

Metallophthalocyanine Macrocylic 화합물의 유기용제 센서 특성

강영구 · 김동현* · 노상철*

호서대학교 안전시스템공학과 · *단국대학교 의과대학부속병원 산업의학과

1. 서 론

Metallophthalocyanine Macrocylic Compounds를 이용하여 박막 films을 제조하여 solvent sensor의 특성에 대한 연구실험을 수행하여 산업환경에서 인체에 유해한 유기용제의 sensing material로서의 적용 가능성을 검토하였다. 측정에 사용한 유기용제의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Ammonia 및 1,1,1-trichloroethane 이었다. Solvent sensing 특성으로는 전기저항 변화를 측정 분석하였다. 또한 실험한 metallophthalocyanine macrocylic compounds는 Copper phthalocyanine, Dilithium phthalocyanine 등을 사용하였고 이러한 methallophthalocyanines과 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine and/or Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 blend하고 spin-coating, 진공증착 박막을 제조하여 유기용제 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정 분석하였다.

2. 실험

2.1 물질

본 논문에서 실험에 사용한 유기용제는 1-Chloronaphthalene(Fluka), Toluene(Baker Analyzed). Chloroform (Sigma). Acetone(Sigma-Aldrich). Acetic acid(Dunksan pure chemical Co., Ltd.). Ethyl alcohol(CARLO ERBA REAGENTI). Methyl alcohol(Dunksan pure chemical Co., Ltd.). Methyl isobutyl ketone(MERCK). Ammonia (Dunksan pure chemical Co, Ltd). Benzenesulfonylchloride(Sigma) 및 1,1,1-Trichloroethane(Aldrich)이었다.

또한 metallophthalocyanine으로는 CuPc(copper phthalocyanine, CMS Technologies Inc.)과 DiLiPc(dilithium phthalocyanine, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, SnPc(tin(II) phthalocyanine) was received as a special grade (dye content, Sigma-Aldrich)(Fig. 1). Metallophthalocyanine의 blend 물질로는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine(α -NPD, H.W.SANDS CORP.)와 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, Aldrich)를 사용하였다.

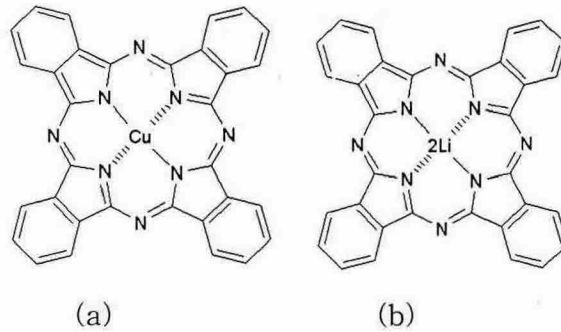


Fig. 1. CuPc(a) and DiLiPc(b) structures..

2.2 실험방법

(1) 센서의 제작

Spin-coated film은 Au electrode pattern 위에 Hanil micro-12를 사용하여 제작하였으며, evaporation film은 Au electrode pattern 위에 ELDORADO-100 (OELD SYSTEM, Unitex Co. Ltd.)를 사용하여 증착하였다. Spin-coated thin film 제작에 사용한 metallophthalocyanine macrocyclic compounds solution의 혼합방법은 solvents(1-chloronaphthalene, chloroform, acetone)/metallophthalocyanines(CuPc, DiLiPc)과 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine(α -NPD), Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)를 표 1과 같이 혼합하여 사용하였다.

Table 1. The blend method of metallophthalocyanines and macrocyclic compounds solutions with NPD and MEH-PPV solutions for spin-coated thin films

Materials/Solvents	Compounds (3%)	NPD (1%)	MEH-PPV (0.4%)
CuPc/Chloronaphthalene	1		
DiLiPc/Acetone	1		
CuPc/Chloronaphthalene	1	1	
DiLiPc/Acetone	1	1	
CuPc/Chloronaphthalene	1		1
DiLiPc/Acetone	1		1
CuPc/Chloronaphthalene	1	1	1
DiLiPc/Acetone	1	1	1

(2) 센서의 특성 분석

Film의 표면특성은 AFM (Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA)으로 분석하였으며, Resistance는 Tektronix Multimeter로 분석하였다. 유기용제

(cetic acid, ethyl alcohol, methyl alcohol, ammonia and 1,1,1-TCE)의 농도에 따른 metallophthalocyanine macrocyclic compound thin film들의 resistance 변화를 volume(V)이 0.022984m³인 chamber를 이용하여 Tektronix Multimeter로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 물질과 films의 특성을 알아보기 위해 TGA (Metller, TGA-SDTA 851e), DSC (Metler Toledo, DSC-822e), AFM (Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA) 및 Tektronix Multimeter를 분석하였다..

