

Octa(2-ethylhexyloxy)Copper-Phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구



A study on the NO₂ Gas Detection Characteristics of Octa(2-ethylhexyloxy)Copper-Phthalocyanine Langmuir-Blodgett films

임준석*, 김영관**, 김정수*

(Jun-Seok Yim, Young-Kwan Kim, Jung-Soo Kim)

Abstract

It is well known that the metallo-phthalocyanines (MPcs) are sensitive to toxic gaseous molecules such as NO₂ as well as are chemically and thermally stable. Therefore, lots of MPcs have been studied as the potential chemical sensor for NO₂ gas using quartz crystal microbalance(QCM) or electrical conductivity.

In this study, thin films of octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine were prepared by Langmuir-Blodgett method and characterized by using UV-VIS absorption spectroscopy and ellipsometry. Optimal transfer condition of LB films was investigated and preliminary results of current-voltage(I-V) characteristics of these films exposed to NO₂ gas as a function of film thickness, temperature and concentration were discussed.

Key Words(중요용어) : Langmuir-Blodgett films(LB 박막), Phthalocyanine(프탈로시아닌), Sensitivity(감도), Response time(응답 시간), Recovery time(회복 시간)

1. 서 론

프탈로시아닌(Phthalocyanine)은 물리적으로나 화학적으로 매우 안정된 물질로 알려져 왔으며 광적, 그리고 전기적 감응도도 우수한 반도체성 물질로 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 성질을 이용하여 많은 연구자들이 프탈로시아닌을 가스센서에 이용하기 위해 많은 연구를 해오고 있다. 프탈로시아닌이 가스센서 재료로 쓰이기 위해서는 가스에 대하여 높은 감도(sensitivity)와 선택성(selectivity)을 가져야 한다. 가스 반응 감도에 영향을 끼치는 변수로는 성막물질의 두께, morphology, 대기온도, 가스의 농도 등이 있다³⁾. 본 실험에서는 프탈로사

시아닌 박막을 제작하고 그 박막의 두께와 온도, 그리고 가스의 농도가 가스 반응 감도에 끼치는 영향을 살펴보고자 하였으며 막의 두께와 배향의 제어가 가장 용이한 것으로 알려져 있는 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 제작하였다.

본 연구에서는 LB법에 의하여 프탈로시아닌 유도체의 초박막을 제작하기 위한 기초 실험을 수행하였으며 형성된 LB막을 이용하여 막의 두께와 온도, 그리고 농도에 따른 NO₂ 가스 감응 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 성막물질

본 연구에 사용된 시료는 프탈로시아닌 유도체들 중의 하나인 Octa(2-ethylhexyloxy) copper-phthalocyanine, (CuPc(OR)₈)으로서 그 분자 구조는 그림 1에 보여준 바와 같다.

* : 홍익대학교 전기전자공학부

** : 홍익대학교 화학공학과

접수일자 : 1997년 3월 13일

심사완료 : 1997년 5월 30일

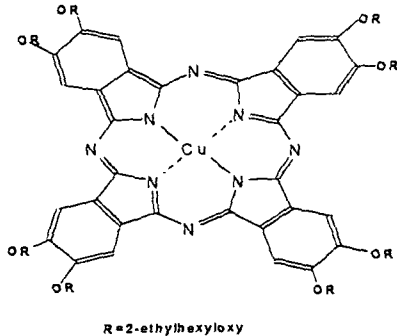


그림 1. CuPc(OR)₈의 분자 구조.
Fig. 1. Molecular structure of CuPc(OR)₈.

2.2. π-A 등은 특성과 막의 제작

π-A 등은 특성은 Kuhn형 LB막 제작 장치(KSV3000)를 사용했으며, 용매는 자일렌(xylene)을 이용하여 10⁻³mol/l의 농도로 희석하여 실험하였다. 기판은 측정하고자 하는 성질에 따라 다양하게 사용 하였으며 I-V실험을 위해서는 슬라이드 글라스(slide glass), UV/Vis 흡수 스펙트럼 측정을 위해서는 석영(quartz), 타원분광법(Ellipsometry) 측정을 위해서는 Si(100) 기판이 사용되었다.

