

HDSM-CuPc LB막의 NO₂ 가스특성에 관한 연구

°한영제*, 김형석*, 유병호*, 이창희*, 김영관**, 김정수*

* : 홍익대학교 전기제어공학과

** : 홍익대학교 화학공학과

A Study of The NO₂ Gas Detect Properties of Tetra-3-hexadecyl-sulphamoylcopperphthalocyanine (HDSM-CuPc) Langmuir-Blodgett Film.

°Y.J. Han*, H.S. Kim*, B.H. Yoo*, C.H. Lee*, Y.K. Kim**, J.S. Kim*

* : Dept. of Electrical & Control Eng., Hong-Ik Univ.

** : Dept. of Chemical Eng., Hong-Ik Univ.

Abstract

The NO₂ gas-detection characteristics were investigated using the functional organic Langmuir-Blodgett(LB) film of Tetra-3-hexadecyl-sulphamoylcopperphthalocyanine (HDSM-CuPc). A surface pressure of 30mN/m was obtained as a proper one for a film deposition. A deposited film status was confirmed by electrical and optical methods such as UV/visible absorption spectra and current-voltage(I-V) characteristics. The NO₂ gas response experiments under 200ppm concentration show that there is not increment of electrical conductivity in room temperature and is identified by UV/visible absorption spectra. But There are some increments of electrical conductivity in 160°C.

1. 서 론

실리콘을 근간으로 하는 무기물 소자의 가공한계에 따라 기존의 무기물 소자보다 더욱 미세하고 집적화가 가능한 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 유기 초박막의 제작 방법에는 분자 집합체법, 물리 증착법(PVD), 화학 증착법(CVD법), Langmuir-Blodgett법(이하LB법)등이 있다. 이 중에서 LB법은 여러 유기 초박막 제작 기술들 보다도 다른 기술들에 비하여 분자막의 두께를 Å 단위로 제어하기가 쉽고 제작 원리가 간단하며 분자막의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[1]

최근 들어 공해문제가 사회문제로 대두되면서 센서의 중요성은 계속적으로 가중되어 왔다. 특히 가스 센서[2]는 유독 가스의 위험한 상태로부터 인간의 생명을 지켜주는 중요한 역할을 담당하여 왔다. 유기 물질인 Phthalocyanine은 열과 화학적인 변화에 안정하고 광 및 전기적 감응도가 우수하다고 알려져 있다. [3][4] 이로 인해 Phthalocyanine은 다양한 전기전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x gas와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 큰 주목을 끌고

있다.[5]

본 연구에서는 Phthalocyanine 유도체 중의 하나인 HDSM-CuPc(Tetra-3-hexadecyl-sulphamoylcopperphthalocyanine)을 성막물질로 하여 분자 배열이 우수한 Å(10⁻¹⁰m) 두께의 LB막을 제작하였고, 또한 이와 같이 제작된 LB막을 이용하여 NO₂ 가스에 대한 전기 전도도의 특성 변화를 관측하여 보았다.

2. 실험방법

(1) 성막 물질

본 실험에서 사용된 물질은 본교 재료팀에서 합성한 Phthalocyanine 유도체중의 하나인 HDSM-CuPc(Tetra-3-hexadecyl-sulphamoylcopperphthalocyanine)이며, 그 구조는 그림 1과 같다.

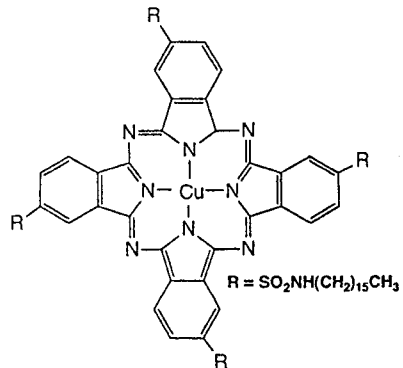


그림 1. HDSM CuPC의 구조

(2) 막의 누적

HDSM-CuPc를 분산시키기 위한 분산 용액은 chloroform을 용매로 하여 10⁻³ mol/l의 농도로 만들었다. I-V실험과 UV/visible 흡광도 실험을 위한 substrate는 slide glass와 quartz를 각각 사용하였고, I-V실험 및 가스 실험을 위한 전극은 알루미늄을 10⁻⁵ torr의 진공

도에서 진공 증착하였다. 누적 방법은 Z-type, 누적 표면압은 30mN/m으로 하였고, barrier speed와 dipping speed는 각각 18mm/min과 5mm/min으로 유지하였다.

