

Copper phthalocyanine과 Dilithium phthalocyanine 화합물 박막의 휘발성 유기화합물(VOCs) 센서 특성

김동현 · 강영구* · 강영진**

단국대학교 직업환경의학과 · *호서대학교 안전보건학과 · **호서대학교 대학원 안전공학과
(2012. 10. 17. 접수 / 2013. 4. 10. 채택)

Volatile Organic Compounds(VOCs) Sensing Properties of Thin Films Based on Copper phthalocyanine and Dilithium phthalocyanine Compounds

Dong Hyun Kim · Young Goo Kang* · Young Jin Kang**

Department of Occupational and Environmental Medicine, Dankook University

*Department of Safety & Health Engineering, Hoseo University

**Department of Safety Engineering, Graduate School, Hoseo University

(Received October 17, 2012 / Accepted April 10, 2013)

Abstract : In this work, we report the effect on the volatile organic compounds(VOCs) sensing properties of Copper phthalocyanine(CoPc) and Dilithium phthalocyanine(DiLiPc) thin films onto alumina substrates. Use evaporation method and the spin-coated method for sensing device. The materials of metallophthalocyanine macrocyclic compound 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 influence of the blended in with metallophthalocyanine macrocyclic compounds on the resistance have been measured and analyzed in five different volatile organic compounds. The following results were obtained: The AFM 3D image of thin films deposited on metallophthalocyanine macrocyclic compound shows that the surfaces roughness were about CuPc 4.1~14.3 nm(7.5~8.1%), DiLiPc 10.3~22.2 nm(7.9~11.5%). The resistances decreases upon increasing the concentration of vapor organic compounds to CuPc and DiLiPc thin films. That thin films blended Copper phthalocyanine(CoPc) and Dilithium phthalocyanine(DiLiPc) 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]. The resistances of blended thin films 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] decreases upon increasing the concentration of volatile organic compounds(VOCs) on DiLiPc than CuPc compound thin films.

Key Words : copper phthalocyanine(CoPc), dilithium phthalocyanine(DiLiPc), evaporation method, spin-coated method, volatile organic compounds(VOCs) sensor, thin films

1. 서론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds; 이하 VOCs)는 차량증기 및 난방연료 사용 등 다양한 형태로 대기 중에 배출되고 있으며, 이에 대한 연구도 다양하게 이루어지고 있다¹⁻³⁾. 특히 유기용제를 사용하는 사업장에서 고용도로 작업자에게 노출 될 수 있어서 외국의 경우 유기화합물과 그 관련 화합물에 대한 시료채취방법(sampling methods), 피부, 중추신경계(central nervous system), 간, 신장, 혈액, 발암성 및 Biologic Monitoring 등 인체에 대한 영향에 대하여 연구하고 있다⁴⁾. 우리나라에서도 이에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 인체에 유해한 화학물질에 대한 작업환경평가와 근로자의 건강을 보호하기 위하여 노출기준을 정하고

작업환경측정 및 특수건강진단을 실시하도록 하고 있다(산업안전보건법, 고용노동부). 그러나 대부분 유기화합물에 대한 노출평가 및 노출농도에 따른 건강자각증상, 위해성평가만 이루어지고 있고⁵⁻⁷⁾ 유기화합물에 대한 측정을 할 수 있는 기기에 대한 연구는 없었다.

따라서 본 연구는 휘발성 유기화합물을 측정 할 수 있도록 Cu(Copper) phthalocyanine와 Dilithium phthalocyanine Compounds를 이용하여 박막 films를 만들어 휘발성 유기화합물(VOCs) sensor의 특성에 대한 연구실험을 수행하였다. 측정에 사용한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, 1,1,1-trichloroethane 및 Ammonia 이었다. 휘발성 유기화합물(VOCs) sensing 특성으로 전기저항 변화를 측정 분석하였다.

*Corresponding Author: Young Goo Kang, Tel : +82-41-540-5724, E-mail : ygkang@hoseo.edu.

