

Octa(2-ethylhexyloxy) tin-phthalocyanine의 LB막 제작에 관한 연구

Study on the preparation and characterization Octa(2-ethylhexyloxy) tin-phthalocyanine LB films

^a 이상윤*	홍익대학교 전자전기공학부
^b 김영관	홍익대학교 화학공학과
^c 김정수	홍익대학교 전자전기공학부

^a Sang-youn Lee*	School of Electronic & Electrical Eng, Hong-ik University.
^b Young-kwan Kim	School of Chemical Engineering, Hong-ik University.
^c Jung-Soo Kim	School of Electronic & Electrical Eng, Hong-ik University.

Abstract

It is well known that the metallo-phthalocyanines (MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO₂ and also chemically and thermally stable and it is recently reported that SnO₂ thin films have a selective sensitivity to NO₂ and SO₂ gas. Therefore, it is interesting to prepare phthalocyanine Langmuir-Blodgett(LB) films containing tin as a chemical sensor for NO₂ and SO₂ gas and test the selectivity with these tin containing LB films. First, in this study, ultra thin films of Octa (2-ethylhexyloxy) tin-phthalocyanine were prepared on various substrates by LB method. π -A isotherm and transfer characteristics of these films were investigated. The formation of these films was determined by ellipsometry. Intrinsic current-voltage(I-V) characteristics of these films were also measured.

1. 서 론

현재 실리콘을 근간으로하는 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-Blodgett(이하 LB)법은 이러한 유기 초박막 제작 기술의 하나로서, 물리 증착법(PVD), 화학 증착법(CVD) 등과 같은 다른 기술들에 비하여 분자막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자 배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[2]

Phthalocyanine은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[3][4] 이로 인해 Phthalocyanine은 그 특성이 다양한 전기·전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x gas와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 커다란 주목을 끌고 있다.[5]

최근 산업의 급속한 발전은 환경 오염의 문제

를 야기시켰고 이에 따라 센서의 중요성은 계속적으로 가중되고 있는 추세이다. 특히 그 중에서도 가스 센서는 유독 가스의 위험한 상태로부터 생명을 지켜주는 중요한 역할을 담당하여 왔으며, 이의 중요성을 인식하여 많은 연구 기관에서 지속적인 연구를 수행하고 있다. 또한 기존의 무기물 센서의 기능을 대체하고 좀 더 소형화 박막화된 형태의 유기물 센서에 대한 연구도 활발해 지고 있다.

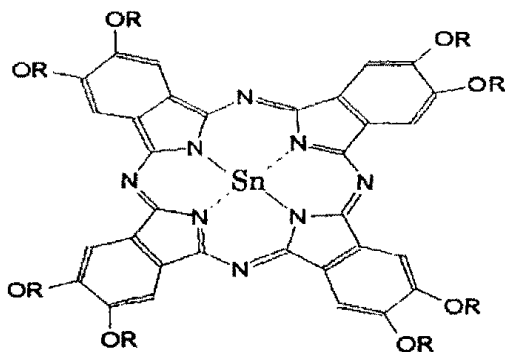
이미 본 연구실에서는 Phthalocyanine 유도체인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (Cu TBP), Dilithium phthalocyanine(Li₂Pc), Tetra-3-hexadecyl-sulphamoyl-copperphthalocyanine(HDSM-CuPc), Octa(2-ethylhexyloxy) copperphthalocyanine을 성막 물질로 LB막을 제작하였고, 이를 이용하여 Phthalocyanine LB막의 전기적인 특성과 상온에서의 기초적인 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 발표한 바 있다.[8][9][10]

본 연구에서는 순수 국산시료인 Octa [2-ethylhexyloxy] tin Phthalocyanine(이하 SnPc)의 LB막 제작과 가스 반응실험을 위한 기초실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 연구에 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체들 가운데 하나인 SnPc(C₃₂H₁₈N₈SnC₆₄H₁₃₆O₈ = 1667.02) (그림1)이다. π -A isotherm은 Moving Wall Type LB막 제작 장치 (NL-LB 140S-MWC)를 사용했으며, subphase는 초순수(~18M Ω ·cm), solvent는 CHCl₃을 각각 사용하였다.



