

LB박막을 이용한 프탈로시아닌의 광증감 기구에 관한 연구

金範九 · 金榮順*

동국대학교 이과대학 화학과
(1998. 7. 18 접수)

A Study on Photosensitization Mechanism of Phthalocyanines with LB Films

Bum Goo Kim and Young Soon Kim*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Koera
(Received July 18, 1998)

요 약. 프탈로시아닌의 광증감 기구를 연구하기 위하여 가용성 프탈로시아닌, copper(II) 4,5-dicarboxyphthalocyanine[CuPc(COOH)₂]와 copper(II) 4,5,4',5'-tetracarboxyphthalocyanine[CuPc(COOH)₄]을 합성하였다. 합성된 프탈로시아닌 유도체의 단분자층을 ITO유리기판 위에 LB방법으로 만들었다. CuPc(COOH)₂의 LB단분자층이 CuPc(COOH)₄의 막보다 더 규칙적인 배열구조를 가진 시료가 만들어짐을 표면압력-면적 곡선으로써 확인하였고 프탈로시아닌 유도체의 LB단분자층의 광전류를 측정하였다. 더 규칙적인 배열의 CuPc(COOH)₂ [$i_{max}=20.84nA$]가 CuPc(COOH)₄ [$i_{max}=10.50nA$]보다 전하발생효율이 거의 두배로 나타나는 결과를 얻었다.

ABSTRACT. The phthalocyanine(Pc) film can not be prepared by LB method because it is insoluble in organic solvents. In order to increase its solubility, two kinds of copper phthalocyanine derivatives (CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄) were synthesized and their monolayers were prepared by LB method. It is found from the surface pressure-area curves that the LB monolayer film of CuPc(COOH)₂ have more ordered structure than that of CuPc(COOH)₄. In the photocurrent characteristic the value of CuPc(COOH)₂ was superior to that of CuPc(COOH)₄. Therefore, it is found that the charge generation efficiency for phthalocyanines have influenced on its ordered structure as the functional groups.

서 론

프탈로시아닌 화합물(Pcs)은 azanitrogen원자들과 isoindole로 이루어져 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 갖는다. 또한 프탈로시아닌계 화합물은 합성이 비교적 쉽고 내열성, 내광성, 내약품성 등의 사용 특성 면에서 우수하기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다. 특히 광전도체,¹ 광수용체,² 광기록매체³ 및 전자사진감광체⁴ 등 여러 분야에서 연구되어 오고 있다.

역사적으로, Pcs는 1907년에 A. Brown이 우연히 발견한 이래, 1934년에 R. P. Linstead가 무금속 프탈로시아닌의 합성에 성공하여, 그 구조가 밝혀지면서 본격적으로 연구되어 왔다. Pcs는 크게 무금속 프탈

로시아닌(metal free phthalocyanine: H₂Pc)과 금속 프탈로시아닌(metallophthalocyanine: MPc)로 구분되는데, MPc는 macrocycle π 전자계의 중심에 금속이온이 배위하고 있는 구조이며, 중심금속에 따라 MPc의 특성이 변한다.⁵ D_{4h}의 대칭성을 갖는 MPc의 π 궤도는 분자 면을 대칭으로 하는 거울상 조각으로 부호가 반대로 되는 함수, 즉 e_g, a_{1u}, a_{2u}, b_{1u}, b_{2u}로 이루어지는 차원 기약표현(dimensional irreducible representation)을 갖는다. 여기서 a_{1u}가 최고 점유 분자궤도함수, HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)이고 e_g는 최저 비점유 분자궤도함수, LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)이다. 대부분의 반도체에서 HOMO는 원자가 띠(valence band)의 상

부에, LUMO는 전도 띠(conduction band)의 하부에 있다.⁶ a_{2u} 에서 e_g 로의 $\pi-\pi^*$ 전이는 프탈로시아닌 고리에서 이중결합의 공준계이션으로 인한 350 nm부근의 B밴드(Soret band)의 흡수 띠이고, a_{1g} 에서 e_g 로의 $\pi-\pi^*$ 전이는 600 nm부근의 Q밴드이다.⁶ 이러한 Q밴드 때문에 우리 눈에는 푸른색으로 보인다.

Pcs의 경우, p형 반도체의 특성이 나타나는데, 그 원인은 Pcs에서 흡착산소로 전자 이동반응이 일어나, 라디칼 이온대 혹은 자유 정공(hole)운반체가 형성되어 중요한 전하 운반체 구실을 하기 때문이다라고 보고되고 있다. Pcs의 광전도성은 광에 의한 운반체의 생성과 생성 운반체의 수송 효율에 의존하며,⁷ 표면에서의 여기자들의 이온화, 그리고 일중항에서 삼중항으로의 계간 전이 등의 영향을 받는다. 또한 CuPc의 전자 구조 상에 흡착된 산소의 영향에 관한 연구도 보고되고 있다. 이와 같은 Pcs의 특성들을 이용하여 최근에 광촉매,⁸ 태양 전지,⁹ 기체 센서,¹⁰ electrochromism,¹¹ molecular electronic devices,¹² 비선형 광학¹³ 등의 분야에서 응용되고 있으며, Pcs의 광분광학적인 연구¹⁴들도 보고되고 있다.

공기와 물의 계면에 양수성을 가진 유기물은 단분자층을 형성하기 쉬우므로 19세기 말부터 단분자층에 대한 연구 대상이 되었다. 역사적으로 Langmuir는 1917년 유기물이 분산된 물표면의 표면압력을 측정할 수 있는 막천칭(film balance)을 발표하여 물 표면에서 단분자층을 형성하고 있는 유기물 분자들의 크기, 형태 및 분자배열의 방향성 등에 관한 연구를 가능하게 했다.¹⁵ 소수성기와 친수성기가 있는 구조의 유기분자가 수면에 뿌려질 경우, 이 분자는 친수성기를 수면에 접하게 하고, 소수성기를 공중에 나오게 하는 배향을 한다. 이와 같이 단분자층에 관한 개념이 정립된 후, 물 표면의 단분자층은 Langmuir단분자층으로 불리게 되었다. 그 후 1935년 Blodgett이 처음으로 물 표면에 형성된 지방산 염 단분자층을 유리기판에 이전하는 실험결과를 발표한 이래 이전된 막은 Langmuir-Blodgett(LB)막이라고 불리게 되었다.¹⁶ 물 표면의 유기물 단분자층을 기판에 이전하는 방법을 LB기술(LB technique)이라고 하며, 물 표면의 유기물을 일정한 표면압력이 유지되도록 기판을 물에 수직인 방향으로 움직여 유기물을 기판에 이전하는 방법이다. 이때 사용되는 LB장비는 크게 고랑(trough)이라고 불리우는 LB통과 막천칭(film bal-

ance)으로 구성된다.

