

Organic Gas Response Characteristics for Horizontal Direction of Fatty Acid LB Ultra-thin Films

李 準昊*, 崔 龍成**, 金 道均***, 權 寧守[§]

(Jun-Ho Lee, Yong-Sung Choi, Do-Kyun Kim, Young-Soo Kwon)

Abstract - Langmuir-Blodgett(LB) films which have high ordered orientation and ordering structure are fabricated by LB method which deposit the ultra-thin films of organic materials at a molecular level. The electrical characteristics of stearic acid LB ultra-thin films for the horizontal direction were investigated to develop the gas sensor using LB ultra-thin films. The optimal deposition condition to deposit the LB ultra-thin films was obtained from π -A isotherms and the deposition status of stearic acid LB ultra-thin films was verified by the measurement of deposition ratio, UV-absorbance, and electrical properties for LB ultra-thin films. The conductivity of stearic acid LB ultra-thin films for horizontal direction was about 10^{-8} [S/cm]. The activation energy for LB ultra-thin films with respect to variation of temperature was about 1.0[eV], which was correspond to semiconductor material. The response characteristics for organic gas were confirmed by measuring the response time, recovery time, and reproducibility of the LB ultra-thin films to each organic gas. Also, the penetration and adsorption behavior of gas molecule were confirmed through the organic gas response characteristics of LB ultra-thin films with respect to temperature.

Key Words : Stearic acid, LB method, I-V characteristic, Conductivity

1. 서 론

최근, 환경 오염의 심각함이 널리 인식되고 있으며, 그 중에서 유해 가스로 인한 피해가 늘어나고 있다. 따라서, 이러한 유해 가스를 검출할 수 있는 센서의 개발이 요구되고 있지만, 유해 가스를 검출할 수 있는 센서는 아직 미개발 분야가 많으며, 초보적인 수준이다. 인간의 오감중 후각에 해당하는 가스 센서는 무기물로 한 센서가 대부분이지만, 최근, 유기물의 기능성을 이용한 센서의 개발이 연구되고 있다[1]. 유기물의 기능성을 센서로 활용하기 위해서는 기능성 유기물의 박막화 기술이 필요하다. 이러한 기능성 유기물을 박막화할 수 있는 기술로 분자 order로서 제어가 용이하며, 분자의 배열·배향이 자유로운 장점을 갖는 Langmuir-Blodgett(LB)법이 널리 이용되고 있다[2][3].

본 논문에서는 지방산계인 stearic acid를 시료로 하여 LB 법에 의하여 LB초박막을 제작하였다. 그리고, LB초박막의 수평방향에 대한 누적특성과 온도 및 전극 간격에 대한 유기가스 반응특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 논문에서는 누적이 용이한 것으로 알려져 있는 장쇄지방산의 대표적인 물질인 stearic acid를 시료로 하여 LB초박막을 제작하였다. 그림 1은 stearic acid의 분자 구조이다. LB초박막을 누적하기 위해 클로로포름을 용매로 사용하여 1[mmol/l]의 농도가 되도록 희석시켰으며, subphase로는 증류수(pure water, pH 5.6)를 사용하였다.

또한, 본 논문에서 사용한 오염물질은 상온에서 쉽게 가스 상태로 변환시킬 수 있는 탄화수소 계열의 유기 가스이다. 표 1에 각각의 유기 가스에 대한 기본적인 물리, 화학적 특성을 나타내었다[4].

