

# 유기 초박막(CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS LB막)의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구

論文  
44~4~14

## A Study on the NO<sub>2</sub> Gas Detection Characteristics of the Organic Ultra-thin Films (CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS LB films)

金炯碩<sup>\*</sup>·劉炳浩<sup>\*\*</sup>·趙炯根<sup>\*\*\*</sup>·韓咏材<sup>\*\*\*</sup>·金泰玩<sup>§</sup>·金正洙<sup>§§</sup>

(Hyung-Seok Kim · Byung-Ho Yoo · Hyung-Keun Cho · Young-Jae Han · Tae-Wan Kim · Jung-Soo Kim)

**Abstract** - The NO<sub>2</sub> gas-detection characteristics were investigated using the functional organic Langmuir-Blodgett(LB) films of Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP), Dilithium phthalocyanine(Li<sub>2</sub>Pc), N-docosylpyridinium TCNQ(C<sub>22</sub>Py(TCNQ)), Polyamic acid alkylamine salts(PAAS). The optimum conditions for a film deposition were obtained through a study of  $\pi$ -A isotherms and the deposited film status was confirmed by electrical and optical methods such as UV/visible absorption spectra, thickness measurements by ellipsometry, and electrical capacitances. A response of the LB films to the NO<sub>2</sub> gas was measured by a change of the electrical conductivities when the film is exposed to the gases. The CuTBP LB film shows the biggest change of the electrical conductivities when it is exposed to the NO<sub>2</sub> gases. And the order of gas-detection performance is the following;Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), and PAAS LB films. Especially, the CuTBP and Li<sub>2</sub>Pc LB films not only show the bigger change in the electrical conductivities when exposed to the gas, but return to the original state when the gas is desorbed.

**Key Words** : NO<sub>2</sub> Gas-Detection Characteristics(NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성), Langmuir-Blodgett Films(LB막),  $\pi$ -A Isotherms(표면압-면적 등온선), Ellipsometry(타원 분광 해석기), UV/Visible Absorption Spectra(자외-가시선 흡수 스펙트럼)

### 1. 서 론

오늘날 눈부신 과학의 발전은 머지않아 분자전자소자가 곧 개발될 것을 예고하고 있다. 우선 분자전자소자가 개발되기 위해서는 무엇보다도 초박막의 제작이 필요하다. 그러나 현재 실리콘을 단간으로 하는 무기물 소자의 집적화에는 이미 그 한계점이 인식되고 있어 지금의 무기물 소자에 비하여 더욱 미세하고 집적화의 한계를 극복할 수 있는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[1]. Langmuir-Blodgett(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 분자 배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다. 이에 대한 기본 개념은 수면 위에 형성된 단분자막을 고체 기판 위에 누적하는 방법이다[2].

최근 산업의 급속한 발전은 환경 오염의 문제를 야기시켰고 이에 따라 센서의 중요성은 계속적으로 가중되고 있는 추세이다. 특히 그 중에서도 가스 센서는 유독 가스의 위험한 상태에서부터 생명을 지켜주는 중요한 역할을 담당하여 왔으며, 이의 중요성을 인식하여 많은 연구 기관에서 지속적인 연구를 수행

하고 있다. 본 연구진은 이러한 견지에서 기능성 유기 재료인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP), Dilithium phthalocyanine(Li<sub>2</sub>Pc), N-docosylpyridinium TCNQ(C<sub>22</sub>Py(TCNQ)), Polyamic acid alkylamine salts(PAAS)를 이용하여 분자 배열이 우수한 A(10<sup>10</sup>m) 크기 두께의 LB막을 제작하였다. 또한 이와 같이 제작한 LB막을 이용하여 각각에 대한 NO<sub>2</sub> 가스의 반응을 전기 전도도 관점에서 관측하여 보았다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 성막 물질과 $\pi$ -A 등온선

