

1,3-bisdicyanovinylindane을 이용한 산성가스 감지용 화학 센서 제작

송환문 · 박영민* · 손영아* · 이창수†

충남대학교 바이오응용화학부 화학공학과

*충남대학교 유기소재섬유시스템공학과

305-764 대전시 유성구 궁동 220

(2007년 9월 5일 접수, 2007년 10월 18일 채택)

Fabrication of Chemical Sensors for the Detection of Acidic Gas using 1,3-bisdicyanovinylindane

Hwan-Moon Song, Young-Min Park*, Young-A Son* and Chang-Soo Lee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,

*Department of Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University,

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 5 September 2007; accepted 18 October 2007)

요 약

본 연구는 산도 변화에 따라 색이 빠르게 변하는 특성을 가지고 있는 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)를 이용하여 신속하고 정확한 산성가스 검출을 위한 화학적 센서 제작을 위한 방법을 제안하였다. 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)는 산성 상태에서 염료와 양성자의 해리되어 흡광도의 변화를 이용하면 손쉽게 미세화학센서를 제작 할 수 있었다. 또한, 반응성 염료는 수용액 상태에서 매우 안정적인 음전하를 지니고 있어 양전하를 지니는 고분자 전해질과 쉽게 layer-by-layer(LBL) 방법을 이용하여 다층 박막 구조를 쉽게 구현할 수 있었다. 먼저, 마이크로스탬프 위에 비반응성 염료와 양전하 고분자 전해질을 적층하여 다층박막을 형성한 후 센서기판에 프린팅한다. 이후 지시 염료와 양전하 고분자 전해질을 다시 적층하여 최종 가스센서를 구현한다. 고안된 가스 센서는 산성가스와의 반응을 통해 사용자에게 주의를 유도하는 해골 모양을 표현하여 실제 응용성을 보여주었다. 제시된 산성가스 감지센서는 첫째로 제작 과정이 매우 단순하며 저비용이고 둘째로 완성된 감지센서는 환원 과정을 통해 여러번 재사용될 수 있으며 마지막으로 센서 제작 공정이 매우 단순하며 수용액을 기반으로 하는 환경친화적 방법이다.

Abstract – This study presented simple and efficient fabrication of chemical sensors for the detection of acidic gas using 1,3-bisdicyanovinylindane as an indicator because it can be promising materials having property of the rapid color change according to the variation of pH. The dissociation of proton and dye in acidic condition as changing of ion pairs give rise to dramatically change the absorbance intensity of 1,3-bisdicyanovinylindane, which can be easily applied to the development of chemical sensors. In addition, indicator dyes having negatively charge in aqueous phase can be easily fabricated using layer-by-layer (LBL) methods by way of electrostatic interaction. For the proof of concept, we demonstrated the abrupt presentation of skeleton symbol on the chemical sensor, which could be resulted from the reaction of 1,3-bisdicyanovinylindane as background color with acidic gas. Thus, the rapid appearance of symbol will induce user's caution under the emergency condition. The presented chemical gas sensor using 1,3-bisdicyanovinylindane have strong advantages. First, the fabrication process of gas sensor was very simple and low-cost. Secondly, sensors reacted by acidic gas could be reused for several times. Finally, the chemical gas sensor would be environmentally friend, which can be a basic tool for the realization of eco-organic sensor device.

Key words: 1,3-bisdicyanovinylindane, Gas Sensor, Polyelectrolyte Multilayer, Microstamping, Soft-Lithography

1. 서 론

최근 센서 기술이 급속하게 발전함에 따라 소형화 및 고기능화를 갖춘 광화학적 센서의 필요성이 대두되고 있다. 광화학적 센서가 이

러한 목적을 달성하기 위해서는 미세공정(micro-fabrication) 제작 기술과 감지물질의 합성 기술력을 요구한다. 특히, 산업적으로 중요한 산성가스 감지기술은 고가의 분석장치를 이용하여 물리적, 화학적 변화를 전기적인 신호로 분석하는 방법을 채택하고 있어 고가의 분석 장치 비용과 분석 비용이 요구되고 있다[1, 2]. 따라서, 상기의 문제점을 해결할 수 있는 방법은 가볍고 가공이 용이한 고분자와 같