Department of Safety & Health Engineering, Hoseo University, 20, hoseo-ro 79-gil, baebang-eup, Asan, Chungnam 336-795, Korea

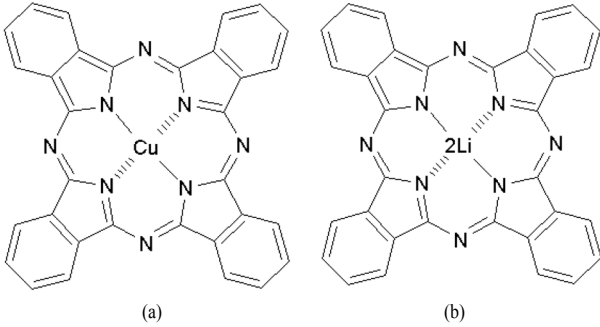


Fig. 1. CuPc(a) and DiLiPc(b) structures.

Metallophthalocyanine 화합물의 합성과 디스크형 고체에 대한 전기전도성 연구⁸⁾와 thin films을 이용한 gas sensor에 대한 연구⁸⁻¹²⁾는 진행되고 있으나, metallophthalocyanine과, 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] blend compounds을 사용한 thin film의 solvent sensing에 대한 연구는 전무한 상태이다.

이에 본 연구에서는 metallophthalocyanine 인 Cu phthalocyanine, Dilithium phthalocyanine과 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-coating, evaporation 박막을 만들어 유기용제 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정 분석하였다.

2. 실험방법

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 REAGENTII), 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 metallophthalocyanine으로 CuPc(copper phthalocya-

nine, CMS Technologies Inc.)와 DiLiPc(dilithium phthalocyanine, Sigma-Aldrich)를 사용하였다(Fig. 1~2).

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.

2.2. 실험방법

2.2.1. 센서의 제작

Spin-coated film¹³⁻¹⁵⁾은 Au electrode pattern 위에 Hanil micro-12를 사용하여 기판을 제작하였으며, evaporation film¹⁶⁻¹⁹⁾은 Au electrode pattern 위에 ELDORADO-100(OELD SYSTEM, Unitek Co. Ltd.)를 사용하여 증착하였다.

Spin-coated 화합물 박막에 제작에 사용한 metallophthalocyanine macrocyclic 화합물 용액의 혼합 방법은 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 Table 1과 같이 혼합하여 사용하였다.

Table 1과 같이 혼합 비율을 동량으로 bland 한 이유는 각각의 용액(macrocyclic compounds, NPD, MEH-PPV solutions)들이 변화되는 농도에 따라 특성이 달라 질 수 있으나, 이때에는 너무 많은 실험을 필요로 한다. 따라서 혼합된 용액

Table 1. The bland 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

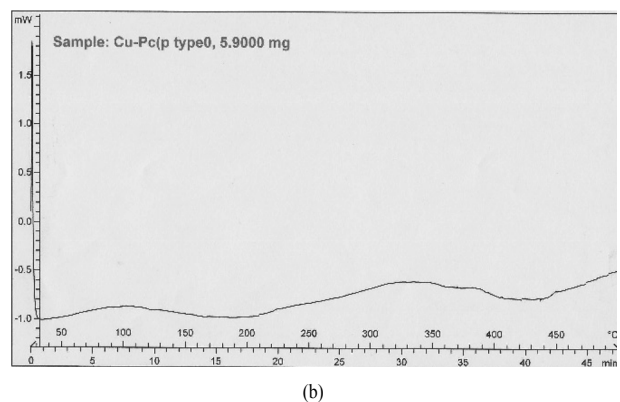
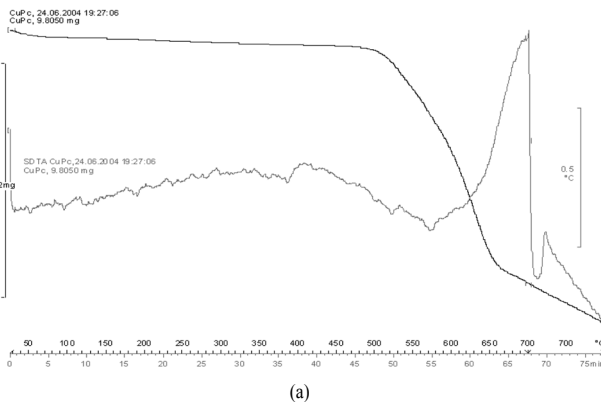


Fig. 2. DTA/TGA(a) and DSC(b) curves of Cu phthalocyanine.

