

NO₂가스센서용 phthalocyanine 유도체의 합성과 LB막의 제작 및 특성에 관한 연구

손 병 청

홍익대학교 공과대학 화학공학과

Study on synthesis of CuPc derivative and preparation of its Langmuir-Blodgett Films.

Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Sep. 13, 1994)

ABSTRACT

Ultra thin films of HDSM-CuPc(Tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine) were formed on various substrates by Langmuir-Blodgett method, where HDSM-CuPc was synthesized by attaching long-chain alkylamine(hexa-decylamine) to CuPc.

The reaction product was identified with FT-IR, UV-visible absorption spectroscopies, elemental analysis and thin layer chromatography. The formation of ultrathin films of HDSM-CuPc was confirmed by FT-IR and UV-visible spectroscopies.

여 확인하였으며, Langmuir-Blodgett법을 이용하여 막의 누적상태를 조사하였다.

I. 서 론

21세기의 최첨단 산업 사회에 있어서는 좀 더 발전된 생산기술에 의한 생산방법, 품질관리 그리고 신뢰성 등이 절실하게 요구될 것이다. 이러한 것들은 컴퓨터에 의해 제어되는 생산체계를 갖추고 있어야 하며 또한 센서 및 그에 부수되는 시스템들이 일괄적으로 개발되어야만 한다.

따라서 본 연구에서는 화학적, 열적으로 안정성이 크고, 전기절연성, 기계적성질 및 유전특성이 뛰어나 전자산업쪽에 많이 사용될 것으로 생각되는 금속 phthalocyanine 유도체인 HDSM-CuPc(Tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine)를 초박막으로 제작하여 NO₂ 가스 센서로 사용코자 합성하여 원소분석, FT-IR, UV spectrum을 이용하

II. 실험결과 및 검토

1. 성막분자의 합성

성막분자의 합성은 300mL 4구 flask에 Aldrich Co.에서 구입한 copperphthalocyanine 0.18mol을 chlorosulfonic acid 6.78mol에 용해시켜 2시간 동안 130℃에서 반응시키고, 80℃로 냉각시킨 다음, thionyl chloride 2.64mol를 첨가해서 80℃를 유지하면서 2시간 동안 반응시켰다. 냉각 후 NaCl-H₂O-ice혼합물에 서서히 가하여 결정으로 석출시킨 다음 여과하였다. triethylamine 1L에 hexadecylamine 0.9mol을 용해시킨 혼합물에, 위에서 제조한 생성물(copperphthalocyaninetetrasulfonylchloride)을

