

## 기능성 유기 초박막을 이용한 NO<sub>2</sub> 가스센서 개발을 위한 기초 연구

손병청 · 임병오 · 김용인 · 손태원 · 신동명  
주재백 · 정귀영 · 김영관 · 강우형 · 이병호

홍익대학교 공과대학 화학공학과

### Basic Studies for the Development of the NO<sub>2</sub> Gas Sensor Using Functional Organic Ultrathin Film

Sohn, B. C. · Rim, B. O. · Kim, Y. I. · Sohn, T. W. · Shin, D. M.  
Ju, J. B. · Chung, G. Y. · Kim, Y. K. · Kang, W. H. · Lee, B. H.

*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik university*

(Received March, 29, 1995)

#### ABSTRACT

Ultra thin films of Tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine(HDSM-CuPc) 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 Langmuir-Blodgett(LB) films of HDSM-CuPc was confirmed by FT-IR and UV-visible spectroscopies. A quartz piezoelectric crystal coated with LB films of HDSM-CuPc was examined as a gas sensor for NO<sub>2</sub> gas. HDSM-CuPc LB films were transferred to a quartz crystal microbalance(QCM) in the form of Z-type multilayers. Response characteristics of film-coated QCM to NO<sub>2</sub> gas concentrations over a range of 100~600ppm have been tested with a thickness of 5~20 layers of HDSM-CuPc. Changes in frequency by adsorption of NO<sub>2</sub> were increased with the number of LB layers and NO<sub>2</sub> concentration, but the response time was slow.

#### I. 서 론

대도시를 비롯하여, 산업 생산설비 밀집 지역에 있는 발전소, 소각로, 자동차 등으로부터 방출되는 폐가스에 의한 환경오염 문제가 심각해 지고 있다. 대기 오

염 물질중 큰 비중을 차지하고 있는 질소 산화물에 대한 국제적인 관심이 점차 고조되고 있으며, 우리나라도 대도시는 물론이고, 일부 중소도시에서도 질소 산화물에 의한 스모그 현상이 심화되고 있다. 따라서 질소 산화물에 대한 환경오염원의 제어 및 측정에 필요한 센서 제작 기술이 많이 연구되고 있으며, 그 중요성

이 더욱 부각되고 있다. 최근 연구되고 있는 NO<sub>x</sub>가스 센서 중에는, 미세한 질량의 변화를 수정 진동자의 공진 주파수 변화로 측정하는 수정압전소자(quartz piezoelectric crystal)의 응용 가능성이 활발히 연구되고 있다. 수정압전소자의 Table면에 특정 가스를 선택적으로 흡착하는 감응물질을 누적시켜, 흡착량에 따른 진동수 변화로 가스의 양을 탐지할 수 있게 된다. 센서에 사용되는 누적 물질은 분석될 가스에 대해 높은 선택도와 좋은 감응도를 가지고 있어야 하며, 화학적으로 가역적이고 안정된 반응성을 나타내야 한다.

금속 Phthalocyanine 계 유도체들은 NO<sub>2</sub>와 같은 산성가스에 대하여 민감한 sensitivity를 갖고 있으며, 화학적 및 열적으로도 안정성이 높기 때문에, 가스 센서로의 응용 가능성이 높은 재료로 주목받고 있다. 1980년대 이후 phthalocyanine 계 유도체들을 이용하여 Langmuir-Blodgett(LB) 법으로 박막을 누적한 연구들이 많이 보고되고 있으며, LB법을 이용하면 2차원적으로 잘 정렬된 박막을 제조할 수 있고, 또한 분자 차원의 두께를 제어할 수 있다는 잇점이 있다.

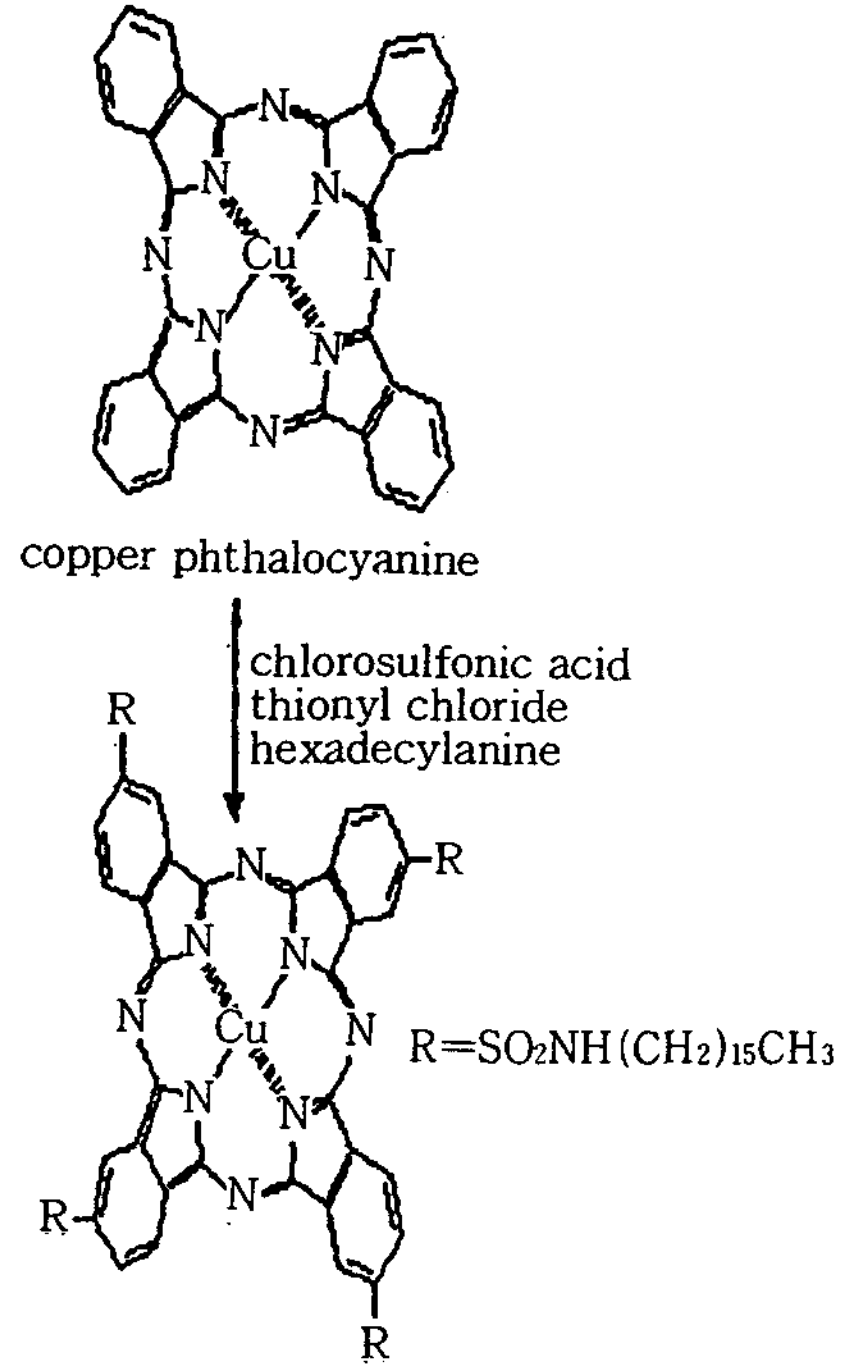
본 연구에서는 NO<sub>2</sub> 가스에 선택적 감응성을 지닌 것으로 알려진 copper phthalocyanine 유도체 중에서, HDSM-CuPc을 합성하고, 수정미세저울(QCM, quartz crystal microbalance)에 LB법으로 박막을 입혀 압전 가스 검지 소자를 제조하고, 이를 이용하여 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감응 특성을 고찰하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 성막분자의 합성

