

Octa-dodecyloxy Copper-Phthalocyanine LB막 제작에 관한 연구

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

구자룡*	홍익대학교 전자전기공학부
이한성	인천전문대 전기공학과
김영관	홍익대학교 화학공학과
손병청	홍익대학교 화학공학과
김정수	홍익대학교 전자전기공학부

Ja Ryong Koo*	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University
Han Sung Lee	Dept. of Electrical Eng., In chon college
Young Kwan Kim	Dept. of Physics. Hongik University
Byung Chung Son	Dept. of Physics. Hongik University
Jung Soo Kim	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University

Abstract

Langmuir-Blodgett(LB) technique 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 NO₂, NO, SO₂. MPcs are thermal, optical, mechanical, chemical stable. Therefore, it is interesting to prepare phthalocyanine LB films containing copper as a chemical sensor for NO₂ and SO₂ gas and test their sensitivity to these toxic gases. In this study, thin films of Octa-dodecyloxy copper-phthalocyanine were prepared by LB technique. π -A isotherm, transfer ratio, UV-VIS. spectroscopy of these films were investigated. Also current-voltage(I-V) characteristics of these was also investigated.

1. 서 론

최근 실리콘 중심의 무기물 소자의 집적화에 한계가 드러나면서 더욱 미세한 집적화를 가능케 하는 기능성 유기물 박막 재료를 이용한 분자 소자 개발의 연구가 활발히 수행되고 있다. [1] 유기물 박막 제작 방법에는 PVD법, CVD법, LB법, spin-coating법등이 있으나 이 중에서도 LB법은 분자막의 두께를 Å단위로 조절할 수 있고 또한 분자의 배열과 배향의 질서도가 우수한 장점을 갖는다. [2]

중양을 금속으로 치환한 Metallo-phthalocyanines (MPcs)은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광, 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다. [3],[4] 이런 특성 때문에 MPcs는 다양한 분자 전자 소자로서 이용되고 있다. 그중에서도 NO_x, SO₂와 같은 독성 가스에 매우 민감하여 가스 센서로의 응용이 많이 연구되고 있다. [5] 이 미 본 연구실에서도 Pc 유도체인 CuTBP, Li₂Pc, HDSM-CuPc, Octa(2-ethylhexyloxy) Cu-Pc를 성막

물질로 LB막을 제작하여 전기적 특성과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 논문을 발표한바 있다. [6],[7],[8]

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 연구에서 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체로 Cu-Pc(C₃₂H₁₈N₈CuC₉₆H₂₀₀O₈=2050.664) (그림 1)이다. π -A 등온선은 Kuhn-type LB막 장치인 NIMA 611을 사용하여 측정하였으며, subphase는 초순수(~18.3M Ω ·cm)를 이용했고 solvent는 chloroform을 0.5 \times 10⁻³mol/l 의 농도로 사용하였다.

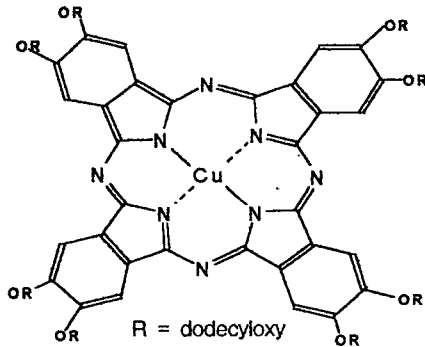


그림 1. Octa-dodecyloxy CuPc 구조.

(2) 막의 누적

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-type으로 하였으며, 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 7mm/min으로 하였다. 자세한 막 누적 조건은 표 1에 보여지는 바와 같다.

(3) 측정

UV/vis 흡광도 측정은 친수 처리된 quartz위에 5,7,9층을 누적한 후, HP 8452A spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정을 하였다.

NO₂ 가스 탐지 특성에 대한 current-voltage(I-

V) 실험은 하부 전극이 부착된 glass위에 막을 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격으로 1V씩 증가시켜 수평 방향에 흐르는 전류를 측정하였다. 200ppm NO₂ 가스를 유입시키고 탈착시에는 N₂ 가스를 이용하여 전류값의 변화를 살펴보았다. (그림 2)

표 1. LB막 누적 조건.