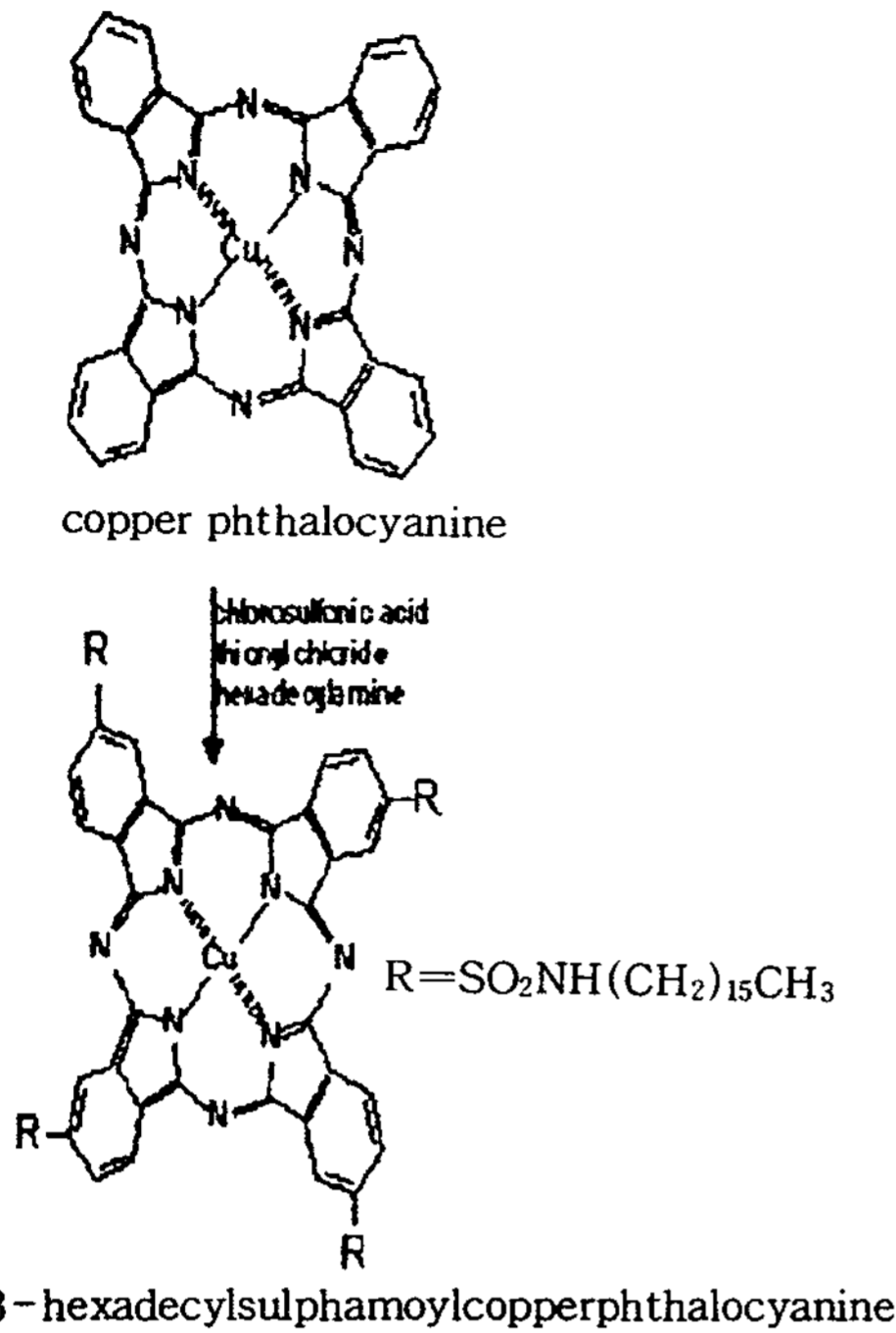


Fig. 1. 성막분자의 구조.

80℃에서 3시간 동안 reflux시켜 HDSM-CuPc을 제조하였다. 이를 Chloroform에 5% 농도가 되게끔 용해시켜 다량의 methanol에 소량씩 떨어뜨려 재결정하였다.

2. HDSM-CuPc의 분석

1) 원소분석

HDSM-CuPc는 CARLO ERBA사의 EA1108인 CHN 원소 분석기로 원소 분석을 하였으며, 그 결과는 Table 1과 같았다.

Table 1. 원소분석

시 료 명	분석원소 : 측정치(계산치)		
	C	H	N
HDSM-CuPc	63.179 (64.41)	8.2945 (8.333)	9.3969 (9.389)

원소분석 결과 측정치는 이론치와 측정오차범위에서 일치하였다.

2) UV spectrum 분석

UV spectrum은 Hewlett Packard 8452 DV-7 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 구하였다. 그 결과 Fig. 2와 같았다.

