

말레에이트 공중합체 LB막의 유기 가스 반응 특성

Organic Gas Response Characteristics of Maleate Copolymer LB Films

이을식⁰, 김도균^{*}, 유승엽^{*}, 최용성^{*}, 박재철^{**}, 권영수^{*}

Eul-Sik Lee⁰, Do-Kyun Kim^{*}, Seung-Yeop Yoo^{*}, Yong-Sung Choi^{*}, Jae-Chul Park^{**}, Young-Soo Kwon^{*}

^{*}동아대학교 전기공학과, ^{**}영진전문대 전자과

^{*}Dept. of Electrical Eng. Dong-A University.

^{**}Dept. of Electronic Yeungjin Junior College.

Abstract

The maleate copolymer(C₁₈MA-VE₂) is used as sensitive materials and deposited on the slide-glass substrates at room temperature using Langmuir-Blodgett(LB) method. The results of current-time(I-t) measurements are performed to investigate the gas-detection characteristics of the sensitive LB films in the presence of organic gases just as chloroform, acetone, ethanol, methanol using the apparatus for the gas-detection measurement. Several interesting responses are observed at room temperature, such as reversible response, sensitivity and response time. Response time and sensitivities are evaluated 160~220[sec], minimum 6[times], maximum 70[times] for each organic gas by adsorption and penetration of the organic gases in the relation concentration of 100[%], respectively.

Key words(주요용어) : Sensitivity(감도), Response time(반응시간), Reproducibility(재현성)

1. 서 론

최근에 특정 가스를 검출하기 위한 센서의 개발에 대한 관심이 커지고 있다. 그러나 현재 상업용으로 사용되는 대부분의 가스 센서들은 고온에서 작동되기 때문에 센서 소자의 응용을 위해서는 고온에서 동작이 가능한 새로운 감응성 재료들의 개발이 필요하다.¹⁾ 유기화합물 가운데 고분자 화합물은 화학적 흡착, 기계적 탄성, 기판에 누적이 용이하다는 여러 가지 특징 때문에 감응성 재료로 사용하기에 적합하다.²⁾

본 연구는 집적화가 가능하고 기능성을 가지는 분자 설계가 용이하다는 장점이 있어 최근에 많이 이용되고 있는 Langmuir-Blodgett(LB)막을 이용한 가스 센서 개발을 목적으로 감응성 재료에 대한 가스반응 특성을 조사한 것이다. 특히, 고분자 LB막의 전기적인 특성을 가스 센서로 응용하기 위해서 다중 이온 착체 형성을 위한 카르복실기 외에 친수성의 에틸렌글리콜 부분을 축쇄로 갖고 있으며, 경우에 따라서 플로오루알킬 사슬도 도입할 수 있는 말레에이트(Maleate copolymer) 공중합체를 감응성막으로 하여 연구하였다.

본 논문에서는 말레에이트 공중합체를 감응성막으로 사용하여 실온에서 유기 가스를 주입한 후 여러 가지 가스 반응 특성을 확인하였다. 측정 결과, 각 유기 가스에 대한 반응 시간은 160~220[sec] 정도였다. 또한, 감도는 감응성막의 초기 전류에 비해 최저 6배, 최대 70배까지 상승하는 것

으로 확인되었으며 각 유기 가스별로 큰 차이를 보였다.

2. 시료 및 실험 방법

본 실험에서는 한 층당 두께가 약 28~30[Å]인 말레에이트 공중합체를 시료로하여 LB법으로 감응성막을 제작하였다. 말레에이트계 공중합체의 특성을 표 1에 나타내었다. 감응성막을 누적하기 위해서 말레에이트 공중합체를 클로로포름에 녹여서 1[mmol/l]의 농도가 되도록 하였다.

표 1. 말레에이트 공중합체의 화학적 특성

Table 1. Chemical properties of maleate copolymer

시료	분자량[g]	유리전이 온도[°C]	700[°C]에서의 잔유물[%]
Maleate copolymer	514	43	4.9

말레에이트 공중합체를 누적하기 위하여 물/공기 계면에서 π -A 등온선을 측정된 결과 적정 표면압은 35[mN/m]정도인 것을 알 수 있었으며, 극한 단면적은 45[Å²/mole]정도이었다.

