

# Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP) LB막의 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구

°한영재\*, 이창희\*, 김영관\*\*, 김태완\*\*\*, 김정수\*

- \* : 홍익대학교 전기제어공학과
- \*\* : 홍익대학교 화학공학과
- \*\*\* : 홍익대학교 물리학과

## A Study on the NO<sub>2</sub> Gas-Detection Properties of The Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP) depending on the temperatures

°Y.J. Han\*, C.H. Lee\*, Y.K. Kim\*\*, T.W. Kim\*\*\*, J.S. Kim\*

- \* : Dept. of Electrical & Control Eng., Hong-Ik Univ.
- \*\* : Dept. of Chemical Eng., Hong-Ik Univ.
- \*\*\* : Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.

### 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). The optimum conditions for a film deposition were obtained through a study of  $\pi$ -A isotherms, and the deposited film status was confirmed by the ellipsometry measurements. The NO<sub>2</sub> gas response experiments under 200 ppm concentration at room temperature show that there are increment of electrical conductivity by 40 times and 25 seconds of response time, and 40 seconds of recovery times.

### 1. 서 론

최근 과학의 눈부신 발전은 머지않아 분자 전자소자의 개발을 예고하고 있다. 그러나, 현재 실리콘을 근간으로 하는 무기물 소자의 집적화에는 이미 그 한계점에 이르렀고, 지금의 무기물 소자에 비해 더욱 미세하고 집적화의 한계를 극복할 수 있는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있다.[1]

Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 이러한 유기 초박막 제작 기술의 하나로써, 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD) 등과 같은 다른 기술에 비하여 분자막의 두께를 A단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[2]

현재 가능성 유기 박막 재료를 이용한 센서의 개발이 미국, 일본등을 비롯한 선진국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 특히 phthalocyanine은 열과 화학적인 변화에 안정하고, 전기적 감응도가 우수하다고 알려져 있다.[3][4] phthalocyanine은 NO<sub>x</sub>가스와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 큰 주목을 받고 있다.[5]

본 연구에서는 NO<sub>2</sub> 가스에 민감한 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(이하 CuTBP)를 이용하여 LB막을 제작하였고, 이와같이 제작된 LB막의 온도를 변화시키면서, NO<sub>2</sub>가스에 대한 탐지 특성을 연구하였다.

### 2. 실험방법

#### (1) 성막 물질과 $\pi$ -A isotherm

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체들 가운데 하나인 CuTBP이며, 이 물질은 NO<sub>2</sub> 가스에 민감한 유기 물질이다.  $\pi$ -A isotherm은 Kuhn type LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용하였으며, subphase는 초순수(~18MR·cm), solvent는 xylene을 각각 사용하였다.

#### (2) 막의 누적

CuTBP를 분산시키기 위한 분산 용액은 xylene을 용매로 하여 10<sup>-3</sup> mol/l의 농도로 만들었다. substrate는 spectroscopy ellipsometry에 의한 두께 측정과 가스 실험을 위하여 silicon wafer와 slide glass가 각각 사용되었고, NO<sub>2</sub> 가스 실험을 위한 전극 제작은 slide glass를 친수 처리한 후, Al을 10<sup>-3</sup> torr에서 진공 증착하였다. LB막은 Y-type으로 누적하였으며[6], 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 7mm/min으로 하였다.

#### (3) 측 정

NO<sub>2</sub> 가스 반응에 대한 실험은 본 실험실에서 자체 제작한 것으로써 약 10<sup>-3</sup> torr의 진공을 유지할 수 있도록 설계되었으며 상온에서부터 200℃까지의 온도 조절이 가능하다. LB막을 그림 1과 같이 하부 전극이 증착된 유리 기관 위에 누적한 후 200ppm의 NO<sub>2</sub> 가스를 유입시키고 각각의 conductance 변화를 통하여 선택도를 관측하였다. 이 때의 I-V 측정은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 주고 1V씩 증가시키면서 측정하였다. 또한 DC 5V 전압을 인가하며 NO<sub>2</sub> 가스 출입(in-out)시 반응 시간과 회복 시간을 각각 관측하였다.

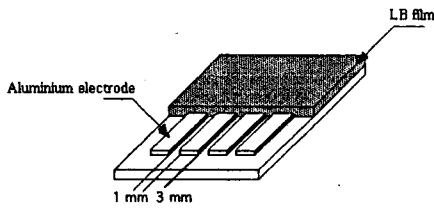


그림 1. I-V 특성 실험을 위한 전극 구조

### 3. 결과 및 검토

#### (1) $\pi$ -A isotherm

그림 2는 CuTBP의 일반적인  $\pi$ -A isotherm으로 분자당 극한 면적은 약 72Å이며, 적정 누적 표면압은 20~30mN/m 부근으로 관측되었다. 본 실험에서는 25mN/m에서 막을 누적하였다.