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rhadum@cnu.ac.kr

은 값싼 물질을 이용하여 센서를 제작하는 방법이 각광 받고 있으며 이러한 고분자 물질은 고유의 장단점을 분석하여 다양한 합성방법에 의해 고기능의 물질을 얻을 수 있어 센서 적용 분야에서 새로운 물질로 주목 받고 있다[3, 4]. 특히, 산성가스 감지센서의 경우 고분자 물질감도 증가 및 휴대성을 용이하기 위해서는 센서의 크기, 정확성, 생산비용 절감이 매우 중요한 기술이다. 그리고 고분자 재료를 이용한 산성가스 감지센서의 개발에 있어서 핵심은 민감성, 센서에서의 두께, 균일도, 센서의 크기 및 고분자와 센서간의 표면처리 기술이 필요하다[5, 6].

이러한 문제점을 향상시키기 위하여 최근 지시 염료(indicator dye)를 이용한 센서 개발의 응용 가능성이 최근 크게 부각되고 있다[7-12]. 최근, 본 연구진은 이러한 목적에 부합하는 지시 염료를 산도(pH)에 민감하게 반응하는 염료로 1,3-bisdicyanovinylindane 물질을 개발하였다[13]. 이 염료는 기존의 염료보다 우수한 광학성질 및 가역적 반응 특성을 갖추고 있다. 또한, 이 지시 염료는 음이온성 물질로 정전기적인 인력을 이용하여 센서표면에 쉽게 증착 시킬 수 있어 표면처리를 쉽게 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 새로운 산성가스 감지센서 개발을 위해 고분자 프린팅 기술을 이용한 감지염료의 선택적 패터닝 기술 및 고분자 전해질을 이용한 적층 기술을 접목하여 새로운 형태의 휴대용 고분자 센서를 개발하고 자 한다[14-18].

2. 실험

2-1. 재료

Poly(dimethyl siloxane)(PDMS)는 dow coming sylgard 184를 구입하여 사용하였으며 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDAC)은 분자량인 100,000~200,000인 것을 물에 20% 농도로 녹여 사용하였다. 1,3-indandion, malononitrile, sodium trihydrate acetate, hydrochloric acid는 시그마에서 구입하여 사용하였고 배경(background)으로 사용될 염료(ERIONYL BULE A-R)는 Ciba사에서 구입하였다. 또한, 모든 공정에서 사용된 용매는 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 1,3-bisdicyanovinylindane 염료 합성

1,3-indandion(2.18 g, 14.9 mmol)과 malononitrile(2.95 g, 44.7 mmol)을 ethanol 50 ml에 15분간 상온에서 용해시킨 후 sodium trihydrate acetate(3.05 g)를 첨가하고 5시간 동안 환류 시킨다. 이 과정을 통해 얻어진 용액을 필터과정을 통하여 색소 합성 반응 중에 생성된 3-dicyanovinylindane-1-one과 같은 부산물을 제거한다. 필터과정을 통해 걸러진 미 반응 물질을 제외한 반응용액을 증류수(100 ml)를 이용하여 희석시키고, hydrochloric acid를 이용하여 산성화를 시켜 고체 생성물을 얻는다. 이렇게 생성된 고체 생성물은 다시 필터과정을 통한 후, 수세 및 건조를 통하여 희색의 고체인 1,3-bisdicyanovinylindane이 얻어졌다. 합성에 따른 화학구조식의 변화는 Fig. 1에서 보여준다.

2-2-2. PDMS 마이크로 스탬프 제작

먼저, 실리콘 웨이퍼 위에 반도체 photolithography 공정에 의해 음각의 패턴모양을 지닌 주형을 만들었다. PDMS prepolymer와 경

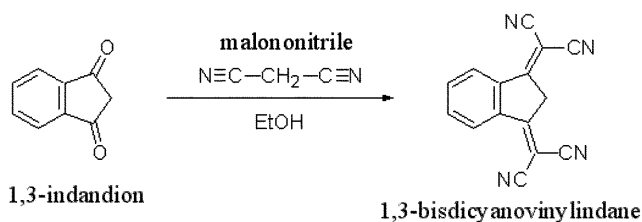


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis of 1,3-bisdicyanovinylindane.

