

LB법에 의한 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP)의 막 제작과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구

The NO₂ Gas Detection Characteristics of Langmuir-Blodegett Films layered with Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP)

김형식*	홍익대학교 전기제어공학과
유병호	홍익대학교 전기제어공학과
조형근	홍익대학교 전기제어공학과
이창희	홍익대학교 전기제어공학과
김태완	홍익대학교 물리학과
김정수	홍익대학교 전기제어공학과

Hyung-Seok Kim*	Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.
Byung-Ho Yoo	Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.
Hyung-Keun Cho	Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.
Chang-Hee Lee	Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.
Tae-Wan Kim	Dept. of Physics, Hong-ik Univ.
Jung-Soo Kim	Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.

Abstract

We have manufacture Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP)Langmuir-Blodegett(LB) films, which is known to be sensitive to NO₂ gas. A response of these films to the NO₂ gas was studied. A surface pressure of 25mN/m was obtained as a proper one for a film deposition. A deposited film status was identified with UV/visible absorption spectra, ellipsometry measurements, and current-voltage(I-V) characteristics. The NO₂ gas response experiments under 200ppm concentration show that there are increment of electrical conductivity by 12 times, 5 seconds of response time, and 90 seconds of recovery time.

Phthalocyanine은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광및 전기적 감응도가 우수한 전도성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[3][4] 이로 인해 Phthalocyanine은 많은 연구가들에 의하여 그 특성이 다양한 전기전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x gas와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 커다란 주목을 끌고 있다.[5] 이러한 우수한 특성을 가지고 있는 Phthalocyanine은 대부분의 유기 용매에 녹지 않는 이유로 초기에는 LB 영역에 도입되지 않았다. 그러나 1983년 Baker가 처음으로 TBP (tetra-tert-butylphthalocyanine)를 수면 상에 성막하여 고체 기판 위로 전이시킨 이후[6] Phthalocyanine은 많은 LB 영역 연구가들에 의하여 급속한 진보를 이루게 되었다.

본 연구에서는 Phthalocyanine 유도체 중의 하나인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(이하 CuTBP)을 성막 물질로 하여 국내에서는 처음으로 LB막을 제작하고 이와 같이 제작된 LB막을 이용하여 공해의 중요한 요소인 NO₂ 가스에 대하여 그 탐지 특성을 연구하여 보았다.

1. 서론

현재 실리콘을 근간으로 하는 무기물 소자의 집적화에는 이미 그 한계점이 인식되고 있어 지금의 무기물 소자에 비하여 더욱 미세하고 집적화의 한계를 극복할 수 있는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.[1]

Langmuir-Blodegett법(이하 LB법)은 이러한 유기 초박막 제작 기술의 하나로 다른 여러 기술들에 비하여 분자막의 두께를 Å order로 조절할 수 있으며 분자 배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[2]

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 연구에 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체들 가운데 LB막 제작이 용이한 CuTBP(C₄₈H₄₈CuN₈ = 800.51)이며 이 물질은 NO₂ 가스에 민감한 유기 도전성 물질로 그 구조는 그림 1과 같다. π -A isotherm은 moving-wall type

LB막 제작 장치(NL-LB-240S-MWA)를 사용했으며, subphase는 초순수($\sim 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), solvent는 xylene을 각각 사용하였다.

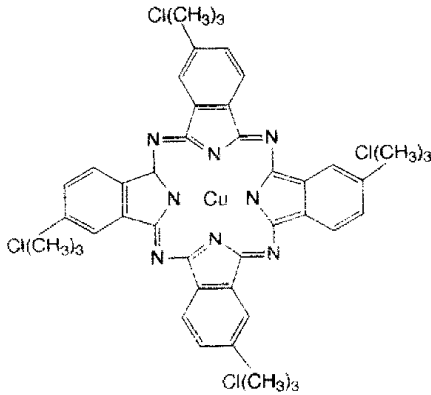


그림 1 CuTBP의 분자 구조

(2) 막의 누적

CuTBP를 분산시키기 위한 분산 용액은 xylene을 solvent로 하여 10^3 mol/l 의 농도로 하였다. substrate는 I-V 실험, UV/visible 흡광도 관측, 두께 측정을 위하여 slide glass, quartz, silicon wafer가 각각 사용되었고 I-V 실험을 위한 전극 제작은 친수처리된 slide glass위에 알루미늄을 10^{-6} Torr 의 진공도에서 진공 증착 하여 만들었다. 막의 누적 방법은 Y-Type으로 하였으며 [7] 누적 표면압은 25 mN/m , dipping speed는 7 mm/min 로 유지하였다.

