

N-docosylquinolium-(TCNQ) 단분자막의 Π-A 및 UV 특성

°박 승규*, 최 강훈*, 최 용성*, 권 영수*, 홍 언식**, 강 도열*

* : 홍익대학교 전기제어공학과 # : 동아대학교 전기공학과

** : 홍익대학교 전자전산기공학과

Π-A and UV-visible characteristics of N-docosylquinolium-(TCNQ) monolayer

°S.K. Park*, K.H. Choi*, Y.S. Choi*, Y.S. Kwon*, E.S. Hong**, D.Y. Kang*

* : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng. Hong-IK Univ. # : Dept. of Electrical Eng. Dong-A Univ.

** : Dept. of Electronic & Computer Science. Hong-IK Univ.

ABSTRACT

Π-A characteristics and UV-visible spectrum of N-docosylquinolium-TCNQ monolayers were investigated.

Π-A characteristics of N-docosylquinolium - TCNQ monolayer were measured following variation

i > Π-A characteristics with a variation of spreading amount.

ii > Π-A characteristics with a variation of subphase temperature.

An optimum surface pressure for a LB Film deposition was found to be a 30, 45 mN/m in pure water subphase (pH 5.4, 25°C).

UV-visible spectrum Analysis of these LB film were investigated.

As a result, we think two kinds of surface pressure had no effect the monolayer aggregation but monolayer density.

1. 서 론

LB법은 물과 공기의 계면상에 양친매성 유기분자를 분산시킨 후 수면상에서 일정한 압력을 가하여 고체의 기판에 분자를 1 층씩 누적하는 방법이다.

따라서 LB 막을 형성시키기 위해서는 분자를 압축하는 압력(표면압)이 가장 중요한데, 압력은 Π-A(표면압-표면적) 특성으로부터 구할 수 있다. Π-A 특성은 분위기 조건(Subphase의 온도, pH, 단위면적당 유기분자의 수,... 등)의 변화에 많은 영향을 받는다.

본 연구에서는 단위면적당의 분산량, Subphase의 온도, pH 등을 변화시키며 Π-A 특성을 측정하여, 막 누적시의 적정 표면압과 조건들을 알아보았다.

그리고 UV-visible spectrum analysis로 막의 누적상태를 확인 하였다.

2. 실험

2-1. 표면압력

양친매성 분자들이 수면상에 분산되면, 분자들은 확산이론에 따라 수면상에 전개된다.

이러한 상태에서는 분자간의 거리가 충분히 멀리 떨어져 있어 분자간 상호 반발력(Intermolecular repulsive force)이 거의 작용하지 않으나, barrier등의 물리적인 방법으로 분자들을 압축하면 상호 반발력은 외부로 나타나게 된다.

즉, 표면압(Surface pressure, dyne/cm)이란 외부로 나타나는 상호반발력을 단위길이당의 힘으로 표시한 값이다.

Π-A 특성곡선이란 표면압과 수면상에서 분자가 점유하는 면적간의 평형관계를 나타내는 것으로 이것은 수면상에서 분자들의 운동상태, 단분자막의 상태변화등을 알 수 있는 방법이다.

수면상에서 분자들의 상태는 분자간 상호반발력의 분포 및 분자운동의 상대적 자유도에 의하여 그림 1.과 같이 크게 Gas state, Liquid state, Solid state 의 3 단계로 구분하여 생각할 수 있으며, 막 누적을 위한 적정표면압은 Π-A 특성곡선에서 구할 수 있다.

표면압은 면적의 함수로 $\Pi = f(A)$ 로 나타낼 수 있으며, 이 곡선구간중 압력을 가해도 표면적이 변화가 거의 없을때 즉, Π-A 곡선이 y축과 평행으로 급격히 상승할 때 곡선에 접선을 그어 그 접점의 표면압을 LB막 누적을 위한 적정표면압으로 본다.

표면압(Π)와 면적(A)와의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{f(A_2) - f(A_1)}{\Delta A} = - \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \Pi}{\Delta A} = - \frac{d \Pi}{d A}$$

이때 접선의 연장선이 X축과 만나는 점을 분자 1개가 점유하는 극한면적(A₀)라 한다.