본 연구에 사용된 성막 물질인 CuTBP와 Li<sub>2</sub>Pc는 phthalocyanine 유도체 중의 하나로서 NO<sub>2</sub> 가스에 민감한 유기 도전성 물질로 널리 알려져 있다[3]. 이의 분자 구조는 그림 1의 (a), (b)와 같다. 또한 그림 1의 (c)와 (d)는 각각 C<sub>22</sub>Py(TCNQ)와 PAAS의 분자 구조로서, 모두 친수기와 소수기를 포함한 양친매성 분자들로 LB막 제작이 용이하도록 합성되었다. LB막을 누적하기 위한 최적 조건은 수면위에서 단분자가 점유하는 유효 면적 A와 표면압  $\pi$ 의 관계( $\pi$ -A 등온선)를 조사하여 알아낼 수 있다. 본 연구에서의  $\pi$ -A 등온선 측정에는 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ)의 경우 수조(trough)의 면적이 약 1.5×10<sup>2</sup>[m<sup>2</sup>]인 NLE사의 무빙 월(moving wall)형 누적 장치(모델명 : NL-LB-240S-MWA)를 사용했으며, PAAS의 경우 수조(trough)의 면적이 약 5.7×10<sup>2</sup>[m<sup>2</sup>]인 Kyowa사의 쿤(Khun)형 누적 장치(모델명 : HBM-H)를 각각 사용하였다. 서브페이스(subphase)는 모두 2차 증류수(~18M· $\Omega$ cm)를 사용하였다.

\* 正 會 員 : 大宇 에지니어링 研究員

\*\* 正 會 員 : 기아 中央技術研究所 電子研究部 研究員

\*\*\* 正 會 員 : 弘益大 大學院 電氣制御工學科 碩士課程

§ 正 會 員 : 弘益大 物理學科 및 電氣工學科 兼任教授

§§ 正 會 員 : 弘益大 工大 電氣制御工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1994年 10月 25日