성막분자의 합성은 300mL 4구 flask에 Aldrich Co.에서 구입한 copperphthalocyanine 0.18mol을 chlorosulfonic acid 6.78mol에 용해시켜 2시간 동안 130°C에서 반응시키고, 80°C로 냉각시킨 다음, thionyl chloride 2.64mol를 첨가해서 80°C를 유지하면서 2시간 동안 반응시켰다. 냉각 후 NaCl-H<sub>2</sub>O-ice혼합물에 서서히 가하여 결정으로 석출시킨 다음 여과하였다. triethylamine 1L에 hexadecylamine 0.9mol을 용해시킨 혼합물에, 위에서 제조한 생성물(copperphthalocyaninetetrasulfonylchloride)을 80°C에서 3시간 동안 reflux시켜 HDSM-CuPc을 제조하였다. 이를 Chloroform에 5% 농도가 되게끔 용해시켜 다량의

methanol에 소량씩 떨어뜨려 재결정하였다.



tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine

Fig. 1. 성막분자의 구조.

HDSM-CuPc는 CARLO ERBA사의 EA1108인 CHN 원소 분석기로 원소 분석을 하였으며, 얇은막 크래마토그래피 및 HP사의 8452A Diode Array Type의 자외선 흡수 spectrometer, 그리고 BIO-RAD사의 FTS-10 적외선 투과 spectrometer를 사용하여 합성 여부를 확인하였다.

### 2. 금속 phthalocyanine 유도체의 LB막 제작

HDSM-CuPc에 대한  $\pi$ -A 등온선의 측정 및 LB막의 제작은 Kuhn형의 KSV 3000 누적 장치를 이용하였다. 그리고 subphase는 Milli-Q Reagent Water System으로 제조한 2차 증류수(18M $\Omega$ -cm)를 사용하였다. 자외선 흡수 스펙트럼의 측정을 위한 기판은 quartz를, 그리고 적외선 투과 스펙트럼 및 ellipsometry를 측정하기 위한 기판은 N형의 silicon wafer(100)를 사용하였다.

HDSM-CuPc 용액은 HDSM-CuPc powder를

chloroform에 1 $\mu$ mol/mL의 농도로 만들어 사용하였으며 여러번의  $\pi$ -A 실험 결과에 따라 고체막을 형성하는 32mN/m의 Table면압과 20 $^{\circ}$ C의 온도와 barrier에서 일정한 전이비를 갖는 Z형의 LB막을 누적하였다.

HDSM-CuPc LB막의 적외선 투과 스펙트럼 및 자외선 흡수 스펙트럼도 동일한 기기를 사용하였다.

### 3. Piezoelectric device 의 구조 및 측정 시스템의 구성

수정 진동자는 직경이 14.0mm인 수정에 Au 전극을 증착한, 기본진동수가 6.0MHz인 AT-cut quartz crystal(LEYBOLD INFICON, USA)을 사용하였으며, 증착된 Au 전극의 직경은 6.0mm이었다(Fig. 2). 누적 기판으로 사용된 Au 전극이 증착된 수정 진동자는 acetone 및 methanol로 각각 5분간 초음파로 세척하여, 진공건조기에서 40 $^{\circ}$ C로 약 20분간 건조한 후 사용하였으며, Table면압 32mN/m에서 5mm/min의 속도로 전이비가 0.9~1.1 사이의 값을 갖는 Z-type의 HDSM-CuPc LB막을 누적하였다.

측정용 cell로서는 부피가 25 $\times$ 15 $\times$ 10(mm<sup>3</sup>)인 SUS cell을 제작하여 사용하였으며, cell로 유입되는 가스의 유량을 조절하기 위하여 N<sub>2</sub> 및 NO<sub>2</sub> 용 0~1l/min 용량의 MFC(mass flow controller)를 부착하였

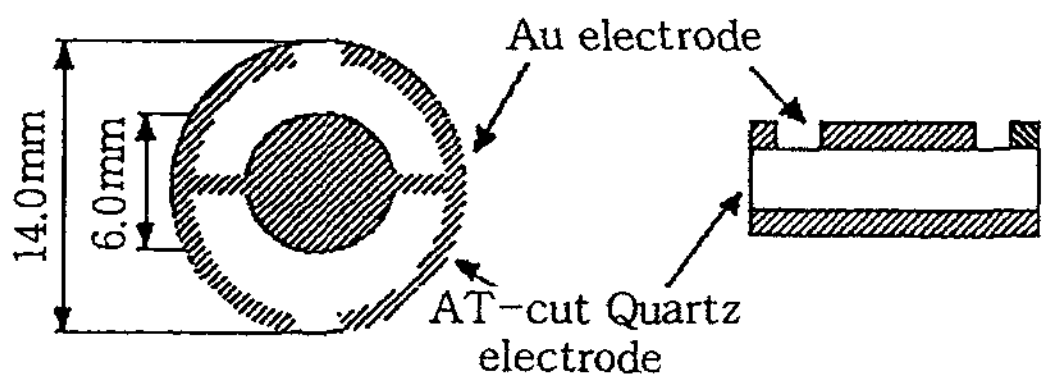


Fig. 2. 6.0 MHz AT-cut Quartz crystal.

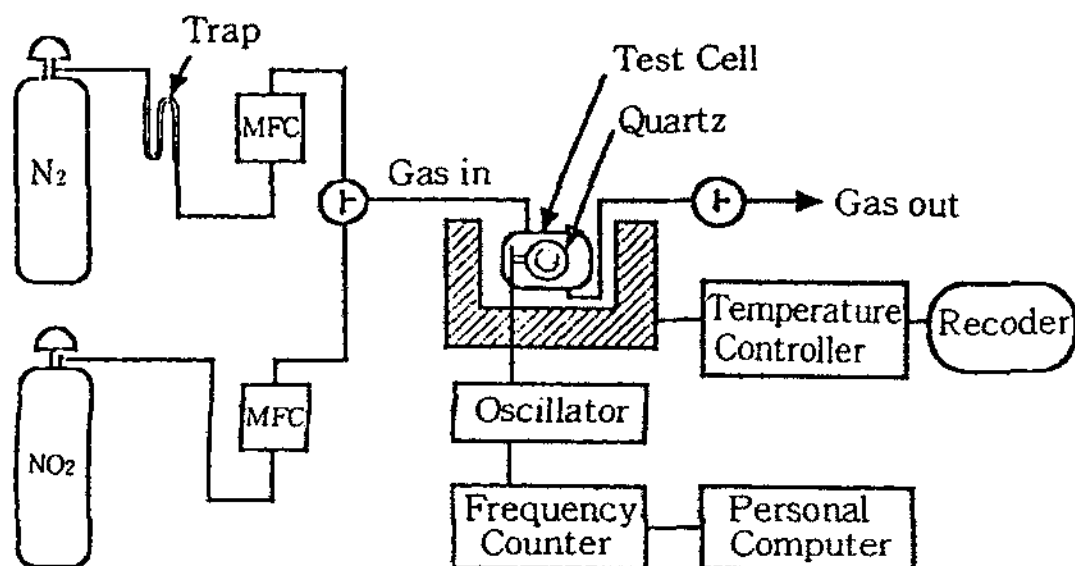


Fig. 3. 측정시스템의 구성.