유기물을 고체 기판에 박막으로 입히는 방법으로는 LB기술 이외에 스핀 코팅, self assembly 방법 등이 있다.¹⁷ 스핀 코팅을 이용하면 짧은 시간에 넓은 면적의 박막을 얻을 수 있지만 박막의 두께가 0.1 μm 이하가 되는 경우에 미세 구멍 밀도가 급격히 증가하는 단점있다. Self assembly의 경우, 균일한 단분자층을 얻을 수 있지만 균일한 다층막을 얻기가 매우 어렵다. 반면에, LB기술을 이용하면 물 표면의 단분자층 분자 배열을 제어함으로써 미세구멍 밀도가 적은 박막을 입히기 가능할 뿐만 아니라 단분자층 기판 위에 그 다음 층을 단계적으로 이전할 수 있기 때문에 분자 층 단위로 막의 두께 조절이 가능하다. 1983년 Baker와 그 공동 연구자들이 처음으로 프탈로시아닌 유도체의 LB박막에 관한 보고¹⁸한 이래, 최근에도 프탈로시아닌 LB박막에 대한 연구¹⁹⁻²⁷가 진행되어 광범위한 분야에 응용되고 있다.

본 연구의 목적은 프탈로시아닌 화합물의 광증감 기구 및 광전도성을 알아보기 위하여 입체 규칙성을 갖는 프탈로시아닌만의 LB박막을 제작하고 광전류 효과에 영향을 미칠 수 있는 부가적인 요인들을 제외시켜, 가용성 프탈로시아닌으로 친수성기인 카르복시기 도입된 두 종류의 구리(II)-프탈로시아닌(CuPc) 유도체를 합성하여 일정한 표면 압력 하에서 ITO(Indium Tin Oxide) 유리 위에 각각의 프탈로시아닌 단분자층을 옮기고, 이를 보고하려 한다.

실 험

시 약

실험에 쓴 phthalic anhydride, ammonium molybdate, 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride, 침상 및 등방성 β -metal free phthalocyanine(β -H₂Pc), copper phthalocyanine-3,4',4'',4'''-tetrasulfonic tetrasodium salt (CuPcTS) 등은 Aldrich사 제품을 사용하였다. Urea, cupric chloride, γ -metal free phthalocyanine(γ -H₂Pc)는 Xerox사 제품을 사용하였다. β -copper phthalocyanine(β -CuPc)와 무정형 metal free phthalocyanine(H₂Pc) 등은 Tokyo Kasei사 제품을 사용하였다. 합성에 사용한 고체 시약들은 정제 없이 특급시약을 구입하여 사용하였다. 아세톤, 메탄올, 에탄올, 에틸 에테르는

Junsei Chemical사 제품의 일급시약을 사용하였고, LB용 CHCl_3 는 Aldrich사 제품의 특급시약을 사용하였다. 진공 증착에 필요한 Au는 99.999%의 순도를 갖는 Johnson Matthey사 제품을 사용하였다.

기 기

자외선 흡수 분광기는 Hewlett-packard Diode Array spectrophotometer 8452A를 이용하였고 화합물의 주요작용기를 확인하기 위하여 적외선 분광기는 Bomem spectrophotometer MB 100를 이용하여 KBr 펠렛 상에서 spectra를 얻었으며, 원소분석은 Carlo Erba Elemental Analyzer 1108로부터 결정되었으며, X-선 회절분석기는 Siemens Diffractometer DD500/501를 이용하여 실온에서 측정하였으며, 주사전자현미경은 HITACHI S-2150를 사용하여 표면관찰을 하였다. 광전류는 Bioanalytical system: BAS100B와 KEITHLEY Instruments solid state electrometer 610C를 사용하여 측정하였다. 광원은 1kW 할로겐 램프를 사용하였다. 간섭 필터를 사용하여 파장을 조절하였고 광량은 Spectra-Physics Power meter 404를 측정하였다. 광량은 1.35×10^{15} photons/sec · cm^2 이었다. Au의 증착은 Korea Vacuum Deposition사에서 제작한 진공증착설비를 사용하였고, LB박막제조는 Apex사가 제작한 기기와 소프트웨어를 사용하였다. 18.3 M Ω 의 저항을 갖는 초순도의 증류수를 얻기 위하여 Millipore/Milli-Q UF plus system을 사용하였다.

합 성

Copper(II) 4,5-dicarboxyphthalocyanine의 합성.

phthalic anhydride 5.55 g(0.0375 mole, 3.00 eq)과 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride 2.73 g(0.0125 mole, 1.00 eq)과 urea 30.00 g(0.5 mole, excess)을 아르곤 기류 하에서 섞어서 분말로 만든 다음, 환류 냉각기가 설치된 250 mL 2-구 플라스크에 질소 가스를 충전시킨 후 시료를 150 mL의 nitrobenzene에 넣어 저어 주면서 cupric chloride 3.00 g(0.08 mole)과 촉매로써 ammonium molybdate 1.00 g을 천천히 첨가시킨다. 이 반응 혼합물을 170 °C에서 3.5시간 동안 저어 주면서 가열한다. 반응의 종결을 얇은 층 크로마토그래피로 확인($R_f=0.62$)하고, 실온에서 냉각시키면서 끓는 물 100 mL를 부어 침전이 가라앉을 때까지 10분간 기다린 다음 침전을 걸러 blue-green-black색의 고체를 얻는다. 이것을 증류수와 메탄올로 용매인 nitrobenzene이 완전히 씻겨질 때까지 감압 하에서 세

척한다. 그리고 증류수와 메탄올 및 diethyl ether로 다시 3회 이상 세척한 후, 이 반응 생성물을 60 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킨다. 이렇게 하여 copper 4,5-dicarboxamidephthalocyanine을 합성하고, 이 화합물을 가수분해하여 copper 4,5-dicarboxyphthalocyanine을 합성한다. 냉각기와 온도계가 장치된 250 mL 둥근 바닥 2구 플라스크에 50 g의 수산화칼륨과 50 mL의 증류수 및 copper 4,5-dicarboxamidephthalocyanine 2 g을 넣는다. 24시간 동안 100 °C로 가열하면서 젓기 자석으로 저어준다. 반응의 종결은 TLC로 확인($R_f=0.73$)한 후, 반응 생성물을 100 mL의 증류수로 묽혀서 거른다. 6 M 염산 용액으로 약 pH 2.0이 되도록 천천히 산성화시키며 이 시점에서, 생성물은 완전히 청색의 슬럼모양을 한 고체로 침전된다. 이것을 소결 유리 거르세(sintered glass filter)에서 분리하고, 0.1 M HCl 용액과 증류수, 아세톤, diethyl ether로 세척하여 공기 중에 건조시킨다. 이렇게 만들어진 생성물을 500 mL의 증류수에 첨가하고, 0.1 M 수산화칼륨 용액을 천천히 가해 약 pH 10.0이 되게 한 다음 침전을 거른다. 거른 것을 증류수로 물고 다시 약 pH 2.0으로 산성화시킨다. 이 과정을 3회 반복한다. 몇 시간동안 기다린 후, 원심 분리하여 액체는 천천히 부어 내고, 침전물은 부호너 깔대기에 모은다. 씻긴 액이 거의 중성이 될 때까지 증류수로 세척하고 나서 에탄올과 diethyl ether로 계속 세척한 후, 24시간 동안 감압 하에서 생성물을 건조시킨다.

