

프탈로시아닌 유기물 반도체를 이용한 NO₂ 가스 센서

정석봉 · 전희권 · 이덕동* · 최동한*** · 지종기** · 김재창†

경북대학교 공과대학 화학공학과, *전자공학과, **자연대학 화학과

***청주대학교 공과대학 반도체공학과

(1998년 11월 4일 접수, 1999년 4월 21일 채택)

Phthalocyanine Organic Semiconductor for NO₂ Gas Sensor

Suk Bong Jung, Hee Kwon Jeon, Duk Dong Lee*,
Dong Han Choi***, Jong Gi Jee** and Jae Chang Kim†

Department of Chemical Engineering, *Department of Electronic Engineering, **Department of Chemistry,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

***Department of Semiconductor Engineering, ChongJu University, ChongJu 360-764, Korea

(Received 4 November 1998; accepted 21 April 1999)

요 약

여러 금속 프탈로시아닌을 이용한 NO₂ 가스 센서가 진공도 2×10^{-5} torr, 증착 온도 390 °C에서 진공 증착법에 의해서 제조되었다. 여러 금속 프탈로시아닌 중에서 PbPc 박막이 5 ppm NO₂ 농도에서 80% 이상의 가장 좋은 감도를 나타냈으며, PbPc 박막 구조는 tri, mono-clinic이 혼합되어 있는 것으로 나타났다. 응답 및 회복 시간을 포함한 최적의 동작 조건과 NO₂ 가스의 연속적인 흡, 탈착 특성이 파악되었고, 수분을 포함한 여러 가지 산화, 환원성 가스에 대한 선택성을 비교 검토하였다.

Abstract – NO₂ gas sensors using various metal phthalocyanines were prepared by vacuum sublimation method at 390 °C to test the electrical properties of the sensors in the presence of NO₂ gas. Among the sensors prepared in the present study, a lead phthalocyanine(PbPc) thin film showed the best performance and its sensitivity was over 80% at 5 ppm of NO₂ gas. The structure of PbPc thin film was a mixture of tri and mono-clinic crystal phases. Optimal operating conditions including response time, cyclic treatment of NO₂ gas, and selectivity of various reduction and oxidation gases were developed and examined.

Key words: Lead Phthalocyanine, Tri and Mono-clinic, Sensitivity, Response Time

1. 서 론

최근 대도시나 공장 밀집 지역에서는 NO_x, SO_x, CO, 미반응 탄화수소, 매연, 분진 등에 의하여 대기오염 정화 문제가 심각한 환경 문제로 부각되고 있다. 그 중에서도 특히 자동차, 소각로, 발전소 등에서 NO 가스로 배출되어 대기 중에서 주로 NO₂로 존재하는 NO₂ 가스는 지구의 가장 심각한 대기 오염원 중의 하나이다. 이 가스는 사람의 호흡기와 신경 계통에 손상을 줄 뿐만 아니라, 광화학 반응으로 오존을 생성시켜 스모그 현상, 지구의 온난화 및 산성비의 원인을 제공하기도 한다. 이러한 오염원을 방지하고 가스 배출을 조절하기 위해서는 NO₂ 가스를 정량적으로 감지하는 센서를 개발하는 것이 중요하다.

현재까지 NO_x 가스의 감지 기술은 화학 발광법(chemical luminescence), IR 흡수를 이용하는 방법[1]이 있으나 이들은 표본 채취가 필수적으로 요구되며, 채취된 표본의 유지도 무척 어렵고 연속적인 모니터링이 불가능하다는 단점이 있다. 이에 비해 반도체형 가스 센서는

구조가 간단하고 저렴하며 현장에서의 연속적인 모니터링이 가능하다.

지금까지 NO_x 센서에 대한 연구는 1990년에 들어서 활발해졌으며, SnO₂, ZnO, WO₃ 등의 단일 또는 복합 산화물 반도체 센서[2-6], SiC-ZnO 이중 접촉 센서[7], YBa₂Cu₃O₇ 초전도체 센서[8], 유기물 반도체 센서[9], 전기화학 센서[10] 등이 발표되었다. 이 중 금속 산화물 반도체를 이용한 가스센서는 NO₂ 가스에 대한 감도가 높고 응답 속도가 빠르며 장기 안정도 특성은 우수하지만 선택성이 나쁜 단점을 가지고 있다. 이에 반해 프탈로시아닌(Pc) 유기물을 이용한 센서는 금속 산화물 반도체 센서보다 조작온도가 낮고, NO₂ 가스에 대한 좋은 선택성을 갖는 것으로 알려져 있다. 프탈로시아닌은 P형 반도체이므로 환원성 가스에 대해서는 감도를 나타내지 않으며, NO₂, Cl₂와 같은 산화성 가스만을 감지할 수 있기 때문이다[11]. 그리고 프탈로시아닌은 열적으로 안정하여 물질의 분해없이 승화시킬 수 있다. 그런데 가스 센서로 이용함에 있어서 공기 중에서 센서의 저항을 낮출 수 있는 방법과 조작 온도에서 소자의 안정성과 같은 해결해야 될 문제점을 가지고 있다.

실제로 Seiyama[16]는 NO_x 가스의 감지물질로 CuPc를 사용하였으

†E-mail : kjchang@bh.kyungpook.ac.kr

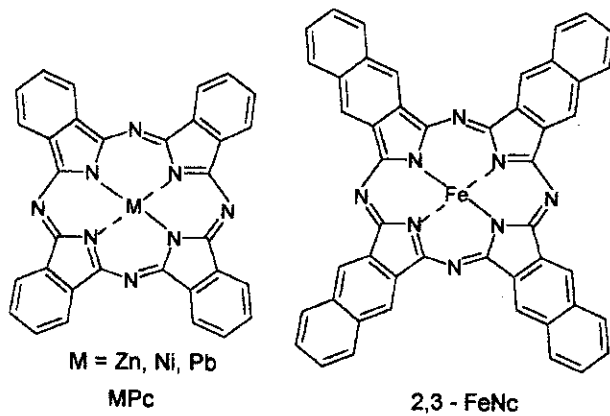


Fig. 1. Molecular structure of the phthalocyanine: MPc and FeNc.

