 수 있는지의 여부를 알 수 있다.

그림 1에서, LB막의 누적이 가능한 적정 표면압은 말레레이트계 공중합체와 이타코네이트계 공중합체가 35[mN/m]정도인 것을 알 수 있다. 또한 극한 단면적은 45[Å²/mole] 정도로 비슷한 값이었다.

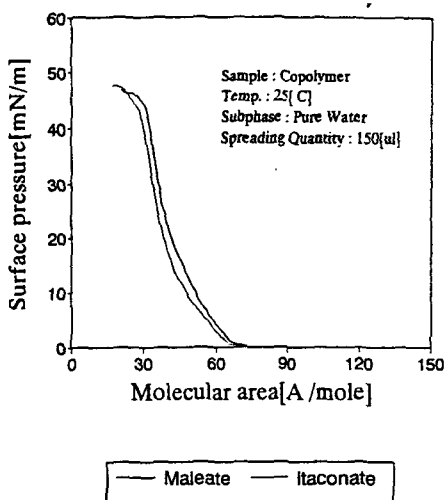


Fig 1. π -A isotherm of copolymers

LB막의 누적을 위한 기판으로는 아세톤과 증류수로 초음파 세척을 한 현미경용 slide-glass를 친수성 처리하여 6×10^{-5} [Torr]의 진공도에서 증착하여 전극을 구성하였다. LB막은 NLE사의 Moving Wall Type 장치를 이용하여 표 2와 같은 조건으로 LB막을 누적하였다. 전압-전류 특성은 Keithley 6517 electrometer를 사용하였다.

Table 2. Deposition condition of LB films

Subphase	Pure Water
Temperature	25[°C]
Spreading Quantity	150[μ l]
Deposition speed	5[mm/min]
Deposition Method	Vertical Dipping Method
Deposition Type	Y Type
Substrate	Slide-glass

본 실험에 사용된 유기 가스로는 Chloroform, Aceton, Ethylalcohol(EA), Methylalcohol(MA)와 같은 탄화수소계열의 유기 가스를 사용하여 응답특성을 조사하였다. 각 유기 가스의 특성은 표 3에 나타내었다.

Table 3. Properties of organic gases

Materials	Molecular formula	Molecular weight	Density [g/cm ³]	Boiling point [°C]
Chloroform	CHCl ₃	119.38	1.4890	61
Aceton	CH ₃ COCH ₃	58.08	0.7902	56.5
EA	C ₂ H ₅ OH	46	0.7893	64.5
MA	CH ₃ OH	32	0.7948	78.3

가스 감지 실험을 위한 장치는 자체 제작한 것으로 그림 2에 나타난 것과 같이 가스 발생 장치, 반응셀, 데이터 처리 장치 등으로 구성되어 있으며 측정하고자 하는 유기 가스를 주입하여 I-V 특성을 측정하였다. 이때 측정 간격은 10[sec]로 하였으며 유기 가스의 농도는 Microsyringe에 의해서 주입되는 유

기 재료의 양으로 조절하였다.

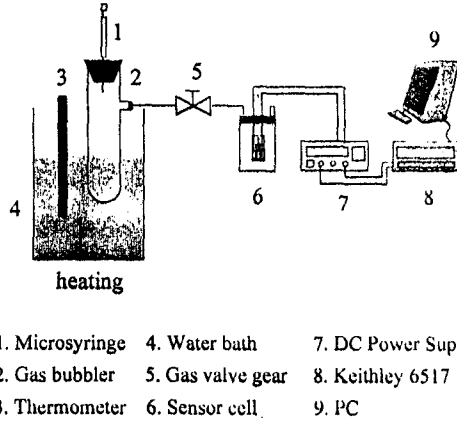
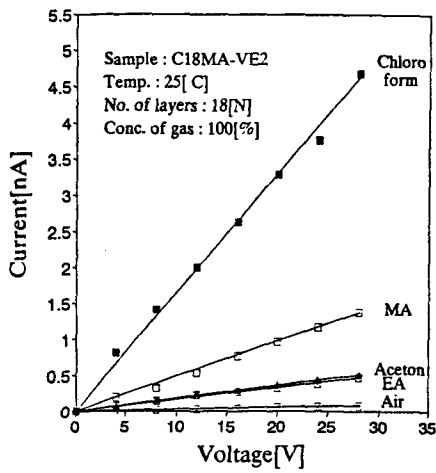


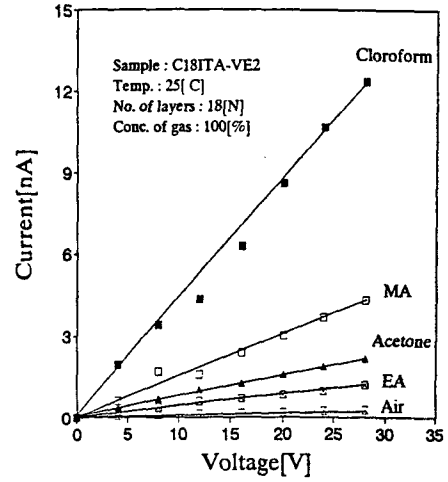
Fig 2. Schematic diagram of experimental apparatus

3. 실험 결과 및 검토

그림 3은 농도가 100[%]인 각 감응성막을 18층으로 누적하여 반응셀을 제작하고 유기 가스를 주입하여 전압-전류 특성을 나타낸 것이다. 1[V]씩 전압을 인가하여 전류값이 안정할 때의 값을 plot한 것으로 본 실험에서는 1분정도에서 전류가 안정하였다. 그림 3에서 보듯이 인가전압이 증가할수록 전류값이 비례적으로 증가하고 있으며 증가율의 차이는 있으나 유기 가스별로는 Chloroform > MA > Acetone > EA 순으로 전류값의 변화가 보여지고 있다.



