

유기 초박막의 가스 특성에 관한 연구

조형근*, 유병호*, 김형석*, 김태원*, 김정수*

* : 홍익대학교 전기제어공학과, # : 홍익대학교 물리학과

NO₂ Gas Detection Characteristics of Langmuir-Blodgett Films layered with Dilithium phthalocyanine(Li₂Pc)

H.K. Cho*, B.H. Yoo*, H.S. Kim*, T.W. Kim*, J.S. Kim*

* : Dept. of Electrical and Control Eng., Hong-Ik Univ., # : Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.

Abstract

An ability of NO₂ gas detection has been investigated using dilithium phthalocyanine(Li₂Pc) Langmuir-Blodgett (LB) films. It is a well-known gas sensitive material and has been manufactured under a surface pressure of 30mN/m. A status of deposited films was confirmed by UV-visible absorption spectrum, ellipsometry measurements and current-voltage characteristics. Gas-detection characteristics of the films were studied through an electrical conductivity, response time, recovery time, and reproducibility under 200 ppm of NO₂ gases.

1. 서론

유기물은 그 종류가 다양하고 박막으로 제작하였을 때 그 특성 또한 다양하며 제작이 용이하기 때문에, 무기물 소재 재료의 제작 한계 및 응용 한계를 극복할 수 있다. 여러 유기 박막 제작 방법 중에서도 LB(Langmuir-Blodgett)법은 박막의 제작 원리가 간단하고 가장 얇은 박막을 제작, 제어할 수 있는 잇점을 가지고 있어 주목받고 있는 방법 중의 하나이다. 최근에는 환경 오염과 유기물 재료를 대한 관심이 증대되면서 높은 선택도와 화학적 안정성이 용이한 유기물로 제작된 가스 센서에 대한 연구가 활발해지고 있다.

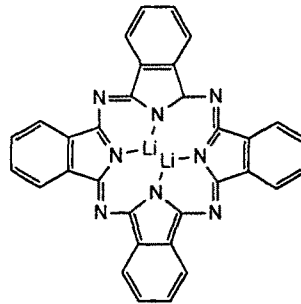
Phthalocyanine은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수할 뿐 아니라, NO₂ 가스와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 커다란 주목을 끌고 있다.

본 연구에서는 Phthalocyanine 유도체 중의 하나인, Dilithium phthalocyanine(이하 Li₂Pc)를 식막 물질로 하여 LB막을 제작하여 NO₂ 가스 탐지 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

(1) 식막 물질

실험에서 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체 중의 하나인 Li₂Pc로서 막 누적시 subphase와 반응하여 H₂Pc로 변환된다. 이 물질은 NO₂ 가스에 민감한 물질로 그 구조는 그림 1과 같다.



(그림 1) Li₂Pc의 구조

(2) 막의 누적

Li₂Pc의 용매는 acetone(CH₃COCH₃)과 chloroform(CHCl₃)을 1:1로 섞어 10⁻³ mol/l의 농도로 만들었다. 기판은 1-V 실험, UV-visible 흡광도 관측, 두께 측정을 위하여 slide glass, 석영, silicon wafer가 각각 사용되었고 1-V 실험을 위한 전극은 친수 처리된 slide glass 위에 알루미늄을 10⁻⁵ Torr의 진공도에서 진공 증착하여 제작되었다. 막의 누적은 Z-type으로 하였으며 누적 표면압은 30mN/m, barrier speed와 dipping speed는 각각 14mm/min과 7mm/min으로 유지하였다.

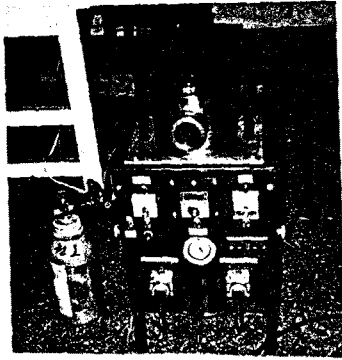
(3) 측정 방법

UV-visible 흡광도는 석영 기판 위에 5, 7, 9층을 누적하여 HP 8452A diode array spectrophotometer를 사용하여 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다. 1-V 실험은 Keithley 238 electrometer를 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 주고 1V 단위로 증가시키면서 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. 막의 두께 측정은 spectroscopic ellipsometer을 이용하여 silicon wafer 위에 1, 5, 10, 16층을 누적하여 측정하였다.

가스 탐지 실험은 자체 제작된 gas test fixture를 이용하여 하부 전극이 증착된 9층 막에 200ppm의 NO₂ 가스를 유입시키면서 conductance의 변화로 선택도를 관측하였다. 또한 dc 5V의 전압을 인가하여 NO₂ 가스 in-out시 반응 시간, 회복 시간 및 재현성을 각각 측정하였다.

