

(N-docosyl pyridinium) – TCNQ (1 : 1) 착체의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막 제작

손 병 청 · 정 순 욱*

* 홍익대학교 공과대학 화학공학과

Synthesis of (N-docosyl Pyridinium) – TCNQ (1:1) complex and Fabrication of Langmuir-Blodgett Ultra Thin Films

Sohn, Byoung-Chung · Jeong, Soon-Wook*

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Recieved Sep. 20, 1989)

ABSTRACT

(N-docosyl pyridinium)–TCNQ(1:1) complex was synthesized by reacting N-docosyl pyridinium bromide and LiTCNQ.

This complex was investigated and confirmed by elemental analysis, U.V, I.R spectra.

A stability to the dispersion solvent, which is acetonitrile, dichloromethane, benzene, chloroform and acetonitrile-benzene (1:1, V/V) of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex was investigated by U. V spectrophotometer and was confirmed stabilized on acetonitrile, benzene and acetonitrile-benzene (1:1'V/V) for 7 hours.

Using ultra pure water as subphase for L-B film deposition, the Y-type L-B film of (N-docosyl pyridinium) –TCNQ(1:1) complex was farbricated.

The electrical conductivities on a perpendicular direction of the L-B film were measured to be $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-14}$ S/cm according to the number of layer.

I. 서 론

최근 정보처리의 고도화에 발맞추어 electronics 소자의 고속도화, 고집적화, 고기능화의 연구가 활발히 진행되고 있다.

지금까지의 electronics 소자의 발전은 실리콘을 위시한 무기재료에 한정되어 왔다. 그러나 현재의 반도체산업과 가공기술의 측면에서 생각하면 집적도의

급격한 진전과 함께 고집적화의 한계가 인식되기 시작하여 전혀 새로운 소자의 출현을 기대하게 되었다.^{1,2)} 이에따라 유기분자의 기능성을 electronics 소자 등에 응용하면서부터 molecular electronics에 대한 관심이 높아지기 시작하였다.

이러한 관점에서 유기분자에 바탕을 둔 분자단위의 분자소자를 개발하기 위하여 유기 초박막을 제작하려는 몇가지 방법이 시도되고 있다. 즉 (1) Langmuir-Blodgett법 (이하 L-B법),³⁻⁵⁾ (2) 전해중합법,⁶⁻⁸⁾

(3)진공증착법^{9, 10} (4) plasma 중합법^{11, 12} (5) 증착중합법⁹ 등이 대표적인 방법이다.

이중 단분자 누적법인 L-B법은 수면상에 형성시킨 단분자막을 한층씩 고체표면 위에 누적하여 유기초박막(L-B막)을 제작하는 방법으로 분자의 배열, 배향을 제어할 수 있고, 분자단위에서 막두께를 결정할 수 있는 특징이 있으며 또한 20세기말부터 21세기에 걸쳐 커다란 기술혁신이 기대되고 있는 (가)신소재, (나)생물공학, (나)전자공학 등의 분야에 중요한 역할을 할 가능성이 있다.

이에 따라 본 연구에서는 L-B막 제작장치를 직접 제작⁵⁾하여, 성막물질로서 전하이동착체인(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체를 합성하고 subphase로 초순수(18M Ω -cm)를 사용하여 Y-형의 L-B막 제작을 시도하고 그의 기초적인 전기적 특성을 연구하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 합 성

(1) N-docosyl pyridinium bromide의 합성^{13, 14)}

300ml 4구플라스크에 dry pyridine 17.0×10^{-2} mole 을 가하여 115 $^{\circ}$ C에서 15시간 환류, 반응시킨 후 냉각하여 아세톤으로 5회 재결정을 행한 다음 공기건조시켜 백색결정의 생성물을 얻었으며, 원소분석과 U.V 및 I.R spectrometer로 생성물을 확인하였다(수율 92.7%).

elemental analysis for $C_{27}H_{50}NBr$
 calcd : C 69.21%, H 10.75%, N 2.99%
 found : C 69.31%, H 10.79%, N 2.98%

(2) (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 합성^{15, 16)}

500ml 4구 플라스크에 N-docosyl pyridinium bromide의 에탄올용액(8.5×10^{-2} mole/l) 250ml 에 LiTCNQ의 에탄올용액(8.5×10^{-2} mole/l) 250ml를 각각 열시 혼합하고 질소가스를 통하면서 80 $^{\circ}$ C에서 1시간 반응시킨후 실온까지 냉각한 다음 냉장고에서 하룻동안 방치하였다. 생성된 결정을 여과하고 에탄올 및 에테르로 각각 4회 세척한 후 공기건조하여 흑색결정의(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체를 얻었으며, 원소분석과 U.V 및 I.R sp-

ectrometer로 생성물을 확인하였다(수율 83.5%).

elemental analysis for $C_{39}H_{54}N_2$
 calcd : C 79.01%, H 9.18%, N 11.81%
 found : C 79.12%, H 9.21%, N 11.72%

2. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 분산용매 중에서의 안정성 측정

L-B막의 제작시 사용가능한 분산용매를 선택하기 위하여 acetonitrile, benzene acetonitrile-benzene(1:1, v/v), dichloromethane, chloroform을 용매로 선택하여 U.V spectrometer로 시간변화에 따른 안정성을 검토하였다.