다. N<sub>2</sub>는 순도 99.99%를, NO<sub>2</sub>는 1985ppm(N<sub>2</sub> 베이스)을 사용하였다. 진동수 변화는 Philips사의 PM66 80 frequency counter를 personal computer에 연결하여 사용하였다(Fig. 3).

## III. 실험 결과 및 검토

### 1. HDSM-CuPc의 분석

Fig. 4는 합성한 물질을 chloroform에 녹여서 자외선 흡수 스펙트럼을 얻은 것이다. 왼쪽의 346cm<sup>-1</sup>과 오른쪽 676cm<sup>-1</sup>에서 흡수 피크가 나타나는 것을 알 수 있는데 전자를 B band, 그리고 후자를 Q band라고 하며 이것은 각각 다른 에너지 준위에서의 전자 전이에 기인하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 KBr에 합성한 시료(HDSM-CuPc)를 섞어서 적외선 투과 스펙트럼을 측정한 것이다. 2919(2925 $\pm$ 15)cm<sup>-1</sup>에서는 -CH<sub>2</sub>-메틸렌기의 C-H사이의 신축 진동이 일어나고 2870 $\pm$ 15cm<sup>-1</sup>에서는 -CH<sub>3</sub>메틸기의 C-H사이의 신축 진동이 일어나는 것을 알 수 있으며 1347 $\pm$ 11, 1160 $\pm$ 10cm<sup>-1</sup>의 범위에서는 R-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> sulfoneamide의 SO<sub>2</sub> 신축진동이 일어나는 것을 알 수 있다.

Table 1은 원소 분석기를 이용하여 합성물질의 C, H, N의 성분비율을 분석한 결과이다.

위의 성분 분석 결과에서 측정치를 보면 측정 오차

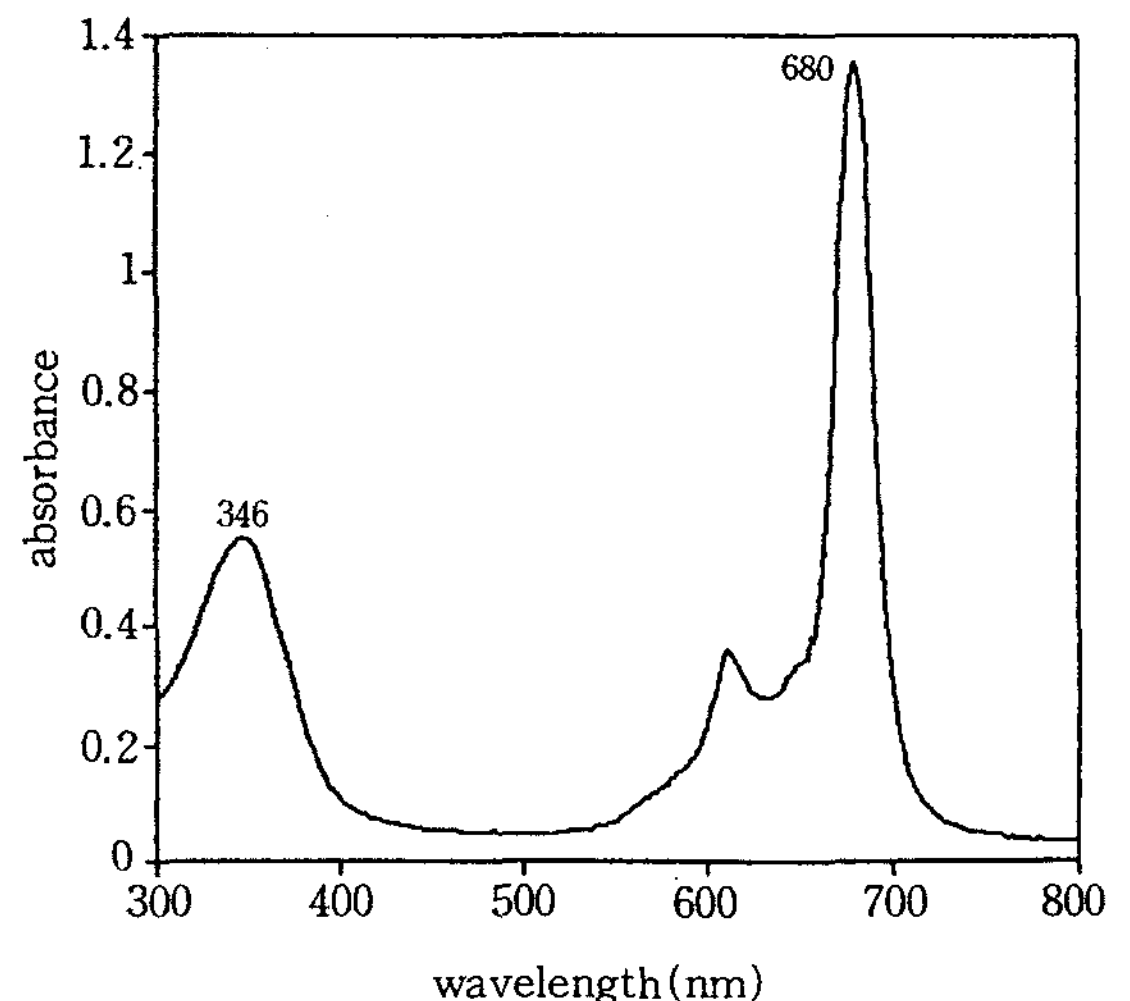


Fig. 4. HDSM-CuPc의 자외선 흡수 스펙트럼.