2.3. 측정

타원분광법 측정은 Si(100) 기판위에 1, 3, 5, 7 층의 프탈로시아닌 단분자막을 동일한 압력의 조건에서 누적한 뒤 분광기에 의한 타원분광법(spectroscopic ellipsometer) (Rudolf Inc.)으로 측정하였다. NO₂ 가스 탐지에 대한 프탈로시아닌 LB막의 UV/Vis 흡수 스펙트럼 측정은 친수 처리된 석영위에 7층막을 누적한 후, Hewlett-Packard사의 HP 8425A 다이오드 배열 분광 광도계(diode array spectrophotometer)로 190nm에서 820nm까지의 파장을 가진 빛을 조사하여 측정하였다. NO₂

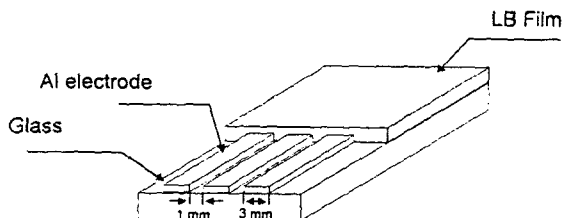


그림 2. NO₂ 가스 탐지 특성의 측정을 위한 기판의 구조.
Fig. 2. Structure of substrate for measuring NO₂ gas detection characteristics.

가스 탐지 특성을 알아보기 위한 전류-전압(I-V) 특성 실험은 프탈로시아닌 LB막을 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후, Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 기판에 대하여 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였으며, 이 때 하부 전극 물질로서 Al을 사용하였다. 그 구조는 그림 2와 같다.

3. 결과 및 검토

3.1. π-A 등은 특성⁴⁾

그림 3은 Octa(2-ethylhexyloxy)copper-phthalocyanine 단분자막의 π-A 등은 특성을 나타내고 있다. 그림을 보면 프탈로시아닌 한 분자당 극한 면적은 약 74Å²/molecule이며, 고체막 형성구간은 20 ~ 35mN/m임을 알 수 있고, 본 실험에서의 막 누적 표면압은 시간에 따른 면적 감소 실험(A-T 곡선)을 통하여 25mN/m로 하였다. 삽입된 그림은 면적에 대한 미분 그래프로서 역시 고체막 구간을 확인할 수 있었다.

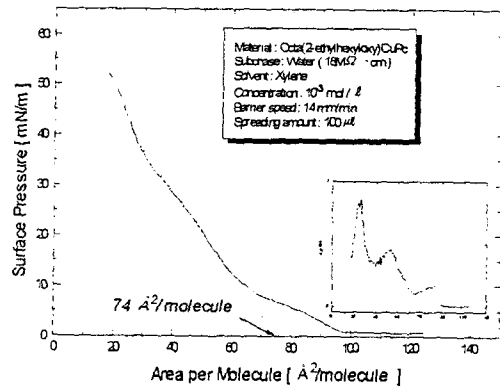


그림 3. CuPc(OR)₈ Langmuir 박막의 π-A 등은 특성.
Fig. 3. π-A isotherm of CuPc(OR)₈ Langmuir film.

3.2. 막의 누적 확인

그림 4는 Si(100) 기판위에 1, 3, 5, 7층의 프탈로시아닌 단분자막을 25mN/m의 전이압력에서 누적한 후에 타원분광법을 이용하여 막두께를 측정된 것으로 층수가 증가함에 따라 막 누적두께가 비례적으로 증가함을 관측할 수 있었으며 이것은 분자 수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것을 의미한다. 그림 5는 석영위에 CuPc(OR)₈ LB막

을 역시 위와 동일한 전이압력에서 5, 7, 9층을 누적한 후, 측정된 UV/Vis 흡수 스펙트럼이다. 이 그림으로부터 겹쳐진 프탈로시아닌 분자들의 전형적인 최대치(peak)가 340nm와 690nm부근의 파장에서 나타나고, 막의 층수가 증가함에 따라 최대치의 강도(intensity)도 역시 거의 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