3. L-B막의 제작¹⁷⁾

(1) L-B막 제작장치

본 연구에서는 서독의 H.Kuhn 등에 의하여 개발된 수직침지법장치(Fig. 1)를 직접 제작하여 사용하였다. 이 장치는 기-수계면에 형성된 단분자막에 대하여 임의의 표면압을 추를 이용하여 가하는 방법이다.

이 장치는 약 32cm \times 40cm \times 6cm의 수조에 테프론으로 된 barrier를 만들어 그 내부에 폴리에틸렌

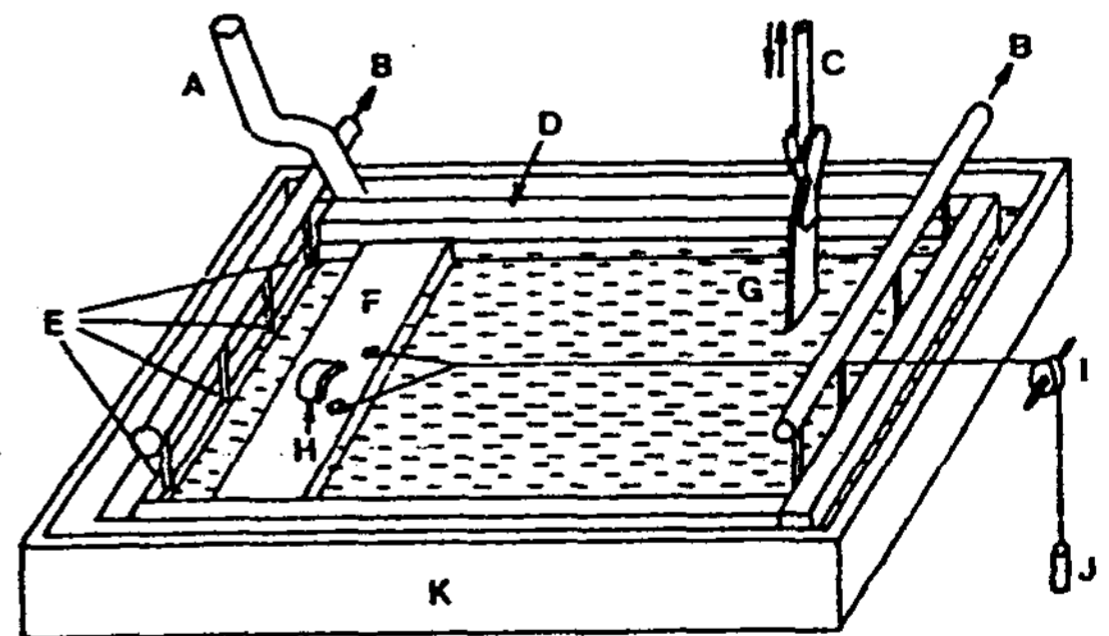


Fig. 1. L-B apparatus of Kuhn type

- A: subphase supply.
- B: suction pump for surface cleaning.
- C: windlass for dipping and raising.
- D: barrier framework.
- E: capillaries for surface cleaning.
- F: float.
- G: substrate.
- H: magnet for clamping the float.
- I: pulley.
- J: weight adjusted for the desired surface pressure.
- K: tray.

Table 1. Procedure of preparation of the substrate

order	washing solution	washing method	washing time
1	Acetone	ultrasonic	30 min
2	Distilled water	washing
3	Distilled water	ultrasonic	30 min
4	Saturated potassium dichromate solution	dipping	12 hrs
5	ultra pure water	washing
6	ultra pure water	ultrasonic	30 min × 5 times

으로 된 float가 좌우로 움직일 수 있도록 하였다. 또한 기판(substrate)의 상하 동작장치는 직류모터에 의해 5~10mm/min의 속도제어가 가능하게 설계하였다.

(2) 기판처리

본 연구에서는 slide glass (3.8cm × 1.3cm × 0.1cm)를 기판으로 사용하였으며 그 처리방법을 Table 1에 나타내었다. Table 1의 방법으로 처리된 기판은 80°C로 향온된 건조기에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다.

(3) L-B막의 제작조건

본 연구에서의 Y-형 L-B막 제작조건은 Table 2와 같다.

(4) 기판의 전극구조

법선방향의 전기전도도를 측정하기 위하여 (3)의 방법으로 처리된 기판을 2×10^{-6} torr 진공중에서 Al (99.99%)를 증착하여 사용하였으며 그 구조를 Fig. 2에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. N-docosyl pyridinium bromide의 분석 결과

N-docosyl pyridinium bromide의 U.V 및 I.R spectra를 Fig. 3, 4에 나타내었다.

