

## Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구

\*구자룡<sup>U</sup>, \*\*\*이한성, \*\*김영관, \*김정수

\*홍익대학교 전자전기공학부, \*\*홍익대학교 화학공학과, \*\*\*인천전문대 전기공학과

### A study on the NO<sub>2</sub> Gas Detection Characteristics of Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB Films

\*Ja-Ryong Koo<sup>U</sup>, \*\*\*Han-Sung Lee, \*\*Young-Kwan Kim, \*Jung-Soo Kim

\* School of Electronics & Electrical Eng., Hong-ik Univ.

\*\* Dept. of Chemical Eng., Hong-ik Univ.

\*\*\* Dept. of Electrical Eng., In-chon College.

**Abstract** - Langmuir-Blodgett(LB) method is one of the ways of fabricating organic ultra thin films. It is well known that It has the advantage to control the alignment and orientation of the molecules in the films. Metallo-phthalocyanines (MPcs) are sensitive to electron affinitive toxic gaseous molecules, such as NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>. In this study, thin films of octa-dodecyloxy copper-phthalocyanine were prepared by LB method and characterized by using UV/Vis absorption spectroscopy and ellipsometry. Optimal transfer condition of LB films was investigated 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.

#### 1. 서 론

LB법은 분자막의 두께를 Å단위로 조절할 수 있고 또한 분자의 배열과 배향의 질서도가 우수한 장점을 갖는다.[1] Metallo-phthalocyanines (MPcs) 은 광, 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[2],[3] 이런 특성 때문에 MPcs는 다양한 분자 전자 소자로서 이용되고 있다. 그중에서도 NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>와 같은 독성 가스에 매우 민감하여 가스 센서로의 응용이 많이 연구되고 있다.[4] 본 실험에서는 LB막을 제작하기 위한 조건들과[5] 막의 누적을 확인하였으며 NO<sub>2</sub> 가스 반응에 대한 I-V 실험, 층수에 대한 감도 측정 실험을 하였으며, 표면에 대한 AFM을 측정하였다.

#### 2. 본 론

#### 2.1 실험 방법

##### 2.1.1 성막 물질

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체로 Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine, CuPc(OR)<sub>8</sub>(C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CuC<sub>96</sub>H<sub>200</sub>O<sub>8</sub>=2050.664)이다.

##### 2.1.2 π-A 등온선과 막의 제작

π-A 등온선은 Kuhn-type LB막 장치인 NIMA 611을 사용하였고 subphase는 초순수 (~18.3MΩ·cm)로 solvent는 chloroform을 0.5×10<sup>-3</sup>mol/l의 농도로 하였다. substrate는 I-V용은 glass로, UV/vis 측정용은 quartz, 그리고 ellipsometry 측정용은 Si-wafer를 사용하였고, AFM 측정용은 mica를 사용하였다.

##### 2.1.3 측정

UV/vis 측정은 친수 처리된 quartz위에 5, 7, 9층을 누적한 후, HP 8452A spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정을 하였고, ellipsometry측정은 Si-wafer위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적한 후, Plasmos SD-2100으로 측정하였다.

NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성을 알아보기 위한 current-voltage(I-V) 실험은 하부 전극을 알루미늄으로 그 위에 막을 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 1V/s의 간격으로 증가시키면서 수평 방향의 전류를 측정하였다.

## 2.2 결과 및 검토

### 2.2.1 $\pi$ -A 등온선

그림 1은 CuPc(OR)<sub>8</sub>의 시료 구조와  $\pi$ -A 등온선을 나타내고 있다. 분자당 극한 면적은 약 112Å<sup>2</sup>/molecule이며 이는 일반적인 phthalocyanine의 극한 면적이 40~160Å<sup>2</sup>/molecule 임을 감안하면 약간 비스듬히 수면에 누워있음을 예측할 수 있다. 적정 막 누적 표면압은 약 25 mN/m 였다.

