



등록특허 10-2694447



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월13일

(11) 등록번호 10-2694447

(24) 등록일자 2024년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 216/06 (2006.01) *C08F 216/08* (2006.01)

C08F 8/10 (2006.01) *G01N 27/414* (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 216/06 (2013.01)

C08F 216/08 (2022.08)

(21) 출원번호 10-2024-0058358

(22) 출원일자 2024년05월02일

심사청구일자 2024년05월02일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Controlled Release, Vol. 148, pp. 234-240(2010.08.19.)*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

서울시립대학교 산학협력단

서울특별시 동대문구 서울시립대로 163 (전농동, 서울시립대학교내)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

서정화

서울특별시 양천구 목동동로 339, 25층 A-2503호 (목동, 목동트윈빌)

박유정

서울특별시 동대문구 이문로8길 9-6 (회경동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인명인

전체 청구항 수 : 총 7 항

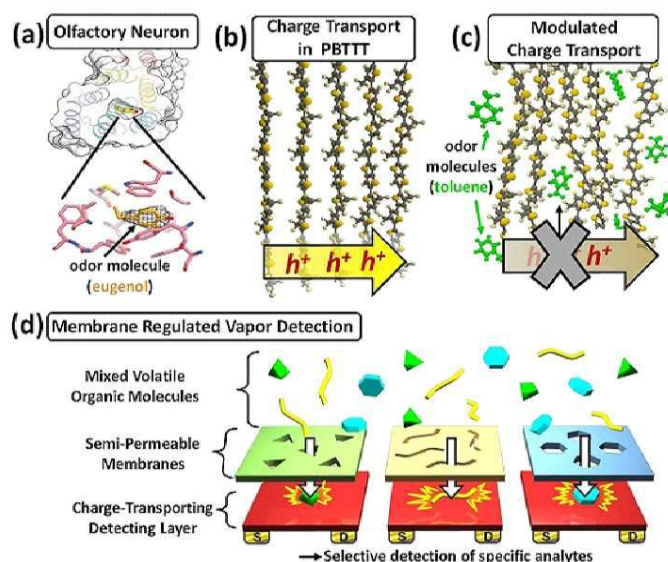
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 반투과성 고분자 멤브레인을 이용한 유기 전자코 및 이를 이용한 화학종 감지방법

(57) 요약

본 발명은 반투과성 고분자 멤브레인을 이용한 유기 전자코 및 이를 이용한 화학종 감지방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 신규한 폴리비닐알코올 기반의 반투과성 고분자 멤브레인을 적용한 화학센서는 분석물에 대한 월등히 향상된 선택성으로 화학종을 감지 및 구별할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08F 8/10 (2013.01)

G01N 27/4141 (2013.01)

G01N 33/0047 (2024.05)

(72) 발명자

위커 브라이트제임스

서울특별시 양천구 목동동로 339, 25층 A-2503호
(목동, 목동트윈빌)

마티벤가 말로리

서울특별시 동대문구 경희대로 26, 스페이스 21 정
보디스플레이학과 (회기동)

김재영

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 129동 302호 (방이동, 올림픽선수기자촌아파트)

이재현

서울특별시 동대문구 회기로31가길 34-5, 205호 (회경동)

(56) 선행기술조사문헌

Scientific Polymer Products, Poly(vinyl pivalate), Technical Data Sheet(2020.)*

KR101206914 B1*

Materials Today Electronics, Vol. 6, 100069(2023.10.16.)*

US20060237310 A1*

US20220026389 A1

KR1020060005039 A

JP2002503272 A

JP1998251124 A

EP03211409 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711200027

과제번호 00280624

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 Highly p-도핑된 기능성 유·무기 복합 반도체

과제수행기관명 서울시립대학교

연구기간 2023.09.01 ~ 2024.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

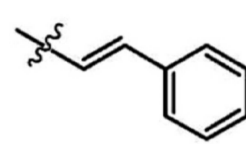
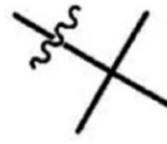
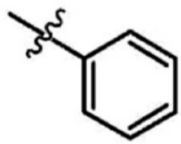
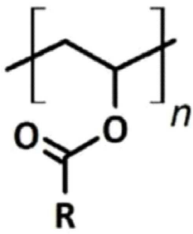
삭제

청구항 3

다음 단계를 포함하는 화학식 1의 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법:

- (a) 마이크로파 반응기에서 화학식 3의 폴리비닐알코올을 용매 중에서 용해시키는 단계; 및
- (b) 용해된 폴리비닐알코올에 염기 및 화학식 4의 아실클로라이드를 첨가하여 반응시키는 단계.

[화학식 1]



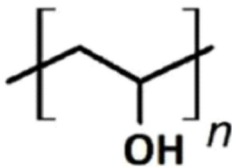
화학식 1에서 R은

은 50 내지 5000의 정수이다.

또는

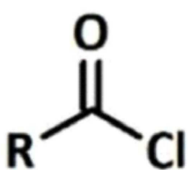
이고, n

[화학식 3]



화학식 3에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[화학식 4]



청구항 4

제3항에 있어서, 상기 (a) 단계의 용매는 1-메틸이미다졸, N-메틸피롤리돈, 다이메틸 포름아마이드 및 다이메틸 설펍사이드로 구성된 군에서 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 (b) 단계의 반응 시간은 5분 ~ 24시간인 것을 특징으로 하는 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법.

청구항 6

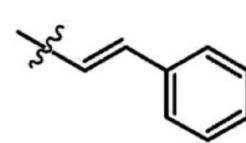
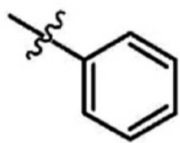
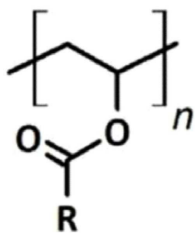
삭제

청구항 7

유기 전계 효과 트랜지스터(OFET); 및

상기 OFET 상에 아래 화학식 1 또는 화학식 2의 폴리비닐알코올 화합물로 코팅된 고분자 멤브레인;을 포함하는 화학센서.

[화학식 1]



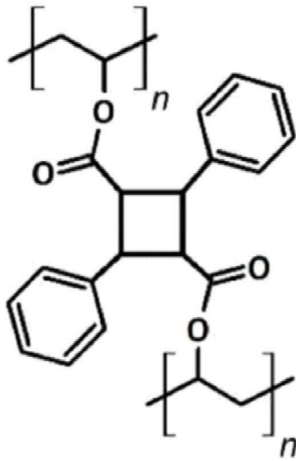
화학식 1에서 R은

은 50 내지 5000의 정수이다.

또는

이고, n

[화학식 2]



화학식 2에서 n 은 50 내지 5000의 정수이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 고분자 멤브레인의 두께는 50nm ~ 1 μ m인 것을 특징으로 하는 화학센서.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제7항의 화학센서를 화학종과 접촉시키고 시간 경과에 따른 드레인 전류를 측정하여 화학종을 감지하는 단계를 포함하는 화학센서를 이용한 화학종의 감지방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 화학종은 휘발성 유기 화합물(VOCs)인 것을 특징으로 하는 화학센서를 이용한 화학종의 감지방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 반투과성 고분자 멤브레인을 이용한 유기 전자코 및 이를 이용한 화학종 감지방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학센서에 신규한 폴리비닐알코올 기반의 반투과성 고분자 멤브레인을 사용하여 분석물에 대한 월등히 향상된 선택성으로 화학종을 감지 및 구별할 수 있는 반투과성 고분자 멤브레인을 이용한 유기 전자코 및 이를 이용한 화학종 감지방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 전자기기는 컴퓨터에서 전화, 가전제품, 심지어 의류에 이르기까지의 거의 모든 분야에서 활용되고 있다. 최근 인터넷을 기반으로 모든 사물을 연결하여 정보를 상호 소통하는 지능형 기술인 사물인터넷(IoT)이라는 개념이 대두되면서 세상은 더욱 긴밀히 연결되고 있다[1]. 이를 위한 정확한 감지, 통신 및 제어 시스템이 발전하고 센서의 개발은 필수불가결한 요소가 되었다. 빛, 소리, 모양의 변형 등을 정밀하게 감지할 수 있는 다양한 센서가 개발되고 있다. 그러나 맛이나 냄새를 감지하는 화학 센서는 상대적으로 연구 개발이 미진한 상태이다[2,3]. 전자코(electronic nose, E-nose)는 냄새 감지라는 생물학적인 후각 센싱 과정을 모방하는 화학 센서로, 다수의 가스/증기 센서와 신경망 신호 처리 시스템을 결합하여 구성된다[4,5](도 1). 다양한 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds, VOCs) 또는 분석물이 센서 어레이와 상호 작용함에 따라, 전자코는 다양한 센서의 독특한 응답신호를 기반으로 대기 중에 어떤 VOCs가 존재하는지 식별할 수 있다[6,7]. 그러나 이러한 개발 노력에도 불구하고 전자코는 아직 상용화되지 못하고 있다. 실용화를 위해서는 높은 제작 단가, 센서의 낮은 선택성, 회로의 직접화 등 극복해야 할 여러 당면 과제들이 있다[8,9].
- [0004] 1960년 Seyama 연구진이 처음으로 ZnO를 가스 센서로 사용한 이후로 SnO₂과 같은 금속 산화물 반도체(Metal Oxide Semiconductors, MOSs)는 가스 감지 연구 및 상업적으로 이용 가능한 화학 센서에서 가장 널리 사용되고 있다. MOS 센서는 MOS 표면에서의 흡착 또는 산화-환원 반응으로 인한 전기 신호 변화를 통해 증기 상 분석물을 감지한다. 그러나 이러한 센서들은 방향성 화합물과 같은 VOCs에 대한 감도와 선택성을 향상시키기 위한 동작 온도가 매우 높다. 예를 들어, MOS 센서는 알코올 및 케톤을 감지하려면 200℃ 이상, 알케인을 감지하려면 400℃ 이상이 필요하다[5]. 이러한 높은 동작온도는 센서의 선택성을 어느 정도 높일 수 있지만 소자 응용에 있어 치명적인 단점이라 할 수 있고 극히 일부 VOCs를 대상으로만 연구가 진행되었다[4,5]. 또한, MOS 소재는 대부분 유기용매에 녹지 않기 때문에 MOS 센서 공정을 복잡하게 하는 주요 요인이 되며 대면적 센서 어레이 제작이 어렵다[4]. 이러한 이유로 MOS 소재를 대체할 수 있는 소재 및 구조에 관한 연구가 수십년 간 진행되었다. 1977년 Shirakawa 연구진이 폴리아세틸렌을 기반으로 하는 유기 전계 효과 트랜지스터(OFETs)를 보고한 이후로 많은 이론적·실험적 연구가 진행되고 있다[12]. OFETs는 유연성, 저비용 제조 및 저전력 구동과 같은 많은 장점을 가지고 있다. 특히, 금속 산화물 반도체 전계 효과 트랜지스터(MOSFETs)를 사용할 수 없는 응용 분야에서의 OFETs 연구가 활발히 진행되고 있다[13,14,15,16,17].
- [0005] 화학 기체 센서 응용을 위한 OFET의 한 예로서 활성 물질로 공액성 고분자(CPs)를 사용한 CP FETs가 있다. MOSFET 기반 기체 센서는 MOS 활성 층 표면에 흡착되어 산화환원 반응을 유발하는 VOCs만을 감지할 수 있다. 다양한 종류의 휘발성 유기 화합물이 MOS 표면에 흡착되더라도 유사한 전자 효과를 일으키기 때문에 MOSFET 센서는 VOCs에 대한 선택성이 매우 낮다. 이는 MOSFET 센서를 통해 식별 가능한 고유 VOC의 다양성이 부족함을 의미한다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 전략으로 CP FETs의 센서응용 가능성이 부각되고 있다.
- [0006] 자연에서는 휘발성 유기 화합물(VOCs)과 후각 수용체 간의 물리화학적 상호작용을 통해 후각 뉴런이 신호를 생성한다. 이 상호작용은 분자의 부피, 모양, 극성 및 VOCs와 후각 수용체의 유기 기 부분 간의 응집 등이 있다. 예를 들어, 휘발성 물질인 유젠올이 곤충(*Machilis hrabei*)의 MhOR5 수용체와 상호작용하는 모식도가 도 2a에서 나타나 있다[18]. 하나의 휘발성 물질 분자는 여러 후각 수용체와 다양한 친화도로 상호작용할 수 있고, 각 수용체는 많은 휘발성 물질 분자와 상호작용할 수 있다. 고유 신경 신호 어레이를 생성하기 위해 다양한 수용체가 필요하며, 포유 동물에서는 약 1000개의 고유한 냄새 수용체가 있는 것으로 알려져 있다.
- [0007] CP FET 센서의 센싱 메커니즘은 기본적으로 MOSFET 센서와 근본적으로 다르며, 살아있는 후각 뉴런이 작동하는 메커니즘과 더 가까운 유사성을 가지고 있다. CP FETs에서는 표면과 상호작용하는 것이 아니라, VOCs는 감지층에 흡착된 후 CPs 층으로 확산하는 경향이 있다. 한 번 분석물이 활성 채널로 확산되면, CP FET 채널 내의 반도체 π -공액성 망을 통해 전류를 변조하는 π - π 스택킹의 교란 및 구조적 변화가 발생한다(도 2b 및 도 2c). 이러한 상호작용은 상온에서 발생하며, VOCs와 CPs 간의 불가역적인 산화환원 반응에 의존하지 않는다[18]. 첫째로 분석물의 확산은 CPs의 π - π 스택킹 모양에 변화를 일으켜 소스-드레인 전류(I_{DS})의 변화를 일으킨다. CP FETs에서는 디바이스 행동에 영향을 미칠 수 있는 여러 추가적인 현상이 발생할 수 있는데, 특히 축적층에 분석물이 존재함에 따라 충전 트래핑 현상이 발생할 수 있으며, 이는 디바이스의 이동도, 문턱 전압 및 전류점멸비(ION/OFF)에 영향을 미친다. 반데르발스(Van der Waals) 힘, 수소 결합, 이온 상호작용, 소수성-친수성 힘 등은 VOCs와 CPs 간에 발생하는 특별한 상호작용에 영향을 주며, 이는 CP FET 디바이스를 통한 전하 전송 및 전류를 변화시킨다.

[0008] 이러한 상호작용은 CP의 구조뿐만 아니라 VOCs의 구조에도 의존하며, MOSFET에 비해 OFET의 전자적 특성(예: 이동도(μ), 문턱 전압(V_{TH}), 전류점별비 ($I_{ON/OFF}$), I_{DS})의 변화의 다양성을 가져올 수 있다[4,13,16,19]. 더욱이, CP FETs는 우수한 생체 적합성과 낮은 작동 전력 및 온도를 가지고 있어 전자코 응용에 이상적인 센서라 할 수 있다[19,20,21]. 또한, CP FETs와 VOCs 간의 고유한 상호작용은 동물 후각 기관에서 냄새 감지의 기초를 이루는 자물쇠-키 모델과 유사하다고 할 수 있다.

[0009] CP FETs를 사용하여 다양한 센싱 소재를 포함하는 CP FET 어레이를 만들어 전자코를 개발할 수 있다. 동일한 고분자의 백본을 기반으로 CPs의 작용기를 달리함으로써 서로 다른 분자와의 상호작용 시 선택적으로 상호작용하고 구별되는 신호를 보낼 수 있는 다양한 활성 물질을 만들 수 있다[21]. 그러나 OFET에 적합한 높은 전하 이동도를 갖는 CPs를 합성하는 것은 일반적으로 복잡하고 어려운 작업으로 비용이 많이 들고 수율이 낮다[22-24].

[0011] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하여 다양한 화학종에 대하여 높은 선택성을 가진 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 기반 센서를 생산하기 위하여 예의 노력한 결과, 화학센서에 신규한 폴리비닐알코올 기반의 반투과성 고분자 멤브레인을 사용할 경우, 분석물에 대한 월등히 향상된 선택성으로 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트 등을 포함한 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 화학종을 감지 및 구별할 수 있다는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2009-0101906호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제10-0463677호

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) [1] F. Wen et al., Nano Energy 78 (2020) 105155.
(비특허문헌 0002) [2] M. Meyyappan, Small. 12 (2016) 2118-2129.
(비특허문헌 0003) [3] S. Siyang, R et al., in: Proceedings of the IEEE International Conference on Consumer Electronics-Taiwan, 2018, pp. 18-
(비특허문헌 0004) [4] F.J. Liao, Response (2009).
(비특허문헌 0005) [5] A. Berna, Sensors 10 (2010) 3882-3910.
(비특허문헌 0006) [6] N.S. Ramgir, ISRN Nanomater. 2013 (2013) 1-21.
(비특허문헌 0007) [7] S.W. Chiu et al., Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: a review, 2013.
(비특허문헌 0008) [8] J.B. Chang et al., J. Appl. Phys. 100 (2006).
(비특허문헌 0009) [9] J.N. Barisci et al., Sens. Actuators B Chem 84 (2002) 252-257.
(비특허문헌 0010) [10] T. Seiyama et al., Anal. Chem. 34 (1962) 1502-1503.
(비특허문헌 0011) [11] G. Neri, Chemosensors 3 (2015) 1-20.
(비특허문헌 0012) [12] C.K. Chiang et al., Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098-1101.
(비특허문헌 0013) [13] X. Wu et al., J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst. 7 (2017) 92-101.
(비특허문헌 0014) [14] K.P. Goetz et al., Conductivity Measurements of Organic Materials Using Field-Effect Transistors (FETs) and Space-Charge-Limited Current (SCLC) Techniques, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2019.
(비특허문헌 0015) [15] H. Klauk, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 2643-2666.

- (비특허문헌 0016) [16] H. Fan, S et al., Org. Electron. 67 (2019) 247-252.
- (비특허문헌 0017) [17] C. Zhang et al., Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 2087-2107.
- (비특허문헌 0018) [18] J. del M´armol et al., Nature 597 (2021) 126-131.
- (비특허문헌 0019) [19] H. Li et al., Vapor Sensing Using Organic, Polymer, and Nanomaterial Field-Effect Transistors, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2019.
- (비특허문헌 0020) [20] P. Mougkogiannis et al., Sensors (Switzerland) 21 (2021) 1-16.
- (비특허문헌 0021) [21] A. Lv et al., Sensors (Switzerland) (2017) 17.
- (비특허문헌 0022) [22] X. Zou et al., Front. Chem. 9 (2021) 1-6.
- (비특허문헌 0023) [23] J. Zhang et al., Acc. Chem. Res. 50 (2017) 1654-1662.
- (비특허문헌 0024) [24] X. Zhang et al., Adv. Mater. 30 (2018) 1-34.
- (비특허문헌 0025) [25] T. Graunke et al., J. Sensors 2016 (2016).
- (비특허문헌 0026) [26] J.K. Lee et al., Polym. Rev. 57 (2017) 695-747.
- (비특허문헌 0027) [27] R.M. Felder et al., Gases Vapors 17 (1980).
- (비특허문헌 0028) [28] D.J. Buckley et al., J. Polym. Sci. 56 (1962) 175-188.
- (비특허문헌 0029) [29] A.A. Sapalidis, Symmetry. (Basel) 12 (2020).
- (비특허문헌 0030) [30] G.S. Qiang Dong et al., J. Appl. Polym. Sci. 122 (2011) 1350-1357.
- (비특허문헌 0031) [31] E. Marin et al., J. Pharm. Pharmacol. 8 (2014) 674-684.
- (비특허문헌 0032) [32] S.A. Eastman et al., Macromolecules. 43 (2010) 4584-4588.
- (비특허문헌 0033) [33] V. Gim´enez et al., Polymer. (Guildf) 40 (1999) 2759-2767.
- (비특허문헌 0034) [34] C.D. Petruczok et al., Macromol. Rapid Commun. 35 (2014) 1345-1350.
- (비특허문헌 0035) [35] W.S. Lyoo et al., Mater. Lett. 59 (2005) 3558-3562.
- (비특허문헌 0036) [36] I. Assaid et al., J. Phys. Chem. B 108 (2004) 2801-2806.
- (비특허문헌 0037) [37] A.M. Gaikwad et al., Org. Electron. 30 (2016) 18-29.
- (비특허문헌 0038) [38] Q.Y. Wu et al., J. Phys. Chem. B. 116 (2012) 8321-8330.
- (비특허문헌 0039) [39] T. Li et al., J. Mater. Chem. A. 9 (2021) 14545-14552.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015]

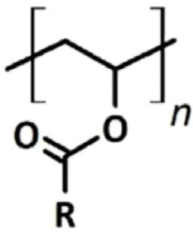
본 발명의 목적은 높은 수준의 탁월한 선택성 특성을 가짐과 동시에 경제적으로 화학센서를 제작할 수 있는 고분자 멤브레인, 이를 적용한 화학센서, 화학센서의 제조방법 및 이를 이용한 다양한 화학종의 감지방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

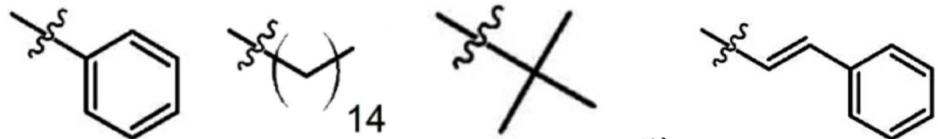
[0017]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물을 제공한다:

[0018] [화학식 1]



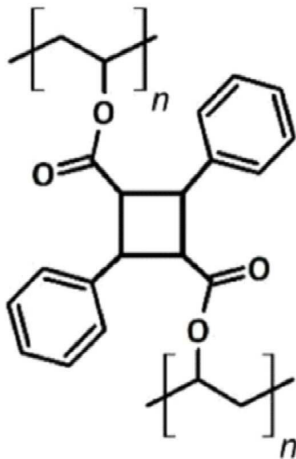
[0019]



[0020] 화학식 1에서 R은 , 또는 이고, n 은 50 내지 5000의 정수이다.