화제의 혼합액(10:1)을 음각의 실리콘 웨이퍼에 서서히 붓고 진공펌프를 이용하여 기포를 제거하였다. 이후 65 °C 오븐에서 12시간 동안 curing을 수행하고 형성된 PDMS 마이크로 스탬프를 떼어내어 완성하였다.

2-2-3. PDMS 스탬프의 전해질 고분자 증착 및 고분자 프린팅

PDMS는 소수성 성질이 매우 강하여 친수성 고분자물질이 잘 흡착되지 못하기 때문에 수용성 전해질 고분자의 흡착능 향상을 위해 산소 플라즈마(Model PDC-002, HARRIC plasma)를 이용하여 15초간 처리하여 젖음성을 증가시켰다. 친수화된 PDMS 스탬프위로 전해질 고분자를 스핀코팅하여 증착하였다(Model SC-60P, Shinumst Inc. Korea). 간략하게 정리하면, 양이온성 고분자(PDDAC, 20 mM)를 유리 표면 위에 증착시킨 후 다시 음이온성 비반응성 염료(ERIONYL BULE A-R; 3.5 ug/ml)를 스핀코팅 하였다. 상기의 과정을 10회 반복하여 다층구조를 형성하였다. 이때 스핀코팅 조건은 모두 4,000 rpm에 15초로 고정시켜 수행하였다. 마지막으로, 산소 플라즈마로 15초간 처리된 유리 기판(2.5 cm×2.5 cm) 위로 전해질 고분자가 증착된 마이크로 스탬프를 올려 놓고 2시간이 경과된 후 PDMS 스탬프를 제거하였다. 이 과정을 통해 전해질 고분자가 기판위로 완벽하게 프린팅 되었다.

상기의 제조된 기판에 반응염료인 1,3-bisdicyanovinylindane을 물에 0.5 ug/ml의 농도로 희석하여 코팅한 후 다시 양이온성 고분자 전해질(PDDAC)을 코팅하였다. 위와 같은 방법으로 10회 반복하여 다층구조를 형성하였다. 최종적으로 만들어진 센서기판은 사용하기 전까지 냉장보관을 하였다. 양각의 PDMS 스탬프 제작의 공정 및 그 PDMS 스탬프를 이용한 전해질 고분자 증착 및 기판위로 printing 방법의 전체적인 공정은 Fig. 2에서 보여준다.

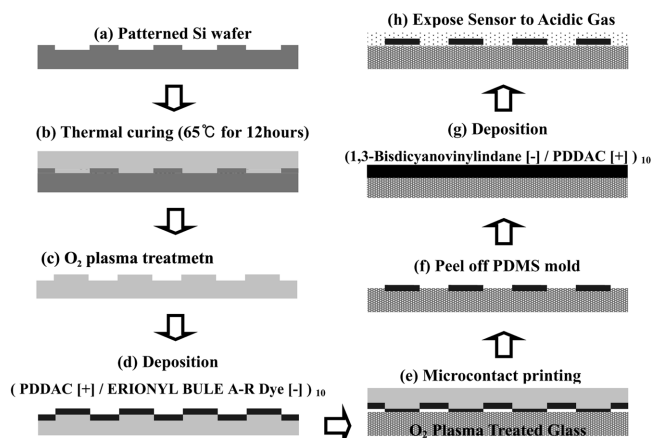


Fig. 2. Fabrication of gas sensor by LBL technique and microstamping.

2-2-4. 산성가스의 감지

제작된 산성가스 감지센서와 염산가스와의 반응은 chemical hood에서 수행을 하였다. 염산을 흔들여 일정량을 비이커에 덜어낸 후 생성되는 가스를 채집하여 산성가스 감지센서와 반응을 시켰다. 유독한 산성가스를 이용하므로 실험에 안전을 요구한다.