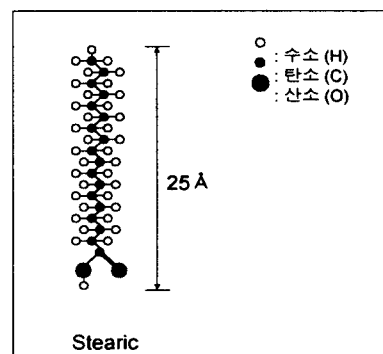


그림 1 스테아릭 산의 분자 구조도

Fig. 1 Molecular structure of stearic acid

* 正 會 員 : 東亞大 化學工學科 研究員 · 碩士

** 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 研究員 · 工博

*** 正 會 員 : 東亞大 電氣工學科 博士課程

§ 正 會 員 : 東亞大 電氣電子컴퓨터工學部 教授 · 工博

接受日字 : 1999年 2月 11日

最終完了 : 1999年 3月 24日

표 1 유기 가스의 특성

Table 1 The properties of the odorant chemicals

Chemicals	MW	Boiling point [°C]	Specific gravity	Formula
Methanol	32.04	64.60	0.7867	CH ₃ OH
Ethanol	46.07	78.32	0.7890	CH ₃ CH ₂ OH
1-Propanol	60.10	97.00	0.8040	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH
1-Butanol	74.12	117.70	0.8100	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH

본 실험에서는 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 사용하여 π-A(표면압-면적) 등온선을 측정하였으며, π-A 등온선으로부터 LB초박막을 누적하기 위한 최적 조건을 구하였다[5].

LB초박막의 누적을 위한 기판으로는 표면을 친수성 처리한 현미경용 유리 기판을 사용하였다. 또한, AI 전극은 NLE사의 진공 증착기(NL-LB50ELS)를 사용하여 6×10⁻³[Torr]의 진공도에서 500~2000[μm]의 크기로 증착하였다.

LB초박막의 누적을 확인하기 위하여 친수성으로 표면 처리된 수정 기판위에 LB초박막을 누적한 후, 누적 층수에 따른 UV 흡광도를 측정하였다. UV 흡광도는 KONTRON UVIKON 860을 사용하였다.

LB초박막의 I-V 특성 및 유기 가스 반응 특성을 측정하기 위하여 그림 2와 같은 측정 회로를 구성하였으며, 전류계는 Keithley 6517을 사용하였다. I-V 특성은 LB초박막이 누적된 소자를 유리 용기 안에 넣어 외부노이즈를 차폐시킨 후 1[V]씩 전압을 인가하여 측정하였다. 반응셀은 자체 제작한 유리 용기를 사용하였으며, 유리 용기의 용량은 450[ml]이었다. 반응셀 내부의 온도를 제어하기 위해 circulator를 사용하였고, 반응셀 내부의 온도는 크로멜-알루멜 열전대와 연결된 디지털 온도계로 확인하였다. 유기 가스의 농도는 microsyringe에 의해서 주입되는 양으로 조절하였다. 또한, mass flow meter와 regulator에 의해서 flowrate와 압력이 각각 0.5[ml/min]와 3[kgf/cm²]로 유지시키면서 질소(N₂) 가스를 반응셀 내부로 흘려보내어 유기 가스를 탈착시켰다.

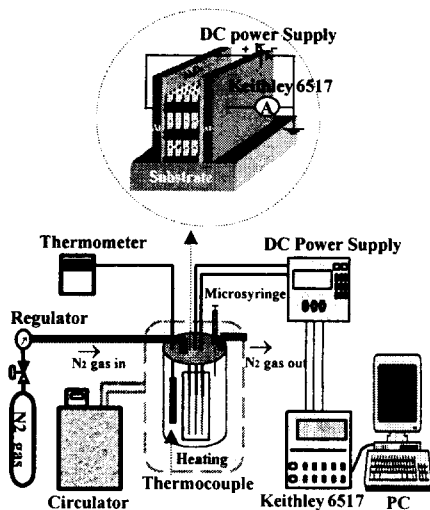


그림 2 실험 장치의 개략도

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

3. 결과 및 검토

그림 3은 stearic acid의 π-A 등온선을 나타내고 있다. 그림 3에서 stearic acid의 고체막 형성 구간은 25~45[mN/m]이므로 30[mN/m]의 표면압에서 LB초박막을 누적하였다. 한편, 그림 3에서 분자 하나가 점유하는 극한 단면적은 약 25 [Å²/mole]정도로서 G.L. Gains[6]의 측정값과 유사하였다.

