

유기 박막의 전기적 특성 및 가스 반응 특성

11-10-12

Gas Response and Electrical Properties of Organic Ultra-thin Films

박재철*
(Jae-chul Park)

Abstract

We deposited stearic acid LB films by using Langmuir-Blodgett (LB) method and investigated anisotropy electrical conduction characteristics by I-V measurement for horizontal direction and vertical direction. Also, we measured gas response between deposited LB films and organic gas for various temperature(0~80°C) by 9MHz AT-cut quartz crystal microbalance.

The LB films have electrical conduction characteristics such as semiconducting and insulating properties. That is, the conductivity of LB films for the horizontal and vertical direction is about 10^{-6} S/cm and 10^{-14} S/cm, respectively.

The frequency shift of stearic acid LB films for the organic gases depended on the mass change by the surface adsorption and the inner penetration to the sensing films. The resonant frequency shift of the quartz crystal microbalance for temperature properties of LB films is thought to the effect of the rearrangement or the damage of LB films above the melting point and the mobility increasement of the organic gas by the temperature rising

Key Words(중요용어) : Langmuir-Blodgett Method(LB법), Quartz Crystal Microbalance(수정진동자), Anisotropy Electrical Conduction(이방성 전기전도), Resonant Frequency(공진 주파수), Adsorption and Penetration(흡착과 탈착)

1. 서 론

수면 위의 물과 공기의 계면에 분자집합체로서 유기 단분자막을 형성시키고 이것을 고체 기판 위에 전이시켜 단분자막을 형성시키는 LB법은 분자 레벨의 두께, 분자의 배향·배열 등을 고차구조로 제어할 수 있으므로 유기분자의 기능성을 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.¹⁾ 따라서 LB법에 의한 가스 센서는 기본적으로 집적화가 가능하고 고기능화로 연결되며 센서의 응답속도는 향상되어 센서 기능을 고효율로 발휘할 수 있다.²⁾

한편, 수정진동자 표면에 coating물질과 가스의 흡착에 의한 공진 주파수의 변화를 이용하면 가스 센서로서의 응용이 가능하다.³⁾ 실제로, 다양한 오염 가스와 습도를 감지하기 위해서 수정진동자를 센서로 응용하기 위한 많은 연구가 이루어져왔다.⁴⁾ 그러나, 매우 높은 질량감도 때문에 이러한 센서는 쉽게 공존하는 기체, 특히 수증기의 간섭에 노출되어 있다. 실온에서 수증기의 흡착을 배제하여 특정가스를 선택적으로 감지할 수 있는 coating물질은 거의 보고되지 않고 있다. 더욱이, 이러한 coating물질은 대개 수증기의 간섭이 거의 없게 되는 100°C 이상의 온도에서 동작하기에는 적합하지 않다. 따라서, 감응성 물질을 coating한 수정진동자와 가스의 상호반응에 영향을 미치는 인자로서 온도와 수분은 매우 중요한 파라미터이다.^{5,6)}

본 논문에서는 stearic acid을 시료로 하여 LB막

* : 영진전문대 전자정보계열
(대구광역시 북구 복현동 218, E-mail: jcpark@yeungjin-c.ac.kr)
1998년 8월 5일 접수, 1998년 9월 10일 심사완료

을 제작한 후 전기적인 특성을 조사하기 위해 수직 및 수평 방향에 대한 전압-전류 특성을 조사하였다. 또한 수정진동자위에 누적된 막의 층수에 대한 공진 주파수의 변화를 조사하였으며, 반응셀 내부의 온도를 변화하여 LB막을 누적한 수정진동자의 온도 특성과 유기가스에 대한 반응을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에서는 stearic acid를 시료로 하여 LB막을 제작하였다. Stearic acid의 분자식은 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ 이고, 분자량은 284.48g이며, 용점과 비점은 각각 70.5, 283℃이다. 클로로포름을 용매로 사용하여 1mmol/l의 농도로 조성하였다.