며, Bott와 Jones[12]는 NO_x 센서를 위한 감지막으로 PbPc를 사용하여 보고한 바 있다.

본 연구에서는 금속 프탈로시아닌을 이용한 박막을 제조하여 NO_2 가스에 대한 특성을 파악하고, 그 중에서도 가장 우수한 감지 특성을 보이는 PbPc에 대하여 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 금속 프탈로시아닌은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 중심에 두 개의 수소원자와 aza 질소 원자에 의해서 연결된 4개의 isoindole을 구성하고 있는 프탈로시아닌(H_2Pc , $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$)[13]에 중앙의 두 수소 원자 대신에 금속 원자로 치환시킨 ZnPc ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Zn}$, M.W.: 577.92), NiPc ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Ni}$, M.W.: 571.22), PbPc ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Pb}$, M.W.: 768.62)를 이용하였다. 그리고 isoindole의 2,3 위치에 하나의 벤젠이 더 붙고 중심 금속이 Fe로 치환되어 있는 iron 2,3-Naphthalocyanine(FeNc , $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Fe}$, M.W.: 768.82)를 이용하였다. ZnPc 와 NiPc 는 Aldrich Co.(USA) 제품이며, FeNc 는 국내 충남대에서 합성한 시료를 사용하였다. 그리고 PbPc 는 순도 90%의 일본 동경화성(TCI)제품이다.

일반적으로 이러한 Pc를 alumina에 박막 형태로 제작하는 방법은 진공 증착법(vacuum sublimation)[14], Spin coater법, LB법[15] 등이 있지만, Spin coater법은 프탈로시아닌이 유기 용매에 거의 녹지 않기 때문에 곤란하고, LB법은 단일 분자층 정도의 고순도 박막을 얻는데는 유용한 기술이나 상당한 두께의 박막을 형성하기에는 부적합하다. 또한, 유기 용매에 대한 용해도를 높이기 위해 긴 알킬 사슬로 치환된 프탈로시아닌 화합물이 이용된 경우가 있으나 특정 프탈로시아닌 화합물에만 적용되는 단점이 있다. 진공 증착법 또한 재현성있는 박막을 형성하는데 어려움을 가지고 있으나 대부분의 프탈로시아닌 화합물에 적용할 수 있으며 박막을 쉽게 얻을 수 있어 널리 사용되고 있으며 본 연구에서도 이러한 방법을 선택하였다.

실험에 이용된 알루미늄 소자의 모양을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 alumina 기판의 한 면에 interdigit 형태의 백금 전극을 형성하고 기판의 다른 면에 백금을 저항체로 사용하여 heater를 형성하였다. 이때 금속 프탈로시아닌이 증착되는 전극 크기는 가로 10 mm, 세로 5 mm이며 전극 사이의 거리는 0.5 mm이다. 이렇게 전극이 형성된 alumina 기판위에 여러 가지 금속 프탈로시아닌 박막을 증착시켰다.

박막을 증착시킬 때 2×10^{-5} torr의 초기 진공도에서 금속 프탈로시아닌 분말을 350, 390 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하였다. 그리고 증발원은 Molybdenum boat를 이용하였으며, 증발원과 기판사이의 거리를 4 cm로 고정시키고 기판은 상온으로 유지시켰다.

화학공학 제37권 제5호 1999년 10월

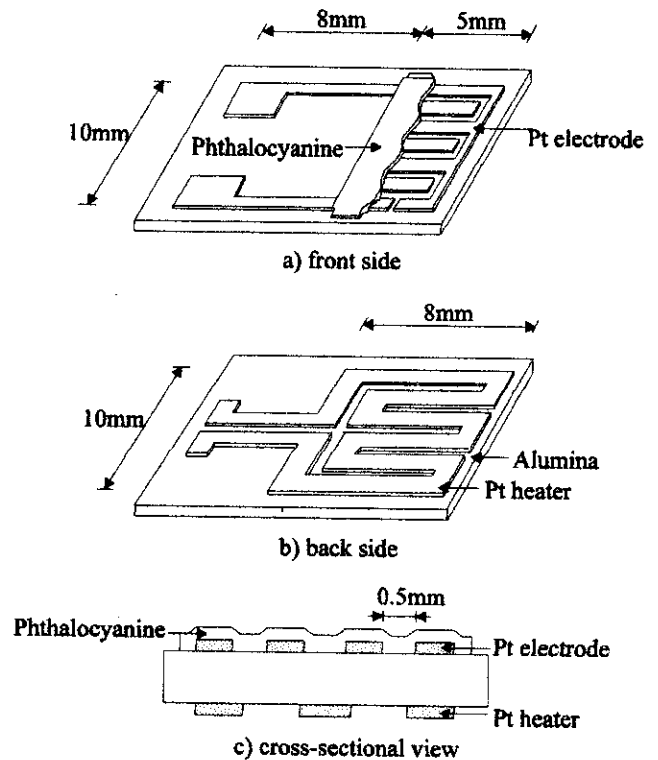


Fig. 2. Structure of the sensing device.

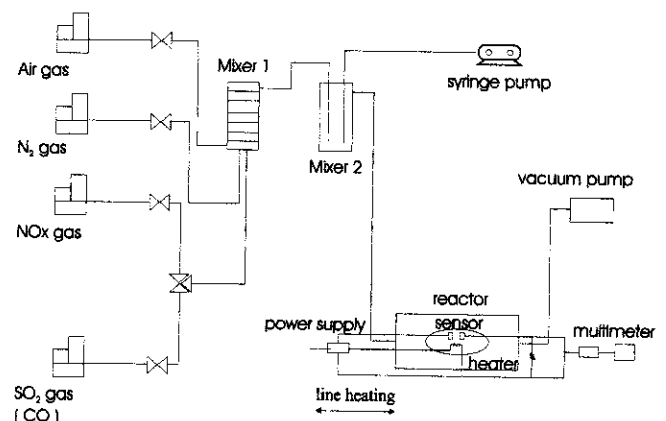


Fig. 3. Schematic diagram of flow system used for measuring the sensitivity of device.

본 연구에서 사용한 센서의 감도 측정 장치는 습도 조절과 감지 가스의 농도 조절 그리고 반응기의 체류시간에 대한 감도의 영향력을 알아보기 위해서 mass flow controller와 혼합기를 이용한 flow system으로 제작하였다.

