

CuTBP(copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) 화학 저항 장치의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구



A Study on the NO₂ gas detection characteristics of the CuTBP(copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) Chemiresistor Device

구자룡*, 이창희*, 김태완**, 김정수*

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

Abstract

We have investigated gas-detection characteristics of CuTBP (Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) chemiresistor devices exposed to air/200ppm NO₂ gases. The CuTBP films were made by Langmuir-Blodgett (LB) techniques. Sensitivity, response time, recovery time, and reproducibility of the devices were measured by current-voltage characteristics. Interdigital electrode was used to improve the sensitivity. It was observed that a conductance G increases monotonically as the number of interdigital electrode finger pairs increases. As the number of interdigital electrode finger pairs increases, the sensitivity $S(G_{gas}/G_{air})$ increases more than 50 times and stable. But the response time was delayed. The average recovery time of the CuTBP chemiresistor devices turned out to be about 100 second. We have also investigated applicability of the CuTBP chemiresistor device for a gas sensor.

Key word(중요 용어) : Langmuir-Blodgett films (LB 박막), interdigital electrode (빗살모양전극), chemiresistor device (화학저항장치), organic gas detector (유기가스탐지기), current-voltage characteristics (전류-전압 특성)

1. 서 론

오늘날 산업의 발전에 따라 환경 문제에 대한 관심이 지대하게 증대되고 있으며 특히 가스 센서는 유독 가스나 불의의 상황으로부터 생명을 지키는 역할을 담당하고 있다. 가스 센서에 관한 기술은 상당히 진보하여 많은 센서들이 개발되었으나 무기 박막 기술을 이용한 센서가 대부분이다.¹⁾

가스 센서 등의 화학 센서에서는 막이 얇고 분자의 질서도가 우수할수록 응답 속도, 감도 등이 고효율화로 발휘될 수 있다. Langmuir-Blodgett(LB) 법을 이용하면 분자 막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자 배열의

질서도가 우수한 장점이 있기 때문에 이를 이용한 유기물 가스 센서가 많이 제안되고 있다.^{2),3)}

Phthalocyanine(이하 Pc)은 NO₂, NO, O₂ 및 자동차 배기 가스인 SO₂ 등과 같이 전자 수용성이 강한 유독성 가스에 특히 민감하게 반응하여 전기 전도도가 변하는 특성이 있다. Pc는 다른 유기 물질에 비하여 기계적, 화학적으로 안정하며, LB 법에 의한 막 제작이 가능하여 분자 배열의 질서도가 우수한 양질의 박막 제작이 가능하므로 Pc LB 박막을 이용한 가스 센서의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 이러한 특성을 이용하여 Pc 분자 구조에서 중앙이 금속으로 치환된 Metallo-Pc로 LB 박막을 제작하여 특정 가스에 반응하는 고효율의 센서를 개발하기 위한 연구가 한창이다. Metallo-Pc 유도체 중에서도 특히 CuTBP (copper-tetra-tert-butylphthalocyanine)는 오존 발생의 원인이 되는

* : 홍익대학교 전자전기공학부

** : 홍익대학교 물리학과

접수일자 : 1996년 8월 2일

심사완료 : 1996년 12월 18일

NO, NO₂ 등에 매우 민감한 특성을 나타내어 가스의 흡, 탈착시 전기 전도도의 변화를 이용한 NO₂ 가스 센서로의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.^{(1,5)(6,7)}

본 연구실에서도 Pc 유도체인 Metallo-Pc (CuTBP, Li₂Pc) LB막을 제작하여 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구들을 이미 발표한 바 있다.^(8,10)

