

Octa-dodecyloxy Tin-Phthalocyanine LB막 제작에 관한 연구

A study on the preparation and characterization Octa-dodecyloxy Tin-Phthalocyanine LB films

이명호*	홍익대학교 전자전기공학부
신현만	홍익대학교 화학공학과
김영관	홍익대학교 화학공학과
손병청	홍익대학교 화학공학과
김정수	홍익대학교 전자전기공학부

Myung Ho Lee*	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University
Hyun Man Shin	School of Chemical Eng., Hongik University
Young Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hongik University
Byung Chung Son	Dept. of Chemical Eng., Hongik University
Jung Soo Kim	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University

Abstract

It is well known that the metallo-phthalocyanines(MPCs) are sensitive to toxic gaseous molecules, such as NO₂, NO, SO₂. MPCs are thermally, optically, mechanically and chemically stable. Therefore, it is interesting to prepare phthalocyanine LB films containing tin as a chemical sensor for NO₂ and SO₂ gas and test their sensitivity to these toxic gases. First, in this study, ultra thin films of Octa-dodecyloxy tin-phthalocyanine were prepared on various substrates by LB technique. Langmuir-Blodgett(LB) technique is one of the ways of fabricating organic thin films. It has the advantage to control the alignment and orientation of the molecules in the films. π -A isotherm and transfer ratio of tin-phthalocyanine derivative. UV-VIS. spectroscopy were investigated. Also intrinsic current-voltage(I-V) characteristics of these films was investigated.

1. 서 론

오늘날의 반도체 산업의 발전에 따라 전기 전자 부품 산업, 인공 지능, 통신 설비, 정보 처리 등의 여러 분야에서 눈부신 성장을 이루었지만 현재의 반도체 제작 기술이 소형화, 집적화, 신뢰성이 요구되는데 비하여 가공 기술은 크게 못 미치고 있다. 그래서 최근에는 이러한 한계를 극복할 수 있는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 관심

과 연구가 활발히 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 분자의 배열과 배향을 자유롭게 제어할 수 있는 장점이 있다.[2]

Phthalocyanine(이하 Pc)은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한

p-type의 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[3][4] 이로 인해 Pc는 그 특성이 다양한 전기전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x, SO₂ 와 같은 독성 가스에 매우 민감하여 가스 센서로의 응용이 많이 연구되고 있다. [5]

이미 본 연구실에서도 Pc 유도체인 CuTBP, Li₂Pc, HDSM-CuPc, Octa(2-ethylhexyloxy) Cu-Pc을 성막 물질로 LB막을 제작하여 전기적 특성과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 논문을 발표한 바 있다. [6],[7],[8] 본 실험에서는 SnPc(OR)₈의 막 누적 조건을 알아보기 위한 π-A isotherm 과 A-T isotherm을 측정하였고, 적정 막 누적 조건하에서 glass와 quartz위에 5, 7, 9층의 막을 누적하여 전이비, I-V 특성 그리고 UV/vis 흡광도를 측정하여 SnPc(OR)₈의 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π-A isotherm

본 연구에서 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체로 Sn-Pc(C₃₂H₁₈N₈SnC₃₆H₂₀₀O₈=2105.808) (그림 1)이다. π-A isotherm은 Kuhn-type LB막 장치인 NIMA 611을 사용하여 측정하였으며, subphase는 초순수(~18.3MΩ·cm)를 이용했고 solvent는 CHCl₃을 0.5×10⁻³mol/l의 농도로 사용하였다.

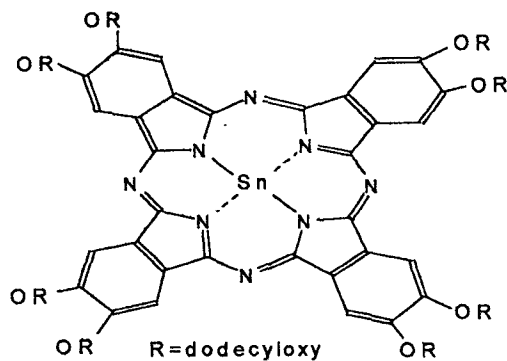


그림 1. Octa-dodecyloxy SnPc 구조.

