

# Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한연구

\*임준석°, \*\*김영관, \*김정수

\* 홍익대학교 공과대학 전기신사공하부  
\*\* 홍익대학교 화학공학과

## A study on the NO<sub>2</sub> Gas Detection Characteristics of Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine LB Films

\*Jun-Seok Yim°, \*\*Young-Kwan Kim, \*Jung-Soo Kim

\* School of Electronics & Electrical Engineering, Hong-ik University  
\*\* School of Chemical Engineering, Hong-ik University

### Abstract

It is well known that the metallophthalocyanine (MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO<sub>2</sub> and also chemically and thermally stable. Therefore, lots of MPcs are studied for the potential chemical sensor for NO<sub>2</sub> gas using quartz crystal microbalance(QCM) or electrical conductivity.

In this study, thin films of octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine were prepared by Langmuir-Blodgett method and characterized by using UV-VIS spectroscopy and ellipsometry. Transfer condition, film characterization, and preliminary results of current-voltage(I-V) characteristics of these films exposed to NO<sub>2</sub> gas as a function of film thickness will be discussed.

### 1. 서론

Phthalocyanine은 물리적으로나 화학적으로 안정된 물질로 알려져왔으며 광이나 전기적감응도가 우수한 반도체성물질이다[1][2]. 이러한 성질을 이용하여 본실험실에선 Phthalocyanine을 이용한 가스센서 개발을 연구해오고있다. 가스센서재료로 쓰이기위해서는 높은 감도(sensitivity)와 선택성(selectivity)을 가져야한다. 가스반응감도에 영향을 끼치는 변수로는 성막물질의 두께, morphology, 대기온도, 가스의 농도등이 있다[3]. 본실험에서는 막의 두께가 가스반응감도에 끼치는 영향을 살펴보고자 한다. 막을 제작한방법은 막의 두께와 배향의 제어가 가장 용이한 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 막을 제작하였다. 본 연구에서는 LB법으로 막을 하고, 막누적확인, 가스반응여부를 측정하기위한 I-V와 UV/vis spectrum측정, 흡수에 대한 감도측정실험을 측정하여 두께에 대한 영향을 알아보고자 한다.

### 2. 실험방법

#### (1) 성막물질

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체들중 하나인 Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine, CuPc(OR)<sub>8</sub> (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>CuC<sub>64</sub>H<sub>136</sub>O<sub>8</sub> = 1609.08)이다.

#### (2) π-A Isotherm과 막의 제작

π-A Isotherm은 Khun-type LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용했으며, solvent는 xylene를 10<sup>-3</sup>mol/l의 농도로 하여 사용하였다. substrate는 I-V실험, UV/vis spectrum측정, Ellipsometry 측정을 위해 각각 slide glass, quartz, silicon wafer가 사용되었다.

#### (3) 측정

Ellipsometry 측정은 silicon wafer위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적한 뒤 spectrascopic ellipsometer (Rudolf)로 측정하였다. NO<sub>2</sub> 가스 탐지에 대한 UV/visible 흡광도 측정은 천수 처리된 quartz위에 7층막을 누적한 후, diode array spectrophotometer(HIP 8425A)로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다.

NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성을 알아보기위한 current-voltage(I-V) characteristic 실험은 막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격으로 1V씩 증가시키며, 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### (1) π-A Isotherm[4]

그림 1은 CuPc(OR)<sub>8</sub>의 시료구조와  $\pi$ -A Isotherm으로서 분자당 극한면적은 약 74 Å<sup>2</sup>/molecule이며, 적정 막 두께표면압은 약 25mN/m부근임을 알수 있었다.

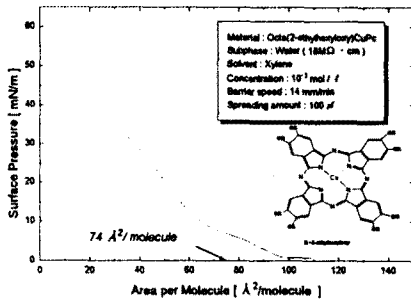


그림 1.  $\pi$ -A Isotherm과 시료구조

(2) 막의누적확인

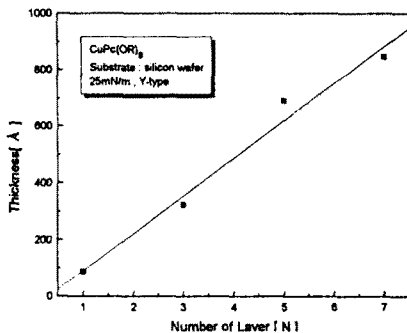


그림 2. Ellipsometry 측정

그림 2는 silicon wafer위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적하여 측정한 것으로 층수를 증가함에 따라 막 누적두께가 비례적으로 증가함을 관측할수 있고 1층당막의 두께는 약 80Å임을 측정하였다.

(3) NO<sub>2</sub> 가스탐지특성 실험

① UV/vis spectrum 측정

그림 3은 가스투입전과 가스투과후의 UV/vis spectrum을 비교한 것으로 420 nm 부근의 peak가 없어지고, 680nm부근의 peak가 감소됨이 보여진다. 이것은 분자들간의  $\pi$ - $\pi$  결합이 깨어짐에 기인한 것으로 보여지고 [5], 이것이 전도도를 상승시키는데 영향을 미치는 것으로 생각된다.