(a)



(b)

Fig 3. I-V characteristics after injection of gases

- (a) Maleate copolymer
- (b) Itaconate copolymer

이런 현상이 일어나는 이유는 유기 가스 분자가 감응성막의 표면에 흡착할 뿐만 아니라 감응성막 사이로 침투하여 전류의 흐름에 영향을 미치기 때문이며, 각 유기 가스 분자의 크기 차이에 의해 침투하는 양이 다르기 때문으로 생각한다.

전압-전류 특성 기울기로부터 저항 R_N 을 구하면 막의 수평방향에 대한 도전율 σ 을 다음과 같이 구할 수 있다.[4]

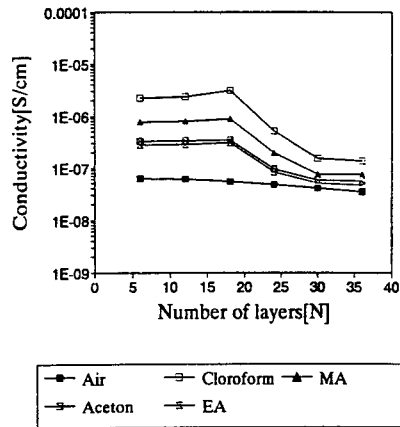
$$\sigma = \frac{d_{ele}}{R_N \cdot S_0 \cdot N} \quad (1)$$

여기서 d_{ele} 은 측정 전극간의 거리이며, R_N 은 N층의 저항값이다. 그리고 S_0 는 누적된 LB막의 전극면적이다.

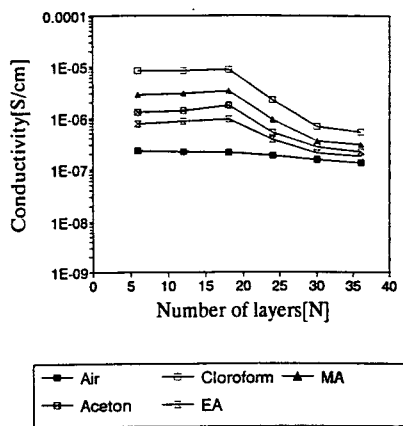
그림 4는 식(1)에 의해서 유기 가스를 주입한 후 각 감응성막의 전기전도도를 누적 층수에 따라 계산하여 나타낸 것이다. 그림 4에 나타낸 것과 같이 각 감응성막의 공기중의 도전율은 10^{-7} [S/cm]의 영역에서 비교적 안정하게 분포되었으나 유기 가스를 주입한 후 계산된 값을 보면 18층까지는 전기전도도가 일정한 값을 보여주고 있지만 18층을 초과하면 전기전도도가 감소하고 있다. 이런 현상이 일어나는 이유는 유기 가스 분자가 감응성막의 표면에 흡착할 뿐만 아니라 내부에 침투하여 전류의 변화에 영향을 미치

는 것으로 생각할 수 있으며, 유기 가스 분자가 감응성막의 내부에 침투할 수 있는 침투 한계 층수와 연관성이 있는 것으로 생각된다.

또한 30층 이상에서는 다시 전기전도도가 일정한 값을 나타내는데 이것은 각 감응성막이 전극을 피복하므로 전류의 변화가 없기 때문이며, 공기중의 전기전도도와 비교해서 전기전도도의 차이가 생기는 것은 감응성막의 내부로 침투한 유기 가스 분자가 전류의 흐름에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig 4. Conductivity change characteristics for in-out of organic gases
(a) Maleate copolymer
(b) Itaconate copolymer

한편, 말레에이트계와 이타코네이트계 공중합체는 소수기 부분이 같고 친수기 부분이 다르다. 그러나 각 감응성막별로 전기전도도가 변화된 값은 다르지만 변화율은 거의 비슷하였다. 이러한 사실로부터 감응성막 사이로 침투한 유기 가스 분자는 친수기 부분에 영향을 미치는 것이 아니라 소수기 부분 사이에서 전류의 흐름에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 이런 현상은 친수기 부분은 같으나 소수기 부분이 다른 지방산과 같은 감응성막을 사용하여 반복 실험에 의해서 보다 정확하게 알 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

말레에이트계 및 이타코네이트계 공중합체를 LB 법으로 감응성막을 제작한 후 전기전도도 변화에 의한 유기 가스 반응 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 각 감응성막을 18층으로 누적하여 반응셀을 제작하고 유기 가스를 주입하여 전압-전류 특성을 나타낸 결과 인가전압이 증가할수록 전류값이 비례적으로 증가하고 있으며 증가율의 차이는 있으나 유기 가스별로는 Chloroform > MA > Acetone > EA 순으로 전류값의 변화가 관측되었다.
- 2) 유기 가스를 주입한 후 각 감응성막의 전기전도도를 누적 층수에 따라 계산하여 나타내면 18층까지는 전기전도도가 비슷한 값을 나타내고 있지만 18층을 초과하면 전기전도도가 감소하고 있다. 또한 30층 이상에서는 다시 전기전도도가 일정한 값을 나타내고 있다. 이런 현상은 유기 가스 분자가 감응성막의 표면에 흡착할 뿐만 아니라 내부로 침투하기 때문인 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의해 연구되었기에 감사드립니다. (97-01-01-07-01-5)

참고문헌

- 1) G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", plenum Press, 1990
- 2) T. Nomura and K. Kurihara, Biochemistry, 26, p.6141, 1991
- 3) 福田清成, "LB膜と エレクトロクス", CMC System, pp.188~190, 1986
- 4) 권 영수, et al, "LB초박막의 누적기술과 이방성 전기전도", 전기학회논문지, pp.82~90, 1991