LB막의 누적을 위한 기관으로는 아세톤과 증류수로 초음파 세척을 한 현미경용 유리기판을 친수성 처리하여 사용하였다. 수직방향 및 수평방향에 대한 전기적 특성의 측정을 위해 그림 1과 같이 Al을 사용하여 6×10^{-5} Torr의 진공도에서 증착하여 전극을 구성하였다. LB막은 표 1과 같은 조건에서 LB막을 제작(NEL사의 Moving Wall Type)하였으며, 전압-전류 특성은 전압·전류계(Keithley 6517 electrometer)를 사용하여 측정하였다.

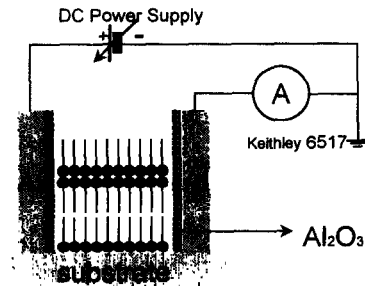
표 1. Stearic acid LB막의 누적 조건.

Table. 1. The deposition condition of stearic acid LB films.

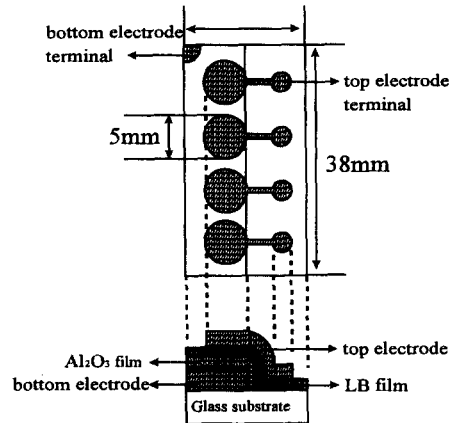
Spreading quantity	30 μ l
Subphase	pure water
Surface pressure	30mN/m
Barrier speed	20mm/min
Dipping speed	Up : 15mm/min
	Down : 20mm/min
Substrate	glass

또한, 온도변화에 대한 유기 가스반응 특성을 조사하기 위해서 stearic acid를 9 MHz, AT-cut 수정진동자의 표면에 층수를 각각 다르게 누적하였다. 반응셀 주변의 다양한 온도(0, 25, 50, 80℃)에서 stearic acid를 누적한 수정진동자와 유기가스의 반응을 관측하였다. 이 때 사용된 유기가스는 분자량이 서로 다른 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 부탄올(butanol)을 각각 사용하였다.

그림 2는 온도변화에 대한 유기 가스반응 특성을 조사하기 위한 실험장치도로서 수정진동자에 누적된 LB막의 상태변화를 나타내는 분석변수인 공진 주파수를 얻기 위해 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하였고, circulator를 이용하여 온도를 제어하였으며, 이때 온도측정은 반응셀 내부의 열전대를 이용하여 측정하였다. 측정은 공진 주파수의 부근에서 1Hz 단위로 주파수를 증가시키면서 측정하였으며 측정된 공진 주파수는 인터페이스를 통하여 컴퓨터에 저장된다.



(a) vertical direction structure



(b) horizontal direction structure

그림 1. 수직 방향과 수평 방향에 대한 LB막의 전극 구조.

Fig. 1. Electrode structure of LB films for vertical direction and horizontal direction.

3. 실험결과 및 검토

그림 3은 수직 및 수평방향에 대한 전압-전류 특

성으로서 그림 1의 수직방향 및 수평방향의 전극구조 및 측정회로를 이용하여 측정하였다. 그림 3(a)에서 알 수 있듯이 수직방향에 대한 전압-전류 특성에서 동일한 전압에 대한 전류는 누적 층수가 증가할수록 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 LB막의 누적층수가 증가할수록 저항이 증가하는 것을 의미하는 것으로 LB막의 누적이 양호하다는 것을 나타낸다. 한편, stearic acid LB막의 누적 상태 및 두께는 누적비, UV absorbance, SEM, X-ray diffraction, ellipsometry 등에 의해서 확인하였다. 그림 3(b)은 수평방향에 대한 전압-전류 특성을 나타내는 것으로 수직방향과 반대로 동일한 전압에 대해 누적 층수가 증가할수록 전류가 비례적으로 증가하였다. 이것은 LB막의 누적 층수가 증가할수록 누적된 LB막의 전극면적이 증가하기 때문에 상대적으로 전류가 증가하는 것으로 생각된다.