Material	Octa-dodecyloxy CuPc
Subphase	초순수(~18.3M Ω ·cm)
Solvent	Chloroform
Substrate	glass, quartz
Dipping speed	7mm/min
Target pressure	25mN/m
Deposition type	Y-type
Apparatus	NIMA 611

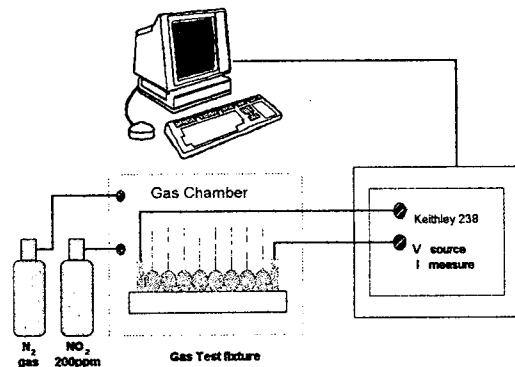


그림 2. 가스 실험 장비 개략도

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 3은 CuPc(OR)₈의 π -A isotherm으로 분자당 극한 면적이 약 112Å²/molecule이며 이는 일반적인 phthalocyanine의 극한 면적이 40~160Å²/molecule임을 감안하면 약간 비스듬히 수면에 누워있음을 알 수 있다. 또한 적정 누적 표면압은 약 25~45mN/m임을 알 수 있다.

Target Pressure를 찾기 위해서 적정 누적 표면압 구간을 25~35mN/m로 하여 A-t실험을 하였으며 그 결과가 그림 4에 나와 있다. A-t실험은 표면

압에 도달한 후부터 시간이 지남에 따라 표면적의 감소율을 나타내는데 실험 결과 25mN/m가 감소율이 다른 표면압에 비해 적기 때문에 가장 적절한 표면압으로 나타났다.

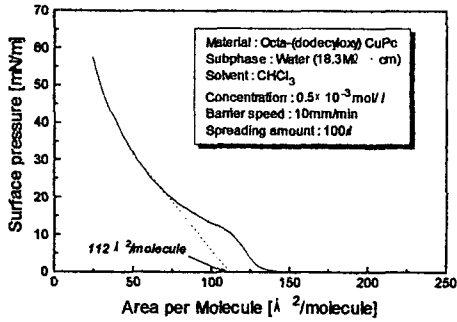


그림 3. CuPc(OR)₈의 π -A isotherm.

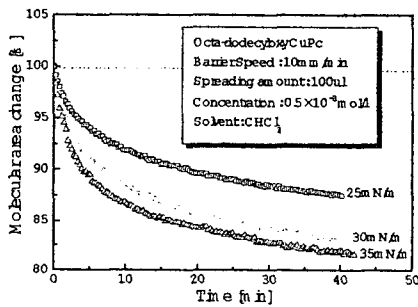


그림 4. CuPc(OR)₈의 Area-time 곡선

(2) 막 누적 확인

① 전이비

그림 5는 quartz위에 Y-type으로 9층의 막을 누적할 때 전이비로서 거의 1에 가까워 막의 누적이 잘 되었음을 알 수 있다.

② UV/vis 흡광도 측정

그림 6은 5, 7, 9층의 UV/vis 흡광도를 측정된 결과이다. 층수가 증가함에 따라 peak값도 역시 비례적으로 증가함을 보여 역시 층수별로 막이 잘 누적되었음을 알 수 있다. 또한 phthalocyanine의 특징인 280~320nm의 peak와 680nm의 peak값이 잘 나타나 있다.

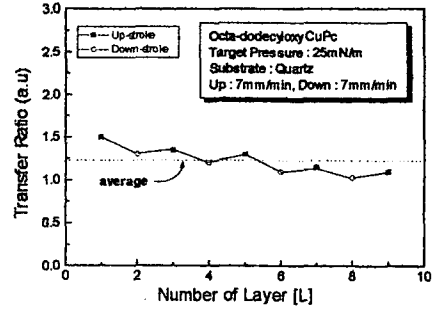


그림 5. Y-type으로 9층의 막을 누적할 때의 전이비 특성.