[0021] 본 발명은 또한, 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 가교결합된 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물을 제공한다:

[0022] [화학식 2]

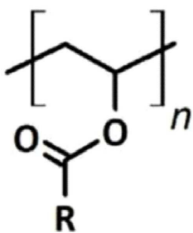


[0023]

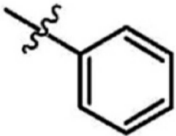
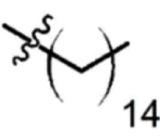
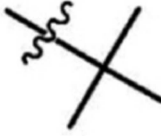
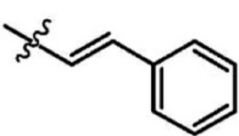
[0024] 화학식 2에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0025] 본 발명은 또한, (a) 마이크로파 반응기에서 화학식 3의 폴리비닐알코올을 용매 중에서 용해시키는 단계; 및 (b) 용해된 폴리비닐알코올에 염기 및 화학식 4의 아실클로라이드를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1의 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법을 제공한다:

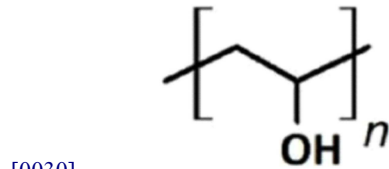
[0026] [화학식 1]



[0027]

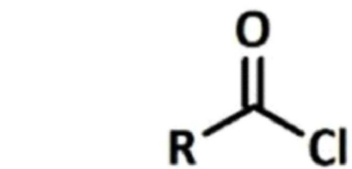
[0028] 화학식 1에서 R은 ,  14,  또는  이고, n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0029] [화학식 3]



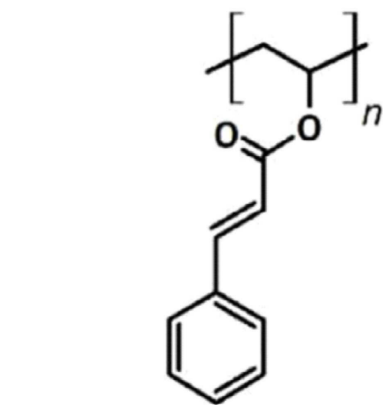
[0031] 화학식 3에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0032] [화학식 4]



[0034] 본 발명은 또한, 화학식 1-4의 폴리(비닐 시나메이트)에 UV 빛을 조사하여 가교결합시키는 단계를 포함하는 화학식 2의 가교결합된 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법을 제공한다:

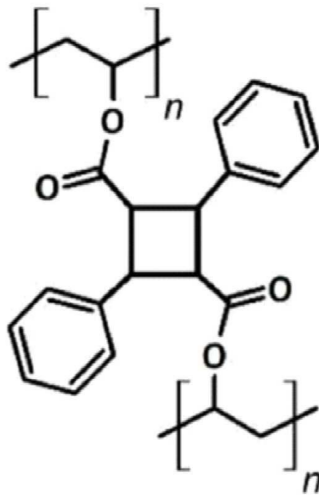
[0035] [화학식 1-4]



[0036]

[0037] 화학식 1-4에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 화학식 2에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0041]

본 발명은 또한, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET); 및 상기 OFET 상에 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물로 코팅된 고분자 멤브레인;을 포함하는 화학센서를 제공한다.

[0042]

본 발명은 또한, OFET에 상기 화학식 1의 화합물로 코팅시키는 단계를 포함하거나, OFET에 화학식 1-4의 화합물로 코팅시킨 다음, 자외선 조사시키는 단계를 포함하는 화학센서의 제조방법을 제공한다.

[0043]

본 발명은 또한, 상기 화학센서를 화학종과 접촉시키고 시간 경과에 따른 드레인 전류를 측정하여 화학종을 감지하는 단계를 포함하는 화학센서를 이용한 화학종의 감지방법을 제공한다.

발명의 효과

[0045]

본 발명에 따른 폴리비닐알코올 기반의 고분자 멤브레인 소재를 이용한 화학센서는 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 선택성을 향상시킬 수 있다.

[0046]

또한, 대면적 어레이의 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 기반 센서를 경제적으로 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전자코가 후각의 생물학적 과정을 모방하는 방식을 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전자코의 개념적 다이어그램이다. (a) 인-시츄(in-situ) TEM으로 시각화된 곤충(Machilis hrabei) 후각 뉴런(MhOR5)과 유체놀의 상호 작용[18]; (b) 톨루엔 존재 하에서 원래의 정렬된 PBTTT 및 (c) 무질서한 PBTTT의 정공 수송을 비교한 도면; (d) 특정 분석물질에 대한 검출층의 선택성을 높이기 위한 반투과성 멤브레인 층의 사용을 개념적으로 표현한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) PVA 유도체의 합성; PVBenzoate (1), PVPalmitate (2), PVPivalate (3) 및 PVCinnamate (4). (b) UV 광을 조사한 후 PVCinnamate의 측쇄에 가교결합이 진행되는 반응식을 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) CP FET 증기 센서의 구조와 (b) 증기 감지 실험에 사용된 실험 설정을 보여주는 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 데이터 분석을 나타낸 도면이다. (a) 원시 데이터에서 ($\Delta I_{DS}/\Delta t$)를 추출하는 데 사용되는 단계; (b) 다양한 CP FET 증기 센서의 지수 감쇠 시간 상수 계산을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 멤브레인이 없는 CP FET; (b) PVBenzoate 증착 CP FET; (c) PVPivalate 증착 CP FET; 및 (d) PVPalmitate 증착 CP FET에서 헥산을 감지하는 동안 원시 데이터(I_{DS}) 및 정규

화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ vs. 시간 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 헥산, (b) 톨루엔 및 (c) THF 분석물에 노출된 후 각 증기 센서의 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 데이터의 3번째 사이클의 데이터를 도시한 도면이다.

도 8은 (a) PVA, (b) PVBenzoate, (c) PVPalmitate, (d) PVPivalate 및 (e) PVCinnamate의 1H NMR 스펙트럼이다.

도 9는 (a) PVA, (b) PVBenzoate, (c) PVPalmitate, (d) PVPivalate 및 (e) PVCinnamate의 FT-IR 스펙트럼이다. $3300cm^{-1}$ 피크(빨간색 선)는 -OH 스트레칭에 해당하고, $1703cm^{-1}$ 피크(녹색 선)는 C=O 스트레칭에 해당한다.

도 10은 (a) PVCinnamate, (b) 15분간 UV 조사($254nm$, $0.27Ws/cm^2$)에 노출된 PVCinnamate, (c) PVCinnamate의 FT-IR 스펙트럼(주파수 범위: $1550cm^{-1} \sim 1850cm^{-1}$)이다. 60분 동안 UV 조사($254nm$, $1.08Ws/cm^2$). $1632cm^{-1}$ 피크(파란색 선)는 C=C 스트레칭에 해당하고, $1703cm^{-1}$ 피크(주황색 선)는 공액 C=O 스트레칭에 해당하며, $1728cm^{-1}$ 피크(분홍색 선)는 비공액 C=O 스트레칭에 해당한다.

도 11은 (a) PVBenzoate, (b) PVPalmitate, (c) PVPivalate 및 (d) PVCinnamate의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 12는 균일한 μm 두께의 폴리머 필름을 증착하는 데 사용되는 필름 어플리케이터의 사진이다.

도 13은 (a) PVA, (b) PVBenzoate, (c) PVPalmitate, (d) PVPivalate 및 (e) PVCinnamate 필름에 대한 분석물 노출 시간 대비 상대 중량 증가(Mt/Mo)를 도시한 도면이다.

도 14는 실리콘 기판 위의 (a) PBTTT, (b) PVA, (c) PVBenzoate, (d) PVPalmitate, (e) PVPivalate 및 (f) PVCinnamate의 AFM 이미지이다.

도 15는 멤브레인이 증착되지 않은 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(Source-drain current)(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 16은 PVA 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 톨루엔, (c) THF 및 (d) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 17은 PVBenzoate 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 18은 PVPalmitate 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 19는 PVPivalate 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 20은 PVCinnamate 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 21은 가교 PVCinnamate 멤브레인이 증착된 CP FET 증기 센서를 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 3주기의 감지 실험 후 소스-드레인 전류(I_{DS}) 및 정규화된 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 시간을 도시한 도면이다.

도 22는 (a) 막 없음, (b) PVBenzoate, (c) PVPalmitate, (d) PVPivalate, (e) PVCinnamate 및 (f) 가교결합된

PVCinnamate 증착 CP FET 증기 센서의 모든 분석물의 표준화된 $-\Delta I_{DS} / \Delta t$ 대 시간 데이터(3번째 주기)를 도시한 도면이다.

도 23은 (a) 메탄올, (b) 에탄올, (c) 헥산, (d) 톨루엔, (e) THF, (f) MEK 및 (g) 에틸 아세테이트에 노출 시 모든 유형의 CP FET 증기 센서에 대한 정규화된 $-\Delta I_{DS} / \Delta t$ 대 시간 데이터(3번째 주기)를 요약한 도면이다.

도 24는 (a) PVCinnamate 증착 CP FET 증기 센서 및 (b) 가교결합된 PVCinnamate 증착 CP FET 증기 센서의 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, THF, MEK 및 에틸 아세테이트 센싱 후의 $-\Delta I_{DS} / \Delta t$ 데이터(3번째 주기)를 나타낸 도면이다.

도 25는 다양한 멤브레인을 사용하여 검출된 다양한 분석물질에 대한 (a) 피크 dI/dt 값과 (b) 시간 상수(τ_{decay})를 요약한 막대 차트이다.

도 26은 대표적인 센서 재현성(sensor reproducibility) 데이터를 도시한 도면이다. (a) 첫 번째 테스트 주기 동안 및 (b) 24시간 후에 수행된 동일한 장치에 대한 절대 I 대 t 및 정규화된 dI/dt 의 플롯.

도 27은 멤브레인이 없는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_T)을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

도 28은 PVBenzoate 멤브레인이 있는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_{TH})을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

도 29는 PVPalmitate 멤브레인이 있는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_{TH})을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

도 30은 PVCinnamate 멤브레인이 있는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_{TH})을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

도 31은 PVCinnamate 멤브레인이 있는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_{TH})을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

도 32는 가교결합된 PVCinnamate 멤브레인이 있는 CP FET의 전달 곡선, 출력 곡선 및 추출된 매개변수, 전계 효과 이동도(field effect mobility, μ_{FE}), 임계값 이하 스윙(subthreshold swing, SS) 및 임계값 이하 전압(subthreshold voltage, V_{TH})을 도시한 도면이다. (a) 증기 감지 실험 전 및 (b) 7회 증기 감지 실험 후

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0051] 본 발명에서는 화학센서에 신규한 폴리비닐알코올 기반의 반투과성 고분자 멤브레인을 사용할 경우, 분석물에 대한 월등히 향상된 선택성으로 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트 등을 포함한 휘발성 유기 화합물(VOCs)의 화학종을 감지 및 구별시킬 수 있는 것을 확인하였다.

[0053] 본 발명에 있어서, 전자코(Electronic noses, E-noses)는 후각 기관을 모방하여 휘발성 유기 화합물(VOCs)을 양적으로 측정하여 냄새 감각을 흉내 내는 전자 장치 또는 그 시스템을 일컫는다. 전자코는 식품, 의료 및 사범 등 다양한 분야에서 VOCs의 실시간 모니터링에 응용 가능하다. 기존의 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 기반 센서는 대면적 어레이를 경제적으로 제작할 수 있다는 장점을 가지지만, 다양한 VOCs를 구별하기에 필요한 센서

의 선택성에 대한 연구는 부진하였다.

[0054] 따라서, 본 발명은 OFET 센서에 반투과성 고분자 멤브레인 사용하여 선택성을 향상시키기 위한 것이다. 고분자 멤브레인 소재로는 아실레이티드 폴리비닐알코올(acylated poly(vinyl alcohol)(PVA)) 유도체를 새롭게 합성하였으며 이를 OFET 증기 센서에 적용하여 멤브레인 고분자 층 유무에 따른 센싱 특성을 조사하였다. 시간 경과에 따른 드레인 전류를 모니터링함으로써 PVA 유도체 고분자 멤브레인 층의 다양한 분석물에 대한 응답을 변화를 관측하였다. 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트를 포함한 VOCs가 모두 고분자 멤브레인 층이 없는 센서보다 훨씬 큰 선택성으로 감지 및 구별될 수 있다. 이 접근법은 단순히 멤브레인 층을 변경하여 다양한 유기 증발 센서를 보다 경제적으로 제작 가능하고 OFET 증발 센서에 높은 수준의 선택성을 제공한다.

[0055] 본 발명에서는 감지(센싱) 과정을 1) VOCs의 흡착, 2) 분석물 탐지의 두 단계로 나눈다. 센싱 CP층 위에 얇고 반투과성이 있는 멤브레인 고분자를 적층함으로써, 복잡한 CP 합성을 수행하지 않고도 센서 어레이의 선택성을 향상시킬 수 있다. 최근 금속 산화물 가스 센서의 선택성을 향상시키기 위해 멤브레인 층을 사용한 연구사례는 보고되고 있으나, CP FETs에 적용된 연구 사례는 매우 드물게 보고되고 있다[25]. 멤브레인의 역할은 센싱하고자 하는 특정 유형의 분석물은 통과시키면서 다른 유형의 VOC는 차단하여 다양한 분석물에 대한 전기 응답신호를 변조하는 것이다[25]. 또한, 멤브레인을 통한 분석물의 확산은 대기중에서의 확산보다 느리기 때문에[26-28], 감지 층에서의 분석물 포화를 늦추어 이에 따른 응답 시간과 피크 신호를 지연시켜 정량적 분석이 가능하다. 화학구조에 따라 독특한 시간적 반응을 가지는 다양한 고분자 멤브레인 설계가 가능하다.

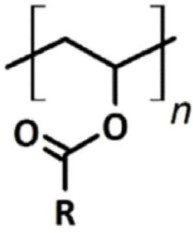
[0056] 멤브레인 층/감지 층의 이중 구조의 잠재적인 유용성이 있지만, CP FET 증기 센서 연구 분야에서 이 주제에 대한 연구는 거의 다루어지지 않았다. 따라서 본 발명은 멤브레인을 사용하여 CP FET 증기 센서의 선택성을 향상시키기 위한 연구를 수행한다. 멤브레인을 설계하기 위한 본 발명의 전략은 기본 고분자 백본에 다양한 작용기들을 결합시켜 분석물과의 독특한 상호작용을 가능케 하는 새로운 기능성을 부여하는 것이다. 저 투과성을 고분자 백본 소재를 선택하고 결합한 작용기와 잘 상호작용하는 구조를 가진 분석물의 반응을 통해 선택성을 향상시키고자 하였다. 이 개념은 도 2d에 도식화하였다.

[0057] 고분자 백본 소재로 폴리비닐 알코올(PVA)을 선택하고 다양한 아실 클로라이드로 에스터화하여 기능성을 부여한다. PVA 자체가 유기 분자에 대한 우수한 차폐재로 알려져 있으며, PVA 내 풍부한 하이드록시기(-OH) 간의 수소결합은 비극성 VOCs에 대한 우수한 화학적 저항성과 튼튼한 기계적 특성을 제공한다[29,30]. 더욱이 하이드록시기는 액시드 클로라이드나 카복시릭 엔하이드라이드와 쉽게 반응하여 에스터를 형성한다. 따라서 다양한 상용 엔하이드라이드와 아실 클로라이드를 사용하여 다양한 에스터화 반응을 통해 기능성 고분자를 쉽게 합성할 수 있다[31-33]. 도 2d의 도식도에서는 특정 기하학적 구멍이 있는 것으로 나타나 있지만, 이 연구에서 연구한 멤브레인은 특정 기하학적 구멍을 포함하거나 침투에 의해 증기 전달을 변조하지 않고, 확산을 통해 작용하며 분석물과 멤브레인 내의 작용기간의 화학적 상호작용을 기반으로 증기 전달을 변조한다.

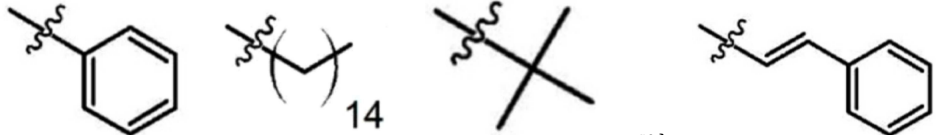
[0058] 합성된 PVA 유도체의 화학적 특성은 기능화 에이전트와 기능화 정도에 따라 달라지며 이는 분석물-멤브레인 간의 상호작용을 조절할 수 있다. 멤브레인이 CP FET에 미치는 영향을 보여주기 위 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란(THF), 메틸에틸케톤(MEK), 에틸아세테이트(EA)의 7가지 분석물(VOCs)를 사용하였다. 본 발명에서는 CP FET 소재로 5가지 PVA 멤브레인과 하나의 공액성 유기 반도체(PBTTT)가 사용되었지만 이 방법을 사용하면 보다 다양한 고분자 멤브레인 및 고분자 유기 반도체를 조합하여 사용할 수 있으며, 이는 더 넓은 범위의 VOCs를 식별할 수 있는 대규모의 고유한 증기 센서 어레이 제작을 가능하게 한다. 센서 어레이의 전기 응답 배열을 특정 분석물이나 냄새에 상관시키기 위한 적절한 신호 처리 및 기계 학습 소프트웨어와 결합하면, 최종적으로 기능적이고 실용적인 전자코의 구현이 가능할 것으로 기대된다.

[0060] 따라서, 본 발명은 일 관점에서 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물에 관한 것이다:

[0061] [화학식 1]



[0062]



[0063] 화학식 1에서 R은 , 또는 이고, n은 50 내지 5000의 정수이다.

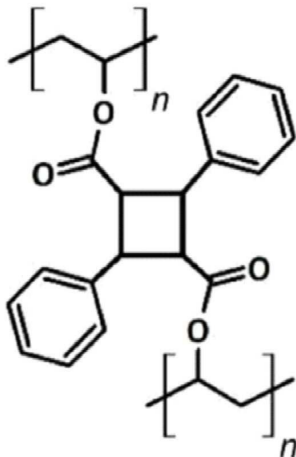


[0064] 본 발명의 화학식 1에 있어서, R이 은 및 일 때, 화합물명은 폴리(비닐 벤조에이트)(PVBenzoate), 폴리(비닐 팔미테이트)(PVPalmitate), 폴리(비닐 피발레이트)(PVPivalate) 및 폴리(비닐 시나메이트)(PVCinnamate)이다.

[0065] 또한 본 발명에 있어서, 상기 n은 고분자에서 중합도(degree of polymerization)를 나타내는 변수로서, n은 50 내지 5000의 정수이고, 바람직하게는 200 내지 5000의 정수이며, 더욱 바람직하게는 2000 내지 2900의 정수이다.

[0066] 본 발명은 다른 관점에서 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 가교결합된 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물에 관한 것이다:

[0067] [화학식 2]

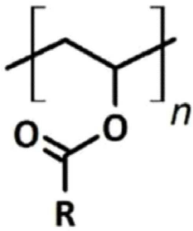


[0068]

[0069] 화학식 2에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0070] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서 (a) 마이크로파 반응기에서 화학식 3의 폴리비닐알코올을 용매 중에서 용해시키는 단계; 및 (b) 용해된 폴리비닐알코올에 염기 및 화학식 4의 아실클로라이드를 첨가하여 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1의 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

[0071] [화학식 1]

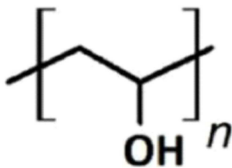


[0072]



[0073] 화학식 1에서 R은
은 50 내지 5000의 정수이다.

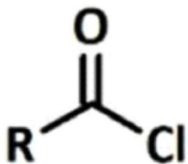
[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] 화학식 3에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0077] [화학식 4]



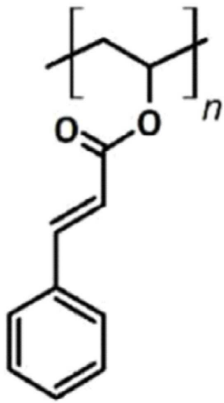
[0078]

[0080] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 용매는 1-메틸이미다졸, N-메틸피롤리돈, 1-메틸이미다졸, N-메틸피롤리돈, 다이메틸 포름아마이드(dimethyl formamide, DMF) 및 다이메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO)로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있다.

[0081] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계의 반응 시간은 5분~24시간일 수 있고, 30분~3시간이 가장 이상적인 반응 시간이고, 짧으면 화학 반응이 모두 일어나지 않을 가능성이 생기고 반응시간이 너무 길면 용매의 증발에 의한 용해도 변화에 따른 고분자 뭉침이 일어난다. 고분자가 뭉치게 되면 멤브레인을 만들 때 어려움이 생길 수 있다.

[0082] 본 발명의 또 다른 관점에서 화학식 1-4의 폴리(비닐 시나메이트)에 UV 빛을 조사하여 가교결합시키는 단계를 포함하는 화학식 2의 가교결합된 아실레이티드 폴리비닐알코올 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

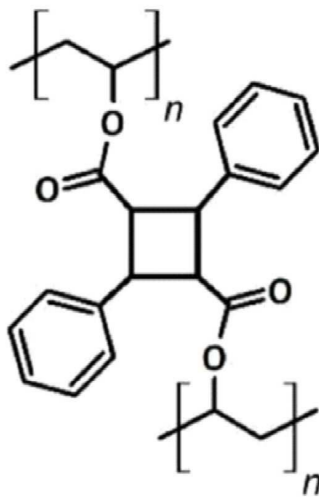
[0083] [화학식 1-4]



[0084]

[0085] 화학식 1-4에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0086] [화학식 2]



[0087]

[0088] 화학식 2에서 n은 50 내지 5000의 정수이다.

