

# Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성과 전기전도도에 관한 연구

論 文  
48C-2-3

## A Study on the NO<sub>2</sub> Gas Detection Characteristics and Electrical Conductivity of the Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine LB Films

具 滋 龍\* · 金 永 寬\*\* · 金 正 洙\*  
(Ja-Ryong Koo · Young-Kwan Kim · Jung-Soo Kim)

**Abstract** - In this paper, NO<sub>2</sub> gas detection characteristics of Octa-dodecyloxy copper-phthalocyanine films prepared by LB method was investigated measuring the electrical conductance of these films. The selectivity characteristics of these LB films exposed to NO<sub>2</sub>, NO, and SO<sub>2</sub> gas was also investigated. Conductivity activation energy of these films as a function of temperature was obtained.

**Key words** : Langmuir-Blodgett films, phthalocyanine, Sensitivity, activation energy, Response time, Recovery time

### 1. 서 론

오늘날 산업의 발전에 따라 대기 오염이 점차 증대되고 있으며 유독 가스로부터 생명을 지켜주는 역할을 담당하는 가스 센서의 중요성이 대두되고 있다. 가스 센서에 관한 기술은 상당히 진보하여 많은 센서들이 개발되었으나 무기 박막 기술을 이용한 센서가 대부분이다[1].

가스 센서 등의 화학 센서는 막이 얇고 분자의 질서도가 우수할수록 응답 시간, 감도 등이 고효율화로 발휘될 수 있다. Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용하면 분자 막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자 배열과 배향을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있기 때문에 이를 이용한 유기물 가스 센서가 많이 제안되고 있다[2, 3].

Phthalocyanine(이하 Pc)은 다른 유기 물질에 비하여 열적, 화학적으로 안정하며 전기적 감응도가 우수하다. 특히 NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub> 등과 같이 전자 수용성이 강한 유독성 가스에 민감하게 반응하여 전기 전도도가 변하는 특성이 있다. 이러한 특성을 이용하여 Pc를 LB법으로 제작하여 가스 센서의 소자로서의 응용하려는 연구가 본 연구실에서 활발히 진행되고 있고, 세계적으로는 아직 Pc를 기반으로 한 시료 합성과 기초적인 가스 반응 실험을 하고 있는 중이다[4, 5].

본 실험에서는 Octa-dodecyloxy CuPc (이하 CuPc(OR)<sub>8</sub>)으로 LB막을 제작하기 위한 기초 실험을 하였고, 제작한 막으로 여러 가스에 대한 선택성(Selectivity)실험을 하여 그 중에서 가장 반응이 좋은 NO<sub>2</sub> 가스에 대해서 막의

두께, 온도, 가스의 농도를 변화시키며 가장 최적의 가스 탐지 조건을 찾고자 하였다. 또한 CuPc(OR)<sub>8</sub>의 물성적인 내용을 알고자 온도에 대한 활성화 에너지를 관측하였다.

### 2. 실험 방법 및 측정

#### 2.1 성막 물질

본 연구에 사용된 시료는 Pc 유도체 중의 하나인 Octa-dodecyloxy Copper-phthalocyanine(이하 CuPc(OR)<sub>8</sub>, C<sub>128</sub>H<sub>218</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cu)이며 그 구조는 그림 1과 같다. 그림과 같이 8개의 edge 부분에 소수기인 알킬 체인이 붙어 있어서 LB막 제작이 용이한 형태이다.

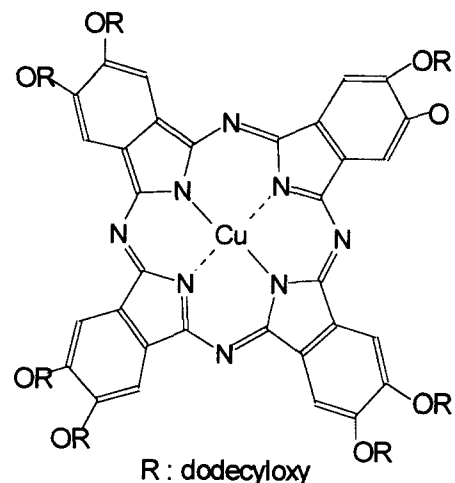


그림 1 CuPc(OR)<sub>8</sub>의 분자 구조.  
Fig. 1 Molecular structure of CuPc(OR)<sub>8</sub>.

