

Dilithium phthalocyanine(Li₂Pc) LB막의 온도에 따른 NO₂ 가스 탐지 특성에 관한 연구

The NO₂ gas detection characteristics of the Dilithium phthalocyanine(Li₂Pc) LB Film depending on the Temperatures

조형근*
& 김태완
김정수

홍익대학교 전기제어공학과
홍익대학교 물리학과
홍익대학교 전기제어공학과

Hyung-Keun Cho*
& Tae-wan Kim
Jung-Soo Kim

Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.
Dept. of Phys., Hong-ik Univ.
Dept. of Elect. and Cont. Eng., Hong-ik Univ.

Abstract

The NO₂ gas-detection characteristics were investigated using the functional organic Langmuir-Blodgett(LB) films of Dilithium phthalocyanines (Li₂Pc). 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. A proper number of layers for the gas-detection was proved to be 9 layers from a measurement of a change in the electrical conductivities when the films were exposed to the 200 ppm of the NO₂ gases. A response time, recovery time, and reproducibility were also studied. A proper temperature which was able to activate gas interaction between NO₂ gases and Li₂Pc LB films was around 150°C, judging from the electrical conductivities in a temperature range of 20 to 200°C. It was found that at 150°C there are increments of electrical conductivities by 65 times, 30 seconds of response time and 60 seconds of recovery time when the films were exposed to the gases.

1. 서론

현재 실리콘을 근간으로 하는 무기물 소자의 집적화에는 이미 그 한계점이 인식되고 있어 지금의 무기물 소자에 비하여 더욱 미세하고 집적화의 한계를 극복할 수 있는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.[1] Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 이러한 유

기 초박막 제작 기술의 하나로서, 물리 증착법(PVD), 화학 증착법(CVD) 등과 같은 다른 기술들에 비하여 분자막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자 배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다.[2]

Phthalocyanine은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하며 광 및 전기적 감응도가 우수한 반도체성 유기 물질로 널리 알려져 있다.[3][4] 이로 인해 Phthalocyanine은 그 특성이 다양한 전기·전자 소자에 응용되고 있으며 특히 NO_x 가스 와 같은 특정 가스에 민감한 성질로 인하여 가스 센서 응용에 커다란 주목을 끌고 있다.[5]

최근 산업의 급속한 발전은 환경 오염의 문제를 야기시켰고 이에 따라 센서의 중요성은 계속적으로 가중되고 있는 추세이다. 특히 그 중에서도 가스 센서는 유독 가스의 위험한 상태로부터 생명을 지켜주는 중요한 역할을 담당하여 왔으며, 이의 중요성을 인식하여 많은 연구 기관에서 지속적인 연구를 수행하고 있다. 또한 기존의 무기물 센서의 기능을 대체하고 좀 더 소형화 박막화된 형태의 유기물 센서에 대한 연구도 활발해 지고 있다.

이미 본 연구실에서는 Phthalocyanine 유도체인 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP), Dilithium phthalocyanine(Li₂Pc), Tetra-3-hexadecyl-sulphamoyl-copperphthalocyanine(HDSM-CuPc)을 성막 물질로 LB막을 제작하였고, 이를 이용하여 Phthalocyanine LB막의 전기적인 특성과 상온에서의 기초적인 NO₂ 가스 탐지 특성에 관하여 발표한 바 있다.[8][9] 그러나 가스 센서로의 응용을 위해서는 온도 변화 및 농도 변화에 대한 다양한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 온도에 따른 Li₂Pc LB막의 NO₂ 가스의

탐지 특성을 연구하여 가스 센서로의 응용 가능성을 살펴 보았다.

2. 실험 방법

(1) 성막 물질과 π -A isotherm

본 연구에 사용된 시료는 Phthalocyanine 유도체들 가운데 하나인 Li_2Pc ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Li}_2\text{N}_8 = 526.41$)이며 이 물질은 NO_2 가스에 민감한 기능성 유기 물질이다. π -A isotherm은 moving-wall type LB막 제작 장치(NL-LB-240S-MWA)를 이용하여 측정하였으며, subphase는 초순수($\sim 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), solvent는 acetone과 chloroform을 각각 사용하였다.

(2) 막의 누적

Li_2Pc 를 분산시키기 위한 분산 용액은 chloroform과 acetone를 1 : 1로 섞어 10^{-3}mol/l 의 농도로 하여 solvent로 사용하였다. substrate는 spectroscopy ellipsometry에 의한 두께 측정과 가스 실험을 위하여 silicon wafer와 slide glass가 각각 사용되었고, 가스 실험을 위한 전극 제작은 친수 처리된 slide glass 위에 알루미늄을 10^{-5} Torr의 진공도에서 진공 증착하여 만들었다. 막의 누적 방법은 Z-type으로 하였으며 누적 표면압은 30mN/m , dipping speed는 7mm/min 로 유지하였다.