(3) 측 정

UV/visible 흡광도 실험은 quartz위에 5, 7, 9층의 막을 누적한 후 spectrophotometer(모델명:HP 8452A)를 사용하여 300nm에서 800nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다. I-V실험은 Keithley Model 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 주고 1V씩 증가시키면서 측정하였다.

가스 탐지 실험을 위한 장치는 자체제작한 것으로써 약 10^{-3} Torr의 진공을 유지할 수 있도록 설계되었으며 상온에서 200℃까지의 온도 조절이 가능하다. 또한 컴퓨터와 interface시커 가스 통과에 따른 전압-전류의 특성 변화를 모니터로 볼 수 있게 되어있다. 가스 장치의 전체적인 회로도도 그림 2와 같다.

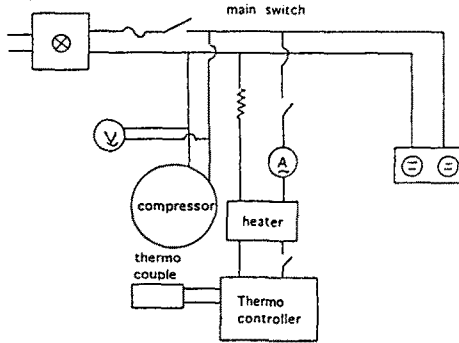


그림 2. 가스실험 회로도

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 3은 HDSM-CuPc의 일반적인 π -A isotherm으로 분자당 극한 면적은 약 135 \AA^2 이다. 고체막 형성 구간은 15~35mN/m사이로 판단되어진다. 본 실험에서는 30mN/m에서 막을 누적하여 실험하였다.

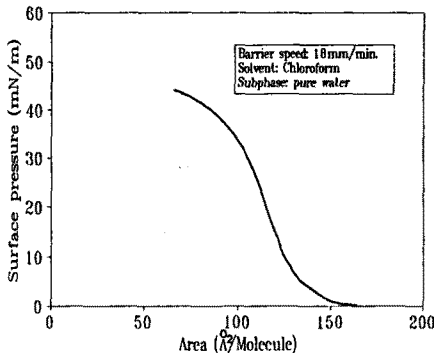


그림 3. HDSM-CuPc의 π -A isotherm

(2) 막의 누적 확인

그림 4는 quartz위에 5, 7, 9층의 막을 누적한 후 UV/visible 흡광도를 조사한 결과이다. 막의 누적 층수의 증가에 따라 흡광도가 비례적으로 증가하고 있는 것으로 보아 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있다.

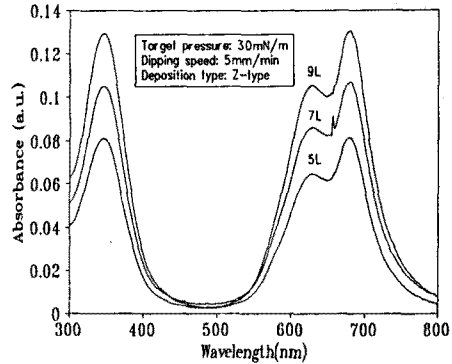


그림 4. 층수에 따른 UV/visible 흡광도

(3) I-V 특성 실험

그림 5는 천수 처리된 slide glass위에 알루미늄 전극을 증착한 후 5, 7, 9층의 막을 누적하여 전압을 증가시키면서 흐르는 전류의 변화를 관측한 결과이다. 누적 층수가 증가함에 따라 흐르는 전류의 값이 커지는 것으로 보아 HDSM-CuPc LB막이 양호하게 누적되고 있음을 간접적으로 확인할 수 있었으며, 측정된 평균 도전율은 약 $3.01 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이었다.

