

Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP) LB막의 온도와 농도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

A Study on the NO₂ Gas-Detection characteristics of the Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP) LB Film depending on the density and temperatures

• 한영재	홍익대학교 전자전기공학부
• 이창희	홍익대학교 전자전기공학부
• 하윤경	홍익대학교 화학공학과
• 김태완	홍익대학교 물리학과
• 김정수	홍익대학교 전자전기공학부

• Young-Jae Han	School of Electronic & Electrical Eng., Hong-ik Univ.
• Chang-hee Lee	School of Electronic & Electrical Eng., Hong-ik Univ.
• Yun-kyoung Ha	School of Chemical Eng., Hong-ik Univ.
• Tae-wan Kim	School of Physics, Hong-ik Univ.
• Jung-soo Kim	School of Electronic & Electrical Eng., Hong-ik Univ.

Abstract

The NO₂ 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 π -A isotherms, and the deposited film status was confirmed by the ellipsometry measurements. It was found that at room temperature there are increments of electrical conductivities by 40 times, 25 seconds of response time and 40 seconds of recovery time when the films were exposed to the 200ppm NO₂ gases. We have observed an increase of the electrical conductivities as the density of NO₂ gas increases.

질을 사용한 센서개발로 이루어지고 있다. 그 중에서도 LB 막을 이용한 가스센서는 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD) 등과 같은 다른 기술에 비하여 분자막의 두께를 A 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[2]

특히 phthalocyanine은 열과 화학적인 변화에 안정하고, 전기적 감응도가 우수하다고 알려져 있다.[3] phthalocyanine은 환경오염원의 하나인 NO_x가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 큰 주목을 받고 있다.[4]

본 연구에서는 phthalocyanine 유도체 중의 하나인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(이하 CuTBP)를 이용하여 LB 막을 제작하였고, 이와같이 제작된 LB막의 온도와 NO₂ 가스 농도를 변화시키면서, NO₂가스에 대한 탐지 특성을 연구하였다.

1. 서론

산업이 고도로 발전함에 따라 환경 오염의 피해가 더욱 심해지고 있는 가운데, 각종 공장시설, 발전소, 그리고 교통수단으로부터 배출되는 폐가스내의 환경오염원을 제어하기 위한 센서 기술들이 많이 연구되어 왔다. 이 가운데서 분자 차원의 제어가 가능한 LB막의 응용 및 특성 연구는 이러한 미소한 센서 및 특성 향상의 가능성을 많이 제시하고 있다.[1]

최근에 가스센서는 주로 사용되는 무기물질에서 유기물

2. 실험방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 실험에서 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체 중의 하나인 CuTBP이며, 이 물질은 NO₂ 가스에 민감한 유기 도전성 물질로 널리 알려져 있다. π -A isotherm은 Kuhn type LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용하였으며, subphase는 초순수($\sim 18M\Omega \cdot cm$), solvent는 xylene을 각각 사용하였다.

(2) 막의 누적

CuTBP를 분산시키기 위한 분산 용액은 xylene을 용매로 하여 10^{-3} mol/l의 농도로 만들었다. substrate는 spectroscopy ellipsometry에 의한 두께 측정, 가스 실험을 위하여 silicon wafer, slide glass가 각각 사용되었고, NO₂ 가스 실험을 위한 전극 제작은 친수 처리된 slide glass위에 Al을 10^{-3} torr에서 진공 증착하여 만들었다. LB막은 Y-type으로 누적하였으며[5], 누적 표면압은 25mN/m, dipping speed는 7mm/min으로 유지하였다.