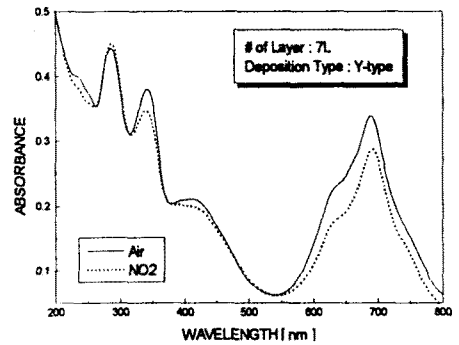


그림 3. 가스투과 전·후의 UV/vis spectrum

② I-V characteristic 실험

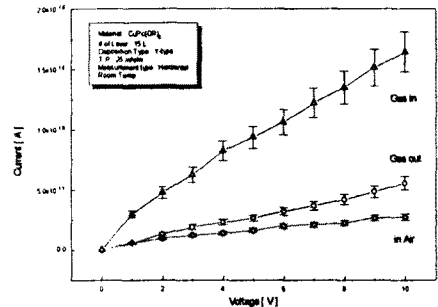


그림 4. CuPc(OR)<sub>8</sub> 15층의 NO<sub>2</sub> 그래프특성

그림 4는 15층의 NO<sub>2</sub>가스 탐지특성을 측정한 I-V 그래프로 전기전도도( $\sigma$ )가 투입전 0.17×10<sup>-7</sup> S/cm에서 투입후의 0.71×10<sup>-7</sup> S/cm에서 로 약 6배가 변화하는 것으로 관측되었다.

③ 응답시간과 회복시간측정

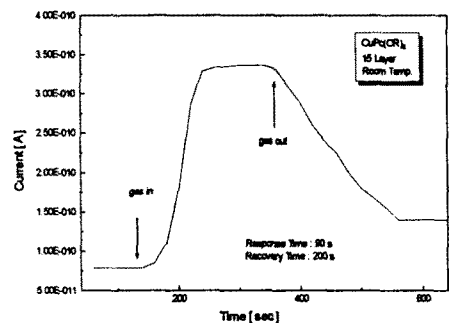


그림 5. CuPc(OR)<sub>8</sub> 15층의 응답시간&회복시간 측정

그림 5는 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 응답시간(response time)과 회복시간(recovery time)을 측정한 그래프이다. 응

답시간과 회복시간이 각각 90초와 200초로 측정되었다.

④ 두께에 따른 NO<sub>2</sub> 가스탐지특성

그림 6은 층수( 5, 7, 9, 15, 21, 29, 35, 43, 49, 65층)에 따른 NO<sub>2</sub> 가스탐지특성에 관한 그래프이다. 층수가 증가함에 따라 가스에 대한 반응도 증가함을 알수있었다. 그래프상에선 5층이하의 층수 에서는 반응이 일어나지 않음을 추정할수 있고, 또한 실험에서도 이사실을 확인 할수 있었다.

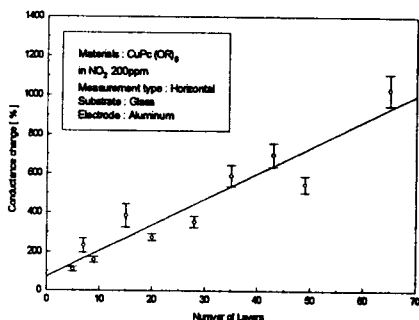


그림 6. 층수에 대한 가스반응 감도비교

4. 결론

본 실험에서는 CuPc(OR)<sub>8</sub>을 성막물질로 하여 LB막을 제작하기위한 기초실험과 두께에 대한 가스반응 감도를 측정한 실험으로 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

1.  $\pi$ -A Isotherm을 통해서 극한면적  $74 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$  과 적정 막누적표면압  $25 \text{ mN/m}$ 를 구했다.
2. 막의 누적을 알아보기위한 ellipsometry측정에서 층당두께가 약 80Å임을 측정할수 있었다.
3. UV/vis spectrum 관측으로 가스투과전과 투과후의 spectrum변화를 관측할수 있었다.
4. NO<sub>2</sub> 가스탐지실험에선 가스반응감도(sensitivity)가 막의 두께가 증가함에 따라 증가함을 알수 있었고 임의의 층수에 대한 감도를 예상가능하게되었다.

앞으로의 실험에선 가스반응의 다른변수인 온도에 대해서 알아보고자한다.

본 연구는 홍익대학교 교내연구비의 지원에 의해 수행되었음.

Reference

1. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films:Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., vol. 37, pp. 327-333, 1990
2. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films gas detector", IEEE Proceeding, vol.130, Pt. 1, No. 5, pp. 260-263, 1983
3. Hong-Ying Wang and Jerome B. Lando "Gas-sensing Mechanism of Phthalocyanine LB films" Langmuir. 10. pp. 790-796. 1994
4. A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
5. Doriano battisti and Ricardo Aroca, "Reversible Adsorption on a single Langmuir-Blodgett Monolayer", J. Am. Chem. Soc., vol. 114, No. 4, pp.1201-1204, 1992