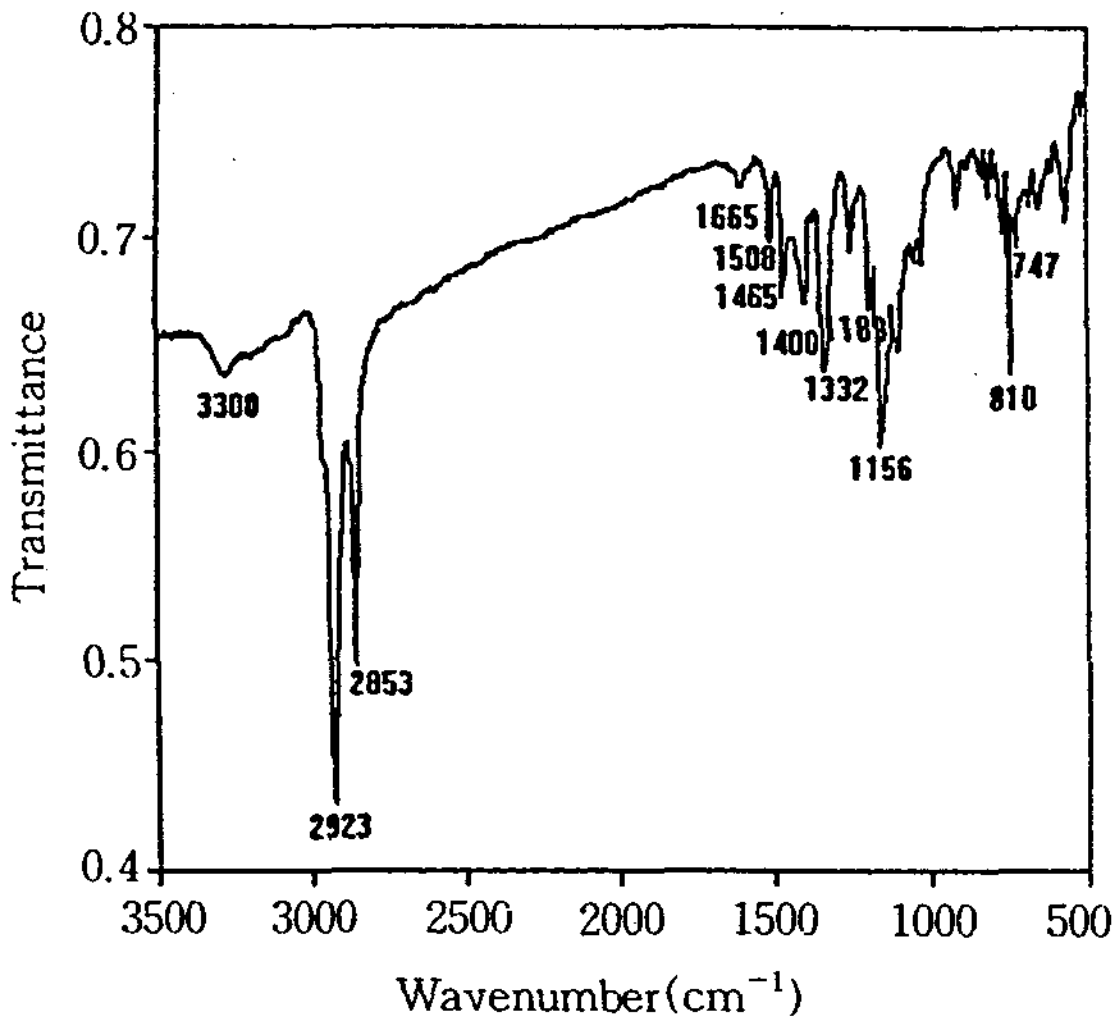


Fig. 5. HDSM-CuPc의 적외선 투과 스펙트럼.

Table 1. HDSM-CUPC의 원소 분석 결과

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

범위내에 드는 정도의 차이를 보이고 있는 탄소를 제외한 수소 및 질소는 계산치와 정확히 일치하고 있다. 따라서 여러가지 측정 결과를 놓고 볼 때 원하는 물질의 합성이 완료된 것으로 판단된다.

2. HDSM-CuPc LB 누적막 평가

LB막을 누적하기 위한 적절한 조건은  $\pi$ -A 등온선으로부터 구할 수 있었다. Fig. 6은 HDSM-CuPc의 일반적인  $\pi$ -A 등온선이다. subphase의 온도 및 barrier의 압축 속도 등 여러가지 변수를 변화시키면서  $\pi$ -A 등온선을 측정한 결과, HDSM-CuPc을 누적하기 위한 적절한 조건은 Table 2와 같음을 알 수 있었다.

$\pi$ -A 등온실험 결과 한 분자가 차지하는 점유 면적은  $135\text{\AA}^2$ 이었다.

Fig. 7은 합성물질을 chloroform에 녹여  $70\mu\text{l}$ 를 subphase에 뿌려준 후에 Z type의 막으로 누적할 때 HDSM-CuPc 층수를 3, 6, 9, 12로 다양하게 변화시키면서 측정한 자외선 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서

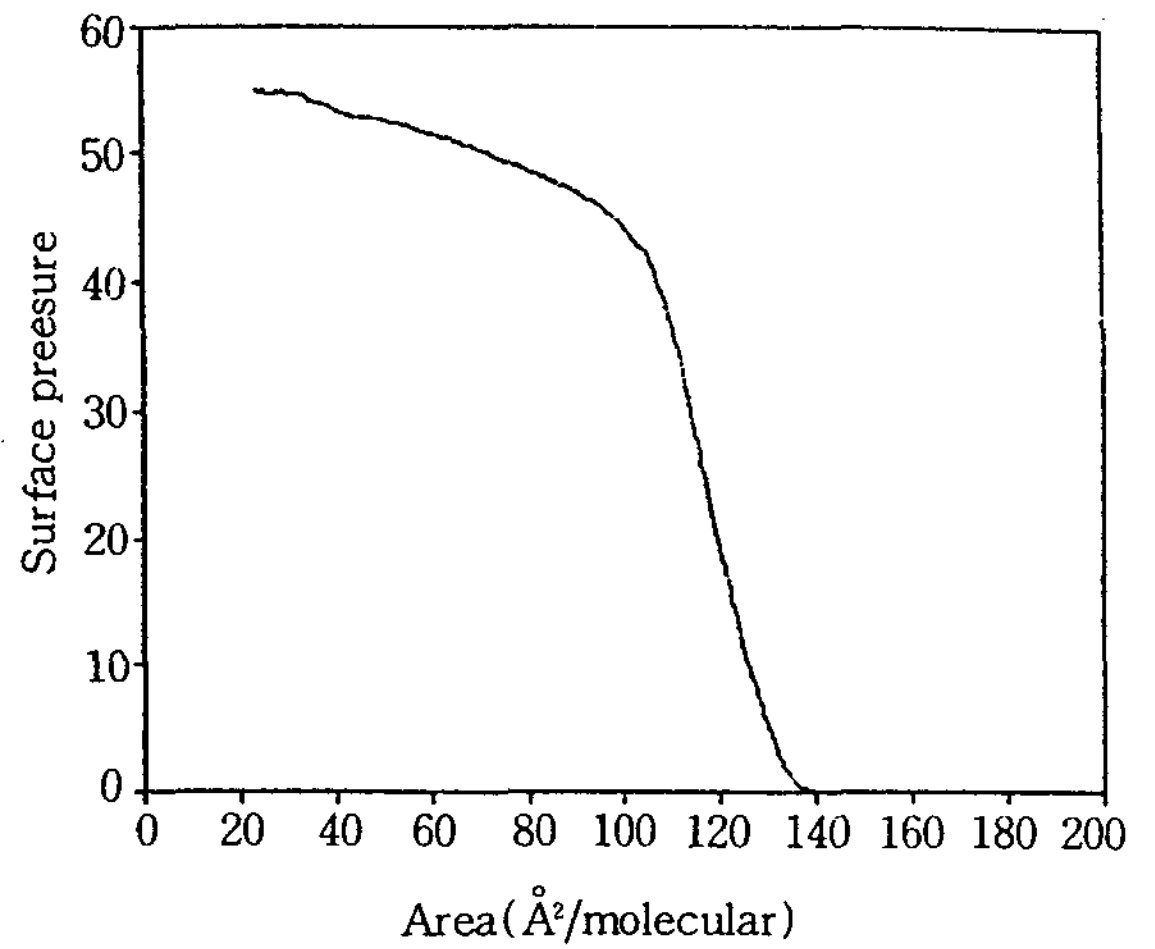


Fig. 6. HDSM-CuPc의 일반적인  $\pi$ -A 등온선.