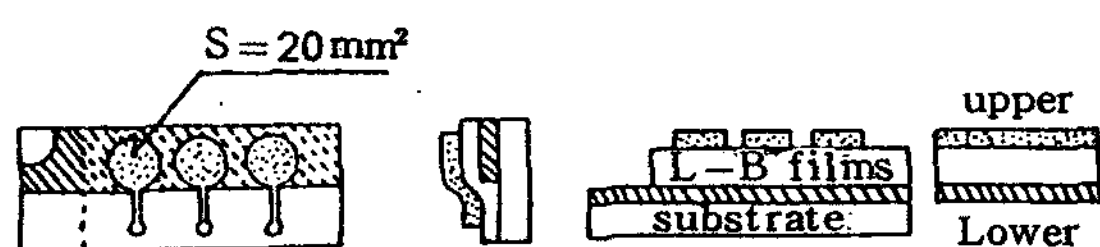


Fig. 2. Schematic representation of the sample geometries

Table 2. Conditions applied on L-B film deposition

Factor	Condition
subphase	ultra pure water (18M Ω -cm)
Temperature	20 ~ 31°C
surface pressure	30 dyne/cm
spreading solution	10^{-9} mole/l in CH ₃ CN : C ₆ H ₆ (1:1, v/v)
Rate of deposition	5 mm/min
Type of substrate	slide glass (hydrophilic treated) Al on slide glass (vacuum evaporation)