Copper(II) 4,5,4',5'-tetracarboxyphthalocyanine의

합성. 출발물질의 물비를 같게 하여 phthalic anhydride 3.703 g(0.025 mole, 2.00 eq)과 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylic anhydride 5.457 g(0.025 mole, 2.00 eq)를 사용하여 같은 과정을 거쳐 합성하였다 ($R_f=0.53$).

LB박막의 제작

Apex사에서 만든 63 cm × 23 cm 규격의 LB 고랑(trough)에 18.3 M Ω 의 저항을 갖는 초순도의 증류수를 표면장력이 최대인 지점에 이를 때까지 채운다. 먼저 표면압력-면적 곡선에서 기준이 될 수 있는 순수한 스테아린 산으로 실험하였다. 스테아린 산의 10^{-3} M CHCl_3 용액을 물표면 위에 점적하고 압축하여 상 변화가 뚜렷하게 나타나는 최적의 조건을 표면압력-면적 곡선에서 잡는다. 고랑(trough)을 깨끗

하게 세척한 후 Pcs 유도체에 대하여 동일한 방법으로 실험한다. Pcs 유도체가 녹아 있는 10^{-6} M CHCl_3 용액을 주사기를 사용하여 물 표면에 한방울씩 점적한다. 클로로포름이 다 증발하고 물 표면의 Pcs가 안정적인 배향을 할 수 있을 때까지 약 20분간 기다린 후, 압축하여 가장 좋은 조건의 표면압력·면적 곡선을 구한다. 표면압력의 센서인 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 의 Whatman chromatography paper 1을 사용하여 표면압력을 측정할 수 있다. 이 방법은 Wilhelmly판 방법이라고 불린다.¹⁷ 압축하여 밀리는 유기분자들을 mg단위로 측정 한 무게 변화를 표면압력(mN/m)으로 환산하여 곡선을 그린다. 이렇게 하여 조건이 잡혀진 상태의 Pcs 유도체를 ITO 유리기판에 옮겨 그것의 LB 단분자층을 만든다. 옮길 때 일정한 표면압력을 유지하는 것이 매우 중요하며, 이를 위하여 Fig. 1과 같은 feedback 조절이 필요하다. 즉 일정한 표면압력을 유지하기 위하여 압축막대기(bar)가 전후로 작은 압축과 이완을 하게된다. 유기물 단분자층의 압축은 서보모터의 회전으로 나타나는데 회전수에 비례해서 펄스를 발생하는 엔코더(encoder)와 회전속도에 비례해서 전압을 발생하는 타코미터(tacometer)가 부착되어 속도는 타코미터를, 그리고 위치는 엔코더를 이용하여 각각 제어 및 측정된다. 서보 모터가 1회전하면 엔코더에서 1,000개의 펄스가 발생되며 드라이버에서 그 수는 4배 증가된다. 이 펄스 수를 계산하여 압축막대기

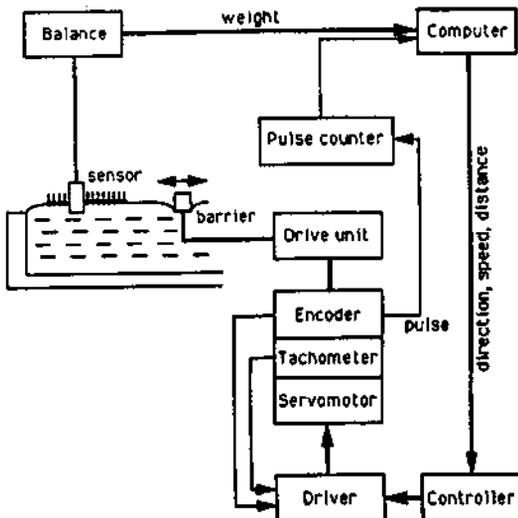


Fig. 1. Feedback control diagram for constant surface pressure compression.

(bar)가 실제 이동한 거리를 구하고, 이로부터 유기물이 차지하는 면적을 알 수 있었다. Pcs 유도체의 단분자층이 옮겨진 ITO 유리기판에 친수성기를 붙도록 하기 위하여 먼저 클리닝 용액에 2시간 담근 후 증류수로 완전히 씻어내고 pH 11.0의 수산화나트륨 용액에 12시간 담갔다.

광전류 측정

3전극계로 구성된 Bioanalytical system BAS100B를 사용하여 시간기준모드(time-base mode)에서 광전기화학 cell을 이용하여 실험하였다. Ag/AgCl전극을 기준전극으로 하고 백금선을 보조전극으로 사용하였고 Pcs 유도체를 LB 단분자층으로 이전시킨 $25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 의 ITO(Indium Tin Oxide) 유리기판을 작업전극으로 사용하였다. 전해질은 1 M NaNO_3 용액을 사용하였다. 초기전위와 조사되는 빛의 파장 410, 450, 500, 550, 590, 610, 630, 650, 670, 690 및 700 nm에 대하여 광전류를 측정하였다. 광량은 1.35×10^{15} photon/sec · cm^2 로 N.D. filter를 사용하여 조절하였다.

고체전극 제작

Fig. 2과 같이 고체전극을 제작하여 고체 상태에서

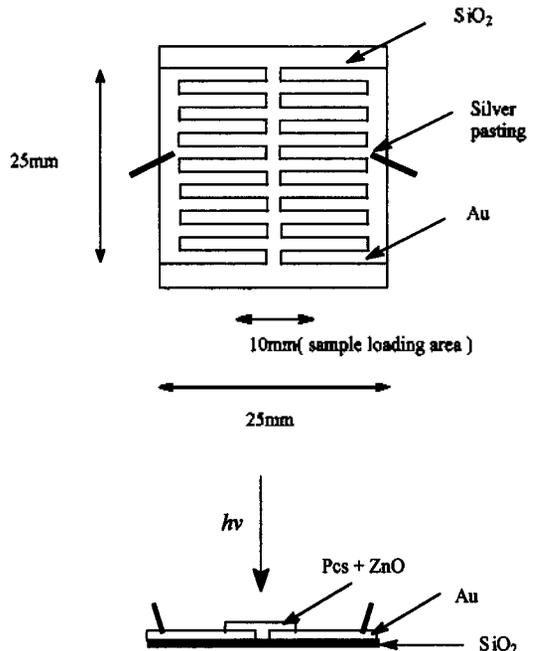


Fig. 2. Schematic representation of an electrode for surface photocurrent on the solid state.