[0089] 일반적으로 본 분야에서는 254 nm, 310~380 nm UV 빛을 조사하는 경우 가교 결합이 형성되는 것으로 보고되어 있다. 보통 시중에서 구할 수 있는 UV 광조사 장치가 254 nm 빛이므로, 상기 파장에서 실시하였으나, 120 nm ~ 380 nm 범위 안에서는 가교결합이 형성될 수 있다.

[0090] 본 발명은 또 다른 관점에서 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET); 및 상기 OFET 상에 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물로 코팅된 고분자 멤브레인;을 포함하는 화학센서에 관한 것이다.

[0091] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 멤브레인의 두께는 50nm ~ 1 μ m일 수 있다. 이 두께를 초과할 경우 센서의 반응 속도가 느려질 것이고 막이 더 얇다면 멤브레인 효과가 줄어 센서의 감도가 줄어든다.

[0092] 본 발명의 또 다른 관점에서 OFET에 화학식 1의 화합물로 코팅시키는 단계를 포함하는 화학센서의 제조방법에 관한 것이다. 상기 코팅은 스핀 코팅(spin coating), 드롭 캐스팅(drop casting), 딥 코팅(dip coating), 블레이딩 코팅(blading coating), 스프레이 코팅(spray coating) 또는 3D 프린팅(3D printing)을 실시할 수 있으며, 바람직하게는 스핀 코팅을 실시한다.

[0093] 본 발명은 또 다른 관점에서 OFET에 화학식 1-4의 화합물로 코팅시킨 다음, 자외선 조사시키는 단계를 포함하는 화학센서의 제조방법에 관한 것이다.

[0094] 본 발명에 있어서, 상기 코팅 후에 80~150℃의 온도에서 15~30분 동안 열처리를 수행하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0095] 본 발명은 또 다른 관점에서 상기 화학센서를 화학종과 접촉시키고 시간 경과에 따른 드레인 전류를 측정하여 화학종을 감지하는 단계를 포함하는 화학센서를 이용한 화학종의 감지방법에 관한 것이다.

[0096] 본 발명에 있어서, 상기 화학종은 휘발성 유기 화합물(VOCs)로서, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 헥산, 톨루엔, 테트라하이드로퓨란, 메틸에틸케톤 및 에틸아세테이트 등이다.

[0098] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0100] [실시예]

[0101] **실시예 1: 아실레이티드 PVA 유도체의 합성**

[0102] 실험소재

[0103] 폴리비닐 알코올(PVA) (99+%, hydrolyzed, 89,000-124,000 MW)는 Aldirch에서 구입. 벤조일 클로라이드, 팔미토일 클로라이드, 클로로벤젠 및 1-메틸 이미다졸은 Tokyo Chemical Industry Co., LTD에서 구입하였다. 시나모일 클로라이드, 피리딘, 부틸 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)는 Acros Organics에서 구입하였다. 피발로일 클로라이드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 증기 감지용 기타 화학 물질은 대정 화학에서 구입하였다. 폴리[2,5-비스(3-테트라데실티오펜-2-일)티에노[3,2-b]티오펜](Poly[2,5-bis(3-tetradecyl thiophen-2-yl) thieno[3,2-b]thiophene], PBTTT-C14)는 1-Material Organic Nano Electronic에서 구입하였다. 공기에 민감한 시약은 질소로 채워진 글러브 박스 내에서 보관하였다. 유기 용매는 3A 분자로 완전히 건조하였다.

[0104] 각 PVA 용액은 PVA를 각 용매에 용해시키는 데 소요되는 시간을 현저히 줄이기 위해 마이크로파 반응기를 사용하여 준비하였다. NMP에서 PVA를 완전히 용해하는 데는 1시간이 걸렸고, 1-메틸 이미다졸에서는 105℃에서 30분이 소요되었다. 각 반응 온도에서 아실 클로라이드를 추가하기 직전에 베이스가 첨가되었다. 각 반응이 완료된 후, PVBenzoate 및 PVCinnamate 용액은 메탄올에서 침전시킨 다음, 염소포름에 재 용해되어 메탄올에서 다시 침전시켰다. PVPivalate 반응 혼합물은 반응이 끝난 후 물에서 침전시킨 다음, THF에 재 용해되어 다시 물에서 침전시켰다. PVPalmitate 용액은 메탄올에서 침전시킨 다음, THF에 재 용해되어 메탄올에서 다시 침전시켰다. 각 중합체는 위에서 설명한 대로 적절한 용매/반 용매 시스템에서 세 번씩 순차적으로 재 용해 및 침전시켜 정제되었다. 각각의 반응 조건에 대한 자세한 내용은 도 8 내지 도 11에 있으며, 표 1에서 반응 조건의 세부사항이 요약되어 있다.

[0105] [표 1] 아실화된 PVA 유도체의 합성 조건, 기능화 정도 및 수율

#	PVA : RCOCl Ratio	Solvent	Base	Rxn Temp	Rxn Time	Degree of Functionalization*	Yield
1	Benzoyl Chloride Eq: 1.5	1-methyl imidazole 2.5 wt%	-	105 °C	30 min	100 %	85.6 %
2	Pivaloyl Chloride Eq: 1.5	NMP 3 wt%	1-methyl imidazole Eq: 2	105 °C	30 min	100 %	89.8 %
3	Palmitoyl Chloride Eq: 1.8	NMP 3 wt%	Pyridine Eq: 2.3	105 °C	30 min	100 %	78.5 %
4	Cinnamoyl Chloride Eq: 1.8	NMP 2 wt%	Pyridine Eq: 2.3	95 °C	60 min	100 %	70.1 %

[0106]

[0107] * FTIR, 1HMR 및 UV-Vis에서 OH 신호가 완전히 사라짐을 기준으로 한다.

[0109] **아실레이티드 PVA 유도체의 스웰링 테스트**

[0110] 다양한 분석물(VOCs) 속에서 아실레이티드 PVA의 부피 변화 실험 확산 계수를 계산하기 위한 실험을 진행하였다 (도 12). 상업용 필름 애플리케이션을 사용하여 균일한 PVA 유도체의 박막을 제작하였다. 이를 위해 알루미늄 기판과 평평한 유리 판을 사용하였다. 박막의 두께는 디지털 마이크로미터(Mitutoyo)를 사용하여 측정했으며 질량은 디지털 저울을 사용하여 측정하였다. 부피 변화 실험을 위해 PVA 중합체 박막 샘플은 알루미늄 망 사이에 고정하고, 별도의 유리병에 넣어 뚜껑으로 닫았다. 부피 변화 실험 전에 각 유리병의 총 질량도 측정하였다. 뚜

경이 없는 유리병은 각 샘플마다 다른 분석물을 사용하여 포화된 분석물 증기의 분위기로 가득 찬 큰 용기에 놓았다. 15분 동안 노출한 후 유리병은 뚜껑을 열고 큰 용기에서 꺼내어 전체 질량이 측정하였다. 초기 질량을 후자의 값에서 빼면 PVA 중합체 박막 샘플이 15분 동안 각 분석물의 얼마나 많은 증기를 흡수했는지 정량화할 수 있었다. 첫 번째 측정 이후에는 총 시간이 600분이 될 때까지 일정한 시간 간격으로 증가된 질량을 다시 측정하였으며, 이때 대부분의 박막 샘플은 부피가 변하고 용매 증기에 완전히 용해되는 것이 관측되었다.

[0112] 실시예 2: 소자 제작

[0113] FET 제작

[0114] FET는 역 코플레날 구조를 갖춘 유리 기판 위에 제작되었다. 제작 과정은 280℃에서 40 nm 두께의 Mo층을 스퍼터 증착하고 패턴을 형성하여 게이트 전극을 형성하였다. 다음으로, 40 nm 두께의 AlOx층을 게이트 위에 스핀 코팅하여 박막층을 형성하였다. AlOx 용액(0.2 M)은 AlCl₃, 아세트니트릴(35%), 에틸렌 글리콜(65%)을 혼합하여 제조되었다. 각각의 두 층은 AlOx 용액을 2000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하여 총 두께가 40 nm이 되도록 제작하였다. AlOx 층은 용매를 증발시키기 위해 250℃에서 5분 동안 경화되었으며, 이후 5분 동안 UV 오존 처리를 진행하였다. 박막 밀도화를 위해 최종 열처리 단계는 진공 중에서 350℃에서 2시간 동안 수행되었다. 소스 및 드레인 전극으로는 280℃에서 60 nm 두께의 IZO층이 스퍼터 증착되고 젖은 식각공정으로 패턴을 형성하였다. 양극성 PR 1.3 μm 두께의 층이 소스 및 드레인 전극 위에 스핀 코팅되어 "뱅크"를 형성하도록 패턴을 형성하였다. 뱅크 형성 후 소자는 이소프로필로 10분 동안 초음파 세척되었고, 다음에는 탈이온수로 행궜졌다. 마지막으로 스핀코팅을 통해 유기 반도체층을 형성하였다.

[0116] PBTTT 및 PVA 유도체 용액 제조 및 박막 제작

[0117] PBTTT는 무수 염화 벤젠(3 mg/ml)에 용해되었고, 진공 상자 내에서 진공으로 가득 찬 상태에서 120℃에서 2000 rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하여 FET 기판에 증착되었다. 각 멤브레인 층은 특정한 기하학을 가지며 기체 전달을 조절하는 것이 아니라 확산을 통해 작동하고 막 내의 화합물과의 화학적 상호 작용에 기초하여 증기 전달을 조절한다.

[0118] 각 멤브레인은 적절한 유기용매에 녹아 스핀코팅 방법으로 박막이 형성되었다. PVA는 증류수(48 mg/ml)에 용해되어 실온에서 5000 rpm에서 60초 동안 OFET에 공기 중에서 스핀 코팅되었다. PVBenzoate 및 PVPivalate의 막은 진공 상자 내에서 무수 아세트니트릴(48 mg/ml)에 용해된 고분자 용액을 사용하여 실온에서 2000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅되었다. PVPalmitate 막은 동일한 방법으로 기판 위에 증류수 (96 mg/ml)를 사용하여 준비되었다. PVCinnamate 얇은 막은 스핀 코팅하기 전에 무수 PGMEA (72 mg/ml)로 만들어졌으며 용액은 100℃로 가열되었다. PVCinnamate 스핀 코팅 조건은 다른 PVA 유도체와 동일하였다. PVCinnamate를 포함한 모든 증착 얇은 막은 스핀 코팅 후 120℃에서 20분 동안 열처리되었다. PVCinnamate 필름은 100℃에서 20분 동안 열처리되었다. 스핀 코팅 조건과 필름 두께의 자세한 내용은 표 2에 나와 있다. 각 필름의 표면과 거칠기는 원자현미경 (AFM)을 통해 조사되었다. CP FET 센서 위에 가교결합된 PVCinnamate 필름은 80 ℃에서 1 시간 동안 자외선을 조사하여 제작되었다. 핸드형 자외선 램프는 박막에서 15cm 떨어진 거리에서 60분 동안 300 μW/cm²의 강도와 1.08 Ws/cm²의 총 자외선 조사량을 가진다.

[표 2] 고분자 스핀코팅 조건

Polymer	Solvent	Concentration (mg/ml)	Solution Temperature	Spin Rate	Spin Time	Annealing Temperature	Annealing Time	Thickness (nm)
PBTTT	Chlorobenzene	3	120 °C	2000 rpm	60 s	120 °C	20 min	40.5
PVA	Distilled Water	48	Room Temp.	5000 rpm	60 s	120 °C	20 min	194.5
PVBenzoate	Butyl Acetate	48	Room Temp.	2000 rpm	60 s	120 °C	20 min	158.5
PVPivalate	Butyl Acetate	48	Room Temp.	2000 rpm	60 s	120 °C	20 min	388.5
PVPalmitate	Butyl Acetate	96	Room Temp.	2000 rpm	60 s	120 °C	20 min	702.5
PVCinnamate	PGMEA	72	100 °C	2000 rpm	60 s	100 °C	20 min	316.5

[0122] **실시예 3: 아실레이티드 PVA의 합성 및 특성화**

[0123] 폴리(비닐 벤조에이트)(PVBenzoate) (1), 폴리(비닐 팔미테이트) (PVPalmitate) (2), 폴리(비닐 피발레이트) (PVPivalate) (3), 그리고 폴리(비닐 시나메이트) (PVCinnamate) (4)의 합성은 도 3a에 나타내었다. PVA의 하이드록시기 간의 강한 수소 결합으로 인해 대부분의 유기 용매에 용해되지 않으며 거의 100% 에테르화시킨다. PVA 합성의 복잡성과 시간 소요를 줄이기 위해 Eastman 연구진은 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 염화물을 에스테르화 반응의 용매로 사용하여 다양한 액시드 클로라이드와 PVA 사이의 반응을 보고하였다. 이로 인해 반응 시간이 10-15분 정도로 현저히 감소했으며 95% 이상의 하이드록시기의 에테르기 변환을 증명하였다. 그러나 PVA를 완전히 녹이는 데에는 18-48 시간이 여전히 소요되었고, 이러한 반응을 복잡하게 만드는 이온액의 합성이 필요하였다[32].

[0125] 본 발명에서는 마이크로파 반응기를 사용하여 아실레이션 반응을 빠르고 경제적으로 개선하였다. 마이크로파 복사에 의해 1-메틸이미다졸 및 N-메틸피롤리돈에서 PVA를 완전히 용해하는 데는 단 30~60분이 소요되었다. 또한, 마이크로파 가속 반응은 반응 용액을 균일하게 가열하고 아실레이션 반응을 직접적으로 일으키고 충돌을 가속화하여 PVA의 100% 아실레이션을 규칙적으로 달성하였다. 시나메이트 기질은 UV 빛에 노출되면 가교결합될 수 있다[34-36](도 3b). 따라서 실험부분에서 설명한 것처럼 PVCinnamate 필름을 스핀-코팅(spin-coating)하고 254 nm UV 빛으로 조사하면 새로운 특성을 가진 또 다른 고분자를 제조할 수 있다. 이 가교결합된 박막은 다른 PVA 유도체와 같이 CP FET에 멤브레인으로 사용할 수 있다. 실험방법에 자세한 반응조건이 제시되어 있다. NMR, FT-IR 및 UV-Vis 분광계를 통해 100% 기능화된 PVA 유도체 및 가교결합된 PVCinnamate의 특성이 추가적으로 조사되었다(도 8 내지 도 11).

[0127] **7 가지 다른 분석물의 비교 및 아실레이티드 PVA의 팽창 (스웰링) 실험**

[0128] 먼저, 다양한 유기 용매들을 분석물 (VOC)로 사용하여 증발 센서의 선택성을 조사하였다. 메탄올과 에탄올은 OH 기를 가지고 있는 상대적으로 극성이 높은 VOC이고, 그 외의 용매들은 유사한 Hansen 용해도와 에탄올에 추가적인 CH₂ 기를 가진 유사한 화학구조를 가진다. 이러한 분석물은 멤브레인을 가진 CP FET 센서가 유사한 구조를 가진 분자를 얼마나 효과적으로 구별할 수 있는지를 평가하기 위해 선택되었다.

[0129] 헥산은 비극성, 선형, 지방족 분자로 PBTTT에 대한 용해도가 좋지 않다[37]. 멤브레인 없이 CP FET가 헥산에 반응하는 경우, 이는 PBTTT 센서가 비극성, 지방족 VOCs를 감지할 수 있음을 나타내며, 이러한 구조는 일부 향료 분자의 특징이다. 또한 헥산 감지 실험은 PVPalmitate-CP FET와 다른 멤브레인-CP FET 센서의 결과를 비교하여 멤브레인과 분석물 간의 화합물 구조 유사성이 증발 센서의 선택성을 높일 수 있다는 것을 보여줄 것으로 예상된다.

[0130] 톨루엔은 PBTTT 또는 PVCinnamate 공액 측면과 $\pi-\pi$ 상호 작용으로 인한 독특한 효과가 있는지 여부를 확인하기 위해 분석물로 선택되었다. 이는 다른 분석물과 비교하여 다른 신호 변화를 일으킬 수 있다.

[0131] THF는 PBTTT와 합성된 PVA 유도체를 녹이는 데 좋은 용매인 유일한 분석물이다. 따라서 THF는 CP FET 센서 또는 멤브레인을 손상시킬 수 있으며, THF 감지 후 센서의 특성을 평가함으로써 안정성 실험을 수행하였다.

[0132] MEK와 EA는 산소 원자가 하나 더 있는 것을 제외하고는 유사한 화합물 구조를 가지고 있다. 이는 향료 분자에서 종종 발견되는 케톤 및 에스테르 기능성 집단에 해당된다. 이러한 분석물의 결과를 비교하면 유사한 기능성 집단을 가지고 있는 분석물을 구별하는 센서의 능력을 보여줄 수 있다.

[0133] 특정 증발 분자의 확산 계수는 해당 분자가 고분자를 통과하고 스며들어가는 속도를 수치화하였다. 따라서 확산 계수는 특정 멤브레인이 특정 분석물과 상호 작용하는 방식에 대한 정보를 제공한다. 높은 확산 계수는 분석물이 빠르게 멤브레인을 통과하여 감지층과 상호 작용해야 함을 나타내며, 확산 계수가 0이면 해당 유형의 분석물을 차단해야 함을 나타낸다.

[0134] 확산 계수를 측정하기 위해 균일한 고분자 필름을 분석물 증기에 노출시키고 필름이 얼마나 부풀어 오르는지 (swell) 또는 시간이 지남에 따라 얼마나 증가하는지를 기록할 수 있는 간단한 무게 분석법을 사용할 수 있다. Half Time 방법(수학식 1)을 사용하여 부풀림 데이터에서 확산 계수를 추출하였다[26-28]. 실험의 자세한 내용은 실험방법 섹션에 포함되어 있으며 부풀림 실험 결과는 도 13 및 표 3 내지 표 8에 표시되어 있다. 그러나 실제로는 이 기술을 통해 측정된 확산 계수와 본 발명의 실시예에서 관측된 증발 감지 결과 사이에 의미 있는 상관 관계를 관찰하지 못하였다.

[0135] [수학식 1]

$$D \cong (0.04919) \times \left(\frac{h^2}{t_{1/2}} \right)$$

[0136]

[0137] 수학식 1에서 D는 확산 계수이고, h는 고분자 시트의 두께이며 $t_{1/2}$ 는 $Mt/M00$ 가 1/2일 때 시간(t)을 나타낸다.

[0138] [표 3] 시간 경과에 따른 각 분석물질에 노출된 후 PVA의 상대적 중량 증가($Mt/M0$).

Unit: %	Methanol	Ethanol	Hexane	Toluene	THF	MEK	Ethyl Acetate
0 mins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 mins	- 1.0	0.6	0.1	1.7	-0.1	0.3	-2.9
15 mins	- 1.0	0.3	0.7	0.6	0.1	0.6	- 0.8
30 mins	- 0.1	0.9	0.4	1.1	0.2	0.6	- 1.1
60 mins	- 0.7	0.6	1.8	1.1	0.1	1.9	- 0.8
120 mins	3.1	2.6	1.8	2.3	1.5	0.3	- 1.5
180 mins	3.9	0.9	2.4	1.1	1.2	0.3	-1.9
240 mins	5.4	2.1	3.0	1.7	2.2	1.9	- 1.9
300 mins	6.0	0.3	2.7	1.4	1.5	1.5	- 0.7
360 mins	5.4	1.2	1.8	2.0	1.2	1.2	- 1.1

[0139]

[0141] [표 4] 시간 경과에 따른 각 분석물질에 노출된 후 PVBenzoate의 상대적 중량 증가($Mt/M0$).

Unit: %	Methanol	Ethanol	Hexane	Toluene	THF	MEK	Ethyl Acetate
0 mins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
15 mins	- 3.0	-5.3	- 5.2	0.2	24.6	5.7	8.3
30 mins	- 1.4	- 2.7	- 5.3	2.8	41.0	16.1	18.2
60 mins	1.5	- 2.3	- 4.4	7.8	56.3	28.1	35.2
90 mins	2.8	- 1.6	- 4.7	12.9	65.0	33.4	44.4
120 mins	2.8	- 1.7	- 4.7	17.3	74.3	35.8	47.8
180 mins	2.9	- 1.1	- 4.5	25.7	81.6	41.9	54.6
240 mins	3.2	- 0.3	- 4.3	28.9	86.0	45.7	58.3
360 mins	2.9	0.7	- 4.4	35.0	93.5	52.1	65.5
480 mins	3.2	1.6	- 4.1	38.7	98.9	56.1	66.6
600 mins	3.7	2.6	- 4.2	40.4	103.2	59.4	70.7

[0142]

[0144] [표 5] 시간 경과에 따른 각 분석물질에 노출된 후 PVPalmitate의 상대적 중량 증가($Mt/M0$).

Unit: %	Methanol	Ethanol	Hexane	Toluene	THF	MEK	Ethyl Acetate
0 mins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 mins	0.9	0.9	14.2	8.4	22.8	7.4	19.7
15 mins	5.7	3.7	34.2	21.7	49.5	25.8	41.0
30 mins	10.3	6.9	40.9	31.6	66.6	36.3	56.6
60 mins	15.9	12.5	49.0	42.4	88.9	48.0	76.9
120 mins	22.9	19.2	59.2	52.6	110.2	60.4	97.5
180 mins	27.4	25.3	64.8	59.7	121.5	67.8	111.8
240 mins	30.3	28.0	68.0	64.1	129.6	72.0	119.9
300 mins	31.7	30.5	70.3	68.1	136.5	75.9	125.4
360 mins	33.6	32.6	70.4	70.8	141.2	78.7	129.5
420 mins	34.2	34.1	69.5	72.8	145.4	81.4	134.0
480 mins	35.7	36.4	70.3	76.0	148.0	82.7	136.7
540 mins	37.1	38.0	70.1	77.1	149.8	84.1	136.9
600 mins	37.3	39.0	70.8	78.1	152.0	85.8	139.5

[0145]

[0147] [표 6] 시간 경과에 따른 각 분석물질에 노출된 후 PVPivalate의 상대적 중량 증가(Mt/Mo).