Fig. 3은 측정시스템의 개략도이다. Power supply에서 공급된 전압으로 소자의 조작 온도를 조절할 수 있으며, 온도 측정을 위해 spot thermometer(Minolta, R-0506C)를 사용하였다. 그리고 가스 감도 측정시 사용된 감지 방식은 전압 검출법으로[16], 회로 정전압(V_{cc})을 D.C. 10 V로 인가하였고, 센서와 부하저항으로 가변저항(R_L)을 직렬 상태로 연결하고, 가변 저항에서의 출력 전압(V_L)을 측정했다. 이때 측정 장치는 Keithley 2001 multimeter를 이용하였다. 이렇게 측정된 출력 전압을 전압 분배 법칙에 의해 아래와 같이 센서 저항(R_s)을 나타냈다.

$$R_s = R_L \left(\frac{V_{cc}}{V_L} - 1 \right)$$

이렇게 계산된 센서 저항을 NO₂ 가스를 주입하기전과 가스 주입후로 나누어 다음과 같이 감도를 표현할 수 있다.

$$S(\%) = \frac{R_{air} - R_s}{R_{air}} \times 100$$

여기서 R_{air} 는 NO₂ 가스를 주입하기전 저항값이고, R_s 는 NO₂ 가스주입후의 센서 저항값이다.

본 연구에서는 유기물을 이용하여 발생하는 초기 저항값(R_s)의 불안정성을 개선하고자 in-situ 상태로 전처리를 실시하였다. 먼저 제작된 모든 박막 소자는 고순도 공기 흐름하에서 200 °C에서 3시간 열처리를 하였으며, 감도 측정 이전에 160 °C에서 1시간 동안 전처리를 하였다. 그리고 원하는 조작 온도를 160 °C에서 낮추어 감응 실험을 수행하였다. 이러한 과정은 박막 물질이 외부 공기와 접촉하면서 이미 흡착되어진 외부 오염물의 영향을 최대한 줄여 주기 위함이다.

3. 실험결과

3-1. 각종 금속 프탈로시아닌(MPc)의 박막 특성

3-1-1. ZnPc, NiPc, FeNc, PbPc 박막

저농도의 NO₂ 가스를 감지하기 위해서 여러 종류의 금속 프탈로시아닌(MPc)을 이용한 박막을 제조하였다. 다음은 ZnPc, NiPc, FePc, PbPc를 각각 0.01 g을 사용하여 증착시킨 박막에 대한 설명이다.

Fig. 4는 온도에 따른 각 박막의 저항을 나타내었다. 저항은 온도가 올라감에 따라 감소하는 경향을 보이며 ZnPc, NiPc, FeNc는 수백 MΩ 정도의 저항을 보이고 있는 반면 PbPc는 19.5 MΩ에서 4.7 MΩ로 상대적으로 낮은 저항을 보이고 있다. 그리고 조작 온도에 따른 저항 변화가 다른 프탈로시아닌 박막보다 PbPc 박막이 거의 없기 때문에 이 온도 범위에서 센서로 쓰기에 가장 적합한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 온도에 따른 NO₂ 5 ppm에 대한 박막의 감도를 나타내었다. PbPc가 ZnPc, NiPc, FeNc보다 우수한 감도를 보이고 있으며, PbPc는 80 °C에서 160 °C까지 일정하면서 높은 감도특성을 보이고, FeNc, NiPc는 120 °C에서 각각 61%, 41%로 최대 감도를 보이고 있다. 또한 ZnPc는 140 °C, 160 °C에서 52%의 최대 감도를 나타내었다. 따라서 중심 금속에 따른 최대점은 서로 다른 것으로 보이나 일반적으로 모든 센서에서 160 °C이상에서는 감도가 감소하는 경향을 보였다. 이것은 이 온도에서 NO₂ 가스의 흡착보다 탈착이 우세하게 작용되는

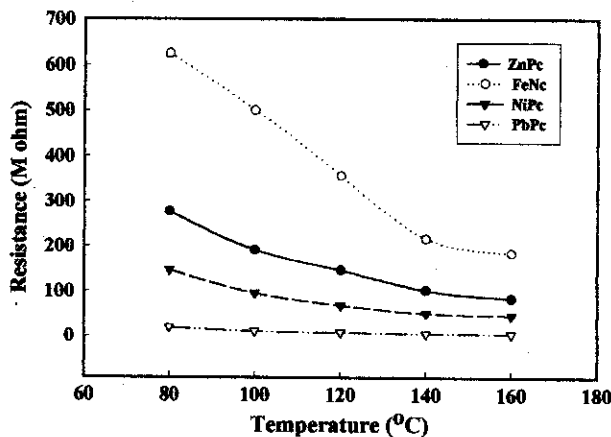


Fig. 4. Resistances of the various Pc films.

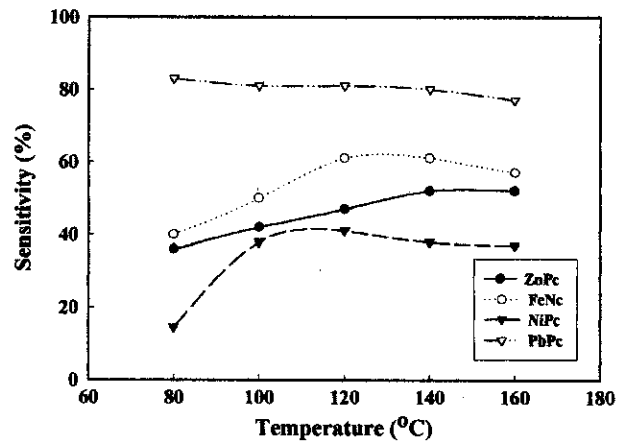


Fig. 5. Sensitivities of the various Pc films.