(3) 측정

UV/visible 흡광도는 석영 기판 위에 5, 7, 9층을 각각 누적한 후 Hewlett-Packard사의 HP 8452A diode array spectrophotometer로 190 nm 에서 820 nm 까지의 빛을 조사하여 흡광도를 측정하였다.

I-V 측정은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500 ms 의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

또한 막의 두께 측정은 silicon wafer 위에 1, 3, 5, 7층을 각각 누적한 후 Spectroscopic Ellipsometer를 이용하여

가스 실험은 본 실험실에서 제작된 gas test fixture를 사용하였고 7층의 막을 하부전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후 200 ppm 의 NO_2 가스를 유입시키고 conductance의 변화를 통하여 선택도를 관측하였다. 또한 dc 5V 전압을 인가하며 NO_2 가스 in-out시 반응 시간과 회복 시간을 각각 측정하였다.

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 2는 CuTBP의 전형적인 π -A isotherm으로서 분자당 극한 면적은 약 72 \AA^2 이며, 적정 누적 표면압이 약 25 mN/m 임을 알 수 있다.

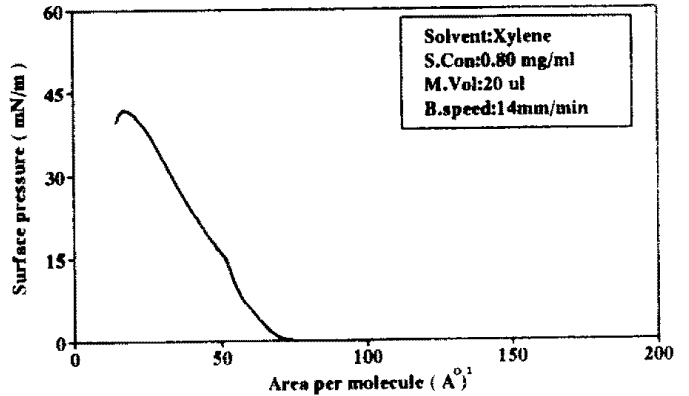


그림 2 CuTBP의 π -A isotherm

(2) 막의 누적 확인

누적된 LB막에 UV/visible 스펙트럼을 조사하면 흡광도와 LB막 두께와의 관계는

$$\ln(P/P_0) = -kdc \propto A$$

와 같이 나타낼 수 있다.[8]

- 여기서, P_0 : 흡수되기 전의 빛의 세기
- c : 밀도
- P : 흡수된 후의 빛의 세기
- k : 비례상수
- d : 빛의 투과 길이 (누적층수)
- A : 흡광도

즉 흡광도 A는 빛의 투과 길이 d에 비례한다.(8) 그림 3은 누적 층수에 따른 흡광도와 관계를 나타낸 것이며 누적이 잘 되고 있음을 확인하였다.

또한 그림 4는 층수별 두께를 측정한 결과로서 층수가 증가함에 따라 두께가 직선적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 정량적으로 되고 있음을 알 수 있으며 측정된 막의 층당 평균 두께는 17 \AA 으로서 분자들이 기판 상에 수직으로 누적되었을 때의 이론치인 17 \AA 과 일치하고 있음을 알 수 있었다.

(3) I-V 실험

Al로 하부 전극을 제작한 slide glass위에 5, 7, 9층의 막을 누적하여 전압을 증가시켰을 때 흐르는 전류의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 누적 층수가 많을수록 흐르는 전류의 양이 큰 것은 도전성의 face 부분이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 2V 이상의 선형 구간에서 측정된 수평방향 전도도는 $4.8 \times 10^7 \text{ S/cm}$ 로 나타났다.