그림 1은 감응성막의 전기적 성질을 이용하여 가스 반응 특성을 측정하기 위한 전극 구조 및 I-V 측정 회로를 나타낸 것이다. 그림 1에 나타낸 것과 같이 감응성막의 누적을 위한 기판으로는 아

세튼과 증류수로 초음파 세척을 한 현미경용 slide-glass를 친수성 처리하여 사용하였으며, 알루미늄을 6×10^{-5} [Torr]의 진공도에서 증착하여 전극을 구성하였다. 감응성막은 NLE사의 Moving Wall Type 장치를 이용하여 표 2와 같은 조건으로 누적되었다. 전류-시간(I-t) 특성은 Keithley 6517 electrometer을 사용하여 측정하였다.

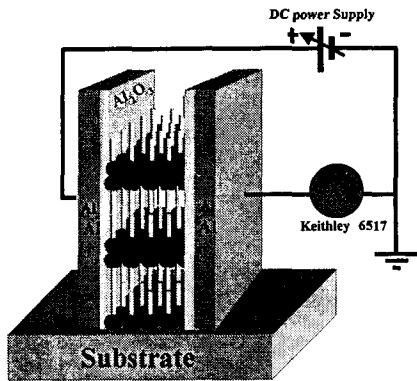


그림 1. 전극 구조와 전기적 특성 측정 회로
Fig. 1. Electrode structure and measurement circuit for electrical characteristics

본 실험에 사용된 유기 가스로는 클로로포름 (Chloroform), 아세톤(Aceton), 에탄올(Ethanol), 메탄올(Methanol)과 같은 탄화수소계열의 유기 가스를 사용하여 감응성 물질과 유기가스 사이의 반응 특성을 조사하였다. 가스 감지 실험을 위한 장치는 자체 제작한 것으로 가스 발생 장치, 반응셀, 데이터 처리 장치 등으로 구성되어 있으며 측정하고자 하는 유기 가스를 주입하여 I-t 특성을 측정하였다. 이때 측정 간격은 10[sec]로 하였으며 유기 가스의 농도는 Microsyringe에 의해서 주입되는 유기 감응성 물질의 양으로 조절하였다.

표 2. 감응성막의 누적 조건
Table 2. Deposition condition of sensitive films

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

3. 실험 결과 및 검토

3.1 감도(sensitivity)

그림 2는 말레에이트 공중합체를 18층으로 누적하여 감응성막을 제작한 후 100[%] 농도의 각 유기 가스를 주입하여 공기 중에서 측정된 감응성막의 초기 전류 I_0 에 대한 상대적인 전류의 변화를 시간별로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 각 유기 가스에 대한 감도 G_M 은 다음과 같이 구할 수 있다.³⁾

$$G_M = I_g / I_0 \quad (1)$$

여기서 I_0 는 공기 중에서 측정된 감응성막의 전류 값이고, I_g 는 각 유기 가스를 주입한 후 변화된 전류값을 나타내고 있다.

그림 2에서 알 수 있듯이 클로로포름 가스를 주입한 경우 감도는 약 70배 정도 상승하다가 포화되어 일정한 값을 나타내며, 아세톤, 에탄올, 메탄올 가스의 경우 감도가 각각 8, 7, 20배 정도 상승하다가 포화되고 있다. 각 가스별로 포화된 값을 비교해 보면 클로로포름 > 메탄올 > 아세톤 > 에탄올 순으로 감도의 변화가 관측되고 있다. 각 유기 가스를 주입한 후 감도가 증가하는 이유는 각 유기 가스 분자가 감응성막에 흡착할 뿐만 아니라 감응성막 사이로 침투하여 전류의 흐름에 영향을 미치기 때문에 발생하는 것으로 생각되며, 일정한 값으로 감도가 포화되는 것은 더 이상 각 유기 가스 분자가 감응성막에 흡착이나 침투할 수 없기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 또한 각 유기 가스별로 감도의 차이가 나는 것은 각 유기 가스 분자의 크기 차이에 의해 침투하는 양이 다르기 때문에 발생하는 것으로 생각된다.