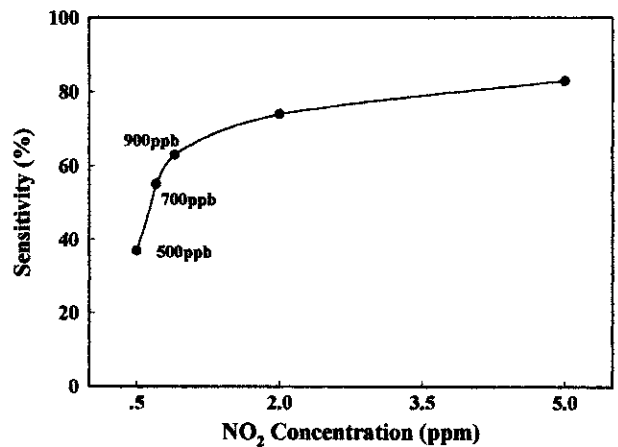


Fig. 6. Sensitivity of the PbPc film as a function of NO₂ concentration.

것으로 생각된다. Fig. 6은 감도가 가장 뛰어난 PbPc의 NO₂ 농도에 따른 감도 변화를 나타낸 포화 농도 곡선인데, NO₂ 500, 700 ppb의 농도에서도 37, 53%의 비교적 높은 감도를 나타내고 있다. 이와 같이 PbPc가 다른 프탈로시아닌에 비해 우수한 감도를 보이는 것은 중심 원자의 효과라고 볼 수 있는데, Jun 등에 의하면 Pb로 치환된 중심 원자 반경이 상대적으로 다른 원자 반경보다 크기 때문에 공간적 위치에 따른 반발력으로 Pb원자가 평면으로부터 약간 이탈된 위치의 독특한 점시형 구조를 갖기 때문이라고 보고한 바 있다[17]. 따라서 본 연구진은 다른 프탈로시아닌보다 저농도에서도 높은 감도를 보이며, 저항이 낮을 뿐 아니라 온도에 따른 저항 변화가 가장 적은 PbPc에 대하여 연구하였다.

3-1-2. PbPc 박막의 특성 파악

PbPc의 결정 형태는 XRD 표준자료인 JCPDS에는 인증된 것이 없지만 크게 두 가지 형태 즉, monoclinic(단사결정)과 triclinic(삼사결정) 형태를 띠고 있다는 것이 일반적이다[18]. 따라서 본 연구진은 alumina와 silicon 기판을 이용하여 그 구조를 확인하였다. 먼저, Fig. 7에서는 무정형 Si(001)기판위에 증착된 XRD 형태이다. 그림을 살펴보면 390 °C의 증착온도의 경우 2θ의 값이 7°와 12°에서 peak ratio가 100:20으로 보이고 있는 반면, 350 °C의 경우 7°와 12°의 peak ratio가 20:100을 나타내고 있다. Collins 등[18]의 연구에 의하면 triclinic결정구조는 2θ값이 7° 즉 d-value값이 11.13 Å에서 주 peak를 형성하고, 2θ값이 12°에서 monoclinic결정구조의 주 peak가 나타난

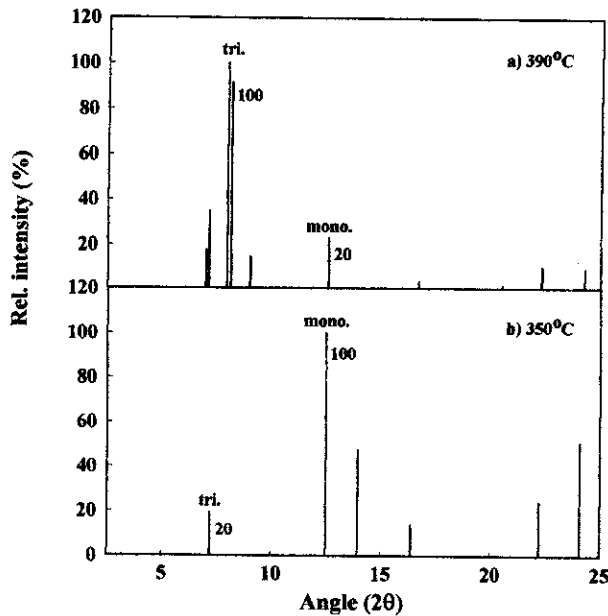


Fig. 7. XRD data of PbPc films on silicon.

다고 보고되어 있다. 이러한 결과들은 silicon 표면에서도 증착 속도나 증착 온도가 결정 형성에 크게 영향을 미친다는 것을 보여주고 있으며, silicon 기판일 경우 390 °C에서 증착시키면 주로 triclinic 구조를 형성하고, 350 °C에서는 monoclinic 결정형태를 가지는 것으로 보인다. Campbell과 Collins[19]는 실제로 이 두 상에 대하여 설명하였는데, monoclinic 결정형태가 triclinic 결정형태보다 NO₂ 가스에 대해 흡착 성질이 우수함을 FT-IR을 이용하여 증명한 바 있다. 그러나 일반적으로 monoclinic 결정형태의 형성과 그 상태의 유지는 매우 어려운 것으로 알려져 있는데 실제로 Miyamoto 등[20]의 PbPc 연구 결과를 살펴보면 상온의 석영 유리 기판에서 1.0 nm/s 이상으로 증착시키면 오직 (320)면만을 가진 monoclinic 결정형태를 가지고, 0.2-0.8 nm/s로 증착시키면 (320)면과 (200)면을 포함하는 monoclinic 형태를 가질 수 있으나 100 °C 이상의 기판 온도 상승이나 10⁻⁴ Pa에서의 annealing으로 쉽게 triclinic 결정형태로 상 전이 현상을 보인다고 하였다. 이러한 주장은 Campbell과 Collins 등[19]의 연구에서도 확인되었는데 그는 0.3 nm/s의 증착 속도로 기판 온도가 70 °C만 되어도 상전이 현상이 나타난다고 보고하고 있으며, 또한 N₂ 분위기에서는 250 °C, 2시간 annealing 함으로써 triclinic 형태를 보인다고 주장하였다. 이러한 결과들은 순수한 monoclinic 결정형태를 이루면서 고온의 장기 안정성이 뛰어난 센서를 제작하기가 어렵다는 것을 나타내 주는 사례가 된다. Fig. 8은 증착 온도 390 °C 및 350 °C에서 alumina 기판위에 증착된 PbPc의 XRD 형태이다. a)를 보면 7°에서 주 peak를 형성하는 triclinic 결정형태와 12°의 주 peak를 갖는 monoclinic 형태가 공존하는 것으로 관찰되었다. 즉 증착 온도가 390 °C일 때, silicon 기판에서는 7°의 triclinic 형태와 12°의 monoclinic 형태 peak비가 100:20 정도를 보이나 alumina에서는 그 비가 100:60 정도로 monoclinic 결정 비율이 증가함을 알 수 있다. 그리고 350 °C에서 증착시킨 박막의 경우, 특이한 점은 triclinic과 monoclinic의 비율이 60:100으로 변화하면서 5°에서의 새로운 peak가 성장하고 있다는 것이다. 이러한 결과는 증착 속도 및 온도 이외에도 기판의 종류가 증착되는 물질의 결정형태에 영향을 주는 것으로 확인되었다.