Table 2. HDSM-CUPC의 누적 조건

subphase의 온도	20°C
barrier의 이동 속도	18mm/min
기판의 담금 속도	5mm/min
표면 압	32nmn/m

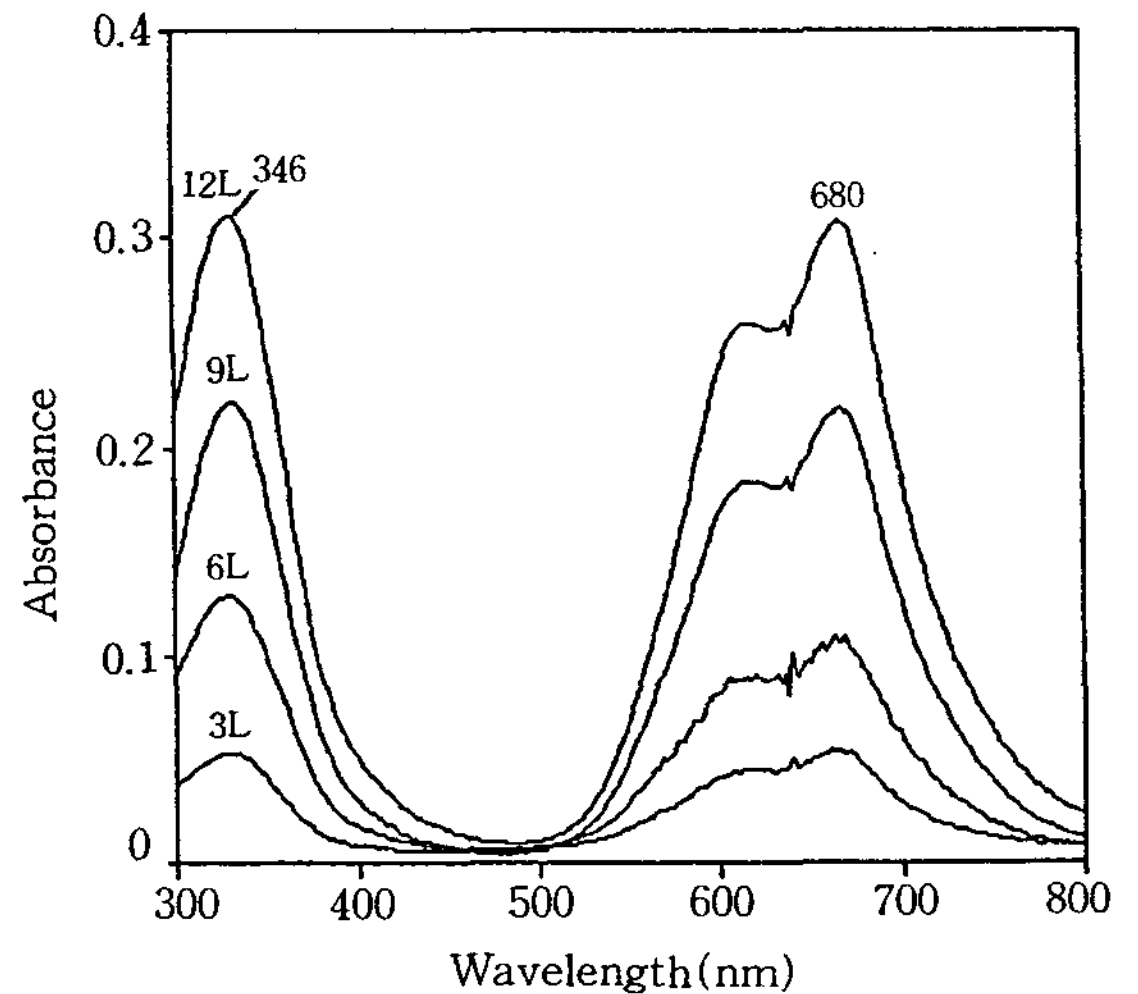


Fig. 7. HDSM-CuPc LB막의 흡수 스펙트럼.

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.

또한, 이 스펙트럼과 Fig. 4에서 보여준 용액상태에서의 HDSM-CuPc의 스펙트럼을 비교하여 보면 LB막 상태의 경우 Q band가 약간 blue-shift한 것을 확인할 수 있는데 이것은 막이 형성된 후에는 분자와 분자사이의 거리가 가까워지며 따라서, 분자 상호작용의 증대에 의하여 원래 분자가 갖고 있던 에너지 준위에 변화가 일어나기 때문에 일어나는 현상으로 해석된다.

