

전도성 Langmuir-Blodgett 막 제작을 위한 성막물질의 합성과 막의 누적

신 동명*, 손 병청*, 유 덕선**, 최 강훈***, 강 도열***

* : 홍익 대학교 화학공학과
** : 홍익 대학교 과학기술연구소
*** : 홍익 대학교 전기계어공학과

Synthesis of Membrane Forming Material for the Fabrication of Conducting Langmuir-Blodgett Film and Layering the Film.

Dong-Myung Shin*, Byung-Chung Sohn*, Duck-Sun You**, Kang-Hoon Choi***, Dou-Yol Kang***

* : Chemical Eng. Hong-Ik Univ.
** : Ins. of Sci. & Tech. Hong-Ik Univ.
*** : Electrical & Control Eng. Hong-Ik Univ.

Abstract

Langmuir-Blodgett(LB) method is one of the most possible candidate for the fabrication of the micro scale memory or electrical devices.

As for a fundamental study on the conduction mechanism in the organic thin membrane, N-alkyl quolinium-TCNQ complexes were synthesized and their physical properties were examined spectroscopically.

LB film was produced by using Moving Wall Type LB Apparatus. The average area per molecule (N-docoeylquinolium-TCNQ) was 87.97 \AA^2 which is 26 \AA^2 larger than N-docoeyl quolinium-TCNQ.

1. 서 론.

Langmuir-Blodgett 법은 전기·전자 소자로서의 응용 가능성이 큰 방법중의 하나이다. 21 세기 초에 이르게 되면 이 방법은 공업적으로도 적용되고 실제 생산에 참여하게 될 전망이 크다. 그 응용분야 역시 반도체, 도체, 절연체, 감광성과 같은 기능성 박막, capacitor, 메모리 소자등 다양하다.

현재 만들어지고 있는 대부분의 전자소자는 Silicon 등의 무기물을 이용한 소자이다. 이들은 본자들이 집합체로 작용하는 충돌성(collisative

properties)의 변화에 의하여 기능을 발휘하게 되므로 소자 크기를 줄이는 데에는 한계가 있다. 새로운 개념을 가진 미세 크기의 본자 소자가 결국에는 나오게 될 것이다.

인간은 자연으로부터 배우게 된다. 진화된 생물은 복잡한 생물학적 신호와 물질 전달과 합성공을 유기 분자들의 기본적인 성질을 이용하여 조절하고 있다. 이러한 유기 분자들을 합성하여 인간이 원하는 장소에서 원하는 기능을 수행할 수 있다면 본자전자소자의 개발은 가능할 것이다.

생물학적 환경에서는 단백질이 생유기 반응물의 반응성 및 선택성들을 조절하며, 물질의 이동 및 생물학적 신호의 전달등에 적극적으로 관여하고 있다. 이러한 단백질들은 그 자체로 존재하지 않으며 대부분 생체막의 도움을 받아서 기능을 발휘하게 된다. 적당한

단백질을 합성한다는 것이 매우 어렵기 때문에 기능성을 갖고 있는 유기 물질을 본자막에 잘 배치하여 본자 단위의 제어 기능을 갖도록 소자를 개발하는 것이 매우 유용할 것이다. 이러한 본자막을 만들고 전기 전도 및 전자 전달 현상을 연구하는 것이 생물학적 신호 전달 현상을 응용한 전기 소자를 제조하는데 매우 기초적인 과제이다.

본 논문에서는 N-octadecyl 과 N-docoeyl quolinium-TCNQ 착체를 합성하여 그 본장학적 특성을 연구하였으며 N-docoeylquinolium-TCNQ 를 수면위에 본산시켜 단본자 막을 만들어 막의 표면압-면적 관계 등을 측정하였다.

2. 실험 및 결과.

2-1. N-alkylquinolium bromide 의 합성.

Quinoline(Aldrich)을 진공 증류하여 사용하였다. N-octadecyl bromide (Tokyo Kasei Co.) 와 N-dodecyl bromide (Tokyo Kasei Co.) 는 구입한 그대로 사용하였다. 질소 존재하에서 Quinoline 과 N-alkyl bromide(quinoline 몰 수의 절반만 사용)을 용매없이 섞은 후 약 80°C 에서 24 시간 가열하면서 저어 주었다. 이들을 column chromatography 로 분리하였고, 300 MHz NMR 로 확인하였다.

Table 1. Analysis of NMR spectrum of N-octadecyl quinolium bromide.

δ (ppm)	# of H	multiplicity	H position
0.9	3H	triplet	18'
1.2	28H	multiplet	4'-17'
1.56	2H	multiplet	3'
2.10	2H	multiplet	2'
5.45	2H	triplet	1'
7.97	1H	triplet	7
8.21	2H	triplet	6, 3
8.38	2H	doublet	5, 8
9.14	1H	doublet	4
10.7	1H	doublet	2

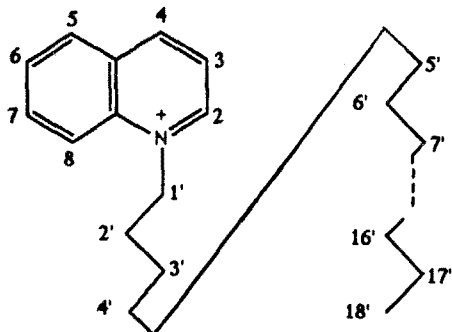
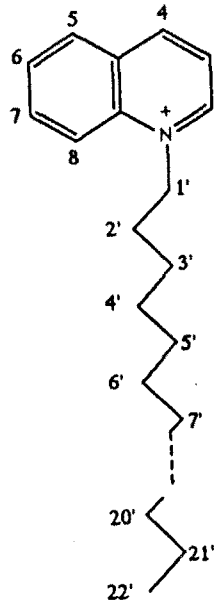


Table 2. Analysis of NMR spectrum of N-dodecyl quinolium bromide.