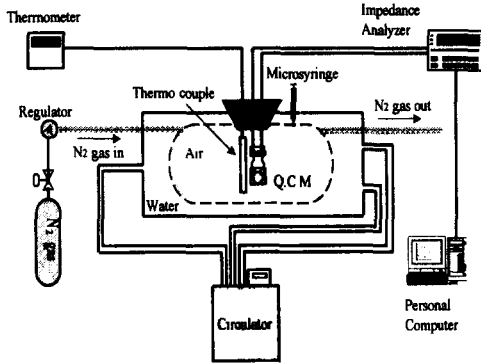


그림 2. 수정진동자에 의한 가스 센싱 시스템.
Fig. 2. Gas sensing system using by the quartz crystal microbalance.

그림 3(a)에서 전압-전류 특성의 ohmic영역에 대한 기울기로부터 저항 $R_{N\perp}$ 을 구하면 수직방향의 도전을 σ_{\perp} 은 다음과 같이 구할 수 있다.⁷⁾

$$\sigma_{\perp} = \frac{d_{ox} + l \cdot N}{R_{N\perp} \cdot S} \quad (1)$$

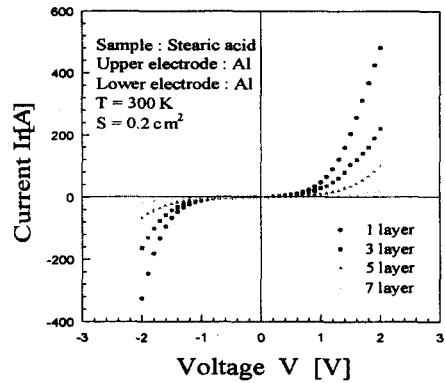
여기서 l 은 LB막의 1층의 두께, $R_{N\perp}$ 은 N 층의 저항, S 는 전극면적(0.2cm^2)이며, d_{ox} 는 Al_2O_3 의 두께이다.

그림 3(b)에서 저항 $R_{N\parallel}$ 을 구하면 식(2)에 의해 수평방향에 대한 도전을 σ_{\parallel} 을 구할 수 있다.⁸⁾

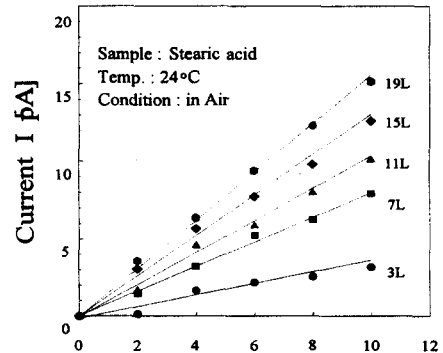
$$\sigma_{\parallel} = \frac{d_{ele}}{R_{N\parallel} \cdot S_0 \cdot N} \quad (2)$$

여기서 d_{ele} 은 측정 전극간의 거리이며, S_0 은 누적된 LB막의 전극면적으로 1층당 면적은 약 $4.5 \times 10^{-7}\text{cm}^2$ 이다.

그림 4는 식(1)와 (2)을 이용하여 stearic acid LB막의 수직·수평방향에 대한 전기전도도를 누적층수에 따라 각각 나타낸 것이다. LB막의 수평방향에 대한 도전율은 약 10^{-6}S/cm 정도였으며, 이 값은 반도체성 물질에 상당한 크기이다. 수직방향에 대한 도전율은 약 10^{-14}S/cm 정도로서 절연성을 나타내고 있어 수평방향과는 약 10^8S/cm 정도의 차이가 있었다.