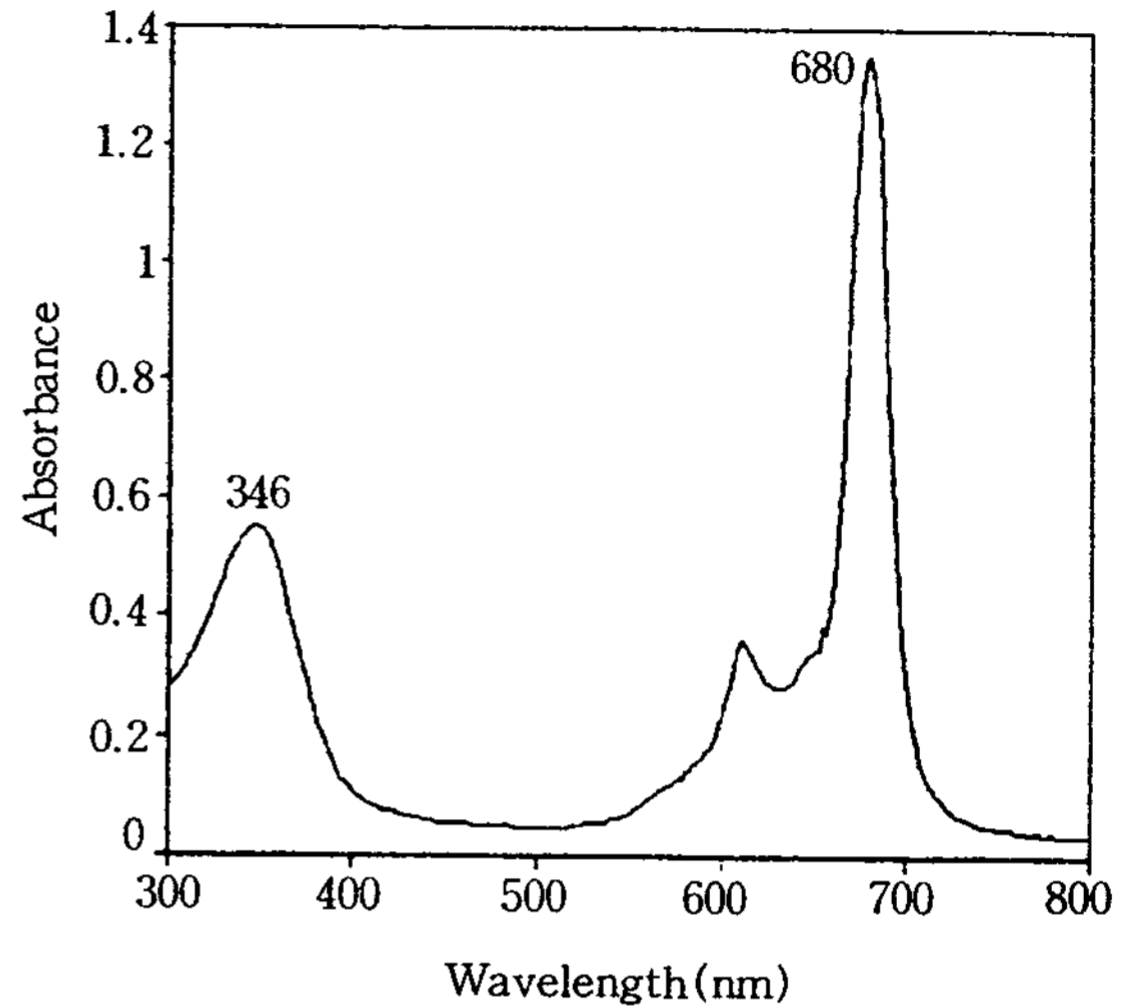


Fig. 2. HDSM-CuPc 자외선흡수 spectrum.

3) IR-spectrum 분석

HDSM-CuPc는 BIO-RAD사의 FTS-10 IR spectrometer를 사용하여 구하였으며, Fig. 3과 같았다.

