

Octa(2-ethyhexyloxy) copper-phthalocyanine의 LB막 제작에 관한 연구

Study on the preparation Of Octa(2-ethyhexyloxy) copper-phthalocyanine LB film.

• 임준석*	홍익대학교 전자전기공학부
• 김영관	홍익대학교 화학공학과
• 김정수	홍익대학교 전자전기공학부

* Jun-seok Yim	School of Electronic & Electrical Eng., Hong-ik University.
* Young-kwan Kim	School of Chemical Engineering, Hong-ik University.
* Jung-Soo Kim	School of Electronic & Electrical Eng., Hong-ik University.

Abstract

Phthalocyanine have a good sensitivity to the toxic gases like NO₂. Also its properties of good chemical and thermal stability give a potential to superiors gas sensing system. Deposition of Octa(2-ethyhexyloxy) Copper Phthalocyanine is confirmed by transfer ratio, UV/visible spectra and current-voltage (I-V) characteristics.

1. 서론

Phthalocyanine은 열 적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[1][2] 이로 인해 phthalocyanine은 그 특성이 다양한 전기·전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x 가스 와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용 에 커다란 주목을 끌고 있다.[3]

가스센서는 최근에 환경문제에 관심을 갖게 되면서 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 이의 중요성을 인식하여 많은 연구 기관에서 지속적인 연구를 수행하고 있다. 또한 기존의 무기물 센서의 기능을 대체하고 좀 더 소형화 박막화된 형

태의 유기물 센서에 대한 연구도 활발해 지고 있다.

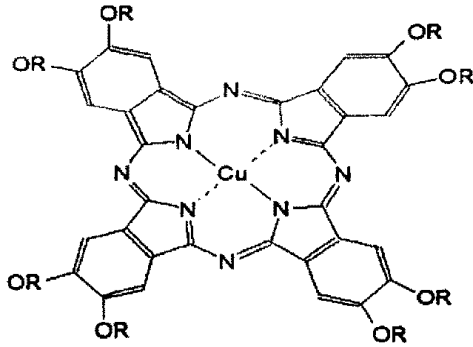
이미 본 연구실에서는 phthalocyanine 유도체인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP), Dilithium phthalocyanine (Li₂Pc), Tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine (HDSM-CuPc)을 성막물질로 LB막을 제작하였고, 이를 이용하여 phthalocyanine LB막의 전기적인 특성과 상온에서의 기초적인 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 발표한 바 있다. [4][5]

본 연구에서는 Octa(2-ethylhexyloxy) copperphthalocyanine (CuPc)의 가스 반응 실험을 위한 LB막 제작과 막누적 확인 실험을 진행하였다.

2. 실험 방법

(1) 성막 물질

본 연구에 사용된 시료는 phthalocyanine 유도체들 가운데 하나인 Octa(2-ethyhexyloxy) copperphthalocyanine, CuPc(C₃₂H₁₆N₈CuC₆₄H₁₃₆O₈ = 1609.08)이다. 그림 1은 본 실험에 사용된 시료의 구조이다.



R = 2-ethylhexyl

그림 1. 시료의 구조.

(2) π -A Isotherm과 막의 누적

π -A isotherm은 Khun-type LB막 제작 장치 (KSV 3000) 를 사용했으며, subphase는 초순수($\sim 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 이용하였다. solvent는 xylene을 $10^{-3} \text{ mol}/\ell$ 의 농도로 하여 사용하였다. substrate는 I-V 실험과 UV/visible 측정을 위하여 slide glass와 quartz가 각각 사용되었다.

(3) 측정

UV/visible 흡광도 측정은 친수 처리된 quartz위에 막을 5, 7, 9층을 누적한 후, Hewlett-Packard사의 HP 8425A diode array spectrophotometer로 190nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 측정하였다. current-voltage(I-V) characteristic 실험은 5, 7, 9층의 막을 그림 2와 같이 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. 그 결과 conductances가 층수에 비례하게 선형적으로 증가하는지 살펴보았다.

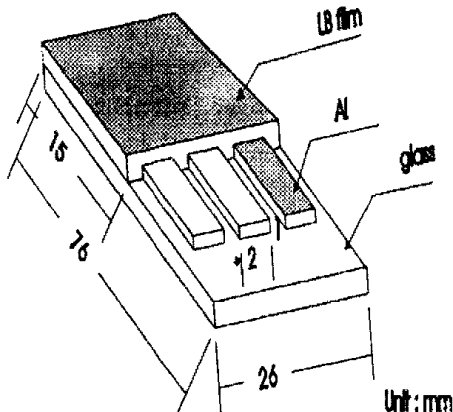


그림 2. I-V 측정을 위한 기판 구조.