CuTBP 박막은 다른 Pc 유도체보다도 NO₂ 가스에 대한 선택도 및 감도가 크다. 그러나 NO₂ 가스 유입시 가스 반응에 의한 전류-전압(I-V) 특성은 인가되는 전압에 비해 전류는 수 nA로 낮은 특성을 갖고 있다. 그러므로 전압을 낮추고 전류값을 높이기 위한 한 가지 수단으로 빗살 모양 전극(interdigital electrode)을 이용한 화학저항장치(chemiresistor device)에 관한 연구가 활발히 시도되고 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 CuTBP를 가스 센서로 응용할 수 있는 연구의 일환으로 빗살모양 전극을 설계 및 증착하였다. 그 위에 전극의 갯수 N(1, 3, 6, 13, 25)을 다르게 하여 LB막을 누적하여 각각의 화학저항장치를 제작하였다. 그리고 제작한 CuTBP 화학저항장치를 일반 대기와 NO₂ 가스 200ppm 상태에서 전류-전압(I-V) 특성을 측정하여 감도, 재현성, 응답 특성 등의 가스 탐지 특성에 관한 연구를 실시하였다. 아울러 이를 이용한 가스 센서를 활용하여 NO₂ 가스 탐지기의 제작 및 응용 가능성 여부를 검토하였다.

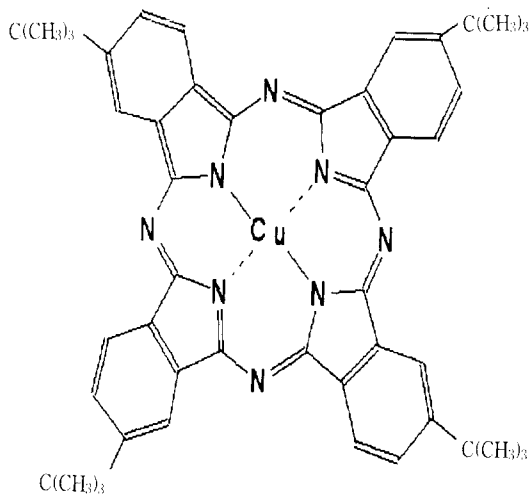
2. 실험 방법 및 측정

2.1 시편 제작

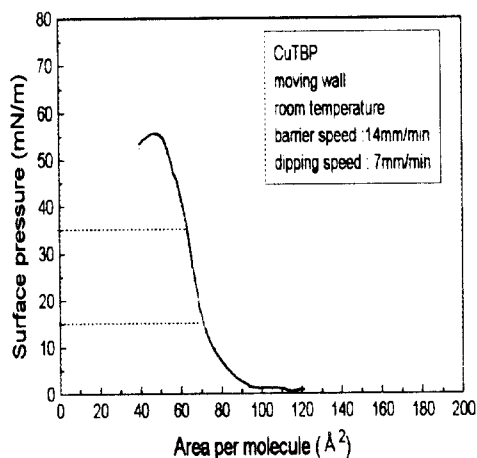
본 연구에 사용된 시료는 Pc 유도체 중의 하나인 CuTBP이며 그 구조는 그림 1 (a)와 같다. 그림과 같이 4개의 edge 부분에 소수기인 알킬 체인이 붙어 있어서 LB막 제작이 용이하였다. LB막 누적을 위한 장치로는 NLE사의 Moving wall type 을 사용하였다.

CuTBP LB막의 최적 누적 조건을 구하기 위하여 표면압-면적(π -A) 등온선 실험을 실시하였다. 고체막 형성 구간은 그림 1(b)와 같이 15~35mN/m로 확인 되었고, 분자당 극한 면적은 약 72Å²으로 관측되어 CuTBP가 수면 상에서 있을 때의 이론적인 면적과 유사하다. 본 연구에서의 누적 조건은 표 1과 같이 하였다.

빗살 모양 전극은 친수처리한 슬라이드 글라스 (slide glass) 위에 약 10⁻⁵ Torr의 진공도에서 알



(a) CuTBP 물질의 분자 구조.



(b) 표면압-면적 등온선.

그림 1. CuTBP의 분자 구조와 표면압-면적 등온선.

Fig. 1. Molecular structure and π -A isotherm of CuTBP.

루미늄(순도 99.999%)을 진공 증착하여 만들었다.

CuTBP LB막을 누적하기 위하여 분산 용액은 자일렌(xylene)을 용매로 하여 10⁻³ mol/L의 농도로 만들었다. 최종적으로 빗살 모양 전극 위에 누적 속도는 7mm/min으로 하여 실온(23±3℃)에서 Y-type 5층으로 LB막을 누적하였고 CuTBP 화학저항 장치 시편을 전극의 갯수 N(1, 3, 6, 13, 25)에 따라 각각 제작하였다. 그림 2는 CuTBP 화학저항 장치의 시편 구조를 보여 준다.

