



Zinc phthalocyanine(ZnPc) 화합물의 이용한 유기용제 센서

†김동현 · 강영구* · 김정훈* · 노상철 · 김현주

단국대학교 의과대학 산업의학과, *호서대학교 안전시스템공학과
(2005년 10월 31일 접수, 2005년 11월 29일 채택)

Solvent Sensing Properties of Thin Films Based on Zinc phthalocyanine(ZnPc) Compounds

†D.H. Kim · Y.G. Kang* · J.H. Kim* · S.C. Roh · H.J. Kim

Department of Occupational Medicine, Dankook University

**Department of Safety System Engineering, Hoseo University*

(Received 31 August 2005, Accepted 29 November 2005)

요 약

본 연구에서는 Metallophthalocyanine Macrocylic Compounds인 Zinc phthalocyanine(ZnPc)를 이용하여 박막 films를 만들어 solvent sensor의 특성에 대한 연구를 수행하였다. 측정에 사용한 유기용제의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Ammonia 및 1,1,1-trichloroethane이었으며, solvent sensing 특성으로는 전기저항 변화를 측정 분석하였다. 또한 Zinc phthalocyanines과 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1-biphenyl-4,4"-diamine and/or Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]를 blend하여 spin-coating, evaporation 박막을 만들어 유기용제 농도에 따라서 전기 저항 변화를 측정 분석하였다.

Abstract—In this paper, the solvent sensing properties of the metallophthalocyanine macrocyclic compounds(ZnPc) have been deposited as thin films by the spin-coated method and evaporated methods onto alumina substrates and quartz substrates. And then the spin-coated materials of Zinc phthalocyanine solutions blended with 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] solutions. The influences of the blended metallophthalocyanine macrocyclic compounds on the resistance have been measured and analysed in five different vapour organic compounds.

Key words : Solvent Sensor, Metallophthalocyanine, Zinc phthalocyanine(ZnPc)

I. 서 론

Metallophthalocyanine Macrocylic Compounds인 ZnPc (Zinc phthalocyanine)를 이용하여 박막 films를 만들어 solvent sensor의 특성에 대한 연구를 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 macrocyclic compounds는 Zinc phthalocyanine(ZnPc)을 사용하였고 이러한 metallophthalocyanines과 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 blend하여 spin-coated, Evaporated 박막을 만들어 유기용제 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정 분석하였다.

II. 실험방법

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

†주최자:dkkim@dankook.ac.kr

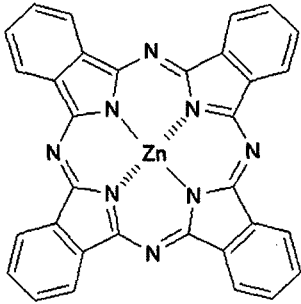


Fig. 1. Zinc phthalocyanine (ZnPc) structures.

Table 1. The blend method of Zinc phthalocyanines with NPd and MEH-PPV solutions for spin-coated thin films.

ZuPc in Chloronaphthalene Solvents (3%)	NPd (1%)	MEH-PPV (0.4%)
1		
1	1	
1		1
1	1	1

Zinc phthalocyanine(ZnPc)와 blend 한 물질로는 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine (a-NPD, H.W. SANDS CORP.)와 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, Aldrich)를 사용하였다.

Spin-coated film은 Au electrode pattern 위에 Hanil micro-12를 사용하여 제작하였으며, evaporated film은 Au electrode pattern 위에 ELDORADO-100(OELD SYSTEM, Unitex Co. Ltd.)를 사용하여 증착하였다.

Spin-coated thin film에 제작에 사용한 Zinc phthalocyanine solution의 혼합방법은 solvents(1-chloronaphthalene, chloroform, acetone)Zincphthalocyanines(ZnPc)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 Table 1과 같이 혼합하여 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

실험에 사용한 물질과 films의 특성을 알아보기 위해 AFM(Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA) 및 Tektronix Multimeter를 분석하였다.