Unit: %	Methanol	Ethanol	Hexane	Toluene	THF	MEK	Ethyl Acetate
0 mins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 mins	0.9	0.9	14.2	8.4	22.8	7.4	19.7
15 mins	5.7	3.7	34.2	21.7	49.5	25.8	41.0
30 mins	10.3	6.9	40.9	31.6	66.6	36.3	56.6
60 mins	15.9	12.5	49.0	42.4	88.9	48.0	76.9
120 mins	22.9	19.2	59.2	52.6	110.2	60.4	97.5
180 mins	27.4	25.3	64.8	59.7	121.5	67.8	111.8
240 mins	30.3	28.0	68.0	64.1	129.6	72.0	119.9
300 mins	31.7	30.5	70.3	68.1	136.5	75.9	125.4
360 mins	33.6	32.6	70.4	70.8	141.2	78.7	129.5
420 mins	34.2	34.1	69.5	72.8	145.4	81.4	134.0
480 mins	35.7	36.4	70.3	76.0	148.0	82.7	136.7
540 mins	37.1	38.0	70.1	77.1	149.8	84.1	136.9
600 mins	37.3	39.0	70.8	78.1	152.0	85.8	139.5

[0148]

[0150] [표 7] 시간 경과에 따른 각 분석물질에 노출된 후 PVCinnamate의 상대적 중량 증가(Mt/Mo)

Unit: %	Methanol	Ethanol	Hexane	Toluene	THF	MEK	Ethyl Acetate
0 mins	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 mins	4.1	4.1	2.9	3.5	9.1	3.6	1.4
15 mins	6.5	4.2	4.1	6.3	35.1	16.6	19.6
30 mins	8.4	4.5	4.1	10.4	53.2	26.2	33.0
60 mins	10.9	5.4	4.7	18.4	71.8	35.2	44.5
120 mins	14.7	7.6	4.4	30.1	92.6	44.5	55.7
180 mins	17.1	9.3	4.7	35.5	101.6	49.2	60.9
240 mins	19.1	10.5	4.8	39.0	107.7	52.4	63.9
300 mins	20.8	11.4	4.8	41.2	112.1	54.6	67.2
360 mins	22.5	12.1	5.0	41.9	114.8	56.0	68.4
420 mins	23.5	11.9	5.0	43.3	117.2	57.5	68.9
480 mins	23.6	11.9	4.5	44.3	119.3	58.4	69.2
540 mins	24.1	12.1	4.4	45.3	121.6	60.1	70.3
600 mins	25.0	12.3	4.7	46.6	123.8	60.8	69.3

[0151]

[0153] [표 8] (a) PVA, (b) PVBenzoate, (c) PVPalmitate, (d) PVPivalate 및 (e) PVCinnamate의 확산 계수(cm^2/s)는 폴리머 팽윤 데이터로부터 계산된다.

	PVBenzoate	PVPalmitate	PVPivalate	PVCinnamate
Methanol	-	-	1.529	1.711
Ethanol	-	-	0.589	2.206
Hexane	-	4.377	7.874	-
Toluene	0.724	3.124	2.544	0.738
THF	1.931	6.664	4.589	3.201
MEK	0.976	3.190	3.791	3.447
Ethyl Acetate	0.757	4.570	2.885	3.496

[0154]

[0156] 실시예 4: 증기 감지 테스트(Vapor sensing tests)

[0157] 실험 설치

[0158] VOCs가 CP FET의 전기 응답에 미치는 영향을 정량화하기 위해 우리는 알려진 부분 압력을 가진 분류된 N_2 흐름으로 VOC를 전달하기 위한 버블러 및 질량 흐름 컨트롤러 시스템을 설치하고, 그 후 FET 특성 및 센서 전류 대 시간 데이터를 특성화하기 위해 프로브 스테이션 챔버에 연결하였다(도 4). CP FET가 어떻게 제작되었는지 및

AFM 분석 결과는 실험 섹션 및 지원 정보(도 14 및 표 9)에 포함되어 있다.

[표 9] 고분자 필름의 조도(roughness)

	PBTTT	PVA	PVBenzoate	PVPalmitate	PVPivalate	PVCinnamate
RMS	1.17 nm	0.85 nm	0.934 nm	13.6 nm	0.472 nm	0.356 nm

멤브레인 증착을 위해 각 PVA 유도체에 대해 동일한 필름 처리 조건 (농도, 회전 속도 및 열처리 온도)이 사용되었으며, 유일한 변수는 용매이다. 모든 멤브레인 층은 부틸 아세테이트 용액에서 증착되었지만 PVCinnamate는 부틸 아세테이트에서 용해되지 않았기 때문에 PGMEA를 사용하였다. 동일한 필름 처리 조건을 사용했음에도 불구하고 각 PVA 유도체의 다른 내재된 유변학적 특성으로 인해 필름 두께의 차이 발생했으며, 이는 도 11에 요약되어 있다. 필름 두께는 VOC가 멤브레인 층을 통과하여 감지층에 도달하는 데 걸리는 시간에 영향을 미칠 것으로 예상되며, 이것은 센서의 전기 응답에 영향을 미칠 수 있는 매개 변수이다. 필름 특성에 관한 세부 정보는 다음 섹션에서 논의되었지만, 필름 두께가 장치 특성에 미치는 영향에 관한 몇 가지 포인트가 여기서 논의되었다. 각 멤브레인의 반응 시간에 대한 시간 상수는 정규화되었으며 필름 두께의 영향은 고분자 구조의 영향과 비교하여 전기 응답에 보조적인 영향을 미쳤다. 예를 들어 PVPalmitate 필름은 다른 멤브레인보다 적어도 80% 두꺼웠지만, 평균적으로 다른 막보다 빠른 응답 시간을 나타내었다.

증기 센싱 실험의 진행 방법은 다음과 같다: 각 증기 센서 테스트를 시작하기 전에, 시험 챔버를 건조한 N_2 로 5 분간 제거하여 기준 전기적 특성을 측정하였다. 각 장치에 대해, 분석물에 노출되기 전에 CP FET 증기 센서의 정상 작동을 확인하고 각 막 증착이 PBTTT FET 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 전송 및 출력 곡선을 먼저 측정하였다. 그런 다음, 각 멤브레인이 신호 응답에 미치는 영향을 분석하기 위해 10초 간격으로 I_{DS} 값을 측정하여 CP FET 센서의 증기 감지 능력을 시간에 따라 특성화하였다. 10초 간격은 각 세트의 테스트에 대한 관리 가능한 데이터 포인트를 생성하기 위해 선택되었으며, 일반적으로 약 40분 동안 지속되는 테스트에서 서로 다른 막 및 다양한 분석물에 대한 데이터의 명확한 구별 가능한 차이를 나타냈다. 증기 감지 실험 중에는 I_{DS} 대 시간이 측정되었으며, 이때 V_{DS} 와 V_{GS} 는 각각 -7 V 및 -4 V로 일정하게 유지되었다. 이러한 값을 사용한 이유는 최초 break-in cycle 이후 반복적인 테스트 주기 동안 I_{DS} 에 무시할 만한 변화를 주면서 상당히 높은 I_{DS} 가 측정되었다. 더 높은 V_{DS} 와 V_{GS} 는 초기 I_{DS} 값을 증가시키고 첫 번째 주기에서 더 나은 신호에 대한 노이즈 비율을 보였지만, 센서 소자의 손상뿐만 아니라 여러 번의 테스트 주기 동안 I_{DS} 의 감소를 가져왔다. 따라서 이 연구에서 보고된 모든 데이터에 대해 일관되게 -7 V 및 -4 V와 같은 적당한 V_{DS} 및 V_{GS} 값을 사용하였다. 각 테스트를 시작하려면, 처음 2분 동안 건조한 N_2 (10 L/min)가 흘러가는 동안 I_{DS} 신호가 안정화를 유도하였다. 그런 다음 건조한 N_2 흐름 속도가 5 L/min으로 감소되었고, 분석물 흐름 라인이 5 L/min의 속도로 열려 전체적인 흐름 속도가 센싱 테스트 동안 항상 10 L/min으로 유지되도록 분석물을 증발시켰다. CP FET 증기 센서는 이후 5분 동안 다양한 희석된 분석물 흐름에 노출되었고, 이 과정에서 I_{DS} 가 측정하였다. 첫 번째 감지 테스트 후에는 분석물 흐름 라인을 닫고 시험 챔버를 건조한 N_2 로 10 L/min의 유속으로 제거하였다. 각 분석물에 대해 두 번의 추가적인 분석물/건조한 N_2 흐름 주기가 반복되어 각 분석물/막 조합에 대해 총 3개의 cycle을 수집하였다. 마지막으로, 각각의 증기 센싱 테스트 세트 후에 전송 및 출력 곡선을 다시 측정하여 분석물 노출이 장치 특성을 저하시키는지 여부를 확인하였다. CP FET의 성능 및 저하에 대한 토의는 실험방법 섹션의 마지막 단락에서 설명하였다.

통제 실험

먼저 멤브레인 없이 PBTTT-FET 센서를 사용하여 통제 실험을 수행하여 멤브레인이 CP FET의 증기 센싱 특성에 미치는 영향을 정량 분석하였다. 통제 실험은 어떤 VOC가 PBTTT 기반 센서의 응답에 영향을 미치는지에 대한 중요한 정보를 제공하며, 이는 VOC와 PBTTT 간의 극성이나 용해성과 관련이 있다. Arias 연구진에 의해 보고된 VOC의 Hansen 용해도 및 다양한 VOC에서의 PBTTT의 용해성 실험이 있다[37].

멤브레인 층이 없는 PBTTT CP FET의 특성화는 멤브레인이 있는 증기 센싱 실험 전에 제어 실험으로 수행되었다. 이 실험에서는 정상적인 FET 전자 특성이 측정되었으며, 정공이동도는 $0.1153 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 임계값 이하 스윙(subthreshold swing) 기울기는 1.7389 V/Decade , 문턱 전압(threshold voltage)은 0.25 V이고 전류 점멸비

($I_{On/Off}$ 비율)은 1.81×10^2 였다. 이러한 결과는 도 27에 나타나 있다. 주목할 점은 분석물에 노출될 때 I_{DS} 가 항상 감소한다는 것이며, 분석물이 PBTTT에 대한 용매가 아닌 경우에도 감소한다는 것이다. 예를 들어, 메탄올 및 에탄올은 PBTTT를 용해 또는 팽창시키지 않으며 필름 내에 크게 스며들지 않거나 $\pi-\pi$ 적층 모양을 변경하지 않을 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 이러한 분석물에 노출될 때 I_{DS} 가 급격히 감소한다. 이는 I_{DS} 가 활성 고분자의 팽창 현상뿐만 아니라 표면 상호 작용에도 영향을 받는다는 것을 나타낸다. 제어 데이터의 또 다른 중요한 특징은 멤브레인이 없는 장치의 전기적 응답이 분석물의 종류에 상관없이 거의 동일하다는 것이다. PBTTT 감지 층 자체는 분석물의 유형에 관계없이 전류의 일반적인 감소를 보여준다. 멤브레인 층이 없는 이러한 통제 장치와 비교하기 위해 막 없이 알려진 PVA를 PBTTT 증기 센서 위에 증착하여 PVA가 VOC 전달을 감소시킬 수 있고 이로 인해 PBTTT의 응답을 변조시킬 수 있는지 확인하기 위한 추가 통제 실험을 수행하였다. 서론에서 설명한 바와 같이 PVA는 VOC에 노출될 때 신호를 나타내지 않는 센서를 생성하기 위해 PBTTT에 증기를 차단할 것으로 예상된다. 이 현상을 확인하기 위해 PVA-CP FET 증기 센싱 테스트에는 메탄올, 톨루엔, THF 및 EA만 사용되었으며 결과는 도 16에 표시되어 있다. 통제 실험과 비교하여 I_{DS} 는 이러한 분자를 감지할 때 상당한 신호 변화가 없음을 나타낸다. 특히 PVA는 PBTTT와 유사한 화합물인 극성 VOC를 차단할 수 있었다. 이러한 결과는 PVA가 PVA 사슬 간의 분자간 수소 결합 힘으로 인해 저침투성을 가진 장벽으로 작용하기 때문에 PVA가 유기 증기를 차단하기에 적합하다는 것을 보여준다.

[0170] 데이터 정규화

[0171] 제어 실험의 결과에서 CP FET의 기본 전기적 응답을 관찰하였다. 예를 들어, 분석물 흐름과 동시에 I_{DS} 가 즉시 감소하고 다음 5분 동안 안정화되어 점진적으로 일정한 값에 도달하였다. 분석물 흐름을 중지하고 N_2 를 흘려주면 I_{DS} 가 증가하여 각 주기에서 포화 지점에 도달하려고 하지만 일반적으로 첫 번째 분석물 노출 전에 관찰된 I_{DS} 값으로 회복되지는 않았다. 그러나 후속 분석물/플러싱 사이클에서는 포화된 I_{DS} 값에 큰 변화가 없었다. 즉, 장치는 첫 번째 주기에서 "시작 효과"를 나타내지만 이후에는 일관된 성능을 보여주었다. 또한 PVA가 VOC에 대한 좋은 장벽인지 확인하였다. 따라서 PVA 유도체는 기능성 그룹과 상호 작용하는 특정 분자가 PBTTT 층까지 통과하여 도달할 수 있도록 함으로써 CP FET 증기 센서의 선택성을 향상시킬 것으로 예상된다. 다양한 멤브레인 및 다양한 분석물로 제어 실험없이 멤브레인 층이 있는 실험을 비교하여 멤브레인이 센서의 증기 센싱 응답에 미치는 영향을 정량화 할 수 있었다.

[0172] 도 15 내지 도 21의 모든 실험에서 raw (신호처리 전) 데이터를 비교하여 CP FET 증기 센서의 분석물에 대한 응답의 변화를 이해할 수 있었다. 그러나 절대적인 I_{DS} vs 시간만 비교하면 시간이 지남에 따라 I_{DS} 의 절대 값에 점진적인 드리프트 (신호변화)와 처음 사이클에서의 전류 감소가 후속 사이클보다 큰 "시작 효과"가 관찰되므로 막의 영향을 양적으로 측정하기 어려웠다. 증기 센싱으로 인한 신호 응답을 드리프트 및 시작 효과에서 격리시키기 위해 먼저 raw 데이터를 각 주기의 시작 부분에서의 초기 전류로 나누고 시간 미분 $\Delta I_{DS}/\Delta t$ 를 계산하여 드리프트를 보상하였다. 데이터는 각 주기의 시작에서의 포화된 전류(I_{norm})로 정규화하였다. 정규화 후 $\Delta I_{DS}/\Delta t$ 값은 s^{-1} 의 단위로 전류의 시간에 대한 변화율을 나타낸다(도 5a). 동일한 조건을 사용하여 세 번의 주기가 연속적으로 측정되었으며 각 주기는 독립적인 테스트로 간주하였다. 명확성을 위해 후속 그림에서는 각 분석물/센서 조합의 $\Delta I_{DS}/\Delta t$ 에 대한 세 번째 주기만을 고려하였다(표 3). 각 실험은 분석물 노출 후 $\Delta I_{DS}/t$ 의 최대 변화율 또는 피크 값을 m_{peak} 을 나타내었다. 도 22 및 도 23 및 표 10에 표시된 것처럼 m_{peak} 및 $\Delta I_{DS}/t$ 의 최대값에 도달하는 데 걸리는 시간(t_{peak})을 쉽게 비교할 수 있다. $\Delta I_{DS}/\Delta t$ 의 지수 감쇠 시간 상수(τ_{decay})는 각 분석물/센서 조합의 세 번째 주기에 대한 지수 감쇠 기능으로 초기 스파이크 이후 14 개의 데이터 포인트와 함께 맞추어 계산되었다(도 5b, 표 4). 이로써 멤브레인의 존재로 인한 신호 응답의 양적 분석이 가능하였다. 제어 실험을 사용하여 PBTTT없이 수행된 재현성 실험. m_{peak} , t_{peak} 및 τ_{decay} 에 대한 표준 편차(SD) 및 표준 오차(SE)가 계산되었다. $m_{peak, methanol}$ 의 SD는 0.0118이고, $m_{peak, ethanol}$ 은 0.0120, $m_{peak, hexane}$ 은 0.0016, $m_{peak, toluene}$ 은 0.0028, $m_{peak, THF}$ 는 0.0064, $m_{peak, MEK}$ 는 0.0129이며, $m_{peak, EA}$ 는 0.0080이다. $t_{peak, methanol}$, $t_{peak, ethanol}$, $t_{peak, toluene}$, $t_{peak, THF}$, $t_{peak, MEK}$, $t_{peak, EA}$ 의 SD는 0.0초이며, $t_{peak, hexane}$ 은 5.5초였다. $\tau_{decay, methanol}$ 의 SD는 1.4초이고, $\tau_{decay, ethanol}$ 은 0.8초, $\tau_{decay, hexane}$ 은 6.9초, $\tau_{decay, toluene}$ 은 4.3초, $\tau_{decay, THF}$ 은 1.2초, $\tau_{decay, MEK}$ 는 1.0초, $\tau_{decay, EA}$ 는 1.3초였다. 이러한 측정 값의 표준 오차를 후속 실험과 비교하면 m_{peak} , t_{peak} 및 τ_{decay} 가 모두 각 분석물에 대해 SE의 몇 배

에 해당하는 큰 변화를 보여 신뢰 구간을 계산하고 멤브레인이 센서의 전기적 응답에 통계적으로 유의미한 변화를 일으켰다는 것을 확인할 수 있다.

[0173] [표 10] 분석물질과 멤브레인의 각 조합에 대한 분석물질 흐름 후 $m_{peak}(t_{peak})$ 에 도달하는 데 필요한 시간

t_{peak} (s)	No Membrane	PVBenzoate	PVPalmitate	PVPivalate	PVCinnamate	PVCinnamate (cross-linked)
Methanol	10	10	10	10	10	10
Ethanol	10	10	10	10	10	20
Hexane	10	-	10	-	-	-
Toluene	10	-	40	-	-	-
THF	10	20	10	20	50	-
MEK	10	20	10	10	30	30
Ethyl Acetate	10	20	10	10	50	40

[0174]

[0176] **실시예 5: 다양한 분석물에 노출된 CP FET 증기 센서에 대한 멤브레인의 효과**

[0177] 다음으로 다양한 분자 작용기로 기능화 된 PVA를 기반으로 한 멤브레인이 PBTTT 증기 센서가 다른 유형의 분석물에 대해 선택적으로 응답할 수 있는지 확인하고자 하였다. 고유한 기능성 그룹을 가진 다섯 가지 다른 PVA 유도체가 특성화되었다. 각 멤브레인의 효과는 각 멤브레인의 고유한 기능성 그룹과 관련이 있을 수 있다. 예를 들어 PVBenzoate (측면 사슬에 벤젠 고리가 있는)와 PVPalmitate (측면 사슬에 C15 알리파틱 그룹이 있는)의 특성을 비교함으로써 방향족 고리 및 알리파틱 그룹의 효과를 평가할 수 있다. PVPalmitate 및 PVPivalate를 비교하여 긴 선형 알리파틱 사슬과 짧은 가지 알리파틱 사슬 간의 차이를 비교할 수 있다. 또한 PVCinnamate의 데이터에서 π -공유계의 특정 효과를 평가할 수 있다. 마지막으로 광중합된 PVCinnamate의 결과를 통해 멤브레인 내의 가교결합의 영향을 확인할 수 있다.

[0179] **메탄올 및 에탄올 센싱**

[0180] 도 23은 CP FET 센서의 세 번째 테스트 주기에 대한 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ vs 시간을 보여준다. 도 23a는 모든 CP FET 센서에 대한 메탄올 센싱 데이터이고, 도 23b는 모든 CP FET 센서에 대한 에탄올 센싱 데이터이다. 모든 멤브레인을 포함하는 센서에 대해 표 4에서는 메탄올 및 에탄올이 감지 층에서 포화되는 데 걸리는 시간이 증가하여 τ_{decay} 가 증가함을 보여준다. 예를 들어 메탄올의 경우 PVPalmitate가 없는 경우 τ_{decay} 가 5.2 s에서 PVPalmitate의 경우 11.2 s로 증가했으며, 에탄올을 감지하는 PVPalmitate의 경우 τ_{decay} 가 6.4 s에서 14.4 s로 증가하였다. PVPalmitate의 $\tau_{decay, methanol}$ 및 $\tau_{decay, ethanol}$ 의 표준 오차는 각각 0.6 s 및 1.5 s로, 이는 이 두 분석물에 대한 τ_{decay} 의 차이가 통계적으로 유의미하다는 것을 보여준다. 또 다른 흥미로운 발견은 가교결합된 PVCinnamate-CP FET 센서만이 에탄올에 대한 t_{peak} 에 지연이 발생했으며, 장치가 에탄올 흐름에 노출된 후 20 초 후에 발생했으며, 다른 모든 장치에서는 10 초 후에 발생하였다. 이는 에탄올이 가교결합된 PVCinnamate 막을 통해 다른 멤브레인을 통해 더 느리게 확산된다고 해석할 수 있다. 메탄올 및 에탄올 센싱 데이터의 비교는 유사한 화합물 특성 및 유사한 구조를 가진 경우에도 적절한 멤브레인이 감지 선택성을 증가시킬 수 있음을 시사한다.