표 1. LB막 누적 조건.

Table 1. Conditions for CuTBP LB film deposition.

구분	조건
subphase	2차 증류수(18 M Ω ·cm) (pH 5.6)
용매 (solvent)	자일렌(xylene) 98%
누적 온도	실온(23 \pm 3 $^{\circ}$ C)
누적 속도	7mm/min
표면압	25mN/m
기판	유리

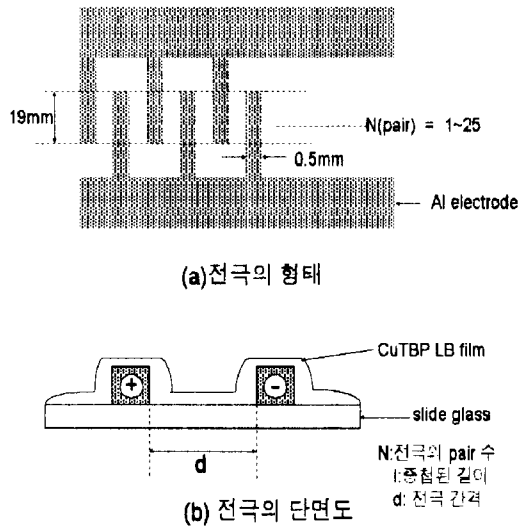


그림 2. CuTBP 화학 저항 장치.

Fig. 2. CuTBP chemiresistor device.

2.2 실험 조건 및 장치

실험 장치의 구성 및 연결은 그림 3과 같이 자체 설계하여 제작한 가스 실험 장치의 챔버 안에 CuTBP 화학 저항 장치를 장착하고, 외부에 전류-전압계(Keithley 238 electrometer) 및 컴퓨터와 연결하여 자동으로 측정치를 확인할 수 있는 시스템으로 하였다. 실온(23 \pm 3 $^{\circ}$ C)에서 대기 상태 및 200ppm NO₂ 가스 상태에서의 전류-전압 특성을 측정하기 위하여 전압을 1V/s의 승압 속도로 0~10V를 인가하였다. 그리고 전류 특성과 재현성의 관측을 위한 전압은 각각 5V와 10V로 하였다.

화학 저항 장치의 양 단자 사이에 전도도의 변

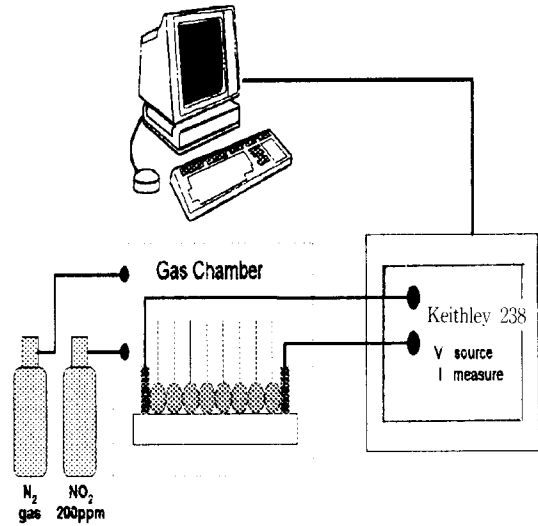


그림 3. 실험 장치 구성도.

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental set up.

화를 전극의 갯수 N (1, 3, 6, 13, 25)과 일반 대기/200ppm NO₂ 가스 분위기 상태에서 각각의 컨덕턴스(conductance) G를 측정하여 감도(sensitivity)를 구하였다. 또한 전극의 갯수 N에 따른 전류값 및 반응 시간과 N = 25일 때의 재현성 등을 관측하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 CuTBP 화학 저항 장치의 제작 및 감도

그림 4는 일반 대기 상태와 200ppm NO₂ 가스 상태에서 전류-전압 특성의 측정 결과를 전극의 갯수 N에 따른 컨덕턴스 값으로 표시한 결과이다. 전극의 갯수 N이 증가함에 따라서 컨덕턴스는 일반 대기 상태와 200ppm NO₂ 가스 상태에서 각각 4.03~264pS와 0.24~13.8nS로 일정하게 증가하였다. 또한 N이 증가함에 따라 감도(G_{gas}/G_{air})도 최소 50배 이상으로 안정되게 나타나고 있음을 확인할 수 있었다. 위의 두 결과로 보아 이는 빗살 모양 전극위에 CuTBP LB막이 잘 누적되어 화학 저항 장치의 제작이 잘 이루어졌음을 나타내 주는 결과라 하겠다.