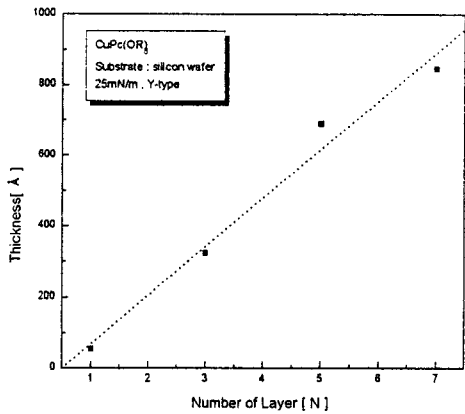


그림 4. LB막 층수에 따른 phthalocyanine 박막 두께의 의존성.

Fig. 4. Thickness dependence of phthalocyanine film.

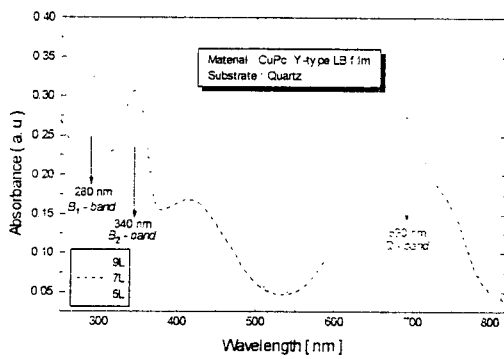


그림 5. Phthalocyanine LB막의 층수에 따른 UV/Vis 흡수 스펙트럼.

Fig. 5. UV/Vis absorption spectra as a function of a number of layers.

3.3. NO₂ 가스 탐지 특성 실험

가. UV/Vis 흡수 스펙트럼 측정

그림 6은 NO₂ 가스 투입전과 가스 투입후의 UV/Vis 흡수 스펙트럼을 비교한 것으로 가스 투입후에 380nm 및 690nm 부근의 파장대에서의 흡

두치들이 감소됨을 알 수 있다. 이것은 서로 겹쳐진 프탈로시아닌 분자 사이에 NO₂ 가스가 흡착됨으로써 분자들간의 $\pi-\pi$ 상호작용이 부분적으로 깨어짐에 기인한 것으로 보여지며⁵⁾, 동시에 흡착된 NO₂ 분자는 프탈로시아닌 분자의 π 궤도로부터 전자를 받아들여 마치 p형으로 doping시키는 역할을 함으로써 프탈로시아닌 박막의 전기전도도를 상승시키는 것으로 판단된다.⁶⁾

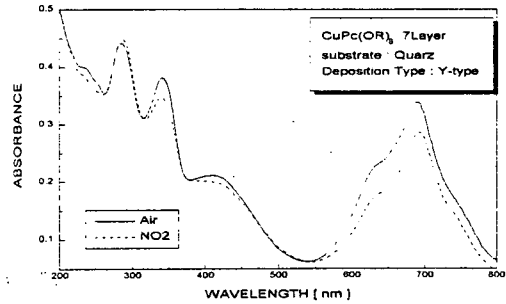


그림 6. NO₂ 가스를 투입하기 전후의 phthalocyanine LB막의 UV/Vis 흡수 스펙트럼.

Fig. 6. UV/Vis absorption spectra of phthalocyanine LB films before and after the injection of NO₂ gas.

나. LB막의 두께에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

그림 7은 프탈로시아닌 LB막의 층수 변화(15, 29, 35층)에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다. 층수가 증가함에 따라 가스에 대한 감도 즉, 컨덕티스 변화가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이것은 층수가 증가함에 따라 양전극사이의 단면적이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

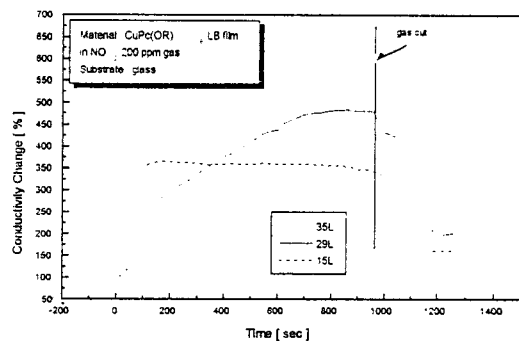


그림 7. Phthalocyanine LB막의 층수 변화에 따른 가스 반응 특성.