(3) 측정

막의 두께 측정은 silicon wafer 위에 1, 5, 10, 16층을 각각 누적한 후 spectroscopic ellipsometry(Rudolf S2000)를 이용하여 관측하였다.

가스 실험은 본 실험실에서 제작한 가스 실험 장치를 사용하였고 1, 3, 5, 7, 9, 11층의 막을 그림 1과 같이 하부 전극이 증착된 유리 기판 위에 누적한 후 200ppm 의 NO_2 가스를 유입시키고 각각의 conductance 변화를 통하여 층수에 따른 선택도를 관측하였다. 이 때의 I-V 측정은 Keithley 238을 이용하여 0V에서 10V까지의 전압을 500ms의 간격을 두고 1V씩 증가시키며 수평 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. 또한 가스 반응의 적절한 온도를 관찰하기 위하여 온도를 변화시키면서 dc 5V 전압을 인가하며 NO_2 가스 in-out시 반응 시간과 회복 시간을 각각 측정하였다.

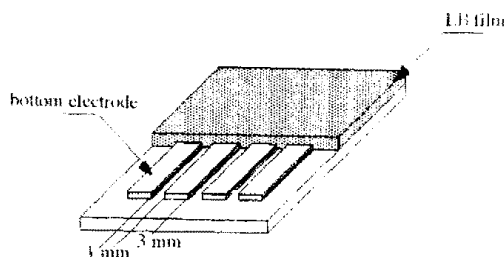


그림 1. 가스 실험시 I-V 특성 실험을 위한 전극 구조.

3. 결과 및 검토

(1) π -A isotherm

그림 2는 Li_2Pc 의 전형적인 π -A isotherm으로서 분자당 극한 면적은 약 14\AA^2 이며, 적정 누적 표면압이 약 $20 \sim 40\text{mN/m}$ 부근임을 알 수 있다.

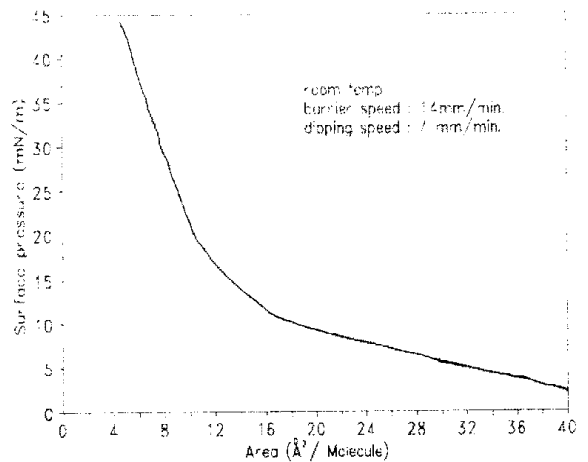


그림 2. Li_2Pc 의 π -A isotherm.

(2) 막의 누적 확인

막의 누적이 양호하게 누적되고 있는 지를 확인하는 방법에는 전이비, 정전 용량, 전기적 및 광학적 특성 측정 등 여러 가지가 있다. 그림 3은 층수별 두께를 측정한 결과로서 층수가 증가함에 따라 두께 역시 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

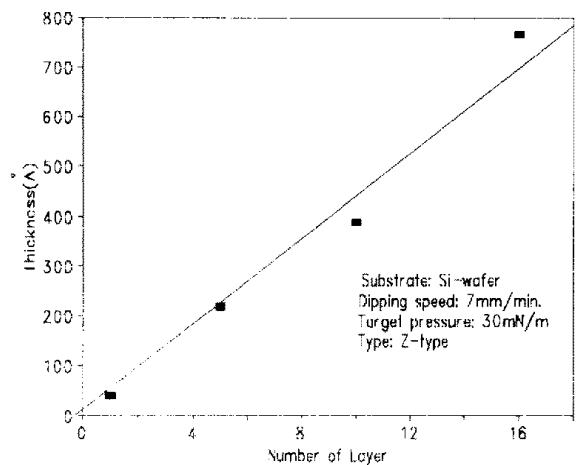


그림 3. ellipsometry measurement.