(3) 측정

제작된 LB막의 두께는 silicon wafer 위에 1, 3, 5, 7층을 누적한 후 spectroscopic ellipsometry(기초과학지원센터소재)를 이용하여 측정하였다. 가스 반응 실험은 본 실험실에서 자체 제작한 가스 실험 장치를 이용하였다. 이 실험 장치는 약 10^{-3} torr의 진공이 유지되도록, 상온에서부터 200℃까지의 온도 조절이 가능하도록 설계되었다. 제작된 LB막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, NO₂ 가스의 농도를 변화시키며 유입시켰다. 이 때의 I-V 측정은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 주고 1V씩 증가시키면서 측정하였다. 이 때의 전도도의 변화는 그림1과 같이 수평 방향 전류-전압 특성 실험에서 측정하였다.

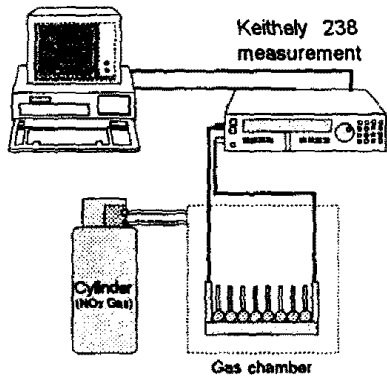


그림 1. 선택도 관측을 위한 I-V 특성 실험 회로도

3. 실험 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

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

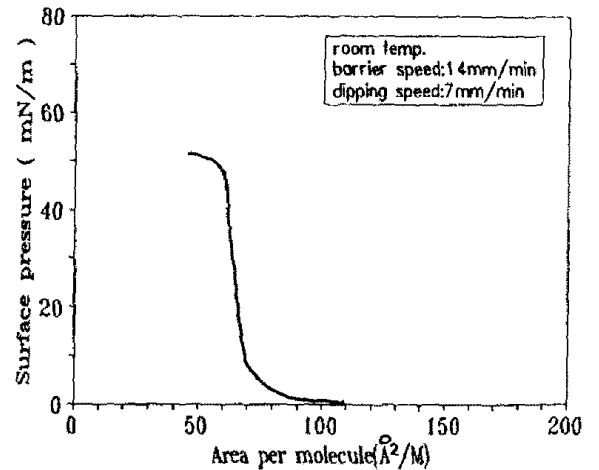


그림 2. CuTBP의 π -A isotherm

(2) 막의 누적 확인

그림 3은 silicon wafer 위에 1, 5, 10, 15층의 막을 누적한 후, spectroscopic ellipsometry를 이용하여 두께를 측정한 결과로서, 그림과 같이 누적 층수가 증가함에 따라 막의 두께 역시 비례적으로 증가하고 있는 것으로 보아 LB막의 누적이 잘 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.[6]

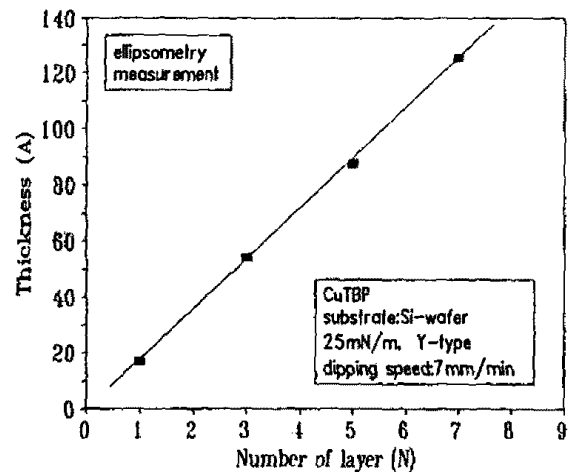


그림 3. ellipsometry 측정

(3) NO₂ 가스 반응 실험

그림 4는 상온에서 제작된 5층의 CuTBP막을 이용하여 선택도를 측정한 I-V 반응 실험의 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, NO₂ 가스 유입시 전기 전도도가 약 40배 정도 상승함을, NO₂ 가스 탈착시 원래의 상태로 되돌아가는 복원성이 있음을 측정할 수 있었다.