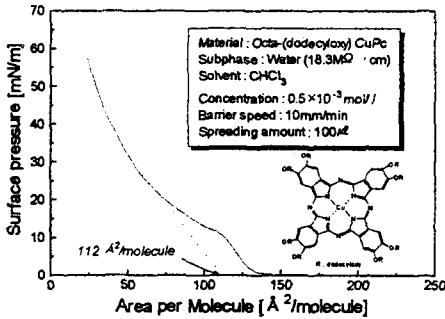


그림 1.  $\pi$ -A 등온선과 시료 구조

### 2.2.2 막의 누적 확인

그림 2는 5, 7, 9층의 UV/vis 흡광도를 측정된 것으로 층수가 증가함에 따라 peak값도 비례적으로 증가함을 보여 역시 층수별로 막의 누적이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 또한 phthalocyanine의 특성 peak가 280~320nm와 680nm에서 나타났다.

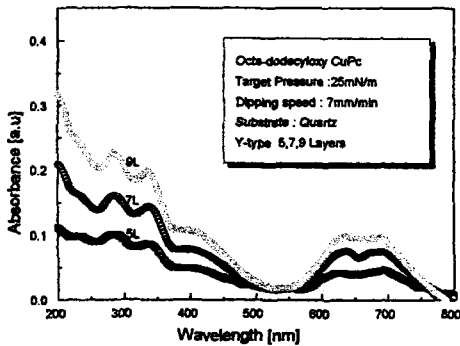


그림 2. UV/visible spectrum

그림 3은 Si-wafer위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적하여 ellipsometry를 측정된 것이다. 층수가 증가함에 따라 막의 누적 두께가 비례적으로 증가함을 보아, 막의 누적이 잘 되고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 1층당 막의 두께가 약 64Å임을 알 수 있었다.

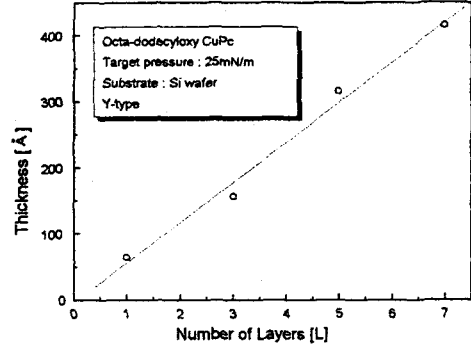


그림 3. Ellipsometry 측정.

### 2.2.3 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성

그림 4는 35층의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 대한 current-voltage(I-V) 그래프이다. 가스를 투입하기 전의 air상태에서의 전기 전도도( $\sigma$ )가  $2.11 \times 10^{-8}$ S/cm였고, 가스를 투입한 후에는  $1.59 \times 10^{-7}$ S/cm로 약 7배의 상승이 관측되었다.

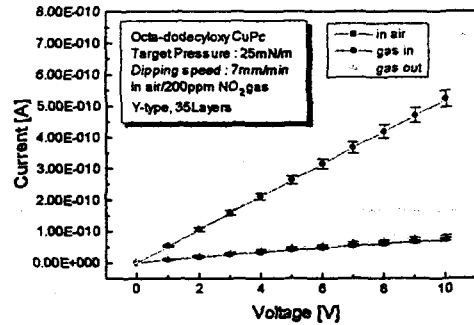


그림 4. 35층의 전류-전압(I-V) 특성 곡선

그림 5는 층수(5, 7, 9, 15, 21, 29, 35, 45, 55층)에 대한 감도(Conductance change)를 나타낸 것이다. 층수가 증가함에 따라 가스 반응에 대한 감도는 약 2배에서 약 12배 정도로 상승함을 알 수 있었다.