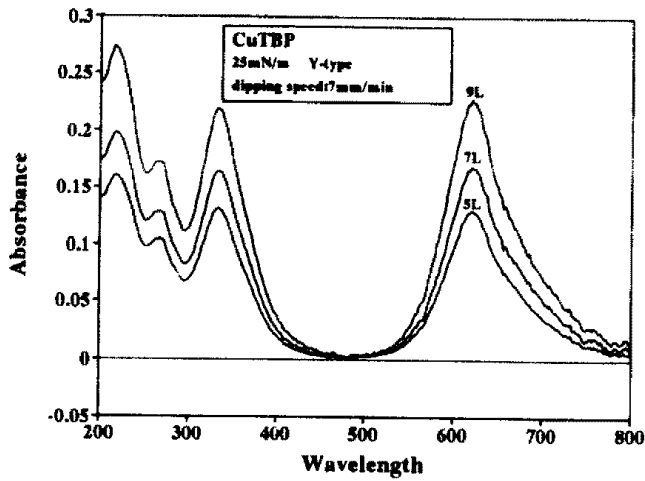


그림 3 UV/visible 흡광도의 관측

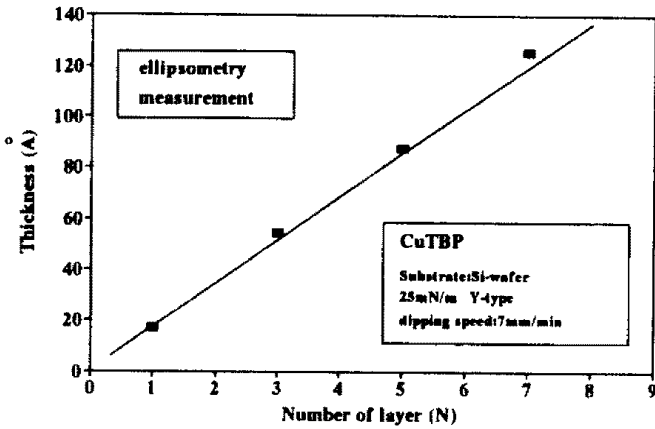


그림 4 ellipsometry measurement

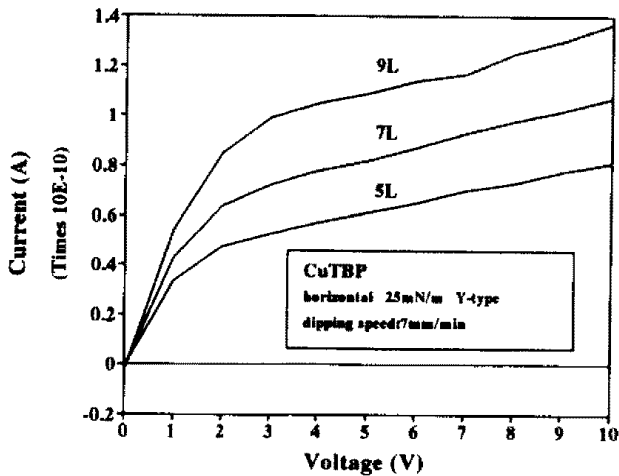


그림 5 수평 방향의 I-V 특성 실험

(4) NO₂ 가스 반응 실험

그림 6은 Al로 하부 전극을 제작한 slide glass 위에 7 층의 막을 누적한 후 200ppm 농도의 NO₂ 가스를 유입한 다음 나타난 전류의 변화를 보인 것이다. 이때 전압은 0V 에서 10V까지 1V씩 500ms의 간격으로 일정하게 상승시켰다. 여기에서 나타난 conductance의 변화는 12배이며 이

결과로 제작된 CuTBP LB막이 NO₂ 가스에 민감하게 반응하고 있음을 알 수 있었다.

그림 7은 동일하게 제작된 LB막에 dc 5V 전압을 일정하게 유지시키면서 NO₂ 가스를 in-out 시킬때 나타난 전류의 변화를 통하여 반응 시간, 회복 시간을 알아본 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 반응 시간, 회복 시간이 각각 5초, 90초 이내인 것으로서 제작된 CuTBP LB막이 가스 센서로서 응용 가능성이 있음을 알 수 있었다.