1 次修正 : 1995年 1月 6日

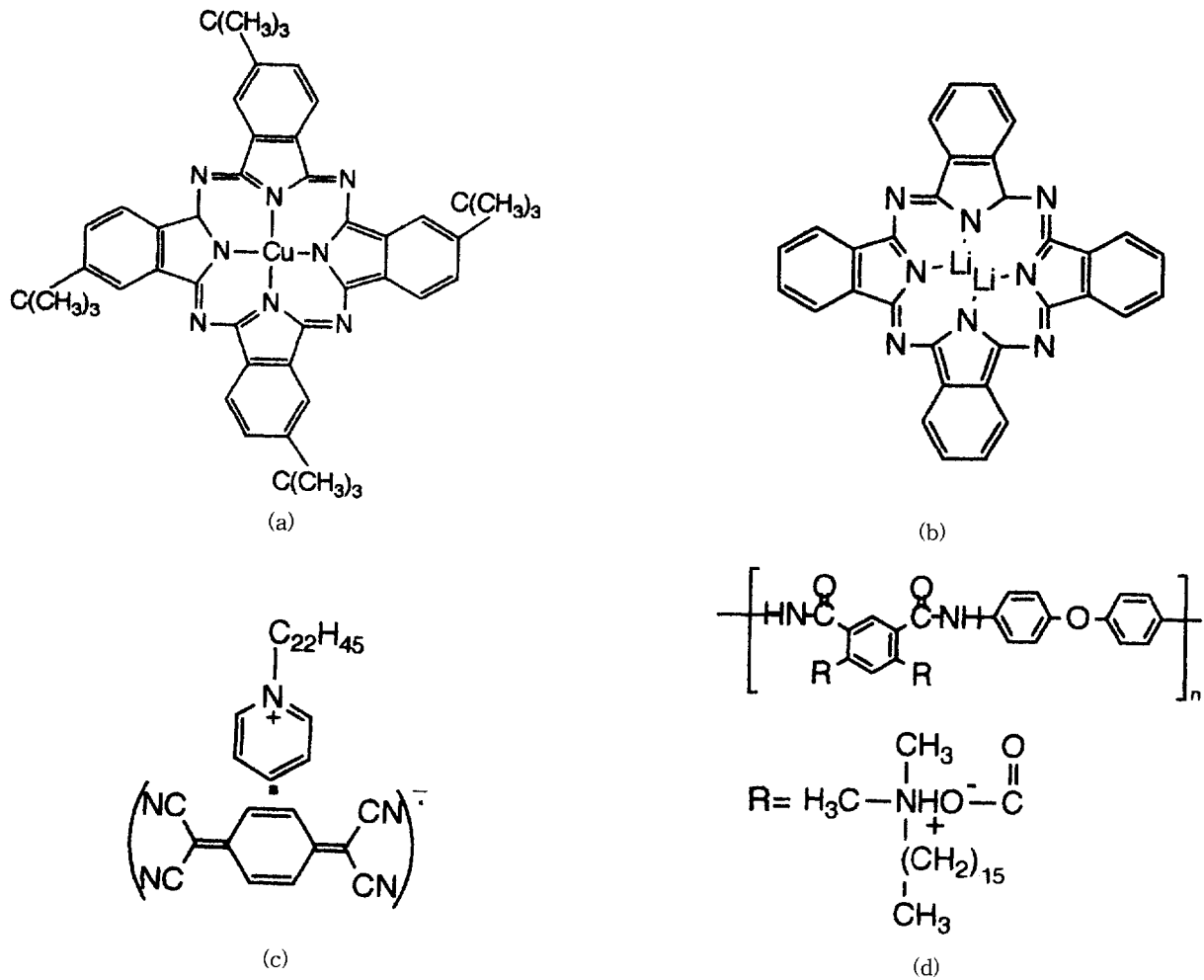


그림 1 성막 물질의 분자 구조  
 Fig. 1 Molecular structures of the (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc, (c) C<sub>22</sub>Py(TCNQ), (d) PAAS.

2.2 막의 누적

CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS를 분산시키기 위한 분산 용액은 xylene, acetone과 chloroform(1 : 1), acetonitrile과 benzene(1 : 1), DMAC와 benzene(1 : 1)을 각각 용매(solvent)로 하여 10<sup>-3</sup> mol/l의 농도로 하였다. 기판은 UV/visible 흡광도 관측, 두께 측정, 정전 용량 측정 및 가스 실험을 위하여 석영 기판, 실리콘 웨이퍼, 유리 기판을 각각 사용하였고, 정전 용량 측정 및 가스 실험을 위한 전극 제작은 친수 처리된 유리 기판 위에 알루미늄을 10<sup>-6</sup> Torr의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. 막의 누적 방법은 각 시료의 전이비 실험을 통하여 CuTBP, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS의 경우 Y-type으로 결정하였으며, Li<sub>2</sub>Pc는 Z-type으로 하였다. 그리고 전기적 및 광학적 방법 즉, UV/visible 흡광도 관측, ellipsometry에 의한 두께 측정, 수평 방향 전류-전압 특성 실험, 정전 용량 및 전이비 측정을 통하여 막의 누적을 확인 하였으며, 본 논문에서는 이 가운데 각 시료의 대표적인 막의 누적 결과를 한가지씩 나타내었다.

2.3 측 정

UV/visible 흡광도는 석영 기판 위에 막을 누적한 후 Hewlett-Packard사의 HP 8452A diode array spectrophoto-

meter로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 층수에 따른 흡광도를 관측하였다. 막의 두께는 실리콘 웨이퍼 위에 막을 누적한 후 분광학적인 ellipsometer(Rudolf S2000)를 이용하여 층수에 따른 막의 두께를 측정하였다. 정전 용량은 친수 처리된 유리 기판 위에 알루미늄으로 하부 전극을 제작하고, 그 위에 막을 누적한 후 다시 알루미늄으로 상부 전극을 제작하여 LCR meter(모델명 : EDC-1620)를 이용하여 층수에 따라 측정하였다. 또한 각 시료의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응은 본 실험실에서 자체 제작한 실험 장치를 사용하였고, 5층의 막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후 상온에서 200ppm의 NO<sub>2</sub> 가스를 유입시키고 전도도의 변화를 통하여 선택도를 관측하였다. 이 때의 전도도의 변화는 그림 2와 같이 수평 방향 전류-전압 특성 실험에서 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

LB막을 누적하기 위한 최적 조건은 일반적으로 π-A 등온선으로부터 구할 수 있다. 그림 2는 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py (TCNQ), PAAS에 대한 각각의 전형적인 π-A 등온선이며 이로부터 알 수 있는 분자당 극한 면적은 각각 72Å<sup>2</sup>, 14Å<sup>2</sup>, 38Å<sup>2</sup>.