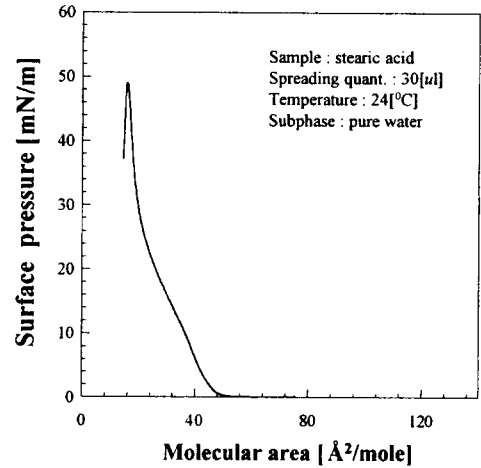


그림 3 스테아릭 산의 π-A 등온선
Fig. 3 π-A isotherm of stearic acid

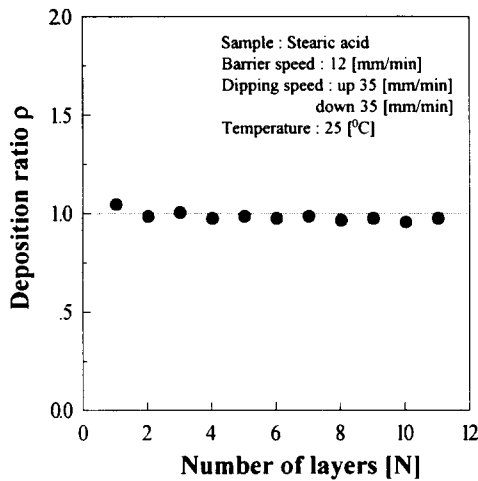
그림 4 (a)는 현미경용 유리 기판 위에 LB초박막을 누적하였을 때의 누적비를 나타내는 것으로서, 누적비가 0.97~1.03 정도이므로 LB초박막의 누적이 양호함을 알 수 있었다. 또한, 그림 4 (b)와 같이 LB초박막의 UV 흡광도가 누적 층수에 대하여 비례적으로 증가하므로 누적이 양호함을 확인할 수 있었으며, 그림 4 (b)의 삼입도는 LB초박막의 누적층수에 대한 흡광도의 차이로서 일정한 크기를 나타내고 있다.

그림 5는 500~2000[μm]의 전극 간격을 갖는 5층으로 누적된 LB초박막의 시간변화에 따른 전류의 안정성을 평가하기 위하여 실온에서 10[V]의 전압을 인가한 후 약 150일 동안 전압-전류 특성을 측정하였다. 그림 5에서 전류는 전극 간격에 따라 5~13[μA]의 범위에서 안정하게 관측되고 있으므로 LB초박막이 안정함을 알 수 있다.

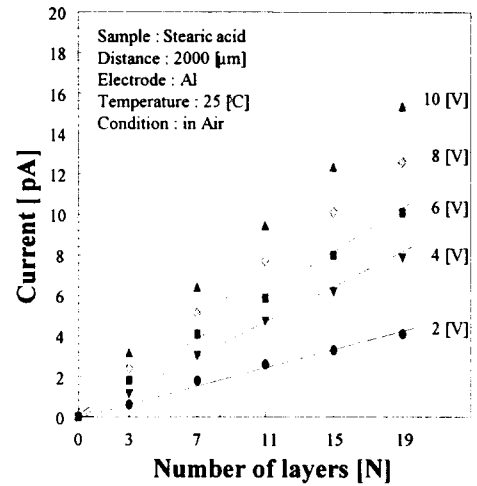
그림 6 (a)는 LB초박막 소자의 공기 중에서 누적층수 변화에 대한 전압-전류 특성을 나타낸 것으로서, 그림 2의 전압-전류 측정 회로를 이용하여 1[V]씩 전압을 인가하여 안정 전류를 측정하였다. 그림 6 (a)에서 알 수 있듯이 누적 층수에 대하여 인가 전압이 증가할 수록 전류가 비례하여 증가하는 것을 관측할 수 있다. 이것은 LB초박막의 누적 층수가 증가할 수록 누적된 LB초박막의 전극 면적이 증가하기 때문이며, LB초박막의 누적이 잘 되었음을 간접적으로 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 그림 6 (a)의 전압-전류 특성의 기울기로부터 LB초박막의 저항 R_N을 구하면 전기전도도 σ는 식 (1)에 의하여 구할 수 있다[5].

