

Octa-dodecyloxy Copper-Phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구

A Study on the NO₂ Gas Detection Characteristics of Octa-dodecyloxy Copper-Phthalocyanine LB Films

구자룡	홍익대학교 전자전기공학부
이한성	인천전문대 전기과
하윤경	홍익대학교 기초과학과
김영관	홍익대학교 화학공학과
김정수	홍익대학교 전자전기공학부

Ja Ryong Koo	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University
Han Sung Lee	Dept. of Electrical Eng., Inchon College
Yun Kyoung Ha	Dept. of Basic Science., Hongik University
Young Kwan Kim	Dept. of Chemical Eng., Hongik University
Jung Soo Kim	School of Electronics & Electrical Eng., Hongik University

Abstract

In this study, thin films of Octa-dodecyloxy copper-phthalocyanine were prepared by Langmuir-Blodgett (LB) method and characterized by using UV-Vis absorption spectroscopy and ellipsometry. [1],[2] Optimal transfer condition of LB films was investigated and preliminary results of current-voltage(I-V) characteristics of these films exposed to NO₂ gas as were discussed functions of film thickness, temperature and NO₂ gas concentration.

1. 서 론

LB법은 분자막의 두께를 Å 단위로 제어할 수 있고 분자의 배열과 배향의 질서도가 우수한 장점이 있다. [3]

다양한 분자 전자 수자로서 이용되는 금속으로 치환된 Metallo-phthalocyanines (MPcs)은 물리적, 화학적으로 안정하고 광, 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질이다. [4],[5] 또한 NO_x, SO₂와 같은 독성 가스에 매우 민감하여 가스 센서로 개발하려고 하는 노력이 진행되고 있다. [6]

본 실험에서는 먼저 NO, NO₂, SO₂ 가스에 대한 선택성 실험을 먼저 하였고, 그 중에서 가장 반응성이 좋은 NO₂ 가스를 가지고 막의 두께, 온도,

가스의 농도에 대해서 가장 가스 반응이 좋은 조건을 찾고자 실험을 하였다.

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 연구에서 사용된 시료는 CuPc(OR)₈ (C₁₂₈H₂₁₆N₈O₈Cu = 2050.664)이다. [1],[2] π -A 등온선은 Kuhn-type LB막 장치인 NIMA 611을 사용하여 측정하였다.

(2) 막의 누적

substrate로는 I-V용을 위해 glass를 사용하였고 알루미늄 전극을 10^{-5} Torr의 진공도에서 glass위에 진공 증착하여 만들었다. 막 누적 조건은 표 1에 부여되는 바와 같다.

표 1. LB막 누적 조건.

Material	Octa-dodecyloxy CuPc
Subphase	초순수 ($18.3M\Omega \cdot cm$)
Solvent	Chloroform
Substrate	glass
Dipping speed	7mm/min
Target pressure	25mN/m
Deposition type	Y type
Apparatus	NiMA 611

(3) 측정

NO_2 가스에 대한 current-voltage(I-V) 실험은 하부 전극이 부착된 glass위에 막을 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 5V의 전압을 일정하게 가하고 5초의 간격으로 수평 방향에 흐르는 전류를 측정하였다. 200ppm NO_2 가스를 유입시킨후 탈착 시에는 N_2 가스를 유입한 후 전류값의 변화를 살펴부었다.

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 1은 $CuPc(OR)_8$ 의 π -A isotherm으로 분자당 극한 면적이 약 $112 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 이었고 적정 막 누적 표면압은 25mN/m임을 알 수 있었다. [1], [2].

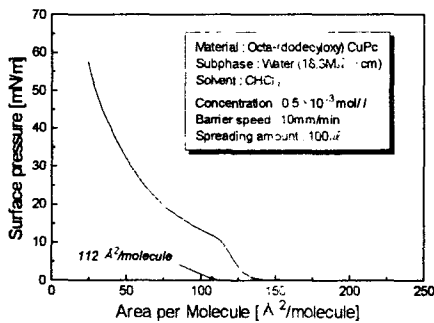


그림 1. $CuPc(OR)_8$ 의 π -A isotherm.

(2) 선택성 특성

그림 2는 NO , NO_2 , 그리고 SO_2 가스에 대한 $CuPc(OR)_8$ LB막의 선택성 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 각각 200ppm의 가스를 투입하여 가스 반응에 대한 감도를 비교한 결과 NO_2 가스의 감도가 제일 좋으며 따라서 NO_2 가스에 대해서 선택성이 있음을 알 수 있었다. 또한 그림 3에서 보면 NO , NO_2 , 그리고 SO_2 가스에 대한 반응시간, 회복시간의 그래프인데 NO_2 가스에 대한 반응시간이 다른 가스보다 좋음을 알 수 있었다.