3. 결과 및 토의

3-1. 1,3-bisdicyanovinylindane의 특성

산성가스 감지를 위해 사용된 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)는 산도 변화에 따라 흡광도가 변해야 손쉽게 사용할 수 있으므로 산도에 따른 광학특성을 조사하였다. 먼저, 반응성 염료의 흡광도 특성은 산성(pH 3)에서는 강한 흡수 파장대를 확인할 수가 없었으나, 중성(pH 7)의 경우 580 nm에서 최대 흡수 파장대가 형성되는 것을 알 수 있으며 염기성(pH 10)의 경우에는 최대 흡수파장(580 nm)은 동일하나 흡광도가 증가하는 것을 확인할 수가 있었다(Fig. 3). 이는 산도에 따라서 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)의 색상이 변하는 것을 의미하며, 산성조건(pH 3)에서 알칼리 조건(pH 10)으로 산도가 감소함에 따라 파란색 강도가 증가함을 확인할 수가 있었다. 이러한 산도변화에 따른 색상변화는 분자내의 양성자와 지시약간의 결합과 분리에 따라서 색상의 변화가 이루어지는 것이다. 이는 화학적으로 1,3-bisdicyanovinylindane 염료가 산성조건에서는 양성자와 염료간의 결합에 의해서 색상을 나타내지 않는 형태를 보이지만, 염기성 조건에서는 합성된 색소의 화학구조가 양성자와 분리 및 해리를 통해 공명구조가 형성되어 580 nm 파장에서 흡수 강도가 증가하여 색상 강도의 증가를 보여주었다. Fig. 4는 산도의 변화에 따른 1,3-bisdicyanovinylindane 염료의 분자구조식 변화를 보여준다.

3-2. Replica PDMS 스탬프제작 및 특성

일반적으로 PDMS는 계면 자유에너지(interfacial free energy)가 낮으며, 광학적으로 투명하고 강한 내구성과 내마모성을 가진 실리콘 고분자로서 soft-lithography 방법을 이용하여 손쉽게 복제 몰드(replica mold)를 제작할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼를 사진식각(lithography) 공정에 의해 음각의 해골모양을 이용

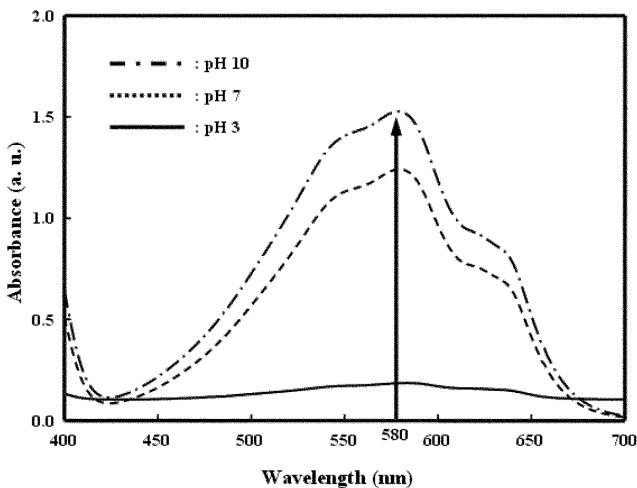


Fig. 3. Absorption spectra for the changes of 1,3-bisdicyanovinylindane at different pH conditions.

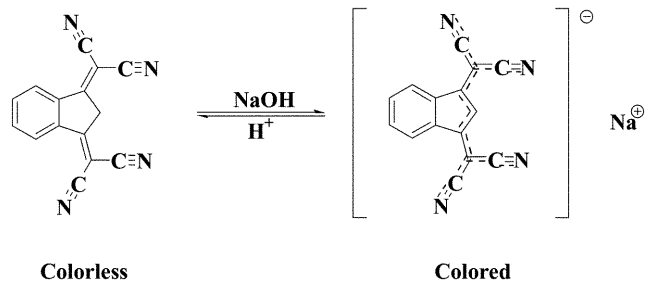


Fig. 4. The change of 1,3-bisdicyanovinylindane in chemical structure at different pH conditions.