3.1 특성 분석

AFM (Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA)을 이용한 Film의 표면특성 분석결과는 Fig. 2.에 나타내었다. CuPc와 DiLiPc의 evaporation method의 센서 표면 AFM 3D image는 Fig. 2에서와 같이 AFM surfaces roughness는 약 CuPc 4.1~14.3nm(7.5~8.1%), DiLiPc 10.3~22.2nm(7.9~11.5%)이었다. Cu phthalocyanine의 TGA (Metller, TGA-SDTA 851e) 및 DSC (Metler Toledo, DSC-822e)를 이용한 열적 특성의 분석결과는 Fig.3과 같다.

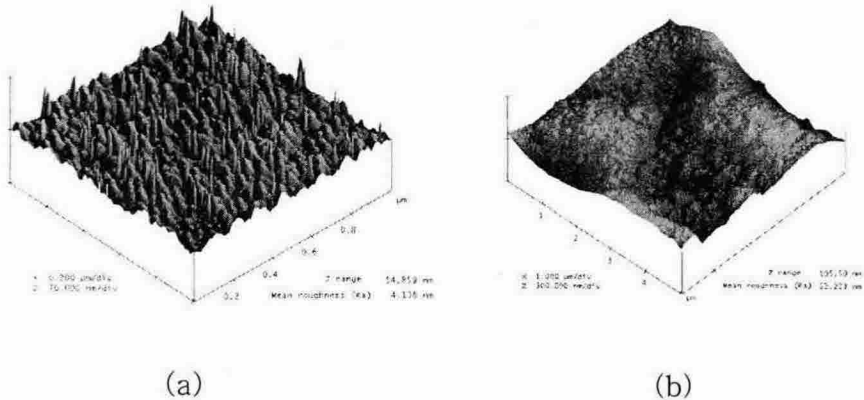
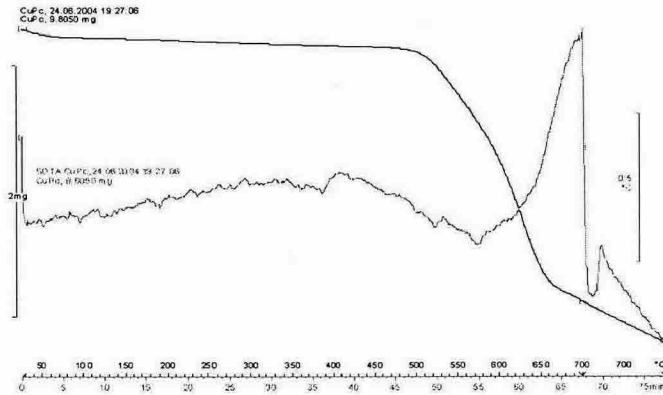
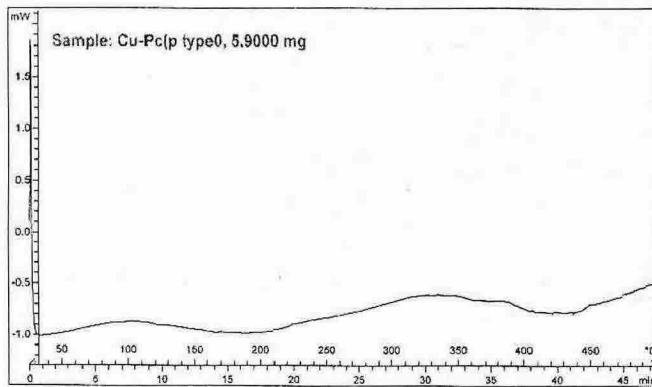


Fig. 2. AFM of evaporated films Cu phthalocyanine(a) and DiLi phthalocyanine(b)



(a)



(b)

Fig. 3. DTA/TGA(a) and DSC(b) curves of Cu phthalocyanine

3.2 Electrical Resistivity 시험

Cu phthalocyanine and DiLi phthalocyanine의 resistences 분석은 acetic acid, ethyl alcohol, methyl alcohol, ammonia 및 1,1,1-TCE의 농도에 따라 Tektronix Multimeter를 사용하여 분석 하였다(Table2, 3).