[0182] **헥산 센싱**

[0183] 도 6은 헥산 증기에 노출된 경우 모든 주기에 대한 raw 데이터 및 시간 대 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 데이터를 보여준다. 여기에는 멤브레인이 없는 CP FET, PVBenzoate-CP FET, PVPivalate-CP FET 및 PVPalmitate-CP FET을 포함한 장치의 경우가 포함된다. 도 6a에서 PBTTT로 만든 CP FET가 헥산을 감지할 수 있음을 보여준다. 헥산은 낮은 극성을 가지며 PBTTT에 대한 용해도가 좋지 않다. 도 6b 및 도 6c는 PVBenzoate 및 PVPivalate 막 센서에 대한 데이터

를 보여준다. 이러한 멤브레인에 대한 헥산에 대한 강력한 차단 효과가 나타난다. PVCinnamate 및 가교결합된 PVCinnamate 센서도 도 20c 및 도 21c에 표시된 것처럼 헥산 센싱 중에 우수한 차단 효과를 보여주었다. 헥산에 노출된 PVPalmitate-CP FET의 데이터는 도 6d에 나와 있다. 흥미로운 점은 PVPalmitate가 멤브레인이 없는 CP FET 데이터에 비해 약한 응답을 보여주지만 여전히 헥산이 통과할 수 있음을 나타낸다. 이는 PVPalmitate의 긴, 선형 알프라틱 사슬의 화합물 구조와 헥산의 유사한 화합물 구조를 고려함으로써 합리적으로 설명할 수 있다. 이는 다른 멤브레인에서 보다 더 쉽게 확산되기 때문이다(도 7a). PVPalmitate-CP FET의 또 다른 흥미로운 측면은 헥산 흐름 후 10 초 후에 매주 증가하는 I_{DS} 이며, 이것은 이 멤브레인에서만 발생하며 표 3에서 $m_{peak, hexane}$ 의 음의 값을 가진다. 이 측정치의 표준 편차 및 표준 오차(SE)는 작았다($m_{peak, hexane}$ 는 각각 0.0002 및 0.0001이었다). 이는 데이터가 반복 가능하며 멤브레인의 존재가 이러한 수치에 중요한 변화를 일으킨다는 것을 보여준다.

[0185] 톨루엔 센싱

[0186] 멤브레인이 없는 CP FET에서의 톨루엔 센싱 데이터는 다른 분석물과 비교할 때 유사한 신호 응답과 전형적인 $-\Delta I_{DS}/\Delta t$ 값이 나타났다. 멤브레인이 CP FET에 증착된 경우 센싱 테스트가 수행될 때 신호가 크게 감소하였다(도 7b). 그러나 CP FET 증기 감지 데이터에서 시간 대 I_{DS} vs 시간의 raw 데이터는 톨루엔이 헥산처럼 완전히 차단되지 않았음을 보여준다. 이 데이터는 또한 각 멤브레인에 대한 I_{DS} 대 t 및 $\Delta I_{DS}/\Delta t$ 대 t 플롯이 고유한 모양이며 동일한 모양이 모든 분석물 흐름 주기에서 일관되게 나타난다는 것을 보여준다. 이는 멤브레인 있는 경우가 분석물에 대해 멤브레인이 없는 경우보다 훨씬 더 독특한 신호 특성을 제공한다는 것을 의미한다. 도 7b는 PVBenzoate 센서의 톨루엔에 강한 응답을 나타내지 않는 것처럼 보이지만, 도 17d에서 상세한 데이터를 조사하면 명확하고 점진적인 삼각과 모양의 톨루엔 증기에 대한 응답이 나타난다. 예를 들어 PVPalmitate가 헥산을 센싱하는 것과 비교하여 톨루엔에 대한 이 점진적 센싱은 PVPalmitate에 약한 Van Der Waals 힘만 있는 긴 C16 알프라틱 사슬이 포함되어 있기 때문에 발생할 수 있다. PVBenzoate는 더 강한 $\pi-\pi$ 및 dipole 힘을 가진 작은 벤조에이트 그룹을 포함하고 있으며 이로 인해 관찰된 것이다. 기계 학습이나 인공 지능을 기반으로 한 적절한 신호 인식 알고리즘을 통해 톨루엔/PVBenzoate와 같은 다양한 분석물/멤브레인 조합에서 수치적으로 식별될 수 있다고 기대한다. 그러나 현재 작업의 범위를 벗어나므로 AI를 신호 처리에 적용하는 것은 아직 미래의 일이다. 또한 추출된 데이터를 비교함으로써 멤브레인의 효과를 확인할 수 있다. 예를 들어, 표 4에서 PVPalmitate의 $\tau_{decay, toluene}$ 는 76.7 s (SD: 9.7 s, SE: 5.6 s)로 멤브레인이 없는 센서의 $\tau_{decay, toluene}$ 보다 훨씬 높다.

[0188] THF 센싱

[0189] THF 센싱 데이터는 헥산 및 톨루엔과 비교할 때 모든 고분자 멤브레인에 대해 우수한 용매인 THF에 대해 막이 큰 차단 효과를 제공하지 않음을 보여준다. 그러나 도 7c에서 볼 수 있듯이 PVBenzoate 및 PVPivalate 센서의 $t_{peak, THF}$ 는 THF 유동 후 최대 값에서 10초의 지연을 보여준다. 또한 PVBenzoate의 $\tau_{decay, THF}$ 는 25.4초 (SD: 4.3초, SE: 2.5초)이고, PVPivalate 센서는 13.1초 (SD: 1.3초, SE: 0.8초)로 PVPalmitate-장치보다 훨씬 높다. 이는 THF가 PVBenzoate, PVPivalate 및 PVPalmitate를 빠르게 통과하지만 PVBenzoate 및 PVPivalate 멤브레인을 통과하는 것보다 더 느리게 확산되며 THF가 PBTTT 층에서 포화되기까지 걸리는 시간이 증가한다는 것을 나타낸다. $m_{peak, THF}$, $t_{peak, THF}$ 및 $\tau_{decay, THF}$ 는 막이 증기 센서에 존재함으로써 확산하는 분석물 양을 줄이는 것뿐만 아니라 분석물이 감지기 신호를 포화시키기까지 걸리는 시간에도 영향을 미친다는 것을 보여준다.

[0191] MEK 및 EA 센싱

[0192] 도 23f 및 도 23g에서 PVBenzoate, PVCinnamate 및 가교결합된 PVCinnamate 기반 센서는 MEK 및 EA를 센싱하는 동안 멤브레인이 없는 센서와는 다른 응답을 보였다. 예를 들어 PVBenzoate의 존재는 $t_{peak, MEK}$ 및 $t_{peak, EA}$ 를 10 s에서 20 s로 증가하였다 (SD: 0.0 s, SE: 0.0 s). 양자화 비교의 좋은 예로는 τ_{decay} 다. PVCinnamate의 $\tau_{decay, EA}$ 는 39.5 s (SD: 1.1 s, SE: 0.6 s)로 멤브레인이 없는 센서의 $\tau_{decay, EA}$ 보다 30 초 이상 높다. 마찬가지로 표 3 및 표 4 및 도 25 및 도 26의 데이터는 멤브레인의 존재로 인해 독특한 신호 응답이 생성됨을 수치적으로 확인할 수 있게 한다. 하지만 우리 실험에서 사용된 다섯 가지 유형의 멤브레인은 MEK 및 EA 응답을 다른 분석물 비교만큼 확실하게 구별하기는 어려웠다. m_{peak} , t_{peak} 및 τ_{decay} 값은 이 두 분석물에 대해 큰 차이를 보이지 않기 때문이다. 그러나 향후 다른 멤브레인 조합을 사용하여 이 두 분석물을 구별하는 것이 가능할 수 있을 것으로 예상된다.

[0193] [표 11] 필름 두께에 따른 정규화된 지수 감쇠 시간 상수(τ_{decay})

Normalized τ_{decay} (s/nm)	PVBenzoate	PVPalmitate	PVPivalate	PVCinnamate	PVCinnamate (cross-linked)
Methanol	0.091	0.016	0.029	0.019	0.017
Ethanol	0.101	0.020	0.023	0.063	0.050
Hexane	-	-	-	-	-
Toluene	-	0.109	-	-	-
THF	0.160	0.011	0.034	-	-
MEK	0.069	0.011	0.029	0.094	0.133
Ethyl Acetate	0.107	0.013	0.031	0.125	0.161

[0194]

[0196] PVCinnamate 대 가교결합 PVCinnamate 비교

[0197] PVCinnamate-CP FET와 가교결합 PVCinnamate-CP FET의 $\Delta I_{\text{DS}}/\Delta t$ 비교가 도 24에 나와 있으며, 고분자 멤브레인의 교차링킹 효과에 대한 정보를 알 수 있다. 가장 중요한 차이점 중 하나는 에탄올을 감지하는 동안 $\Delta I_{\text{DS}}/\Delta t$ 가 최대 값에 도달하는 데 걸리는 시간이다. PVCinnamate 기반 센서는 최대 값에 도달하는 데 10초가 소요되었으나 가교결합된 필름에는 20초가 필요하였다. 이것은 교차링킹이 신호 응답에 상당한 영향을 미칠 수 있으며 센서의 선택성을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다. 이 경우 가교결합 PVCinnamate 막을 사용하여 메탄올과 에탄올을 명확하게 구별할 수 있다. 메탄올 대 에탄올의 초기 기울기 (각각 0.0403 s^{-1} 대 0.0192 s^{-1} ; 6σ) 및 감쇠 상수 (5.5 s 대 15.9 s ; 26σ)를 비교하면 특히 가교결합된 PVCinnamate 막이 에탄올과 메탄올을 높은 신뢰도로 구별할 수 있음을 확인할 수 있다. 도 20d, 도 20e, 도 21d 및 도 21e의 I_{DS} vs t 의 raw 데이터를 검토하면 가교결합된 막이 톨루엔 및 THF에 대한 응답을 더 효과적으로 차단하거나 지연시킨 것을 볼 수 있다. 여러 가지 막을 사용한 센서 어레이의 다양한 분석물에 대한 응답을 요약한 도면은 도 25에 포함되어 있다. 특히 각 분석물은 서로 다른 막을 사용한 센서 어레이에서 고유 한 응답 패턴을 발생시키며, 최소 하나의 막이 다른 분석물과 비교하여 2σ 이상의 차이를 보여주므로 각 분석물은 높은 신뢰성으로 식별될 수 있다.

[0199] CP FET의 성능 및 안정성

[0200] PBTTT 소자는 모두는 분석물 증기에 노출되기 전후에 전형적인 FET 행동(전송 및 출력 곡선)을 나타냈다. 멤브레인 없이 사용된 CP FET의 홀 이동도는 $0.1153 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이며 임계값 이하 전압(subthreshold voltage)은 -0.25 V 였다. 6시간 동안 7가지 분석물에 대한 시험 후에 정공 이동도는 $0.0141 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 감소하고 임계값 이하 전압은 -1.99 V 로 변경되었지만, 이는 VOC가 없는 상태에서 FET 장치를 반복적으로 시험한 경우와 유사한 감소를 나타냈다. 이러한 변화는 다양한 분석물 및 전기적인 스트레스에 노출된 후 약 6시간 이상 동안 발생한 감소를 나타낸다. 그러나 도 26 및 도 27에 나와 있는 전송 및 출력 곡선은 여전히 장치가 정상적인 출력 및 전송 곡선을 나타내며 정규화된 데이터는 여전히 일관된 m_{peak} 및 τ_{decay} 값을 나타낸다.

[0201] 도 28 내지 도 32에서도 CP FET가 멤브레인 증착 전후에도 정상적인 FET 특성을 보여준다. 모든 멤브레인이 있는 소자는 멤브레인 증착 전후, 그리고 증발 센싱 시험 전후에 전형적인 FET 특성을 나타냈다. 특히 모든 멤브레인이 있는 FET는 멤브레인이 없는 장치보다 약간 낮은 이동도를 나타냈지만, 이동도 감소 및 FET 특성의 감소는 막이 없는 FET보다 작았다(도 27 내지 도 32).

[0203] 본 발명에서는 PBTTT-OFET 증기 센서의 선택성을 향상시키기 위해서 다양한 PVA 유도체를 제조하기 위한 빠르고 간단하며 경제적인 합성 방법을 개발하였다. 이러한 고분자의 특성을 특성화하고 PBTTT-OFET 증기 센서에 멤브레인층으로 사용하여 다양한 기능기를 가진 멤브레인이 신호 응답에 어떻게 영향을 미치는지, 그리고 이러한 유형의 멤브레인을 사용하여 기체 센서의 선택도를 증가시킬 수 있는지를 조사하였다. 수정되지 않은 PVA를 PBTTT

FET에 적용하였을 때는 VOC에 대한 PBTTT 센서의 응답을 효과적으로 억제한다는 것을 보여주었다. 이는 PVA의 고극성 구조와 PVA 사슬 간의 강한 수소 결합으로 인해 VOC에 대한 매우 불투과성 장벽이 형성된다는 것을 의미한다. 본 발명에서는 PVA보다 더 높은 투과성 및 특정 분석물에 대한 선택적 투과성을 가진 수정된 PVA 멤브레인을 사용하여 증기 센서의 응답을 변조할 수 있는 가능성을 시사한다.

[0204] 멤브레인 없이 사용된 CP FET 센서는 거의 모든 분석물에 대해 신호 응답에 거의 차이가 없었지만, PVA 유도체 막을 사용한 CP FET를 사용하면 각 분석물에 대한 고유한 응답 세트가 생성되었다. 특정 멤브레인은 특정 분석물을 구별할 수 있었으며, 예를 들어 PVPalmitate는 헥산에 노출되면 고유한 신호를 생성했지만 다른 멤브레인은 그렇지 않았으며, 가교결합된 PVCinnamate는 메탄올과 에탄올을 100% 신뢰도로 구별할 수 있었다. 따라서 PBTTT만을 사용한 이번 연구에서 설명한 PVA 유도체를 사용한 센서 어레이는 다양한 분석물 중에서 임의로 선택된 분자를 고유한 전기 응답 세트를 기반으로 이 연구에서 사용한 7가지 분석물 중 하나를 고유하게 식별할 수 있었다. 멤브레인이 없는 PBTTT 센서에서는 다양한 분석물에 대해 동일한 일반적인 응답을 보여주었다.

[0205] 각 멤브레인은 다양한 분석물에 대해 고유한 응답을 나타내었지만, 분석물과 고분자 간의 특정 상호 작용의 세부 내용은 반 데르 발스(Van der Waals) 힘, 이족자, 수소 결합, 분자 기하학 등에서 비롯된 결합 에너지에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 밀도 범함수 이론과 같은 계산 기법은 이러한 상호 작용을 모델링하고 수치화하는 능력을 보여주었으며, 특정 분석물을 감지하고 식별하기 위해 고분자 막의 분자 구조를 조절하는 데 도움이 될 수 있다. 따라서 멤브레인 기반 기체 센서의 성능을 최적화하기 위해 이러한 상호 작용을 조절하는 데 도움이 될 수 있다.

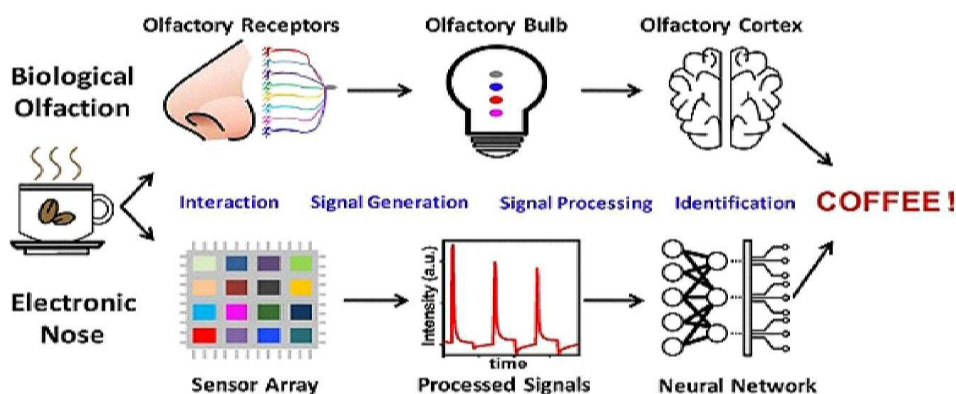
[0206] 더 다양한 멤브레인과 함께 PBTTT 이외의 다양한 고분자를 사용하는 것이 본 발명에서 사용한 7가지 분석물 이외의 분석물을 구별할 수 있는 대면적 어레이를 쉽게 제작할 수 있게 하고, 이를 통해 기적으로 생체 시스템의 많은 냄새 세포들과 유사한 기능적 전자코를 실현할 수 있을 것으로 기대한다. 이러한 전략은 적절한 신호 처리 및 기계 학습 소프트웨어와 결합될 때 기능적 전자코를 실현하는 길을 열 수 있을 것으로 기대된다.

[0207]

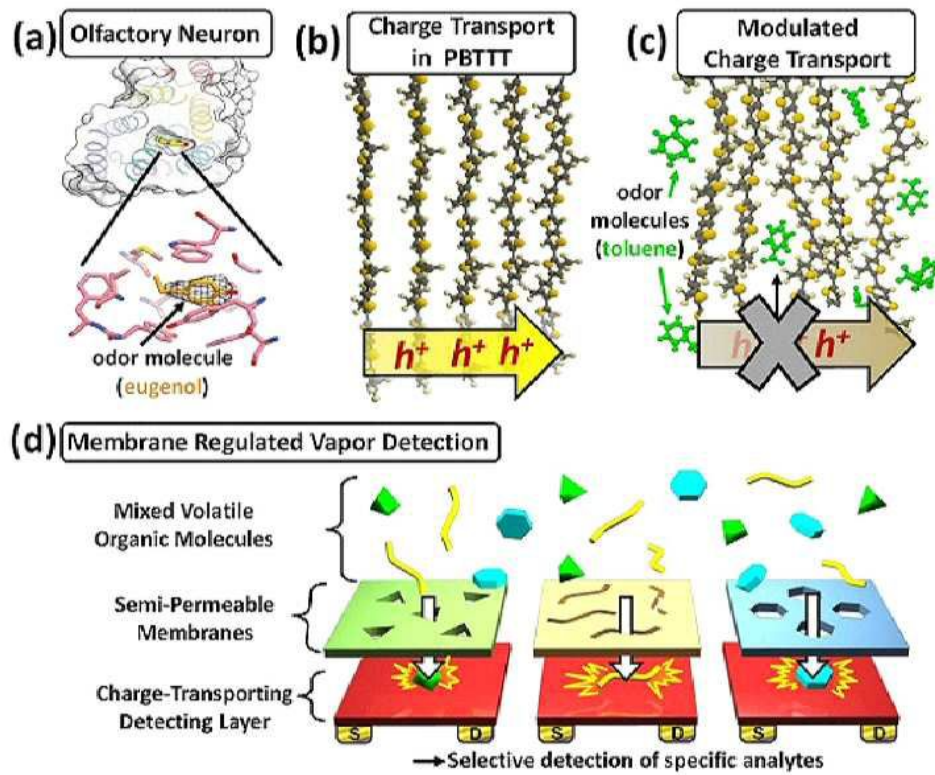
[0208] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

