

## 두께와 온도에 따른 Octa(2-ethylhexyloxy) Copper-phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구

임준석\* · 신현만\*\* · 김영관\*\* · 김정수\* · 손병청\*\*

\*홍익대학교 전기전자공학부  
\*\*홍익대학교 화학공학과

### A Study on the NO<sub>2</sub> Gas Detection Characteristics of the Octa(2-ethylhexyloxy)Copper-Phthalocyanine LB Film Depending on the Film Thickness and Temperature

Yim, Jun-Seok\* · Shin, Hyun-Man\*\* · Kim, Young-Kwan\*\* ·  
Kim, Jung-Soo\* · Sohn, Byung-Chung\*\*

\*School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.  
\*\*Dept. of Chemical Eng., Hong-Ik Univ.

(Received Oct., 15, 1996)

#### ABSTRACT

It is well known that the metallo-phthalocyanine (MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO<sub>2</sub> and also chemically and thermally stable. Therefore, lots of MPcs have been studied for the potential chemical sensor for NO<sub>2</sub> gas using quartz crystal microbalance(QCM) or electrical conductivity.

In this study, ultra-thin films of octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine were prepared by Langmuir-Blodgett method and characterized by using UV-VIS absorption spectroscopy and ellipsometry. Transfer condition, and characterization of LB films were 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 and temperature were discussed.

#### I. 서 론

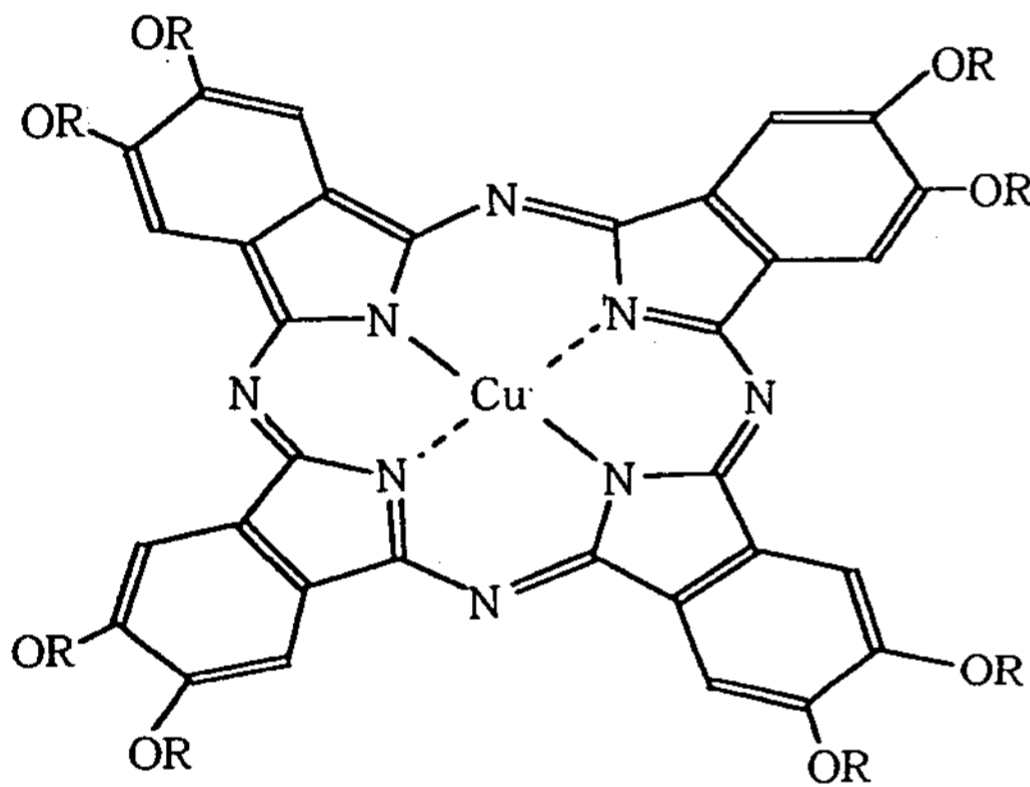
Phthalocyanine은 물리적으로나 화학적으로 매우 안정된 물질로 알려져 왔으며 광적, 그리고 전기적 감응도도 우수한 반도체성 물질로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 성질을 이용하여 많은 연구자들이 phthalocyanine

을 가스센서에 이용하기 위해 많은 연구를 해오고 있다. Phthalocyanine이 가스센서 재료로 쓰이기 위해서는 가스에 대하여 높은 감도(sensitivity)와 선택성(selectivity)을 가져야 한다. 가스 반응 감도에 영향을 끼치는 변수로는 성막물질의 두께, morphology, 막의 온도, 가스의 농도 등이 있다.<sup>3)</sup> 본 실험에서는 phthalocyanine 박막을 제작하고 그 박막의 두께와

온도가 가스 반응 감도에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. Phthalocyanine 박막은 막의 두께와 배향의 제어가 가장 용이한 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 제작하였다. 본 연구에서는 LB법에 의하여 phthalocyanine 유도체의 초박막을 제작하기 위한 기초 실험을 수행하였으며 형성된 LB막을 이용하여 막의 두께와 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 감응 특성을 연구하였다.

## II. 실험방법

### 1. 성막물질



R=2-ethylhexyloxy

Fig. 1. CuPc(OR)<sub>8</sub>의 분자 구조.

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체들 중의 하나인 Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine, (CuPc(OR)<sub>8</sub>)으로서 그 구조는 Fig. 1에 보여준 바와 같다.