\* 正 會 員 : 弘 益 大 電 子 電 氣 工 學 部 碩 士 卒 業  
\*\* 正 會 員 : 弘 益 大 化 學 工 學 科 助 教 授 · 理 博  
\*\*\* 正 會 員 : 弘 益 大 電 子 電 氣 工 學 部 教 授 · 工 博  
接受日子: 1998年 4月 11日  
最終完了: 1998年 12月 14日

2.2  $\pi$ -A 등은 특성과 막의 제작

$\pi$ -A 등은 특성은 Kuhn형 LB막 제작 장치(NIMA 611)를 사용하였으며, 용매는 클로로포름( $\text{CHCl}_3$ )을  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 로 희석하여 실험하였다. 기판은 I-V측정을 위해 슬라이드 글라스(slide glass), UV/Vis 흡광도 측정을 위해 석영(quartz), 타원분광법(Ellipsometry)측정을 위해서는 Si(100) 기판이 사용되었다.

2.3 측정

UV/Vis 흡광도 측정은 친수 처리된 석영위에 5, 7, 9층의 막을 누적한 후, HP 8452A 다이오드 배열 분광 광도계(diode array spectrophotometer)로 190nm에서 820nm까지의 파장을 가진 빛을 조사하여 측정하였다. 타원분광법에 의한 두께 측정은 Si (100) 기판위에 1, 3, 5, 7층의 막을 누적한 후 분광기에 의한 타원분광법(spectroscopic ellipsometer) (Plasmos SD- 2100)으로 LB막의 두께를 측정하였다.  $\text{NO}_2$  가스 탐지 특성을 알아보기 위한 전류-전압(I-V)특성 실험은 그림 2와 같이 유리 기판위에 알루미늄(Al)을  $10^{-5} \text{ Torr}$ 의 진공도에서 진공 증착한 후  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB막을 그 위에 누적하였다. 그리고 Keithley 238 Electrometer를 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 1s간격으로 1V씩 증가시키면서 기판에 대하여 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. 또한 가스 실험 장치는 자체 설계 및 제작하였고 그림 3과 같은 구조이다.

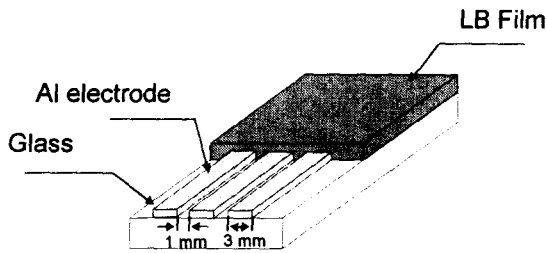


그림 2  $\text{NO}_2$  가스 탐지 특성 측정을 위한 기판 구조  
Fig. 2 Structure of substrate for measuring  $\text{NO}_2$  gas detection characteristics.

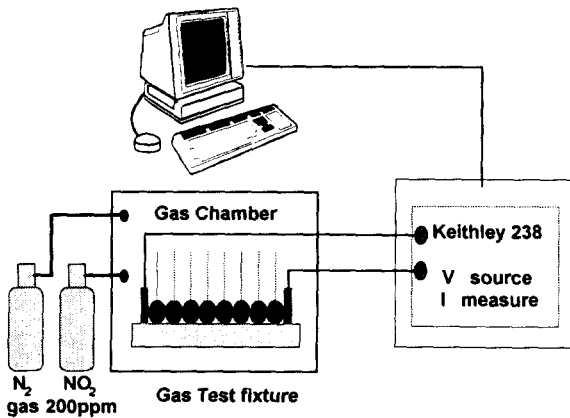


그림 3 실험 장치 구성도.  
Fig. 3 Schematic diagram of the experimental set up.