들의 각각의 특성을 가장 잘 나타낼 것으로 생각되는 동량의 혼합 용액으로 제작하여 실험에 사용하였다.

2.2.2. 센서의 특성 분석

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

휘발성 유기화합물(acetic acid, ethyl alcohol, methyl alcohol, ammonia and 1,1,1-TCE)의 농도에 따른 metallophthalocyanine macrocyclic 화합물 박막들의 chamber 내의 resistance 변화를 Tektronix Multimeter를 이용하여 분석하였다. Chamber내에 volume(V)은 0.022984m³이었고, 각각의 휘발성 유기화합물(VOCs) 기화 시 농도를 계산하여 chamber 내에서 기화시켰으며, 빠른 시간 안에 휘발성 유기화합물(VOCs)의 균일한 농도를 유지하기 위해 chamber 내에 heat plate와 pan을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성 분석

실험에 사용한 물질과 화합물 박막의 특성을 알아보기 위해 Cu phthalocyanine은 FT-IR(Bruker, EQUINOX 55), TGA (Mettler, TGA-SDTA 851e) 및 DSC(Mettler Toledo, DSC-822e)를 사용하여 분석하였다(Fig. 2). Film의 표면특성은 AFM (Nanoscope IV Dimension 3100, Digital Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다(Fig. 3).

CuPc의 evaporation와 spin-coated method의 센서 표면 AFM 3D image는 Fig. 3과 같다. AFM surfaces roughness는 약 CuPc 4.1~14.3 nm(7.5~8.1%), DiLiPc 10.3~22.2 nm(7.9~11.5%)이었다.

3.2. Resistance 분석

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

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

Vapour	Concentration [ppm]	Percentage change in resistance[MC]			
		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	-	-	-	-

Cu phthalocyanine thin films의 반응은 Acetic acid, Methyl alcohol, Ammonia 에서 휘발성 유기화합물(VOCs)의 농도가 높을 때에 전기 저항 값이 낮은 경향을 보였다. 또한 N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine과Poly[2-methoxy-5-(2'- ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]를 혼합한 thin films에서도 휘발성 유기화합물(VOCs)의 농도가 증가 할수록 전기 저항 값이 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 전기 저항 값이 더 낮은 반응 경향을 나타내었다.

DiLi phthalocyanine 화합물 박막의 반응은 휘발성 유기화합물(VOCs)의 농도가 증가 할수록 전기 저항 값이 낮아지는 경향을 보였다.

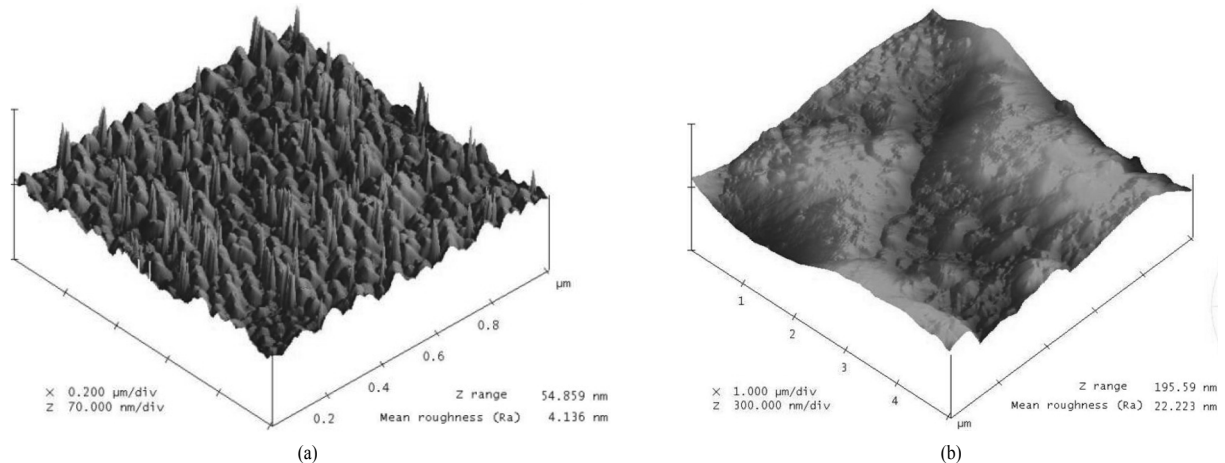


Fig. 3. AFM of evaporated films Cu phthalocyanine(a) and DiLi phthalocyanine(b).