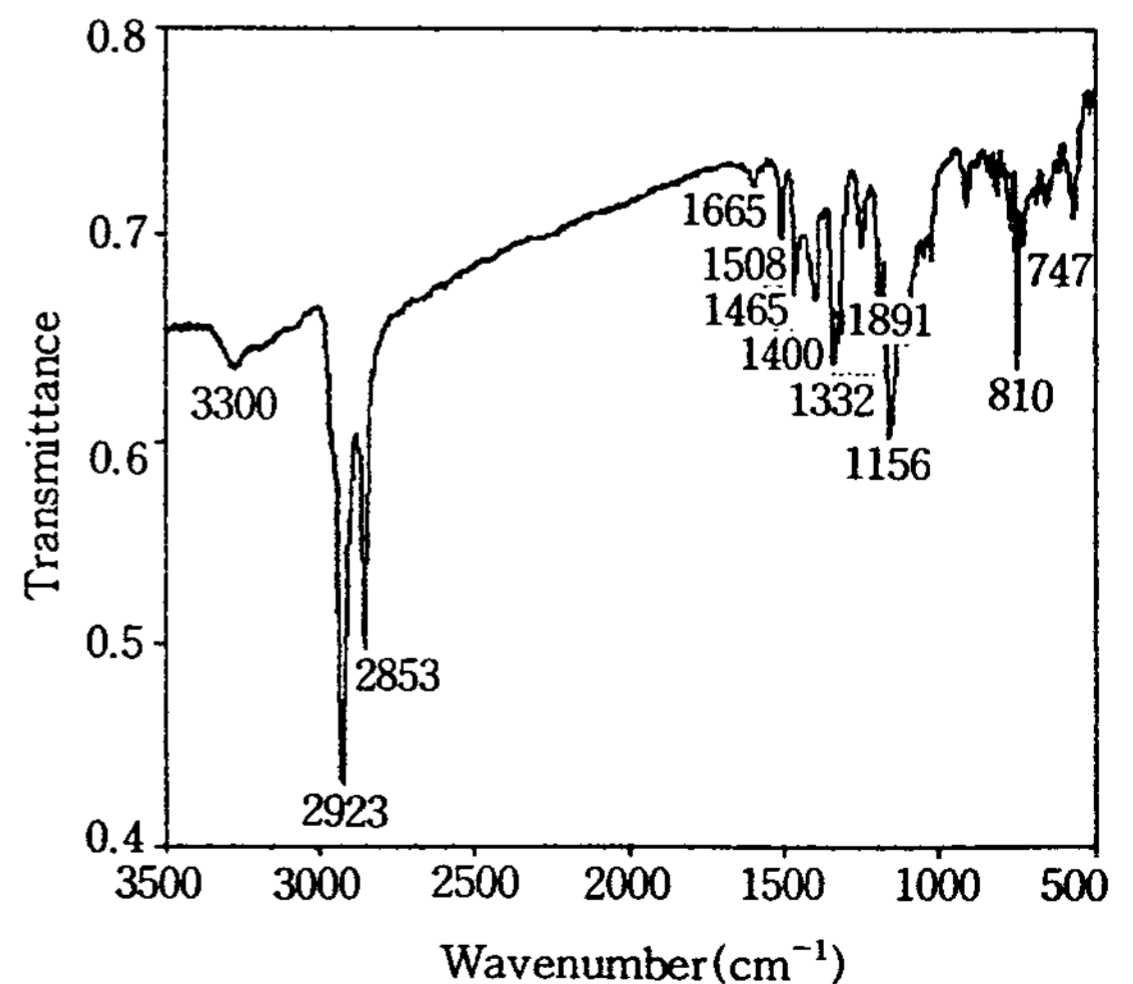


Fig. 3. HDSM-CuPc 적외선투과 스펙트럼.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 2923, 2853cm⁻¹에서 -CH₂-의 C-H 신축진동이 1465cm⁻¹에서 파라핀의 CH 대칭변각진동과 -CH₃의 C-H역대칭 변각진동, 747cm⁻¹에서 -(CH₂)_n의 골격진동, 1400과 1189cm⁻¹에서 -CH₂NH-의 CH₂변각 진동이 나타나고 있어 알킬아민기가 있음을 확인할 수 있었으며, 1332와 1156cm⁻¹에서 R-SO₂-NH-의 SO₂ 신축진동이 나타나고 있어 N-alkylsulfonamide기가 있음을 확인할 수 있었으며 3300과 1665cm⁻¹에서 -C=N- 환상 화합물의 C=N간 신축진동, 1332cm⁻¹에서 3급 아민의 C-N간 신축진동이 나타났으며 810cm⁻¹에서 비대칭 3치환기를 가진 벤젠환의 C-H 면외 변각진동, 1508 cm⁻¹에서 pyrrol환의 NH변각 및 C=C간의 신축진동이 나타나고 있어 합성하고자 하는 물질임을 확인할 수 있었다.

4) HDSM-CuPc의 π-A

Fig. 4에서는 LB막을 누적하기 위한 적절한 조건은 π-A 등온선으로부터 구할 수 있었다. Fig. 4는 HDSM-CuPc의 온도변화(11, 20, 25℃)에 따른 일반적인 π-A 등온선이다. Subphase의 온도 및 barrier의 압축 속도 등 여러가지 변수를 변화시키면서 π-A 등온선을 측정 한 결과, HDSM-CuPc를 누적하기 위한 적절한 조건은 Table 2와 같음을 알 수 있다.

