

CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) 화학 저항 장치를 이용한 NO₂ 가스 탐지기의 개발에 관한 연구

A study on the NO₂ gas detector development using the CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) chemiresistor device

구자룡*	홍익대학교 전자전기공학부
이창희	홍익대학교 전자전기공학부
김태완	홍익대학교 물리학과
김정수	홍익대학교 전자전기공학부

Ja Ryong Koo*	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University
Chang Hee Lee	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University
Tae Wan Kim	Dept. of Physics. Hongik University
Jung Soo Kim	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University

Abstract

We have investigated air/200ppm NO₂ gas-detector characteristics of using CuTBP (Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) chemiresistor devices. 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. To increase sensitivity, interdigital electrode 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 have also investigated applicability of the CuTBP chemiresistor device for a gas detector.

1. 서론

최근 환경 오염의 증가로 유독성 가스들이 만연하고 있는 이때에 인간은 각종 가스에 대하여

후각이나, 호흡기관으로 냄새나 또는 불쾌감으로 위험을 감지할 수 있는 경우도 있지만 대부분 위험가스의 종류와 판별을 거의 할 수 없으며 농도에 관한 직접적인 판단은 불가능하다. 그러므로 CO₂, CO, NO_x, SO_x 등 공장이나 자동차로 부터 배출되는 유독 가스에 대하여 가스의 종류, 농도 등의 정보를 신속, 정확히 감지할 수 있는 가스 센서를 사용하면 불의의 사고로부터 인간의 생명과 사고를 미연에 방지할 수 있다.⁽¹⁾

지금까지 gas sensor 기술도 진보하여 왔으나 대부분이 무기 박막 기술을 구사한 무기물 센서이다. 가스 센서는 막이 얇고 분자의 질서도가 우수할수록 응답 속도 및 감도는 고효율로 발휘되는 것으로 알려져 있으므로 특히 Å 단위의 박막 제작이 가능하고 질서도가 뛰어난 LB기법을 이용, 유기물 LB막 가스 센서가 많이 연구되고 있다.⁽²⁾

가능성 유기 물질중의 하나인 Phthalocyanine (이하 Pc)은 NO₂와 같은 유독성 gas에 민감한 물질로 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 유기물질로서 gas의 흡, 탈착시 전도도의 변화를 이용한 가스 센서로의 응용 연구가 1978년 Sadaoka 등의 연구자들에 의해 처음으로 시도되었다.^{(3),(4),(5)} 이후 1983년 Baker가 처음으로 LB기법으로 막을 누적한 이래 G.G. Robert 등은 Pc LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 연구하였다.^{(6),(7)}

이미 본 연구실에서도 Pc 유도체 중의 하나인 Metallo-Pc(CuTBP, Li₂Pc)를 성막 물질로 Pc LB 막을 제작하여 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구들을 발표한 바 있다.^{(8),(9)}

그러나 유기물 Pc 박막은 NO₂ gas에 대한 선택도는 크나 전압대비 발생하는 전류값 (수백 volt에서 수 nano ampere)은 미약하여 잡음 수준인 노이즈 레벨과 실제로 가스 탐지기로 응용하는데는 어려움이 있어 전압을 낮추고 전류값을 높이기 위한 수단으로 빗살 모양 전극(interdigital electrode)를 이용한 화학 저항 장치(chemiresistor device)의 연구가 시도되고 있다.⁽¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 현실에 응용 가능한 가스 탐지기의 개발에 관한 연구의 일환으로서 빗살 모양 전극을 설계 및 제작하였다. CuTBP를 성막 물질로 전극의 갯수 N(1~25)에 따라 각각 차별화하여 제작된 화학 저항 장치의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 관측하고 화학 저항 장치의 제작에 관하여 검토하였다. 일반 대기/NO₂ 가스(50~200ppm)분위기 및 온도(상온~200℃) 변화에 따른 전류-전압 특성을 관측하였으며 또한 200 ppm NO₂ 가스 및 상온에서의 특성은 가스 센서로의 응용에 중요한 요소인 최대 전류값, 감도, 반응/회복 시간, 재현성 등에 관하여 검토하였으며 NO₂ 가스 탐지기로의 응용 가능성 여부를 확인하였다.