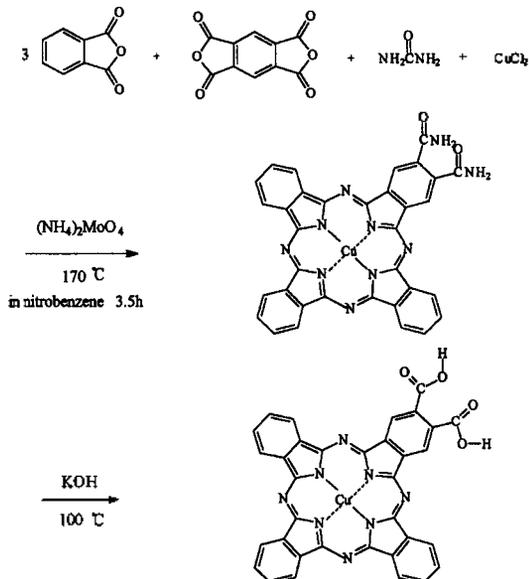
의 광전류 혹은 광기전력 측정을 시도하였다. 광에 대한 전하발생효율을 극대화하기 위하여 25 mm × 25 mm 규격의 요철형 틀을 만들어 그 위에 순도 99.999% Au를 1000 Å 이상으로 진공 증착하였다. 틀에 따라 증착된 면의 상부에 폭 10 mm로 시료를 도포하였다. 시료는 여러 가지의 프탈로시아닌 0.5 g과 바인더로서 산화아연 1.0 g을 클로로포름에 5시간 동안 분산시켜 사용하였다. 전극의 양쪽 끝을 silver paste로 전선과 연결시켰다.

결과 및 고찰

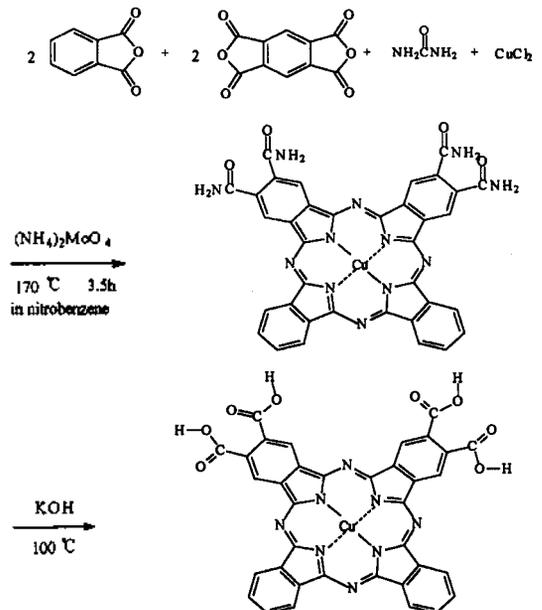
합성 확인

UV-vis. 흡수 스펙트럼 분석. 출발물질로 phthalic anhydride와 pyromellitic dianhydride를 사용하여 Scheme 1과 Scheme 2와 같이 반응을 완결시킨 후, 생성물은 짙은 청색을 띠게 되는데, UV-vis. 흡수 스펙트럼을 통한 분석결과 Fig. 3, Fig. 4와 같이 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$, $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 각각에 대하여 $\lambda_{\text{max}} = 672 \text{ nm}$, 660 nm 로서 전형적인 프탈로시아닌 화합물의 Q-밴드를 관찰할 수 있었다.

각각의 수율과 R_f 값은 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 의 경우, 수율은 72%이고 R_f 값은 0.73이며, $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 의 경우, 수율은 30%이고 R_f 값은 0.53이다.



Scheme 1. Synthesis of copper(II) 4,5-dicarboxyphthalocyanine.



Scheme 2. Synthesis of copper(II) 4,5,4',5'-tetracarboxyphthalocyanine.

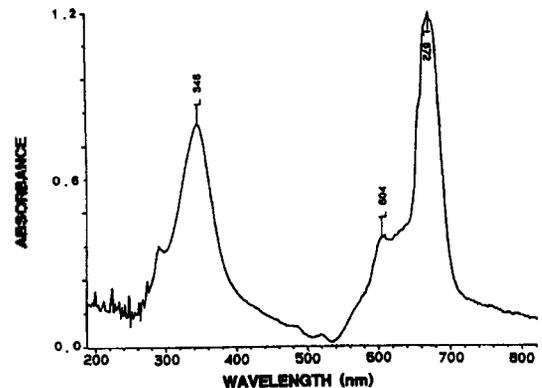


Fig. 3. UV-vis absorption spectrum of $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ in CHCl_3 . The concentration of $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ was $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

적외선 흡수 스펙트럼 분석 및 원소 분석. $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 와 $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 에 대한 적외선 흡수 스펙트럼 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 3414 cm^{-1} 와 3443 cm^{-1} 에서 일반적인 히드록시기의 신축진동에 의한 피크를 확인할 수 있었으며, 카르복시기 내의 히드록시기의 특성피크를 3212 cm^{-1} 와 3174 cm^{-1} 에서 관찰하였다. 또한 카르보닐기의 신축진동은 1719 cm^{-1} 와 1713 cm^{-1} 에서, C-O의 신축진동은 1286 cm^{-1} 와 1288 cm^{-1} 에서 관찰하였다. 이로써

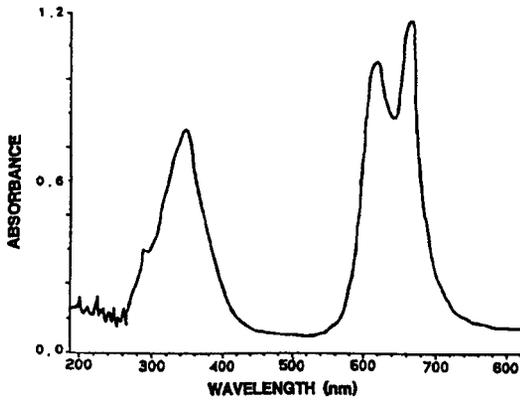


Fig. 4. UV-vis absorption spectrum of CuPc(COOH)₄ in CHCl₃. The concentration of CuPc(COOH)₄ was 5.0 × 10⁻⁴ M.

Table 1. Vibrational assignments of CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄

CuPc(COOH) ₂ (cm ⁻¹)	CuPc(COOH) ₄ (cm ⁻¹)	Band assignments
634	639	Pc breathing
721	732	Pc ring γ(C-H) bend
754	756	Pc ring δ(C ₆ H ₆) bend
781	780	ν(C-N) bend
944	931	-OH out of plane bend
956	954	benzene breathing
1089	1092	Pc ring C-H bend
1286	1288	C-O stretch
133 1508	1335 1507	pyrrole stretch
1419 1464	1423 1465	isoindole stretch
1563	1568	C=N aza stretch
1611	1610	benzene stretch
1719	1713	C=O sym stretch
3212 3414	3174 3443	carboxylic -OH stretch

Pc ring에 카르복시기가 도입되었음을 확인하였다. pyrrole 신축진동은 1332, 1508 cm⁻¹와 1335, 1507 cm⁻¹에서, isoindole 신축진동은 1419, 1464 cm⁻¹와 1423, 1465 cm⁻¹에서, aza 신축진동은 1563 cm⁻¹와 1568 cm⁻¹에서 각각 특성피크를 관찰하였으며, Pc ring과 benzene에 기인하는 신축진동과 변각진동의 특성피크를 관찰하고 원소분석을 통하여 프탈로시아닌 화합물임을 확인하였다. 원소 분석은 탄소, 수소, 질소에 대하여 시행하였고, 그 결과는 Table 2에 나타낸 바와 같이 실험치가 이론치에 수렴함을 확인하였다.