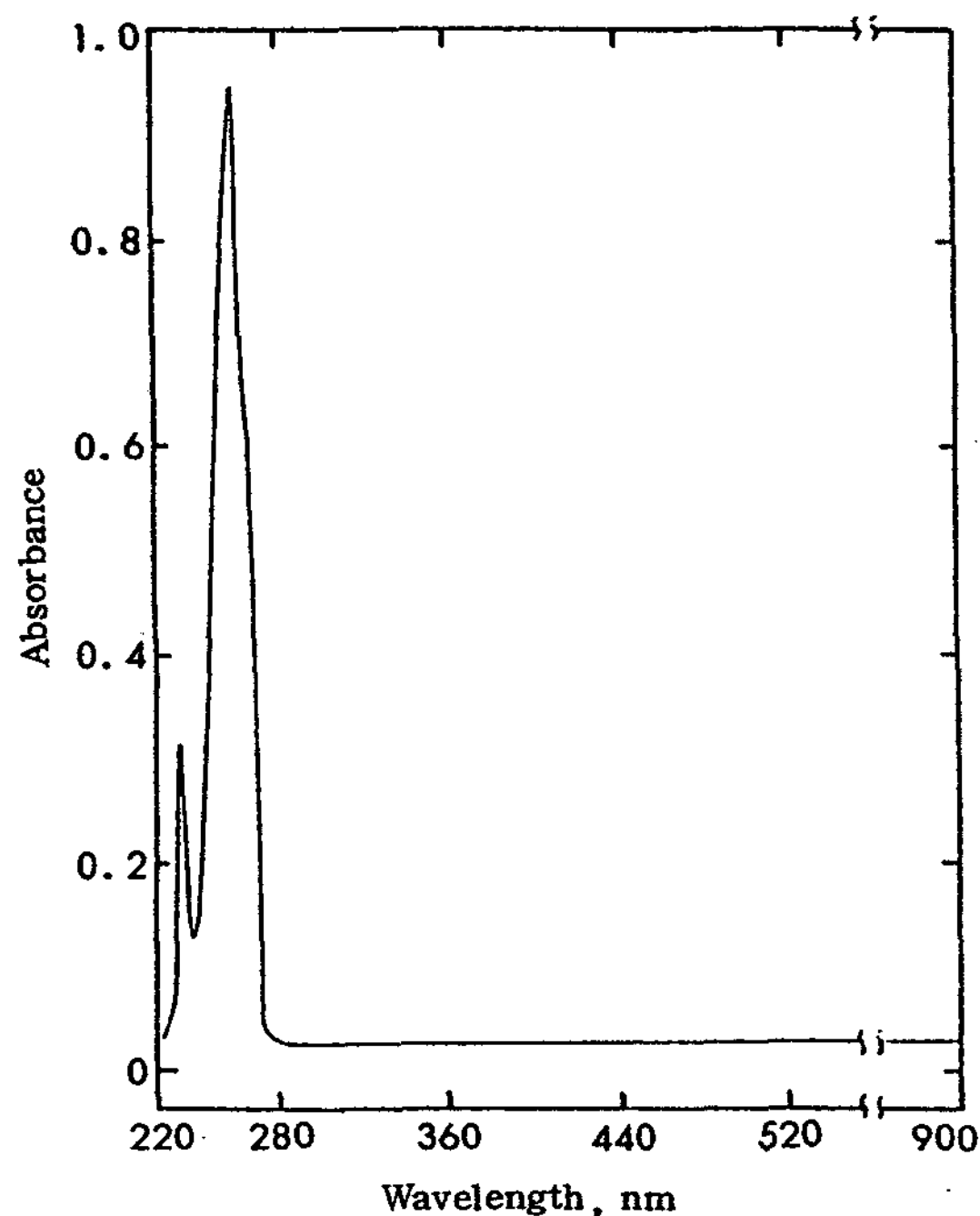


Fig. 3. U.V spectra of N-docosyl pyridinium bromide

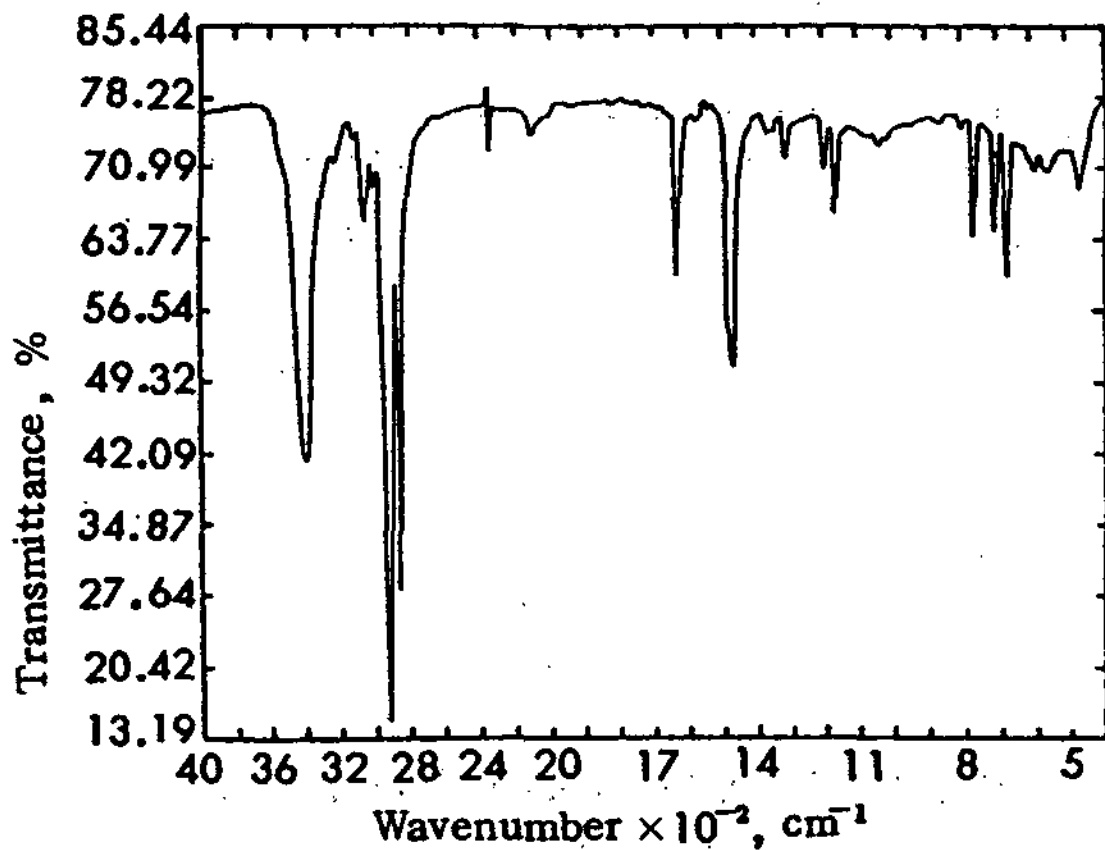


Fig. 4. I.R spectra of N-docosyl pyridinium bromide

Fig. 3에 나타낸 바와같이 U.V spectra는 258, 232 nm에 pyridinium cation에 의한 흡수스펙트럼이 나타나고 있으며, Fig. 4의 I.R spectra는 암모늄염에서의 N-H 신축진동이 $3,056\text{cm}^{-1}$, C-H 신축진동이 $3,014\text{cm}^{-1}$, 피리딘 환진동 및 C-H 면외변각 진동이 $1,208\text{cm}^{-1}$, $1,050\text{cm}^{-1}$, 776cm^{-1} , 716cm^{-1} , 682cm^{-1} , C=C와 C=N의 상호작용에 의한 신축진동이 $1,636\text{cm}^{-1}$, $1,472\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있으며 알킬기의 $-(\text{CH}_2)-$ 의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동이 $2,916\text{cm}^{-1}$, $2,850\text{cm}^{-1}$, $-(\text{CH}_3)-$ 의 C-H 면외 비대칭 변각진동과 면내 대칭 변각진동이 $1,472\text{cm}^{-1}$, $1,374\text{cm}^{-1}$, $-(\text{CH}_2)-$ 의 면외 변각진동이 $1,324\text{cm}^{-1}$, $1,208\text{cm}^{-1}$, $1,176\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있어 분석한 물질이 N-docosyl pyridinium bromide 구조임을 확인할 수 있었다.

2. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 분석결과

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 U.V 및 I.R spectra를 Fig. 5, 6에 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 U.V spectra는 842, 420nm에서 major maxima 흡수 spectra가 760, 744, 680, 665nm에서 minor band 흡수 spectra가 나타나고 있어 TCNQ anion radical을 확인할 수 있었으며, 더욱이 420nm와 842nm의 흡광도 비가 0.54이었으며 이것으로 anion radical 단순염의 특징을 확인하였다.¹⁵⁾ Fig. 6의 I.R spectra에 있어서는 암모

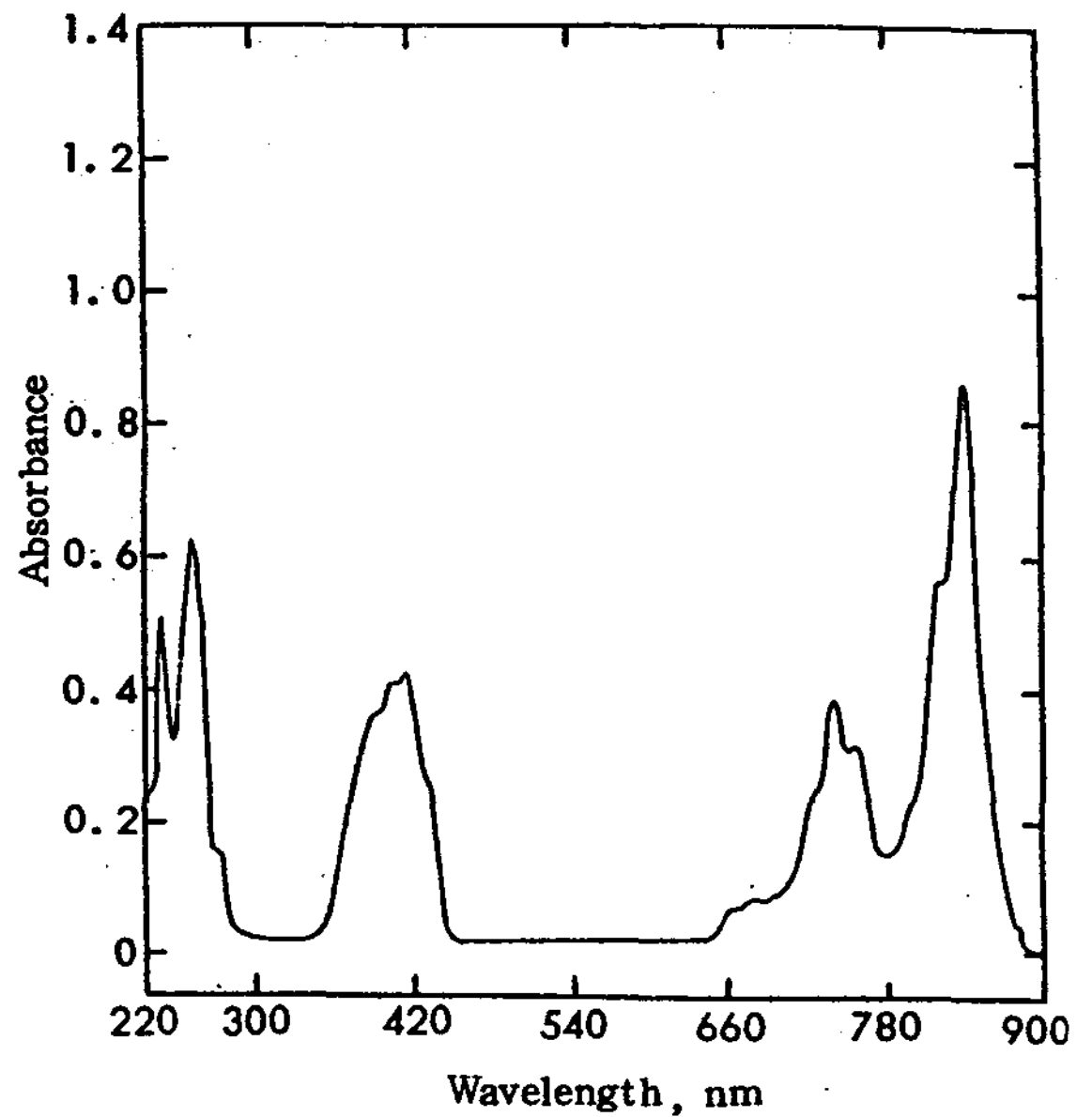


Fig. 5. U.V spectra of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) complex