### 2. π-A 등은 특성과 막의 제작

π-A 등은 특성은 Kuhn-type LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용하였고, 이때에 용매는 xylene을 이용하였으며 10<sup>-3</sup>mol/L의 농도로 희석하여 실험하였다. 기판은 I-V실험을 위해서는 slide glass, UV/vis 스펙트럼 측정을 위해서는 quartz, Ellipsometry 측정을 위해서는 Si(100) 기판이 각각 사용되었다.

### 3. 측 정

Ellipsometry 측정은 Si(100) 기판 위에 1, 3, 5, 7층의 phthalocyanine 단분자막을 누적한 뒤 spectro-

scopic ellipsometer(Rudolf Inc.)로 측정하였다. NO<sub>2</sub> 가스 탐지에 대한 phthalocyanine LB막의 UV/visible 흡광도 측정은 친수 처리된 quartz 위에 7층막을 누적한 후, Hewlett-Packard사의 HP 8425A diode array spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다. NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성을 알아보기 위한 전류-전압(I-V) 특성 실험은 막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

## III. 결과 및 검토

### 1. π-A 등은 특성<sup>4)</sup>

Fig. 2는 Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine 단분자막의 π-A 등은 특성을 나타내고 있다. 이 그림을 보면 phthalocyanine 한 분자당 극한면적은 약 74Å<sup>2</sup>/molecule이며, 고체막 형성구간은 20~35mN/m임을 알 수 있고, 본 실험에서의 막누적 표면압은 시간에 따른 면적 감소실험(A-T curve)을 통하여 25mN/m로 하였다.

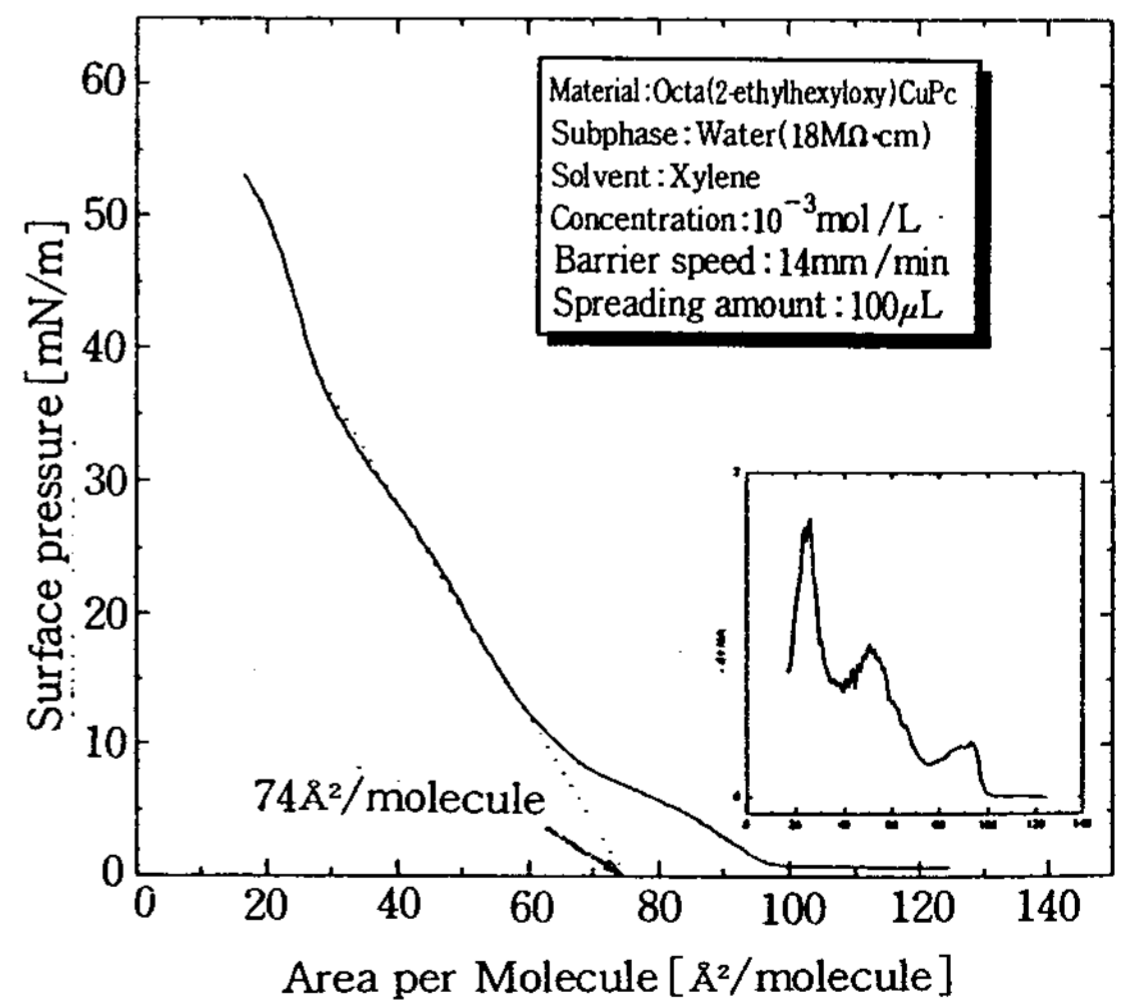


Fig. 2. CuPc(OR)<sub>8</sub>의 π-A의 등은 특성.