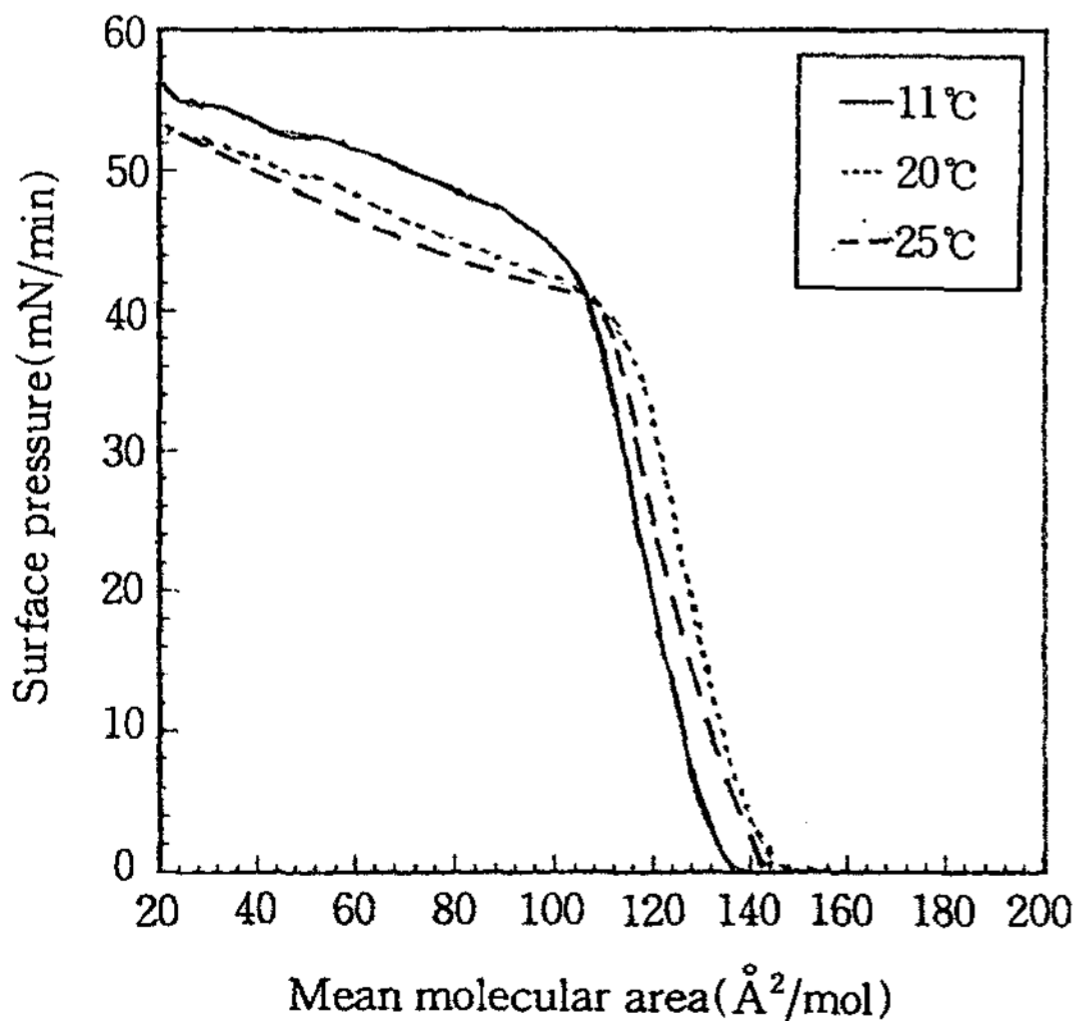


Fig. 4. HDSM-CuPc의 온도변화에 따른 일반적인 π-A 등온선.

Table 2. HDSM-CuPc의 누적 조건

subphase의 온도	20℃
barrier의 이동 속도	18mm/min
기판의 담금 속도	5mm/min
Table면압	32mN/m

π-A 등온실험 결과 한 분자가 차지하는 점유 면적은 145Å²이었다.

5) 누적 후의 UV spectrum 분석

Fig. 5는 합성물질을 chloroform에 녹여 70μl를 subphase에 뿌려준 후에 Z type의 막으로 누적할 때 HDSM-CuPc 층수를 3, 6, 9, 12로 다양하게 변화시키면서 측정한 자외선 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 346nm 및 680nm에서의 흡수 피크가 누적 층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 분자 수준에서 HDSM-CuPc LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 나타낸다.