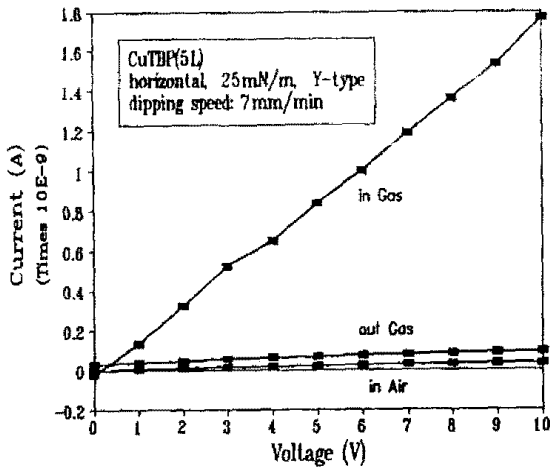


그림 4. 상온에서의 I-V 특성 실험

그림 5는 5층의 LB막에 NO₂ 가스를 출입(in-out) 시키면서 관측한 반응 시간, 회복 시간, 그리고 재현성을 실험한 결과이다. 이 때 전압은 DC 5V를 유지하였다. 반응 시간이 25초, 회복 시간이 40초 이내로 나타났고, 이를 반복하여 얻은 재현성의 결과도 양호하게 나타남을 관측할 수 있었다.[6]

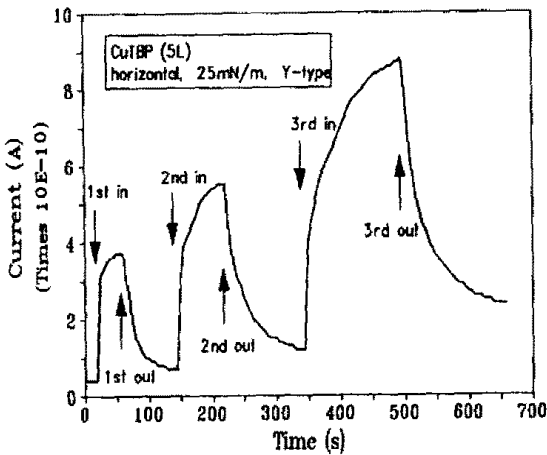


그림 5. 반응 시간과 회복 시간의 관측

그림 6은 Al 전극위에 5층을 누적한 후, 상온, 50℃, 100℃, 그리고 200℃에서의 NO₂ 가스 유입시의 선택도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 제작된 LB막이 상온에서 NO₂ 가스와 가장 민감하게 반응함을 관측하였다.

그림 7은 제작된 5층의 LB막에, 50ppm, 100ppm, 그리고 200ppm NO₂ 가스를 투입시킬 때의 전류-전압의 선택도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 것처럼, 제작된 LB막이 NO₂ 가스의 농도가 크면 클수록 더욱 민감하게 반응함을 관측할 수 있었다.