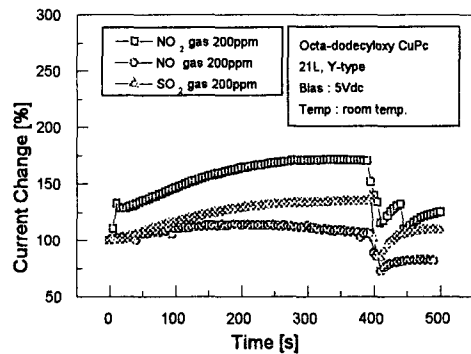


그림 2. NO , NO_2 , SO_2 가스에 대한 선택성 특성

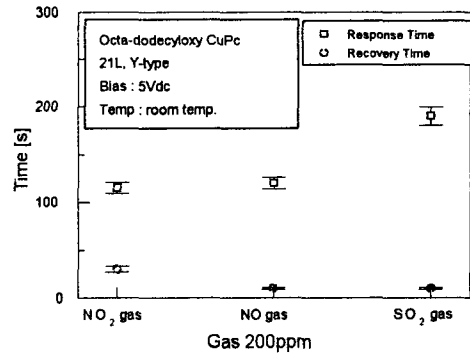


그림 3. NO , NO_2 , SO_2 가스에 대한 반응시간, 회복시간 측정

(3) NO_2 가스 탐지 특성

① LB막의 두께에 따른 NO_2 가스 탐지 특성

그림 4는 15, 21, 29, 35층의 $CuPc(OR)_8$ LB막과 200ppm의 농도를 가진 NO_2 가스에 대한 전류값의 변화를 시간에 대해서 살펴본 그래프이다. 막의 층수가 증가할수록 전류값의 감도가 상승함을 알 수 있었다. 또한 그림 5는 막의 층수에 대해서 반응시간, 회복시간을 나타내고 있다. 막의 층수가 증가

한수록 반응시간과 회복시간이 증가함을 보여주는 데 이는 층수가 증가함에 따라 양 전극 사이의 단면적이 증가하므로 가스 흡착, 탈착에 시간이 많이 걸리기 때문인 것으로 판단된다.

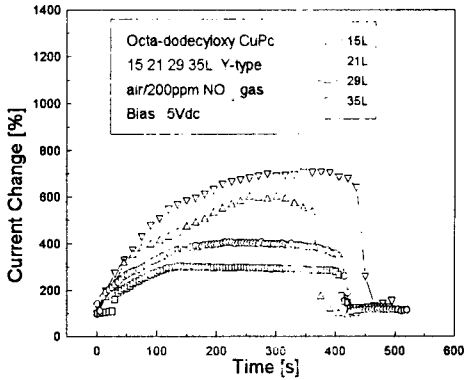


그림 4. CuPc(OR)₃ LB막의 층수와 시간에 따른 감도 특성

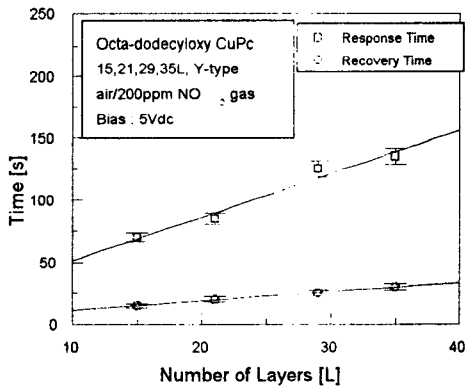


그림 5. CuPc(OR)₃ LB막의 층수에 따른 반응시간, 회복시간 특성

② 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

그림 6은 다양한 온도(상온, 50, 100, 150, 200℃) 변화에 따른 21층의 CuPc(OR)₃ LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다. 150℃까지는 온도가 증가함에 따라 가스에 대한 감도가 증가하는 것으로 나타났고, 200℃에서는 오히려 감도가 감소하는 것으로 관찰할 수 있는데 이것은 어느 온도 이상에서는 NO₂ 가스 분자의 막으로의 흡착 속도 보다 공기중으로의 탈착속도가 더 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 그림 7은 온도 변화에 따른 반응시간과 회복시간을 나타내고 있는데 온도가 증가할수록 반응시간과 회복시간이

감소함을 알 수 있었다.