2. 실험 방법 및 측정

(1) 막의 누적

최적의 누적 조건을 구하기 위해 표면압-면적 등온선(π -A isotherm)을 실시 하여 막의 누적 구간을 구하여 실험에 의한 최적의 누적 표면압인 25mN/m로 하고 표 1과 같은 조건으로 NLE사의 Moving wall type의 제막 장치를 사용하여 LB막을 누적하였다.

표 1. LB 막 누적 조건.

Surfactant	CuTBP
Subphase	pure water(PH 5.6) (18M Ω · cm ⁻¹)
Solvent	xylene
Temperature	Room temperature
Dipping Speed	7mm/min
Surface Pressure	25mN/m
Substrate	Glass

(2) 화학 저항 장치 제작

빗살 모양 전극은 자체 설계 및 제작한 마스크를 사용하여 친수 처리된 슬라이드 글라스 위에 10⁻⁵ Torr이하의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. 제작된 빗살 모양 전극 위에 CuTBP를 성막 물질로 실온에서 Y-type 5층으로 하여 LB막을 누적하여 화학 저항 장치를 전극의 갯수 N(1, 3, 6, 13, 25)에 따라서 각각 제작하였다. 표 2에는 화학 저항 장치의 설계 특성을, 그림 1에는 CuTBP를 성막 물질로 제작한 CuTBP 화학 저항 장치의 형태와 단면도를 보인다.

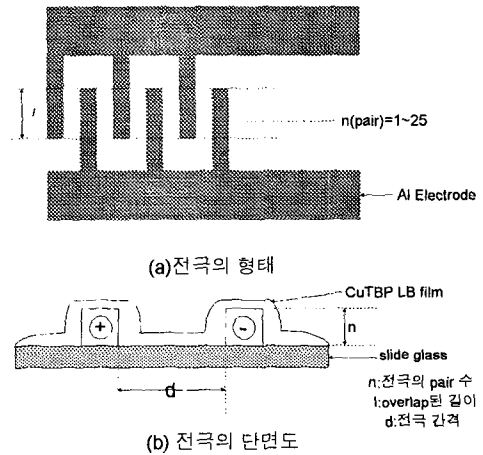


그림 1. CuTBP 화학 저항 장치.

표 2. 화학 저항 장치 설계.

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

(3) 측정

전극의 갯수 N(1, 3, 6, 13, 25)에 따라 제작한 각각의 화학 저항 장치의 전류-전압 특성의 측정은 본 실험실에서 자체 설계 및 제작한 가스 실험 전용 장비와 전류-전압계 (Keithley 238 Electrometer)를 사용 하였으며 대기상태/ NO₂ 가스 분위기 상태에서 양 단자 사이에 0~10V의 전압을 인가하고 그때의 승압 속도는 1V/s로 하였다. 또한 최대 전류값의 관측과 재현성의 관측은 각각 10V와 5V로 하였다.

3. 결과 및 검토

(1) 화학 저항 장치의 제작 및 평가

그림 2는 전형적인 빗살 모양 전극의 특성을 잘 나타내고 있는 것으로서 전극의 갯수 N(1, 3, 6, 13, 25)에 따라 제작된 각각의 화학 저항 장치가 대기 상태/ 200ppm NO₂ gas 상태에서의 컨덕턴스 G의 값을 측정한 결과 각각 4.03~264[MS], 237.5~0.013[MS]을 나타내었다. 감도 S ($S = G_{gas} / G_{air}$)는 최소 50배 이상으로 안정되었고 컨덕턴스는 대략 $G \propto N$ 인 관계를 나타내어 화학 저항 장치의 제작이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

