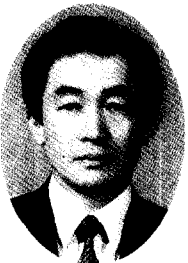


Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 가스 센서의 응용과 전망



구자룡
홍익대학교 전자전기공학부



김정수
홍익대학교 전자전기공학부 교수

적 개발이 진척되어 왔고 진보 되고 있지만 후각, 미각등에 대한 가스 센서, 맛 센서등은 여전히 연구 도상에서 개발중에 있는 실정이다.^{1),2)}

최근 환경오염의 증가로 유독성 가스들이 만연하고 있는 이때에 인간은 각종 가스에 대하여 후각이나, 호흡 기관으로 냄새나 또는 불쾌감으로 위험을 감지할 수 있는 경우도 있지만 대부분 위험 가스의 종류와 판별을 거의 할 수 없으며 농도에 관한 직접적인 판단은 불가능하다. 그러므로 CO₂, CO, NO_x, SO_x 등 공장이나 자동차로부터 배출되는 유독 가스에 대하여 가스의 종류, 농도등의 정보를 신속, 정확히 감지할 수 있는 가스 센서를 사용하면 불의의 사고로부터 인간의 생명과 사고를 미연에 방지할 수 있는것이 중요한 목적이라 할 수 있다.³⁾

최근에는 산업의 발달 및 복잡화, 공기 오염물의 증가와 함께 더욱 더 많은 가스 종류들에 대하여 다양한 가스 센서들이 폭넓고 다양하게 요구되고 있는 실정이다.

기능이다. 이러한 경우에 가스의 인식은 가스-고체의 흡착 화학 반응, 전기 화학 반응과 같은 내부 반응을 통하여 수행된다.

가스 센서가 구비되어야 할 요건을 요약하면 다음의 몇가지 중요한 사항을 들 수 있다.^{4),5)}

- ① 가스의 흡착은 가역성(reversible)이 가능할것
- ② 결합력은 약해도 감도는 클것
- ③ 특정(감지)가스에 선택성(selectivity)이 높을것
- ④ 응답속도가 빠를것
- ⑤ 감응 물질에 대하여 안정적이고 측정 정밀도가 높을것
- ⑥ 주변의 온도등 환경 요인의 영향이 없고 유지 보수가 쉬울것

일반적으로 가스를 검출하기 위하여 가스 센서에 이용하는 효과로 그 원리는 크게 5가지 종류로 분류하며 아래와 같이 나타낼 수 있다.^{6),7)}

- ① 유기 반도체 표면에서 가스 분자와의 화학 흡착에 의하여 발생하는 전하의 수수(授受)에 의한 도전율의 변화(저항 변화)를 이용하여 검출함.
- ② 막에 가스 분자가 흡착(물리 흡착이나 침투)하여 질량이 미량 증가 하여 수정 진동자의 공진 주파수 변화를 이용하여 검출함.
- ③ 색소의 형광이 가스 분자의 흡착에 의해 색이 바래지는 정도에 의하여 검출 하는것.

1. 서 론

외계로 부터 어떤 정보를 신호로 변환해서 감지하는 역할을 하는 장치를 "센서"라고 하며 인간의 감각 기관에 해당한다. 인간의 감각 기관과 센서를 비교하면 시각에 대한 광센서, 청각에 대한 진동 센서, 촉각에 대한 압력 센서, 온도 센서등은 현재까지 비교

2. 본 론

2-1 가스 센서의 특성

일반적으로 가스 센서는 두가지 기본적인 기능을 소유하여야만 한다. 즉, 한기능은 특정 가스에 대하여 인식하는 기능이고 다른 기능은 이 가스를 감지 시그널(변환기능)로 인식하여 변환하는

④ FET의 게이트(gate) 전극의 하면에 가스 분자가 흡착하고 이것에 의한 게이트 금속의 일함수 변화를 이용하여 검출함.

⑤ 가스 투과성을 갖는 고분자 막에 전기 화학전극을 조합하여 검출하는것.

2-2 가스 센서의 종류와 그 특성

가스 센서의 종류는 크게 금속 반도체등을 이용한 무기물 가스 센서와 C, H, O, N등의 비금속 원소로 구성된 유기물을 이용한 유기물 가스 센서등 2종류로 나눌 수 있다.