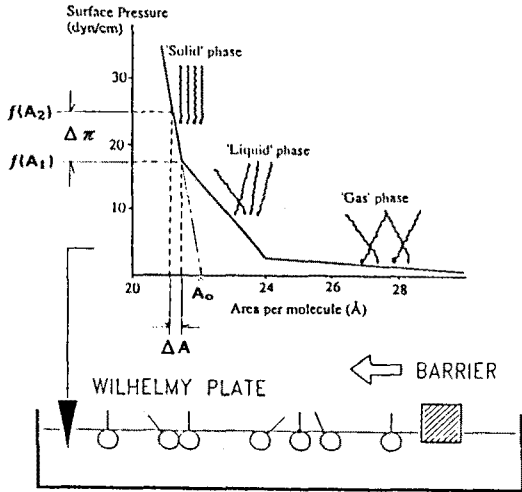


그림 1. 이상적인 Π -A 곡선의 예.

2-2. 실험방법

실험에 사용한 시료는 N-docosyl 을 소수기로, Quinolium 과 TCNQ 를 친수기로 합성한 N-docosylquinolium-TCNQ 착체를 사용하였다. 합성된 시료 6.4 mg 을 10. ml 의 Chloroform (CHCl₃) 에 용해시켜 사용하였다. Π -A 측정장치는 Trough 의 총 유효면적이 570(15 × 38)cm² 되는 LB 장치(Kyowa社) 를 사용하였고, UV-visible spectrum analysis는 Hewlett - Packard 社의 diode array spectrophotometer를 사용하였다.

실험한 내용은 다음과 같다.

- i) 분산량의 변화에 따른 Π -A 특성
- ii) Subphase 의 온도변화에 따른 Π -A 특성
- iii) 적정 조건하에서 LB막 누적
- iv) UV-visible spectrum analysis

3. 실험결과 및 검토

i) 분산량 변화에 따른 Π -A 특성

Subphase 의 온도(25℃) 와 pH(5.6) 를 일정하게 유지시키고 수면에 분산되는 시료의 양을 변화시키면서 Π -A를 측정 한 결과는 그림 2.와 같다.

본 실험으로부터 분산량은 570 cm²의 수면상에서 200 μ l (단위면적당 분자수 : 2.113×10¹⁴ 개/cm²) 가 적정 분산량으로 관측되었다.

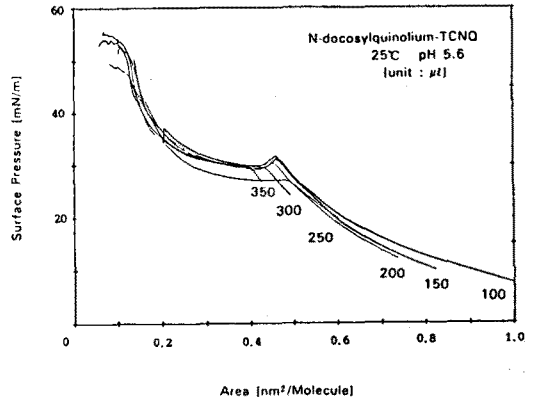


그림 2. 분산량의 변화에 따른 Π -A 곡선.

ii) Subphase 의 온도변화에 따른 Π -A 특성

그림 3.은 순수(pH 5.6)의 수면상에 분산량을 200 μ l로 일정하게 하고, subphase의 온도를 12.5~50 ℃까지 변화시키면서 측정 한 Π -A 특성이다.

그 결과 12.5~35 ℃ 범위안에서는 고체상으로의 전이현상이 나타나고 있으나, 40~50 ℃ 사이에서는 고체상으로의 전이현상이 나타나지 않았다. 따라서 40 ℃ 이상에서는 막의 형성이 잘 되지 않는 것으로 생각된다.

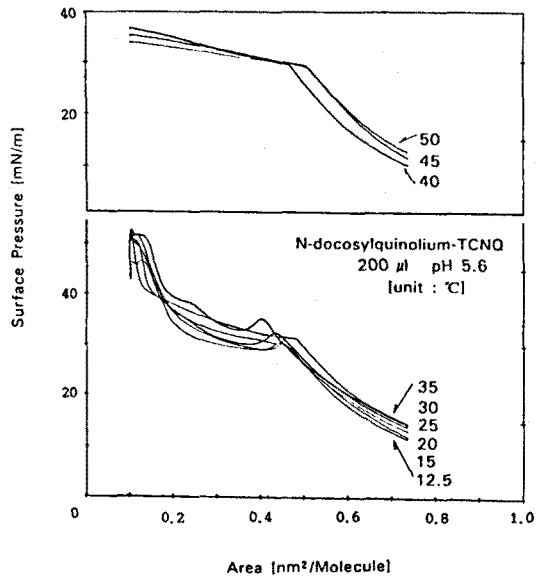


그림 3. 온도의 변화에 따른 Π -A 곡선 (12.5 ~ 50℃).

iii) 적정 조건하에서 LB막 누적

그림 4.는 LB막 누적에 적절한 조건을 표 1.과같이 선택하여 측정된 Π -A 특성이다.