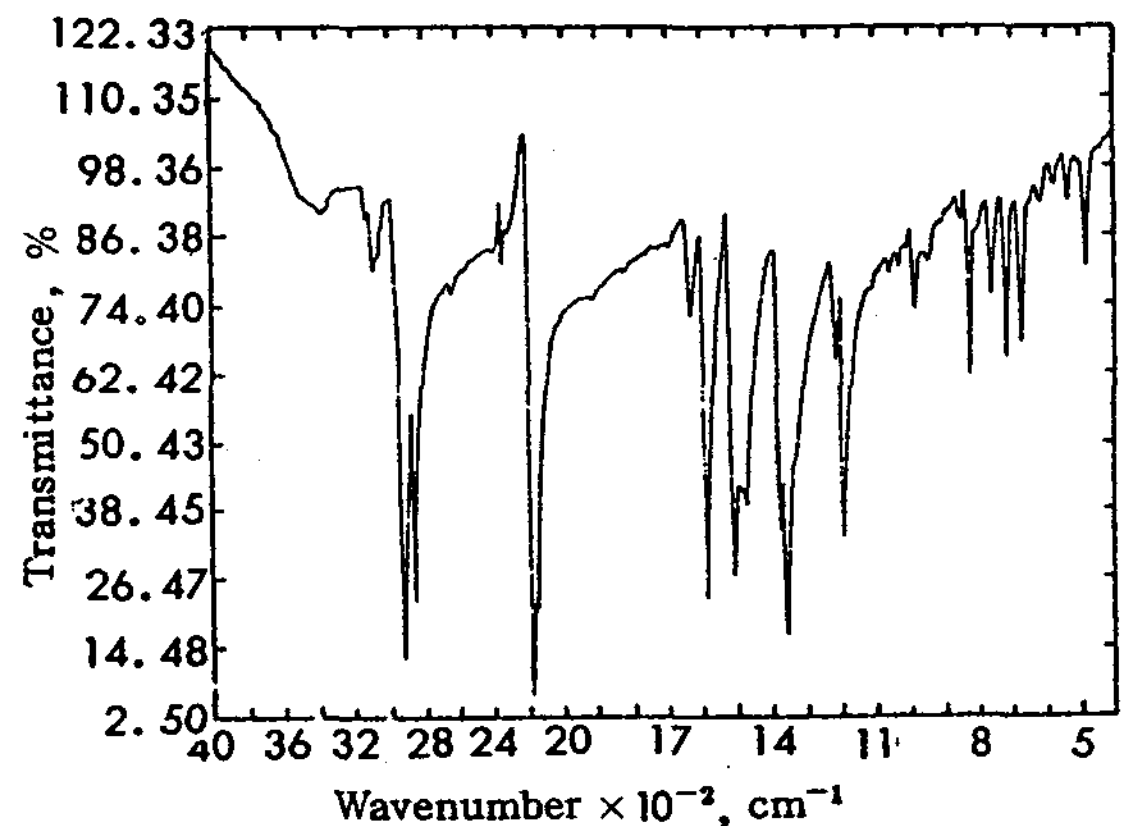


Fig. 6. I.R spectra of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) complex

늄염에서의 N-H 신축진동과 불포화=C-N의 신축진동이 $3,086\text{cm}^{-1}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 의 신축진동이 $2,182\text{cm}^{-1}$, C=C, C=N의 상호작용에 의한 신축진동이 $1,630\text{cm}^{-1}$, $1,468\text{cm}^{-1}$, 공액계 2 중결합의 신축진동이 $1,580\text{cm}^{-1}$, 피리딘 환진동 및 C-H 면외변각진동이 $1,206\text{cm}^{-1}$, $1,056\text{cm}^{-1}$, 764cm^{-1} , 720cm^{-1} , 676cm^{-1} 에서 각각 나타나고 있으며, 1.4 치환체의

특성이 $1,028\text{ cm}^{-1}$, 982 cm^{-1} , 854 cm^{-1} 에서 나타나고 있고, 알킬기의 $-(\text{CH}_2)-$ 의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동이 $2,918\text{ cm}^{-1}$, $2,848\text{ cm}^{-1}$, $-(\text{CH}_3)-$ 의 C-H 면외비대칭 변각진동과 면내 대칭 변각진동이 $1,352\text{ cm}^{-1}$, $1,206\text{ cm}^{-1}$, $1,180\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있어 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 구조임을 확인할 수 있었다.

3. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) 착체의 분산용매 중에서의 안정성

acetonitrile, benzene, acetonitrile-benzene (1:1, v/v), dichloromethane 및 chloroform 등 유기용매를 사용하여 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) 착체의 안정성을 U.V spectrometer 로 측정 한 결과 acetonitrile, benzene, acetonitrile-benzene (1:1, v/v)의 경우 용액을 제조한 후 7시간이 경과하여도 착체가 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그러나 dichloromethane의 경우, 용액을 제조

한 후 9분이 경과하면 완전히 분해됨을 알 수 있었으며 또한 chloroform의 경우는 용액을 제조한 후 2시간 후에는 거의 분해되었다.

이상의 결과에서 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) 착체의 L-B막 제작에 있어 사용가능한 용매는 acetonitrile, benzene, acetonitrile-benzene (1:1, v/v)임을 알 수 있었으나 acetonitrile은 친수성이 강하여 subphase의 오염가능성이 있기 때문에 본 연구에서는 취급이 용이한 acetonitrile-benzene (1:1, v/v)를 분산용매로 사용하였다 (Fig. 7).

4. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) 착체의 전기전도도

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 Y-Type L-B막을 각각 3, 7, 11, 15 층으로 누적한 다음 법선 방향의 전기전도도를 각층별로 30회 정도 측정 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