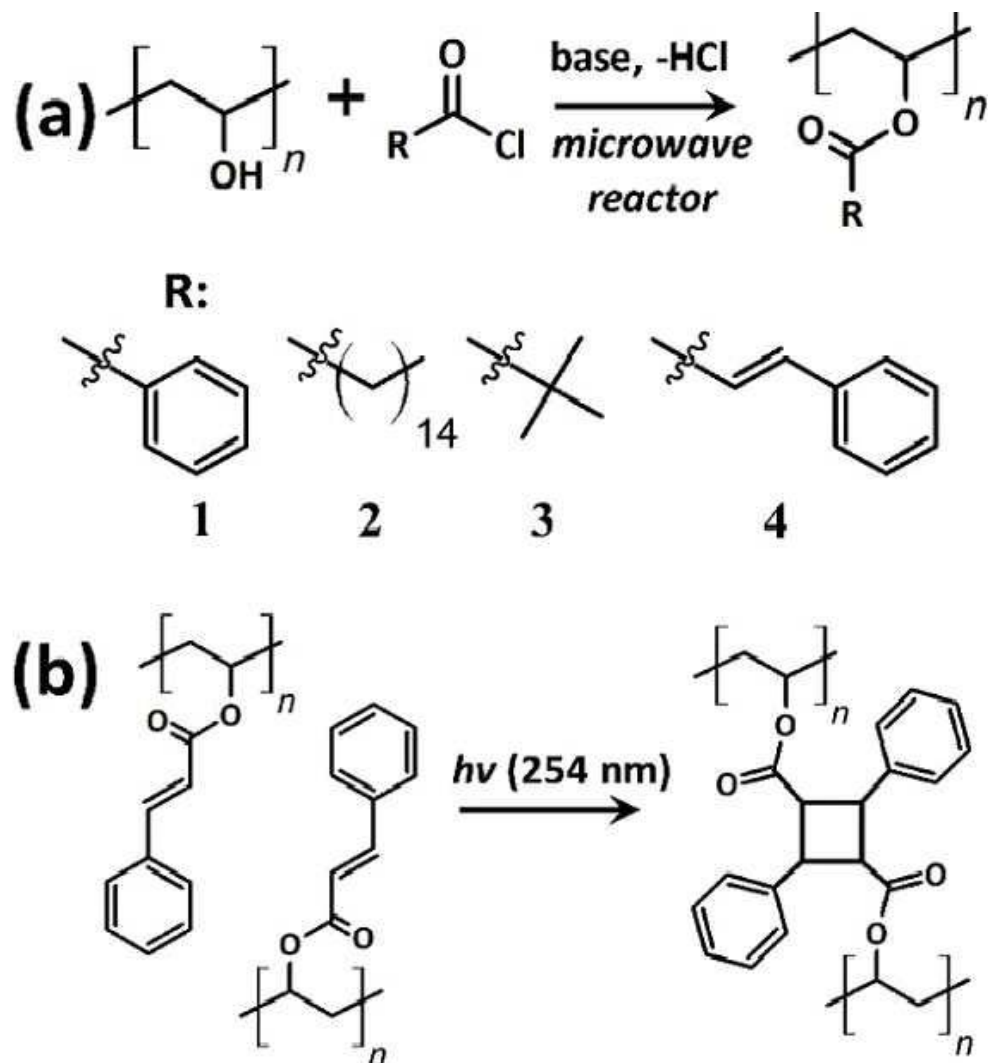
도면1



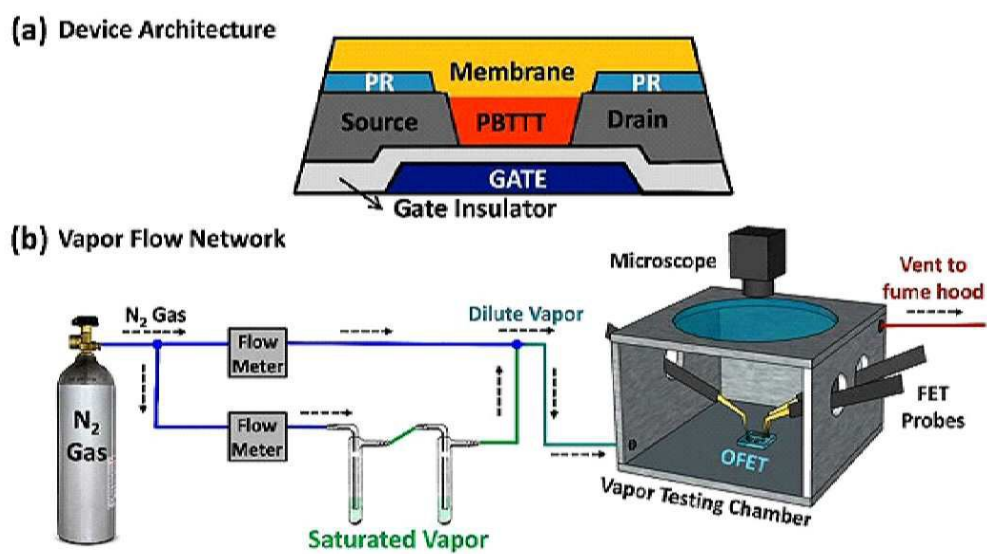
도면2



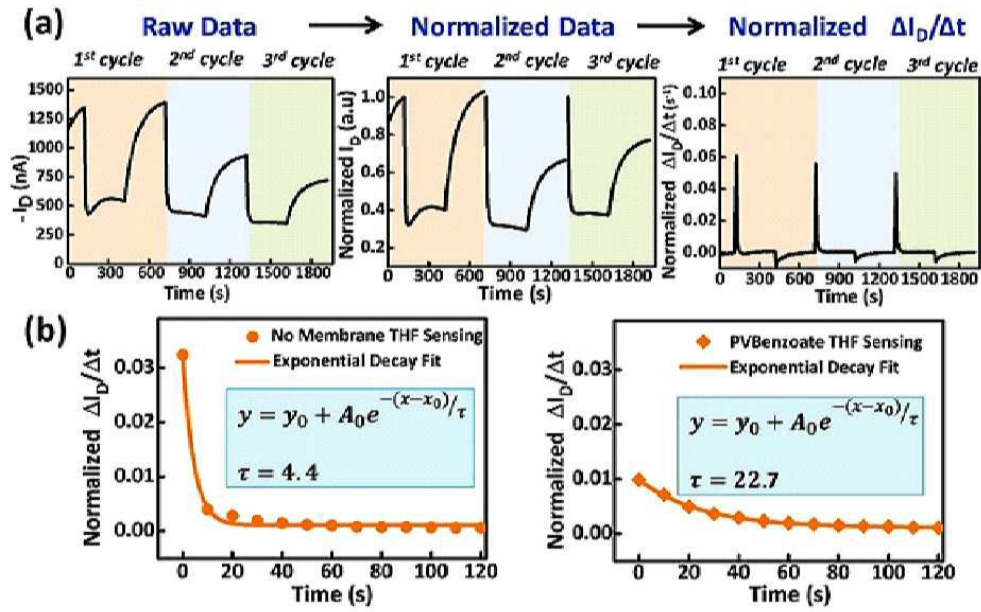
도면3



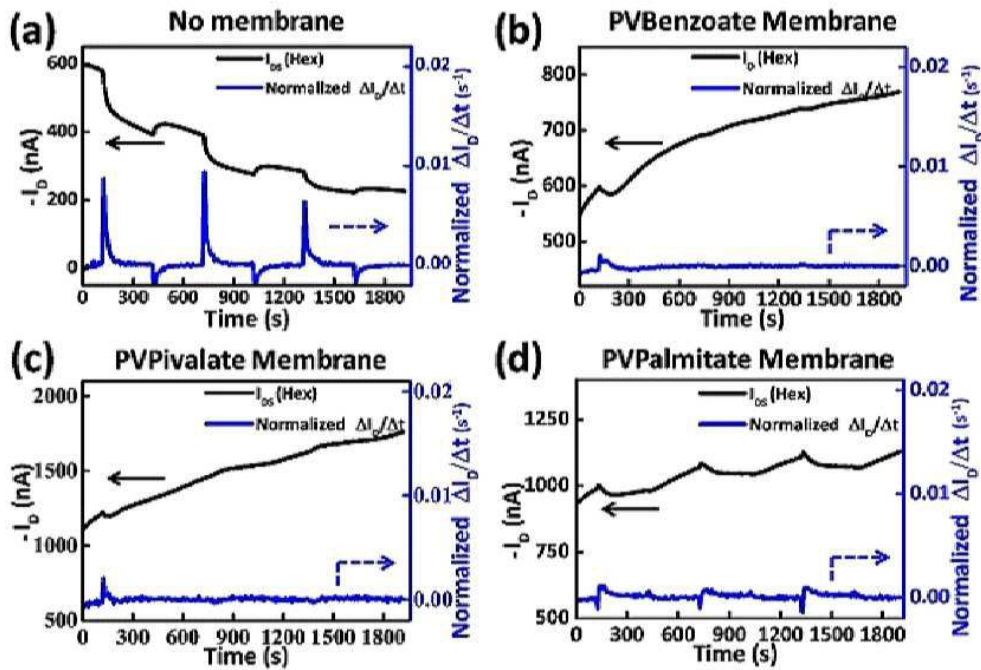
도면4



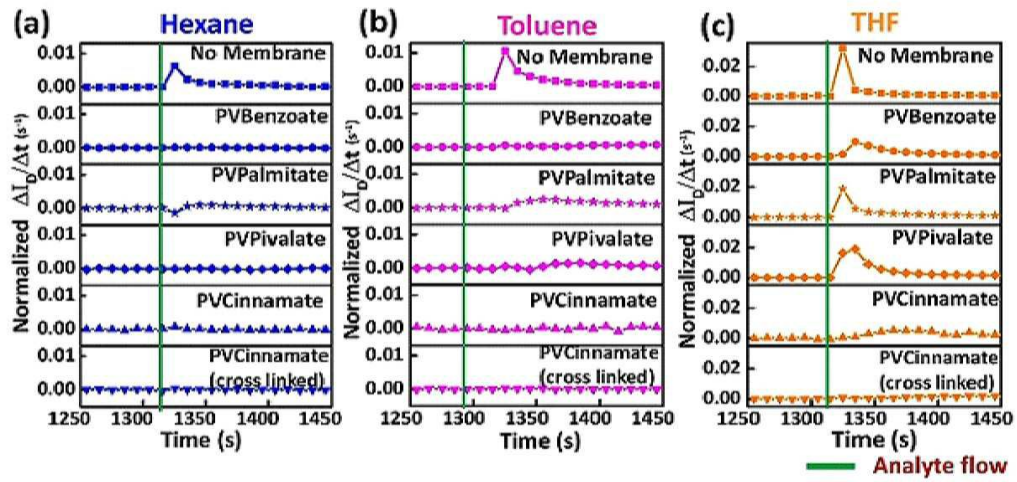
도면5



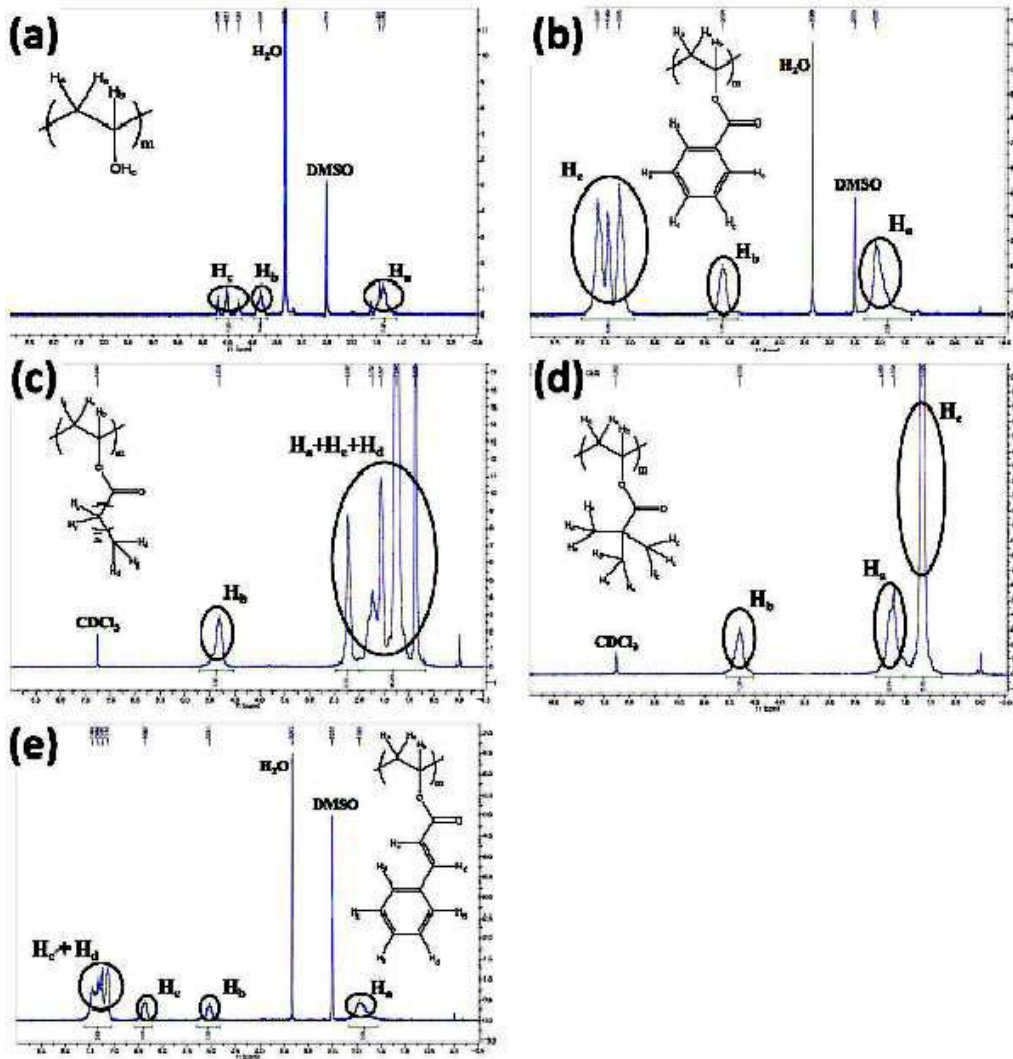
도면6



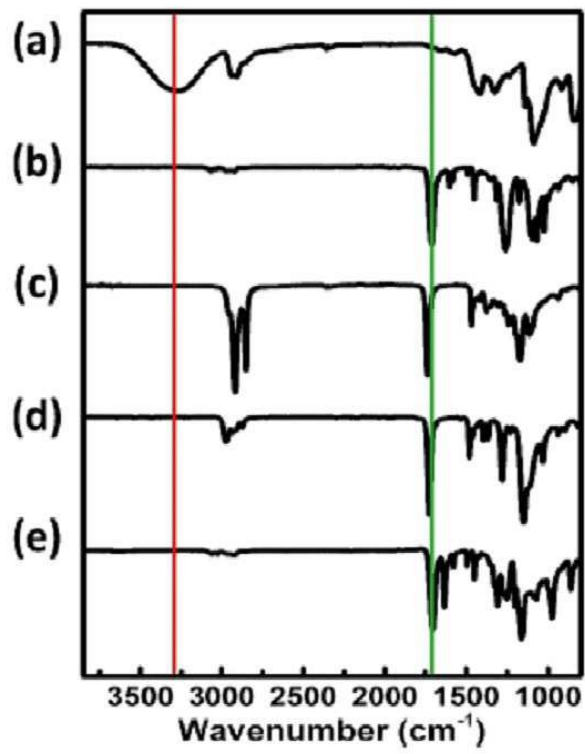
도면7



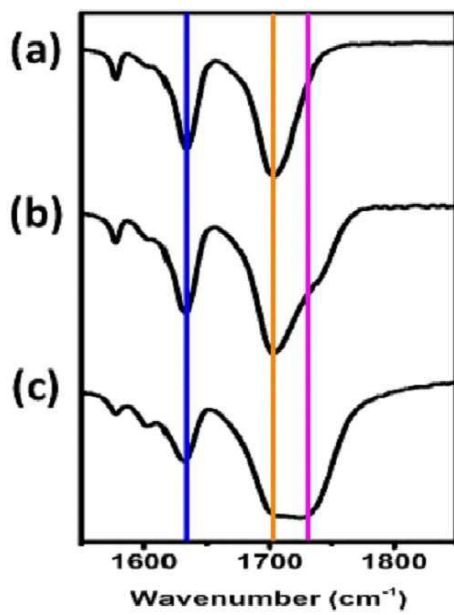
도면8



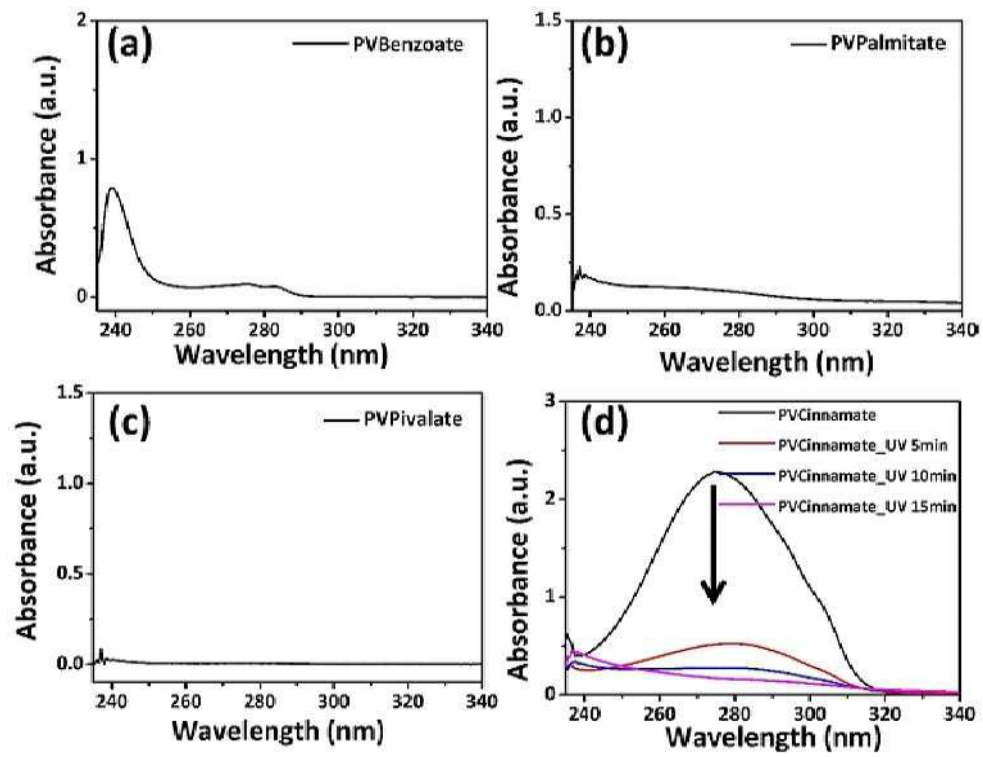
도면9



도면10



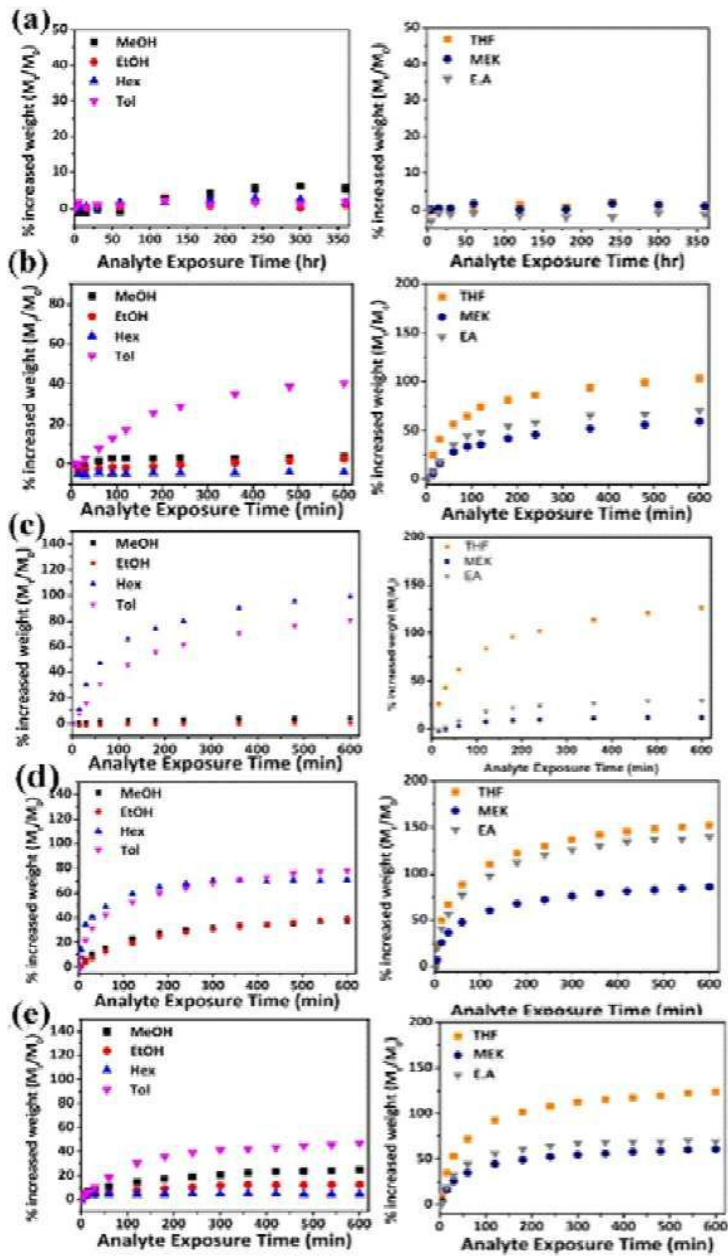