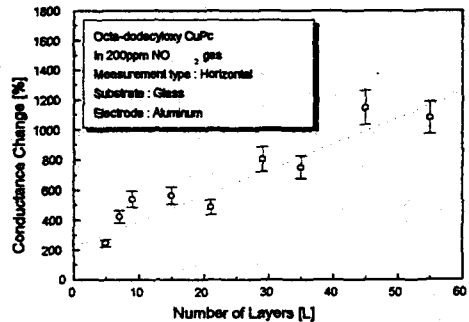
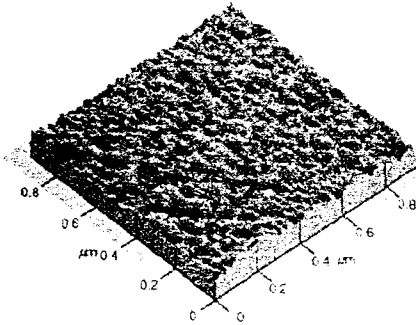


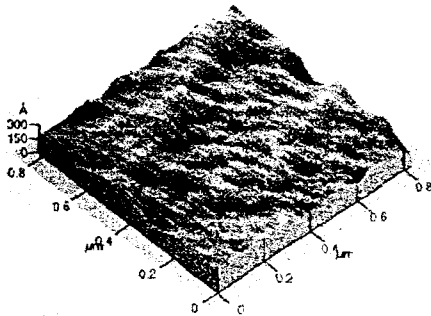
그림 5. 층수에 대한 가스 반응 감도

### 2.2.4 AFM 측정

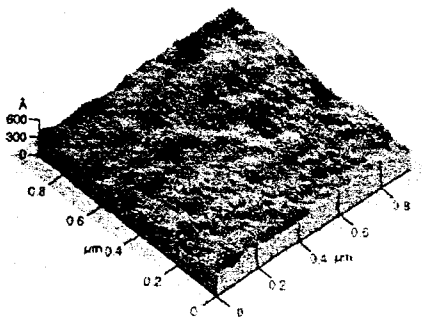
그림 6은 1, 21, 45층의 AFM(Atomic Force Microscopy)을 보여주고 있다. 층수가 증가할 해도 Morphology에 큰 변화는 없고 grain size가 증가를 하게 되어 전기 전도도의 상승의 원인이 됨을 알 수 있었다.



(a) 1층의 AFM image



(b) 21층의 AFM image



(c) 45층의 AFM image

그림 6. 층수에 따른 AFM image

1.  $\pi$ -A 등온선 실험 결과 적정 누적 표면압은 25mN/m이고 분자당 극한 면적은 112Å<sup>2</sup>/molecule임을 알 수 있었다.
2. UV/visible spectrum, ellipsometry로 막의 두께가 잘 되었음을 알 수 있었고, 막의 1층당 두께가 약 64Å 이었다.
3. NO<sub>2</sub> 가스 반응의 결과 층수가 증가함에 따라서 가스 반응의 감도는 약 2배에서 12배로 상승함을 알 수 있었다.
4. AFM 측정을 통해서 막의 Morphology가 좋음을 알 수 있었다.

앞으로 층수에 따른 반응시간, 회복시간 측정과 온도, 농도에 따른 실험, 다른 가스에 대한 선택성 실험을 하고자 한다.

본 실험은 1997년도 기초 전력 공학 공동 연구소 연구비 지원에 의해 수행되었음.

### [참 고 문 헌]

- [1] A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films" Academic Press, Boston, p. 101, 1991.
- [2] E. Brynda et al., "Copper-tetra-4-tert-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films : Photoelectrical and Structural studies", Synthetic Metal, **37**, pp. 327-333, 1990.
- [3] S. Baker et al., "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film Gas Detector", IEE Proceedings, **130**, Pt. 1, No 5, pp. 260-263, 1983.
- [4] C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, "Phthalocyanine Properties and Applications", VCH, New York, pp.346-390, 1989.
- [5] 구자룡, 김정수 외 2인, "Octa-dodecyloxy Copper-Phthalocyanine LB막 제작에 관한 연구", 97 춘계 전기전자재료 학술대회 발표논문집, pp. 150-153, 1997.

### 3. 결 론

본 연구는 Octa-dodecyloxy CuPc를 성막 물질로 LB막을 제작한 후 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응을 살펴보았다.