(2) 막의 누적

SnPc(OR)₈를 분산시키기 위한 분산 용액은 CHCl₃

을 0.5×10⁻³mol/l의 농도로 하여 solvent로 사용하였다. substrate로는 I-V용을 위해 glass를 UV용으로 quartz를 각각 사용하였다. 전기 실험용으로 slide glass위에 알루미늄 박막을 10⁻⁵ Torr의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. 막의 누적은 Y-type이며, 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 10mm/min으로 하였다. 자세한 막 누적 조건은 표 1에 보여지는 바와 같다.

표 1. LB막 누적 조건.

Material	Octa-dodecyloxy SnPc
Subphase	초순수(~18.3MΩ·cm)
Solvent	CHCl ₃
Substrate	glass, quartz
Dipping speed	10mm/min
Target pressure	25mN/m
Deposition type	Y-type
Apparatus	NIMA 611

(3) 측정

current-voltage(I-V) 실험은 하부전극으로서 진공 증착한 Al이 부착된 glass위에 적정 막 누적조건하에서 막을 5, 7, 9층을 누적한 후 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키면서 수평방향으로 흐르는 전류를 측정하였으며 그 결과 전기전도도가 층수에 비례하여 선형적으로 증가하는지를 살펴보았다.

UV/vis 흡광도 측정은 친수처리된 quartz위에 5, 7, 9층의 막을 누적한후 HP 8452A spectrometer로 190nm~820nm까지 빛을 조사하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

(1) π-A isotherm 과 A-t 실험

그림 2는 SnPc의 π-A isotherm으로서 분자당 극한면적은 약 95Å²/molecule이며, 이는 일반적인 Pc의 극한면적이 40~160Å²임을 감안하면 수면상에 약간 누워있음을 알 수 있다. 그리고 적정 누적 표면압이 약 20~40mN/m 부근임을 알 수 있다. 또한 적정 누적 표면압 중 Target Pressure를 찾기위해 적정 누적 표면압 중 몇 구간으로 나누어 A-t 실험을 하였으며 그 결과가 그림 3에 나와 있다. A-t 실험은 일정한 표면압으로 수면상에 분산된 고체 단

분자막을 압축하는 것으로 시간이 지남에 따라 표면적의 감소를 나타내는데 실험결과 25mN/m의 감소율이 다른 표면압에 비해 적기 때문에 가장 적절한 표면압으로 나타났다.

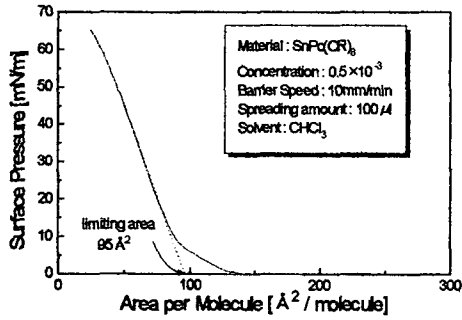


그림 2. SnPc(OR)₈의 π -A isotherm.

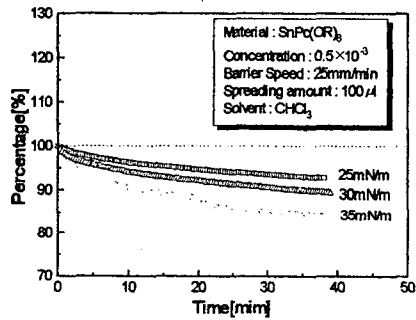


그림 3. SnPc(OR)₈ Area-time 곡선.

(2) 막 누적 확인

① 전이비

그림 4는 quartz위에 Y-type으로 9층의 막을 누적할때의 전이비로서 전이비의 평균값이 거의 1에 가깝게 나타난다. 처음의 1층이 가장 전이비가 좋고 이후에는 조금씩 감소됨을 볼 수 있다. 그러나 평균 전이비가 거의 1에 가까이 나와 막이 잘 누적되었음을 알 수 있다.

② UV/vis 흡광도 측정

그림 5은 quartz 위에 Y-type의 막을 누적한 후 5, 7, 9층의 UV/vis 흡광도를 측정된 결과이다. 층수가 증가함에 따라 peak값도 역시 비례적으로 증가함을 보여 역시 층수별로 막이 잘 누적되었음을

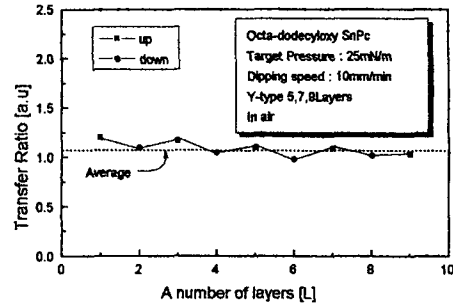


그림 4. Y-type으로 9층의 막을 누적할 때의 전이비.