R = 2-ethylhexyl

그림 1. 시료의 구조

(2) 막의 누적

SnPc를 분산시키기 위한 분산 용액은 CHCl₃을 10⁻³mol/l의 농도로 하여 solvent로 사용 하였다. substrate는 I-V 실험과 UV(Ultra Violet) /visible 흡광도 측정을 위하여 slide glass와 quartz가 각각 사용되었고 전기 실험을 위한 전극 제작은 친수 처리된 slide glass 위에 알루미늄을 10⁻⁵ Torr의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. 막의 누적 방법은 Y-type으로 하였으며 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 up stroke와 down stroke에서 모두 7mm/min로 유지하였다. (표 1)

Material	2-ethylhexyloxy SnPc
Subphase	초순수 (~ 18M Ω ·cm)
Solvent	CHCl ₃
Substrate	glass, quartz
Dipping speed	Up : 7mm/min Down : 7mm/min
Target pressure	25 mN/m
Deposition type	Y type
Apparatus	NL-LB140S-MWC

표 1. LB막 누적조건

(3) 측정

UV/visible 흡광도 측정은 친수처리된 quartz 위에 막을 3, 5, 7층을 누적하여 층수에 따른 peak 치의 선형적 증가에 대하여 알아보았다. I-V 실험은 3, 5, 7층의 막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후 측정하였다. I-V 측정은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였으며 그 결과 전기전도가 층수에 비례하게 선형적으로 증가하는지 살펴보았다.

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm과 AT(Area-Time) 실험

그림 2는 SnPc의 π -A isotherm으로서 분자당 극한 면적은 약 54Å²/molecule이며, 적정 누적 표면압이 약 20~40mN/m 부근임을 알 수 있다. 적

정 누적 표면압 중 Target Pressure를 찾기 위하여 적정 누적 표면압 구간을 몇 구간으로 나누어 AT 실험을 하였다. AT 실험은 일정한 표면압으로 수면상에 분산된 고체 단분자막을 압축하는 것으로 일정 시간이 지난 후에도 고체 단분자막의 감소율이 적은 표면압이 Target Pressure로 선택된다. 따라서 본 실험에서는 감소율이 가장 적은 25mN/m를 Target Pressure로 선택했다. (그림3)

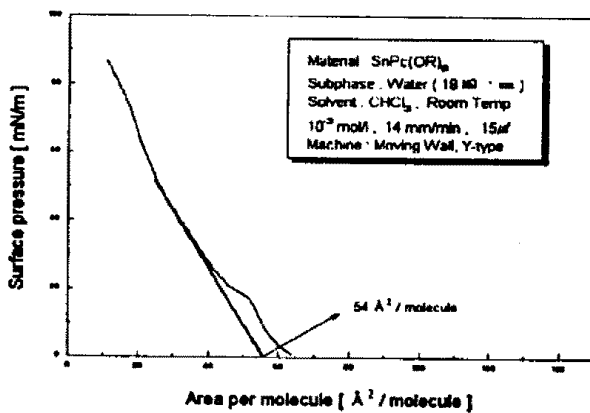


그림 2. SnPc의 π -A isotherm

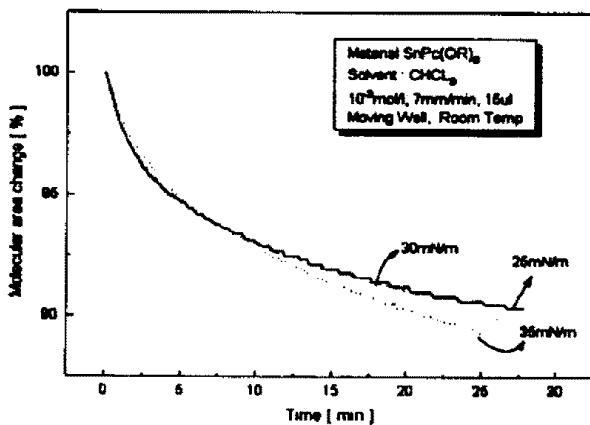


그림 3. Area-Time 곡선

(2) 막의 누적 확인

막의 누적이 양호하게 누적되고 있는지를 확인하는 방법에는 전이비, 정전 용량, 기계적 및 광학적 특성 측정 등 여러 가지가 있다.

① 전이비

그림. 4는 quartz로 Y-type 7층을 누적할때의 전이비로서 거의 1에 가깝게 나타난다. 처음 1층을 누적할 때의 전이비가 가장 좋고 그 이후에는 흡수 형식으로 조금씩 감소됨을 볼 수 있다. 그러나 평균 전이비는 거의 1에 가깝기 때문에 막이 잘 누적 되었음을 알 수 있다.