Cu phthalocyanine and DiLi phthalocyanine thin films의 반응은 유기용제의 농도가 증가할 수록 낮아지는 경향을 보였다. 또한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine과 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 혼합한 thin films에서도 유기용제의 농도가 증가할 수록 낮아지는 경향을 보였으며, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine과 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 모두 혼합한 thin films에서 더 낮은 반응을 나타내었다.

Table. 2. The percentage changes in electrical resistance of Cu phthalocyanines when exposed to several solvents.

Vapour	Concentration [ppm]	Percentage change in resistance[MΩ]			
		CuPc	CuPc +NPD	CuPc +PPV	CuPc +NPD +PPV
Acetic acid	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	-	-	-
	12,000	-	-	-	40.7
Ethyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	-	-	-	-
	saturated vapours	-	-	-	-
Methyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	-	-	-	-
	saturated vapours	41.1	48.9	44.3	49.0
Ammonia	2,000	-	-	-	-
	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	10.2	44.2	48.6
1,1,1-Trichloroethane	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	-	-	-
	12,000	-	-	-	-

4. 결 론

Metallophthalocyanine Macrocylic Compounds를 이용하여 박막 films를 만들어 solvent sensor의 특성에 대한 연구실험을 수행하였다. 측정에 사용한 유기용제의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Ammonia 및 1,1,1-trichloroethane이었다. Solvent sensing 특성으로는 전기저항 변화를 측정 분석하였다. 또한 실험한 metallophthalocyanine macrocylic compounds는 Copper phthalocyanine, Dilithium phthalocyanine 등을 사용하였고, spin-coating, evaporation 박막을 만들어 유기용제 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정 분석한 결과는 다음과 같다.

Cu phthalocyanine and DiLi phthalocyanine thin films의 반응은 유기용제의 농도가 증가할 수록 낮아지는 경향을 보였다.

또한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine 과 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 혼합한 thin films에서도 유기용제의 농도가 증가할 수록 낮아지는 경향을 보였으며, N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine 과 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 모두 혼합한 thin films에서 더 낮은 반응을 나타내었다.

Table. 3. The percentage changes in electrical resistance of DiLi phthalocyanines when exposed to several solvents.

Vapour	Concentration [ppm]	Percentage change in resistance[MΩ]			
		DiLiPc	DiLiPc +NPD	DiLiPc +PPV	DiLiPc +NPD +PPV
Acetic acid	4,000	-	-	-	-
	8,000	15.8	11.4	11.1	15.8
	12,000	2.2	3.5	4.0	5.8
Ethyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	11.4	40.6	10.9	34.5
	saturated vapours	5.4	35.7	7.1	25.9
Methyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	14.7	19.6	7.2	15.2
	saturated vapours	2.6	6.4	4.9	4.3
Ammonia	2,000	-	-	-	-
	4,000	22.3	21.3	15.6	29.1
	8,000	3.7	18.1	11.1	34.5
1,1,1-Trichloroethane	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	-	-	-
	12,000	-	-	-	-

참고문헌

- [1] B. Leyer, H. Knözinger, H. Schmelz, H. Göbel, H. Meixner, T. Scherg 'Preparation of AlVO₄-films for sensor application via a sol-gel/spin-coating technique', Thin Solid Films, Volume 310, pp.228-233, 1997
- [2] Young Goo Kang 'Synthese und Eigenschaften monomerer und axial polymerisierter Phthalocyaninoruthenium(II)-Verbindungen' Tübingen Univ., Erlangung des Grades eines Doktors, pp.2-154, 1992
- [3] Hiroyuki Sasabe 'Hyper-Structured Molecules', Chemistry, Physics and Applications, pp.100-135, 2002
- [4] E. van Faassen, H. Kerp 'Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors', Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 88, pp.329-333, 2003