① 무기물 가스 센서⁸⁾

무기물 재료를 이용한 가스 센서는 주로 n형 또는 p형 반도체인 ZnO, NiO, SnO₂등을 이용한다. 폭발성 가스 즉, 산화성 가스는 소자의 전기 저항 변화로부터 탐지되며 가스 인식(전달자 기능)은 반도체 산화물의 표면위로 가스의 흡착 또는 반응에 의하여 전달된다. 그러는 동안 저항 변화의 변환기능(transducer function)으로는 반도체 산화물의 미세구조 계수에 의하여 제어된다. 특히 산화 주석은 n형 산화물 반도체로 이산화물 표면에 환원성(전자 공여성)이나 산화성(전자 수용성)가스가 흡착되면 전도대(conduction band)에 전자 밀도의 증감으로 인한 저항의 변화를 이용 센서로 사용한다.

N. Ichinose등은 ZnO에 귀금속(Pd, Pt등)을 첨가하여 폭발성 가스에 있어 센서 장치의 감도와 응답비를 개선하는데 상당히 유용한 결과(프로판, 부탄 가스에 우수하며 수소와 일산화 탄소에도 감도 향상)를 얻은바 있다. 그러나 현재 고기능화가 가능한 박막 센서의 연구 개발이 한창이나 지금까지

표 1. 유기 재료를 이용한 가스 센서.

이용하는 효과	전달 (transducer)	사용 재료	검출 가스
저항변화 (유기 반도체 표면에서의 화학 흡착에 의한 전자 授受)	막 + 전극 (전극으로 Interdigital 형태를 사용)	· 유기 도체 안트라센 (단결정) · 유기 반도체 Phthalocyanine막	I ₂ , 산소, 아세트 알데히드, 알콜 NO ₂ , SO ₂ , NO _x
		β 카로틴 금속 포르피린 착체 Pyridinium TCNQ CT 착체	O ₂ , SO ₂ , NO ₂ , 아세톤 NH ₃ , O ₂ , Cl ₂ , I ₂ NH ₃ , O ₂ , Cl ₂ , I ₂ NH ₃ , O ₂ , Cl ₂ , I ₂
흡착에 의한 질량 증가	수정 진동자	ωTA, ttbPcSiCl ₂ 인공 2분자막 Gc 고정상재료 Gc 및 기타 재료 파리티온 합체	H ₂ S, NH ₃ 냄새 가스 냄새 SO ₂ , 유기 가스 등 파라티온
색소 형광 퀸치	분광 → 광센서	데카시렌 +실리콘 고무 스퀴에 아리리움	헤로탄 (마취 가스) NO ₂
흡착에 의한 금속 전극의 일함수 변화	SGFE T	폴리 피롤	알콜 증기등
가스의 선택적 투과+ 전기화학 반응	전기 화학 전극 산소 전극	가스 투과성 고분자막 테프론	O ₂

* SGFET : Suspended Gate FET

** CT착체 : Charge Transfer 착체 (전하 이동 착체)

지는 실리콘 기술을 기반으로한 무기 박막 기술이 대부분이다. 박막이 분자 오더(order)로 되면 센서 기능이 고효율, 고기능으로 발휘할 수 있으며 이와같은 상황에서 유기물을 이용한 박막센서의 개발이 한창이며 특히 LB기법을 이용한 유기물 LB막 가스 센서로의 연구 개발이 한창이다.⁶⁾

② 유기물 가스 센서

유기물 가스 센서는 금속 가스 센서에 비해 산소 또는 물과 상호 강력하게 반응을 하지 않으며 대부분의 유기물들은 유전체에 속한다. 또한 C, H, O, N등 비금속으로 구성되어 가벼운 반면 원소의 공유 결합으로 이루어져 있기 때문에 내열성, 내구성에 문제가 있다. 그러나 위와 같은 단점에도 불구하고 기능성을 갖는 원자단을 이용한 분자 설계가 용이하며, 가연성, 유연성, 자유성이 있고 저온에서 비교적 용융 성형 및 용액 성형이 가능하고 가공성이 뛰어난 것들까지 많은 장점을 갖고 있어 최근 각광을 받으며 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 또한 반도체나 금속과 거의 같은 전도율을 가진 유기 재료도 있으며 반도체 성질을 갖는 프탈로시아닌(Pc), 나프탈렌등 방향환을 갖는 물질도 있다.^{9),10),11)}

특히 박막화가 가능하며 유기 물질을 분자 단위로 막을 누적하여 고기능, 고효율화로 기능을 부여할 수 있는 LB막으로의 응용이 가능한 장점이 최우선으로 꼽을 수 있다.¹²⁾

표 1에는 유기 재료를 이용한 가스 센서의 종류와 특성을 나타낸다.