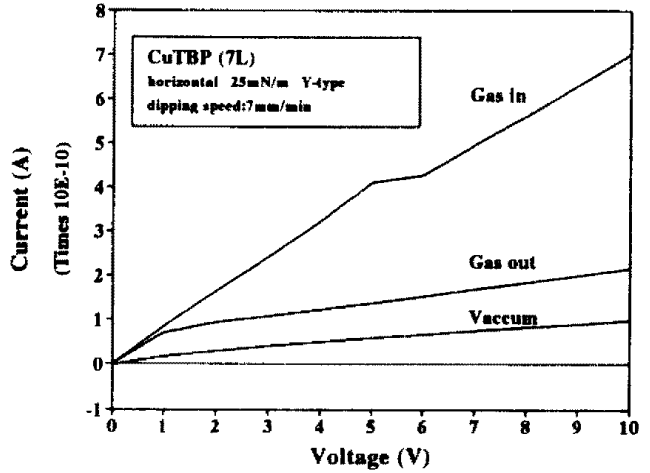


그림 6 NO₂ 가스 in, out시 전류 변화 관측

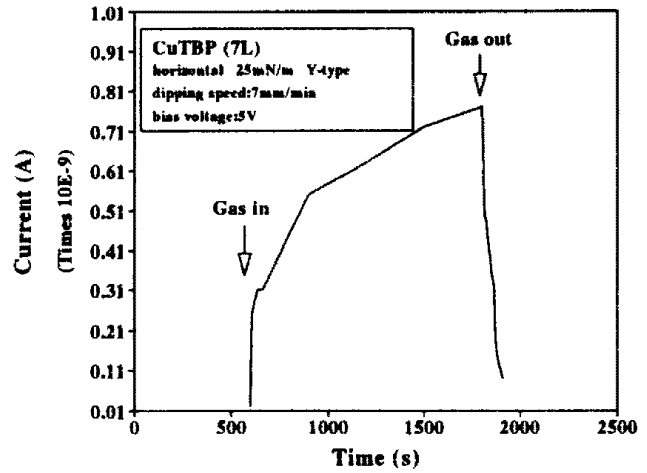


그림 7 반응 시간 및 회복 시간의 관측

결론

본 실험은 CuTBP를 성막 물질로 LB막을 제작한 후 NO₂ 가스에서의 탐지 특성을 연구한 것으로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm을 통하여 25mN/m의 적정 누적 표면압을 얻었다.
2. UV/visible 흡광도, ellipsometry 측정, I-V 실험을 통하여 막의 누적을 확인 할 수 있었고 측정된 막의 층당 평균 두께는 17Å으로 관측되었다.
3. CuTBP LB막의 수평 방향 도전율은 약 4.8×10^{-7} S/cm로 나타났다.
4. 200ppm 농도의 NO₂ 가스 반응 실험에서서는 약 12배 정도의 conductance 상승이 관측됨으로서 제작된 CuTBP LB막이 NO₂ 가스에 민감하게 반응하고 있음을 알 수 있었다.
5. 센서로서 중요한 요소인 반응 시간, 회복 시간이 각각 5초, 90초 이내임이 관측되어 제작된 CuTBP LB막이 가스 센서로서 응용가능성이 큼을 예측 할 수 있었다.

Reference

1. 권영수, 강도열, "유기재료를 이용한 신기능 소재(I)-(IV)", 전기설비, 1989-1990.
2. Hanna Schultz et al, Phthalocyaninatometal and Related Complexes with Special Electrical and Optical Properties. pp. 131-135. 1990.
3. E. Brynda et al, "Copper-tetra-*t*-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., Vol. 37, 1990, pp. 327-333.
4. G. Szeke et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film gas detector", IEE Proceedings, Vol. 130, Pt. 1, No. 5, 1983.
5. A. W. Snow and W. R. Barger, Phthalocyanine Films in Chemical Sensors, in C.C. Leznoff and A. B. P. Lever (eds.), Phthalocyanines: Properties and Applications,
6. S. Baker et al, "The preparation and properties of stable metal free phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, 99(1987), pp 53-59.
7. R. A. Hann et al, "Electrical and structural studies on Copper-tetra-*t*-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, Vol 134(1985), pp.35-42.
8. Galen W. Ewing, Instrumental Method of Chemical Analysis, McGraw Hill, 4th Ed, New York, 1975, p36.