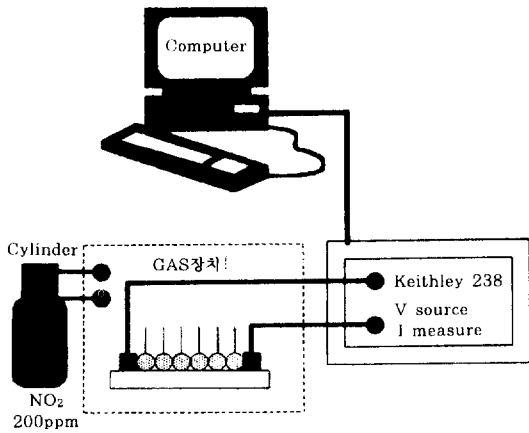


그림 2 선택도 관측을 위한 진류 전압 특성 실험 회로도  
 Fig. 2 Measurement circuit of I-V characteristics for selectivity

표 1 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS LB막의 누적 조건.

Table 1 Deposition conditions of the CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py (TCNQ), PAAS LB films.

	CuTBP	Li <sub>2</sub> Pc	TCNQ	PAAS
베리어의 이동속도 (mm/min)	14	14	14	18
기판의 담금속도 (mm/min)	7	7	7	5
표면압(mN/m)	25	30	32	30
수면의 온도	상온	상온	상온	상온
pH	5.6	5.6	5.6	5.6

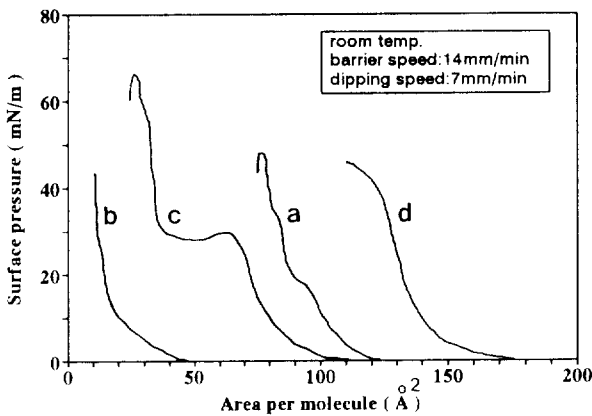
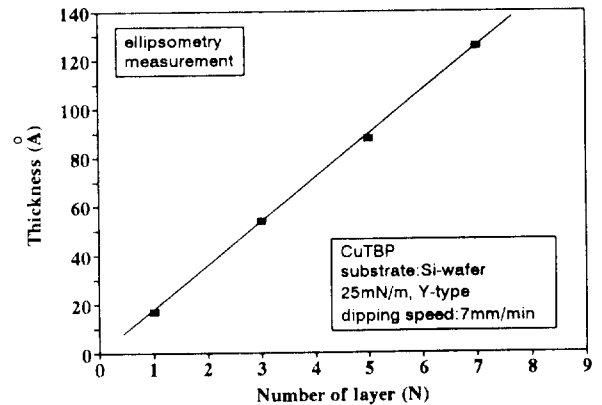


그림 3 일반적인 (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc, (c) C<sub>22</sub>Py(TCNQ), (d) PAAS의  $\pi$ -A 등온선  
 Fig. 3 Typical  $\pi$ -A isotherms of the (a) CuTBP (b) Li<sub>2</sub>Pc (c) C<sub>22</sub>Py(TCNQ) (d) PAAS