$$\sigma = \frac{d_{ele}}{R_N \cdot S_0 \cdot N} \quad (1)$$

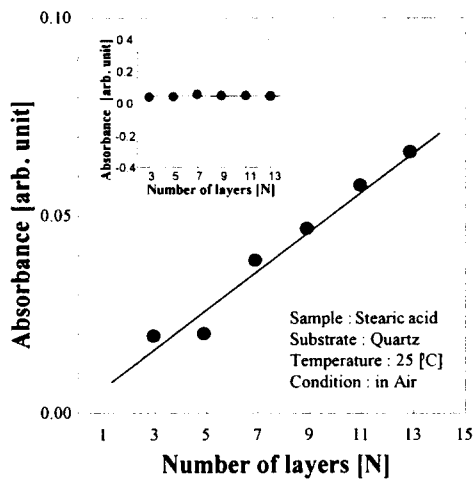
여기서, d_{ele}은 전극간의 거리이고, S₀은 LB초박막의 전극 면적이며, N은 누적 층수를 각각 나타낸다.



(a) 누적비
(a) Deposition ratio



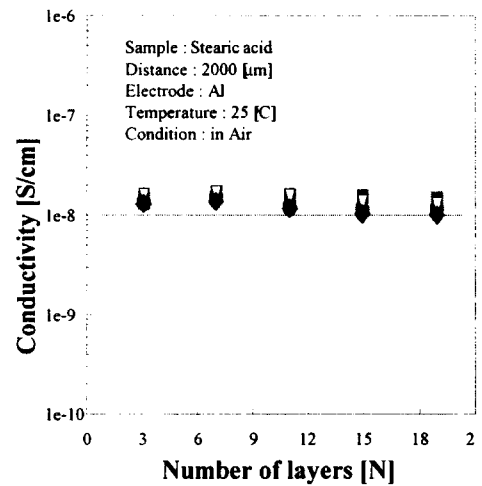
(a) 누적 층수에 대한 전압-전류 특성
(a) I-V characteristics