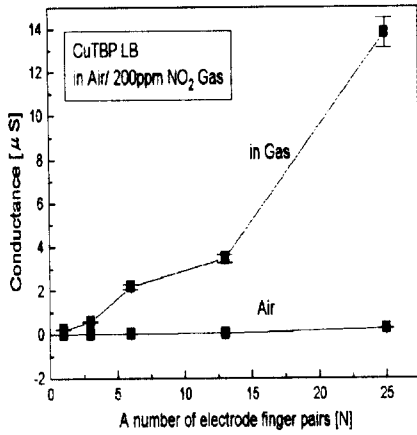


그림 4. 전극의 갯수 N에 따른 컨덕턴스의 변화.
Fig. 4. Change of conductance depending on a number of electrode finger pairs N.

3.2 가스 반응에 대한 출력 전류와 응답 시간 특성

그림 5는 200ppm NO₂ 가스 상태에서 10V의 전압을 인가하고 전극 간의 간격(d)과, 중첩된 길이(l)는 일정하게 하고 전극의 갯수 N에 따른 전류 특성을 관측한 결과이다. N(1~25)에 따라 I (2.4nA ~ 0.18μA)는 일정하게 증가하여 전반적으로 $I \propto N$ 의 관계를 확인하였으며, N = 1일 때에 비해 N = 25일 때의 관측된 전류값의 상승비는 평균 70배 이상으로 양호하게 나타나고 있음을 확인하였다.

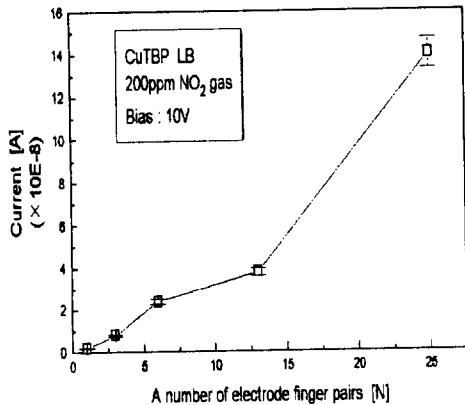


그림 5. 전극의 갯수 N에 따른 전류 특성.
Fig. 5. Current as a function of a number of electrode finger pairs N.

그러나 전극의 갯수 N이 증가하면 전류 특성도 양호하게 나타나는 대신에 그림 6과 같이 N이 1 ~ 25로 증가함에 따라 응답 시간은 5 ~ 40s로 지연되어 나타났다. 이는 화학 저항의 가스 반응에 대한 메커니즘은 아직 정확히 규명되어 있지는 않지만 본 연구자들의 이전의 연구 성과로 볼 때 CuTBP LB막에서의 NO₂ 가스 반응과 전기 전도도의 상승과의 상관 관계는 막 표면의 질서도에 의존성이 큰 것으로 확인된 바 있다.^{(6),(7)}

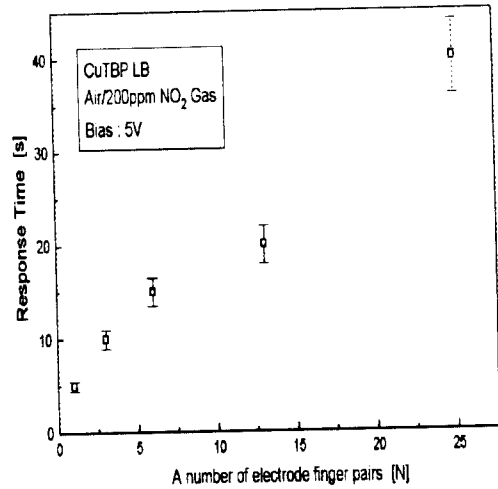


그림 6. 전극의 갯수 N에 따른 응답 시간 특성.
Fig. 6. Response time as a function of a number of electrode finger pairs N.