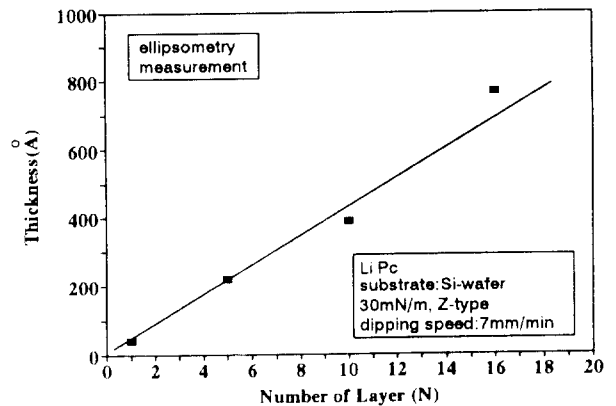
135Å<sup>2</sup>으로 다른 논문의 결과와 유사하며[4], 관측된 고체막 형성 구간은 20~40mN/m, 20~40mN/m, 30~35mN/m, 15~40mN/m 부근임을 알 수 있었다. 또한 이를 바탕으로 각 시료의 적절한 막 누적 조건을 정리하면 표 1과 같다.

3.1. 막의 누적 확인

막의 누적이 양호하게 누적되고 있는지를 확인하는 방법에는 전이비, 정전 용량, 기계적 및 광학적 특성 측정 등 여러 가지가 있다. 그림 3은 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc LB막의 층수별 두께 측정의 결과로서 층수가 증가함에 따라 두께 역시 선형으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있다. 또한 측정된 막의 평균 두께는 CuTBP LB막 단분자층의 경우 약 17Å이어서 분자들이 기판 상에 수직으로 누적되었을 때의 이론치와 일치하고 있음을 알 수 있다[4]. Li<sub>2</sub>Pc LB막의 경우는 약 40Å으로 관측되어 단층막이 아닌 다층막이 형성된 것으로 예측되며, 이는 다른 논문에서 보고된 결과와 유사하다[5]. 그림 4는 C<sub>22</sub>Py(TCNQ)의 층수에 따른 정전 용량 측정의 결과이다.



(a)



(b)

그림 4 ellipsometry를 이용하여 얻은 층수별 두께 측정 (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc LB막

Fig. 4 Thickness measurements depending on the number of layers of the (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc LB films using ellipsometry

성된 것으로 예측되며, 이는 다른 논문에서 보고된 결과와 유사하다[5]. 그림 4는 C<sub>22</sub>Py(TCNQ)의 층수에 따른 정전 용량 측정의 결과이다.

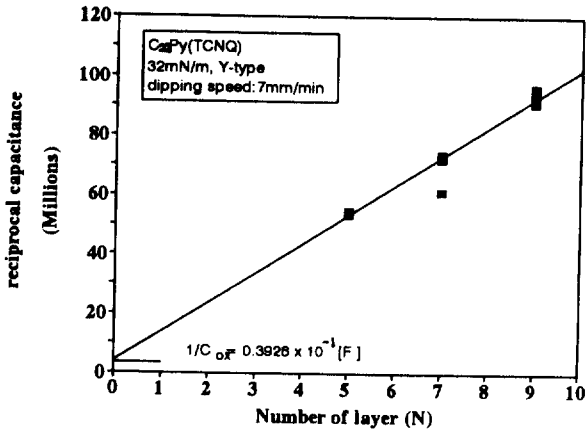


그림 5 C<sub>22</sub>Py(TCNQ) LB막의 층수에 따른 정전용량의 역수 1/C의 변화  
 Fig. 5 Reciprocal capacitance depending on the number of layers of the C<sub>22</sub>Py(TCNQ) LB films

본 연구에서 제작한 LB막 시편은 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LB막/Al의 구조를 갖는다. 따라서 시편의 정전 용량과 누적 층수 N의 관계는 다음과 같다[6].