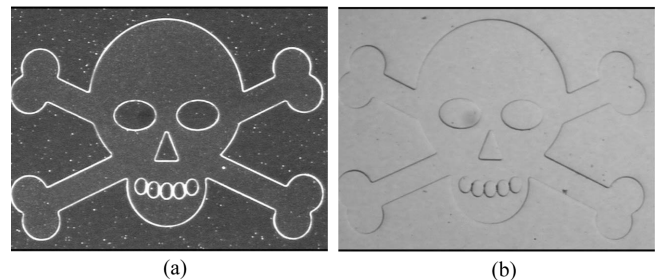


Fig. 5. Optical images of silicon mold and its PDMS replica. (a) Si wafer of skeleton symbol fabricated by lithography process, (b) replica PDMS of skeleton is obtained by replica micro-molding from Si master. The size of microstamp is about 1 cm × 0.8 cm.

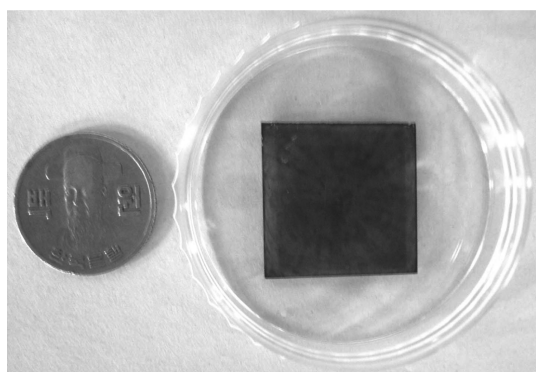
하여 정교한 양각의 PDMS 해골 스탬프(0.8 cm×1 cm)를 얻을 수 있다(Fig. 5). 화학적으로 PDMS의 표면은 메틸기를 가지고 있는 소수성 성질을 가지고 있지만 산소 플라즈마 처리에 의해 하이드록실기(hydroxyl)로 치환되어 친수성 PDMS로 개질이 될 수 있다. 친수화된 PDMS 마이크로 스탬프 표면위로 수용성 고분자의 젖음성을 향상시켜 쉽게 증착을 유도할 수 있었다.

3-3. PDMS 스탬프 위로 비반응성 염료의 증착과 프린팅

비반응성 blue 염료(ERIONYL BULE A-R)는 산성가스에 노출 후에도 변색이 되지 않는 특징을 지니고 있어서 본 연구에서 개발하고자 하는 화학센서의 배경(background)으로 사용하였다. 또한, 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)와 동일한 색을 가지고 있어 감지센서의 배경색으로 선택하였다. 일반적으로 erionyl bule A-R dye는 산성 염료(acidic dye)로서 음전하를 띄고 있기 때문에 무색의 양전하를 지닌 고분자(PDDAC)와 자기조립의 형태로 적층이 가능하며 섬세하고 균일한 얇은 막의 형태로 친수성 PDMS 스탬프 위로 증착된다. 따라서, 박막 층수가 증가함에 따라 erionyl bule A-R 염료의 농도가 증가하여 원하는 파란 색깔로 처리할 수 있다. 이는 염료와 PDDAC간에 강한 정전기적 인력이 작용하기 때문에 상호간 교차적으로 적층하여 구조를 이루어질 수 있음을 증명하는 것이다. 이렇게 만들어진 다층구조 고분자막의 최외각 막(top-layer)을 erionyl bule A-R dye로 처리하여 기관의 코팅된 양전하를 띤 PDDAC(+)와 손쉽게 정전기적 인력에 의해 성공적으로 고분자 전사(polymer transfer)가 될 수 있다.

3-4. 1,3-bisdicyanovinylindane을 이용한 산성가스 감지

본 연구에서 사용된 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)는 중



4. 결 론

본 연구는 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)를 이용하여 유독한 산성가스를 손쉽게 고감도로 감지할 수 있는 화학센서 제조 기술을 제시하였다. 반응성 염료는 산도에 따라 흡광 파장대의 변화를 이용하여 산성 가스의 노출을 쉽게 검출할 수 있는 휴대용 센서로서 응용 할 수 있음을 보여주었다.