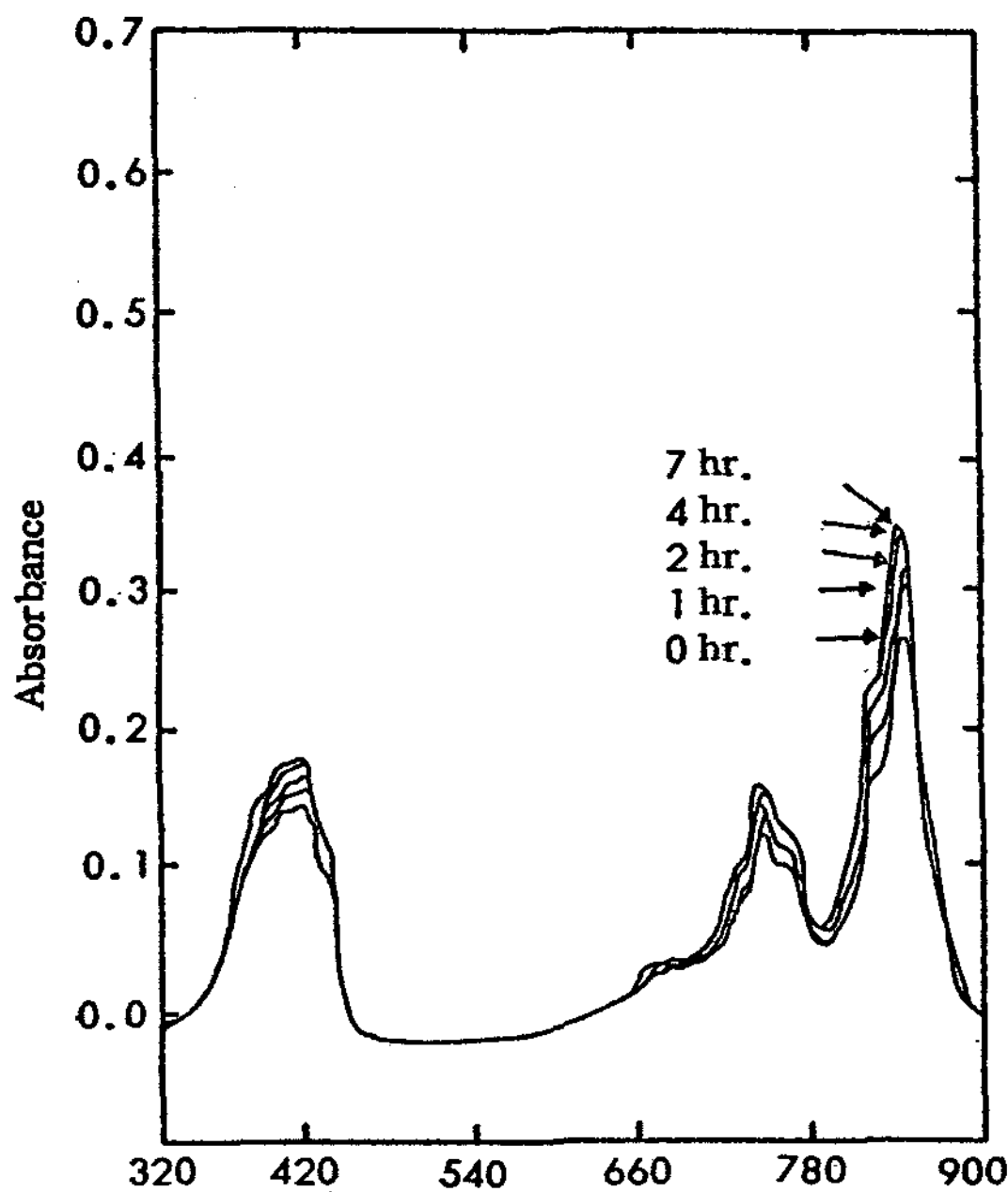


Fig. 7. Stability of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) complex in acetonitrile-benzene (1:1, v/v)