3. 결과 및 검토

3.1  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB막의 기본적인 특성

3.1.1  $\pi$ -A 등은 특성

그림 4는  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB 단분자막의  $\pi$ -A 등은 특성을 나타내고 있다. 배리어 속도(Barrier speed), 분산량(Spreading amount)과 농도(Concentration)을 달리하면서 실험을 해 본 결과 농도는  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , 배리어 속도는 10mm/min, 분산량은  $100 \mu\text{l}$ 일 때 최적의  $\pi$ -A 등은 특성을 얻었으며  $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 초순수를 사용하였다. 그림을 보면 Pc 한 분자당 극한 면적이 약  $112 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 이며, 고체막 형성 구간은 25~35mN/m임을 알 수 있다. 본 실험에서는 막 누적 표면압을 알기 위하여 시간에 따른 면적 감소 곡선(A-T 곡선)을 실험하여 25mN/m의 최적 막 누적 표면압을 구하였다.

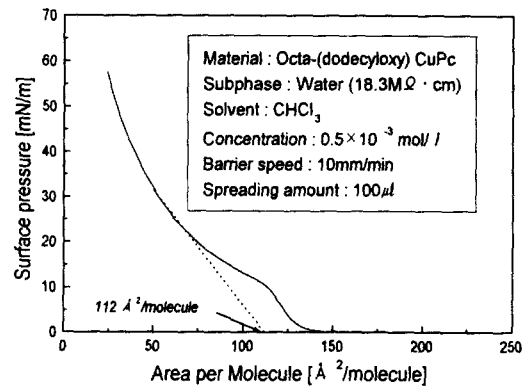


그림 4  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB막의  $\pi$ -A 등은 특성.  
Fig. 4  $\pi$ -A isotherm of  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB film.

3.1.2 막의 누적 확인

그림 5는 석영 위에  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB막을 5, 7, 9층을 누적한 후, UV/Vis 흡광도를 측정한 것이다. 이 그림에서 Pc 분자들의 전형적인 최대치가 나타나고 있고, 막의 층수가 증가함에 따라 최대치의 세기(intensity)도 역시 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어졌음을 알 수 있

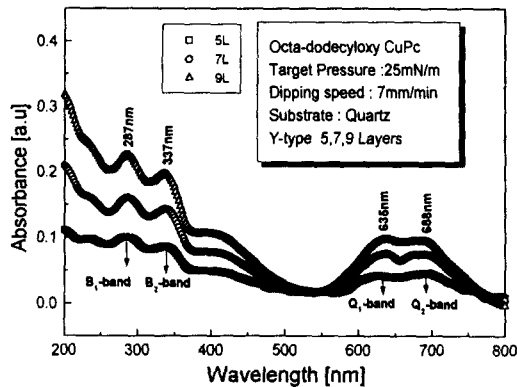


그림 5  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  LB막의 층수에 따른 UV/Vis 흡광도.  
Fig. 5 UV/Vis absorption spectra as a function of number of layers.

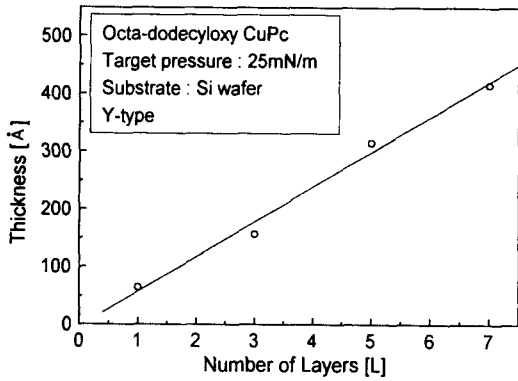


그림 6 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 두께의 층수 의존성.  
Fig. 6 Number of layers dependence of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films thickness.

다. 그림 6은 Si(100)기판 위에 1, 3, 5, 7층의 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막을 누적한 후 타원 분광법을 이용하여 막의 두께를 측정된 것으로 층수가 증가함에 따라 막 누적 두께가 비례적으로 증가함을 관측할 수 있었으며, 한층당 두께가 64Å임을 확인하였고, 이는 분자 수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것을 의미한다.