또한, 사진식각 공정에 의해 micro-stamp를 제조 및 이용하였기 때문에 섬세하고 정교한 센서를 구현할 수 있었을 뿐만 아니라 소형화로 제작이 가능하였다. 이는 소형화 및 정교화된 소형센서로 발전시킬 수 있는 가능성을 제시하였다. 또한 매우 단순한 화학적 표면처리를 이용하여 선택적 염료 패턴을 쉽게 구현할 수 있음을 보여주었다. 더불어 사용된 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane) 산도의 변화에 따라 가역적인 회복이 가능하므로 반복적인 재사용이 가능하여 경제적 및 환경적 측면에서 장점을 가지고 있을 것이라 예상된다. 본 연구에서 제안된 감지센서는 광범위적 피해의 심각성을 유발할 수 있는 산성가스를 쉽고, 빠르고, 정확하게 분석할 수 있는 중요한 기술이다.

감 사

본 연구는 보건복지부 보건의료기술 진흥사업의 지원에 의하여 수행되었기에 이에 감사드립니다(과제 고유 번호: A062254).

참고문헌

- Harsanyi, G., *Polymer Films in Sensor Applications: Technology Materials, Devices and Their Characteristics*, Technomics Publishing co., Lancaster, Basel(1995).
- Kish, L. B., Vajtai, R. C. and Granqvist, G., "Extracting Information from Noise Spectra of Chemical Sensors: Single Sensor Electronic Noses and Tongues," *Sensors and Actuators. B, Chemical*, **71**(1/2), 51-59(2000).
- Mills, A. and Chang, Q., "Colorimetric Polymer Film Sensors for Dissolved Carbon Dioxide," *Sensors and Actuators. B, Chemical*, **21**(2), 83-89(1994).
- Opekar, F. and Stulk, K., "Electrochemical Sensors with Solid Polymer Electrolytes," *Analytica chimica acta*, **385**(1/3), 151-162(1999).
- Grate, J. W., "Acoustic Wave Microsensor Arrays for Vapor Sensing," *Chem. Rev.*, **100**(7), 2627-2647(2000).
- Mills, A. and Chang, Q., "Colorimetric Polymer Film Sensors for Dissolved Carbon Dioxide," *Sensors and Actuators. B, Chemical* **21**(2), 83-89(1994).
- Son, Y. A. and Sun, G., "Durable Antimicrobial Nylon 66fabric: Ionic Interaction with Quaternary Ammonium Salts," *J. Applied Polymer Science* **90**(8), 2194-2199(2003).
- Ertekin, K., Karapire, C., Alp, S., Yenigul, B. and Icli, S., "Photophysical and Photochemical Characteristics of Anazlactone Dye In Sol-Gel Matrix; A New Fluorescent pH Indicator," *Dyes and Pigments* **56**(2), 125-133(2003).
- Arai, Y., Onishi, E., Segawa, H. and Yoshida, K., "Fiber-Optic Carbon Dioxide Sensor Utilizing Sensitive Film Containing Indicator Dye," *Proceedings of SPIE--the International Society for*

Fig. 6. Finally assembled chemical gas sensor.

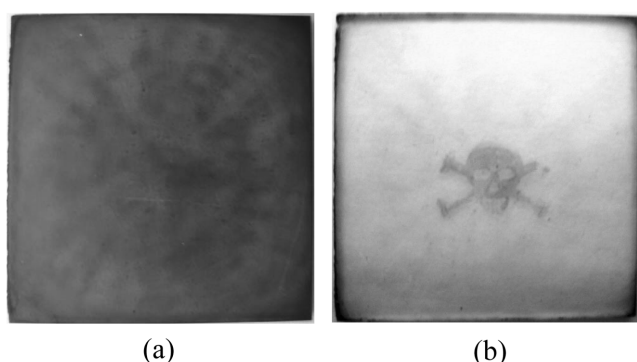


Fig. 7. Detection of acidic gas by fabricated sensor. (a) before the reaction with acidic gas, (b) after the reaction with acidic gas.