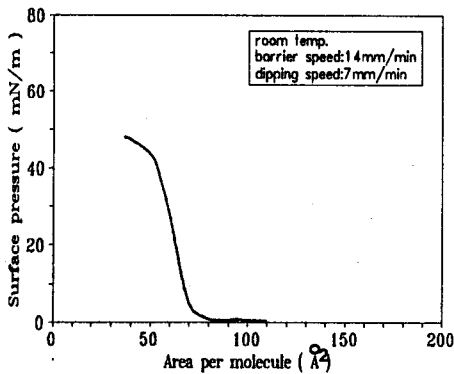


그림 2. CuTBP의  $\pi$ -A isotherm

#### (2) 막의 누적 확인

그림 3은 silicon wafer 위에 1층, 5층, 10층, 그리고

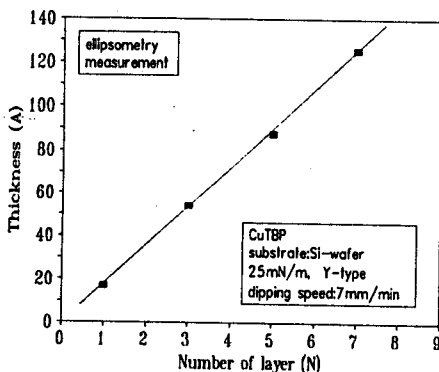


그림 3. ellipsometry 측정

15층을 누적한 후, spectroscopic ellipsometry(Rudolf S2000)를 이용하여, 층수별로 막의 두께를 측정된 결과이다. 층수가 증가함에 따라 막의 두께 역시 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 관측할 수 있다.[7]

#### (3) NO<sub>2</sub> 가스 반응 실험

그림 4는 5층에서의 선택도를 측정하기 위해 상온에서 실시한 I-V 반응 실험의 결과로서, NO<sub>2</sub> 가스 유입시 전기 전도도가 약 40배 정도 상승함을 관측할 수 있었다. 아울러, NO<sub>2</sub> 가스 탈착시 원래의 상태로 되돌아가는 복원성이 있음을 관찰할 수 있었다.

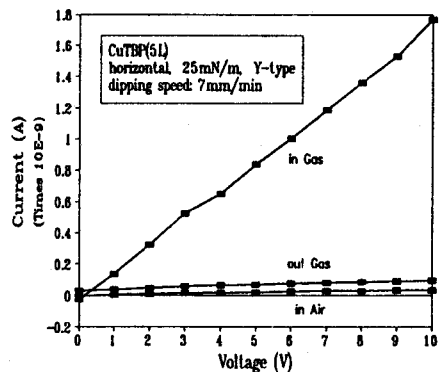


그림 4. 상온에서의 I-V 특성 실험

그림 5는 5층의 LB막에 NO<sub>2</sub> 가스를 출입(in-out)시키면서 상온에서 관측한 반응 시간과 회복 시간의 결과이다. 이 때 전압은 DC 5V를 유지하였다. 반응 시간이 25초, 회복 시간이 40초 이내로 나타난 것으로 보아, 제작된 LB막이 가스 센서로서 응용되리라고 사료된다.[7]

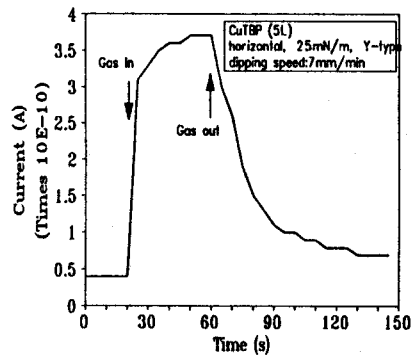


그림 5. 반응 시간과 회복 시간의 관측

그림 6은 Al 전극위에 5층을 누적한 후, 상온과 50℃, 100℃, 150℃, 그리고 200℃에서의 NO<sub>2</sub> 가스 유입시의 선택도 변화를 나타낸 것이다. 실험 결과에 의하

여 제작된 LB막은 상온에서 NO<sub>2</sub> 가스와 가장 민감하게 반응함을 알 수 있었다.

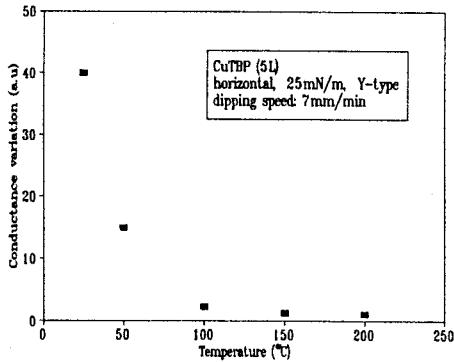


그림 6. 온도에 따른 선택도의 변화

#### 4. 결 론

본 실험은 phthalocyanine 유도체중의 하나인 CuTBP를 성막 물질로 LB막을 제작한 후, NO<sub>2</sub> 가스에 대한 탐지 특성을 연구한 결과, 다음의 결론을 얻었다 .

1. CuTBP의  $\pi$ -A isotherm은 적정 누적 표면압이 25mN/m이었다.
2. LB막의 ellipsometry를 통해 측정하였고, 층당 두께는 약 17Å이었다.
3. 센서로서 중요한 요소인 반응 시간, 회복 시간이 각각 약 25초, 40초 이내로 나타났고, I-V 실험을 통해 복원성을 확인하였다.
4. 온도에 따른 NO<sub>2</sub> 가스 반응시, 제작된 LB막이 상온에서 전기 전도도가 약 40배 상승하였다.

본 연구는 1995년 홍익대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행됨.

#### Reference

1. H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", J. J. Appl. Phys. vol. 32, pp. 1335-1341, 1933.
2. A. Uman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
3. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films: Photoelectrical and structural studies", Synth. Met., vol. 37, pp. 327-333, 1990.
4. S. Baker et al, "Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film gas detector", IEE Proceedings, vol.130, Pt. 1, No. 5, pp. 260-263, 1983.
5. A. W. Snow and W. R. Barger, Phthalocyanine Films in Chemical Sensors, in C.C. Leznoff and

AB.P. Lever(eds), Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH, New York, 1989, pp 346-390.

6. R. A. Hann et al, "Electrical and structural studies on Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, Vol 134(1985), pp. 35-42.
7. 김형석, 김정수의 4인, "Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP) LB막의 NO<sub>2</sub> 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, PP. 118~121, 1994.