3.2 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 가스 실험

3.2.1 선택성 실험

그림 7은 21층의 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막을 슬라이드 글라스 위에 누적한 후, NO, NO<sub>2</sub>, 그리고 SO<sub>2</sub> 가스 200ppm을 각각 가스 장치에 투입하여 선택성 특성을 측정된 그림이다. 가스 반응에 대한 감도를 비교한 결과 NO<sub>2</sub> > SO<sub>2</sub> > NO 가스의 순으로 측정이 되어 NO<sub>2</sub> 가스에 대해서 선택성이 있음을 확인하였다. 이러한 이유는 NO<sub>2</sub> 가스가 SO<sub>2</sub>, NO 가스보다 Pc ring과의 쿨롱 인력이 강하게 작용함을 의미한다[8]. 그림 8은 NO, NO<sub>2</sub>, 그리고 SO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응 시간, 회복 시간을 나타낸 그래프이다. 반응 시간은 전류값 최대치의 70%까지 도달하는데 걸리는 시간이고, 회복 시간은 전류값 최대치의 30%까지 도달하는데 걸리는 시간으로 정의한다. 이때 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응 시간을 측정된 결과 다른 가스보다 좋음을 알 수 있었다. 또한 회복 시간을 비교해 본 결

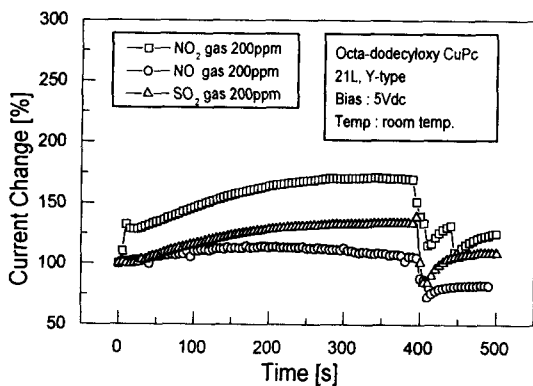


그림 7 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 가스에 대한 선택성 실험.  
Fig. 7 Selectivity experiment of NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gas.

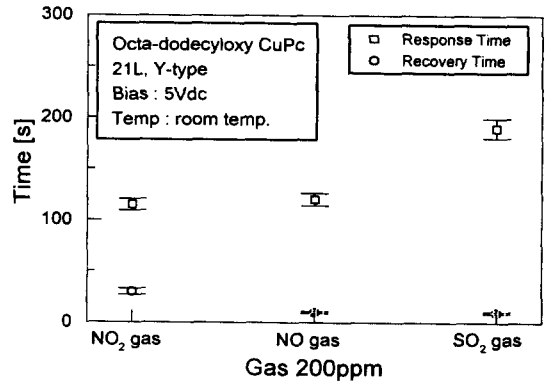


그림 8 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 가스에 대한 반응 시간, 회복 시간.  
Fig. 8 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gas vs. response time, recovery time.

과 NO<sub>2</sub> 가스가 다른 가스 보다 느린데 그 이유는 앞서 말한 것처럼 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 Pc ring의 쿨롱 인력이 강하기 때문에 가스가 탈착하는데 더 오랜 시간이 걸림을 알 수 있다[8].

3.2.2 LB막 두께에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성

그림 9는 15, 21, 29, 35층의 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막과 200ppm의 농도를 가진 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 전류값의 변화를 시간에

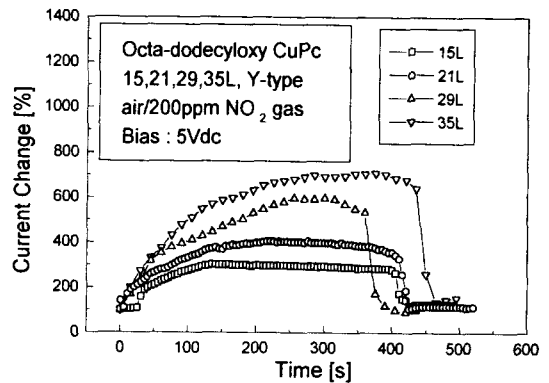


그림 9 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 층수에 따른 감도 특성.  
Fig. 9 Sensitivity vs. number of layers of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

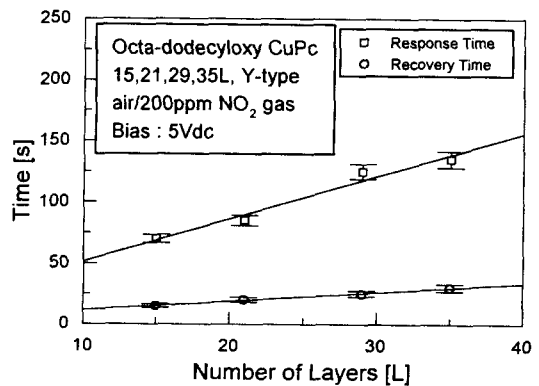


그림 10 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 층수에 따른 반응 시간, 회복 시간.  
Fig. 10 Response time, recovery time vs. number of layers of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