성 및 염기성상태에서 음전하를 가지며 배경 염료(background dye)인 erionyl blue A-R 염료와 동일한 코팅방법으로 양이온성 고분자 전해질(PDDAC)을 이용하여 손쉽게 다층박막을 형성할 수 있다 (Fig. 4). 다층박막의 적층수를 증가시킴에 따라 센서기판 위에 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)의 농도를 증가시켜 배경색과 동일한 색깔을 형성하도록 하였다. 이는 염료 고유의 흡광 파장대 (580 nm 전후)에서 흡광도를 증가시켜 해골모양의 패턴색과 배경색깔(background color)을 동일하게 하여 패턴과 구별을 못하도록 하였다. 최종적으로 만들어진 기판은 동전 크기 정도로 제작 되었으며, 완성된 센서를 이용하여 실제 산성가스 감지에 따른 색깔 변화를 조사하였다(Fig. 6). 예상과 같이 산성가스와 지시염료간의 반응을 통해 변색 반응이 유도되었으며 이를 통해 프린팅된 해골모양을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다(Fig. 7). 제조된 센서는 산성가스와 반응 전에는 센서 표면 전체가 파란색으로 관찰될 수 있었지만 산성가스의 노출에 의해 미리 선택적으로 프린팅한 지시염료의 색깔 변화로 인해 해골모양을 뚜렷하게 볼 수가 있었다. 이 결과는 제조된 센서가 산성가스에 의해 반응성 염료(1,3-bisdicyanovinylindane)의 최대 흡수 파장대에서(580 nm) 흡광도가 감소되는 것을 증명하는 것이다. 더불어 배경색으로 사용된 염료인 erionyl blue A-R dye는 산성가스에 강한 내성을 지니므로 색깔 변화가 관찰되지 않았기 때문에 정교하게 프린팅된 해골모양을 기판 위에 형성시킬 수 있다. 또한 상기의 센서는 3시간 이상의 대기 노출에 의해 본래의 파란색으로 회복 되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 제작된 센서가 재사용될 수 있음을 보여준다.

- Optical Engineering, **4185**, 409-411(2000).
10. Nakamura, N. and Amao, Y., "Optical CO₂ Sensor with the Combination of Colorimetric Change of pH Indicator and Internal Reference Luminescent Dye," *Bull. Chem. Soc. Jap.* **76**(7), 1459-1462(2003).
 11. Amao, Y. and Nakamura, N., "Optical CO₂ Sensor with the Combination of Colorimetric Change of α -Naphtholphthalein and Internal Reference Fluorescent Porphyrin Dye," *Sensors and Actuators. B, Chemical* **100**(3), 347-351(2004).
 12. Wong, L. S., Brocklesby, W. S. and Bradley, M., "Fiber Optic pH Sensors Employing Tethered Non-Fluorescent Indicators on Macroporous Glass," *Sensors and Actuators. B, Chemical* **107**(2), 957-962(2005).
 13. Son, Y. A. and Kim, S. H., "New pH Indicator Based on 1,3-Bis-dicyanovinylindane," *Dyes and Pigments* **64**(2), 153-155(2005).
 14. Wolfbeis, O. S., "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors," CRC Press, Boca Raton(1991).
 15. Arisha, A., Young, P. and Baradi, M. E., "A Simulation Model to Characterize the Photolithography Process of a Semiconductor Wafer Fabrication," *J. Materials Processing Technology* **155**, 2071-2079(2004).
 16. Matsui, S. and Endo, N., "New Technology on Tri-Level Resist Doped with Dye for Submicron Photolithographic Process," *Microelectronic Engineering* **1**(1), 51-67(1983).
 17. Potyrailo, R. A., Mikheenko, L. A., Borsuk, P. S., Golubkov, S. P. and Talanchuk, P. M., "Portable Photometric Ammonia Gas Analyser Using pH-Sensitive Polymer Dye-Films: Spectral Optimization of Performance Under Field Operating Conditions," *Sensors and Actuators B, chemical* **21**(1), 65-70(1994).
 18. Wang, T. and Wang, X., "Solubilization of An Indicator Dye for Optical Fiber Chemical Sensors in Supercritical CO₂ by Ion Pairing," *Sensors and Actuators B, chemical* **89**(1/2), 144-149(2002).
 19. Shim, H. W., Lee, J. H. and Lee, C. S., "Microcontact Printing of Bacteria Using Hybrid Agarose Gel Stamp," *Korean J. Biotechnol. Bioeng.* **21**(4), 273-278(2006).