③ LB법의 제작 방법

LB법은 양친매성 분자들을 수면 상에 분산한 후, 물리적인 방법으로 압축하여 유기 단분자막(L

막)을 형성하고, 형성된 단분자막을 고체 기판위로 한 층씩 누적시켜 단층 혹은 다층의 박막을 제조하는 방법이다. LB법으로 LB막을 누적하기 위해서는 먼저 표면압-표면적 등온선(π -A isotherm)을 측정하여야 한다. 가스 센서의 대표적인 유기물 재료로 쓰이는 phthalocyanine의 표면압-면적 등온선은 그림 1과 같다. 이 그림에서 보면 LB막을 누적하기 위한 고체막 구간이 20~45mN/m임을 알 수 있고, 또한 한 분자당 극한 면적이 72Å²/molecule임을 알 수 있다.

2-3. Pc 유도체를 이용한 가스 센서^{13),14),15),16)}

o Pc 박막 NO₂ 가스 센서

최근 각종 유해 가스에 의해 화재, 사고의 발생과 더욱 대기 오염의 문제가 심각하게 제기되고 있으며 유독 가스를 선택적으로 검지하는 가스 검출 소자의 개발이 요망되고 있다. 종래의 가스 검출 소자는 금속 산화물인 SnO₂ 등을 이용한 것이 대부분으로 유기 반도체와 같은 기능 소자의 이용과 연구는 부진하였다.

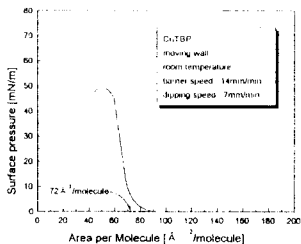


그림 1. CuTBP의 표면압-표면적 등온선.

Danaka(田中) 등은 나프탈렌, 안트라센과 같은 일련의 축합 다환 방향족을 이용한 가스(SO₂, Cl₂, CO등)와 연소용 가스 검출

소자의 연구를 시작 하였다. 이후 Sadaoka(定岡)와 연구자들에 의해 Pc증착을 이용하여 NO₂, SO₂, CO₂, O₂, N₂와 같은 가스에 대한 검출 특성(응답성, 선택성등)에 관하여 연구가 되었다. 연구 결과 Metal-Pc의 경우 가스 선택성은 NO₂>NO>SO₂>O₂의 순으로 나타나 특히 NO_x 가스에 선택성과 민감성이 있으며 CO, N₂ 등의 가스에는 반응하지 않는 것으로 알려지게 되었다.

Pc는 특정 가스에 민감하게 반응하여 전기 도전율의 변화를 표면에서 증가시키는 것으로 알려져 있으며 최근까지도 진공 증착법을 이용한 가스 센서가 연구되어져 왔다. Pc는 대부분의 유기 용매에 녹지 않아 단분자 막을 형성할 수 없다는 이유로 초기에는 LB영역에서 제외되었으나 1983년 Baker가 처음으로 TBP (tetra-tert-butylphthalocyanine)를 수면상에 성막하여 고체 기판상에 전이시켜 LB막을 누적한 이후 G.G. Robert등 많은 연구자들은 Cu Pc LB막을 이용한 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 연구하였다. Pc는 특히 다른 유기물에 비해 가스센서로서의 응용이 가능한 여러 장점을 가지고 있다. LB법으로 막을 누적하기 위하여는 수면상에 L막을 형성하여야만 하며 이러한 점에서 Pc는 유도체 화합물로 손쉽게 조작이 간편하며 중앙 금속을 다양한 재료로 선택 치환할 수 있으며 소수기를 손쉽게 부착하여 LB막으로 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 누적한 LB막은 다른 유기물질 LB막에 비해 열적, 광학적, 기계적, 화학적 변화에 안정하며 전기적 감응도가 우수하며 특히 NO_x와 같은 질소 화합물 가스에 민감하여 빠른 반응시간(Response time), 회복시간(Recovery time), 그리고 재현성(Reproducibility)을 보여준다. 표 2는 대표적인 유기반도체의 여러 가스에 대한 응답 특성을 나타낸다.

very time), 그리고 재현성(Reproducibility)을 보여준다. 표 2는 대표적인 유기반도체의 여러 가스에 대한 응답 특성을 나타낸다.