X선 회절 패턴 및 표면 관찰

합성된 두 종류의 프탈로시아닌 유도체들의 X선

Table 2. Elemental analysis of CuPc, CuPc(COOH)₂, and CuPc(COOH)₄

Sample	Theoretical values (%)			Experimental values (%)		
	C	H	N	C	H	N
CuPc ^a	66.77	2.80	19.48	66.82	2.74	18.58
CuPc(COOH) ₂ ^b	61.53	2.43	16.90	62.69	2.90	16.62
CuPc(COOH) ₄ ^c	57.52	2.15	14.92	57.84	2.72	14.60

Note ^a C₃₂H₁₆CuN₈, ^b C₃₄H₁₆CuN₈O₄, ^c C₃₆H₁₆CuN₈O₈

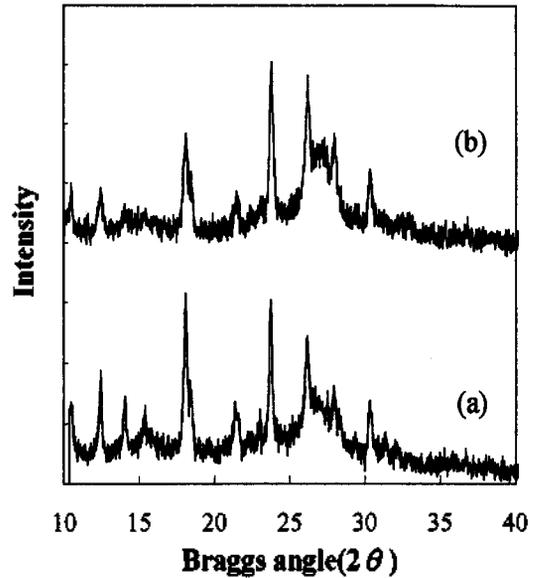


Fig. 5. X-ray powder diffraction pattern of (a) CuPc(COOH)₂ and (b) CuPc(COOH)₄

회절 패턴을 관찰한 결과, Fig. 5의 (a)에 나타낸 바와 같이 CuPc(COOH)₂의 경우 2θ값이 10.56°, 12.44°, 14.08°, 15.40°, 18.10°, 21.56°, 23.02°, 23.76°, 26.18°, 27.94°, 30.36°에서 회절 패턴이 나타났으며, Fig. 5의 (b)에 나타낸 CuPc(COOH)₄의 경우에는 10.52°, 12.50°, 18.14°, 21.54°, 23.80°, 26.16°, 27.30°, 28.00°, 30.38°에서 회절 패턴이 나타난 것으로 보아 무정형 상태가 아니라는 사실을 확인하였다. 또한 서로 비슷한 결정 상태를 가지며, 이는 합성 조건에 따라 결정 형성이 다르게 나타난다는 연구 보고⁶에 의하여 동일한 합성 조건에 기인한다고 사려된다. 즉 여러 가지 결정형(α, β, γ, δ, ε, π, ρ, χ-형)의 CuPc 결정 구조⁶와 그 회절 패턴이 다르지만, CuPc(COOH)₂와 CuPc(COOH)₄는 카르복시기가 도입된

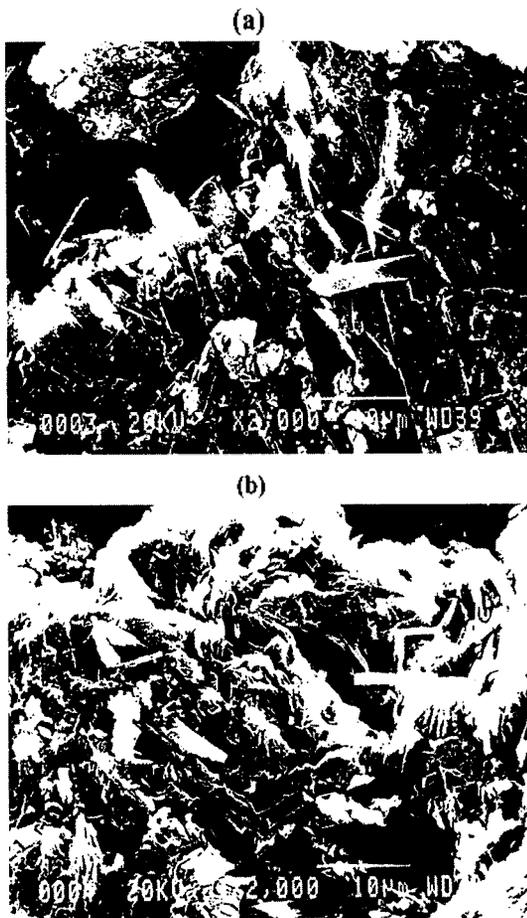


Fig. 6. Scanning electron microscopic photographs of (a) $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ and (b) $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$.

유도체이므로 직접적인 비교는 어렵다. 합성하여 얻은 CuPc 가 무정형 상태가 아니라는 점을 확인함으로써 향후 결정 상태와 광전도성과의 상관관계에 대한 연구에 필요한 기초자료가 된다고 사려된다. Fig. 6에서의 주사전자현미경(SEM) 사진으로 표면을 관찰한 결과, 서로 동일한 회절 패턴을 가지고 있지만 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 의 경우에 침상형임을 알 수 있었는데, $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 에 비하여 18.10° 의 회절 패턴의 세기가 크고 $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 에는 없는 14.80° , 15.40° 의 뚜렷한 회절 패턴을 가진다.

표면압력(π -면적(A) 등온선

실험에 사용한 LB장비의 기준물질로 스테아린 산에 대한 표면압력-면적 등온선을 구하였다. 총 점적된 클로로포름 용액의 양은 $300 \mu\text{l}$ 이며 총 면적

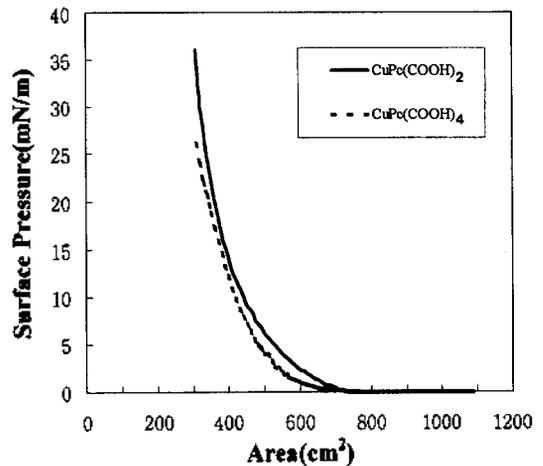


Fig. 7. Surface pressure-area isotherm of $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ and $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ in 10^{-3} M BaCl_2 solution.