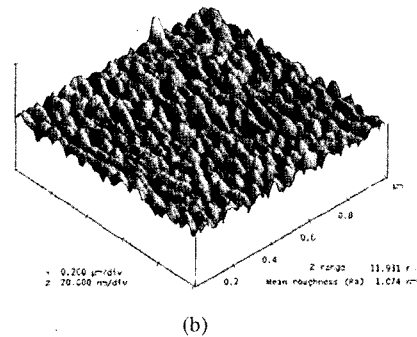
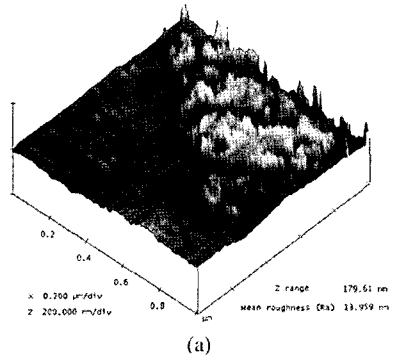


Fig. 2. AFM of Zn phthalocyanine from the spin-coated films (a) and evaporated films (b).

Zinc phthalocyanine film의 표면특성은 AFM (Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다(Fig. 2, 3).

ZnPc의 spin-coated thin film과 evaporated film의 센서 표면 AFM 3D image는 Fig. 2와 3과 같았으며, Zinc phthalocyanine(ZnPc)의 AFM surfaces roughness는 약 1.1~13.9 nm(7.6~8.9%)이었다.

Zinc phthalocyanine의 resistences 분석은 acetic acid, ethyl alcohol, methyl alcohol, ammonia 및 1,1,1-TCE의 농도에 따라서 Tektronix Multimeter를 사용하여 분석하였다(Table 2).

Evaporated Zinc phthalocyanine thin films의 반응은 Acetic acie의 경우 4,000ppm 29.5 M Ω , 8,000 ppm 17.4 M Ω 및 12,000ppm 8.2 M Ω 이었으며, Ammonia의 경우는 2,000 ppm 33.2 M Ω , 4,000 ppm 16.2 M Ω 및 8,000에서 4.3 M Ω 으로 유기용제의 농도가 증가할수록 resistance가 낮아지는 경향을 보였다(Table 2).

Spin-coated Zinc phthalocyanine thin films의 resistance에 대한 반응도 유기용제의 농도가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다(Table 3). 또한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine과 Poly[2-

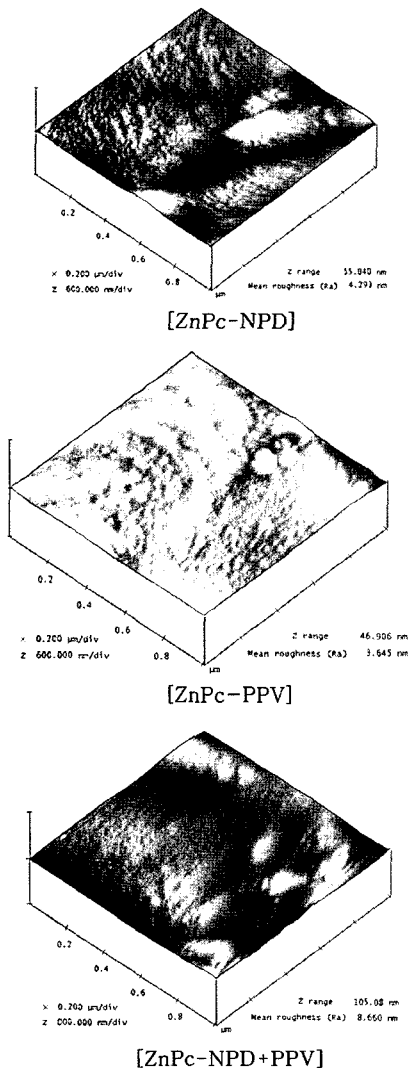


Fig. 3. AFM of Zn phthalocyanine from the spin-coated films [NPD, PPV and NPD+PPV].

methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 혼합한 thin films에서도 Methyl alcohol의 농도가 증가할수록 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 films 보다 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]만 혼합한 spin-coated thin films에서 Ethyl alcohol과 Methyl alcohol의 농도가 증가할수록 resistance의 감소 반응을 나타내었고, 특히 Acetic acid의 경우 8,000 ppm 26.5 MΩ에서 12,000 ppm 5.4 MΩ으로 뚜렷한 감소를 보였다(Table 3).