도면11



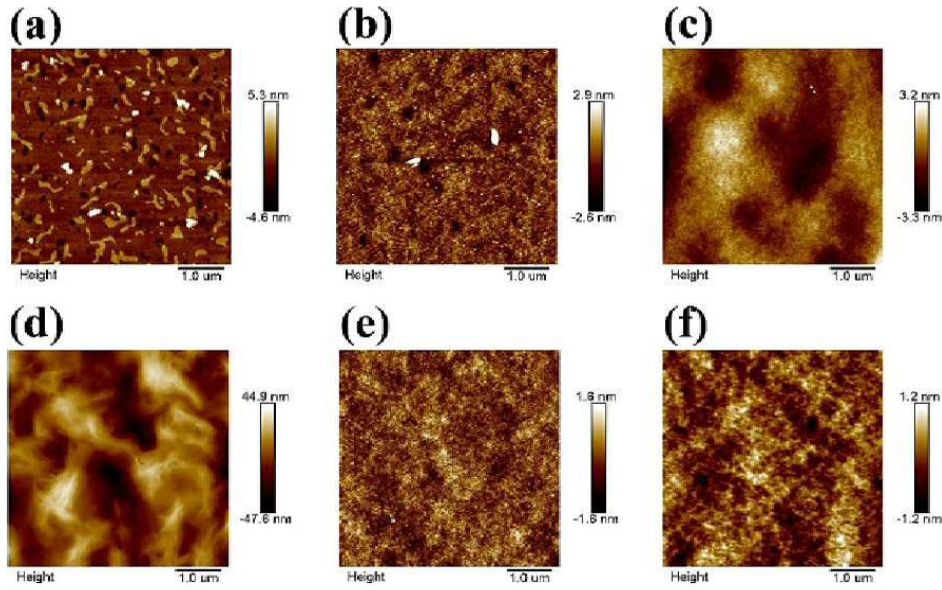
도면12



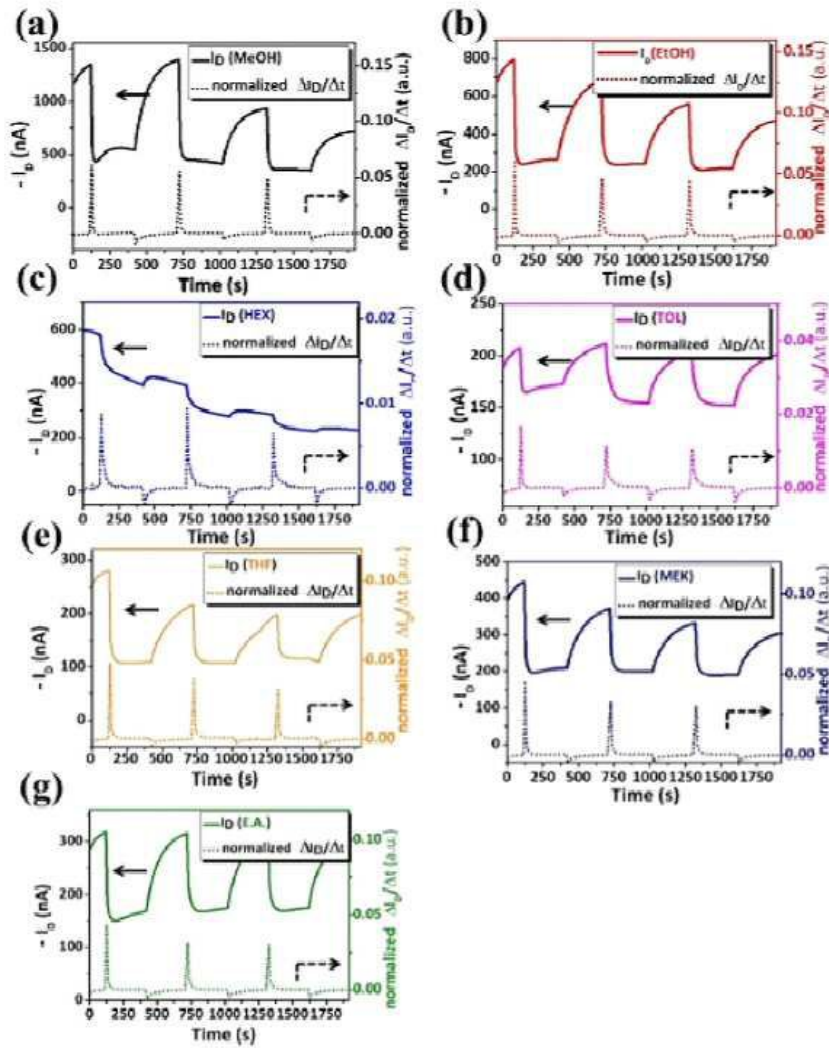
도면13



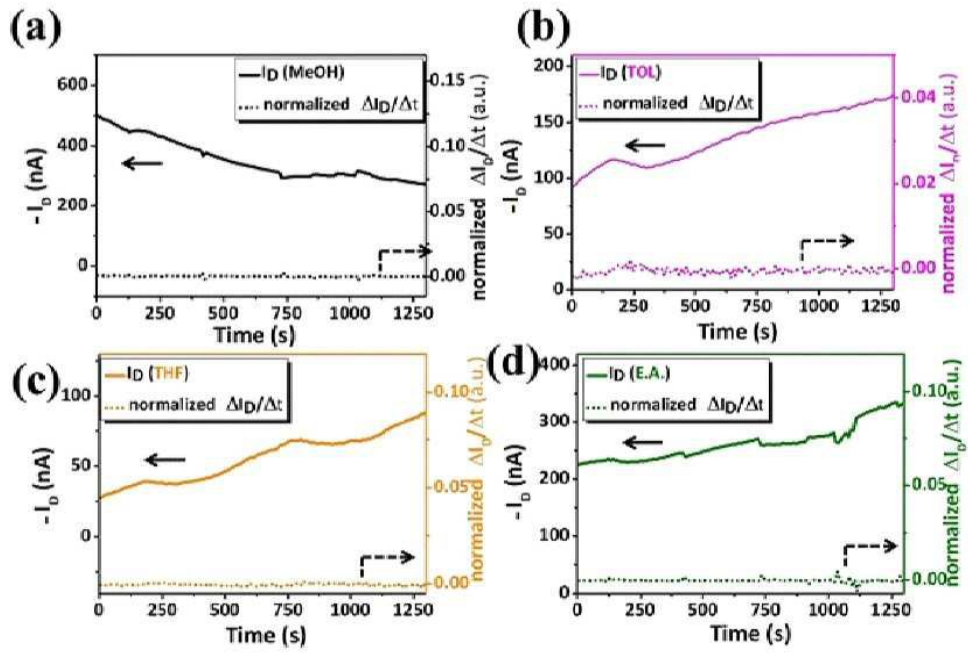
도면14



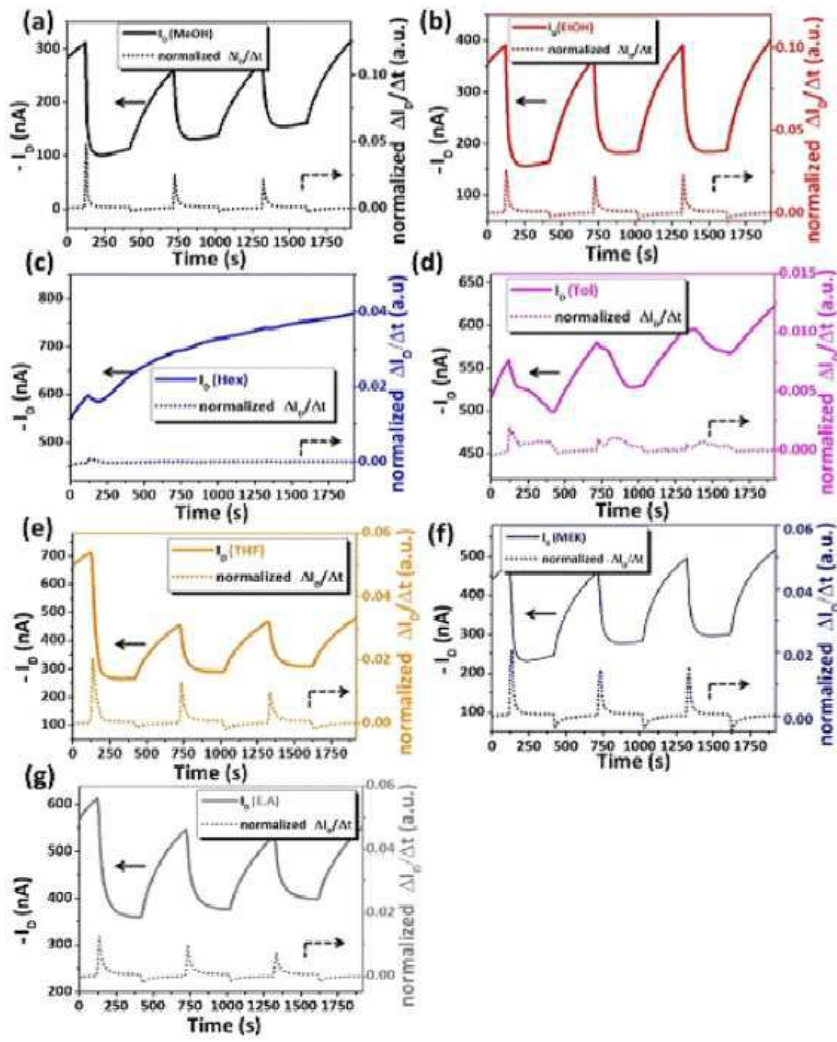
도면15



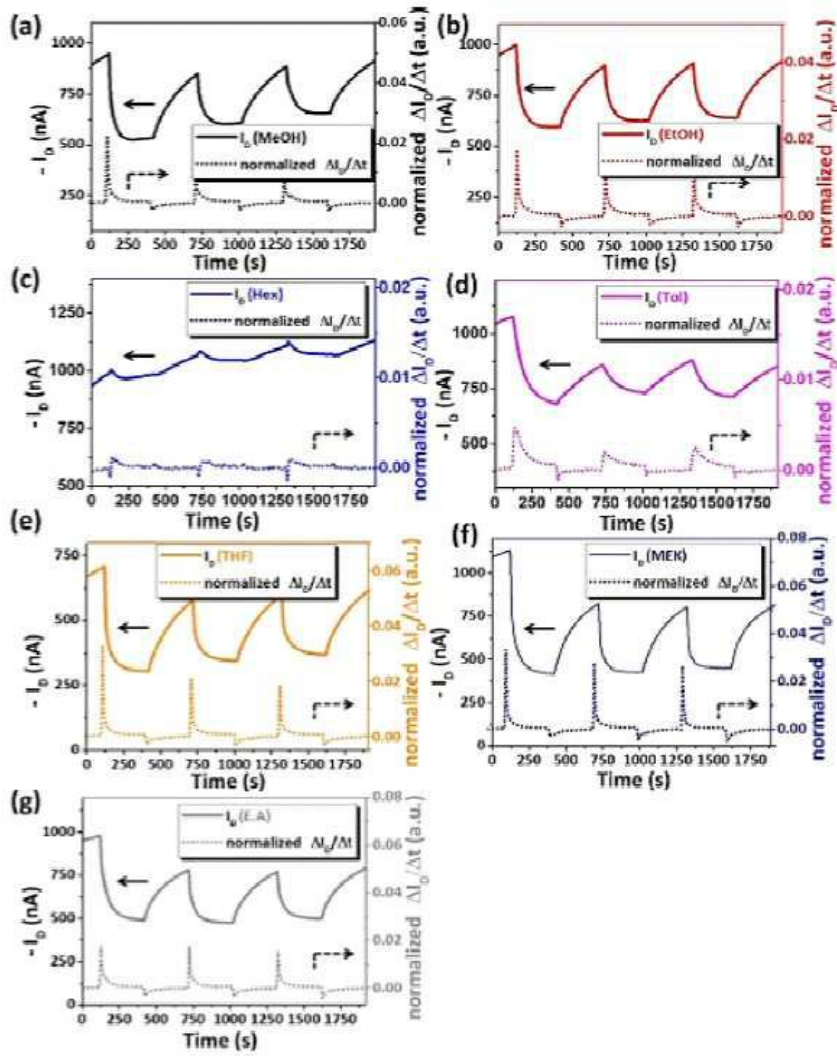
도면16



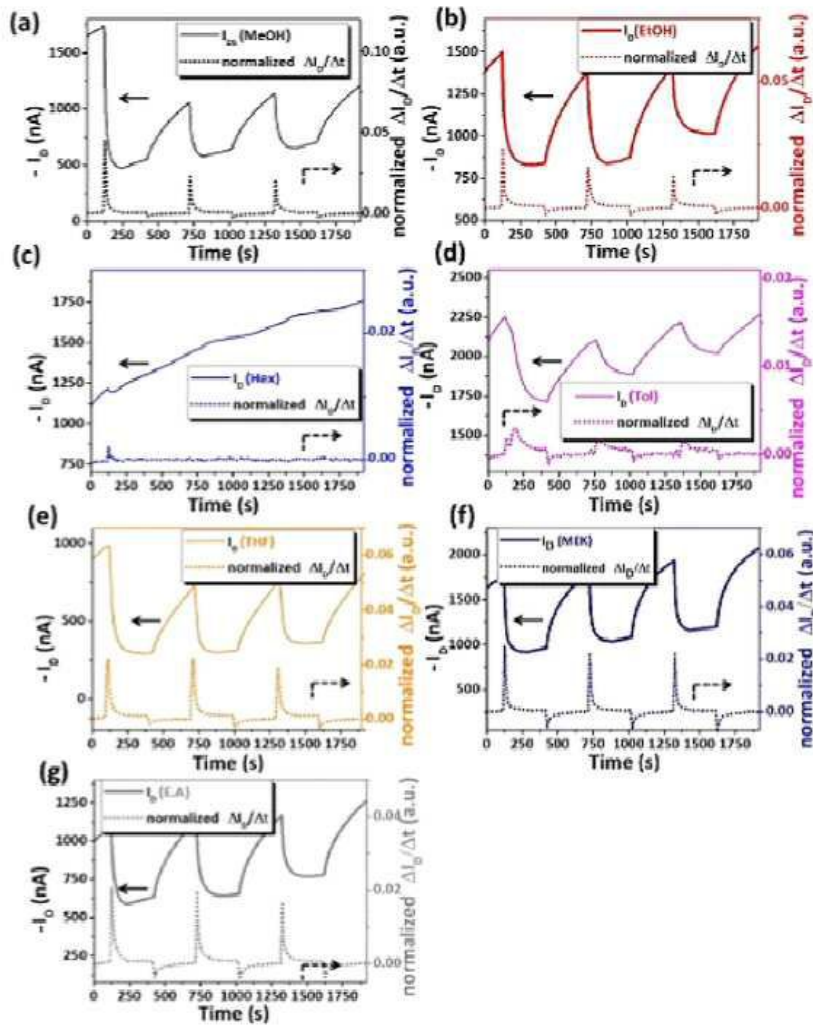
도면17



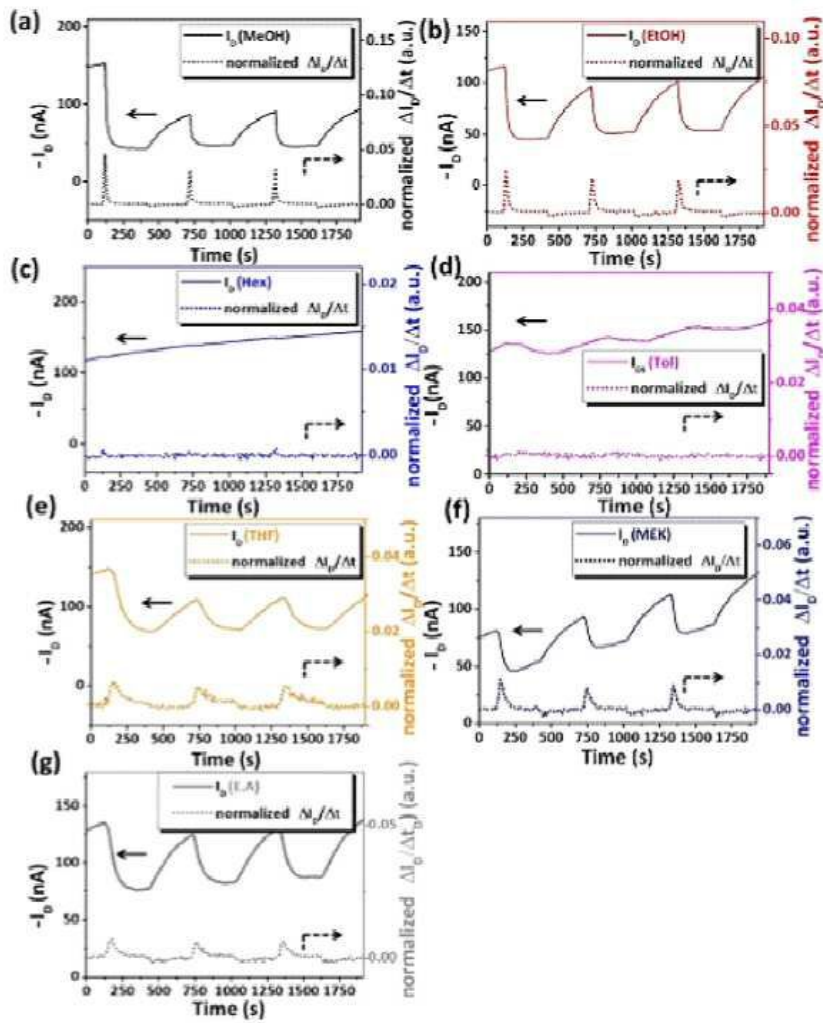
도면18



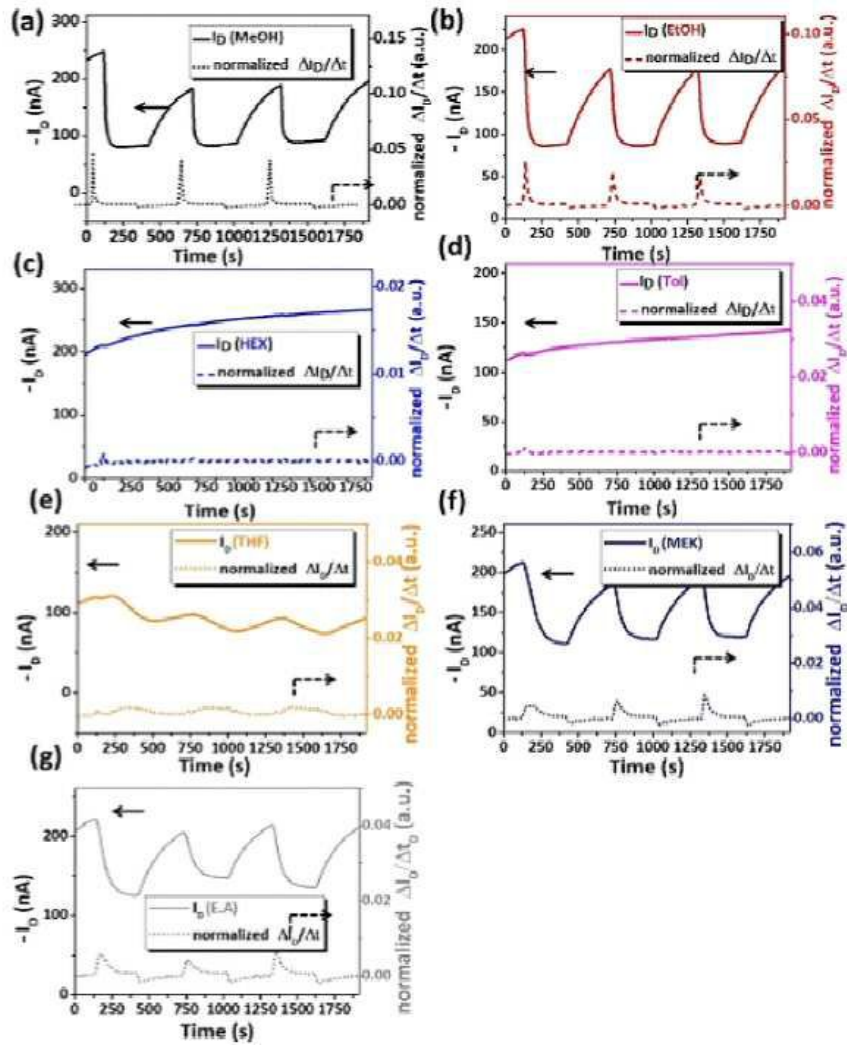
도면19



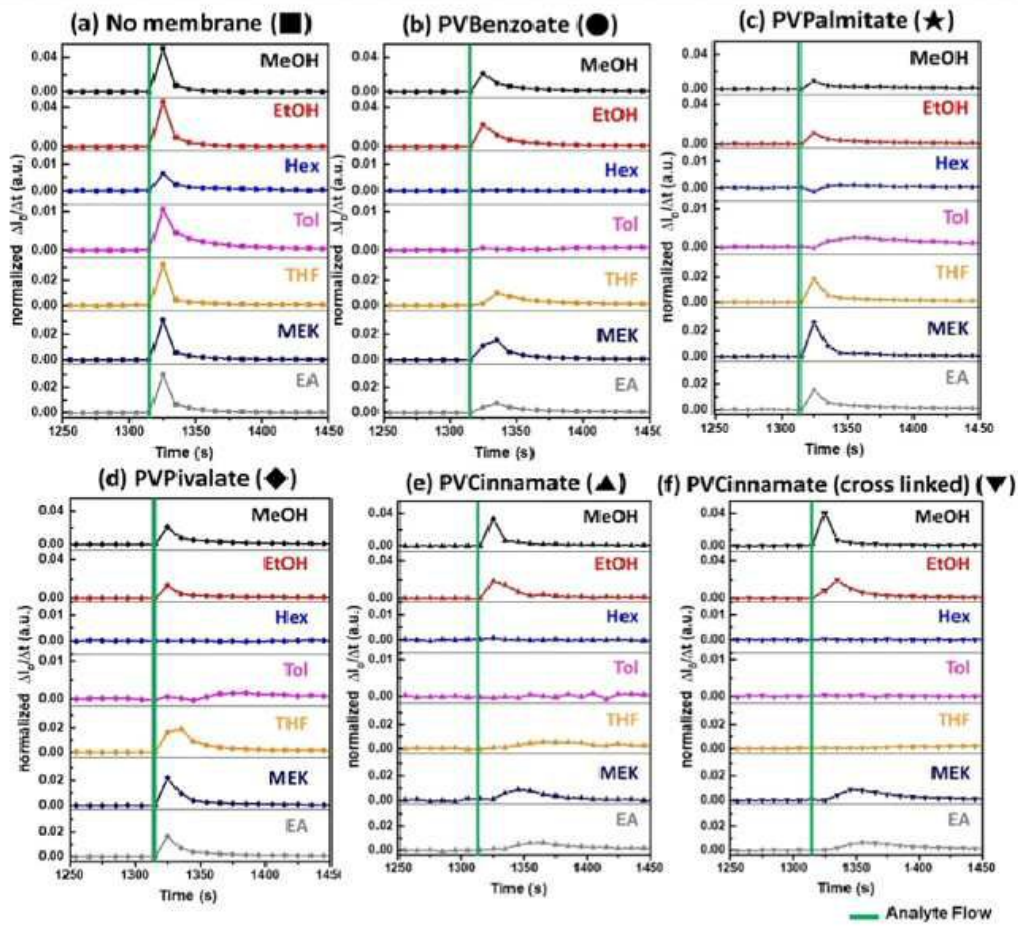
도면20



