

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

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

- <sup>a</sup> 임준석\* 홍익대학교 전자전기공학부  
<sup>b</sup> 김영관 홍익대학교 화학공학과  
<sup>c</sup> 김정수 홍익대학교 전자전기공학부

<sup>a</sup>Jun-seok Yim School of Electronics & Electrical Eng., Hong-ik University  
<sup>b</sup>Young-kwan Kim School of Chemical Engineering, Hong-ik University  
<sup>c</sup>Jung-soo Kim School of Electronics & Electrical Eng., 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 spectrascopy 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 열 적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[1][2] 이로 인해 phthalocyanine은 그 특성이 다양한 전기·

전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO<sub>x</sub> 가스와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 커다란 주목을 끌고 있다.[3]

가스센서는 최근에 환경문제에 관심을 갖게 되면서 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 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.

가스반응에 영향을 끼치는 변수로는 두께, morphology, 온도, 가스농도등이 있지만[4] LB법으로 완벽하게 조정할수 있는 변수는 두께이므로 이번연구에서는 두께를 다루었다.

본 연구에서는 Octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine (CuPc(OR)<sub>8</sub>)의 LB막 제작과 ellipsometry 측정에 의한 두께측정, 층수에 따른 NO<sub>2</sub> gas 반응 실험을 진행하여 두께에 대한 영향을 알아 보고자 한다.

## 2. 실험 방법

### (1) $\pi$ -A Isotherm과 막의 누적

$\pi$ -A isotherm은 Khun-type LB막 제작 장치 (KSV 3000)를 사용했으며, subphase는 초순수( $\sim 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )를 이용하였다. solvent는 xylene을  $10^{-3} \text{ mol/l}$ 의 농도로 하여 사용하였다. substrate는 I-V 실험과 UV/visible 측정을 위하여 slide glass와 quartz가 각각 사용되었다.

### (2) 측정

Ellipsometry 측정은 silicon wafer위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적한 뒤 spectroscopic ellipsometer (Rudolf)로 측정하였다.  $\text{NO}_2$  가스 탐지에 대한 UV/visible 흡광도 측정은 친수 처리된 quartz위에 7층막을 누적한 후, Hewlett-Packard 사의 HP 8425A diode array spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다.

$\text{NO}_2$  가스 탐지 특성을 알아보기 위한 current-voltage(I-V) characteristic 실험은 막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

그림 1은 가스탐지 측정을 위한 실험의 개략도이다. 투입가스는  $\text{NO}_2$  200ppm 가스이고, 가스를 탈착시킬때는  $\text{N}_2$  가스를 이용하여 탈착시켰다.

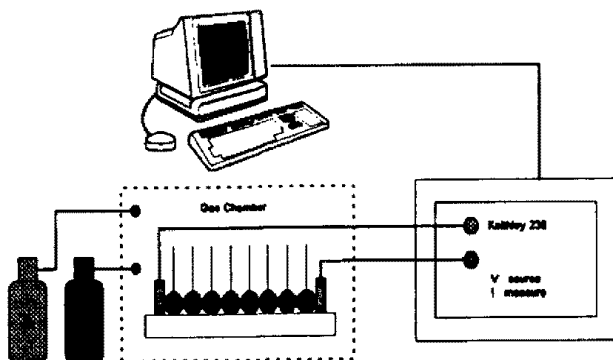


그림 1. 가스탐지 측정 장치 개략도

## 3. 결과 및 검토

### (1) $\pi$ -A isotherm[5]

그림 2은  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$ 의  $\pi$ -A isotherm으로서 분자당 극한 면적은 약  $74 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 이며, 다른 논문에서의  $60 \sim 80 \text{ \AA}^2$ 과 일치함을 알 수 있었다. 적정 누적 표면압은 약  $20 \sim 40 \text{ mN/m}$  부근임을 알 수 있다.

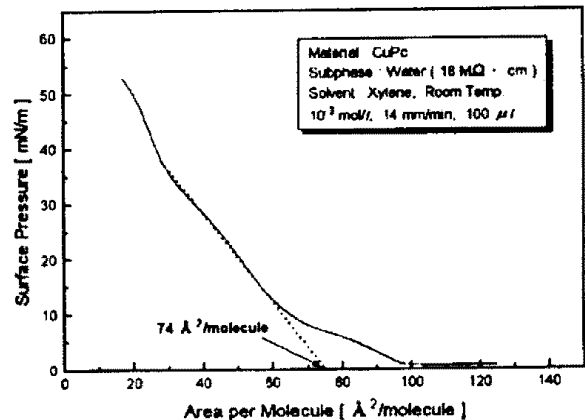


그림 2.  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$ 의  $\pi$ -A isotherm.

### (2) 막의 누적 확인

#### ① ellipsometry 측정

그림 3은 silicon wafer위에 1, 3, 5, 7 층을 누적하여 측정한 것으로 층수에 따라 막의 두께가 증가함을 알 수 가 있었고 1층당 두께가 약  $100 \text{ \AA}$  인 것으로 측정되었다.