표 2. 유기 반도체의 가스 응답 특성.

물 질	반응 가스	전기 전도도의 비 ($\delta_{gas}/\delta_{air}$)
안트라센	I ₂ , SO ₂ ,	10(I ₂)
크로랄아민	O ₂ , HCl,	10(NH ₃)
프탈로시아	NO ₂	100(NO ₂)
닌 유도체	NH ₃	
	NO ₂ , NO,	
	O ₂ , SO ₂ ,	
	Cl ₂	

실제적으로 NO₂ 가스에 민감한 phthalocyanine으로 가스에 대한 전류-전압(I-V) 특성과 반응 시간, 회복 시간에 대한 data, 여러 가스에 대한 선택성 실험을 살펴 보면 다음과 같다.

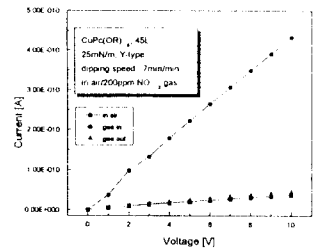


그림 2. CuPc(OR)₈ 45층 LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성.

그림 2는 하부 전극을 Al로 증착한 CuPc(OR)₈ 45층 LB막을 가스 투입전(air) 상태와 가스 투입 후(gas in), 그리고 N₂ 가스로 탈착시킨 후(gas out)의 상태에 대한 I-V 특성을 비교한 것이다. 가스 투입전의 전기 전도도에 가스 투입후의 전기 전도도의 비를 살

퍼보면 약 12배 정도의 가스에 대한 감도 상승이 있음을 알 수가 있다.

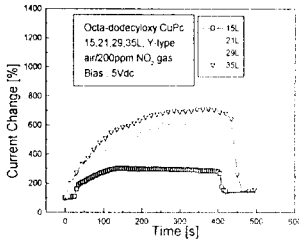


그림 3. CuPc(OR)₈ LB막의 층수 변화에 따른 감도 특성.
Fig. 3. Sensitivity characteristics as a function of the number of layers.

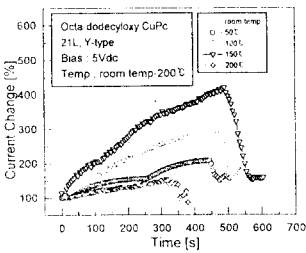


그림 4. CuPc(OR)₈ LB막의 온도 변화에 따른 감도 특성.
Fig. 4. sensitivity characteristics as a function of the temperature.

그림 3은 CuPc(OR)₈ LB막을 층수에 따라 반응 시간, 회복 시간을 측정된 data이다. 층수가 증가함에 따라 감도는 증가함을 알 수가 있고 최대 전류값까지 걸리는 시간은 층수가 증가함에 따라 길어짐을 알 수가 있다. 이러한 원인은 층수가 증가할수록 가스 분자가 LB막 안으로 확산되어 들어가는 거리가 증가하기 때문에 시간이 오래 걸리게 되고, 탈착시에도 마찬가지로 오래 걸리게 된다. 이는 일반적인 phthalocyanine

LB막의 층수와 가스에 대한 특성을 그대로 나타내고 있다.

그림 4는 다양한 온도(상온 ~ 200°C) 변화에 따른 21층 CuPc(OR)₈ LB막의 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다. 150°C까지는 온도가 증가함에 따라 감도가 커지나 200°C부근에서는 오히려 크게 감소하여 나타났고, 이는 일반적인 phthalocyanine이 170°C에서 가스에 대한 반응이 가장 우수한 기존의 결과와 비슷함을 알 수가 있다. 그림에서 또한 온도가 상승함에 따라 반응 시간, 회복 시간이 줄어들음을 알 수가 있다. 이러한 원인은 온도가 170°C 이상이 되면 물리적으로 열에 의해 CuPc(OR)₈ LB막의 소수기가 자극되어 막 표면의 질서도가 떨어지게 되어 Pc링 내부에서 가스 분자의 $\pi-\pi^*$ 상호 작용에 의한 약한 결합을 하고 있는 가스 분자가 쉽게 떨어져 나가기 때문이다.