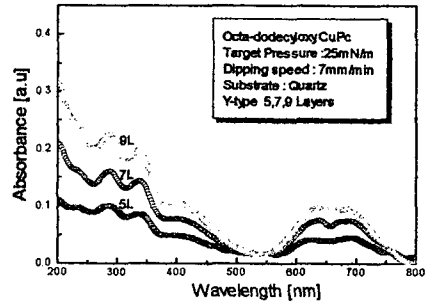


그림 6. UV/visible spectrum

③ I-V 실험

그림 7은 하부 전극위에 막을 5, 7, 9층을 누적한 결과로 층수가 증가함에 따라서 층수가 비례적으로 증가함을 보여 막의 누적이 잘 되었음을 알 수 있었다.

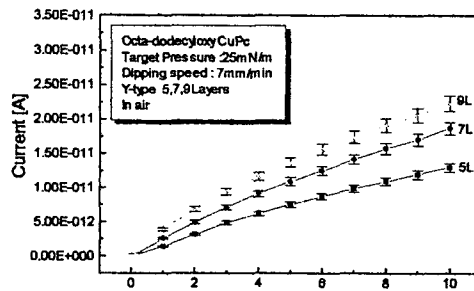


그림 7. 공기중에서의 CuPc(OR)₈ LB막의 전류-전압(I-V) 특성.

(3) NO₂ 가스 탐지 특성

① I-V characteristics

그림 8은 35층의 NO₂ 가스 탐지 특성을 측정 한 I-V 그래프이다. 가스를 투입하기 전의 전도도(σ)가 1.33×10^{-8} S/cm에서 가스를 투입한 후 9.5×10^{-8} S/cm로 약 7배가 상승하는 것으로 관측되었다.

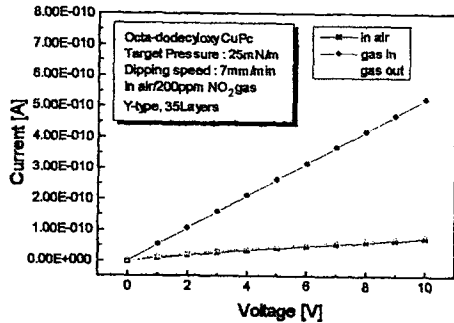


그림 8. 35층의 CuPc(OR)₈ LB막의 전류-전압(I-V) 특성

② 층수에 따른 NO₂ 가스 반응 감도

그림 9는 층수(5, 7, 9, 15, 21, 29, 35, 45, 55층)에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 결과이다. 층수가 증가함에 따라 가스의 반응에 대한 감도도 증가함을 알 수 있었다.

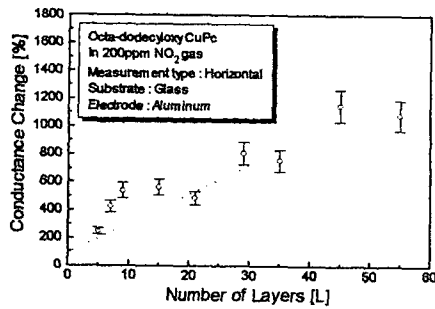


그림 9. 층수에 대한 가스 반응 감도

4. 결 론

본 연구는 Octa-dodecyloxy CuPc를 성막 물질로 LB막을 제작하여 NO₂ 가스 반응에 대한 감도를 살펴보았다.

1. π -A isotherm과 A-1 실험 결과 적정 누적 표면

압이 25mN/m이고 분자당 극한 면적은 112 \AA^2 /molecule임을 알 수 있었다.

2. 전이비와 UV/vis 흡광도, 층수별 I-V 관측을 통해서 막의 누적이 잘 되었음을 알 수 있었다.
3. NO₂ 가스 반응의 결과 층수가 증가함에 따라서 가스 반응의 감도가 상승함을 알 수 있었다.

앞으로는 층수를 더 증가시키며 가스 반응을 연구하고 반응, 회복 시간과 다른 가스에 대한 선택성 실험을 연구하려 한다.

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. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, New York, pp. 346-390, 1989.
6. 조형근, 김정수와 3인, *유기 초박막의 가스 특성에 관한 연구*, 전기학회 하계 학술대회 논문집 C, pp. 1298-1300, (1994).
7. 구자룡, 김정수와 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).
8. 임준석, 김정수, 김영관, *Octa(2-ethylhexyloxy) Copper-phthalocyanine의 LB막 제작에 관한 연구*, 전기 전자 재료 학회 춘계 학술 대회 논문 집, pp. 269-272, (1995).