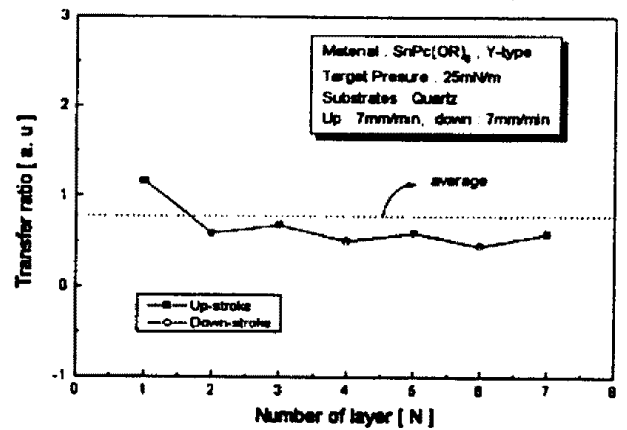


그림 4. Y-type 7층 누적 전이비

② UV/visible spectra

그림 5는 층수별 UV/visible 흡광도를 측정한 결과이다. 층수가 증가함에 따라 peak치 역시 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

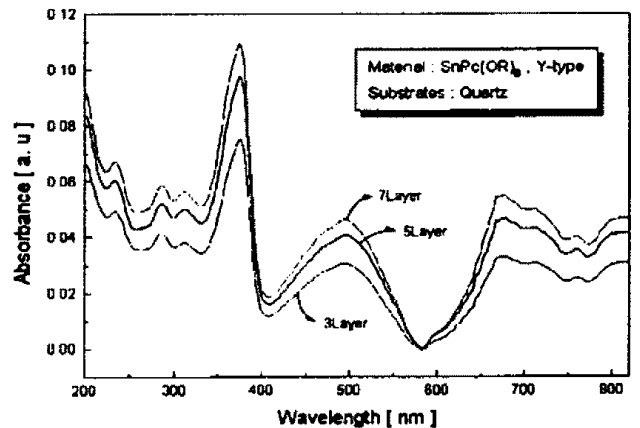


그림 5. UV/ visible spectrum

phthalocyanine 화합물은 일반적으로 UV/visible에서 340nm과 680nm에서 peak가 생기는데 여기서도 그러한 결과를 얻을 수 있다.

③ I-V 실험

그림 6은 전극이 증착된 기판위에 3, 5, 7 층을 누적하여 I-V 실험을 한 것으로 층수가 증가함에 따라 전기전도도가 증가함을 알 수 있었다.

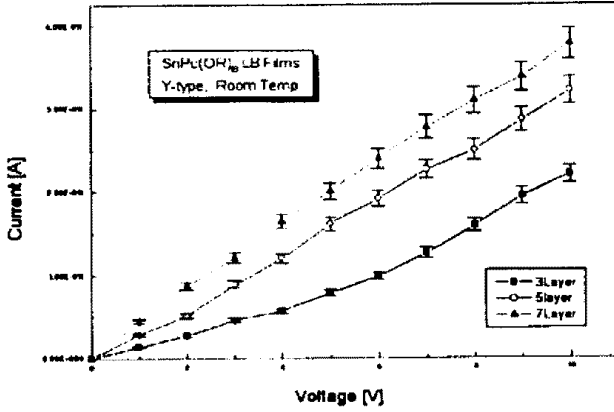


그림 6. 전류-전압 (I-V) 특성

4. 결론

본 실험은 SnPc를 성막 물질로 LB막을 제작한 후 NO₂ 가스에서의 탐지 특성을 연구하기 위한 기초 실험으로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm과 AT(Area-Time) 실험을 통하여 25mN/m의 적정 누적 표면압을 얻었다.
2. UV/visible 흡광도 측정에 의하여 peak치가 선형적으로 증가하는 것으로 막의 누적을 확인할 수 있었다.
3. I-V 실험에서 층수에 따른 전기전도를 관측한 결과 비례적으로 증가함을 통해 막의 누적을 확인할 수 있었다.
4. SnPc가 막 제작이 가능한 것으로 나타났으므로 앞으로 NO₂ 가스 실험을 통해서 센서로서의 활용 가능성을 알아볼 수 있게 되었다.

본 연구는 한국 과학 재단의 1995년 전반기 공동 연구 지원비에 의해 수행되었음.

Reference

1. H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", Jap. J. Appl. Phys. vol. 32, pp. 1335-1341, 1933.
2. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 1991, p 101.
3. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., vol. 37, pp. 327-333, 1990.
4. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film gas detector", IEE Proceedings, vol.130, Pt. 1, No. 5, pp. 260-263, 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.
6. S. Baker et al, "The preparation and properties of stable metal free phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, vol. 99, pp 53-59, 1987.
7. A. Wilson et al, "A Microprocessor-controlled Nitrogen Dioxide Sensing System", Sensors and Actuators B, vol 4, pp 499-504, 1991.
8. 조 형근, 김 정수의 3인, "유기 초박막의 가스 특성에 관한 연구", 전기학회 하계 학술대회 논문집 C, pp. 1298-1300, 1994.
9. 김 형식, 김 정수 외 4인 "LB법에 의한 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP)의 막제작과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료 학회 춘계 학술대회 논문집, pp. 79-82, 1994.
10. 임 준석, 김 정수, 김 영관. "Octa (2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine의 LB막 제작에 관한 연구", 전기전자재료 학회 춘계 학술대회 논문집, pp. 269-272, 1995.