(4) Gas test fixture

가스 탐지 실험을 위한 장치는 약 10^{-3} Torr의 진공을 유지할 수 있도록 설계되어 있으며 상온에서 200°C까지 온도를 조절할 수 있다. 또한 컴퓨터와 interface 시켜 가스 통과 시 전압-전류의 특성을 monitor 상에 도시할 수 있도록 설계되었다. 실제 가스 장치 모양은 사진 1과 같다.

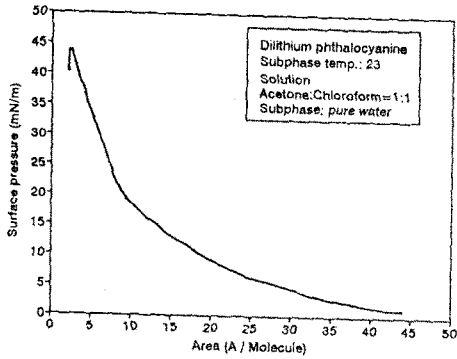


(사진 1) 실제 가스 장치

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 2는 Li_2Pc 의 π -A isotherm이며, 이로부터 얻은 분자당 극한 면적은 약 13.5 \AA^2 이다. 이는 이미 보고된 다른 논문들의 Li_2Pc 분자당 극한 면적 $12 \sim 16 \text{ \AA}^2$ 과 가까운 값이다. 고체막 형성 구간은 $20 \sim 40 \text{ mN/m}$ 사이로 판단되기에, 본 실험에서는 30 mN/m 에서 막을 누적하여 실험하였다.

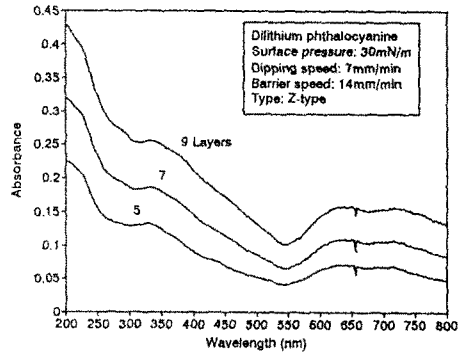


(그림 2) Li_2Pc 의 π -A isotherm

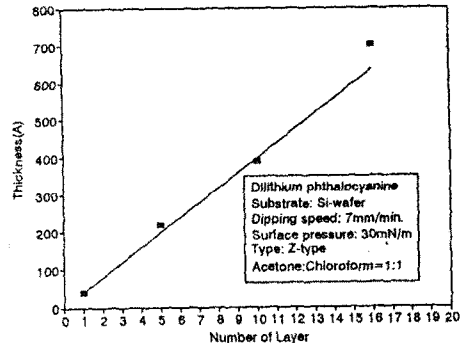
(2) 막의 누적 확인

그림 3은 석영 기판에 5, 7, 9층의 LB막을 누적하여 각각의 경우 UV-visible 흡광도를 조사한 결과이다. 막의 누적 층수에 따라 흡광도가 증가하는 것으로 보아 누적이 잘 되고 있음을 확인하였다.

또한 그림 4는 ellipsometry 측정의 결과로서 silicon water 위에 1, 5, 10, 16층을 누적하여 층수별 두께를 측정 한 것이다. 층수가 증가함에 따라 두께가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 정량적으로 증가함을 알 수 있었고, 막의 층당 두께는 약 40Å임을 알 수 있었다.



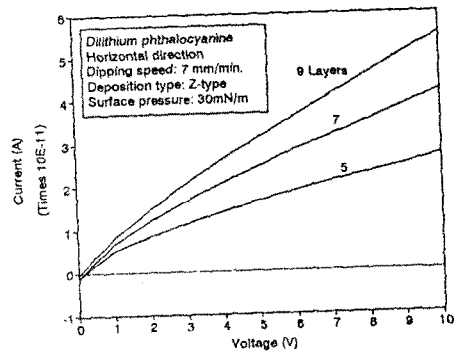
(그림 3) UV-visible 흡광도



(그림4) ellipsometry 측정

(3) I-V 실험

친수 처리된 slide glass 위에 Si 전극을 증착하여 제작된 기판에 5, 7, 9층의 막을 누적하여 전압을 증가시키면서 흐르는 전류의 변화를 관측하여 그림 5에 나타내었다. 그림에서와 같이 누적 층수가 많을수록 흐르는 전류의 양이 커지는 것은 도전성 부분이 증가하기 때문으로 생각되고, 선형 구간에서 측정된 전기전도도는 약 $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 로 나타났다.