(b) UV 흡광도
(b) UV absorbance

그림 4 LB초박막의 누적 확인

Fig. 4 Deposition verification of LB ultra-thin films



(b) 누적 층수에 대한 전기전도도 특성
(b) Conductivity

그림 6 LB초박막의 전기적 특성

Fig. 6 Electrical characteristics of LB ultra-thin films

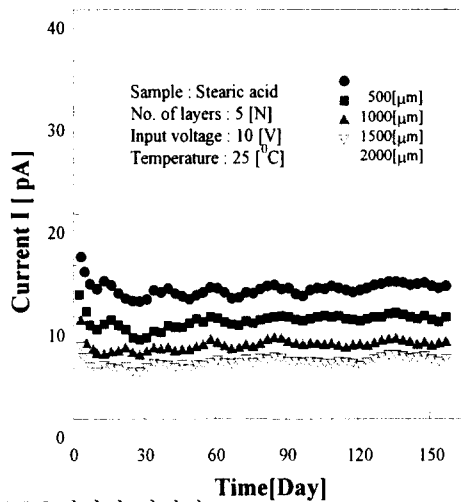


그림 5 LB초박막의 안정성

Fig. 5 Stability of LB ultra-thin films

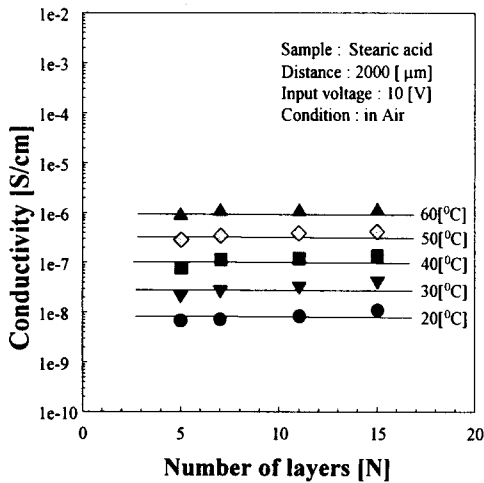
그림 6 (b)는 식 (1)에 의하여 구한 LB초박막의 전기전도도를 누적 층수에 대하여 나타낸 것이다. 그림 6 (b)에서 LB 초박막의 전기전도도는 약 10^{-8} [S/cm] 정도로서, 반도체성에 상당하는 크기이었다[7].

그림 7은 누적 층수와 전극 간격에 대한 온도 특성을 나타낸 것이다. 그림 7 (a)는 각 누적 층수에 대해서 온도별로 일정한 전기전도도를 나타내며, 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 반도체성에 상당하는 크기인 약 10^{-8} [S/cm]에서 10^{-6} [S/cm]로 변화되었다. 그림 7 (b)는 전극 간격에 대한 온도 특성으로 온도의 감소에 따라 전류가 선형적으로 감소함을 알 수 있으며, 그때의 활성화 에너지는 약 1.0[eV]로서 반도체성에 해당하였다.

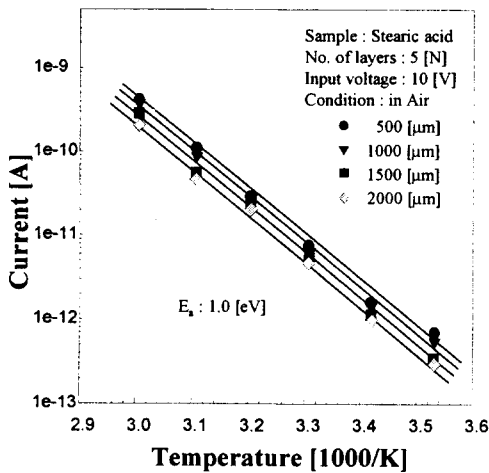
그림 8은 LB초박막에 그림 2의 실험 장치를 사용하여 100[%] 농도의 유기 가스를 주입하였을 때 반응 특성을 나타낸 것이다. 그림 8 (a)은 LB초박막에 메탄올 가스를 주입한 후 재현성을 측정 한 것으로서, 유기 가스에 대한 재현성이 관

측됨을 알 수 있다. 또한, 이러한 재현성은 다른 유기 가스에 대해서도 재현성이 나타나므로 센서로서의 가능성이 있음을 알 수 있다. 그림 8 (b)는 LB초박막에 100[%] 농도의 유기 가스를 주입하였을 때 각각의 유기 가스에 대한 반응 특성을 나타내고 있다.