또한 측정된 막의 평균 두께는 약 40\AA 으로서 이는 이론치인 17\AA 보다 큰 값이며 따라서 분자들이 기판 상에 다층막으로 누적되었음을 알 수 있다.[6]

③ NO₂ 가스 반응 실험

그림 4는 NO₂ 가스 유입시 나타난 전기 전도도의 변화를 층수에 따라 나타낸 것이다. 이 때 9층 이하의 층에서는 LB막의 선택도(전기 전도도의 변화폭)가 층수에 따라 증가하는 것을, 9층 이상의 층수에서는 감소함을 알 수 있는데, 이는 NO₂ 가스 탐지 능력이 막의 두께보다는 표면의 질서도에 의존함을 보여주는 것으로 예측된다.

그림 5는 9층에서의 선택도를 측정하기 위한 I-V 특성 실험의 결과로서 NO₂ 가스 유입시 전기 전도도가 약 40배 정도 상승할 뿐만 아니라 가스 탈착시 원래의 상태로 돌아오는 복원성이 있음을 관찰할 수 있다.

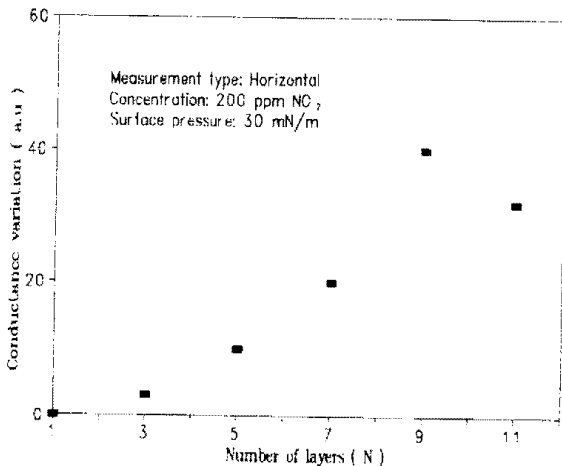


그림 4. 층수에 따른 선택도의 변화.

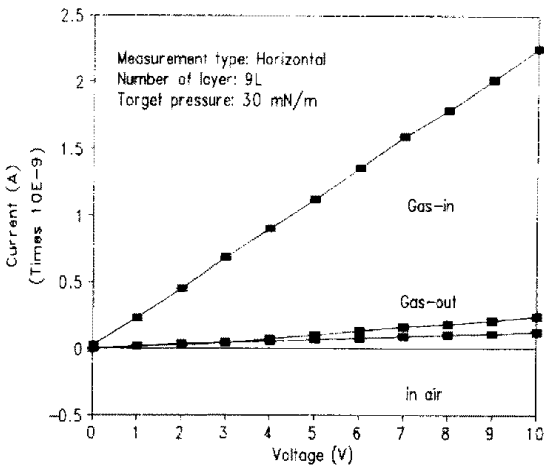


그림 5. 9층에서의 선택도를 관측하기 위한 I-V 특성 실험.

그림 6은 9층의 LB막에 NO₂ 가스를 유입, 유출시키면서 온도에 따라 관측한 반응 시간과 회복 시간의 결과이다. 이 때 전압은 dc 5V의 전압을 일정하게 유지시켰다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 반응 시간 및 회복 시간은 온도에 관계 없이 각각 30초, 60초 이내로서 제작된 Li₂Pc LB막이 가스 센서로서 응용 가능성이 큼을 알 수 있다. 또한, 그림 7은 NO₂가스 유입시 온도에 따른 전류값의 변화를 나타낸 것으로 상온, 50, 100, 150, 200°C에서 각각 약 40, 43, 45, 65, 48배의 상승을 나타냈고, 따라서 Li₂Pc LB막의 적정 가스 반응 온도는 다른 논문의 결과와 유사한 약 150°C 부근임을 알 수 있었다.[7]

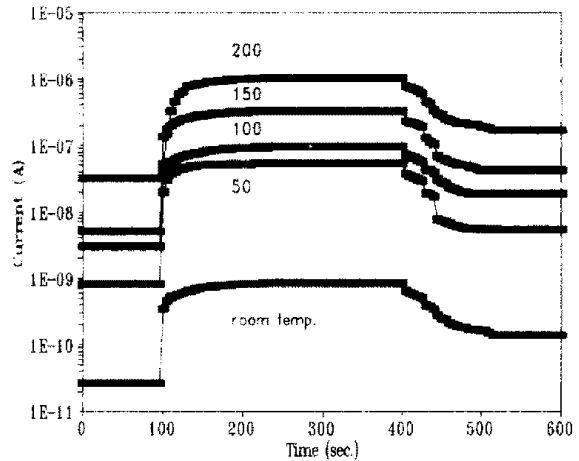


그림 6. 온도에 따른 반응, 회복 시간.