대해서 살펴본 그래프이다. 막의 층수가 증가함에 따라 가스에 대한 감도도 증가함을 확인할 수 있었는데 이것은 층수가 증가함에 따라 양전극 사이의 단면적이 증가하기 때문인 것으로 생각되어진다. 그림 10은 층수에 따른 반응 시간, 회복 시간을 나타낸 그래프로서 층수가 증가함에 따라 반응 시간, 회복 시간이 증가함을 알 수 있다. 이는 층수가 증가할수록 가스 분자가 막 안으로 확산되어 들어가는 데 많은 시간이 걸리기 때문으로 생각된다.

3.2.3 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성.

그림 11은 다양한 온도(상온, 50, 100, 150, 200℃) 변화에 따른 21층 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB 막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성을 나타낸 그래프이다. 150℃까지는 온도가 증가함에 따라 가스에 대한 감도, 즉 전류값이 증가하는 것으로 나타났으나, 200℃부근에서는 크게 감소함을 보여주고 있다. 이러한 원인은 온도가 어느 정도 이상이 되면 물리적으로 열에 의해 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 소수기가 자극되어 막 표면의 질서도가 떨어지게 되고, Pc링 내부에서 가스 분자의 π-π\* 상호 작용에 의한 약한 결합을 하고 있는 가스 분자가 쉽게 떨어져 나가기 때문으로 생각되어진다. 즉, 어느 온도 이상에서는 NO<sub>2</sub> 가스 분자의 Pc박막으로의 흡착 속도보다 Pc박막에서 공기

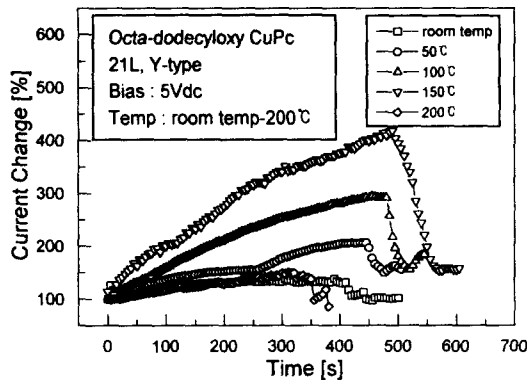


그림 11 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 온도에 따른 감도 특성.  
Fig. 11 Sensitivity vs. temperature of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

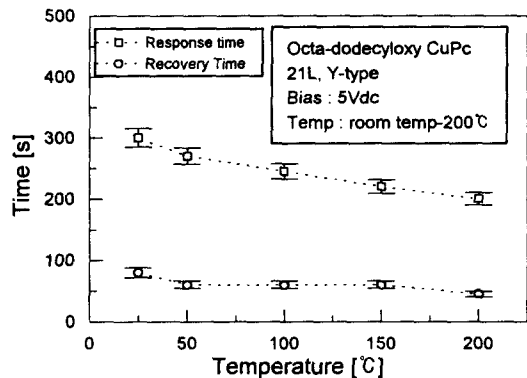


그림 12 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 온도에 따른 반응 시간, 회복 시간.  
Fig. 12 Response time, recovery time vs. temperature of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

중으로의 NO<sub>2</sub> 가스 분자의 탈착 속도가 더 빠르기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 그림 12는 온도 변화에 따른 반응 시간, 회복 시간을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 반응 시간, 회복 시간이 감소함을 확인하였다.

3.2.4 가스 농도에 따른 감도 특성

그림 13은 주입되는 NO<sub>2</sub> 가스의 농도가 50, 100, 200ppm으로 변화될 때의 전류값의 변화를 측정된 그래프이다. 이 그림을 보면 가스의 농도가 증가할수록 감도, 즉 전류값이 증가함을 확인하였다. 이는 가스의 농도가 증가하면 흡착 분자수도 따라서 증가하게 되고, CuPc(OR)<sub>8</sub> 21층 LB막 표면에서의 자유 캐리어(정공) 농도가 증가하기 때문에 전기 전도도도 따라서 증가하게 되는 것으로 생각 되어진다[8]. 그림 14는 NO<sub>2</sub> 가스의 농도와 반응 시간, 회복 시간과의 관계를 나타낸 그래프이다. 가스의 농도가 증가할수록 반응 시간, 회복 시간이 감소함을 확인하였는데 이는 농도가 높으면 Pc 박막에 흡착하는 NO<sub>2</sub> 가스의 농도가 증가하므로 단위 시간당 Pc 박막안으로 확산되는 NO<sub>2</sub> 가스의 양도 증가하기 때문으로 생각된다.