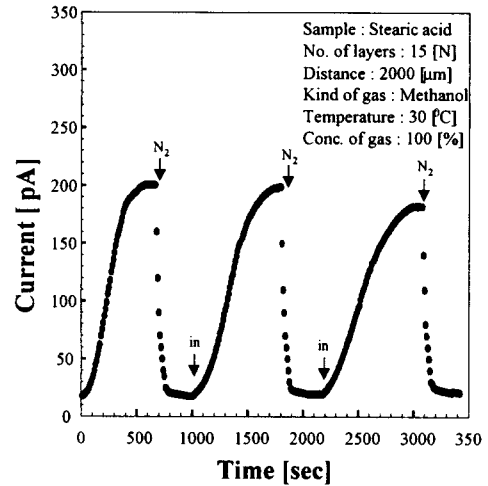
그림 8 (b)에서 유기 가스에 대한 반응은 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 > 부탄올의 순으로 전류의 변화와 600~1000[sec]의 반응 시간과 50~80[sec]의 회복 시간이 각각 관측되었다. 그림 8 (b)의 삽입도는 유기 가스의 분자량에 따른 전류의 최고값을 나타낸 것이다. 그림 8 (b)의 삽입도에서 알 수 있듯이 유기 가스의 분자량이 적을 수록 반응이 크게 나타난다. 이와 같은 현상은 유기 가스 분자가 LB초박막의 표면에 흡착 및 침투함으로써 전류에 영향을 미치지만, 유기 가스 분자의 크기가 클 수록 LB초박막에 침투하는 유기 가스의 양이 적어져 전류가 적게 흐른다고 생각된다.



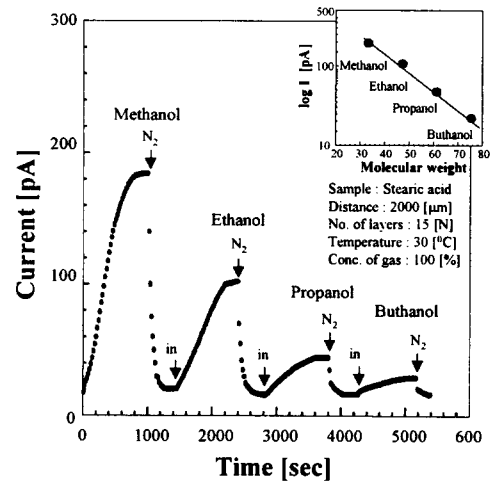
(a) 누적 층수에 대한 온도 특성
(a) Temperature characteristics for the number of layers



(b) 전극 간격에 대한 온도 특성
(b) Temperature characteristics for distance of electrode
그림 7 누적 층수와 전극 간격에 대한 LB초박막의 온도 특성
Fig. 7 Temperature characteristics of LB ultra-thin films according to number of layers and distance of electrode



(a) 재현성
(a) Reproducibility



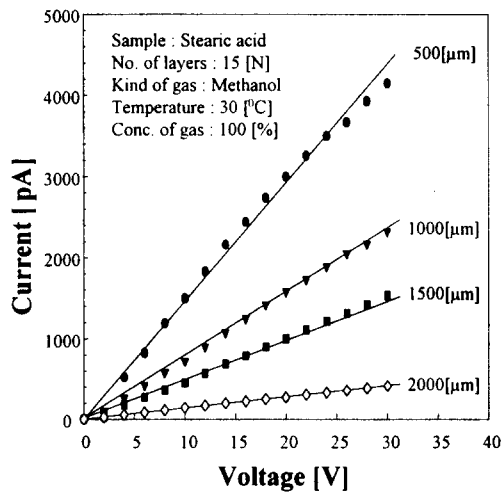
(b) 유기 가스 반응 특성
(b) Responding characteristic of LB ultra-thin films
그림 8 유기가스에 대한 LB초박막의 응답특성