그러므로 본 연구 결과에서도 전극의 갯수 N이 증가하면 CuTBP 화학 저항 장치에서 시료와 전극의 접촉 표면적이 증가하게 되고 따라서 반응 시간이 지연되는 것으로 사료된다. 그리고 응답 시간을 줄이기 위해서는 d, l, N의 적절한 설계가 필요하며 아울러 표준화 전극에 관한 연구는 심도있게 수행되어져야 할 과제라고 생각된다.

3.3 재현성과 가스 탐지기 설계

그림 7에서는 전극의 갯수 N = 25에서 200ppm NO₂ 가스를 유입, 유출(일반 공기 상태)시키며 재현성을 관측하였다. 반응 시간과 회복 시간을 최고 전류값의 약 70%와 30%로 각각 정의하여 측정하였다.

반응과 회복 시간은 평균 40초와 100초로 나타났으며 수회 반복하여도 동일한 형태로 나타나 재현성이 양호함을 확인할 수 있어서 가스 센서로의

활용 가능성이 있음을 알 수 있었다. 그러므로 CuTBP 화학 저항 장치를 이용한 가스 센서를 설계함에 따라서는 최대 전류값과 적절한 반응 시간, 회복 시간을 가질수 있도록 설계가 가능하며, 또한 주변 전자 회로를 설계하여 부가시키면 실용화할 수 있는 가스 탐지기의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

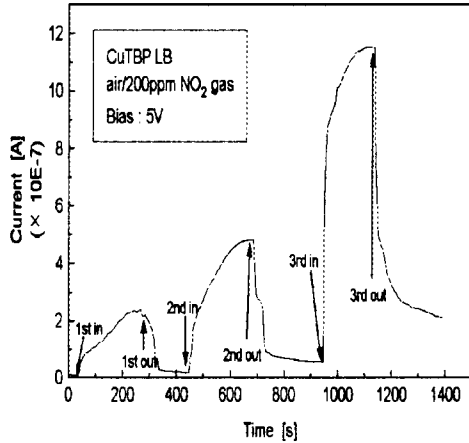


그림 7. 전극의 갯수 N=25에서의 재현성 관측.
Fig. 7. Observation of reproducibility at N=25.

그림 8은 CuTBP 화학 저항 장치를 가스 센서로, 가스의 유입/유출시 발생하는 화학 저항 변화를 이용하여 단순한 전기 전도도의 변화를 이용한 가스 탐지기의 블록 선도이다. 화학 저항 가스 센서로부터의 발생 신호를 기준 전류값으로 하여 간단하게 경고기와 경보등이 동작하는 일반 단순형의 가스 탐지기를 제안하였다. 제안한 블록 선도와 같이 각각의 기능 회로를 세부 설계하여 NO₂ 가스 탐지기를 제작하였다. 가스 탐지기의 동작 여부를 확인한 결과 가스의 유입/유출시에 경고기, 경보등 또한 동작/부동작하는 재현성이 있었다. 그러나 현실화할 수 있는 가스 탐지기로 응용할 때는 센서인 화학 저항 장치 및 주변 회로와의 설계와 온도, 농도, 압력 특성 등의 환경 조건에 알맞는 정량적인 연구가 보완되어야 하겠다.

4. 결 론

본 실험은 CuTBP 화학 저항 장치를 설계 및 제작하고 전극의 갯수 N에 따라서 감도, 전류, 응답·회복 시간, 재현성 등을 일반 대기 상태와 200ppm NO₂ 가스 상태에서 가스 탐지 특성에 관하여 조사한 것으로서 연구 결과는 다음과 같다.

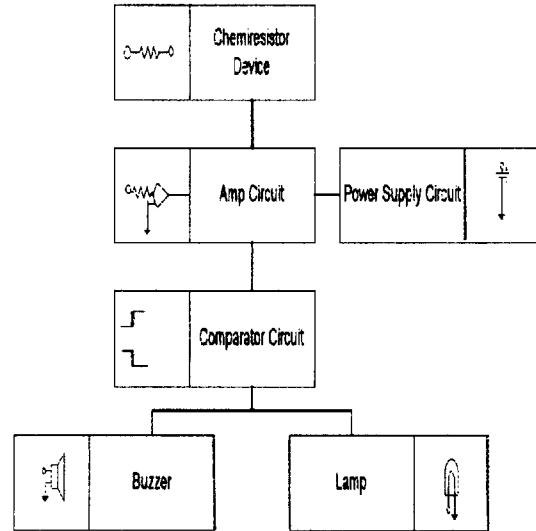


그림 8. 가스 탐지기의 블록 선도.
Fig. 8. Block diagram of gas detector.