3.2 반응 시간 및 회복 시간

일반적으로 반응 시간 및 회복 시간은 전체 가스 반응의 약 10~90[%] 사이의 시간을 측정함으로써 평가할 수 있다.⁴⁾ 그림 2에서 알 수 있듯이 클로로포름 가스의 경우 반응 시간 및 회복 시간은 각각 200[sec]와 80[sec] 정도였고, 아세톤 가스의 경우 반응 시간 및 회복 시간은 각각 220[sec]와 40[sec] 정도였으며, 에탄올 가스의 경우 반응 시간 및 회복 시간은 각각 160[sec]와 30[sec] 정도였다. 또한 메탄올 가스의 경우 반응 시간 및 회복 시간은 각각 180[sec]와 50[sec] 정도였다. 일반적으로 각 유기 가스가 탈착할 때의 회복 시간이 흡착이나 침투할 때의 반응 시간보다 빠른 반응을 나타내고 있다. 그러나 각 유기 가스별로 반응 시간은 에탄올 > 메탄올 > 클로로포름 > 아세톤의 순으로 빠른 반응을 나타내고 있지만 회복 시간은 에탄올 > 아세톤 > 메탄올 > 클로로포름의 순으로 빠른 반응을 나타내고 있어 각 유기 가스별로

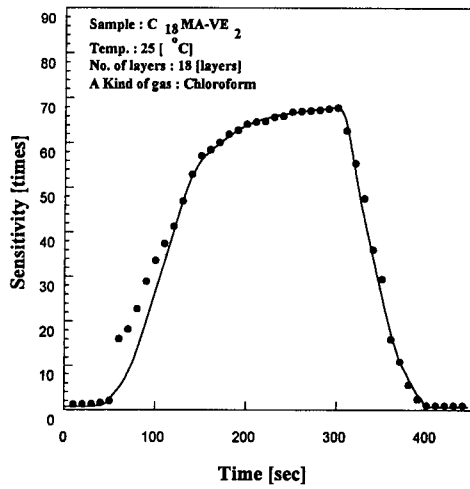
반응 시간 및 회복 시간에 대한 상관 관계를 찾을 수가 없었다. 각 유기 가스에 대한 반응 시간 및 회복 시간의 좀더 정확한 상관 관계는 앞으로 계속 연구해야 할 과제로 남아있다.

3.3 재현성

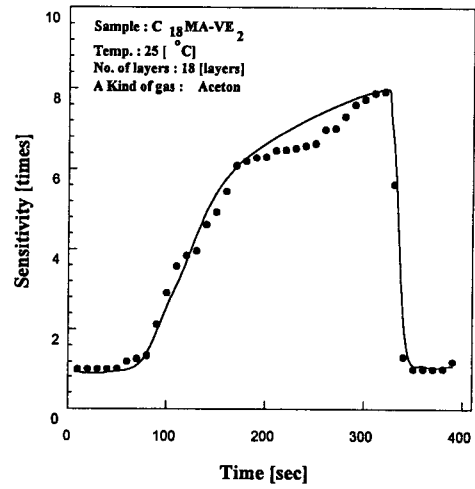
그림 3은 18층으로 누적된 감응성막에 클로로포름 가스를 주입한 후 재현성을 관측한 것이다. 본 실험에서는 10회 이상의 반복 실험에도 재현성이

나타나고 있으며, 다른 유기 가스를 주입한 경우에도 역시 재현성을 확인할 수 있었다. 그림 3에서 알수 있듯이 일정한 값으로 포화되었던 전류값은 클로로포름 가스의 탈착 후 원래 공기 중의 전류값으로 회복되고 있으며, 연속적인 유기 가스의 흡·탈착에 대해 규칙적인 반응을 나타내고 있다.

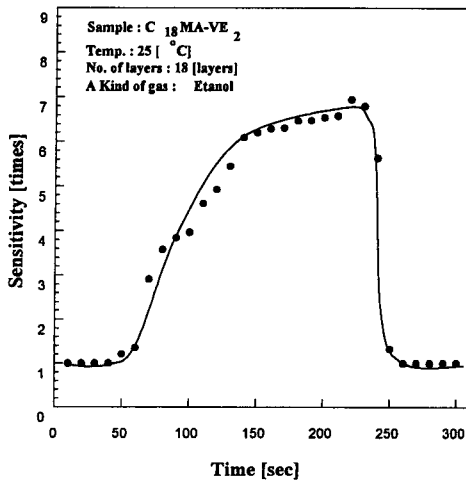
이상의 실험 결과, 가스 센서로서 중요한 요소인 감도, 반응 시간 및 회복 시간, 재현성 등이 관측되고 있으므로 이 감응성막이 가스 센서로서 응용 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.