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{\epsilon_0 S} \left[ \frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right] \quad (1)$$

$$= \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{LB}} \cdot N$$

여기서,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율,  $d_{OX}$ 는 알루미늄 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 두께,  $d_{LB}$ 는 LB막의 1층당 두께,  $C_{OX}$ 는 알루미늄 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 비유전율(≈8),  $C_{LB}$ 는 LB막의 비유전율, N은 LB막의 누적 층수, S는 전극 면적,  $C_T$ 는 전체 정전 용량,  $C_{OX}$ 는 산화막의 정전 용량,  $C_{LB}$ 는 LB막의 정전 용량이다. 그런데 여기서  $C_T$ 와 N이외의 다른 것은 일정하므로, 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$\frac{1}{C_T} \propto N \quad (2)$$

즉, 정전 용량의 역수는 LB막의 누적 층수에 비례한다. 그림 4의 결과 역시 층수가 증가함에 따라 정전 용량의 역수가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 한편, 그림 5는 PAAS LB막의 층수에 따른 UV/visible 흡광도 결과이다. 일반적으로 누적된 LB막의 UV/visible 스펙트럼을 조사하면 흡광도 A와 LB막 두께 d와의 관계는

$$\ln(P/P_0) = -kdc \propto A \quad (3)$$

와 같이 나타낼 수 있다[7]. 여기서, P<sub>0</sub>는 흡수되기 전의 빛의 세기, c는 밀도, P는 흡수된 후의 빛의 세기, k는 비례상수, d는 빛의 투과 길이, A는 흡광도이다. 즉, 흡광도 A는 빛의 투

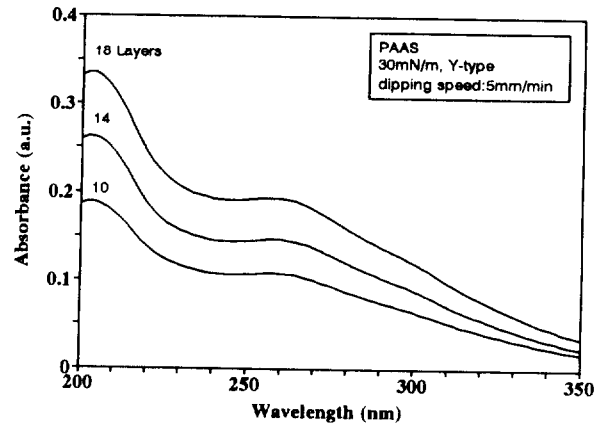


그림 6 PAAS LB막의 UV/visible 흡광도.  
 Fig. 6 UV/visible absorbance of the PAAS LB films.

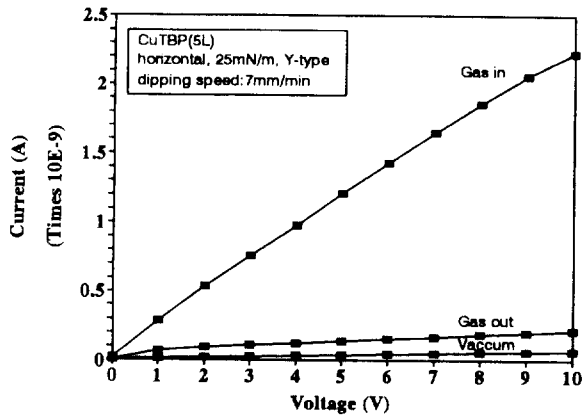
과 길이(=누적 층수) d에 비례한다. 그림에 나타난 결과를 볼 때 층수가 증가함에 따라 흡광도 역시 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어지고 있음을 간접적으로 확인할 수 있다.