### 2. 막의 누적확인

Fig. 3은 Si(100) 기판 위에 1, 3, 5, 7층의 phthal-

ocyanine 단분자막을 누적한 후에 Ellipsometry를 이용하여 막두께를 측정하는 것으로 층수가 증가함에 따라 막 누적두께가 비례적으로 증가함을 관측할 수 있었다. 이것은 분자 수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 4는 quartz 위에 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막을 5, 7, 9층을 누적한 후, 측정된 UV/vis 스펙트럼이다. 이 그림으로부터 phthalocyanine의 전형적인 peak가 340nm와 680nm 부근에 나타나고, 막의 층수가 증가함에 따라 peak치의 intensity도 역시 거의 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

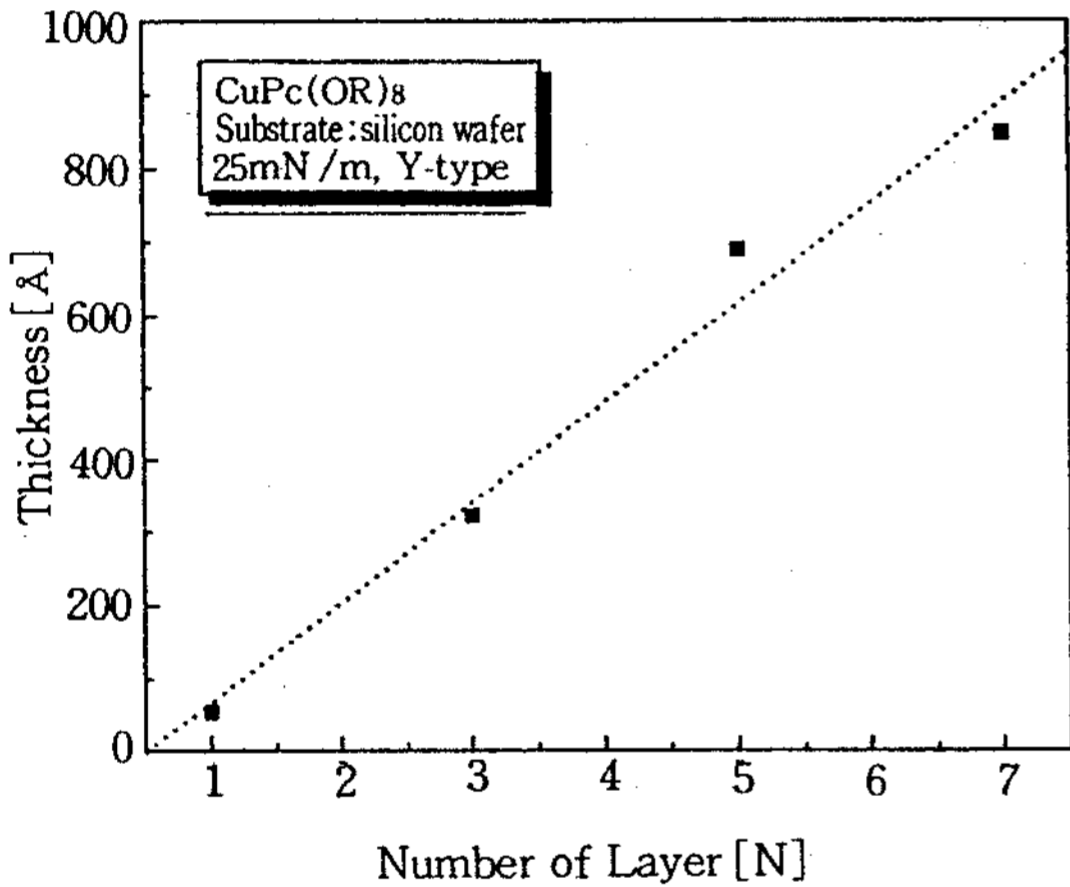


Fig. 3. 막 층수에 따른 phthalocyanine 박막 두께의 의존성.