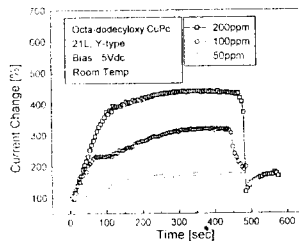


그림 5. CuPc(OR)₈ LB막의 NO₂ 가스 농도 변화에 따른 감도 특성.

그림 5는 상온에서 21층 CuPc(OR)₈ LB막의 여러 가지 가스 농도에 따른 감도 특성에 관한 그래프이다. 농도가 증가할수록 전류의 변화폭이 커지고 따라서 감도가 커짐을 알 수가 있다. 이는 가스의 농도가 증가하면 흡착 분자 수도 따라서 증가하게 되어 CuPc(OR)₈ 21층 LB막 표면에서의 자

유 캐리어의 농도가 증가해서 전기 전도도가 증가하게 되는 것이다. 또한 그림에서 보면 가스의 농도가 증가할수록 반응 시간, 회복 시간이 짧아짐을 알 수가 있다.

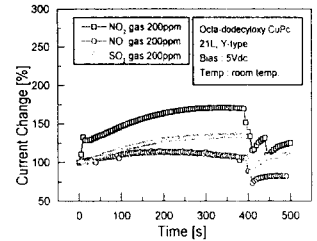


그림 6. 여러 가스에 대한 CuPc(OR)₈ 21층 LB막의 선택성 실험.

그림 6은 여러 가스에 대한 선택성 실험 그래프이다. 일반적으로 phthalocyanine은 NO_x, SO_x 가스에 민감하다. CuPc(OR)₈ 21층 LB막으로 NO, NO₂, SO₂ 가스에 대해서 가스 실험을 한 결과 NO₂ 가스에 대하여 가장 감도가 우수함을 알 수가 있고, 이러한 특성으로 이 시료는 NO₂ 가스의 소자로서 사용가능함을 알 수가 있다.

2-4. 화학 저항 소자 (Chemiresistor device)¹⁷⁾

역사적으로 화학 저항 소자는 프탈로시아닌 박막에서 전도도의 상승을 위하여 Tollin, Kearns 및 Calvin등이 연구를 하였다.¹⁸⁾

빗살 모양 전극(interdigital electrode)의 구성은 그림 7과 같이 절연 물질 위에 식각 또는 증착한 금속 전극을 빗살 모양 배열로 구성하며, 화학 저항 소자의 구성은 제작한 빗살 모양 전극 위에 화학 저항 재료를 누적한 것이다. 이러한 화학 저항 소자에서는 누적된 박막이 전극과 오염성 접촉을 할 때 전극 사이의 간격과

기하학적인 형상이 미소 전류 측정을 가능하게 하고 일반적인 평행 전극(parallel electrode)보다 전류값이 크게 나오는데 이는 빗살 모양의 전극이 병렬 저항의 효과를 나타내기 때문이다.

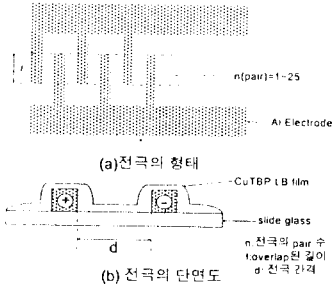


그림 7. 화학 저항 소자의 구조.

그림 7과 같은 빗살 모양 전극 위에 화학 저항의 특성을 갖는 유기 물질인 프탈로시아닌을 누적하면 누적된 박막이 전극과 오염성 접촉을 할 때의 벌크 전도도는 σ 는 다음과 같은 식으로 계산이 된다.¹⁹⁾

$$\sigma = \frac{I}{E} = \frac{IA}{Vd}$$

$$= \frac{I}{V} \frac{d}{(2N-1)h}$$

J : 전류 밀도, E : 전계
 I : 측정된 전류, A : 단면적
 N : 전극의 패어수(a number of finger pairs)
 d : 전극 간격 l : 중첩된 길이
 h : 전극의 높이

표면 전도도(σ_s)일 때는 전극 사이의 면저항 소자(R_s)로 정의되므로 전극 사이 구간은 그림 8과 같이 병렬 저항기로 나타낼수 있다. 그러면 면저항 소자는 측정된 저항값 R 에 의하여 계산할 수 있으므로 σ_s 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\frac{1}{R} = \sum_{i=1}^{(2n-1)N/d} \frac{1}{R_s}$$

$$= \frac{(2n-1)l}{d} \frac{1}{R_s}$$

$$\sigma_s = \frac{1}{R_s} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n-1)l}$$