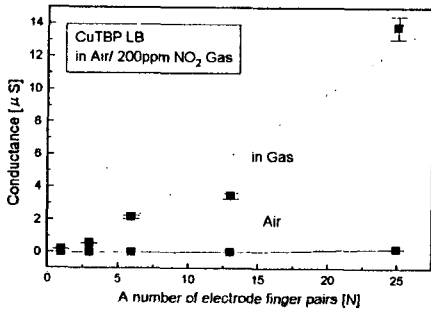


그림 2. 화학 저항 장치의 전극의 갯수 N에 따른 컨덕턴스의 변화

(2) Gas상태에서의 최대 전류값

그림 3은 200ppm NO₂ gas 상태에서 화학 저항 장치를 전극의 갯수 N에 따라 10V를 고정 인가하여 전류값을 관측한 결과로 N(1~25)에 따라 $I(2.4nA \sim 0.18\mu A)$ 는 일정하게 증가하여 대략 $I \propto N$ 의 관계를 확인 하였다. 또한 N=1일때에 비해서 N=25일때의 최대 전류값의 상승은 평균 70배 이상으로 관측되었다.

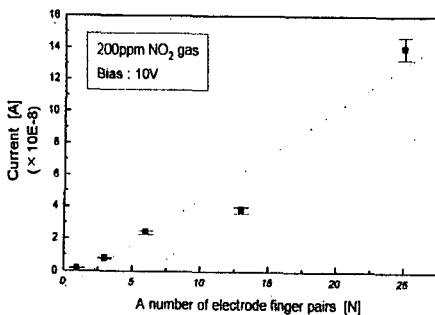


그림 3. 화학 저항 장치의 전극의 갯수 N에 따른 전류값

(3) NO₂ 가스 탐지 특성

N=25에서의 최대 전류값을 활용하여 가스 탐지기로의 응용 가능성을 검토하기 위하여 전극의 갯수 N=25에서 제작된 화학 저항 장치의 NO₂ 가스 농도(50~200ppm)에 관한 특성을 실험하였다. 그림 4와 같이 $C \propto S$ 인 관계로 농도가 증가하면 Pc의 수용가스 흡착에 의한 흡착 분자수의 증가에 의하여 감도 또한 증가하는 것으로 사료된다.

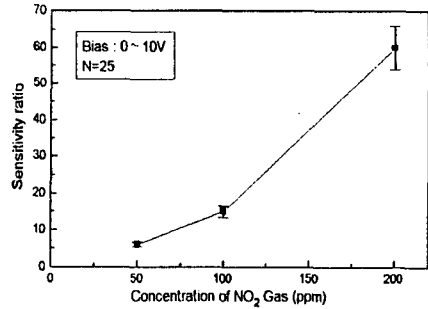


그림 4. 농도에 따른 감도(N=25)

그림 5에서는 N=25로 제작한 화학 저항 장치의 대기상태/200ppm 가스 분위기에서의 온도 특성에 관한 특성을 보이며 상온에서의 감도 특성이 제일 우수함을 보여준다. 온도가 증가하면 상대적으로 감도가 떨어지는 것으로 보아 감도 특성은 50℃이후 급격한 하락을 보여준다. 이는 온도가 상승하면 대기 상태에서의 컨덕턴스의 상승폭은 급격히 상승하나, 200ppm NO₂ 가스 상태에서의 컨덕턴스는 온도 상승에 의해 NO₂ 가스의 탈리 및 CuTBP 분자의 무질서도의 증가에 의하여 상대적으로 상승폭이 적어 진것에 기인한 것으로 사료된다.

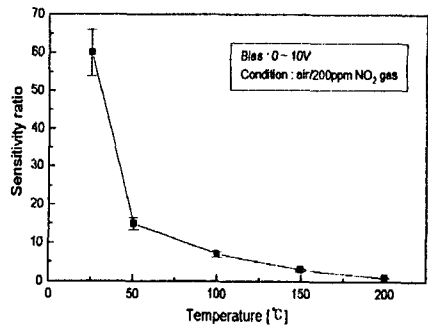


그림 5. 온도에 따른 감도(N=25)

그림 6은 N=25에서 제작한 화학 저항 장치의 인가 전압 5V에서 반응/회복 시간 및 재현성을 관측한 결과이다. 반응시간과 회복시간은 최고 전류값의 70%, 30%로 정의하여 측정된 결과 각각 55초, 100초로 나타났고 수회 반복하여도 동일하게 나타나 재현성 또한 양호함을 알 수 있었다.