(a) vertical direction



(b) horizontal direction

그림 3. LB막의 전압-전류 특성.
Fig. 3. I-V characteristics of LB films.

Stearic acid를 누적한 수정진동자의 온도특성을 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 누적물질의 층수가 증가함에 따라 공진 주파수가 현저하게 변화하였다. 특히, 누적한 물질인 stearic acid의 녹는점(melting point)을 지나면서 공진 주파수가 급격하게 변화하였다. 이것은 본 실험의 조건에서 누적된 막이 녹는점 이상의 온도에서 유동성이 증가하여 막이 재배열되거나 손상을 받은 것으로 생각된다.⁹⁾

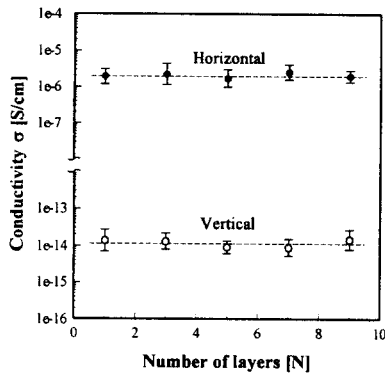


그림 4. Stearic acid LB막의 이방성 전기전도특성.
Fig. 4. Anisotropy electrical conduction characteristics of stearic acid LB films.

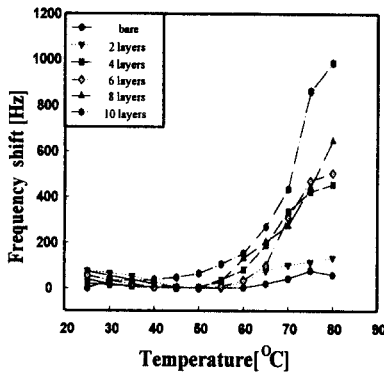
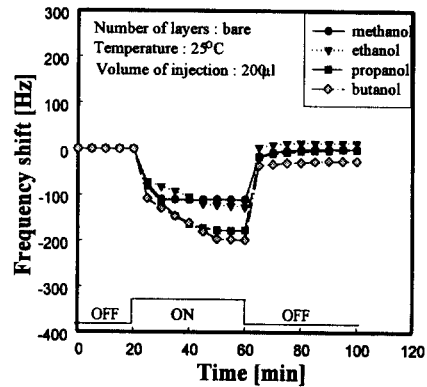


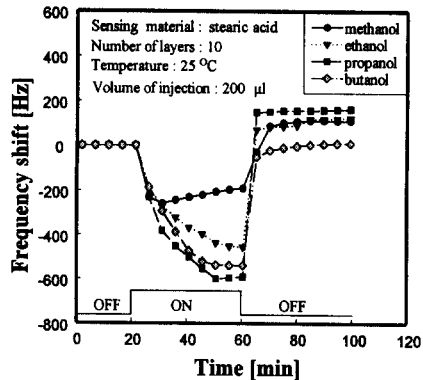
그림 5. Stearic acid LB막에 대한 수정 진동자의 온도 특성.
Fig. 5. Properties of temperature for quartz crystal coated with stearic acid LB films.

그림 6은 실온(25°C)에서 반응셀에 동일한 가스의 양(200 μ l)을 주입하였을 때, 각각의 유기 가스에 대한 stearic acid 10층을 누적한 수정진동자 (b)와 누적하지 않은 수정진동자 (a)의 공진 주파수 변화를

나타내었다. 그림 6(b)에서 알 수 있듯이, stearic acid를 누적한 수정진동자의 경우 유기 가스에 대한 공진 주파수의 변화가 더 뚜렷하게 나타났다. 이 현상은 유기 가스가 센싱막 표면의 흡착과 센싱막의 내부로 침투하여 질량의 변화를 유발하여 발생한 것으로 생각된다. 그리고, 상대적인 분자량이 큰 부탄올과 프로판올 가스의 경우가 메탄올과 에탄올 가스에 비하여 공진 주파수의 변화가 현저하게 나타났다. 이 결과는 수정진동자의 공진 주파수 변화는 유기 가스의 흡착과 침투작용에 의한 질량의 변화에 강하게 의존함을 의미한다.¹⁰⁾



