

**Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine LB막의
NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구**

⁰임준석*, 김영관**, 김정수*

* : 홍익대학교 전자전기공학부

** : 홍익대학교 화학공학과

**A study on the NO₂ Gas Detection characteristics of the
Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine LB film**

⁰Jun-Seok Yim*, Young-Kwan Kim**, Jung-Soo Kim*

* : School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik UNIV.

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

Abstract

It is well known that the metallo-phthalocyanine (MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO₂ and also chemically and thermally stable. Therefore, lots of MPcs have been studied for the potential chemical sensor for NO₂ 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, and characterization of LB films were investigated and preliminary results of current-voltage(I-V) characteristics of these films exposed to NO₂ gas as a function of film thickness, temperature and temperature were discussed.

I. 서 론

Phthalocyanine은 물리적으로나 화학적으로 매우 안정된 물질로 알려져 왔으며 광적, 그리

고 전기적 감응도도 우수한 반도체성 물질로 알려져 있다.[1][2] 이러한 성질을 이용하여 많은 연구자들이 Phthalocyanine을 가스센서에 이용하기 위해 많은 연구를 해오고 있다.

Phthalocyanine이 가스센서 재료로 쓰이기 위해서는 가스에 대하여 높은 감도(sensitivity)와 선택성(selectivity)을 가져야 한다. 가스 반응 감도에 영향을 끼치는 변수로는 성막물질의 두께, morphology, 대기온도, 가스의 농도 등이 있다[3]. 본 실험에서는 phthalocyanine 박막을 제작하고 그 박막의 두께와 온도가 가스 반응 감도에 끼치는 영향을 살펴보고자 하였다. Phthalocyanine 박막은 막의 두께와 배향의 제어가 가장 용이한 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 제작하였다.

본 연구에서는 LB법에 의하여 phthalocyanine 유도체의 초박막을 제작하기 위한 기초 실험을 수행하였으며 형성된 LB막을 이용하여 막의 두께와 온도에 따른 NO₂ 가스 감응 특성을 연구하였다.

II. 실험 방법

1. 성막물질

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체들 중의 하나인 Octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine, (CuPc(OR)₈)이다.

2. π-A 등은 특성과 막의 제작

π-A 등은 특성은 Kuhn-type LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용했으며, 용매는 xylene을 이용하였으며 10⁻³mol/l의 농도로 희석하여 실험하였다. 기판은 I-V실험을 위해서는 slide glass, UV/vis 스펙트럼 측정을 위해서는 quartz, Ellipsometry 측정을 위해서는 Si(100) 기판이 사용되었다.

3. 측정

Ellipsometry 측정은 Si(100) 기판위에 1, 3, 5, 7층의 phthalocyanine 단분자막을 누적한 뒤 spectroscopic ellipsometer (Rudolf Inc.)로 측정하였다. NO₂ 가스 탐지에 대한 phthalocyanine LB막의 UV/visible 흡광도 측정은 친수 처리된 quartz위에 7층막을 누적한 후, Hewlett-Packard사의 HP 8425A diode array spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다. NO₂ 가스 탐지 특성을 알아보기 위한 전류-전압(I-V) 특성 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.

III. 결과 및 검토

1. π-A 등은 특성[4]

그림 1은 Octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine 단분자막의 π-A 등은 특성을 나타내고 있다.

이 그림을 보면 phthalocyanine 한 분자당 극한면적은 약 74 Å²/molecule이며, 고체막 형성구간은 20 ~ 35mN/m임을 알 수 있고, 본 실험에서의 막 누적 표면압은 시간에 따른 면적 감소 실험(A-T curve)을 통하여 25mN/m로 하였다.