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

Vapour	Concent-ration [ppm]	Percentage change in resistance[MC]			
		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	-	-	-	-

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 휘발성 유기화합물(VOCs)의 농도가 증가할 수록 전기 저항 값이 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 화합물 박막에서 더 전기 저항 값이 낮은 반응을 나타내었다.

이러한 결과는 C. Park 등의 NO₂ 농도 변화에 따라 상대적으로 저항 값이 변화한 결과¹²⁾와 Bon Won Koo 등의 연구에서 dendrimer gas sensor에서 CO 농도 증가가 전류의 증가 하는 결과¹⁶⁾와 같이 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도의 증가가 박막의 전기전도도(electrical conductivity)를 증가시켜 전기 저항 값이 낮아지는 것으로 사료되며, DiLiPc 화합물 박막이 CuPc 화합물 박막보다 좀 더 민감한 저항 값의 변화를 줄 수 있는 화합물로 앞으로의 연구에서 저 농도 휘발성 유기화합물(VOCs)의 측정^{3,6,7)}에 사용되어 보다 안전한 작업환경 측정 및 개선에 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

Copper phthalocyanine(CuPc) and Dilithium phthalocyanine(DiLiPc)를 이용하여 박막을 만들어 solvent sensor의 특성에 대한 연구를 수행하였다. 실험에 사용한 휘발성 유기화합물(VOCs)의 종류는 Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Ammonia 및 1,1,1-trichloroethane이다. Evaporated metallophthalocyanine 박막 기판을 만들어 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정하였다.

Spin-coated 화합물 박막 기판에 사용한 화합물은 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) / solvents(1-chloronaphthaline, chloroform, acetone)를 혼합하여 사용하였다. 이 박막 기판에 대한 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정하였다.

분석한 결과는 다음과 같다. Evaporated metallophthalocyanine 박막의 AFM surfaces roughness는 약 CuPc 4.1~14.3 nm(7.5~8.1%), DiLiPc 10.3~22.2 nm(7.9~11.5%)이었다.

Evaporated metallophthalocyanine(CuPc, DiLiPc) 박막 기판을 만들어 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도에 따른 전기 저항 변화를 측정한 결과 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도가 증가 할수록 전기 저항 값이 낮아지는 경향을 보였다.

Spin-coated 화합물 박막의 전기 저항 값은 α -NPD과 MEH-PPV를 혼합한 thin films에서 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도가 증가 할수록 전기 저항 값이 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 CuPc 보다 DiLiPc 화합물 박막에서 민감하게 반응하였다. 이러한 휘발성 유기화합물(VOCs) 농도의 증가가 화합물 박막의 전기전도도(electrical conductivity)를 증가시켜 전기 저항 값이 낮아지는 것으로 사료되며, DiLiPc 화합물 박막이 CuPc 화합물 박막보다 좀 더 민감한 저항 값의 변화를 줄 수 있는 화합물로 앞으로의 연구에서 저 농도 휘발성 유기화합물(VOCs)의 측정에 사용되어 보다 안전한 작업환경 측정 및 개선에 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