Fig. 8 Responding characteristic of LB ultra-thin films for organic gas

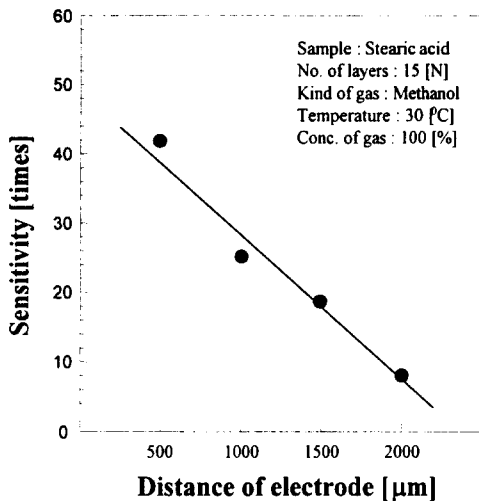
그림 9 (a)는 전극 간격이 다른 15층 LB초박막에 메탄올을 주입하였을 때의 전압-전류 특성이다. 그림 9 (a)에서 전극 간격이 좁을 수록 전류가 증가함을 알 수 있다. 그림 9 (b)는 전극 간격이 다른 15층 LB초박막에 유기 가스 주입 전후의 유기 가스 반응에 대한 감도를 나타낸 것이다. 그림 9 (b)에서 전극 간격이 좁을 수록 유기 가스에 대한 감도가 향상됨을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 다른 유기 가스에 대해서도 동일하게 나타났다. 따라서 고감도 센서로 하기 위해서는 소형화가 요구됨을 알 수 있다.

그림 10 (a)는 LB초박막에 10[V]의 전압을 인가하였을 때 20~60[°C] 사이의 온도에서 유기 가스 반응 특성을 나타낸 것이다. 그림 10 (a)에서 온도가 상승할 수록 전류가 증가함을 알 수 있다. 한편, 그림 10 (b)는 유기 가스 주입 전후의 전기전도도 특성을 나타낸 것이다. 그림 10 (b)에서 유기 가스 주입 전의 LB초박막의 온도에 대한 전기전도도 특성은 온

도가 낮아짐에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 한편, 유기 가스 주입후 LB초박막의 온도에 대한 전기전도도 특성은 온도에 대하여 변화가 완만함을 알 수 있으며, 각 유기 가스에 대한 반응 순서는 실온(20~30[°C])에서 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 > 부탄올 순서이었고, 그 이상의 온도에서는 부탄올 > 프로판올 > 에탄올 > 메탄올 순서로 전기전도도가 변화되었다. 따라서, 가스 주입전후 LB초박막의 감도는 실온에서 가장 양호하며, 온도가 높을 수록 감도가 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 현상이 일어나는 이유는 온도가 높아지면 유기 가스 분자의 자유에너지 증가로 인해 가스 분자의 흡착하는 힘이 감소하기 때문으로 생각된다[8][9].

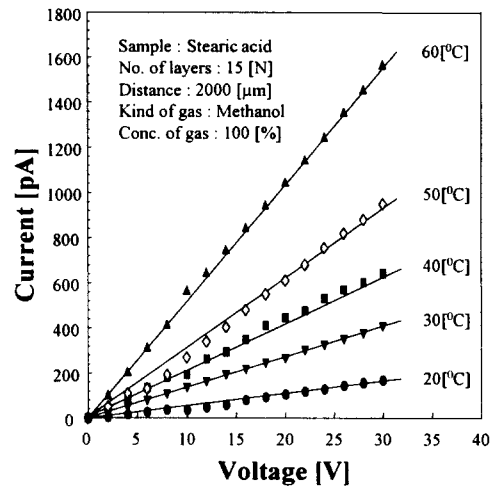


(a) 전압-전류 특성
(a) I-V characteristics

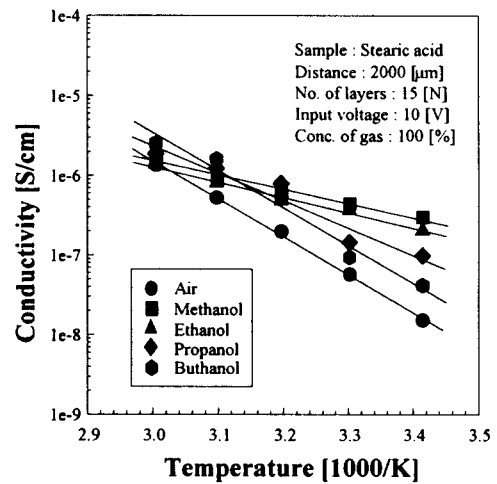


(b) 감도 특성
(b) Sensitivity characteristics

그림 9 메탄올 가스 주입후 LB초박막의 전극 간격에 대한 전압-전류 및 감도 특성
Fig. 9 I-V characteristics and sensitivity characteristics for electrode distance of LB ultra-thin films after injection of methanol gas