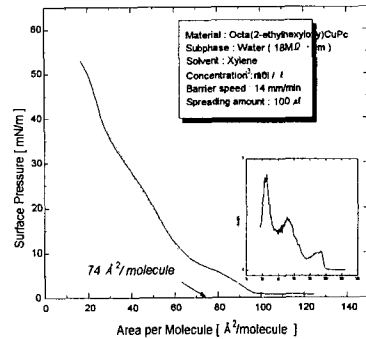


그림 1. CuPc(OR)₈의 π-A 등은 특성

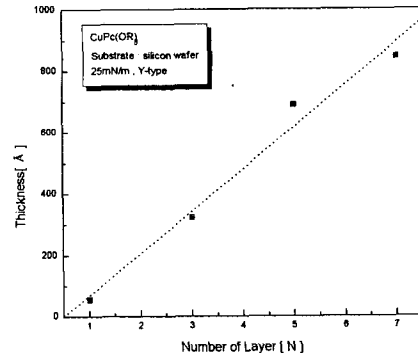


그림 2. 막 층수에 따른 phthalocyanine 박막 두께의 의존성

2. 막의 누적확인

그림 2는 Si(100) 기판위에 1, 3, 5, 7층의 phthalocyanine 단분자막을 누적한 후에 Ellipsometry를 이용하여 막두께를 측정함으로써 층수가 증가함에 따라 막 누적두께가 비례적으로 증가함을 관측할 수 있었다. 이것은 분자 수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것을 의미한다. 그림 3은 quartz위에 CuPc(OR)₈ LB막을 5, 7, 9층을 누적한후, 측정한 UV/vis 스펙트럼이다.

이 그림으로 부터 Phthalocyanine의 전형적인 peak가 340nm와 680nm부근에 나타나고, 막의 층수가 증가함에 따라 peak치의 intensity도 역시 거의 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

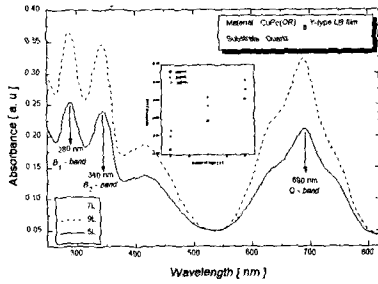


그림 3. Phthalocyanine 층수에 따른 UV/vis 흡수 스펙트럼

3. NO₂ 가스 탐지 특성 실험

① UV/vis spectra 측정

그림 4는 NO₂ 가스 투입전과 가스투입후의 UV/vis 스펙트럼을 비교한 것으로 가스투입후에 420nm 부근의 peak가 없어지고, 680nm부근의 peak가 감소됨이 보여진다. 이것은 phthalocyanine 분자 사이에 NO₂ 가스가 흡착됨으로써 분자들간의 π-π 결합이 깨어짐에 기인한 것으로 보여지고[5], 이것이 전도도를 상승시키는데 영향을 미치는 것으로 생각된다.

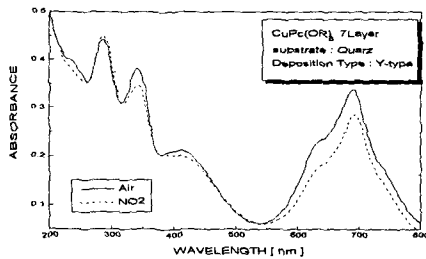


그림 4. NO₂ 가스를 투입하기 전후의 phthalocyanine LB막의 UV/vis 흡수 스펙트럼

② LB막의 두께에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

그림 5는 층수(15, 29, 35층)에 따른 NO₂ 가

스탐지특성에 관한 그래프이다. 층수가 증가함에 따라 가스에 대한 감도는 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 층수가 증가함에 따라 양전극사이의 단면적이 증가하여 가스분자의 확산량이 증가하기 때문으로 판단된다.