δ (ppm)	# of H	multiplicity	H position
0.87	3H	triplet	22'
1.22	38H	multiplet	4'-21'
1.50	2H	multiplet	3'
2.10	2H	multiplet	2'
5.4	2H	triplet	1'
7.95	1H	triplet	7
8.21	2H	triplet	6, 3
8.35	2H	doublet	5, 8
9.07	1H	doublet	4
10.58	1H	doublet	2



2-2. LiTCNQ (Tetracyanoquinodimethane)의 합성.

Acetonitrille 에서 수분을 제거한 후에 TCNQ 2g 과 LiI 4g 을 녹여 넣었다. 이 두 용액을 끓일때 까지

가열한 후 섞고 실온에서 2 시간 정도 놓아 두었다. 얻은 침전물을 진공 desiccator 에서 4 시간 건조 하였다. 얻은 물질은 보라색으로 확인하지 않고 그대로 사용하였다.

2-3. N-alkylquinolium-TCNQ의 합성.

1g의 N-alkylquinolium bromide와 LiTCNQ를 같은 몰 수 만큼 각각 ethanol(20 ml)이 들어있는 flask에 넣는다. 이 두 용액을 각각 끓여서 섞은 후 2 분간 reflux 한다. 실온으로 식힌 후 냉동고에서 10 시간 보관한다. 보라색 침전이 생성된 다음 이물을 같은 용매에서 3 번 재결정하여 N-alkyl quinolium bromide를 제거하였다. 생성물을 $CDCl_3$ 용매하에서 NMR 측정 한 결과 8 ppm 부근에서 quinolium의 broad한 peak이 나왔고 5.4~5.5에서 1' 위치, 2.4에서 2' 위치, 1.75에서 3'의 CH_2 가 나타났으며 1.3에서 나머지 CH_2 와 0.9에서 CH_3 의 peak이 보였다.

2.4 UV-Visible spectrum의 측정.

N-alkylquinolium-TCNQ와 N-alkylpyridinium-TCNQ를 1×10^{-5} M 용액으로 만든다. 이들의 UV-Visible spectrum을 HP-diode array spectrophotometer로 얻었다. 각 용매에서의 흡수대와 흡수도를 표 3.에 나타내었다. 이들은 TCNQ의 용이온 라디칼의 흡수 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

2-5. π -A isotherm 및 LB 막의 제작.

N-alkylquinolium-TCNQ를 Chloroform에 녹여 10^{-3} M로 만들었다. π -A isotherm 관계를 구하기 위하여 전개면적을 10000 mm^2 로 조절한 후 위 용액을 점적하여 분산시켰다. Barrier의 속도를 5 mm/min로 하여 분자들을 밀어서 측정하였다. LB막 제작시에는 16200 mm^2 로 하고 barrier의 속도는 5 mm/min, dipper의 속도는 7 mm/min로 제작하였다.

3. 결 론.

본 실험에서 N-docosylquinolium-TCNQ와

Table 3. UV - Visible Spectrum Data of N-Alkyl quinolium-TCNQ

Solvents	N-docosyl pyridinium-TCNQ	N-docosyl quinolium-TCNQ	N-octadecyl quinolium-TCNQ
Benzene	402(0.056) 760(0.019)	414(0.119) 762(0.081)	412(0.177) 762(0.081)
Ethanol	420(0.226) 680(0.069) 744(0.199)	420(0.237) 680(0.069) 744(0.199)	420(0.195) 680(0.057) 744(0.166)
Acetonitrile	420(0.194) 680(0.058) 744(0.178)	420(0.221) 680(0.066) 744(0.191)	420(0.190) 680(0.058) 744(0.171)
Methylene chloride	422(0.211) 684(0.069) 750(0.175)	422(0.249) 684(0.083) 750(0.209)	422(0.191) 684(0.080) 750(0.168)
DMSO	422(0.150) 686(0.044) 752(0.137)	422(0.227) 688(0.068) 752(0.202)	422(0.191) 684(0.060) 750(0.168)

[Wavelength Unit: nm]
[() = Absorbance]

N-octadecylquinolium-TCNQ를 매우 순수하게 합성 정제 하였다. 이들이 합성된 결과를 NMR, UV-Visible spectrum 및 원소분석으로 확인하였다. Moving Wall Type LB막 제작장치를 이용하여 단분자막을 제작하여 보았다. 순수물 subphase로 사용하였을 때 N-docosylquinolium은 막을 잘 형성하였다. 수면상에서 형성된 고체막의 분자당 차지하는 평균면적은 87.97 \AA^2 로 pyridinium 염을 사용하였을 때 보다 25.57 \AA^2 더 넓게 측정되었다.

4. 참고 문헌.

- [1] F.L.Carter, Ed., "3rd International Symposium on Molecular Electronic Devices", 1983, references therein.
- [2] D.S.Acher and W.R.Hertler, J.Chem.Soc, Vol. 84, pp 3370, 1962.

Acknowledgement

본 논문은 1990년 학술진흥재단의 자유공모과제 지원사업에 의하여 추진되었으며 일부는 University of Rochester의 Photoinduced Charge Transfer Center(Director: David G. Whitten)의 도움을 받았다.