Fig. 7. NO₂ gas sensitivity characteristics as a function of a number of layers.

그림 8은 층수에 따른 가스반응을 컨덕턴스의 변화량으로 일반화(normalize)시킨 그래프로서 층수가 증가할수록 컨덕턴스의 변화량이 최대가 되기까지의 기울기가 완만하게 나타났다. 이것은 층수가 증가하면 프탈로시아닌막의 두께가 증가해서 NO₂ 가스가 막내부로 확산되어 들어가는 시간이 길어지며 따라서 응답시간이 길어지는 것으로 판단된다.

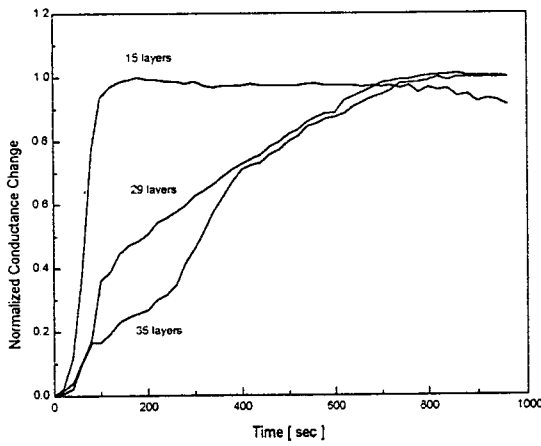


그림 8. 층수에 따른 가스 반응 응답을 normalize 시킨 그래프.
Fig. 8. Normalized conductance change vs. Time for film of 15, 29 and 35 layers.

그림 9는 컨덕턴스가 더 이상 증가 하지 않을 때까지의 최대 컨덕턴스 변화치에서 70%가 될 때까지의 응답시간(response time)을 계산한 것으로 층수가 증가함에 따라 응답시간이 비례적으로 길어짐을 알 수 있는데 이것도 역시 층수가 증가함에 따라 NO₂ 가스가 막속으로 확산되어 들어갈 때 걸리는 시간이 증가하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

다. 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성

그림 10은 다양한 온도(50, 100, 150, 200℃) 변화에 따른 29층의 프탈로시아닌 LB막의 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 그래프이다.

150℃까지는 온도가 증가함에 따라 가스에 대한 감도, 즉, 컨덕턴스 변화가 증가하는 것으로 나타났으나, 200℃ 부근에서는 오히려 감도가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 어느 온도 이상에서는 NO₂ 가스분자의 프탈로시아닌 박막으로의 흡착속도보다 프탈로시아닌 박막에서 공기 중으로의 NO₂ 가스분자의 탈착속도가 더 빠르게 되면

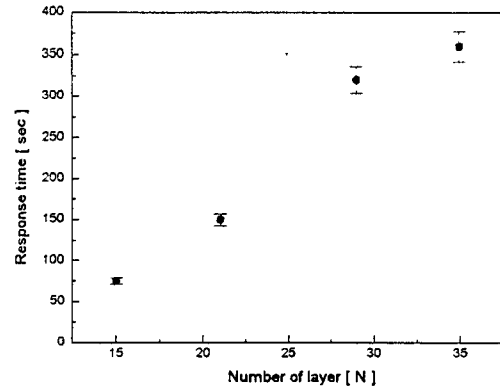


그림 9. Phthalocyanine LB막의 층수에 따른 응답 시간.
Fig. 9 Response time as a function of a number of layers.