[표 1] * 누적조건 *

Spread amount	200 μ l
Subphase temp.	25 $^{\circ}$ C
Subphase pH	순수 (5.6)
Surface press.	30, 45 mN/m
Substrate	Quartz

그림 4.에서 LB막 누적에 알맞는 표면압은 30 과 45 mN/m 부근인것을 알 수 있다.

따라서 가장 적정하다고 생각되는 표면압인 30, 45 mN/m 에서 위의 누적조건으로 막을 각각 5층씩 누적하였다.

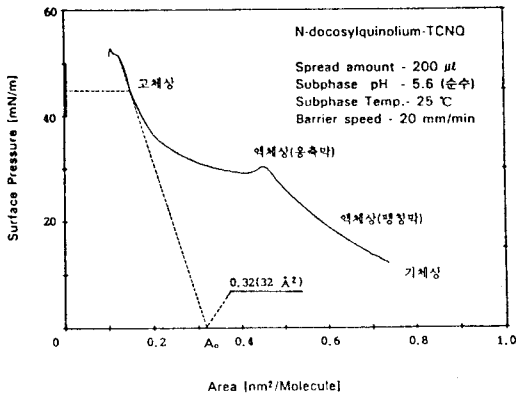


그림 4. 적정 조건에서의 Π -A 곡선

iv) UV-visible spectrum analysis

30 mN/m 와 45 mN/m에서 각각 누적한 LB막의 UV-visible spectrum을 비교하여 보면, 그림 5.와 같다.

Spectrum에서 peak는 인접분자간의 여기로 생각되는 350 nm 부근과 전하이동 착체로부터 이동되는 전자의 영향으로 생각되는 700 nm부근의 파장대에서 모두 같은 모양의 peak를 나타내고 있다.

그리고 흡광도는 45 mN/m의 LB막에서 더 크게 나타나고 있는데 그 원인은 30 mN/m의 LB막은 액체상의 응축막, 45 mN/m의 LB막은 고체상의 막으로 누적되어 분자의 밀도 가 다르기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

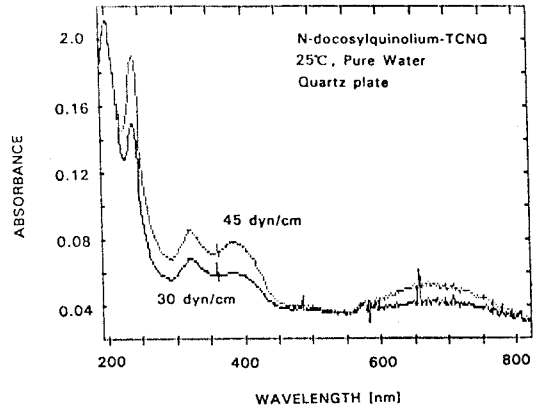


그림 5. UV-visible spectrum analysis

4. 결 론

N-docosylquinolium-TCNQ 착체를 사용하여 막 누적시에 영향을 미칠 수 있는 조건들을 Π -A 특성실험을 통하여 알아 보았으며, 이러한 조건에서 누적된 막을 UV-visible spectrum analysis로 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분산량은 단위면적당 분자수가 2.113×10^{14} 개/cm² 정도일때 적정하였으며,
- 2) Subphase의 온도가 12.5 ~ 35 $^{\circ}$ C의 범위에서 성막 분자들이 고르게 압축될 수 있음을 확인하였다.
- 3) UV-visible spectrum으로 부터 30 mN/m에서는 액체상의 응축막, 45 mN/m에서는 고체상으로 되는 것을 확인 하였다.

REFERENCE

[1] V.K. Srivastava et al, " Physics of Thin Films, Vol 7.", pp311~313,1980.
 [2] A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", New York, Academic, 1991.
 [3] A.A. Kalachev et al, "Influence of subphase conditions on the Properties of Langmuir - Blodgett films from substituted Phthalocyaninato-polisiloxanes", Thin Solid Films, 188, pp341~353, 1990.
 [4] 矢部 明, 谷口 彬雄, 増原 宏, 松田 宏雄, "有機超薄膜入門", 東京, 培風館, 1989.