본 연구에서는 장기 안정성이 떨어지는 monoclinic의 결정형태를 배제하고 보다 안정한 triclinic 결정형태를 구성하여 전기 전도도에 따른 가스 감응 특성을 조사하였다. 그러나 증착시킨 박막이 순수한

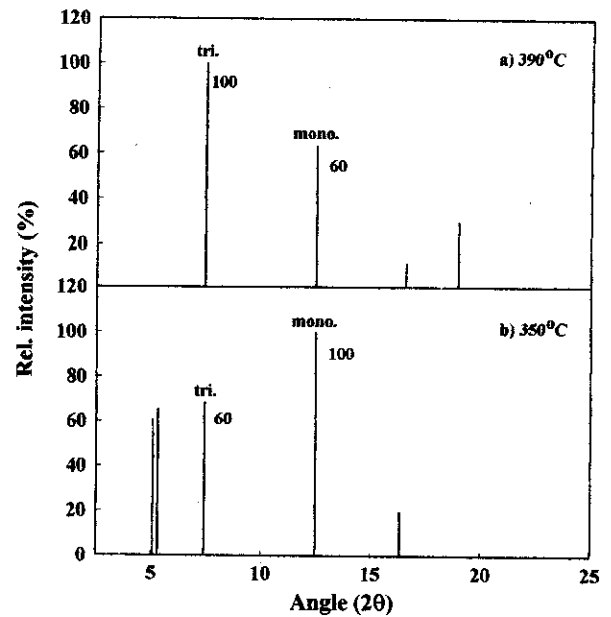


Fig. 8. XRD data of PbPc films on alumina.

triclinic 구조라기 보다는 7°와 12°의 비가 100:60을 나타내는 즉, 약간의 monoclinic 구조를 함유하는 것으로 판단되어지며, 반복적인 전기 전도도 실험 후에도 이 비는 계속 유지됨을 별도의 실험으로 확인하였다.

3-2. 두께에 따른 PbPc 특성

다른 프탈로시아닌 박막에 비해 온도에 대한 저항 변화도 크지 않고 우수한 감도를 보이는 PbPc 박막에 대하여 두께에 따른 특성을 조사하였다. 우선 증량을 달리하여 얻은 박막의 단면 morphology를 SEM으로 확인하였다. Fig. 9는 시료 PbPc 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 g을 polishing한 alumina 기판위에 증착시켜 얻은 박막의 단면 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 증량이 증가할수록 두께가 선형적으로 증가함을 볼 수 있으며, 박막 두께 범위는 0.7(0.01 g)에서 3(0.04 g) μm로 나타났다. Fig. 10은 두께에 따른 PbPc 박막의 온도 저항 특성을 나타낸 그림이다. 두께가 두꺼울수록 저항이 작게 걸리는 것을 볼

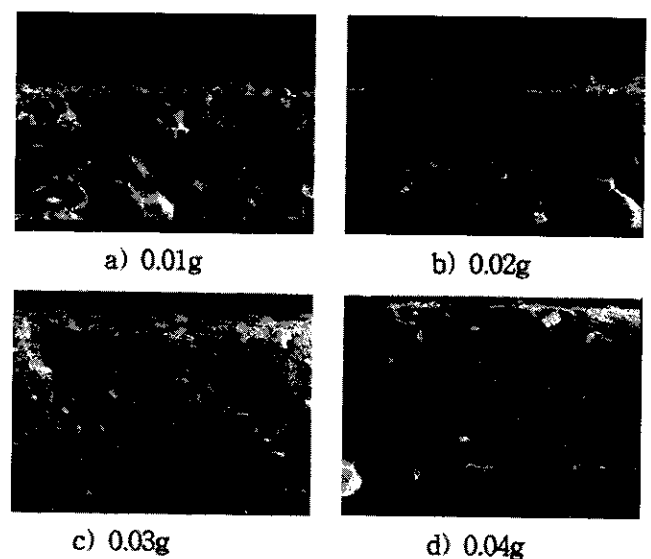


Fig. 9. SEM of PbPc on alumina.

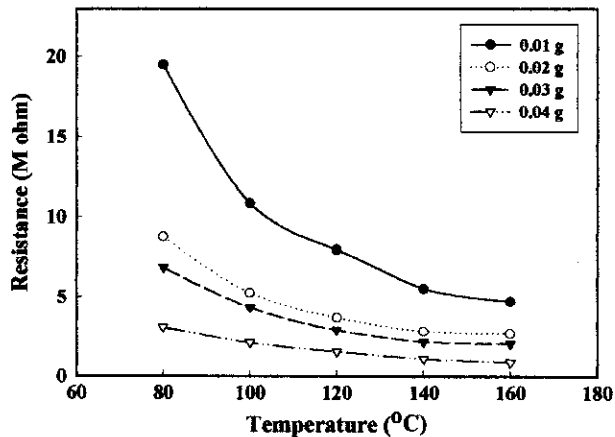


Fig. 10. The effect of film thickness on the resistance of PbPc.

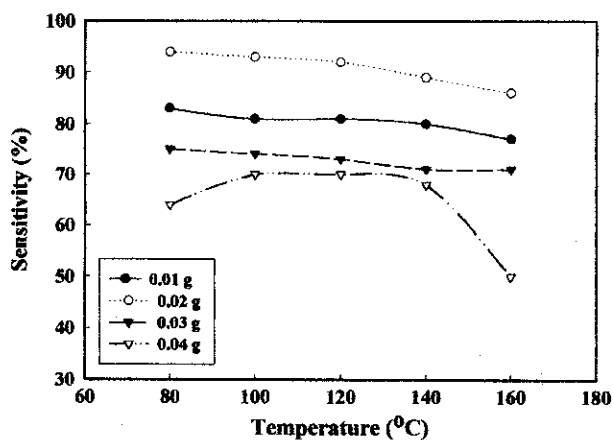


Fig. 11. The effect of film thickness on the sensitivity of PbPc.