(a) bare quartz crystal microbalance



(b) deposited quartz crystal microbalance

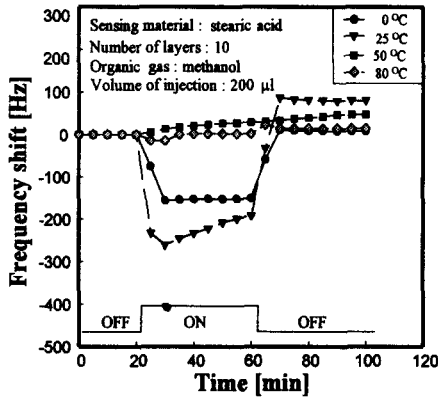
그림 6. 유기 가스에 대한 수정진동자의 공진 주파수 변화.

Fig. 6. The resonant frequency shift of quartz crystal microbalance for organic gas at room temperature.

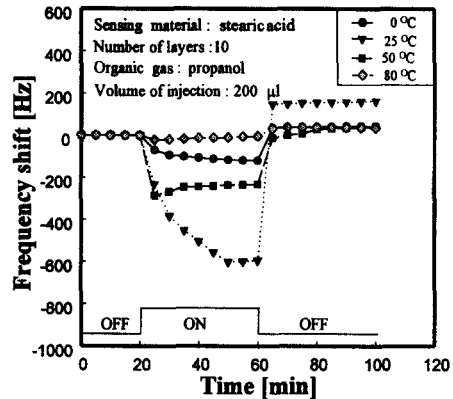
그림 7은 반응셀 내부의 온도를 여러 온도(0, 25, 50, 80℃)로 변화시켰을 때의 stearic acid 10층을 누적한 수정진동자와 다양한 유기 가스(주입량 : 200 μ l)사이의 반응 결과를 각각 나타낸 것이다. 각 유기 가스는 여러 온도에서 다른 반응성을 나타내었으며, 특히 실온에서는 각 유기 가스별로 뚜렷한 공진 주파수의 변화를 나타내었다. 상대적인 분자량이 큰 부탄올 가스에 대한 수정진동자의 공진 주파수가 분자량이 작은 메탄올 가스에 비해서 매우 크게 변화하는 것을 나타내고 있다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이, 유기 가스가 센싱막의 표면흡착과 막 내부의 침투로 인해 발생하는 유기 가스의 질량 변화 때문이라고 생각할 수 있다.

또한, 이 두 가스의 다른 차이점은 메탄올 가스는 실온에서 반응성이 양호하였지만, 50℃이상의 온도에서는 공진 주파수의 변화가 거의 없었다.

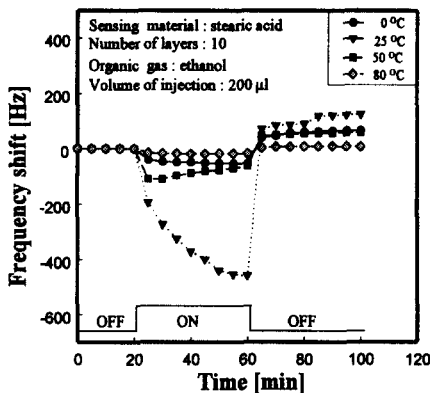
그러나, 부탄올 가스는 50℃에서 공진 주파수의 변화가 가장 뚜렷하게 나타났다. 그리고, 모든 가스의 경우 반응셀의 온도를 80℃로 상승했을 때, 다른 온도에 비해서 공진 주파수의 변화가 거의 없었다. 이 결과는 앞에서 살펴본 stearic acid막의 온도 특성에서 녹는점(melting point)이상이서 막의 재배열이나 손상에 따른 영향과 온도의 상승에 따른 유기가스의 이동도의 증가 때문이라고 생각된다. 이것에 대한 명확한 분석을 위한 연구가 현재 진행되고 있다.