1. 빗살 모양 전극 위에 CuTBP LB막을 누적하여 대기 상태와 200ppm NO₂ 가스 상태에서 전극의 갯수 N(1~25)에 따른 컨덕턴스 G를 관측한 결과 N이 증가하면 G도 증가하고, 또한 감도 $S(G_{gas}/G_{air})$ 도 50배 이상으로 안정되게 나타나서 CuTBP 화학 저항 장치의 제작이 잘 되었음을 알 수 있었다.
2. CuTBP 화학 저항 장치에서 전극의 갯수 N(1~25)이 증가할 때 전류값 (0.24nA~0.18μA)도 따라서 증가하였으나, 응답 특성은 5~40초로 지연되어 나타남을 관측하였다.
3. CuTBP 화학 저항 장치의 가스 반응시 회복 시간은 평균 100초였으며 재현성은 양호하게 나타나 전극의 갯수 (N = 25)에서 얻을 수 있는 최대 전류값과 반응 시간 등을 활용하여 가스 탐지기로 응용할 수 있는 가스 탐지기 블록선도를 제안할 수 있었다.

※ 본 연구는 1995년도 기초 전력 공학 공동 연구소 신규 과제(과제번호 : 95-1021) 연구비의 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 金榮海, “가스 센서와 그 응용” 전기 연구사,

- 1992, pp 1~17.
2. A.Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 1991, p 101
 3. 福田清成 외 1인 "LB막과 Electronics", CMC, 1986, pp 188~190.
 4. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever(eds). "Phthalocyanines properties and Applications", VCH Publisher, New York. 1993.
 5. H. Wohltjen, W.R. Berger, A.W. Snow and N.L. Jarvis, IEEE, Trans. electron device ED-32, 1985, p. 1170.
 6. E.Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies" Synth, Met. vol. 37, 1990, pp 327-333.
 7. Shu Ji Qin and B. Bott "The sensitivity to NO₂ of Sandwich devices based on lead Phthalocyanine and copper phthalocyanine", Sensors and Actuators B3, 1991, pp 255~260.
 8. 김정수, 김태완, 김영관, 이창희, 한영재, "CuTBP LB막의 온도에 따른 NO₂가스 탐지 특성에 관한 연구", 95 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 1995, pp 103~105.
 9. 김정수, 김태완, 이창희, 김형석, 조형근, 한영재, "NO₂ gas-detection characteristics of the CuTBP and LiPc Langmuir-Blodgett Films" Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 280, 1996, pp 241~246.
 10. A.W. Snow, W.R. Barger, M. Klusty, H. Wohltjen, and N.L. Jarvis, Langmuir, vol. 2, 1986, p. 513.

저자소개

구자용



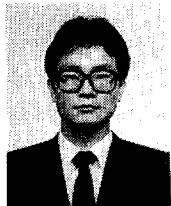
1974년 1월 25일생. 1996년 홍익대학교 전기제어공학과 졸업.
현재 홍익대학교 대학원 전자전기공학부 석사 과정.

김태완



1958년 7월 5일생. 1981년 연세대학교 물리학과 졸업. 1983년 동 대학원 졸업(석사). 1990년 미국 UCLA 물리학과 졸업(박사). 현재 홍익대학교 물리학과 조교수.

이창희



1961년 7월 23일생. 1987년 홍익대학교 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학원 졸업(석사). 1993년 동 대학원 박사과정 수료. 1989년~현재 국방품질연구소(DQAA) 연구원.

김정수



1936년 3월 28일생. 1960년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 홍익대학교 전기공학과 졸업(공박). 1990년 일본 동경공업대학 객원교수. 현재 홍익대학교 전자전기공학부 교수.