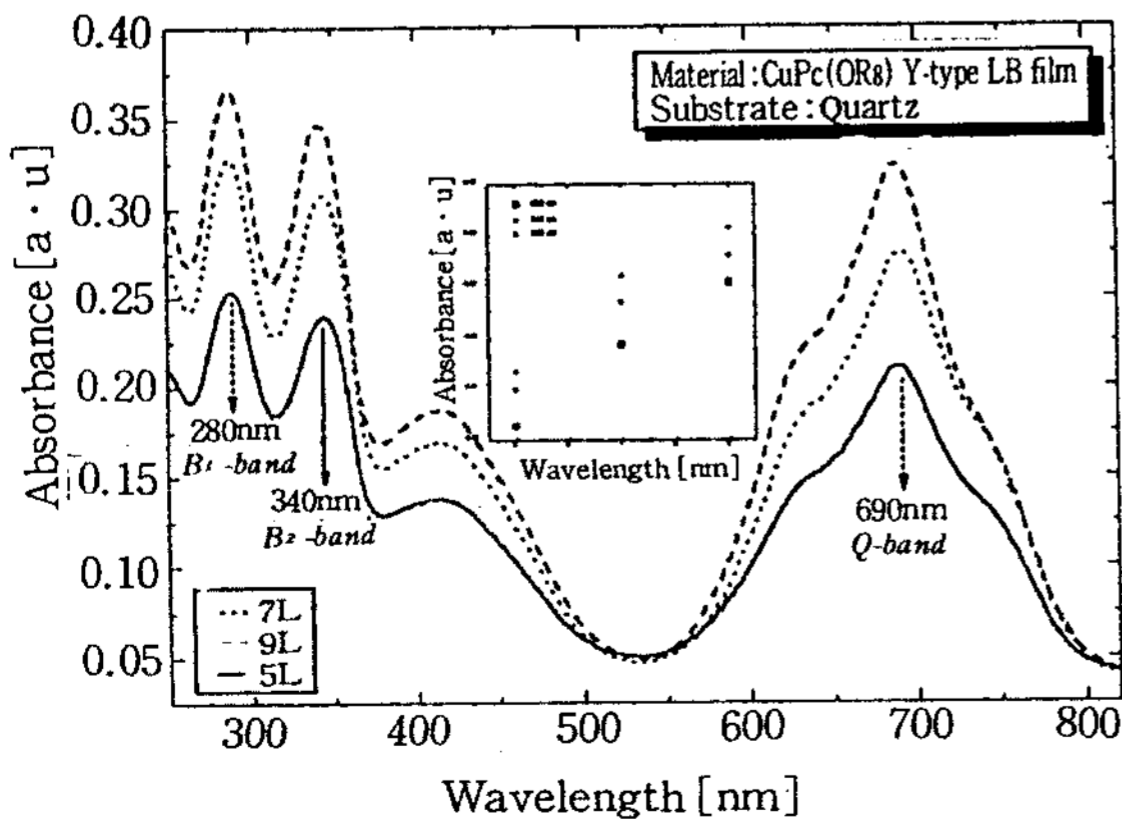


Fig. 4. Phthalocyanine 층수에 따른 UV/vis 흡수 스펙트럼.

### 3. NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성 실험

#### 1) UV/vis spectra 측정

Fig. 5는 NO<sub>2</sub> 가스 투입 전과 가스투입 후의 UV/vis 스펙트럼을 비교한 것으로 가스투입 후에 420nm 부근의 peak가 없어지고, 680nm 부근의 peak가 감소됨이 보여진다. 이것은 phthalocyanine 분자 사이에 NO<sub>2</sub> 가스가 흡착됨으로써 분자들간의  $\pi$ - $\pi$  결합이 깨어짐에 기인한 것으로 보여지고<sup>5)</sup>, 이것이 전도도를 상승시키는데 영향을 미치는 것으로 생각된다.

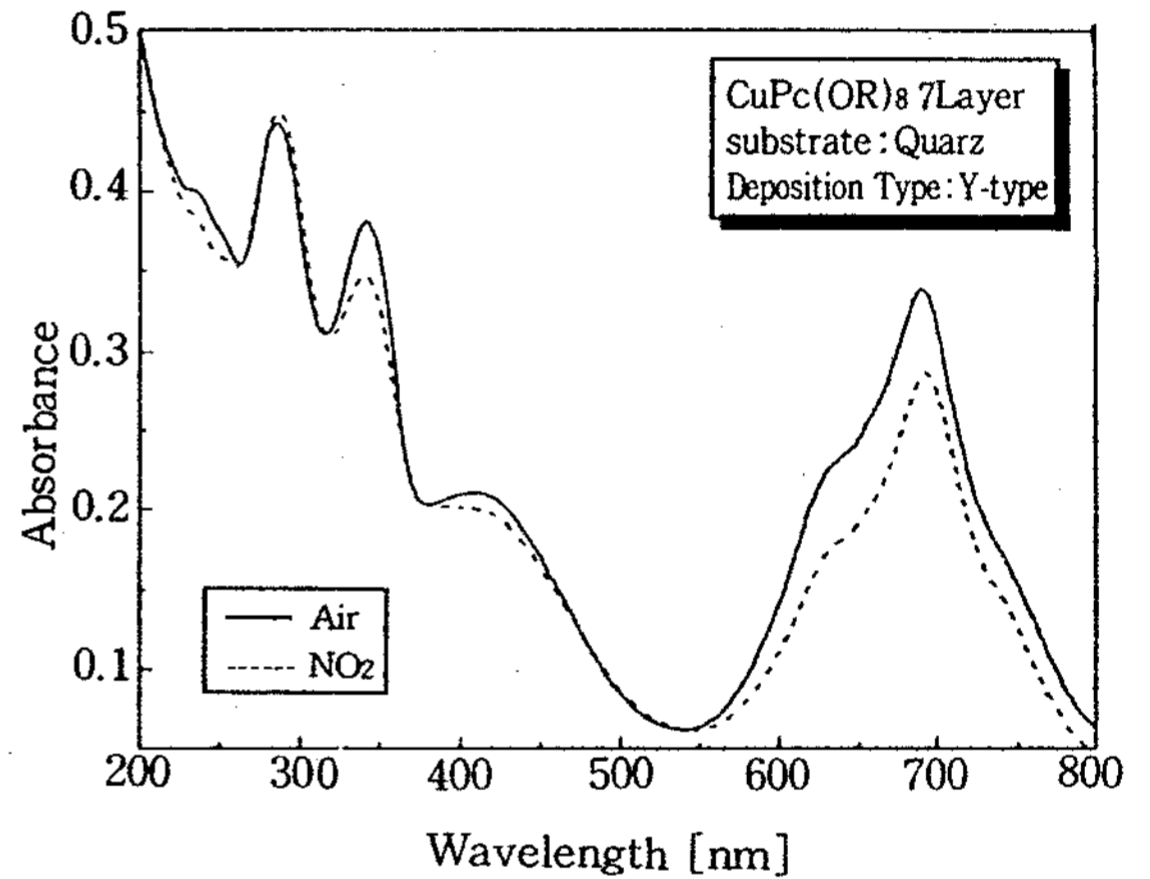


Fig. 5. NO<sub>2</sub> 가스를 투입하기 전후의 phthalocyanine LB 막의 UV/vis 흡수 스펙트럼.