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm[6]

그림 3은 CuPc의 π -A isotherm으로서 분자당 극한 면적은 약 $74\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 이며, 다른 논문에서의 $60\sim 80\text{\AA}^2$ 과 일치함을 알 수 있었다. 적정 누적 표면압은 약 $20\sim 40\text{mN/m}$ 부근임을 알 수 있다.

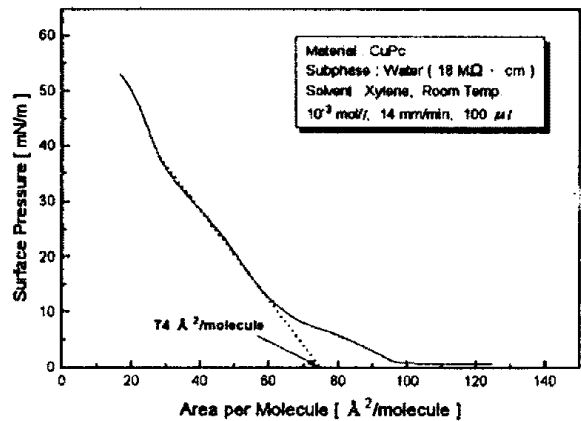


그림 3. CuPc의 π -A isotherm.

이 실험의 결과 적정 누적 표면압은 25mN/m 으로 관측되었다. 다른 누적 조건들은 표 1과 같다.

Surfactant	2-ethylhexyloxy CuPc
Subphase	초순수 ($\sim 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)
Temperature	Room Temp
Solvent	xylene
Concentration	$10^{-3} \text{ mol} / \ell$
Substrate	quartz, glass
Dipping speed	Up : 14 mm/min Down : 7 mm/min
Barrier speed	14 mm/min
Target Pressure	25 mN/m
Deposition type	Y-type
Spreading amount	100 ~ 130 $\mu\ell$

표 1. 막누적시의 조건.

(2) 막의 누적 확인

① 전이비

그림 4는 CuPc를 Y-type으로 quartz에 9층을 누적할 때의 전이비로서 처음 1층을 누적할 때의 전이비가 가장 좋고 그 이후는 톱니 형식으로 조금씩 감소됨을 볼 수 있다. 그러나 평균 전이비는 거의 1에 가깝기 때문에 막이 잘 누적되었음을 알 수 있다.

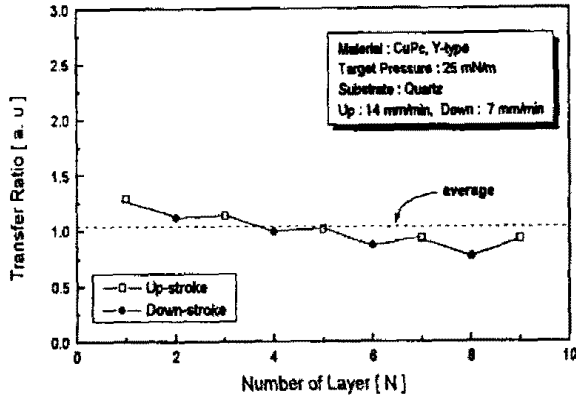


그림 4. Y-type 9층 누적 시의 전이비.

② UV/visible spectra

그림 5는 층수별 UV/visible 흡광도를 측정된 결과이다. 전체적인 모양이 층수에 비례하여 나타나고 있다. 보고된 문헌에 의하면 CuPc의 일반적인 UV/visible 흡광도는 peak가 340nm, 680nm 영역의 두 곳에서 나타난다[7].