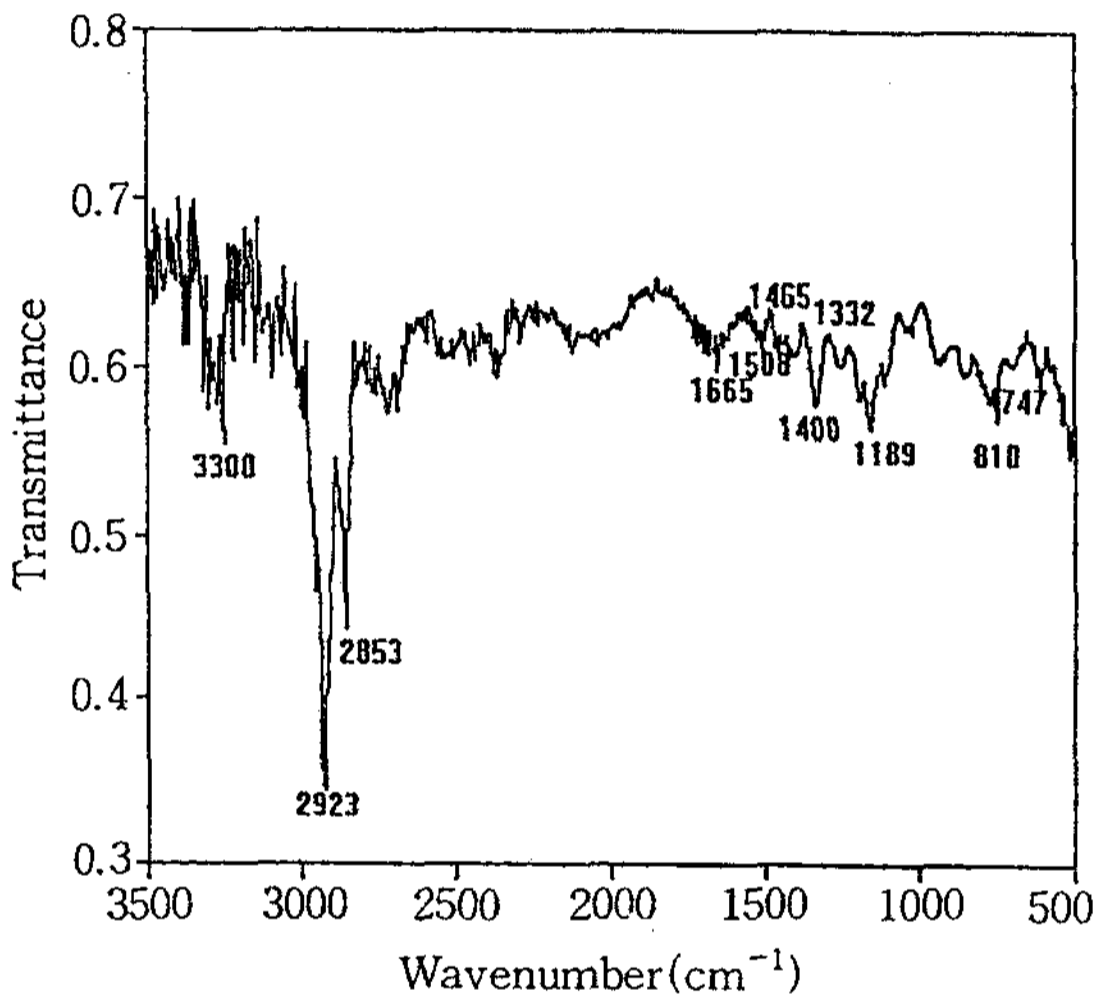


Fig. 8. 55층 누적한 HDSM-CuPc의 적외선 투과 스펙트럼.

Fig. 8은 55층 누적한 HDSM-CuPc LB막의 자외선 투과 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 Fig. 5에서 보여주고 있는 합성한 물질의 스펙트럼과 동일하다. 따라서, HDSM-CuPc가 그대로 분자 수준에서 막이 형성되었음을 보여준다.

3. NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감응성 측정

1) 누적 층수에 따른 감응성 측정

기본진동수가 6.0MHz인 AT-cut 수정 진동자에 HDSM-CuPc를 각각 5, 10, 15, 20층으로 LB막을 누적하여 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 감응 특성을 실험하였다. 200ppm 및 400ppm의 NO<sub>2</sub> 가스를 일정한 온도(20°C)로 유지되는 측정 cell에 주입한 후 진동수 변화를 측정하였다. Fig. 10에서와 같이 200ppm 및 400ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대해서, 누적층수에 대한 진동수 변화량은 직선적으로 증가함을 알 수 있다. NO<sub>2</sub> 가스는 electron acceptor 가스로서 MPc(M=metal)와 donor-acceptor 착체를 형성하는 것으로 알려져 있으

며, Metal-free phthalocyanine을 진공증착한 경우는 주로 Table면에서만 일어나는 것으로 해석되었으나, 본 실험 결과 Table면에서 형성된 착체 중 일부가 내부로 확산되는 것으로 보여지며, 이는 phthalocyanine에 부착된 기능기 및 LB막법에 의한 분자배열의 규칙성 등에 의해 보다 용이한 확산 통로의 형성에 기인한 것으로 추측된다. 그러나 응답시간이 길고(10 min), 가역성이 좋지 않은 것으로 나타났다.

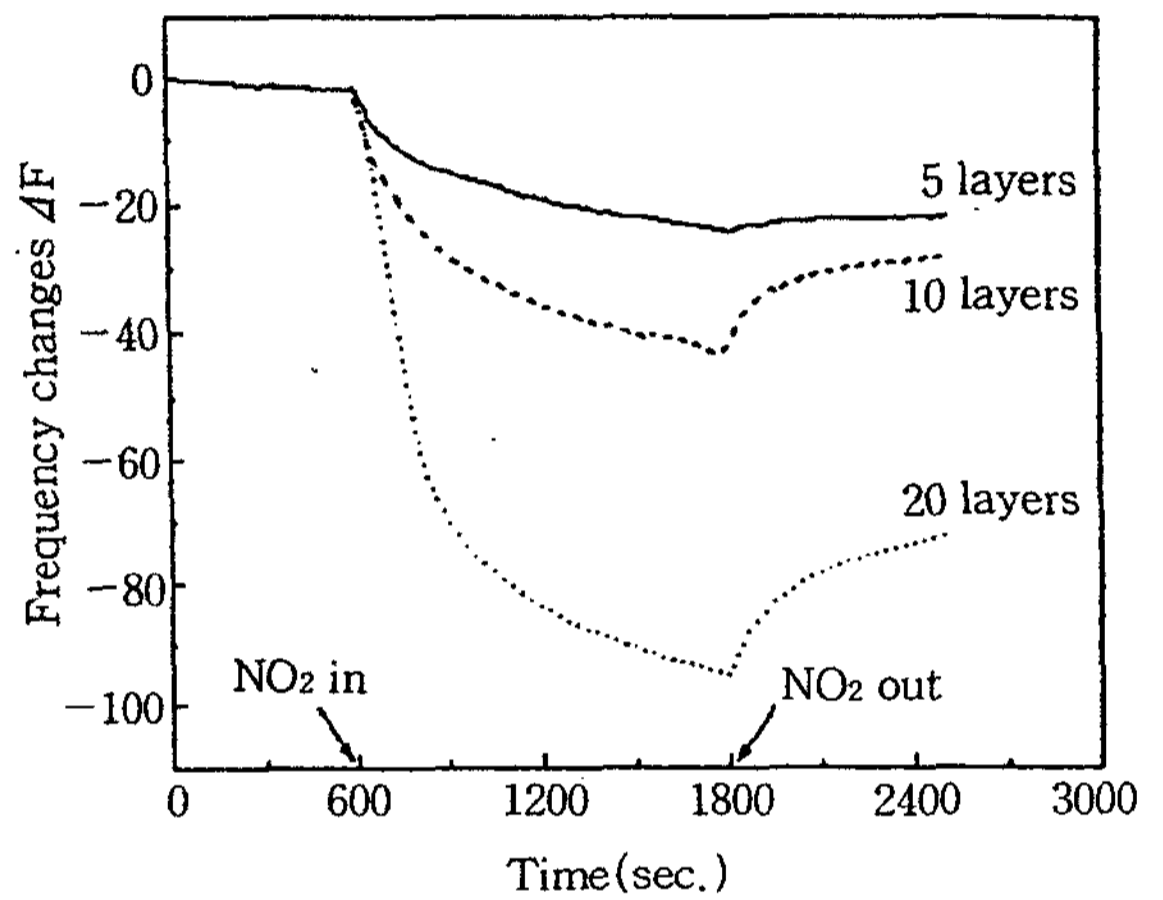


Fig. 9. QCM의 응답 특성.