수 있으며, 0.02, 0.03, 0.04 g에 대하여 120 °C 이상의 온도에서는 온도에 따른 저항 변화가 크지 않음을 확인할 수 있다.

Fig. 11은 NO₂ 가스를 5 ppm 농도로 고정시키고, 조작온도를 80 °C에서 160 °C로 상승시키면서 두께에 따른 즉, 중량 변화에 따른 PbPc의 감도변화를 나타내었다. PbPc 0.02 g을 증착시켰을 때 최대의 감도를 보이고 이후 PbPc loading이 증가할수록 감도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 모든 박막들은 80 °C에서도 이미 높은 감도를 보이고 있으나 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 120 °C 이하에서는 저항이 높을 뿐 아니라 온도 변화에 대한 저항 변화가 크기 때문에 최적의 온도는 120 °C로 선정하였다.

한편, 프탈로시아닌 박막이 두꺼워질수록 NO₂ 가스의 흡착량이 더 많기 때문에 더 높은 감도를 보일 것이라고 예상할 수 있지만 실제로 감도는 프탈로시아닌 박막이 얇아수록 높아졌는데 이는 Parr[21] 등의 연구 결과를 볼 때 감도에 영향을 주는 인자가 bulk reaction보다 surface reaction이 더 지배적이라는 것을 알 수 있다. 즉, 흡착된 가스가 박막 내부로 확산하는데는 상당한 시간(약 3-4일)이 필요할 뿐만 아니라, 만약 NO₂ 가스가 확산하여 bulk reaction을 한다면 하더라도 상당한 response time이 필요하여 sensor 응답에 큰 영향을 주지 못한다. 반대로 표면 내부로의 확산없이 surface reaction만 감도에 영향을 준다고 가정하면 두께에 상관없이 박막 표면에 동일한 양의 NO₂ 가스가 흡착하고 있을 것이다. 그리고 양 단의 전극위에 프탈로시아닌 박막이 증착되므로 전극과 박막 표면까지의 거리가 상대적으로 짧은 얇은 막이 동일한 표면 흡착량에 따른 보다 큰 전기 전

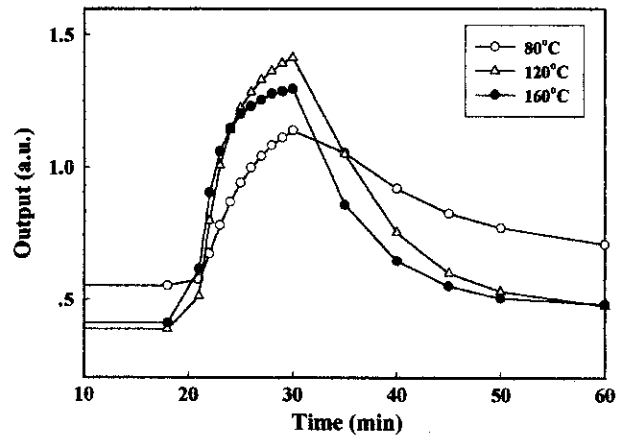
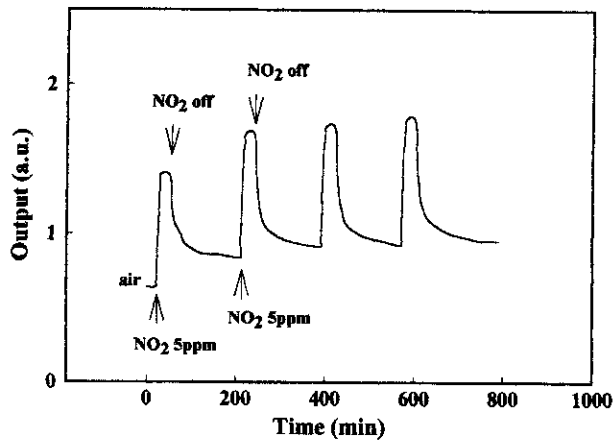
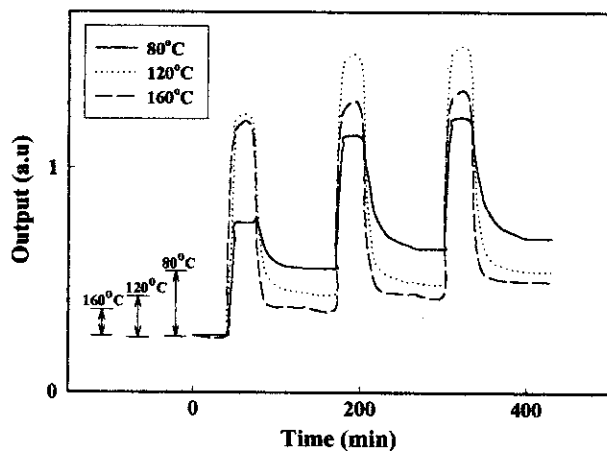


Fig. 12. Response curves at different operating temperatures.

도도 변화를 야기시킬 것이다. 그래서 NO₂의 표면 흡착에 대한 박막의 저항 변화가 더 크기 때문에 얇은 막일수록 감도가 높다고 사료되어진다. 그런데 프탈로시아닌 박막이 너무 얇으면 분자들이 그물을 형성하고 dense하지 못하게 되어 프탈로시아닌으로 덮이지 않는 defect site를 형성하게 되어 저항값을 높이는 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 적어도 0.02 g 이상(두께 1 μm)은 되어야 전체 표면을 고르게 덮을 수 있고 조작 온도에 따른 저항 변화가 크지 않는 것으로 판단하였다. 그리고 프탈로시아닌 박막의 NO₂ 가스에 대한 감도는 박막의 두께뿐만 아니라 분자의 재결정상태, packing density 그리고 중심 Pb 분자의 결합 상태 등의 영향이 있는 것으로 판단되어진다. 이에 대해서는 지속적인 연구가 필요하다.