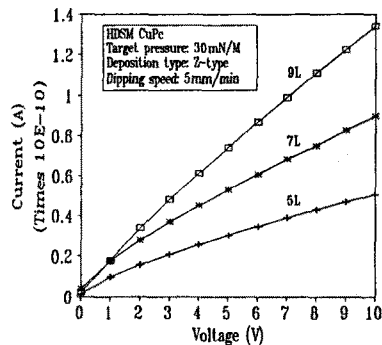


그림 5. 수평 방향의 I-V 특성 실험

(4) NO₂ 가스 실험

상온에서 200ppm 농도의 NO₂ 가스를 유입한 다음 전류의 변화를 관측한 결과, 상온에서는 가스 유입시

전기 전도도가 변화되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 제작된 LB막이 유입된 NO₂ 가스와 반응하지 않음을 확인하였다. 그림 6은 이를 확인하기 위한 실험으로 상온에서 quartz위에 5층의 막을 누적하여 가스 유입 전후의 UV/visible 흡광도를 관측해 본 것이다. 그림과 같이 흡광도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 HDSM-CuPc LB막이 유입된 NO₂ 가스에 반응하고 있지 않음을 확인할 수 있었다.

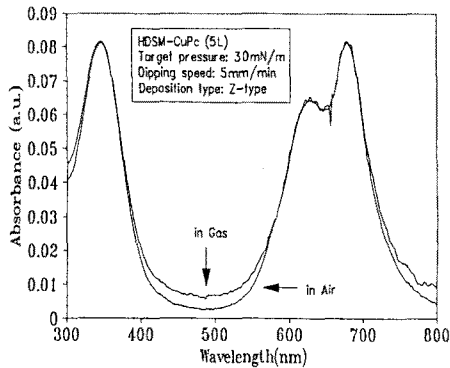


그림 6. NO₂ 가스 유입 전후의 UV/visible 흡광도

그림 7은 동일하게 제작된 5층의 HDSM-CuPc LB막을 이용하여 160℃에서의 가스 탐지 특성을 살펴본 것이다. 상온에 비하여 전기 전도도가 상승하는 것과 가스 탈착시 원래 상태로 되돌아 오는 복원성이 관측되었다.

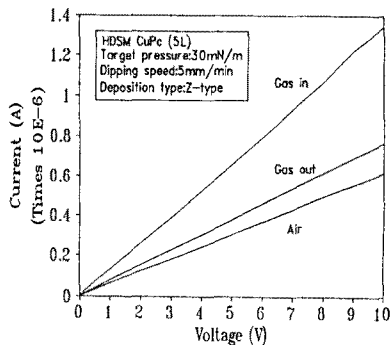


그림 7. NO₂ 가스 유입시 전류 변화 (160℃)

4. 결론

본 실험은 Phthalocyanine 유도체 중의 하나인 HDSM-CuPc를 성막 물질로 LB막을 제작하고, NO₂ 가스에 대한 탐지 특성을 연구한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) π-A isotherm의 실험을 통하여 적정 누적 표면압이 약 30mN/m 부근임을 알 수 있었다.
- (2) UV/visible 흡광도, I-V 실험을 통하여 막의 누적이 양호함을 확인하였다.
- (3) HDSM-CuPc LB막의 수평 방향 도전율은 약 3.01×10^{-6} S/cm이었다.
- (4) 제작된 LB막은 상온에서 NO₂ 가스에 반응되지 않음을 I-V 특성 실험과 UV/visible 흡광도를 통하여 알아 보았다.
- (5) NO₂ 가스 유입시 HDSM-CuPc LB막은 160℃의 온도에서 상온에 비하여 소폭의 전기전도도가 상승함을 관측할 수 있었다.

본 연구는 한국 전력 공사의 지원에 의하여 수행된 과제중 일부임.

Reference

1. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
2. Irving Langmuir., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol. 37, p. 1139, 1915.
3. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-BlodegettFilms: Photoelectrical and structural studies", *Synth. Met.*, Vol. 37, pp. 327-333, 1990.
4. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodegett 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*, VCH, New York, 1989, pp 346-390.