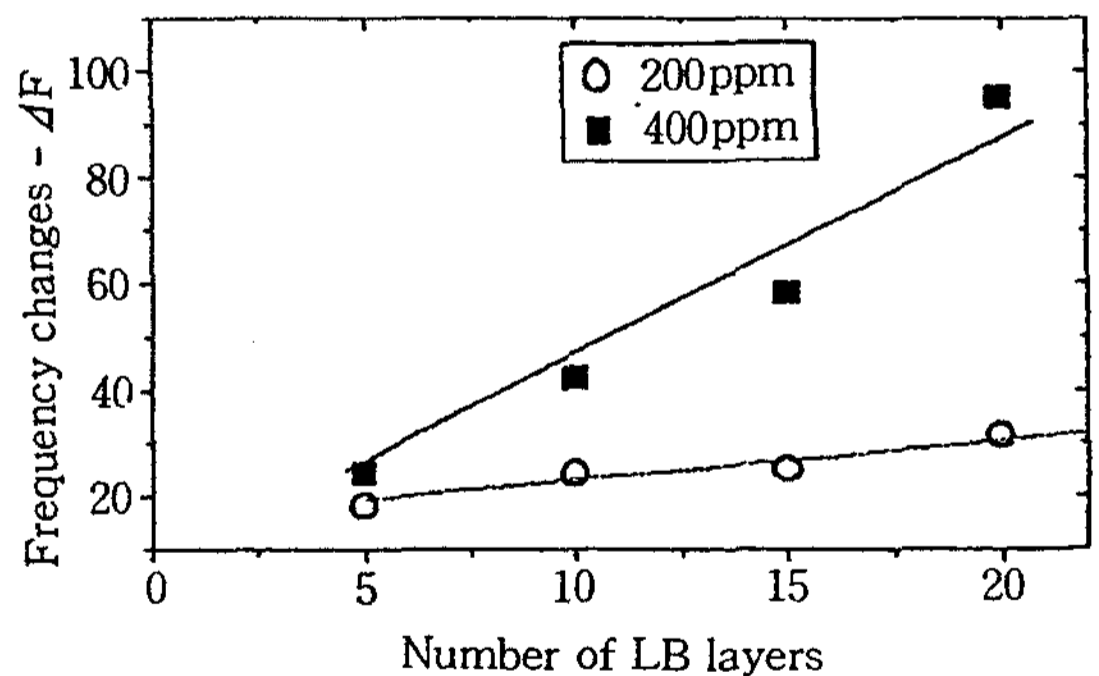


Fig. 10. HDSM-CuPc 누적에 층수에 따른 진동수 변화량.

2) NO<sub>2</sub> 가스의 농도 변화에 따른 감응성 측정

Fig. 11은 HDSM-CuPc를 20층 누적한 QCM 가스센서에 NO<sub>2</sub> 가스의 농도를 100~600ppm까지 변화시키면서 농도 변화에 따른 감응 특성을 나타내고 있다. 실험결과 약 400ppm까지는 농도에 따른 진동수 변화가 직선적인 관계를 나타냈으며, 그 이상 농도가 증가하면 포화되는 것을 알 수 있다.

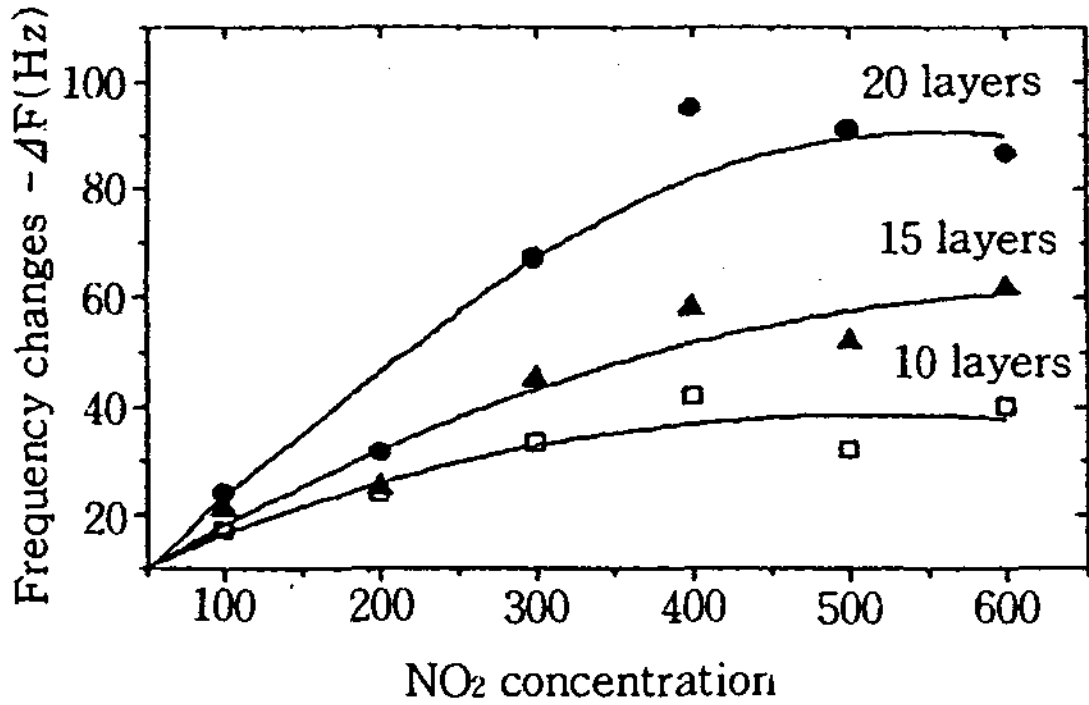


Fig. 11. NO<sub>2</sub> 농도변화에 따른 진동수 변화.

3) 온도 변화에 따른 감응성 측정

QCM 가스센서의 가역성을 개선하기 위하여 온도를 변화시켜 가스 감응 특성을 실험하였다. Fig. 12는 HDSM-CuPc를 20층 누적한 QCM 가스센서에 온도를 55°C로 유지하고, NO<sub>2</sub> 가스를 400ppm으로 주입하였을 때의 온도변화에 따른 감응 특성을 나타낸다. 응답시간에는 큰 변화가 없으나, 초기 진동수 변화량의 70% 이상을 회복하고 있어 가역성이 개선되었다.