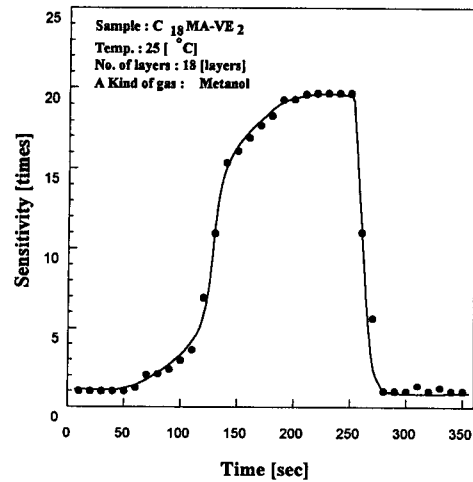
(a)



(b)



(c)



(d)

그림. 2. 가스 주입 후 감응성막의 가스 응답 특성 (a)클로로포름(b)아세톤(c)에탄올(d)메탄올
Fig. 2. Gas response characteristics of sensitive films after injection of each gas (a) chloroform (b) acetone (c) ethanol (d) methanol

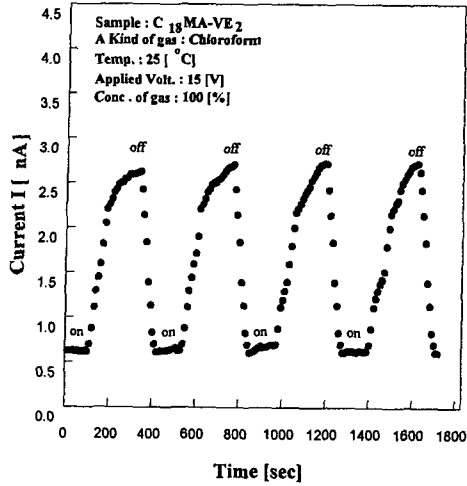


그림.3. 클로로포름 가스에 대한 감응성막의 재현성
Fig. 3. Reproducibility of sensitive films for chloroform gas

4. 결론

말레이트 공중합체를 LB법으로 감응성막을 제작한 후 I-t 측정에 의한 유기 가스 반응 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 메탄올 가스의 경우 감도가 각각 70, 8, 7, 20배 정도 상승하다가 포화되고 있다. 각 가스별로 포화된 값을 비교해 보면 클로로포름 > 메탄올 > 아세톤 > 에탄올 순으로 감도의 변화가 관측되고 있다.
- 2) 일반적으로 각 유기 가스가 탈착할 때의 회복 시간이 흡착 이나 침투할 때의 반응 시간보다

빠른반응을 나타내고 있다. 그러나 각 유기 가스별로 반응 시간은 에탄올 > 메탄올 > 클로로포름 > 아세톤의 순으로 빠른 반응을 나타내고 있지만 회복 시간은 에탄올 > 아세톤 > 메탄올 > 클로로포름의 순으로 빠른 반응을 나타내고 있어 각 유기 가스별로 반응 시간 및 회복 시간에 대한 상관 관계를 찾을 수가 없었다.

- 3) 18층으로 누적된 감응성막에 클로로포름 가스를 주입한 후 재현성을 관측한 결과, 일정한 값으로 포화되었던 전류값은 클로로포름 가스의 탈착 후 원래 공기 중의 전류값으로 회복되고 있으며, 연속적인 유기 가스의 흡·탈착에 대해 규칙적인 반응을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 (과제번호 : 97-01-07-01-5) 연구비의 지원에 의해서 수행되었음

참고문헌

1. W. Göpel, "Solid-state chemical sensors : atomistic models and research trends", Sensors and Actuators, **16**, pp.167~193, 1989
2. F. J. Gutierrez Monreal and C. M. Mari, "The use of polymer materials as sensitive elements in physical and chemical sensor", Sensors and Actuators, **12**, pp.129~144, 1987
3. J.W. Gardner and P.N. Bartlett, "A brief history of electronic noses", Sensors and Actuators, **18**, pp.211~220, 1995
4. C. Jouve, D. Jullien and B. Remaki, "Conductive polyethylene as sensitive layer for gas detection", Sensors and Actuators, **28**, pp.75~80, 1995