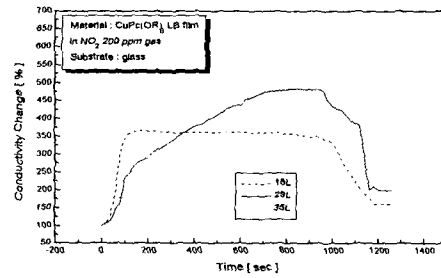


그림 5. Phthalocyanine LB막의 층수 변화에 따른 감도 특성

conductance가 더 이상 증가 하지 않을 때까지의 기울기로 보아 층수가 증가함에 따라 기울기가 작아지는 것으로 보아 응답시간(response time)이 길어짐을 확인할 수 있다. 이것은 층수가 증가함에 따라 NO₂ 가스가 막속으로 확산되어 들어가는 데 걸리는 시간이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

③ 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

그림 6은 다양한 온도(50, 100, 150, 200℃) 변화에 따른 29층의 phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스탐지특성에 관한 그래프이다.

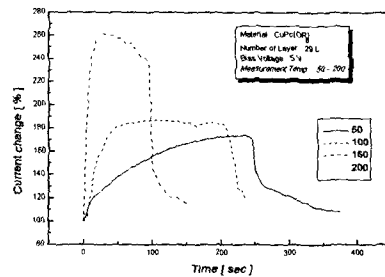


그림 6. 온도에 따른 phthalocyanine LB막의 감도 특성

150℃까지는 온도가 증가함에 따라 가스에 대한 감도는 증가하는 것으로 나타났으나, 20

0°C 부근에서는 오히려 감도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 어느 온도 이상에서는 NO₂ 가스분자의 흡착속도보다 CuPc(OR)₈ 에서 공기 중으로의 NO₂ 가스분자의 탈착속도가 더 빠르게 되면서 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 온도가 증가하면 응답 속도와 회복 속도가 감소함을 알 수 있다.

④ 가스 농도에 따른 감도비교

그림 7은 주입되는 NO₂ 가스의 종류를 50, 100, 200ppm 으로 바꿔가며 실험한 결과이다. 가스의 농도가 높을수록 감도가 커짐을 확인할 수 있다. 또한, 최대치에 이르는 기울기의 변화로 보아 가스의 농도가 높을수록 응답시간이 짧아짐을 확인할 수 있다. 가스의 농도가 높으면 가스 분자량이 증가함으로 감도가 커지는 것으로 생각된다.

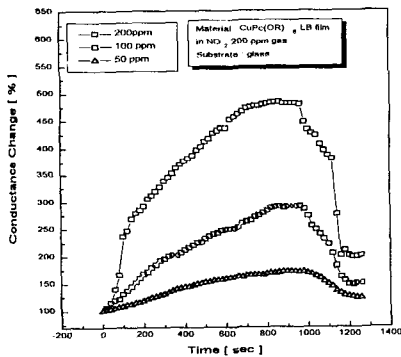


그림 7. 농도에 따른 phthalocyanine LB막의 감도

IV . 결 론

본 실험에서는 CuPc(OR)₈을 성막물질로 한 LB막을 제작하기 위하여 기초실험을 수행하였으며 제작된 LB막의 두께와 온도에 대한 NO₂ 가스의 반응 감도를 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π-A 등은 특성을 통해서 적정 막두께 표 면압과 분자당 극한 면적이 각각 25mN/m과 74 Å²/molecule과 임을 확인 하였다.

2. 층수에 따른 phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 가스 반응 감도가 막의 두께가 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수 있었고, 그 반면에 응답시간과 회복시간은 길어짐을 알 수 있었다.
3. 온도에 따른 phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 막의 온도가 증가함(150°C까지)에 따라 가스 반응 감도도 증가함을 알 수 있었고, 응답 시간과 회복시간은 오히려 짧아 짐을 알 수 있었다.
4. 농도에 따른 phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 가스의 농도가 증가할수록 감도는 커지고 응답시간은 짧아지는 것을 확인하였다.

본 연구는 한국과학재단 특정연구과제 (95-0100-04-02-2)에 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-Yinf 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 LB Monolayer", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, No. 4, pp. 1201-1204, 1992