#### 2) I-V 특성 실험

Fig. 6은 15층의 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지특성을 측정된 I-V 그래프로 전기전도도( $\sigma$ )가 투입 전  $0.17 \times 10^{-7}$  S/cm에서 투입 후의  $0.71 \times 10^{-7}$  S/cm로 약 6배 정도 증가하는 것으로 관측되었다.

#### 3) 응답시간과 회복시간 측정

Fig. 7은 CuPc(OR)<sub>8</sub> 15층 LB막의 응답시간과 회복시간을 측정된 그래프이다. 응답시간과 회복시간이 각각 90초와 200초로 측정되어 회복시간이 응답시간보다 상당히 긴 것을 알 수 있었다.

#### 4) LB막의 두께에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성

Fig. 8은 층수(15, 29, 35층)에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다. 층수가 증가함에 따라 가스에 대한 감도는 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이

것은 층수가 증가함에 따라 양전극 사이의 단면적이 증가하여 가스분자의 확산량이 증가하기 때문으로 판단된다. Fig. 9는 conductance가 더 이상 증가하지 않을 때까지의 기울기로 응답시간(response time)을 계산한 것으로 층수가 증가함에 따라 응답시간이 길어짐을 알 수 있다. 이것은 층수가 증가함에 따라 NO<sub>2</sub> 가스가 막속으로 확산되어 들어가는 데 걸리는 시간이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

5) 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성

Fig. 10은 다양한 온도(50, 100, 150, 200℃) 변화에 따른 29층의 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다.

150℃까지는 온도가 증가함에 따라 가스에 대한 감

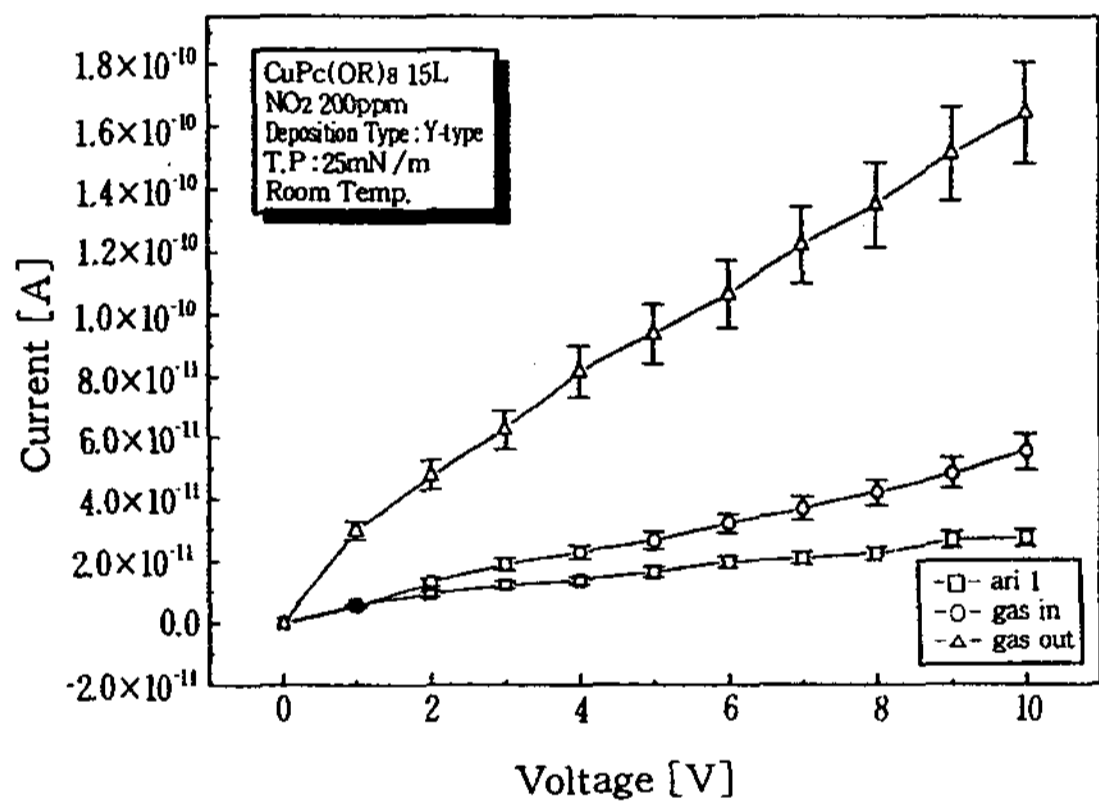


Fig. 6. 15층의 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 투입 전과 후의 I-V 특성.