R : 측정된 저항 값,
 d : 전극간 간격
 l : 중첩된 길이,
 R_s : 면저항
 N : 전극의 패어수

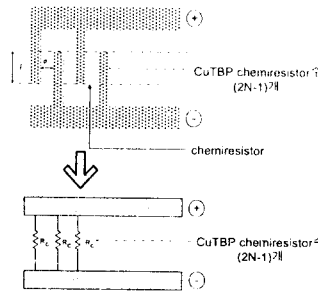


그림 8. 병렬 저항기 효과.

위 식으로부터 측정된 저항으로부터 구한 컨덕턴스 값은 다음과 같은 관계가 있음을 알 수 있다.

$$G \propto \frac{1}{d} N$$

3. 결론

이상의 내용으로 LB법으로 가스 센서를 만들기 위한 기본적인 내용들을 살펴보았다. 유기분모 가스 센서를 만들기 위해서 성막 방법, 조건등을 유의해야 하며, 또한 최대의 효과를 내기 위해서는 빗살 모양의 전극을 사용하여 화학 저항 소자를 구성하는 것이 감도의 상승을 이끌수가 있음을 알 수 있다. 앞으로의 유기분 가스 센서를 발전시키기 위해서는 보다 나은 유기 물질 합성과 전극의 중

류 선택등이 더 연구 되어져야 한다고 본다.

참고 문헌

1. 森泉豊榮, *bioelectronics*, 工業調査會, pp. 1~10, 1987.
2. 神谷武志 외 7인, *센서 기술, 전자정보통신편*, 丸善株式會社, pp. 125~130, 1991.
3. 森村正直 외 1인, *센서 공학*, 朝倉書店, pp.87~93, 1982.
4. 新甲正義 외 2인, *가스 센서와 그 응용*, power社, pp. 1~17, 1987.
5. G. Sberveglieri, *Gas Sensors*, Kluwer Academic publisher, pp. 187~188, 1992.
6. 福田壽成 외 1인, *LB막과 Electronics*, CMC, pp. 188~204, 1986.
7. 輕部征夫 編著, *Biosensing*, 啓學出版社, pp.1~42, 1988.
8. G. Sberveglieri, *Gas Sensors*, Kluwer Academic publisher, pp. 1~78, 1992.
9. C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, *Phthalocyanines properties and Application*, 1, VCH, pp. 11~24, 1993.
10. R.H. Poynter et al., *chain length dependance of molecular ordering in LB films of amphotropic phthalocyanines*, Thin Solid Films, pp. 346~350, (1994).
11. 定岡芳彦 외 2인, *Phthalocyanine 증착막을 사용한 가스 검출 소자*, Denki Kagaku, pp.597~602, 1994.
12. H. Schuttz et al., *Phthalocyaninato metal and related complexes with special electrical and*

- optical properties*, Springer-Verlay Berlin, Heidelberg, pp. 129~134, 1990.
13. J.A. Jones and B. Bott, *High temperature intermittent operation of NO₂ sensors based on phthalocyanine thick film*, Proc. 2nd. Int. Meet, chemical sensors, Borde. Frame July 7-10, pp. 167~170, 1986.
 14. S. Baker and G.G. Robert, *Phthalocyanine Langmuir-Blodgett film gas detector*, IEE proceedings, **130**, pt.1. NO. 5, pp. 260~263,(1983).
 15. E. Brynda, L.Kai. Voda et al., *Copper-Tetra-4-t-Butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films:Photo electrical and structural studies*, Synth. Metals, **37**, pp. 327~333, (1990).
 16. Jung-Soo Kim et al., Octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구, KIEEM, 10(5), pp. 419-424, (1997)
 17. Jung-Soo Kim et al., *A study on the NO₂ gas detection characteristics of the CuTBP Chemiresistor device made by LB technique*, ICPADM, 1997.
 18. G. Tollin, D.R. Kearns and M. Calvin, J. Chem. Phys, **32**, pp. 1013, (1960).
 19. C.C Leznoff and A.B.P. Lever(eds)., *Phthalocyanine: Properties and Application*, VCH, New York, 1993.

<김대완 위원>