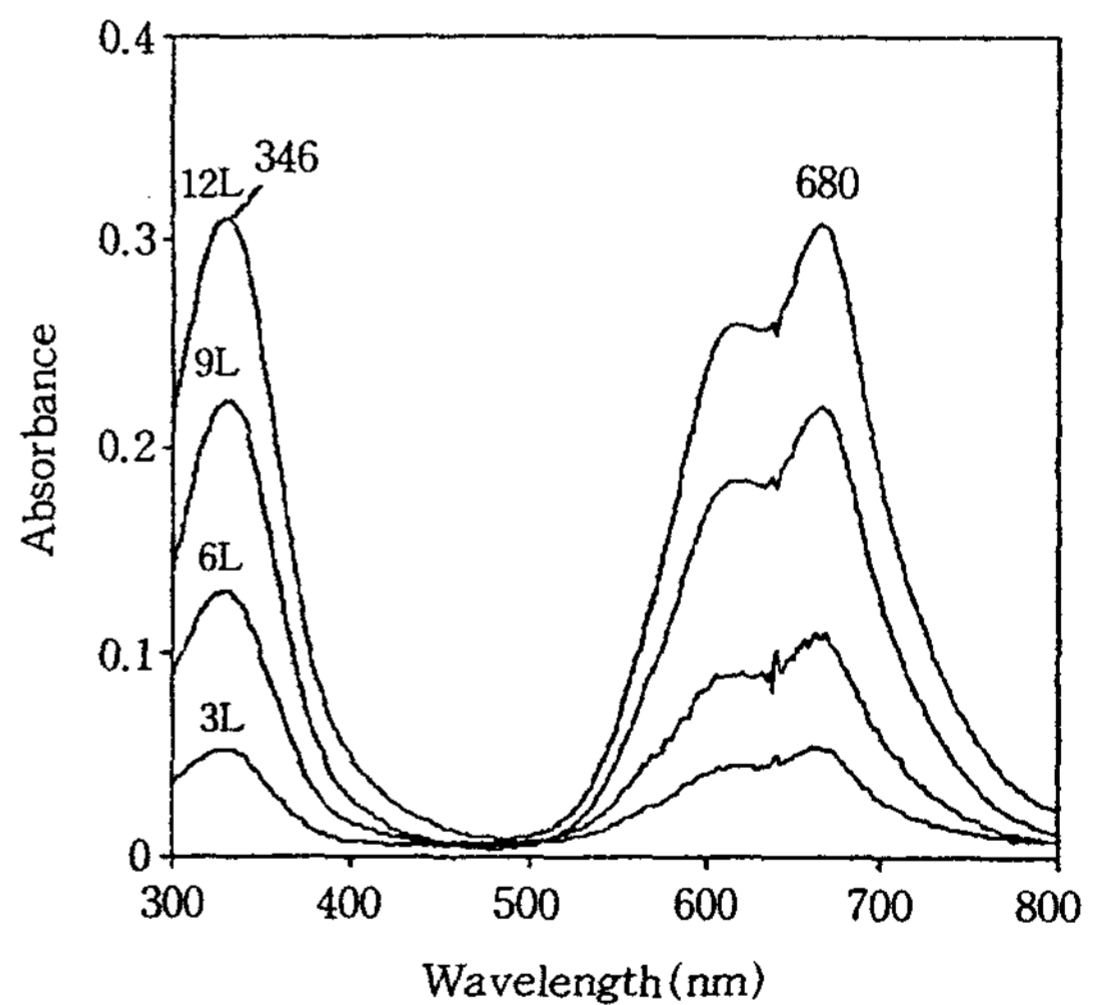


Fig. 5. HDSM-CuPc LB막의 흡수 스펙트럼.

6) 누적 후의 IR spectrum 분석

Fig. 6은 55층 누적한 HDSM-CuPc LB막의 자외선 투과 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 Fig. 4에서 보여주고 있는 합성한 물질의 스펙트럼과 동일하다. 따라서 HDSM-CuPc가 그대로 분자 수준에서 막이 형성되었음을 보여준다.