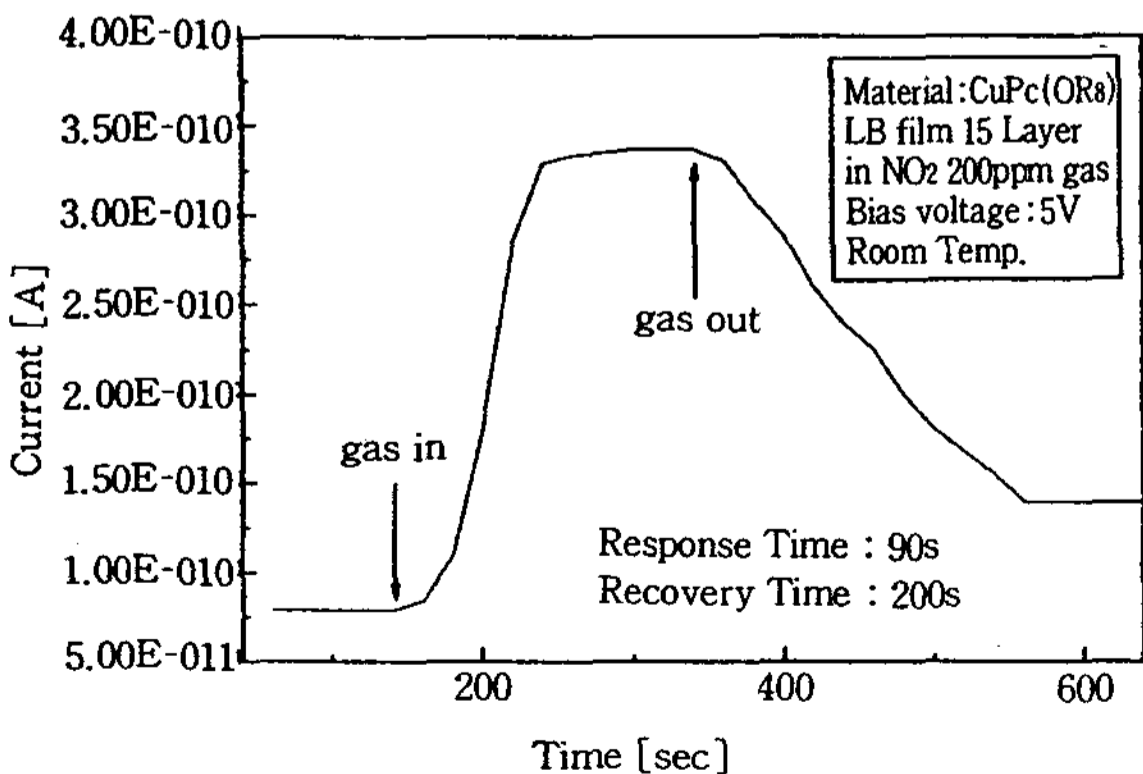


Fig. 7. 15층의 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 응답 및 회복특성.

도는 증가하는 것으로 나타났으나, 200℃ 부근에서는 오히려 감도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 어느 온도 이상에서는 NO<sub>2</sub> 가스분자의 흡착속도보다 CuPc(OR)<sub>8</sub>에서 공기 중으로의 NO<sub>2</sub> 가스분자의 탈착속도가 더 빠르게 되면서 나타나는 현상으로 생각된다.

Fig. 11은 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 온도 변화에 따른 응답시간과 회복시간을 나타낸 것으로 온도가 증가하면 응답속도와 회복속도가 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다.

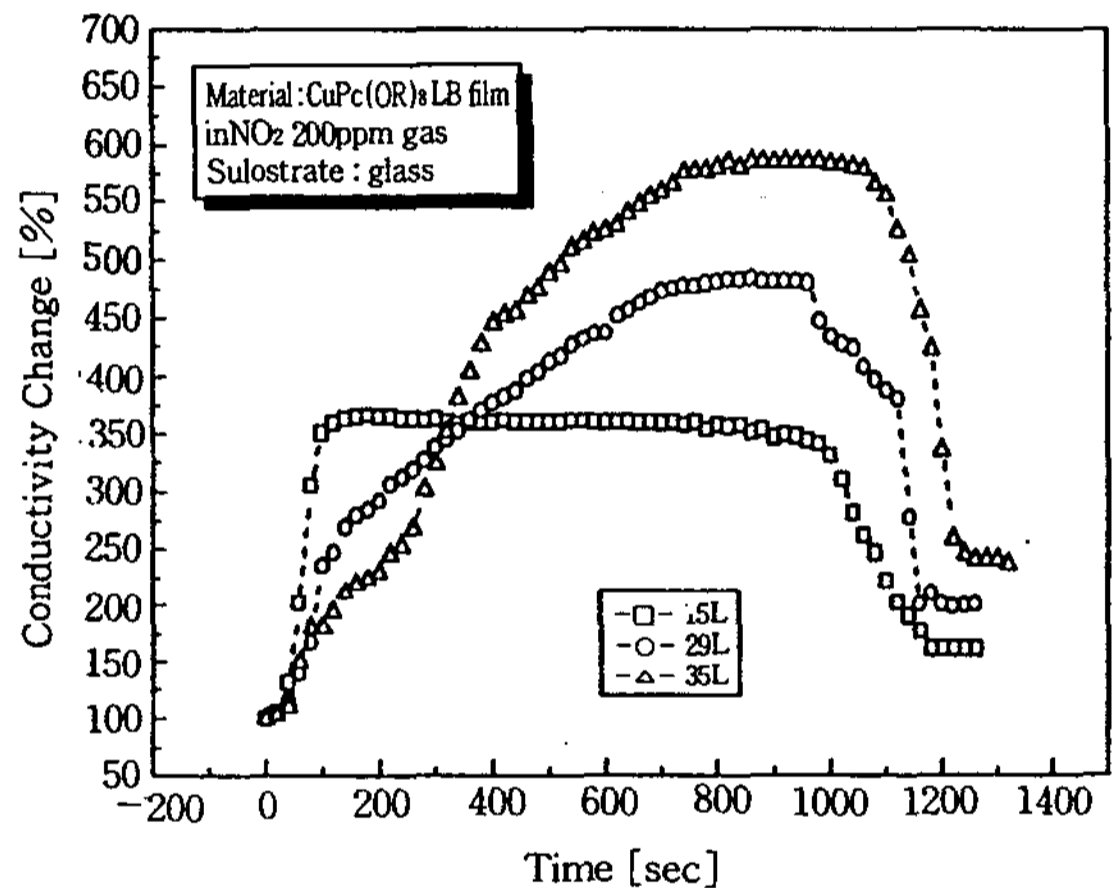


Fig. 8. Phthalocyanine LB막의 층수 변화에 따른 감도 특성.