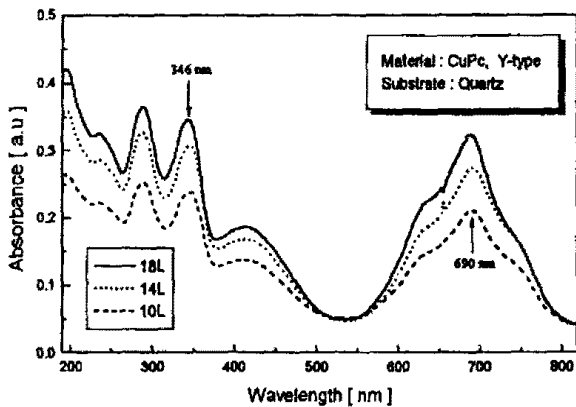


그림 5. UV/visible 흡광도 측정

본 연구에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또한 층수가 증가함에 따라 전체적인 모양도 증가하고 있다. peak치 역시 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다. 일반적인 모양과 비교해 볼 때 680nm부근의 peak가 줄고 340nm부근의 peak가 증가된 것이 보이며 이것은 분자가 LB막 제작 과정에서 dimerization된 것으로 보인다[8]. 또한 680nm부근의 peak가 적색 이동(red-shift)되어 690nm부근에 나타난 것은

solvent의 극성 때문으로 보여진다. 280, 340, 680nm 부근의 peak는 각각 B₁, B₂, Q band[8]인 것으로 보인다.

③ I-V 실험

그림 6은 전극이 증착된 기판 위에 5, 7, 9 층을 누적하여 I-V 실험을 한 것으로 층수가 증가함에 따라 conductances가 증가함을 알 수 있었다. 이것으로 막의 누적을 확인 할 수 있었다.

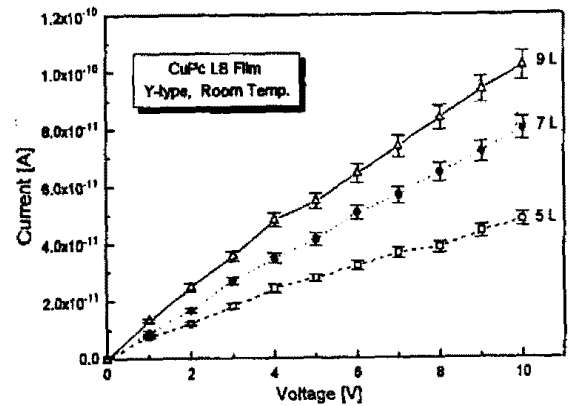


그림 6. 전류-전압(I-V) 특성

4. 결론

본 실험은 CuPc를 성막물질로 LB막을 제작한 후 NO₂ 가스에서의 탐지 특성을 연구하기 위한 π -A isotherm, UV/visible spectra, I-V characteristics을 측정된 실험으로, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm을 통하여 25mN/m의 적정 누적 표면압과 분자당 극한 면적 74Å²/molecule을 구할 수 있었다.
2. UV/visible 흡광도 측정에 의하여 peak치가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 되고 있음을 확인할 수 있었고, 막제작시에 dimerization을 관찰할 수 있었다.
3. I-V 특성 실험에서 층수에 따른 conductances를 관측한 결과 비례적으로 증가하는 것으로 보아 LB막의 누적이 양호하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

앞으로 NO₂ 가스 실험을 통하여 센서 소재로서의 활용 가능성을 연구하려고 한다.

Reference

1. E. Brynda et al, "Copper-tetra-4-t-butylphthalocyanine Langmuir-Blodegett Films:Photoelectrical and structural studies", *Synth. Met.*, vol. 37, pp. 327-333, 1990.
2. S. Baker et al,"Phthalocyanine Langmuir-Blodegett Film gas detector", *IEE Proceedings*, vol.130, Pt. 1, No. 5, pp. 260-263, 1983.
3. A. W. Snow and W. R. Barger, **Phthalocyanine Films in Chemical Sensors**, in C.C. Leznoff and A.B.P. Lever(eds.), *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, 1989, pp 346-390.
4. 조 형근, 김 태완, 김 정수, "Dilithium phthalocyanine (Li₂Pc) LB막의 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구" *전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집*. pp.31-34. 1995.
5. 김 형석, 김 정수 외 4인 "LB법에 의한 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP)의 막 제작과 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회 춘계 학술대회 논문집*, pp. 79-82, 1994.
- 6.. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
7. Warren T. Ford et al. "Liquid crystalline octa-(2-ethyhexyloxy) platinum and lead phthalocyanines" *New J. chem* 1994. 18. pp. 495-505
8. A. W. Snow and W. Rarger. **Phthalocyanine in chemical sensors**. in C. C. Leznoff and A. B. P Lever(eds.), *phthalocyanine: Prorerties and Applications*. pp.139-219