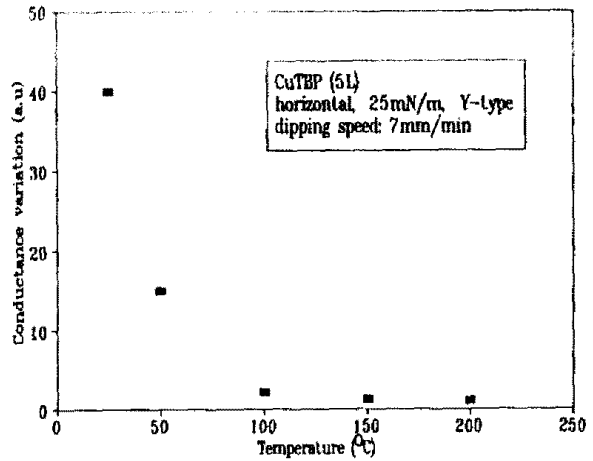


그림 6. 온도에 따른 선택도의 변화

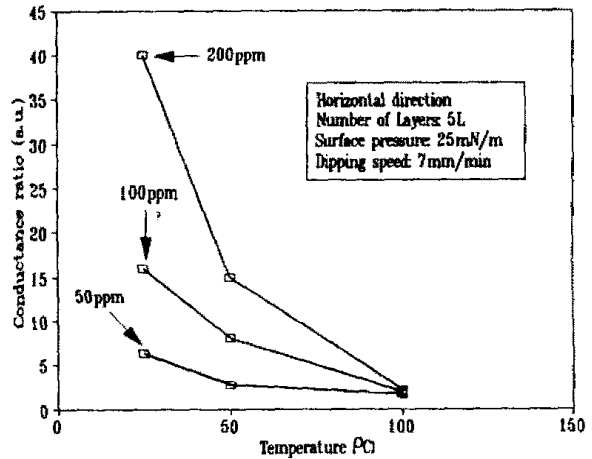


그림 7. NO₂ 가스 농도에 따른 선택도의 변화

그림 8은 5층의 LB막에 농도를 변화(50ppm, 100ppm, 200ppm)시키며 NO₂ 가스를 유출입했을 때 나타난 반응

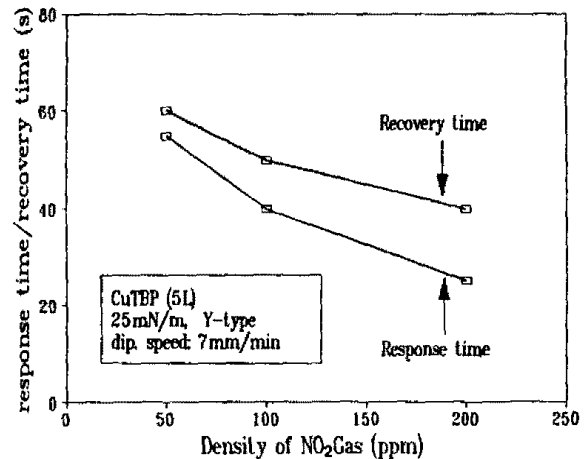


그림 8. 가스 농도에 따른 반응 시간 및 회복 시간의 변화

시간 및 회복 시간의 선택도 변화를 관측한 결과이다. 농도에 따른 반응 시간과 회복 시간이 50ppm에서 55초, 60초, 100ppm에서 40초, 50초, 그리고 200ppm에서 25초, 40초로 측정되었다. 그림에서 보는 것처럼, 누적된 LB막의 반응 시간 및 회복 시간이 가스 농도가 증가할수록 더 빠르게 나타남을 측정할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험은 CuTBP를 성막 물질로 하여 LB막을 제작한 후, NO₂ 가스에 대한 탐지 특성을 연구한 결과로서, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm을 통하여 25mN/m의 적정 누적 표면압을 얻었다.
2. ellipsometry를 이용한 두께 측정 결과물 통해, 한 층당 두께가 약 17Å임을 알 수 있었다.
3. I-V 실험을 통해 반응 시간, 회복 시간이 각각 약 25초, 40초 이내임을, 복원성과 재현성이 있음을 관측하였다.
4. 온도에 따른 NO₂ 가스 반응시, 제작된 LB막이 상온에서 전기 전도도가 약 40배 상승하였다.
5. NO₂ 가스 농도 변화시, CuTBP LB막이 농도가 클수록 더욱 민감하게 반응함을 확인하였다.
6. 반응 시간 및 회복 시간의 경우, 제작된 LB막이 NO₂ 가스 농도가 증가할수록 더 빠르게 반응하는 것으로 나타났다.

Reference

1. H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", J. J. Appl. Phys. vol. 32, pp. 1335-1341, 1933.
2. A. Ulman, *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. A. W. Snow and W. R. Barger, *Phthalocyanine Films in Chemical Sensors*, in C.C. Leznoff and ABP. Lever(eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, 1989, pp 346-390.
5. 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.
6. 김형석, 김정수의 4인, "Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine (CuTBP) LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구", 전기 전자재료학회 추계학술대회 논문집, PP. 118~121, 1994.