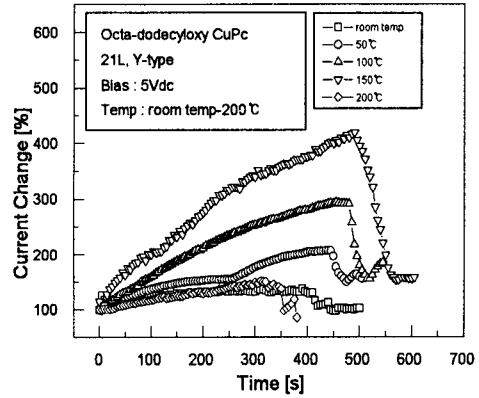


그림 6. CuPc(OR)₃ LB막의 온도와 시간에 따른 감도 특성

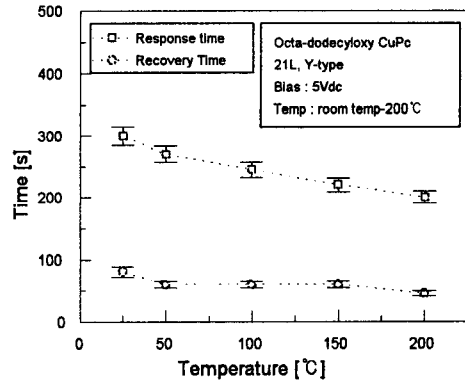


그림 7. CuPc(OR)₃ LB막의 온도에 따른 반응시간, 회복시간 측정

③ 가스 농도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

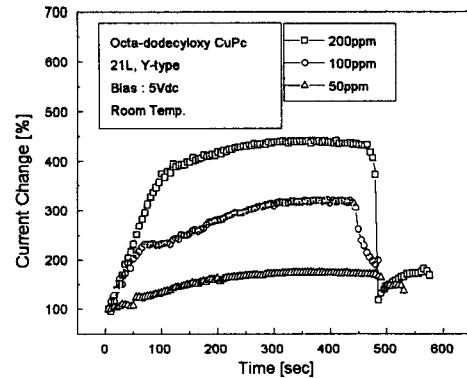


그림 8. CuPc(OR)₃ LB막의 가스 농도와 시간에 따른 감도 특성

그림 8은 주입되는 NO₂ 가스의 농도가 50, 100, 200ppm으로 변화될때의 전류값의 감도의 변화를 살펴본 그래프이다. 가스의 농도가 증가할수록 감도도 상승함을 알 수 있었다. 그림 9는 가스 농도에 따른 반응시간, 회복시간의 그래프이다. 가스의 농도가 증가할수록 반응시간과 회복시간이 빨라짐을 알 수 있었다.

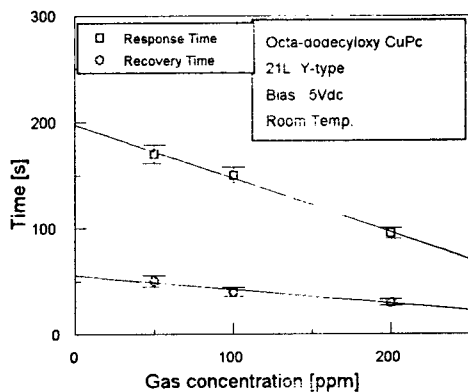


그림 9. CuPc(OR)₃ LB막의 가스 농도에 따른 반응시간, 회복시간 측정

4. 결 론

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

1. π -A isotherm 실험 결과 적정 막 누적 표면압이 25mN/m이고 분자당 극한 면적은 112 Å²/molecule임을 알 수 있었다.
2. 선택성 실험 결과 NO₂ 가스에 대한 감도가 NO, SO₂ 가스에 대한 감도 보다 더 우수함을 알 수 있었다.
3. NO₂ 가스 반응의 결과 총수가 증가함에 따라서 가스 반응의 감도가 상승하였고, 반응시간, 회복시간도 같이 증가함을 알 수 있었다.
4. NO₂ 가스 반응의 결과 온도가 증가함에 따라서 150°C까지 가스 반응의 감도가 상승하였으나, 그 이상의 온도에서는 가스 반응의 감도가 감소하였다.
5. NO₂ 가스 반응의 결과 가스 농도가 증가함에 따라서 가스 반응의 감도가 상승하였으나, 반응시간, 회복시간은 오히려 감소함을 알 수 있었다.

본 연구는 기초전력공학공동연구소(과제번호: 97-092) 연구비 지원에 의해 수행되었음.

References

1. 구자룡, 김영관, 김정수의 2인, *Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB막 제작에 관한 연구*, 한국전기전자재료학회 춘계 학술 대회 논문집, pp. 150-153, (1997)
2. 구자룡, 김영관, 김정수의 1인, *Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구*, 대한 전기 학회 하계 학술 대회 논문집 D, pp. 1247-1249, (1997)
3. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, p. 101, 1991.
4. E. Brynda et al, *Copper-tetra-4-tert-butyl phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films : Photoelectrical and Structural studies*, Synthetic Metal, **37**, pp 327-333, (1990).
5. S. Baker et al, *Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film Gas Detector*, IEE Proceedings, **130**, Pt. 1, No 5, pp. 260-263, (1983).
6. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, VCH, New York, pp. 346-390, 1989.