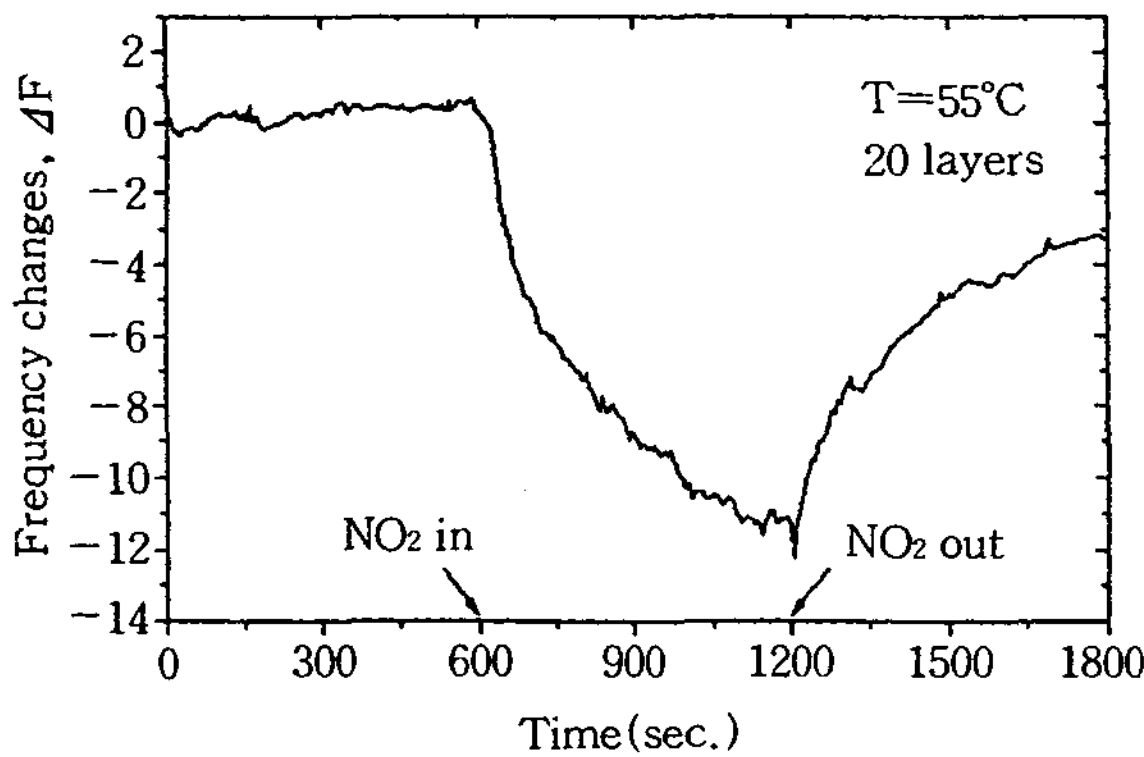


Fig. 12. 55°C에서 400ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대한 QCM 가스센서의 진동수 변화

Fig. 13은 400ppm NO<sub>2</sub> 가스에 대해, 20°C, 35°C, 55°C, 80°C의 온도변화에 따른 감응 및 탈착 특성을 나타낸다. 회복율을 가스 감응에 따른 진동수 변화에 대한 회복에 따른 진동수 변화라고 정의할때, 온도가 증가할수록 높은 회복율을 보이고 있으며, 80°C에서는 80% 이상의 회복율을 보이고 있다. 그러나 온도가 증가할수록 전체적인 진동수 변화량이 감소하여 낮은 감도를 나타내고 있다.

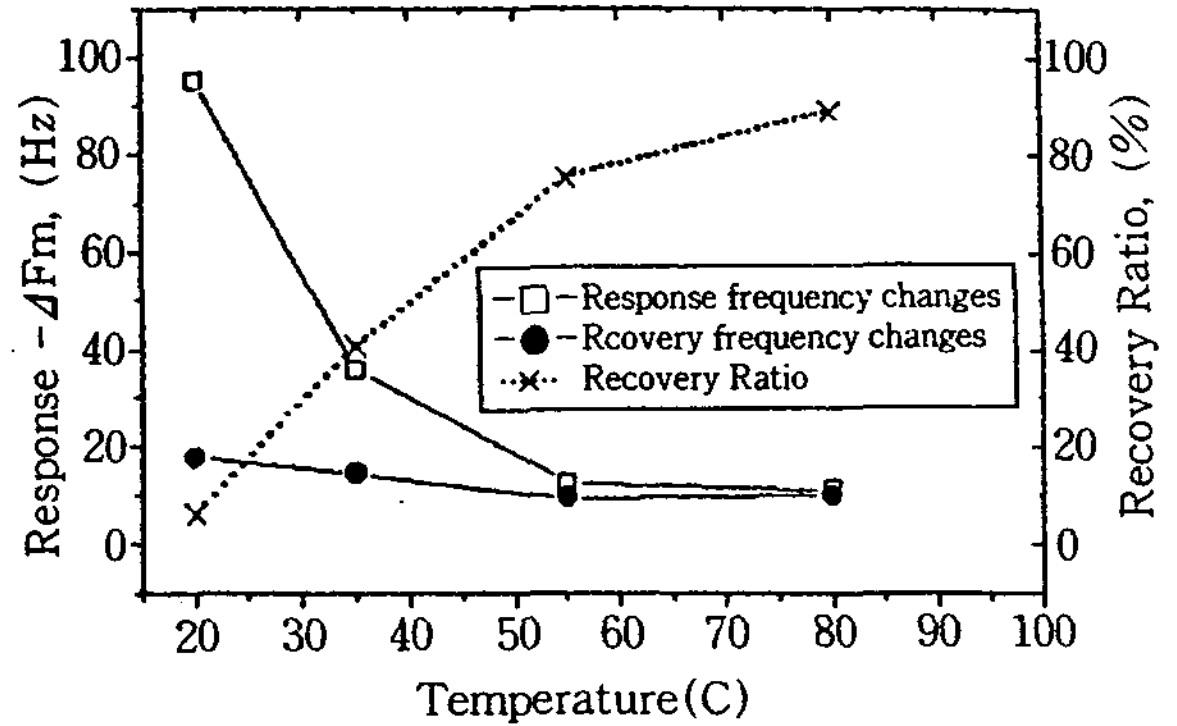


Fig. 13. QCM 가스센서의 온도변화에 따른 응답특성 및 회복율  
(NO<sub>2</sub> : 400ppm, HDSM-CuPc LB 20 layers)

IV. 결 론

copperphthalocyanine유도체인 HDSM-CuPc(tetra-3-hexadecylsulphamoylcopperphthalocyanine)를 합성하여 LB막을 제작한 후, 자외선 및 적외선 스펙트럼을 이용하여 누적 특성을 조사하였으며, 수정압전 소자에 LB막을 누적하여 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 센서 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) HDSM-CuPc의 합성이 완료되었음을 CHN원소분석, FT-IR, UV스펙트럼을 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.
- 4) Au전극이 증착된 수정압전 가스센서의 NO<sub>2</sub> 가스에 대한 측정한계는 상온에서 진동수 측정기의 해상도가 0.1Hz인 경우 약 0.4ppm이었으며, 측정범위는 0~400ppm이었고 응답시간은 약 10분 정도였다.
- 5) Au전극이 증착된 수정 압전소자의 경우 NO<sub>2</sub> 가스의 흡착에 의한 진동수 변화는 감응막의 누적 층수 및 NO<sub>2</sub> 가스의 농도에 일차적으로 비례하였다.

6) 온도가 증가할수록 Au전극이 증착된 수정 압전 가스센서의 가역성은 증가하였으나, 감도는 감소하였다.

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었음

### 참 고 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, pp. 93~123 (1991).

4. L. K. Chau, et al, J. Am. Chem. Soc. pp. 351~353(1994).

5. D. Masurel, et al, New J. Chem Vol. 11, pp. 5~6(1987).

6. J. F. van der pol, et al, J. Am. Chem. Soc. Vol. 23, pp. 155~162(1990).

7. Dorian Battisi, et al, J. Am. Chem. Soc. Vol. 114, No. 4(1992).