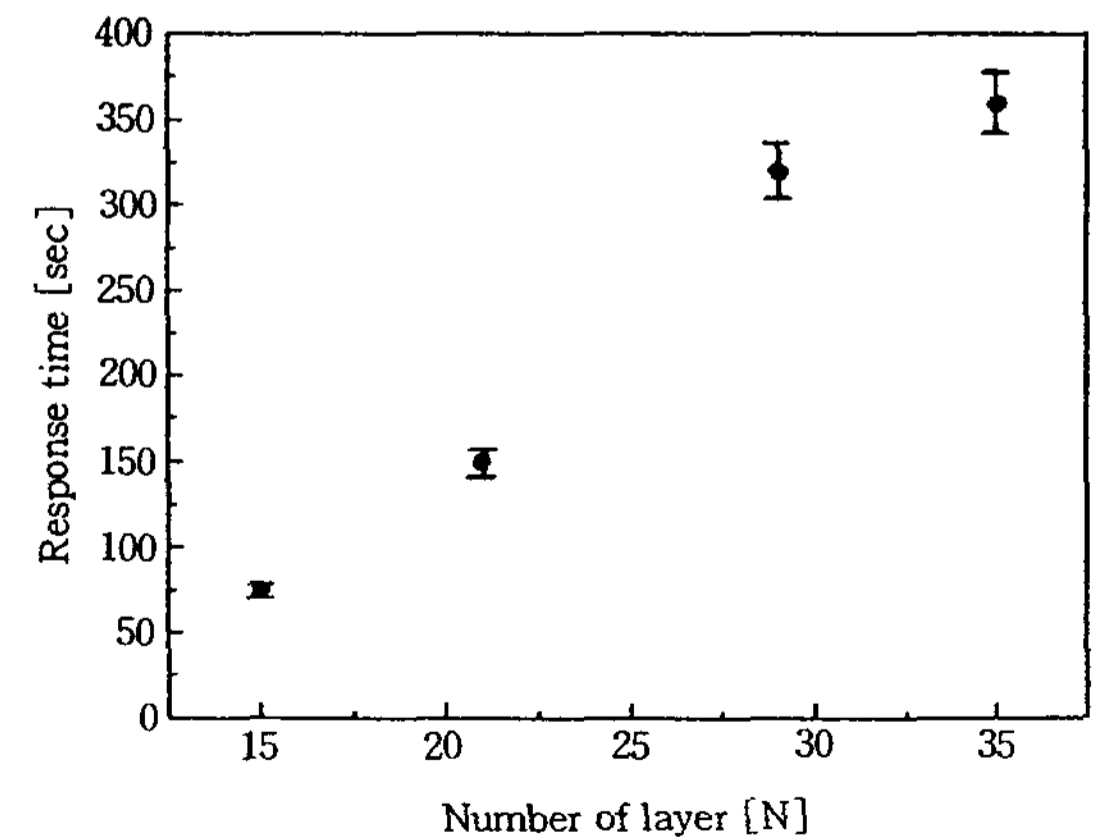


Fig. 9. Phthalocyanine LB막의 층수에 따른 응답시간의 변화.