1090 cm^2 에서부터 막대속도 70.0 mm/min 으로 압축하였다. Feedback 속도 즉, 시료가 ITO 유리기판에 옮겼을 때의 속도는 50 mm/min 이었다. 스테아린 산의 제한 면적 즉, 상 변화가 뚜렷하게 표면압력이 급격히 증가하는 지점의 점선이 x축인 면적 축과 교차하는 점은 382 cm^2 이었다.

Fig. 7에서는 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 와 $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 의 표면압력-면적 등온선을 나타내었으며 이때압축 막대의 속도는 70 mm/min , feedback 속도는 50 mm/min 으로 ITO 유리기판이 움직이는 속도와 같게 하였다. $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 는 표면압력이 36 mN/m 이었고 $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 의 경우에 최적조건하에서 표면압력이 26 mN/m 인 결과를 나타내고 있다. 그 이유는 3차원 공간상에서 $\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ 의 경우에 네 개의 카르복시기들의 공간상의 입체 장애로 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 보다는 상대적으로 표면압력의 감소를 야기하는 배열을 하고 있기 때문이라고 사려된다.²⁸ 한편, $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 의 제한 면적(limiting area), 즉 분자들의 배열상태가 가장 이상적인 표면압력-면적 등온선 중 고체상태를 나타내는 지점의 점선을 면적 축과 교차되게 하였을 때의 면적이 400 cm^2 임을 알 수 있다. Table 3에 나타낸 바와 같이 이때의 총 점적량이 $18,650 \mu\text{l}$ 이며 농도는 10^{-6} M 이어서 이로부터 총 점적된 mol수를 계산하여 분자수를 계산한 결과, 1.12×10^{16} 개임을 알 수 있었다. 여기서 $\text{CuPc}(\text{COOH})_2$ 한 분자가 차지하는 면적은 $3.56 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 이었다. 즉 평면 CuPc

Table 3. The area per molecule of CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄

Sample	CuPc(COOH) ₂	CuPc(COOH) ₄
Total amount	18,650 μl	16,000 μl
Concentration	10 ⁻⁶ M	10 ⁻⁶ M
Number of molecules	1.12 × 10 ¹⁶	9.64 × 10 ¹⁵
Limiting area	400 cm ²	460 cm ²
Area per molecule	3.56 × 10 ⁻¹⁴ cm ²	4.77 × 10 ⁻¹⁴ cm ²
Length of a side (lateral size)	1.88 nm	2.18 nm
Theoretical length of a side	>1.8856 nm	>2.2712 nm

(COOH)₂ 분자의 한 변의 길이가 약 1.88 nm로 분자 모델을 사용한 계산치와 거의 일치함을 보여준다.²⁹ CuPc(COOH)₄의 경우에는 한 분자가 차지하는 면적은 4.77 × 10⁻¹⁴ cm²이며 한 변의 길이가 약 2.18 nm이다. 또한 한 분자가 차지하는 면적(area per molecule) 값이 비교적 작은 것에 근거하여, CuPc(COOH)₂와 CuPc(COOH)₄ 모두, 프탈로시아닌 유도체의 가장자리에 도입된 친수성기인 카르복시기가 물 표면과 만나는 분자 배향(edge-touching fashion)을 하는 것을 알 수 있다.³⁰

광전류 효과 및 광증감 기구

먼저 초기전위를 -200 mV에서 600 mV까지 100 mV 단위로 달리하였을 때의 광전류를 측정하였고 초기전위가 -200, -100, 0 mV인 경우에는 시간에 따라 +값에서 -값으로 흐르는 전류를 관찰하였으며,

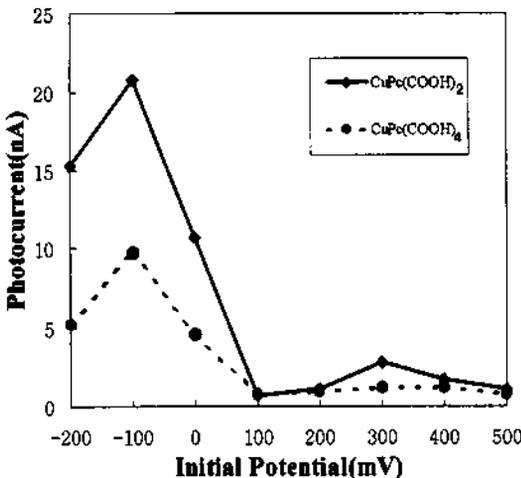


Fig. 8. Photocurrent-initial potential curves of CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄ at λ=650 nm.

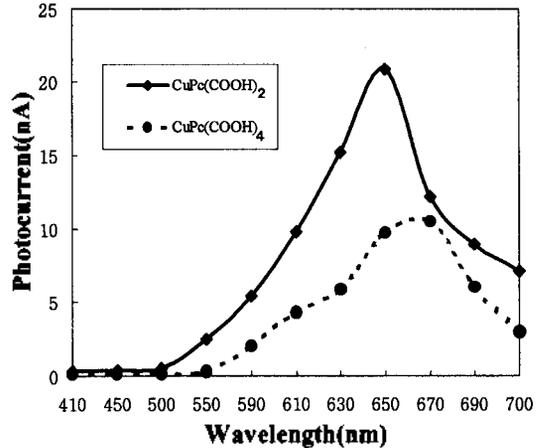


Fig. 9. Photocurrent-wavelength curves of CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄ at E_{app}=-100 mV.

초기전위가 100에서 600 mV까지에서는 그 반대의 전류를 관찰하였다. 두 종류의 프탈로시아닌 유도체의 LB 단분자층으로부터 광전류를 측정된 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. -100 mV의 초기전위를 걸어 주었을 때에 두 종류 모두 최고값의 광전류가 흐르는 것을 알 수 있었다. 초기전위를 -100 mV로 하여 간섭 필터를 사용하여 조여준 파장에 따른 광전류 효과를 알아보았다. 그 결과, 광전류값이 최대로 측정된 650 nm의 빛에 의하여 CuPc(COOH)₂가 20.84 nA로, CuPc(COOH)₄의 10.5 nA보다 약 2배 이상 우세하게 나타났다. 조여준 빛에 대하여 프탈로시아닌의 흡수파장에 따라 광전류가 발생함을 관찰할 수 있었다. 또한 여러 가지 프탈로시아닌 화합물의 Au 증착 고체전극에 대한 광전류 효과를 비교한 결과, Table 4에서와 같이 미세한 광전류 효과를 관찰할 수 있었으나, 용액 상에서와는 비교할 수

Table 4. Surface photocurrent of the different phthalocyanines on the solid state

Sample Name	Photocurrent (pA)
ZnO	-
CuPc (β-form)	0.07
CuPc-tetrasulfonic acid	-
CuPc(COOH) ₂	0.01
CuPc(COOH) ₄	-
H ₂ Pc(χ-form)	0.03
H ₂ Pc(β-form)	0.02
H ₂ Pc(amorphous)	0.02

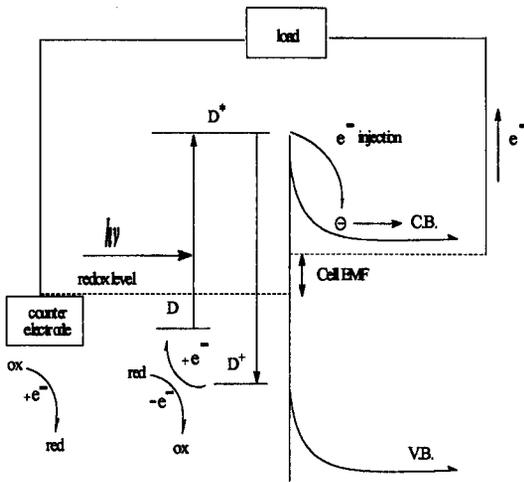


Fig. 10. Mechanism of dye sensitization and charge transfer at the surface of *n*-type semiconductor.