3.3. PbPc 박막의 흡탈착 성질

Fig. 12는 조작 온도에 대하여 NO₂ 가스의 흡, 탈착 현상을 비교하였다. PbPc를 증착시킨 박막을 이용하여 흡착시에는 5 ppm의 NO₂ 가스를 사용하고, 탈착시에는 NO₂ 가스를 차단시키고 고순도 공기를 주입시켰다. 조작온도를 80, 120, 160 °C로 높일수록 빠르게 포화됨을 알 수 있다. 따라서 응답시간은 더 짧다. 탈착시 80 °C에서는 완전한 곡선을 보이는 반면, 120 °C와 160 °C에서는 빠르게 탈착됨을 알 수 있다. 포화시간의 60%에 해당하는 응답시간은 80, 120, 160 °C에서 각각 4.48, 2.90, 2.33분이며, 포화시간의 80%에 해당하는 응답시간은 각각 6.85, 4.52, 3.75분이다. 탈착할 때 10분후의 회복속도도 각각 초기 출력 전압의 39, 66, 73%이다. 비록 160 °C의 조작온도가 11에서 보듯이 120 °C보다 감도가 줄어드는 단점 때문에 본 연구에서는 주로 120 °C에서 실험을 수행하였다. 또한, flow system에서 steady state에 도달하는 농도의 80%에 해당하는 시간이 7.09분을 고려한다면 response time은 아주 짧은 시간으로 실용화에 문제가 없을 것으로 판단된다. 실제로 batch system에서 응답시간을 알아본 결과 포화 농도의 80%에 해당하는 응답시간이 6초 정도로 아주 짧은 시간이었다. 그리고 완전한 탈착에 걸리는 시간도 160 °C와 거의 동일하므로 가장 적절한 조작온도를 120 °C로 선정하였다. Fig. 13은 120 °C의 조작온도에서 5 ppm NO₂ 가스에 대한 연속적인 흡, 탈착 사이클이다. 역시 탈착시에는 온도 변화없이 고순도 공기를 주입시켰다. 첫 번째 사이클이후 두 번째 사이클부터는 동일한 흡, 탈착 현상을 보이고 있어, 제조된 소자가 NO₂ 감지 센서로 이용될 수 있음을 보여주고 있다. 조작 온도를 80, 120, 160 °C로 변화시키기에 따라서 나타나는 현상을 Fig. 14에 비교하였다. 온도가 상승함에 따라 흡착시의 최대 준위가 변하고 있기는 하지만, 탈착시 기준점의 준위가 낮아지고 있음을 볼 수 있으며, 이는 site에 따라서 가역적 흡착과 비가역 흡착이

Fig. 13. Adsorption and desorption cycle for 5 ppm NO₂ gas.Fig. 14. The effect of operating temperature on the amount of NO₂ gas adsorbed irreversibly.

존재하고, 온도가 증가함에 따라 비가역 탈착량의 증가에 따른 기준 준위의 감소로 설명할 수 있다.

3-4. 수분의 영향

대기 중에서 소자의 안정성에 가장 큰 영향을 미친다고 판단되는 수분의 효과를 살펴보기 위한 실험을 수행하였다. NO_x 센서로 주로 활용하는 WO₃계의 금속 산화물 센서와 PbPc 유기물 센서를 120°C의 조작온도에서 실험하였다. 여기서 W는 WO₃, CTW는 WO₃에 TiO₂를 coprecipitation 방법으로 제조한 시료에 대한 소자이다.

수분을 주입하였을 때 WO₃계 소자들은 저항이 감소되었고, 프탈로시아닌 소자들은 저항이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 물분자가 Pc에 흡착하여 전기 전도도 변화를 일으킨다고 판단할 수 있으며, WO₃의 경우 일반적으로 n형 반도체에 속하며, 프탈로시아닌의 경우에 p형 반도체[22]에 속하기 때문에 저항 변화가 상반되는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 실제 환경에 해당될 수 있는 상대습도 90%의 조건에서 수분에 따른 감도 변화를 검토하였다. 수분을 주입하기전 건조 공기 상태일 때와 0.012 cc/min의 수분을 주입하여 90% 상대습도를 만든 후의 감도 변화를 Fig. 15에 나타내었다. 수분의 존재 유, 무에 따른 NO₂ 5 ppm에 대한 감도 변화는 WO₃계열들이 14.8, 5.6%의 감소를 나타내는데 반해서 PbPc계열은 오히려 3.4%의 작은 감도의 증가를 보이고 있다. 이것은 유기물 반도체 즉 프탈로시아닌이 NO₂ 가스 흡착 site에 물 분자로 인해 영향을 적게 받고

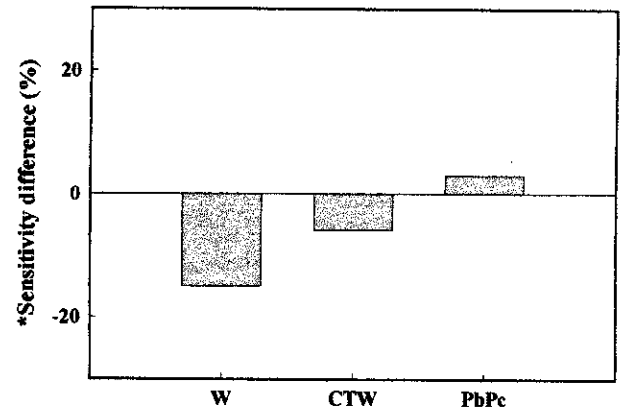


Fig. 15. The increasing ratio of sensitivity at 90% relative humidity to that of dry gas.

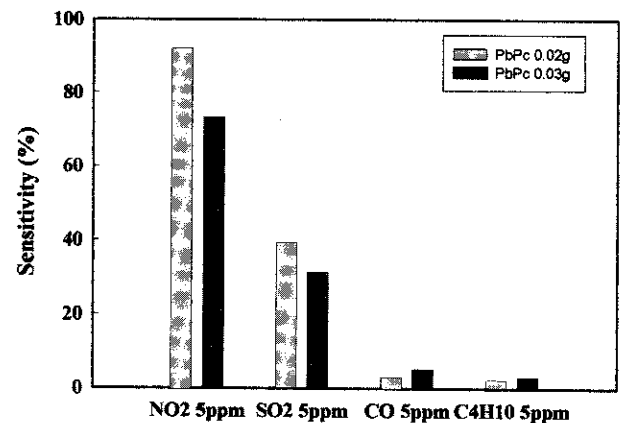


Fig. 16. Selectivities of PbPc sensor to various toxic gases.