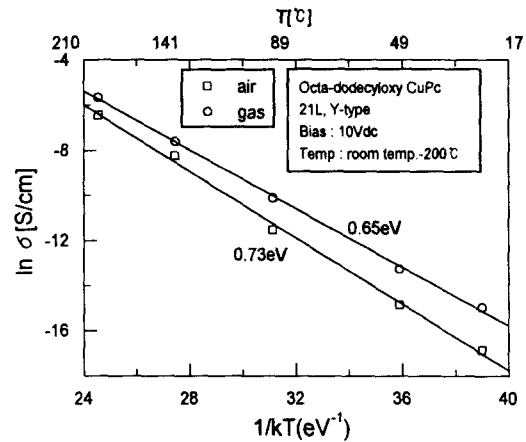


그림 13 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 농도에 따른 감도 특성.  
Fig. 13 Sensitivity vs. NO<sub>2</sub> gas concentration of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

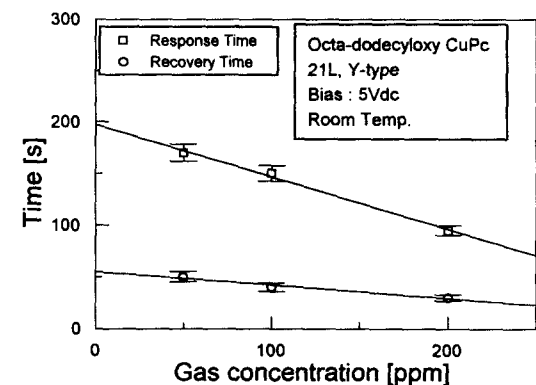


그림 14 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막의 NO<sub>2</sub> 가스의 농도에 따른 반응 시간, 회복 시간.  
Fig. 14 Response time, recovery time vs. NO<sub>2</sub> gas concentration of CuPc(OR)<sub>8</sub> LB films.

3.2.5 온도에 따른 활성화 에너지 관측

온도에 따른 활성화 에너지를 구하기 위하여 그 시료의 온도에 따른 도전율을 알 필요가 있다. 이때 도전율  $\sigma$ 를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1)$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{kT} \quad (2)$$

$\sigma$ : 전기전도도                       $\sigma_0$ : 상수  
 $E_g$ : 활성화에너지  
 $k$ : boltzmann 상수  
 $T$ : 절대 온도

그림 15는 온도에 대한 CuPc(OR)<sub>8</sub> 21층 LB막의 활성화 에너지를 공기 상태와 가스 상태로 비교를 한 것이다. 그림에서 보면 온도가 증가하면 전기전도도가 공통적으로 커짐을 알 수 있다. 이는 앞에서 온도에 대한 감도 측정에서 보았던 결과와 같다. 또한 여기서 기울기가 수식 (1), (2)에서 나온 내용처럼 활성화 에너지를 나타내는데 가스 상태가 공기 상태보다 활성화 에너지가 작다. 이는 활성화 에너지가 전하를 운송하는데, 즉 mobile hole을 생성하는데 필요한 에너지이므로 NO<sub>2</sub> 가스가 투입되면 NO<sub>2</sub> 가스가 전자를 Pc ring으로부터 끌어들이게 되고, 점차적으로 Pc ring의 hole과 NO<sub>2</sub> 가스가 받게된 전자 사이의 쿨롱인력이 약해지게 되어 전하 carrier의 움직임이 생기게 된다. 그래서 공기 상태보다는 적은 에너지만으로 mobile hole을 생성할 수 있기 때문에 활성화 에너지 값이 작게 된다[6].