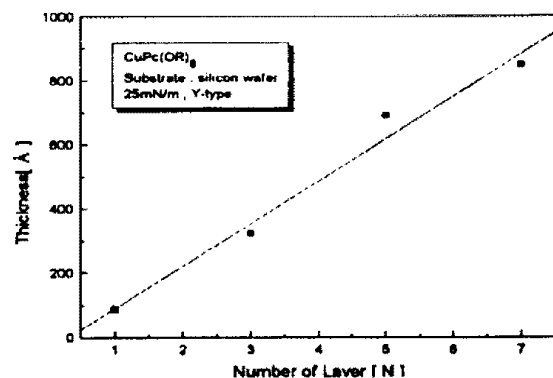


그림 3. ellipsometry 측정

### (3) NO<sub>2</sub> 가스 탐지특성

#### ① I-V characteristic

그림 4는 15층의 NO<sub>2</sub>가스 탐지특성을 측정 한 I-V 그래프로 전기전도도( $\sigma$ )가 투입전  $0.17 \times 10^{-7}$  S/cm에서 투입후의  $0.71 \times 10^{-7}$  S/cm에서 약 6배가 변화하는 것으로 관측되었다.

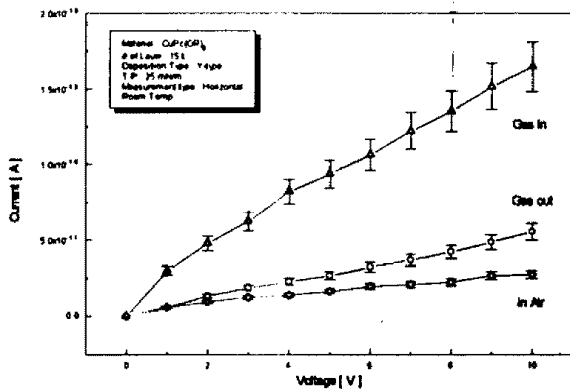


그림 4. CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지특성

#### ② UV/vis spectrum

그림 5는 가스투입전과 가스투과후의 UV/vis spectrum을 비교한 것으로 420 nm 부근의 peak가 없어지고, 340과 680nm부근의 peak가 감소됨이 보여진다. 이것은 분자들간의  $\pi$ - $\pi$  결합이 깨어짐에 기인한 것으로 보여지고[6], 이것이 전기 전도도를 상승시키는데 영향을 미치는 것으로 생각된다.

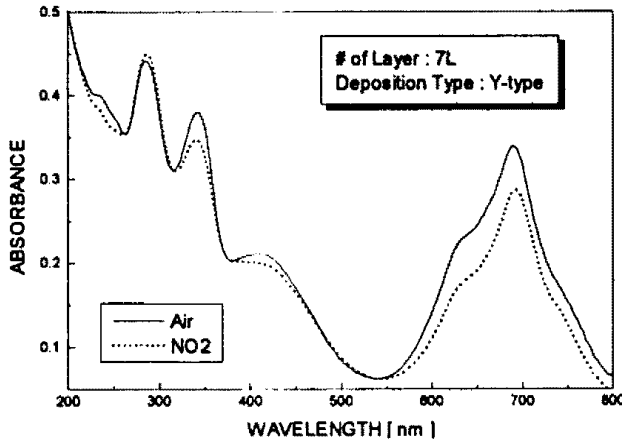


그림 5. 가스투과 전 · 후의 UV/vis spectrum

### ③ 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 추정 할수 있고, 또한 실험에서도 이사실을 확인 할 수 있었다.

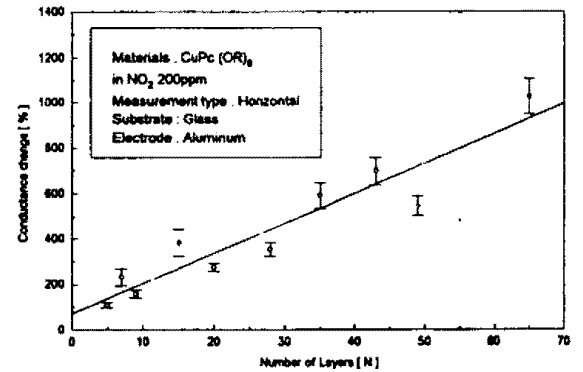


그림 6. 층수에 대한 가스반응 감도 비교

### 4. 결 론

본 실험은 CuPc를 성막물질로 LB막을 제작하기위한  $\pi$ -A isotherm과 막제작후에 UV/visible spectra, NO<sub>2</sub> 가스반응을 측정 한 실험으로, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $\pi$ -A isotherm을 통하여 25mN/m의 적정 누적 표면압과 분자당 극한 면적  $74 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 을 구할 수 있었다.
2. ellipsometry측정에 의해 층당 두께가 약 100Å임을 측정 할 수 있었다.
3. NO<sub>2</sub> 가스반응 전과 후의 UV/vis spectrum으로 가스에 대해 반응함을 알수 있었다.
5. 가스 탐지 실험에서 CuPc(OR)<sub>8</sub>이 NO<sub>2</sub> 가스에 반응함을 알 수 있었고, 또한 sensitivity가 두께에따라 증가함을 알수있었다.

앞으로의 실험에서는 막의두께가 응답시간과 회복시간에 끼치는 영향에 대해 연구하려고 한다.

본 연구는 기초전력공학 공동연구소 신규과제 연구비의 지원에 의해 수행되었음.

## Reference

1. E Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butyl-phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., vol. 37, pp. 327-333, 1990.
2. S.Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film gas detector", IEEE Proceedings, 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. 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.
5. A. Ulman, **An Introduction to Ultrathin Organic Films**, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
6. Dorian battisti and Ricardo Aroca, "Reversible Adsorption on a single Langmuir-Blodgett Monolayer", J. Am. Chem. Soc., vol. 114, No. 4, pp. 1201-1204, 1992