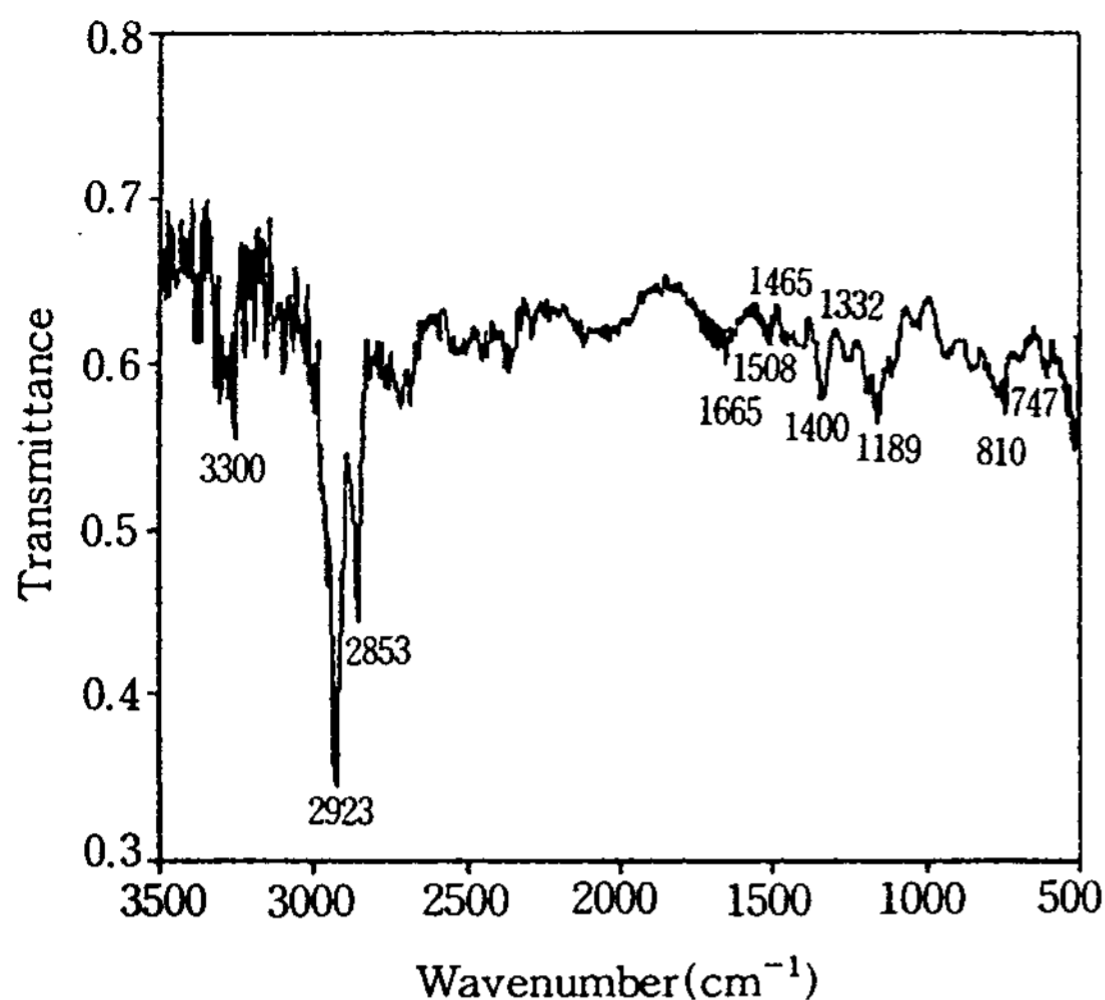


Fig. 6. HDSM-CuPc LB막의 적외선 투과 스펙트럼.

IV. 결 론

copperphthalocyanine 유도체인 HDSM-CuPc (tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine)를 합성하여 LB막을 제작한 후, 자외선 및 적외선 스펙트럼을 이용하여 누적 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HDSM-CuPc의 합성이 완료되었음을 CHN 원소분석, FT-IR, VU 스펙트럼을 이용하여 확인하였다.

2) 여러 조건을 변화시키면서 π -A 등온선 실험을 실시한 결과 HDSM-CuPc의 적절한 누적 조건은 barrier speed, 온도가 각각 18mm/min, 20°C이었다.

3) LB법에 의하여 HDSM-CuPc 초박막의 제작 및 두께를 분자 수준에서 제어할 수 있었으며 막이 형성된 후에는 용액상태와는 다른 자외선 흡수 스펙트럼을 보여주는 것으로 미루어 다른 형태의 분자배열을 하는 것으로 추측되며 이에 대한 연구는 계속 진행되어야 할 것이다.

문 헌

1. Martin J. stillman, et al., in *Phthalocyanines*, edited by C. C Leznoff and A. B .P Lever, pp 181~183(1989)
2. Abraham Ulman, in *Ultrathin organic films*, pp 167~176 Academic Press, Inc(1991)
3. M. C. Petty, et al., in *Langmuir-Blodgett films*, edited by Gareth Rorerts, pp93~123(1991)
4. L. K. Chau, et al., *J. Am. Chem. Soc.* pp351~353(1994)
5. D. Masurel, et al., *New J. Chem.* vol.11, pp5~6(1987)
6. J. F Van der pol, et al., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 23, pp155~162(1990)
7. Dorian Battisi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* vol. 114, No.4(1992)