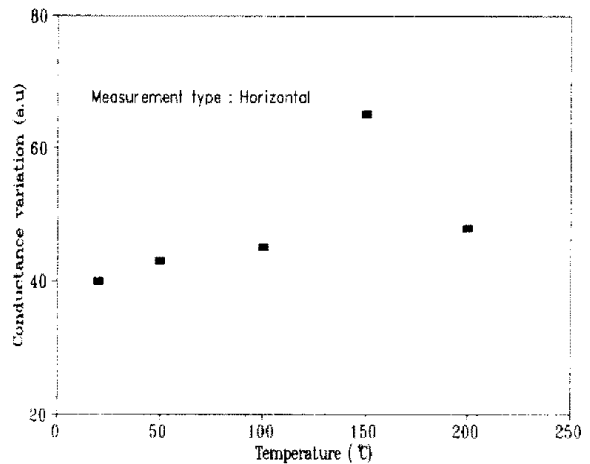


그림 7. 온도에 따른 선택도의 변화.

그림 8은 150°C에서의 선택도를 측정하기 위한 I-V 특성 실험의 결과로서 NO₂ 가스 유입시 전기 전도도가 약 65배 정도 상승할 뿐만 아니라 가스 탈착시 원래의 상태로 돌아오는 복원성이 있음을 관찰할 수 있다.

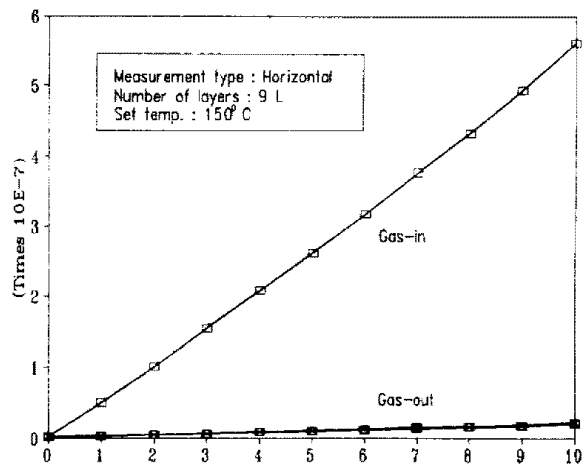


그림 8. 150°C에서의 선택도를 관측하기 위한 I-V 특성 실험.

결론

본 실험은 Li_2Pc 를 성막 물질로 LB막을 제작한 후 NO_2 가스에서의 탐지 특성을 연구한 것으로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. π -A isotherm을 통하여 30mN/m의 적정 누적 표면압을 얻었다.
2. ellipsometry에 의한 두께 측정을 통하여 막의 누적을 확인할 수 있었고, 측정된 막의 층 당 평균 두께는 약 40Å으로 관측되었다.
3. NO_2 가스 반응 실험에서 층수에 따른 선택도를 관측한 결과 9층의 적정 누적 층수를 얻었고, 이 때의 전기 전도도 상승은 약 40배로 나타났다.
4. 온도에 따른 반응 시간 및 회복 시간을 통하여 150 °C 부근의 온도가 적정 가스 반응 온도임을 알 수 있었다.
5. 센서로서 중요한 요소인 반응 시간, 회복 시간이 각각 30초, 60초 이내임이 관측되었고, 가스 탈착시 원래의 상태로 돌아오는 복원성이 있음을 관찰할 수 있었다.

위의 실험을 통하여 Li_2Pc LB막이 NO_2 가스 센서로서 활용 가능성이 있음을 예측할 수 있었다.

References

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. 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 A. B. P. Lever(eds.), Phthalocyanines : Properties and Applications, VCH, New York, 1989, pp 346-390.
6. S. Baker et al, "The preparation and properties of stable metal free phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, vol. 99, pp 53-59, 1987.
7. A. Wilson et al, "A Microprocessor-controlled Nitrogen Dioxide Sensing System", Sensors and Actuators B, vol 4, pp 499-504, 1991.
8. 조 형근, 김 정수의 3인, "유기 초박막의 가스 특성에 관한 연구", 전기학회 하계 학술대회논문집 C, pp. 1298-1300, 1994.
9. 김 형석, 김 정수 외 4인 " LB법에 의한 Copper-tetra-tert-butylphthalocyanine(CuTBP)의 막 제작과 NO_2 가스

탐지 특성에 관한 연구", 전기전자재료 학회 춘계 학술대회 논문집, pp. 79-82, 1994.