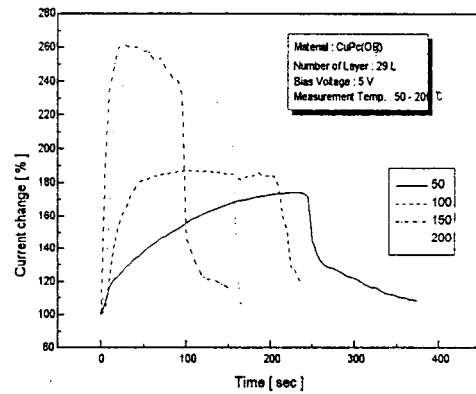


그림 10. 온도에 따른 phthalocyanine LB막의 NO₂ 가스 감도 특성.
Fig. 10. NO₂ gas sensitivity characteristics as a function of various temperatures.

서 나타나는 현상으로 생각된다. 그림 11은 프탈로시아닌 LB막의 NO₂ 가스에 대한 온도 변화에 따른 응답시간과 회복시간을 나타낸 것으로 응답시간은 최대 컨덕턴스 변화치의 70%까지 증가하는데 걸리는 시간으로, 회복시간은 최대 컨덕턴스 변화치의 30%까지 감소하는데 걸리는 시간으로 각각 정의하였다. 이 그림에서 보면 온도가 증가함에 따라 응답시간과 회복시간이 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있으며 이것은 온도가 증가함에 따라 응답속도와 회복속도가 지수함수적으로 증가함을 의미한다. 한편 온도가 150℃ 이상이 되면 응답시간, 및 회복시간이 더 이상 감소하지 않고 포화되는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 온도가 올라

가면 프탈로시아닌 박막속으로 확산되는 NO₂가 스분자의 확산속도가 증가하다가 150℃ 이상이 되면 역시 확산 속도가 포화가 되기 때문인 것으로 보인다.

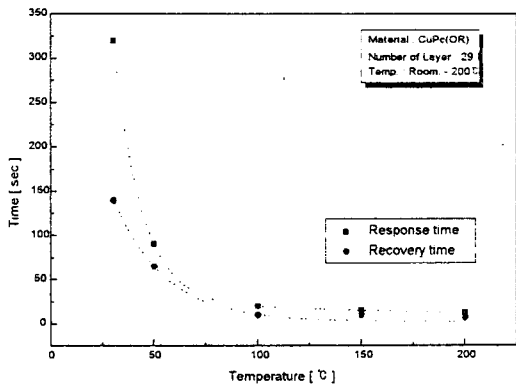


그림 11. 온도 변화에 따른 응답시간과 회복시간.
Fig. 11. Response & recovery time as a function of various temperatures.

라. 가스 농도에 따른 감도 비교

그림 12는 주입되는 NO₂가스의 농도를 50, 100, 200ppm 으로 변화시켜가며 프탈로시아닌 박막의 컨덕턴스 변화를 측정 한 결과이다. 이 그림을 보면 가스의 농도가 증가할수록 감도, 즉 컨덕턴스의 변화도 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 각 농도에 따른 컨덕턴스 변화의 최대치에 이르는 시간의 변화로 보아 가스의 농도가 높을수록 응답시간이 짧아짐을 관찰할 수 있으며 그림 13은 가스의 농도에 따른 응답시간을 표시한 것으로 위의 그림 12에서 관찰한 사실과 일치함을 확인할 수 있다. 가스의 농도가 높으면 프탈로시아닌 박막에 흡착하는 NO₂ 가스의 초기 농도도 증가하기 때문에 단위시간당 프탈로시아닌 박막내로 확산되는 NO₂ 가스의 양도 증가하게 되며 따라서 응답속도도 짧아지게 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 CuPc(OR)₈을 성막물질로 한 LB막을 제작하기 위하여 기초실험을 수행하였으며 제작된 LB막의 두께와 온도, 그리고 농도변화에 대한 NO₂ 가스의 반응 감도를 프탈로시아닌 박막의 컨덕턴스 변화로 측정하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π-A 등은 특성을 통해서 적정한 막 누적 표