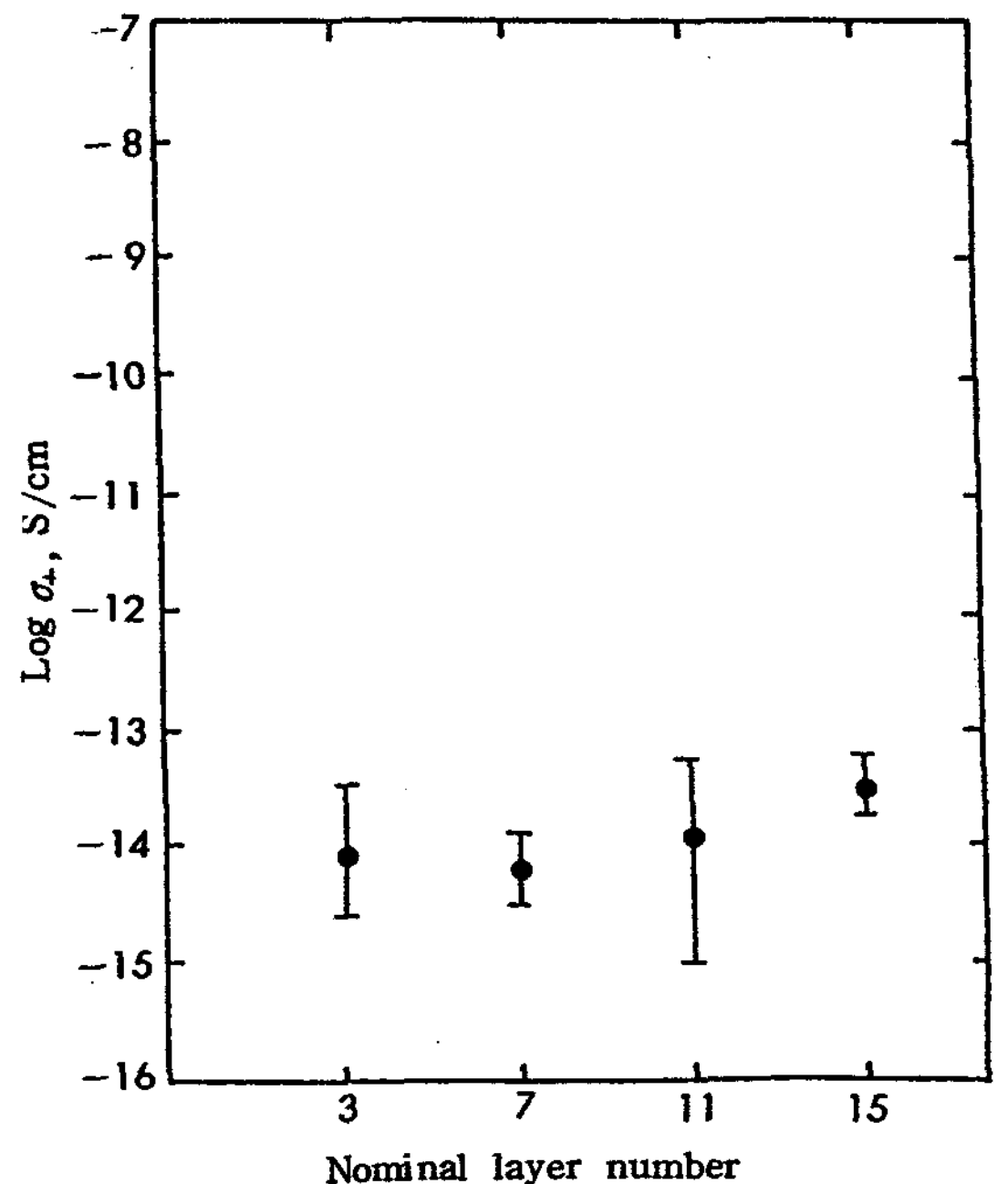


Fig. 8. Logarithm of perpendicular conductivity (σ_{\perp}) vs. nominal layer number in L-B films of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex

Fig. 8에 나타낸 바와같이 약간의 차이는 있으나 전기전도도의 범위는 $5 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-14}$ S/cm이었다. 막의 법선방향의 전도도가 이와같이 강한 절연성을 나타내는 것은 절연성인 알킬기가 막의 법선방향으로 누적되었기 때문이라 생각된다.

IV. 결 론

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체를 합성하고, 초순수를 subphase로 사용하여 Y-형 L-B막을 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. N-docosyl pyridinium bromide와(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체를 합성한 결과 수율은 각각 92.7%, 83.5%였다.

2. H. Kuhn Type의 수직 침지형 L-B막 제작 장치를 제작하였다.

3. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체는 분산용매로 acetonitile, benzene, acetonitrile - benzene(1:1, v/v)를 사용하였을때 7시간 이상 안정하였다. 그러나, chloroform과 dichloromethane에 대하여는 매우 불안정하였다.

4. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체 L-B막의 전기전도도는 법선방향의 경우 $5 \times 10^{-15} \sim 5 \times 10^{-14}$ S/cm였다.

문 헌

1. 藤平正道 : 化學工業, 7, 17 (1986)
2. 岩本光正, 中桐孝誌 : 日本結晶學會誌, 28, 188 (1986)

3. 福田清成 : 新室驗化學講座, 18, 441 (1977)
4. 入山啓治 : 化學工業, 8, 708 (1987)
5. S. W. Jeong: *Ph. D. Dissertation*, Hong Ik Univ., Seoul, Korea, 5 (1988)
6. 小山昇, 大坂式男 : 電學誌, 107(9), 891 (1987)
7. A. F. Diaz, J. C. Lacroix: 高分子 36(4), 278 (1987)
8. 岡野光俊 : 高分子, 36(4), 288 (1987)
9. 原薫, 平本叔 : 電學誌, 107(9), 879 (1987)
10. 八瀬清志, 稻岡紀子生, 岡田正和 : 高分子, 36(4), 270 (1987)
11. 水谷照吉 : 電學誌, 107(9), 885 (1987)
12. 小林駿介, 關口活志 : 高分子, 36(4), 287, (1987)
13. R. S. Shelton, M. G. Van Campen, C. H. Tilford, H. C. Lang, L. Nisonger, F. J. Bandelin, H. L. Rubenkoenig: *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 757 (1946)
14. W. P. J. Ford, R. H. Ottewill and H. C. Parreira: *J. Coll. and Interface Sci.*, 21, 522 (1966)
15. L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson and W. E. Mochel: *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3374 (1962)
16. S. W. Jeong, B. C. Sohn: *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 1(2), 41 (1988)
17. H. Kuhn, D. Mobius, H. Bucher: *In Techniques of Chemistry*, Eds. by A. Weissberger and B. W. Rossiter, Vol. I, Part IIIB, 577 (Wiley, New York, 1973)