Table 2. The percentage changes in electrical resistance of evaporated ZnPc thin film when exposed to several solvents.

Vapour	Concentration [ppm]	Percentage change in resistance [MΩ]
Acetic acid	4,000	29.5
	8,000	17.4
	12,000	8.2
Ethyl alcohol	12,000	-
	saturated vapours	26.3
Methyl alcohol	12,000	-
	24,000	-
	saturated vapours	3.7
Ammonia	2,000	33.2
	4,000	16.1
	8,000	4.3
1,1,1-Trichloroethane	4,000	-
	8,000	-
	12,000	-

Table 3. The percentage changes in electrical resistance of blended macrocyclic compounds when exposed to several solvents.

Vapour	Concentration [ppm]	Percentage change in resistance [MΩ] of Spin-coated thin film			
		ZnPc	ZnPc +NPD	ZnPc +PPV	ZnPc +NPD +PPV
Acetic acid	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	-	26.5	-
	12,000	28.5	-	5.4	19.1
Ethyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	-	-	34.1	-
saturated vapours	-	-	-	4.5	-
	-	-	-	-	-
Methyl alcohol	12,000	-	-	-	-
	24,000	27.1	-	13.4	-
	saturated vapours	9.5	46.3	9.2	25.4
Ammonia	2,000	-	-	-	-
	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	4.8	33.1	4.5
1,1,1-Trichloroethane	4,000	-	-	-	-
	8,000	-	-	-	-
	12,000	-	-	-	-

IV. 결 론

본 연구에서 Zinc phthalocyanine(ZnPc)과 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4"-diamine, Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl-oxy)-1,4-phenylenevinylene] 를 이용하여 evaporated 방법과 spin-coating 방법으로 박막 films을 만들어 solvent sensor의 특성에 대한 연구 실험을 하였다. 측정에 사용한 유기용제의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Ammonia 및 1,1,1-trichloroethane이었고 이 물질들의 농도에 변화에 따라서 전기 저항 변화를 측정 분석한 결과는 다음과 같다. Evaporated Zinc phthalocyanine thin films의 반응은 유기용제의 농도가 증가할수록 resistance가 낮아지는 경향을 보였다. Acetic acid의 경우 4,000 ppm 29.5 MΩ, 8,000 ppm 17.4 MΩ 및 12,000 ppm 8.2 MΩ이었으며, Ammonia의 경우는 2,000 ppm 33.2 MΩ, 4,000ppm 16.2 MΩ 및 8,000에서 4.3 MΩ을 보였다. Spin-coated ZnPc thin films의 resistance 반응도 유기용제가 농도가 높아질수록 낮아지는 경향을 보였으며, 특히 Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] 만 혼합한 spin-coated thin films에서 Ethyl alcohol 과 Methyl alcohol의 농도가 증가할수록 resistance의 감소 반응을 나타내었고, 특히 Acetic acid의 경우 8,000 ppm

26.5 MΩ에서 12,000 ppm 5.4 MΩ으로 뚜렷한 감소를 보였다.

참고문헌

- [1] Leyer, B., H. Knözinger, H. Schmelz, H. Göbel, H. Meixner, and T. Scherg, "Preparation of AlVO₄-films for Sensor Application via a Sol-gel/spin-coating Technique", *Thin Solid Films*, **310**, 228-233, (1997)
- [2] Kang, Y. G., "Synthese und Eigenschaften monomerer und axial polymerisierter Phthalocyaninoruthenium (II)-Verbindungen" Tübingen Univ., Erlangung des Grades eines Doktors, pp.2-154, (1992)
- [3] Zhou, Q. and R.D. Gould, "A study of the Response Rate to Nitrogen Dioxide Exposure in Metal Phthalocyanine Thin Film Sensors", *Thin Solid Films*, **317**, 436-439, (1998)
- [4] Gopal Reddy, C.V., W. Cao, O.K. Tan, W. Zhu, and S.A. Akbar, "Selective Detection of Ethanol Vapor Using xTiO₂-(1 - x)WO₃ Based Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **94**, pp.99-102, (2003)
- [5] E. van Faassen, H. Kerp, "Explanation of the Low Oxygen Sensitivity of Thin Film Phthalocyanine Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **88**, pp.329-333, (2003)