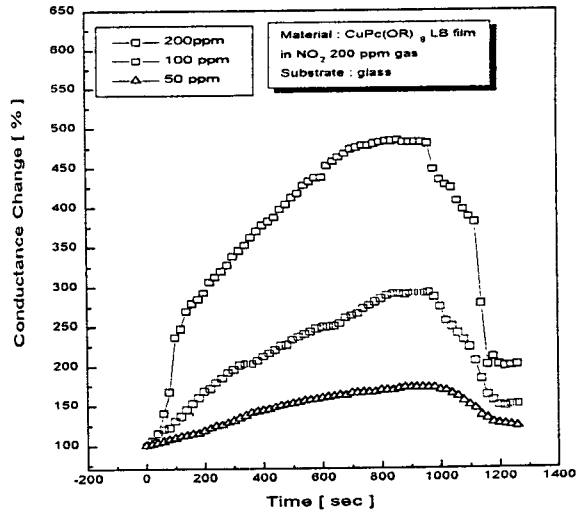


그림 12. NO₂ 가스 농도에 따른 반응 특성.
Fig. 12. NO₂ gas sensitivity characteristics as a function of various gas concentrations.

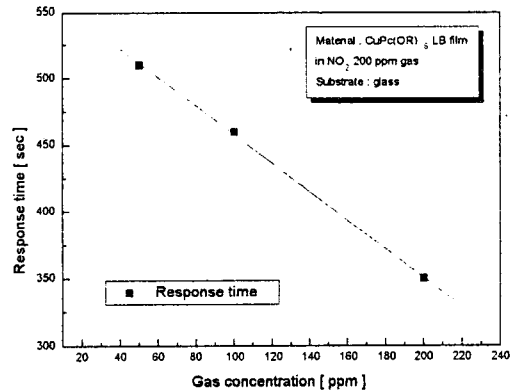


그림 13. 농도 변화에 따른 응답시간.
Fig. 13. Response time as a function of NO₂ gas concentrations.

면압과 분자당 극한면적이 각각 25mN/m과 74 Å²/molecule 임을 확인하였다.

2. 층수에 따른 프탈로시아닌 LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 가스 반응감도가 막의 두께가 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수 있었고, 그 반면에 응답시간과 회복시간은 길어짐을 알 수 있었다.

3. 온도에 따른 프탈로시아닌 LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 막의 온도가 150℃까지 증가함에 따라 가스 반응 감도가 증가하다가 200℃ 에

서는 가스 반응 감도가 감소하는 반면에 응답시간과 회복시간은 온도가 증가함에 따라 오히려 짧아져 150°C 이상의 온도에서는 포화가 됨을 알 수 있었다.

4. 농도에 따른 프탈로사이아닌 LB막의 NO₂ 가스 탐지 실험에서는 가스의 농도가 증가할수록 감도는 커지고 응답시간은 짧아지는 것을 확인하였다.

5. 본 연구를 통하여 CuPc(OR)₈ LB막을 NO₂ 가스 센서 재료로 사용하기 위하여는 29Layer 정도를 150°C에서 사용하는 것이 응답시간과 감도면에서 유리한 것으로 확인하였다.

※ 본 연구는 한국과학재단 특정연구과제 (95-0100-04-02-2)에 의해 수행되었음.

Reference

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 Ultrathin Organic Films**, Academic Press, Boston, 1991, p 101.
 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
 6. Arthur W. Snow and William R. Bager, "Phthalocyanine Films in Chemical Sensors", in **Phthalocyanine and Properties and Application**, C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, Eds., VCH, New York, p. 349, 1989.

저자소개



임준석
 1971년 7월 28일생. 1995년 홍익대학교 전기제어공학과 졸업. 현재 홍익대학교 대학원 전자전기공학부 석사 과정.



김정수
 1936년 3월 28일생. 1960년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대학교 전기공학과 졸업(석사). 1985년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1990년 일본 동경공업대학 객원교수. 현재 홍익대학교 전자전기공학부 교수. 당 학회 감사.



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