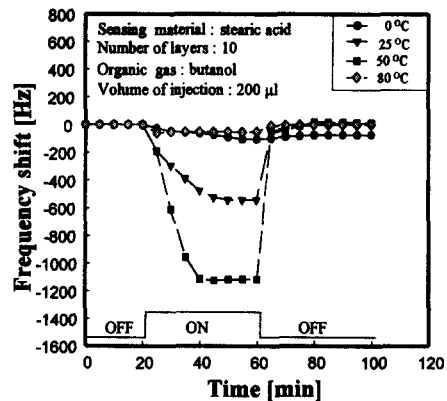
(a) methanol



(c) propanol



(b) ethanol



(d) butanol

그림 7. 여러 가지 온도에 대한 stearic acid LB막이 누적된 수정 진동자의 유기가스 반응 특성.

Fig. 7. The gas response properties of quartz crystal microbalance deposited stearic acid for various temperature.

4. 결 론

본 논문에서는 stearic acid을 시료로 하여 LB막을 제작한 후 전기적인 특성을 조사하기 위해 수직 및 수평 방향에 대한 전압-전류 특성을 조사하였다. 또한 수정진동자위에 누적된 막의 층수에 대한 공진 주파수의 변화를 조사하였으며, 반응셀 내부의 온도를 변화하여 LB막을 누적한 수정진동자의 온도 특성과 유기가스에 대한 반응을 조사하였다.

수평·수직방향에 대한 LB막의 도전율은 각각 10^{-6} S/cm와 10^{-14} S/cm로서 반도체성과 절연체성의 이방성 전기전도특성을 나타내었다. 유기 가스에 대한 stearic acid LB막의 주파수 변화는 유기 가스가 센싱막 표면의 흡착과 센싱막의 내부로 침투하여 질량의 변화에 의해 의존하는 것을 알 수 있었다. LB막의 온도특성에 의한 수정 진동자의 주파수의 변화는 녹는점(melting point)이상에서 막의 재배열이나 손상에 따른 영향과 온도의 상승에 따른 유기가스의 이동도의 증가 때문이라고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 1997년도 학술진흥재단 학술연구 조성비(자유공모과제)에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

- H. K. Shin, Y. S. Choi, B. J. Lee, Y. S. Kwon, "Characteristics of organic gas sensitivity in copolymer LB films", *Synthetic Metals*, Vol. 86, pp. 2253~2254, 1997.
- G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett films", Plenum, New York, 1990.
- W. H. King, "Analytical uses of the piezoelectric crystal" Jr., *Anal.*, Vol. 36, pp. 1735, 1964.
- J. Hlavay, G. G. Guilbant, "Applications of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry", *Anal Chem.*, Vol. 49 No. 13, pp.1890-1898, 1977.
- JIRÍ ZELENKA, "Piezoelectric Resonators and their Applications", Elsevier, Amsterdam, 1986, pp. 168-174.
- JIRI JANATA, "Principles of chemical sensors", Plenum press, New York and London, 1989, pp. 55-67.
- Seung-Yeop Yoo, Sang-Burm Jung, Young-Soo Kwon, Jae-Chul Park, "Dielectric Properties of Maleate Copolymer LB Films Using MIM Device" *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 32, pp. S1087-1088, 1998.
- C. Gu, L. Sun, T. Zhang, T. Li and M. Hirata, "A gas-humidity sensor fabricated with phthalocyanine Langmuir-Blodgett film", *Thin Solid Films*, Vol. 244, pp. 909-912, 1994.
- Zhi-kuan Chen et al., "The fabrication and evaluation of a vapour sensor based on quartz crystal microbalance coated with poly(*o*-anisidine) Langmuir-Blodgett layers", *Synthetic Metals*, Vol. 87, pp. 201-204, 1997.
- 김정명, 권영수, "공진저항을 이용한 고분자 감응성 LB막의 유기가스반응 특성", *전기학회 논문지*, 46권 1호, pp. 119-122, 1997.