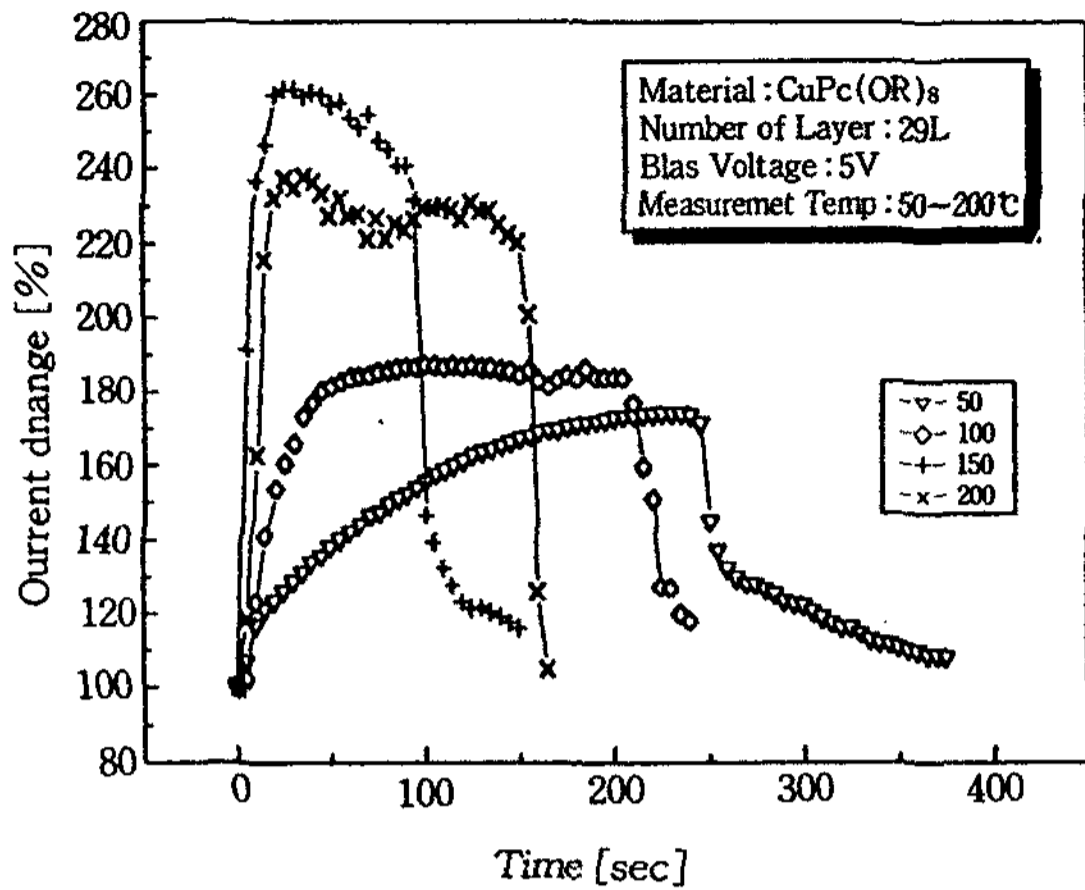


Fig. 10. 온도에 따른 phthalocyanine LB막의 감도특성.

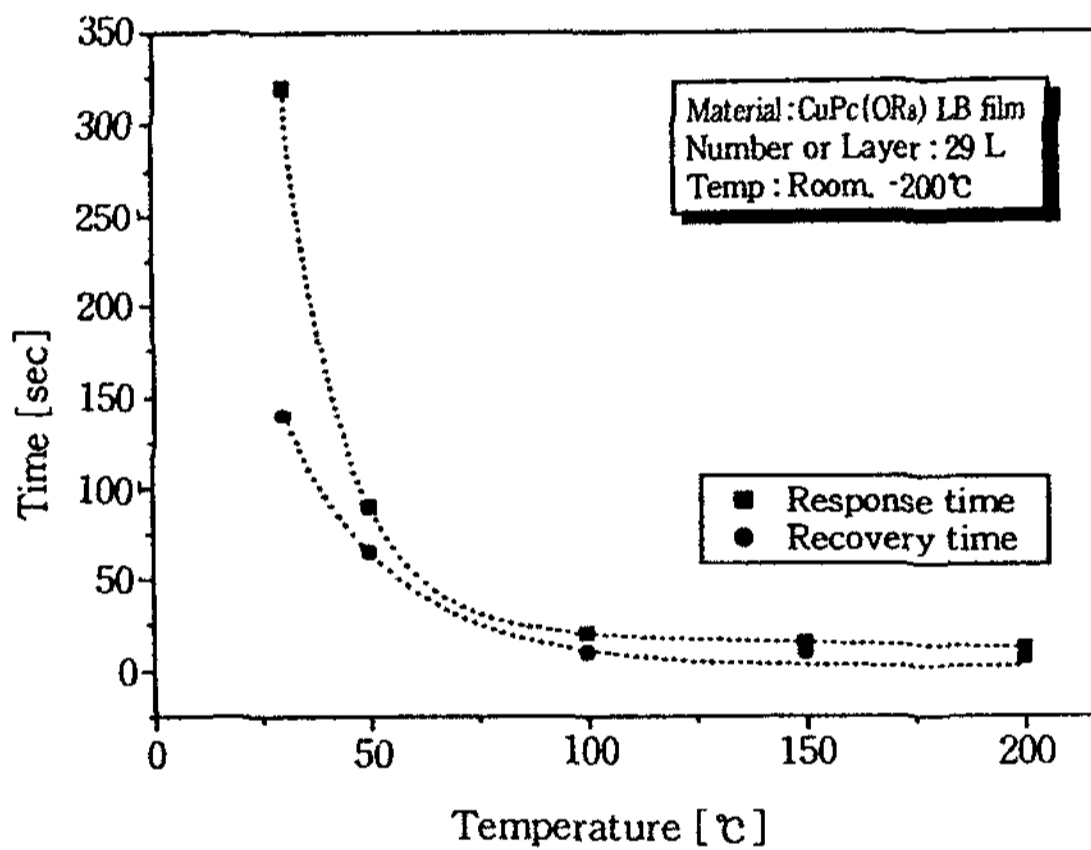


Fig. 11. 온도변화에 따른 응답시간 및 회복시간.

#### IV. 결 론

본 실험에서는 CuPc(OR)<sub>8</sub>을 성막물질로 한 LB막을 제작하기 위하여 기초실험을 수행하였으며 제작된

LB막의 두께와 온도에 대한 NO<sub>2</sub> 가스의 반응 감도를 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π-A 등은 특성을 통해서 적정한 막 누적 표면압과 극한 면적과 이 각각 25mN/m과 74Å<sup>2</sup>/molecule임을 확인하였다.
2. 층수에 따른 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 실험에서는 가스 반응 감도가 막의 두께가 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수 있었고, 그 반면에 응답시간과 회복시간은 길어짐을 알 수 있었다.
3. 온도에 따른 phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 실험에서는 막의 온도가 증가함(150°C까지)에 따라 가스 반응 감도도 증가함을 알 수 있었고, 응답시간과 회복시간은 오히려 짧아짐을 알 수 있었다.

#### 문 헌

1. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies", *Synth. Met.*, Vol. 37, pp. 327~333(1990).
2. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films gas detector", *IEEE Proceeding*, Vol. 130, Pt. 1, No. 5, pp. 260~263 (1983).
3. Hong-Yinf Wang and Jerome B. Lando "Gas-sensing Mechanism of Phthalocyanine LB films", *Langmuir*, 10, pp. 790~796(1994).
4. A. Ulman, *An Introduction to Ultra thin Organic Films*, Academic Press, Boston, p. 101(1991).
5. Doriano battisti and Ricardo Aroca, "Reversible Adsorption on a single LB Monolayer", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, No. 4, pp. 1201~1204(1992).