없는 양의 미소한 전류값을 나타내었다. 그 이유는 광 여기된 후 생기는 자유전자와 정공(hole)의 이동이 용액에서는 전해질의 도움이 고체상태와 비교하여 미세하나마 작용하나, 고체 상에서는 이것들의 이동 매질이 없기 때문이라고 사려된다.³¹ 이상의 결과로부터 Fig. 10과 같은 광증감 기구를 설명할 수 있다. 즉, 광 여기된 프탈로시아닌 분자가 자유전자를 접촉되어 있는 *n*-형 반도체의 전도대로 내어 주고 그 자신은 산화되는 용액으로부터 환원되어 원래로 돌아오게 되는 점이다. 이렇게 하여 쪼여준 빛으로 광전류가 생성되며, 빛이 없는 상태에서는 다시 반도체로 된다고 추정할 수 있다.

실험 결과로부터의 모델

프탈로시아닌의 LB 단분자층을 통하여 광전류 효과를 측정된 결과, CuPc(COOH)₂의 경우가 CuPc(COOH)₄보다 광전류 효율이 2배 정도 큰 결과를 얻었으며, 전하발생효율 및 발생한 전하이동효율을 광전류 효과의 범주에 넣어 생각한다면, Fig. 11과 같은 모델을 제시할 수 있다. 즉 친수성 ITO 유리기판에 프탈로시아닌 유도체의 카르복시기이 반데르발스 힘 정도의 물리흡착(physisorption) 세기로 붙어있는 LB 단분자층에서, 합성한 프탈로시아닌 유도체들의 입체규칙성의 차이로 광전류 효과에 영향을 미친다는 것이다. CuPc(COOH)₂의 LB박막일 경우에, 도입된 카르복시기의 카르보닐까지 하나의 거대한 평면을 이루는 구조로서, 한 분자당 4, 5번 위치

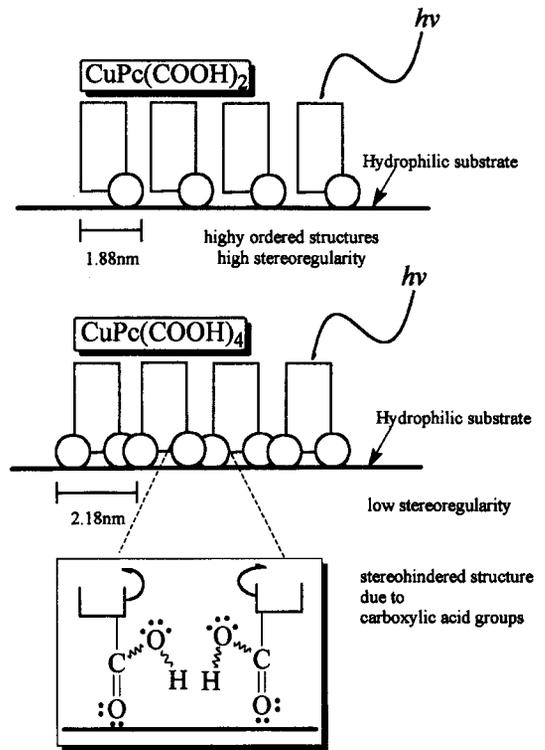


Fig. 11. A model of the difference between CuPc(COOH)₂ and CuPc(COOH)₄ monolayers when transferred onto hydrophilic substrate.

에 친수성기인 카르복시기가 도입되어 있어 Fig. 11에서와 같이 규칙적인 배열 구조를 가지며 입체규칙성(stereoregularity)이 크다. Table 3에서와 같이 표면압력(π)-면적(A) 등온선으로부터 실험적으로 구한 CuPc(COOH)₂의 한 번의 길이가 약 1.88 nm로 CuPc(COOH)₄값 (2.18 nm)보다 적은 면적을 차지하며 3차원 공간상에서 상대적으로 카르복시기의 반발을 최소화하는 배향을 갖는다. CuPc(COOH)₄의 경우에는 4,5,4',5'번 위치에 카르복시기가 도입되어 있어서 평면구조를 갖는 분자들 각각에 대하여 인접하는 분자상호간에 입체장애가 존재하게 된다. 즉 카르복시기 내의 히드록시기들의 공간상 배치로 말미암아 입체장애가 있는 배열 구조를 가지며 입체규칙성(stereoregularity)이 낮다. 다시 말해서 4,5,4',5'번 에 위치하는 카르복시기의 반발을 최소로 하는 배향을 함으로써 거대 고리 분자의 나머지 부분의 입체적인 규칙성(stereoregularity)이 떨어지게 된다. 이와 같은 LB박막을 구성하고 있는 단분자층의 배열에서 오는

차이가 광전류 효과에 영향을 미치는 것으로 사려된다. 즉, 공간적인 입체 장애가 있는 경우에 유발된 광전자가 이동함에 있어서 에너지 감소를 초래하며 광전류가 작게 나타난다. 이러한 경향은 이미 연구 보고된³² 산화아연에 흡착된 프탈로시아닌의 상호작용에 대한 광기전력효과와 같은 결론을 얻을 수 있다. 술폰기가 도입된 CuPc는 피복율 30% 부근까지는 흡착량이 증가함에 따라 광기전력도 증가하나, 30% 이후에서는 흡착된 색소는 오히려 색소끼리의 상호작용을 하게되고, 광기전력은 감소하게 된다. CuPc(COOH)₄ 단분자층에서 나타나는 상대적으로 큰 공간적 입체장애에 대응하는 서로의 상호작용 때문에 입체규칙성이 떨어지며 에너지 감소가 일어나서 광전류 효과가 적게 나타나고, 입체규칙성이 상대적으로 높은 CuPc(COOH)₂의 경우가 우월한 광전류 효과를 갖는 것으로 사려된다.

결 론

LB박막을 만들기 위하여 가용성 CuPc 유도체를 합성하였으며 그 실험 결과는 다음과 같다.