(a) 전압-전류 특성
(a) I-V characteristics



(b) 전기전도도 변화
(b) Conductivity change

그림 10 메탄올 가스 주입후 LB초박막의 온도 특성
Fig. 10 Temperature characteristics of LB ultra-thin films after injection of methanol gas

5. 결론

본 논문에서는 전극에 대하여 수평방향으로 LB초박막을 제작한 후, 초박막의 누적 상태를 확인하고, 전극간격과 온도 변화에 대한 전기적 특성 및 유기 가스 반응특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) Stearic acid의 π -A 등온선으로부터 25~45[mN/m]에서 단분자막이 형성되었으며, 이때의 극한 단면적은 약 25 [$\text{\AA}^2/\text{mole}$]이었다.
- (2) 누적비는 0.97~1.03 정도이었고, UV 흡광도가 누적 층수에 대하여 비례하여 증가하므로 누적이 양호함을 확인할 수 있었다.
- (3) LB초박막의 전기전도도는 약 10^{-8} ~ 10^{-6} [S/cm] 정도이고, 그때의 활성화 에너지는 약 1.0[eV]로서 반도체성에 상당하는 크기이었다.

- (4) LB초박막의 유기 가스에 대한 반응 시간과 회복 시간은 각각 600~1000[sec]과 50~80[sec]로 관측되었다. 또한, 각각의 유기 가스에 대한 재현성이 관측되므로 LB초박막이 센서의 감지부로서의 가능성을 확인할 수 있었다.
- (5) LB초박막의 유기 가스에 대한 반응은 실온에서 가장 양호한 특성을 나타내었으며, 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 > 부탄올의 순으로 관측되었다. 이 결과는 stearic acid LB초박막이 센서로서의 가능성을 보여주는 결과이었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] 홍병호, 임병국, 센서 일렉트로닉스, 大光書林, pp. 2-24, 1995.
- [2] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레에이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제46권, 8호, pp. 1184-1188, 1997.
- [3] Michael C. Petty, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, pp. 39-64, 1990.
- [4] 金 炳熙 外18人, 理化學辭典, 教育出版公社, p. 137-1428, 1993.
- [5] D.K. Kim, Y.S. Choi, Y.S. Kwon, "Study on Electrical Properties for Horizontal Direction of Fatty Acid LB Films", Journal of the Korean Physical Society, vol. 32, pp. S1817-S1819, 1998.
- [6] G.L. Gains, Jr., Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface, Wiley-Interscience, New York, pp. 219-226, 1996.
- [7] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志, 有機超薄膜エレクトロニクス, 培風館, pp. 8-9, 1993.
- [8] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 대한교과서, pp. 254-261, 1985.
- [9] Ralph T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, 地球文化社, pp. 50-58, 1993.

저 자 소 개



이 준 호 (李 準 昊)
 1971년 2월 10일생. 1997년 부경대학교 제어계측공학과 졸업. 1999년 동아대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동아대학교 화학공학과 인턴연구원.



최 용 성 (崔 龍 成)
 1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 동아대학교 전기공학과 인턴연구원.



김 도 군 (金 道 均)
 1971년 3월 25일생. 1996년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.



권 영 수 (權 寧 守)
 1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1983년~1988년 일본 동경공업대 대학원 전기·전자공학과 졸업(공학). 1990년, 1992년, 1994년 동경공업대 객원연구원. 현재 동아대학교 공대 전기공학과 교수.

Tel : (051) 200-7738
 E-mail : yskwon@seunghak.donga.ac.kr