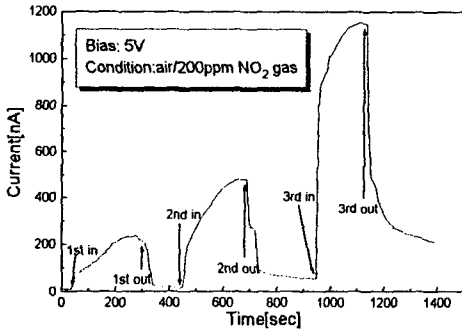


그림 6. 반응/회복 시간, 재현성(N=25)

4. 결론

본 실험은 빗살 모양 전극을 설계 및 제작하고 CuTBP를 성막 물질로 LB막을 누적 하여 화학 저항 장치를 제작한 후 대기상태/200ppm NO₂ 가스 상태에서 전극의 갯수 N에 따른 전류-전압 측정을 통하여 감도 특성 및 인가 전압 10V, 5V에서의 전류값과 반응/회복 시간, 재현성 등을 관측하였다. 또한 N=25로 제작한 화학 저항 장치를 대기 상태/200ppm NO₂ 가스 상태에서 온도는 상온에서 200℃까지 농도는 50ppm에서 200ppm까지 변화시키며 감도 특성을 확인한 결과로 결론은 다음과 같다.

1. 전극의 개수 N(1, 3, 6, 13, 25)에 따라 제작된 화학 저항 장치는 감도 특성이 최소 50배, 평균 60배로 안정되었고 대략 $G \propto N$ 의 관계로 CuTBP 화학 저항 장치는 제작이 잘 되었음을 알 수 있었다.
2. 온도, 농도 실험 결과 농도가 상승(50~200ppm)하면 감도 또한 상승하고 온도가 상승하면 감도는 떨어져 상온, 200ppm에서 감도 특성이 제일 우수한 것으로 관측 되었다.

3. N=25로 제작한 화학 저항 장치는 200ppm, 10V에서 전류값은 0.18 μ A로 N=1에 비해 70배 이상의 상승폭을 나타내었고, 5V에서의 반응/회복 시간은 각각 50, 100초를 나타내었으며 재현성 또한 양호한 것으로 확인되었다.

4. 상기와 같은 실험 결과, CuTBP 화학 저항 장치를 가스 센서로하여 대기상태/200ppm NO₂ 가스 분위기에서의 발생 전류값인 2.4nA 및 0.18 μ A를 기준 전류로 하여 상온 동작형 200ppm NO₂ 가스 탐지기로 응용 및 개발 가능성이 있음을 알 수 있었다.

Reference

1. 森村正直 외 1인 "센서공학" 朝倉書店, pp 87~93, 1982.
2. 福田清成 외 1인 "LB막과 Electronic" pp 188~190, CMC, 1986.
3. Yoshihiko Sadaoka 외 2인 " phthalocyanine 증착막을 사용한 가스 검출 소자" Denki Kagaku, pp 597~602, 1978.
4. C.C. Leznoff and ABP. 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, p 1170, 1985.
6. S. Baker et al. "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films gas detector" IEEE proceedings, vol 130 pt NO 5, pp 260~263, 1983.
7. G.G. Robert et al, IEE proc. part1 : Solid state Electron Devices, 130, p 260, 1983.
8. 김정수,이창희 외 3인 " CuTBP LB막의 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구". 95 대한 전기 화학 하계 학술 대회 논문집 pp103~105, 1995.
9. 김정수의 5인 " NO₂ GAS-Detection Characteristics of the CuTBP and Li₂Pc Langmuir-Blodgett Films" Mol.cryst. Li9.cryst., Vol 280, pp 241~246, 1996.
10. A.W. Snow, W.R.Barger, M.Klusty, H.Wohltjen and N.L.Jarvis, Langmuir 2, p 513, 1986.