있다는 것을 알 수 있다. 또한 WO₃의 경우는 물의 흡착 site나 NO₂의 흡착 site가 같다고 볼 수 있어 물과 NO₂가 경쟁 흡착하는 것으로 생각된다. 그러나 프탈로시아닌의 경우는 서로 다른 흡착 site가 존재하기 때문에 물로 인한 deactivation을 줄여주는 것으로 사료되어진다. 이는 선택도 관점에서 상당히 고무적인 현상이라고 생각한다. 그런데 LB법으로 제조된 프탈로시아닌 NO₂ 센서에 대하여 습도의 영향을 살펴본 연구에서 수분이 감응막에 흡착되면 35°C의 QCM(수정 진동자)의 조작 온도에서 NO₂ 가스에 대한 미세한 질량 변화를 감지해 낼 수 없으므로 수분이 감도에 민감함을 주장하였는데, 본 연구에서는 동작 온도가 120°C인 반도체 센서이므로 수분의 영향을 많이 줄여주는 것으로 생각되었다.

3-5. 선택도

Fig. 16은 여러 가지 가스에 대한 0.02 g, 0.03 g PbPc의 감도를 조작 온도 120°C에서 나타낸 것이다. SO₂, CO, C₄H₁₀ 5 ppm에 대하여 각각 40, 5, 3%이하의 감도를 보이고 있다.

대부분의 NO_x 배출 장소에는 SO_x, CO, C₄H₁₀ 등의 가스가 함께 나올 가능성이 많은데, 이러한 결과는 NO₂ 센서의 선택성 측면에서 볼 때 매우 고무적인 결과라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 진공 증착법을 이용하여 여러 가지 금속 프탈로시아닌 박막을 제조하여 그 물성을 조사하고 NO₂ 가스에 대하여 감도 및

특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PbPc 박막이 ZnPc, FePc, NiPc 박막들 보다 낮은 저항을 가지며 온도에 대한 저항 변화가 작고 NO₂ 가스에 대하여 우수한 감도를 보였다.
- (2) Alumina기판에 PbPc를 390 °C에서 증착시킨 박막은 triclinic과 monoclinic결정형태가 100:60의 혼합상태를 보이며 반복 실험후에도 그 구조에는 크게 변화가 없었다.
- (3) PbPc 박막은 두께가 적어도 1 μm 이상에서는 두께가 얇을수록 저항이 크고, NO₂ 가스에 대하여 감도가 높다.
- (4) NO₂ 가스 감지의 가장 적절한 조작온도는 120 °C이다.
- (5) 연속적인 흡탈착 실험으로 가역적인 흡, 탈착 site가 존재하고 비가역적인 site는 온도가 증가함에 따라 줄어든다. 그리고 PbPc 박막 소자는 연속적인 작동이 가능함을 보여준다.
- (6) PbPc소자들은 90%의 상대습도 범위에서는 저항과 감도가 건조 공기하에서와 비교해 볼 때 변화가 거의 없다.
- (7) PbPc는 SO₂, CO, C₄H₁₀ 등의 가스에 비해서 NO₂에 대한 선택성이 좋다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특장기초 연구과제(과제 번호: 96-0502-09-01-3)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서, 연구비를 지원해주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. Collins, R. A., Abass, A. K. and Krier, A.: *Thin Solid Films*, **239**, 268(1994).
2. Kanamori, M., Okamoto, Y., Ohya, Y. and Takahashi, Y.: *J. Ceram. Soc. Jan.*, **103**(2), 113(1995).
3. Matsushima, S., Kunitsugu, S., Kobayashi, K. and Okada, G.: *J. Ceram. Soc. Jan.*, **103**(3), 302(1995).
4. Lampe, U., Gerblinger, J. and Meixner, H.: *Sensors and Actuators B*, **26**(1995).
5. Matsushima, S., Ikeda, D., Kobayashi, K. and Okada, G.: *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 621(1993).
6. Akiyama, M., Tamaki, J., Miura, N. and Yamazoe, N.: *Chemistry letters*, 1611(1991).
7. Nakamura, Y., Ishikawa, S., Koyama, R. and Yamagata, H.: *J. Ceram. Soc. Jan.*, **102**(3), 273(1994).
8. Kudo, S., Ohnishi, H., Matsumoto, T. and Ippommatsu, M.: *Sensors and Actuators B*, **23**, 219(1995).
9. Moriya, K., Enomoto, H. and Nakamura, Y.: *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 412(1993).
10. Miura, N., Yao, S., Shimizu, Y. and Yamazoe, N.: *Sensors and Actuators B*, **13-14**, 387(1993).
11. Capobianchi, A., Paoletti, A. M., Pennesi, G. and Rossi, G.: *Sensors and Actuators B*, **48**, 333(1998).
12. Bott, B. and Jones, T. A.: *Sensors and Actuators B*, **5**, 43(1984).
13. Gould, R. D.: *Coordination Chemistry Reviews*, **156**, 237(1996).
14. Azim-Araghi, M. E., Krier, A. and Abass: *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1625(1997).
15. Kim, S. R., Choi, S. A., Kim, J. D., Choi, K. H., Park, S. K. and Chang, Y. H.: *Synthetic Metals*, **71**, 2293(1995).
16. Seiyama, T.: *Denki Kagaku*, **40**(3), 244(1972).
17. Collins, R. A. and Belghachi, A.: *Material letters*, **8**, 349(1989).
18. Collins, R. A., Krier, A. and Abass, A. K.: *Thin Solid Films*, **229**, 113(1993).
19. Campbell, D. and Collins, R. A.: *Phys. Stat. Sol.*, (a)**152**, 431(1995).
20. Miyamoto, A., Nichogi, K., Taomoto, A., Nambu, T. and Murakami, M.: *Thin Solid Films*, **256**, 64(1995).
21. Parr, A. T. J., Krier, A. and Collins, R. A.: *Thin Solid Films*, **230**, 225(1993).
22. Kanefusa, S. and Nitta, M.: *Material letters*, **18**, 349(1989).