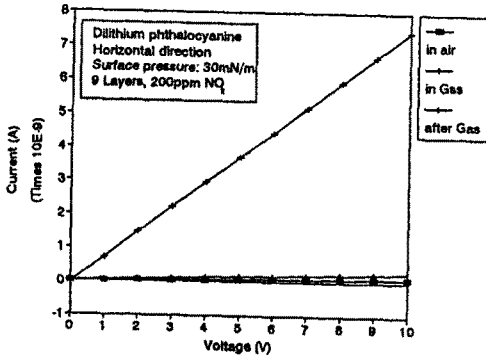


(그림 5) 수평 방향 I-V 실험

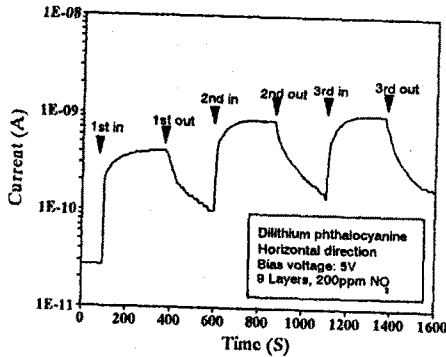
(4) NO₂ 가스 반응 실험

친수 처리된 slide glass 위에 Al 전극을 증착하여 제작된 기관 위에 9층의 LB막을 누적하여 10⁻³ Torr의 진공도에서 conductance를 측정하였다. 또한 200ppm 농도의 NO₂ 가스를 유입한 후 0V에서 10V까지 1V씩 500ms의 간격으로 일정하게 상승시키면서 측정된 conductance의 변화를 그림 6에 나타내었다. 여기서 나타난 conductance의 변화는 약 40배 정도이며 이와 같은 결과로 제작된 LB막은 NO₂ 가스에 민감한 반응을 하고 있음을 알 수 있었다.

그림 7은 동일하게 제작된 기관 위에 LB막을 제작한 후 dc 5V 전압을 일정하게 유지하면서 NO₂ 가스를 in-out 시킬 때 전류의 변화를 관측하여 반응 시간, 회복 시간, 재현성을 측정한 결과이다. 반응 시간은 5초, 회복 시간은 200초 이내인 것으로 나타났으며, NO₂ 가스 탐지에 대한 재현성이 나타난 것으로 보아 Li₂Pc LB막이 가스 센서로서 응용 가능성이 있음이 관찰되었다.



(그림 6) NO₂ 가스에 대한 I-V 실험



(그림 7) NO₂ 가스 in-out시 전류 변화 실험 (재현성 실험)

- (1) π-A isotherm의 실험을 통하여 약 30nm/m 부근이 적정 표면압임을 알 수 있었다.
- (2) I-V 실험, UV-visible 흡광도 관측, ellipsometry법을 이용한 두께 측정을 통하여 막의 누적을 확인하였고, 측정된 막의 평균 두께는 약 40 Å임을 관측할 수 있었다.
- (3) 200ppm 농도의 NO₂ 가스 반응 실험에서는 약 40배 정도의 conductance 상승이 관측됨으로써 제작된 LB막은 NO₂ 가스에 민감한 반응을 하고 있음을 알 수 있었다.
- (4) NO₂ 가스 반응시 반응 시간 및 회복 시간은 각각 5초, 200초 이내임이 관측되었다.
- (5) 센서로서 중요한 요소인 재현성이 관측되었고 가스 반복 실험시 포화 전류값의 증가는 NO₂ 가스의 전류량에 의한 것으로 생각되어진다.

이상으로 Li₂Pc LB막의 누적 확인 및 NO₂ 가스 센서로서 응용 가능성을 살펴보았다.

Reference

1. 유병호, 김정수, "N-docosyl pyridinium(TCNQ) LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, 1994, pp75-78.
2. 김형석, 김정수, "LB법에 의한 Copper-tetra-tert-butyl-phthalocyanine(CuTBP)의 막 제작과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, 1994, pp79-82.
3. 권영수, 강도열, "유기 재료를 이용한 신기능 소자(I)-(IV)", 전기설비, 1989-1990.
4. Hanna Schultz et al, Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties, pp. 131-135, 1990.
5. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films gas detector", IEE Proceedings, Vol. 130, Pt. 1, No. 5, 1983.
6. A. W. Snow and W. R. Barger, Phthalocyanine Films in Chemical Sensors, in C.C. Leznoff and A. B. P. Lever (eds.), Phthalocyanine: Properties and Application.
7. S. Baker et al, "The preparation and properties of stable metal free phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, 99(1987), pp 53-59.
8. Galen W. Ewing, Instrumental Method of Chemical Analysis, McGraw Hill, 4th Ed, New York, 1975, p36.

본 연구는 기초전력공학공동연구소 지원으로 수행되었음.

4. 결론

본 실험은 Li₂Pc를 시료로 하여 LB막을 제작한 후, NO₂ 가스에 대한 탐지 특성을 연구한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.