1. 프탈로시아닌의 LB박막을 만들기 위하여 두 종류의 가용성 프탈로시아닌, copper(II) 4,5-dicarboxyphthalocyanine(CuPc(COOH)₂) 및 copper(II) 4,5,4',5'-tetracarboxyphthalocyanine(CuPc(COOH)₄)을 합성하였으며, 합성된 화합물은 비양성자 극성 용매와 클로로포름에 소량 용해되고, 적외선 분광광도계, 자외선 분광광도계, 원소 분석, X선 회절 분석기 및 주사전자현미경(SEM) 등으로 분석하여 확인하였다.

2. 합성된 화합물의 표면압력-면적 등온선으로부터 LB 단분자층은 규칙적인 배열구조를 가질 수 있음을 확인하였고, LB 단분자층을 제조하였다.

3. 한 분자가 차지하는 면적을 실험적으로 얻은 결과, CuPc(COOH)₂, CuPc(COOH)₄ 각각에 대하여 $3.56 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$, $4.77 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 이며 한 변의 길이(length of a side)는 각각 1.88 nm, 2.18 nm로 이론치(1.8856 nm, 2.2712 nm)와 거의 일치함을 확인하였다.

4. 광전기화학적 실험을 통하여 광전류 효과를 알아본 결과, CuPc(COOH)₂[$i_{\text{max}}=20.84 \text{ nA}$]이 CuPc(COOH)₄[$i_{\text{max}}=10.50 \text{ nA}$]보다 두배 더 크게 측정되었으며, 이로부터 분자들의 규칙적인 배열 구조와 입체규칙성은 프탈로시아닌 화합물의 전하발생효율에 직

접적으로 영향을 미치며, 그 원인은 CuPc(COOH)₄의 경우, LB 단분자층 상에서 카르복시기 중의 히드록시기들과 카르보닐기들의 공간상 배치로 말미암아 거대 고리 분자들 간에 더욱 입체장애가 있는 배열 구조를 가지며 두가지 단분자층 간의 입체규칙성의 차이에 있음을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Simon, J.; Andre, J. *Molecular Semiconductors*; Eds. Rees, C. W.; Lehn, J. M. Springer, Berlin, 1985; p 95.
2. Wiegler, J.; Mammino, J.; Whittaker, G. L.; Radler, R. W.; Byrne, J. F. *Current Problems in Electrophotography*; Berg, W. F.; Hauffe, K.; Eds., Walter de Gruyter, Berlin, 1972; p 287.
3. Alexandru, L.; Hopper, M. A.; Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Vincett, P. S.; Johnson, G. E.; Law, K. Y. *Mater Microlithogr.* **1984**, *22*, 435.
4. Kakuta, A.; Mori, Y.; Takano, S.; Sawada, M.; Shibuya, I. *J. Imaging Technol.* **1985**, *11*, 7.
5. Moser, F. H.; Tomas, A. L. *The Phthalocyanines*; CRC Press (Boca Raton): 1983.
6. 田中正夫; 駒省二 *フクロシアニン; ふんしん* 出版: 1991; p 6.
7. 横山 正明; 三川 農 *電子寫眞學會誌* **1981**, *19*, 3.
8. Boucher, L. J. *In Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*; Melson, G. A., Ed.; Plenum: New York, 1979; Chapter 7.
9. (a) Loutfy, R. O.; Sharp, J. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1211. (b) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183. (c) Tetsuo, T.; Takuya, N.; Yoshimasa, F.; Shogo, S. *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 2281.
10. (a) Temofonte, T. A.; Schoch, K. F.; *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 1350. (b) Rodriguez-Mendez, M. L.; Aroca, R. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 933. (c) Zhu, D. G.; Petty, M. C.; Harris, M. *Sensors and Actuators B* **1990**, *2*, 265. (d) Honeybourne, C. L.; Ewen, R. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44*, 833. (e) Nabok, A. V.; Kazantseva, Z. I.; Lavrik, N. Y.; Nesterenko, B. A. *Int. J. Electronics* **1995**, *78*, 129.
11. (a) Paul, M. S. Monk; Roger, J. Mortimer; David, R. Rosseinsky *Electrochromism: Fundamentals and Applications*; Peter, G., Ute, A., Ed., VCH: New York, 1995, p 93. (b) Rodriguez-Mendez, M. L.; Aroca, R.; Desaja, J. A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1017. (c) Naoki, T.; Tsuyoshi, T.; Shin-ichi, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 245.

12. Hua, Y. L.; Jiang, D. P.; Shu, Z. Y.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Ahmad, M. M. *Thin Solid Films* **1990**, *192*, 383.
13. Sunao, Y.; Kotaro, K.; Hiroaki, Y.; Taku, M. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *87*, 115.
14. (a) Klofta, T. J.; Sims, T. D.; Paukow, J. W.; Danziger, J.; Nebesny, K. W.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5651. (b) Hiroshi, F.; Yoshika, Y.; Hitoki, T.; Hiroshi, M.; *Chem. Lett.* **1996**, 509. (c) Yuji, K.; Tatsuo, A.; Hirochika, S.; Katsumi, T.; Chyongjin, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *97*, 155.
15. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
16. Blodgett, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
17. Ulman, A. *Ultrathin Organic Films*; Academic Press, Inc: 1991.
18. Baker, S.; Petty, M. C.; Roberts, G. G.; Twigg, M. V. *Thin Solid Films* **1983**, *99*, 53.
19. Snow, A. W.; Jarvis, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4706.
20. Fryer, J. R.; Hann, R. A.; Eyres, B. L. *Nature* **1985**, *313*, 382.
21. Snow, A. W.; Barger, W. R. *Phthalocyanines properties and Applications*; VCH: New York, **1989**; p 341.
22. Hua, Y. L.; Roberts, G. G.; Ahmad, M. M.; Petty, M. C.; Hanack, M.; Rein, M. *Philosophical Magazine B* **1986**, *53*, 105.
23. Jennings, C.; Kovacs, G. J.; Aroca, R. *Langmuir* **1993**, *9*, 2151.
24. Brynda, E.; Koropeccky, I.; Nespurek, S. *Thin Solid Films* **1991**, *99*, 375.
25. Brynda, E.; Koropeccky, I.; Nespurek, S. *Synthetic Metals* **1990**, *37*, 327.
26. Ernst, O.; Gerhard, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1105.
27. Tuo, L.; Weiging, Z.; Fuxi, G. *Thin Solid Films* **1993**, *223*, 368.
28. Fu, Y.; Jayaraj, K.; Lever, A. B. P. *Langmuir* **1994**, *10*, 3836.
29. Pasimeni, L.; Meneghetti, M.; Rella, R.; Valli, L.; Granito, C.; Troisi, L. *Thin Solid Films*, in press.
30. (a) Aroca, R.; Jennings, C.; Kovacs, G. J.; Lontfy, R. O.; Vincett, P. S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4051. (b) Ogawa, K.; Yonehara, H.; Maekawa, E. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 535. (c) Fu, Y.; Jayaraj, K.; Lever, A. B. P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6979.
31. Kobayashi, N.; Lam, H.; Nevin, W. A.; Janda, P.; Leznoff, C. C.; Koyama, T.; Monden, A.; Shirai, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 879.
32. Heur, S. O.; Kim, Y. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 416.