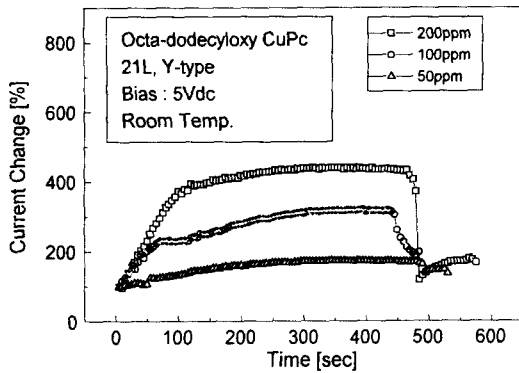


그림 15 온도에 대한 활성화 에너지.  
 Fig. 15 Activation energy of temperature.

4. 결 론

본 실험에서는 CuPc(OR)<sub>8</sub>을 성막물질로 한 LB막을 제작하기 위하여 기초 실험을 하였고 제작된 LB막의 층수와 온도, NO<sub>2</sub> 가스 농도 변화에 따른 감도를 Pc막막의 전류값의 변화로 측정을 하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1)  $\pi$ -A 등은 특성을 통해서 적정한 막 두께 표면압과 분자당 극한 면적이 각각 25mN/m와 112Å<sup>2</sup>/molecule

임을 확인하였다.

- (2) UV/vis 흡광도 측정과 타원분광법으로 LB막의 두께가 양호함을 확인하였다.
- (3) 다른 가스에 대한 선택성 실험 결과 NO<sub>2</sub> 가스에 대해서 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막이 선택성이 있음을 확인하였다.
- (4) 층수에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 실험에서 층수가 증가하면 감도가 상승하고, 반응 시간, 회복 시간이 증가함을 확인하였다.
- (5) 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 실험에서 막의 온도가 150℃까지 증가함에 따라 가스 반응 감도가 증가하고, 200℃에서는 오히려 감도가 감소하였고, 반응 시간, 회복 시간은 온도가 증가할수록 감소함을 확인하였다.
- (6) 농도에 따른 감도 측정에서 농도가 증가할수록 감도가 증가하고, 반응 시간, 회복 시간은 감소함을 확인하였다.
- (7) 온도에 따른 활성화 에너지 측정을 통하여 가스 상태에서는 공기중 보다 활성화 에너지가 적은 값을 가짐을 확인하였다.
- (8) 본 연구를 통하여 CuPc(OR)<sub>8</sub> LB막을 NO<sub>2</sub> 가스 센서의 소자로 사용하기 위해서는 21층 정도를 150℃에서 사용하는 것이 감도와 반응 시간, 회복 시간에 모두 유리한 것으로 확인하였다.

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

참 고 문 헌

- [1] 김영해. 가스 센서와 그 응용, 전기 연구사, 1992, pp. 1-17.
- [2] A.Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991, p. 101.
- [3] 福田清成 외 1인, LB막과 Electronics, CMC, 1988, pp. 188-190.
- [4] E. Brynda *et al.*, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films" *Synth Met.*, Vol. 37, pp. 327-333, 1990.
- [5] S. Baker *et al.*, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films Gas Detector", *IEEE Proceeding*, Vol. 130, No. 5, pp. 260-263, 1983.
- [6] 김정수 외 3인, "CuTBP(Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine) 화학 저항 장치의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 제 10권 3호, pp. 233-238, 1997.
- [7] 김정수 외 5인, "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", 대한전기학회지, 제 44권 4호, pp. 496-501, 1995.
- [8] R. Rella *et al.*, "Effects of NO<sub>2</sub> oxidizing gas on a novel phthalocyanine Langmuir-Blodgett thin film", *Thin Solid Films*, Vol.286, pp.256-258, 1996.

## 저 자 소 개



구 자 룡 (具 滋 龍)

1974년 1월 25일생. 1996년 홍익대 공대 전기제어공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기제어공학과 졸업(석사).



김 영 관 (金 永 寬)

1957년 9월 25일생. 1981년 서울대 화학교육학과 졸업. 1990년 미국 UCLA 화학과 졸업(이학박사). 현재 홍익대 화학공학과 조교수.



김 정 수 (金 正 洙)

1936년 3월 28일생. 1960년 연세대 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대 전기공학과 졸업(석사). 1985년 홍익대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1990년 일본 공업대학 객원교수. 현재 홍익대 전기전자공학부 교수.