### 3.2 NO<sub>2</sub> 가스 반응 실험

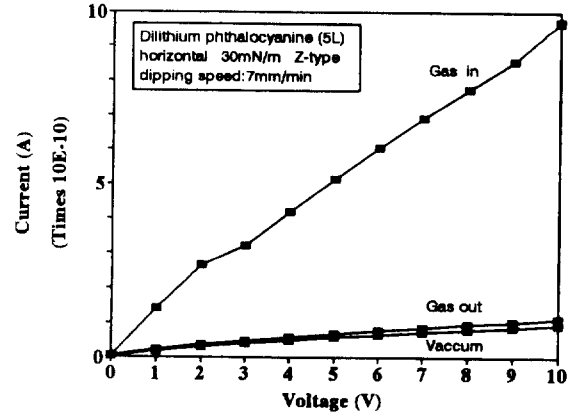
그림 7은 알루미늄으로 하부 전극을 제작한 유리 기판 위에 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS LB막을 5층으로 제작한 후 200ppm 농도의 NO<sub>2</sub> 가스를 유입한 다음 나타난 전류의 변화를 보인 것이다. 이때 전압은 직류이며 0V에서 10V까지 1V씩 500ms의 간격으로 일정하게 상승시켰다. 그림 7의 (a)와 (b)는 CuTBP와 Li<sub>2</sub>Pc LB막에 대한 결과로서 가스 유입 시 각각 40배와 10배 정도의 전도도 상승이 관측되어 제작된 LB막이 유입된 NO<sub>2</sub> 가스에 민감하게 반응하고 있음을 알 수 있다. 또한 가스가 탈착된 후 거의 원래의 상태로 돌아오는 복원성이 있음을 살펴볼 수 있다. 이때의 가스 탈착 방법은 chamber안의 공기를 유입한 후 다시 밖으로 배출시키는 것을 3차례 반복하는 방법을 사용하였고 이때 소요되는 시간은 약 5분 정도되었다. 한편, 그림 7의 (c)는 C<sub>22</sub>Py(TCNQ) LB막에 대한 결과로서 가스를 반복하여 흘림에 따라 전도도가 약 5배 정도 각각 상승하는 것을 관찰할 수 있으나, 가스 탈착시 원래 상태로 돌아오는 복원성은 관측되지 않았다. 또한, 그림 6의 (d)는 PAAS LB막에 대한 결과로서 NO<sub>2</sub> 가스가 유입되어도 전도도 상승이 전혀 나타나지 않는 것으로 보아 제작된 PAAS LB막이 유입된 NO<sub>2</sub> 가스에 전혀 반응하고 있지 않음을 알 수 있다.

이에 대한 가스 반응의 원리는 아직까지 확실하게 정립되지 않은 상태이나 Phthalocyanine의 경우 유입된 NO<sub>2</sub> 가스가 Phthalocyanine끼리의 π-π\* interaction을 깨트려 전자가 쉽게 여기 되어질 수 있기 때문인 것으로 생각되어지며, C<sub>22</sub>Py(TCNQ)는 산화성인 NO<sub>2</sub> 가스에 의하여 전자가 방출되어져 전도도가 상승되기 때문인 것으로 예측된다.

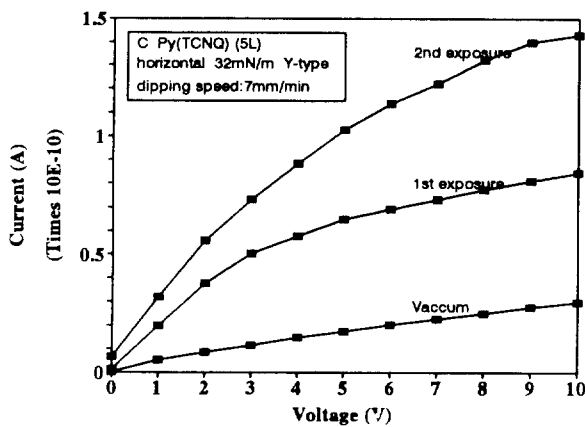
본 연구에서도 선택도가 우수한 Phthalocyanine의 경우 재현성 역시 우수하다는 것을 실험을 통하여 확인하였고 앞으로 이 부분에 대한 확인 실험과 함께 계속하여 온도 및 농도에 대한 가스 실험도 수행할 예정이다.



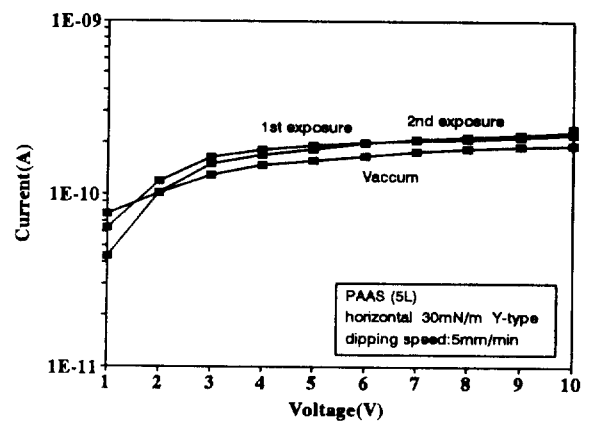
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7 NO<sub>2</sub> 가스(200ppm) 유입에 따른 전류-전압 특성의 변화 (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc, (c) C<sub>22</sub>Py(TCNQ), (d) PAAS.  
Fig. 7 I-V characteristic of (a) CuTBP, (b) Li<sub>2</sub>Pc, (c) C<sub>22</sub>Py(TCNQ), (d) PAAS at NO<sub>2</sub> gas injection (200ppm).