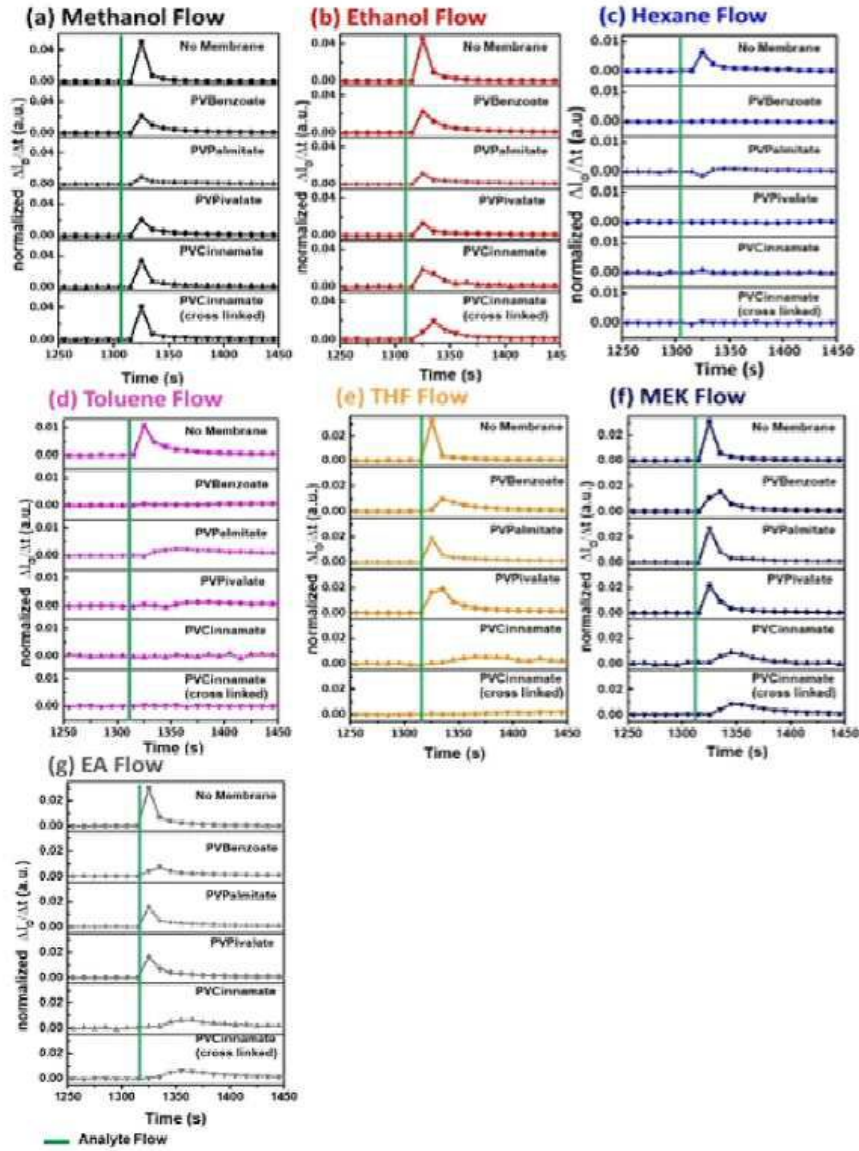
도면21



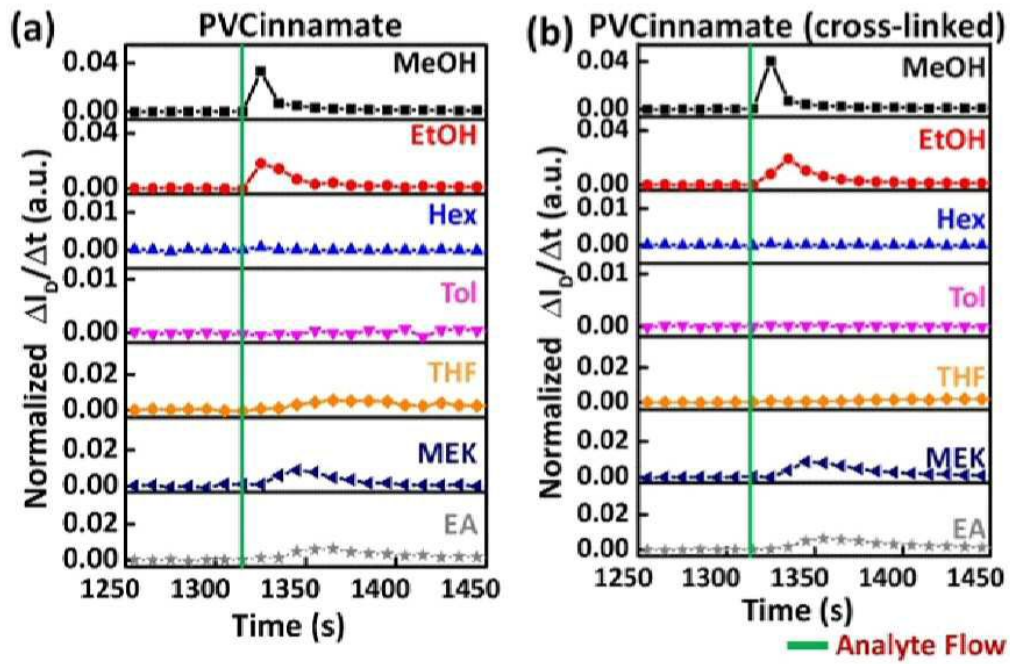
도면22



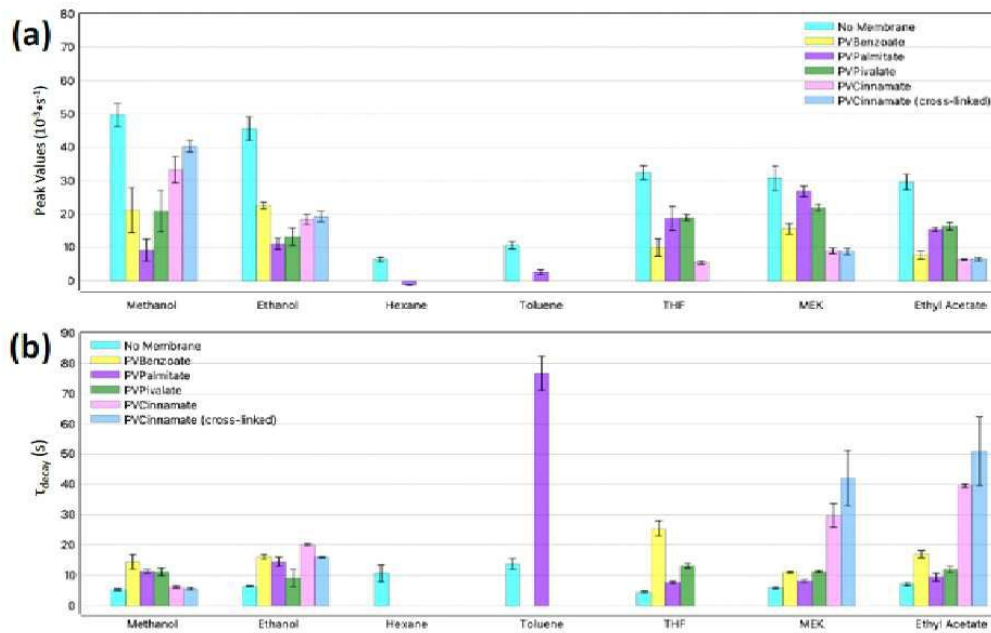
도면23



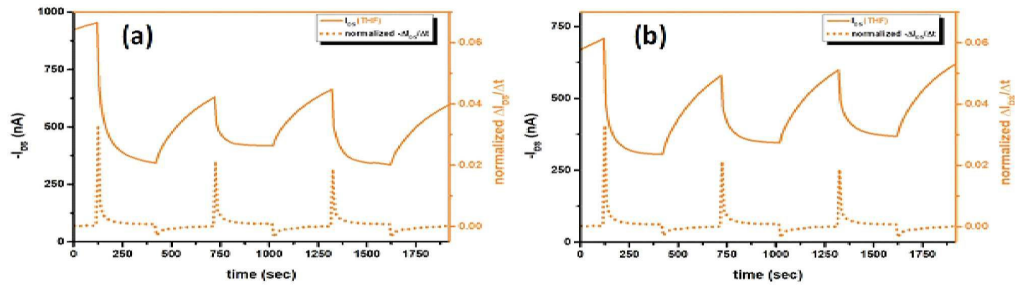
도면24



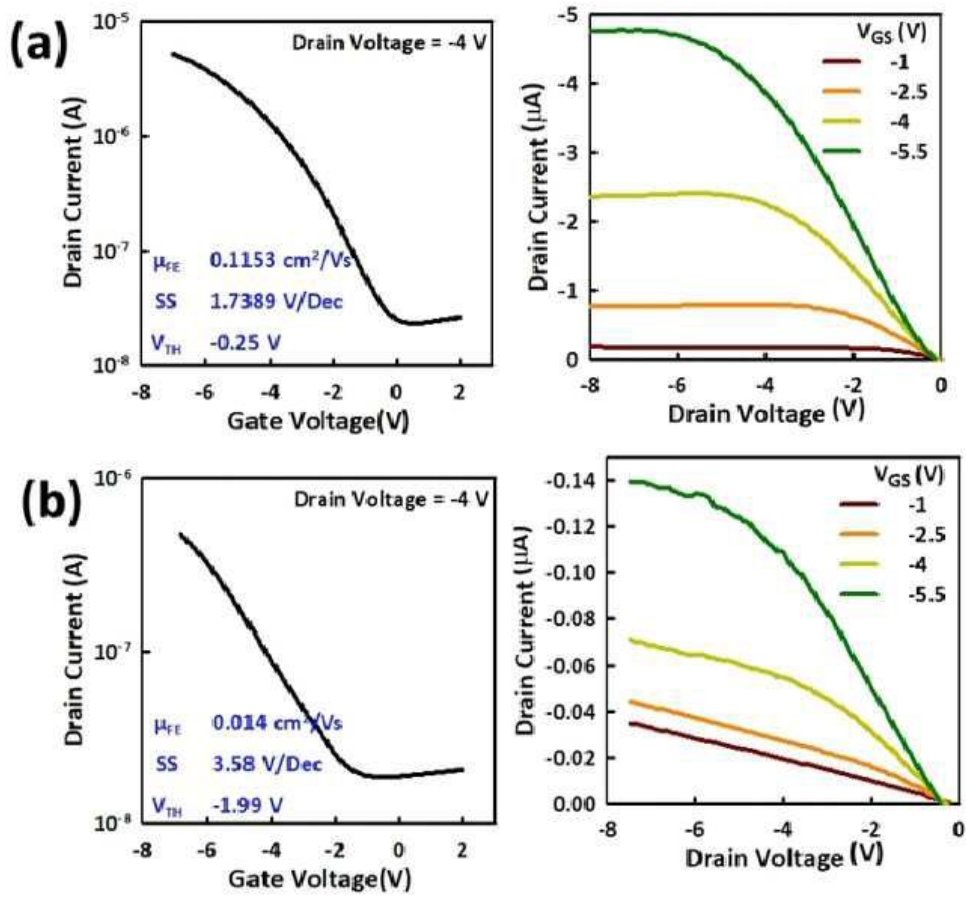
도면25



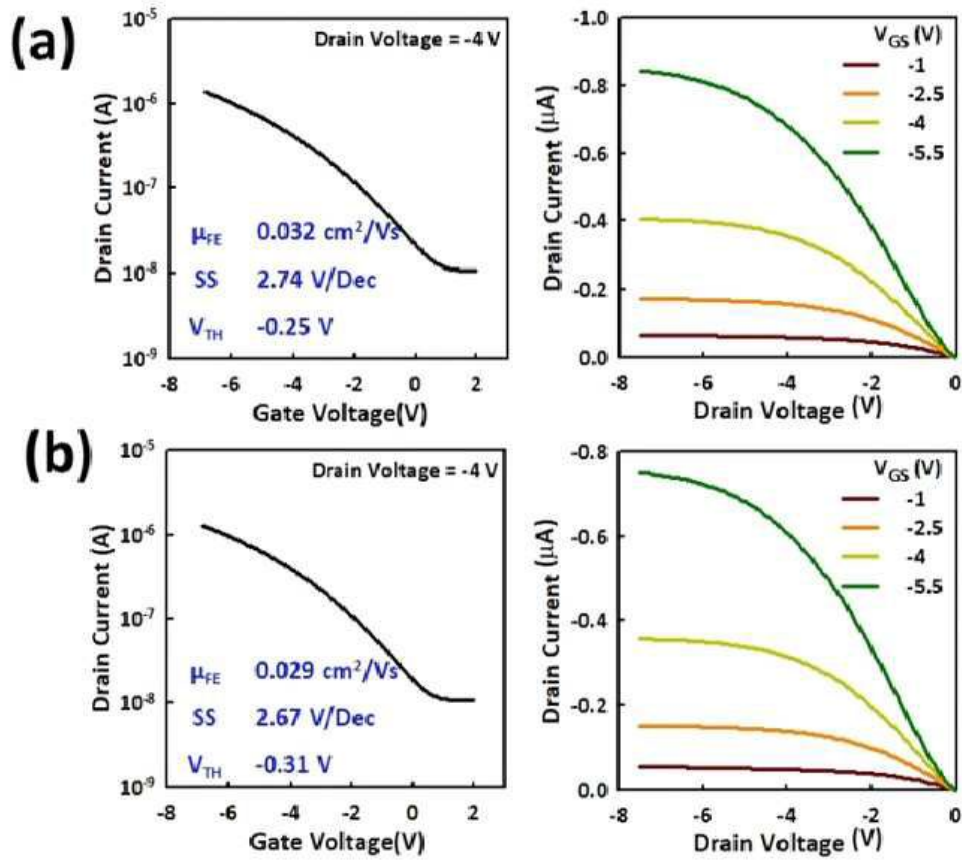
도면26



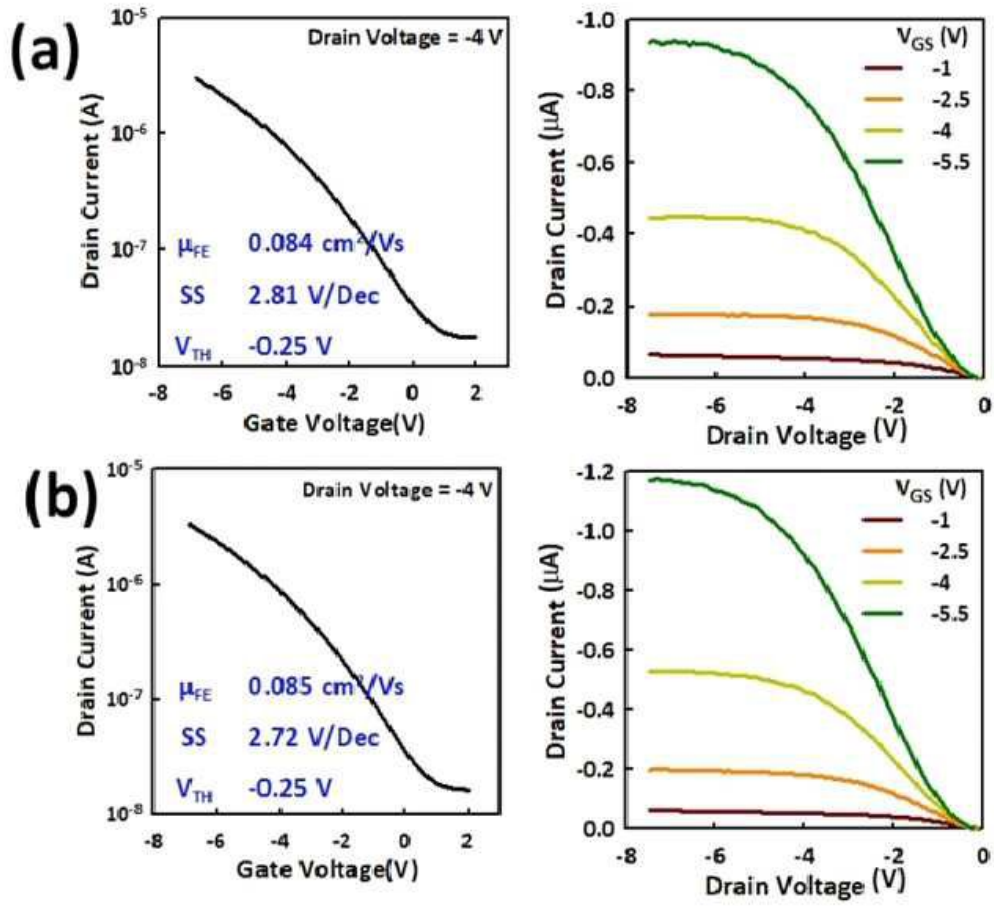
도면27



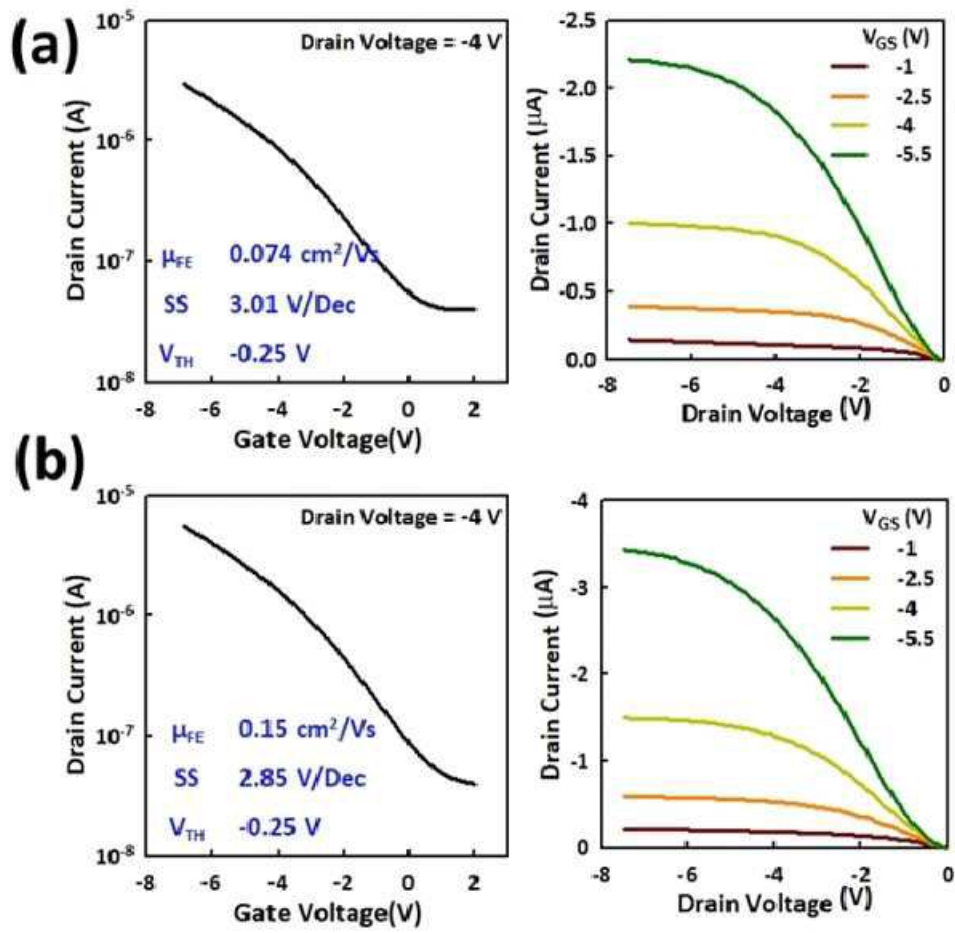
도면28



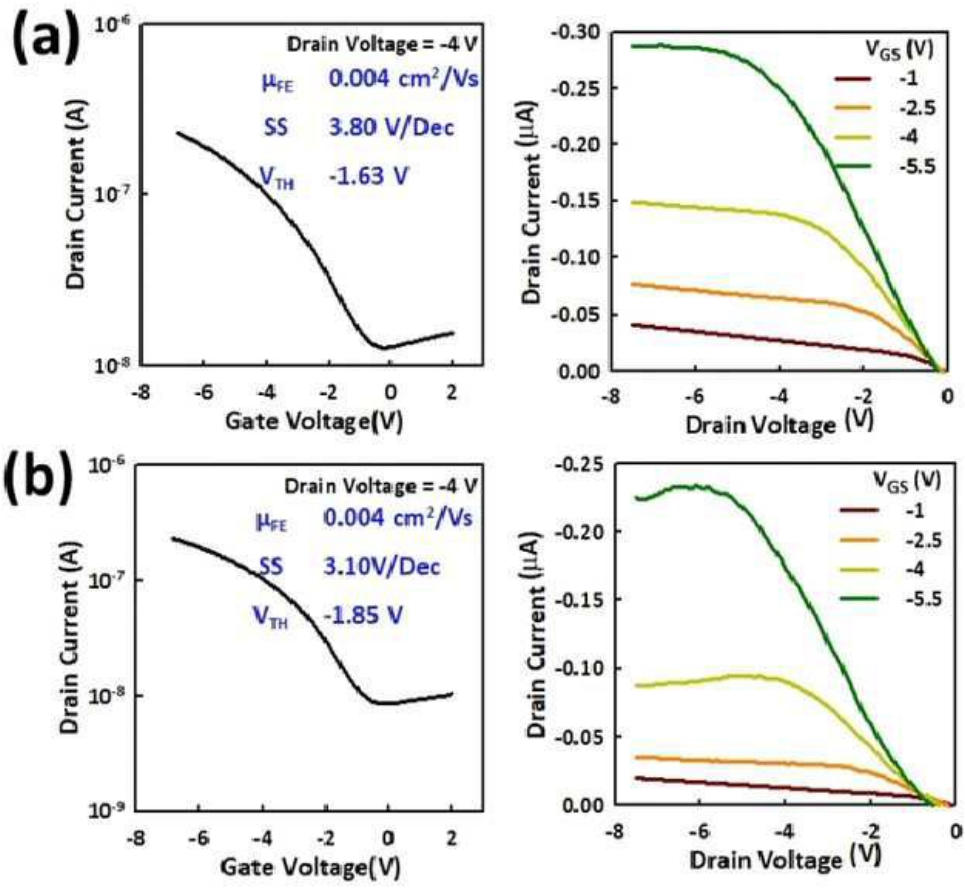
도면29



도면30



도면31



도면32