References

- 1) J. P. Cheong and S. J. You, "Characteristics and Identification of Ambient VOCs Sources in Busan Industrial Area", Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 33, No. 9, pp. 644-655, 2011.
- 2) H. J. Byun, K. N. Ryu, C. S. Yoon and J. I. Park, "Quantitative Assessment Strategy for Determining the Exposures to Volatile Organic Chemicals in Chemistry Laboratories", Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 21, No. 1, pp. 11~24, 2011.
- 3) H. D. Jo, J. H. Roh, C. N. Kim, S. H. Sim and J. U. Won, "A Study on the Air Quality of Indoor Screen Golf in Seoul", Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 20, No. 3, pp. 192~202, 2010.
- 4) Linda Rosenstock, Mark R Cullen, Carl Andrew Brodtkin and Carrie A Redlich, "Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine", Second Edition, pp. 991~1008, 2005.
- 5) H. Y. Kim, S. B. Lee, J. H. Han, T. G. Kim, J. S. Lee and M. G. Kang, C. K. Lee, "A Study on thinner's Physicochemical Property and its Effect on Genital Organ of Rat", Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 18, No. 3, pp. 224-238, 2008.
- 6) Y. M. Kim and H. W. Kim, "The Assessment of Health Risk and Subjective Symptoms of Printing Workers Exposed to Mixed Organic Solvents", Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 19, No. 3, pp. 270~279, 2009.

- 7) J. S. Byun and J. Y. Kim, Y. C. Cho, D. H. Kim, "A Study on the Mixed Organic Solvent Dose and Subjective Symptoms of Direct and Indirect Bonding workers in Shoes Manufacturing Industrial", *Journal of Korean Society of Occupational and Environmental Hygiene*, Vol. 5, No. 1, pp. 48~58, 1995.
- 8) Y. G. Kang, H. Kim and L.R. Subramanian, "Michael Hanack Synthesis and Properties of Aromatic Amine-bridgedphthalocyaninato Ruthenium(II) Coordination Compounds", *Synthetic Metals*, Vol. 78, pp. 11~18, 1996.
- 9) M. I. Newton, T. K. H. Starke, M. R. Willis and G. McHale "NO₂ Detection at Room Temperature with Copper Phthalocyanine Thin Film Devices", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 67, pp. 307~311, 2000.
- 10) G. G. Fedoruk, D. I. Sagaidak, A. V. Misevich and A. E. Pochtenny, "Electrical and Gas Sensing Properties of Copper Phthalocyanine-polymer Composites", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 48, pp. 351~355, 1998.
- 11) R. Rella, A. Serra, A. Siciliano, A. Tepore, L. Valli and A. Zocco, "Applications in Gas-Sensing Devices of a New Macrocyclic Copper Complex", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 42, pp. 53~58, 1997.
- 12) C. Park, D. H. Yun, S. T. Kim and Y. W. Park, "Enhancement of the NO₂-Sensing Capability of Copper Phthalocyanine by Measuring the Relative Resistance Change", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 30, pp. 23~27, 1996.
- 13) Q. Zhou and R. D. Gould, "A Study of the Response Rate to Nitrogen Dioxide Exposure in Metal Phthalocyanine thin Film Sensors", *Thin Solid Films*, Vol. 317, No. 1, pp. 432~435, 1998.
- 14) A. K. Hassan, A. V. Nabok, A. K. Ray, A. Lucke, K. Smith, C. J. M. Stirling and F. Davis, "Thin Films of Calix-4-Resorcinarene Deposited by Spin Coating and Langmuir-Blodgett Techniques: Determination of Film Parameters by Surface Plasmon Resonance", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 8, pp. 251~255, 1999.
- 15) B. Leyer, 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*, Vol. 310, pp. 228~233, 1997.
- 16) B. W. Koo, C. K. Song and C. K. Kim, "CO Gas Sensor Based on a Conducting Dendrimer", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 77, pp. 432~436, 2001.
- 17) V. Uwira, A. Schütze and D. Kohl "Detection of Low Hydrogen Concentrations by a Cu-Pc Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 26, pp. 153~157, 1995.
- 18) E. van Faassen and H. Kerp, "Explanation of the Low Oxygen Sensitivity of Thin Film Phthalocyanine Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 88, No. 3, pp. 329~333, 2003.
- 19) I Zhivkov, E Spassova, G Danev, Tz Ivanov and S Andreev "Vacuum Deposited Copper Phthalocyanine thin Films-Structure and Surface Morphologyfn2", *Vacuum*, Vol. 51, No. 2, pp. 189~192, 1998.