알 수 있다. 또한 phthalocyanine의 특징인 280~320nm의 peak와 680nm의 peak 값이 잘 나타나 있다.

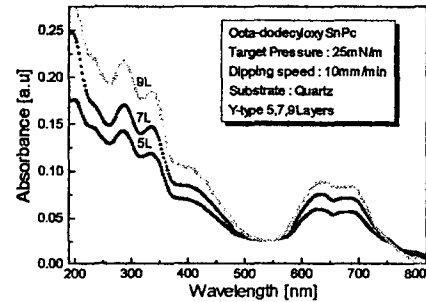


그림 5. 층수에 따른 SnPc(OR)₈ LB막의 UV/visible 흡광도 스펙트럼.

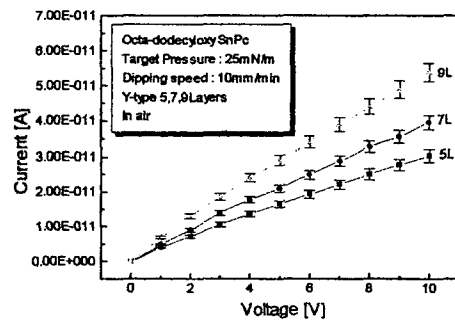


그림 6. 공기중에서의 SnPc(OR)₈ LB막의 I-V 특성.

③ I-V 실험

그림 6은 glass 위에 하부 전극인 Al을 진공 증착후 그위에 Y-type의 막 5, 7, 9층을 누적한 후

전기전도도를 측정하였다. 막을 5, 7, 9층을 누적한 결과, 층수가 증가함에 따라서 층수가 비례적으로 증가함을 보여 막의 누적이 잘 되었고 또 층수가 증가함에 따라 전기전도도도 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 Octa-dodecyloxy SnPc를 성막 물질로 LB막을 제작하여 NO₂에서의 탐지 특성을 연구하기 위한 기초 실험으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm과 A-t 실험 결과 적정 누적 표면 압이 25mN/m이고 분자당 극한 면적은 95 Å²/molecule임을 알 수 있었다.
2. 전이비와 UV/vis 흡광도, 층수별 I-V 관측을 통해서 막의 누적이 잘 되었음을 알 수 있었다.
3. I-V 실험에서 층수에 따른 전기전도도를 관측한 결과 결과 층수가 증가함에 따라서 비례적으로 증가함을 통해 막의 누적을 확인 할 수 있었다.

SnPc(OR)₈ 막 제작이 가능한 것으로 나타났으므로, 앞으로는 NO₂ 가스 실험을 통해서 층수를 증가시켜 가며 센서로서의 활용가능성을 알아보는 연구를 하려한다.

본 연구는 홍익대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었음.

References

1. H. Rohrer, *Limits and Possibilities of Miniaturization*, Jap. J. Appl. Phys, **32**, pp. 1335-1341, (1993).
2. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, p. 101, 1991.
3. E. Brynda et al, *Copper-tetra-4-tert-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films : Photoelectrical and Structural studies*, Synthetic Metal, **37**, pp

- 327-333, (1990).
4. S. Baker et al, *Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film Gas Detector*, IEE Proceedings, **130**, Pt. 1, No 5, pp. 260-263, (1983).
5. A. W. Snow and W. R. Barger, *Phthalocyanine Film in Chemical Sensor*, in C.C. Leznoff and A.B.P. Lever(eds.), *Phthalocyanine : Properties and Application*, VCH, New York, 1989, pp 346-390.
6. 임준석, 김정수, 김영관, *Octa(2-ethylhexyloxy) Copper-phthalocyanine의 LB막 제작에 관한 연구*, 전기 전자 재료 학회 춘계 학술 대회 논문
7. 조형근, 김정수의 3인, *유기 초박막의 가스 특성에 관한 연구*, 전기학회 하계 학술대회 논문집 C, pp. 1298-1300, (1994).
8. 구자룡, 김정수의 2인, *Interdigital Electrode 위에 누적된 CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) LB막의 NO₂ 가스 sensitivity 특성에 관한 연구*, 대한 전기 학회 하계 학술 대회 논문집, pp. 1713-1715, (1996). 집, pp. 269-272, (1995).