#### 4. 결 론

본 연구는 기능성 유기 물질인 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS를 성막 물질로 LB막을 제작한 후 이를 이용하여 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 전기적 특성을 상온에서 연구한 것으로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1)  $\pi$ -A isotherm을 통하여 CuTBP, Li<sub>2</sub>Pc, C<sub>22</sub>Py(TCNQ), PAAS LB막의 적정 누적 조건을 얻었다.
- (2) UV/visible 흡광도 관측, 두께 측정, 전이비 측정, 정전 용량 측정 등을 통하여 각 시료의 막이 양호하게 누적되고 있음을 확인할 수 있었다.
- (3) 각 시료의 LB막에 대한 NO<sub>2</sub> 가스 반응 실험에서 NO<sub>2</sub> 가스가 유입되어질때 변화된 전기 전도도의 상승폭은 CuTBP > Li<sub>2</sub>Pc > C<sub>22</sub>Py(TCNQ) > PAAS LB막의 순서로 관측 되었다. 특히 Phthalocyanine은 C<sub>22</sub>Py(TCNQ)와 PAAS에 비하여 NO<sub>2</sub> 가스 유입시 전기 전도도 상승폭이 클뿐만 아니라 가스 탈착시 원래의 상태로 돌아오는 복원성이 있음을 알 수 있어, 앞으로 NO<sub>2</sub> 가스 센서로서 개발이 가능한 유기 물질로 생각된다

본 연구는 한국 전력 공사의 93년도 전력기술기초연구비 (과제 번호:93-99) 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", Jap. J. Appl. Phys., vol. 32, pp. 1335-1341, 1993.
- [2] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991, pp. 101.
- [3] S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film gas detector", IEE Proceedings, vol. 130, no. 5, pp. 260-263, 1983.
- [4] E. Brynda et al, "Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films : Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., vol. 37, pp. 327-333, 1990.
- [5] S. Baker et al, "The preparation and properties of stable metal free phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, vol. 99, pp. 53-59, 1983.

[6] Gareth Roberts, Langmuir-Blodgett film, New York, 1990, pp. 187-189.

[7] Galen W. Ewing, Instrumental Method of Chemical Analysis, McGraw Hill, New York, 1975, pp. 36.

## 저 자 소 개



**김형석(金炯碩)**

1967년 9월 1일생. 1992년 홍익대학교 전기·제어공학과 졸업. 1995년 동대학원 전기공학과 졸업(석사), 현재 대우 엔지니어링 연구원



**유병호(劉炳浩)**

1967년 9월 12일생. 1993년 홍익대학교 전기·제어공학과 졸업. 1995년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 기아 중앙 기술 연구소 전자 연구부 연구원



**조형근(趙炯根)**

1968년 5월 17일생. 1993년 홍익대학교 전기·제어공학과 졸업. 현재 동대학원 전기공학과 석사과정



**한영재(韓咏材)**

1969년 5월 9일생. 1994년 홍익대학교 전기·제어공학과 졸업. 현재 동대학원 전기공학과 석사과정



**김태완(金泰玩)**

1958년 9월 30일생. 1981년 연세대학교 물리학과 졸업. 1993년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1990년 미국 UCLA 물리학과 졸업(박사). 현재 홍익대학교 물리학과 및 전기 제어공학과 겸임 교수



**김정수(金正洙)**

1936년 3월 28일생. 1960년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 홍익대학교 전기공학과 졸업(공학박). 1990년 일본 동경공업대학 객원교수. 현재 홍익대학교 전기·제어공학과 교수