

(N-eicosyl pyridinium)-TCNQ (1 : 2) 착체와 Arachidic acid의 혼합 Langmuir-Blodgett 초박막 제작

손병청 · 정순욱 · 황교현

홍익대학교 공과대학 화학공학과

Fabrication of Mixed Langmuir-Blodgett Ultra Thin Films with(N-eicosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) Complex and Arachidic acid

Shon, Byoung-Chung · Jeong, Soon-Wook
Hwang, Kyo-Hyun

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received May 9, 1990)

ABSTRACT

Using CdCl₂ buffer solution as subphase for LB films deposition, it was achieved successively to fabricate the Y-type mixed LB films of (N-eicosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex and arachidic acid.

By measure of U.V spectra and capacitance, deposition status was confirmed. Electrical conductivity was measured on a perpendicular direction of the LB films and in consequence of calculated was average $2.5 \times 10^{-13} - 2 \times 10^{-14}$ S/cm.

I. 서 론

소수기와 친수기를 가진 양친매성 유기분자를 수 면상에 띄워, 일정한 압력을 가하여 형성된 단분자 막을 한층씩 누적하여 초박막을 제작하는 단분자 누적법은 1932년 미국 General Electric사의 I. Langmuir 와 K. B. Blodgett에 의해 그 원리가 발견 되었다.^{1~4)} 이 방법은 발견자의 이름에 따라 Lang-

muir-Blodgett 법 또는 LB법이라 불리우며 이방법에 의해 누적된 누적막을 Langmuir-Blodgett 막(또는 LB막)이라 한다.

LB법을 이용하면 분자의 배향이 수직방향으로 제어된 층상분자 조직의 초박막을 제작할 수 있으며 결격이 적은 단분자 단위(Å 단위)로 막두께를 제어할 수 있다. 따라서 LB막의 질서구조나 성막분자의 특징을 이용한 기능성을 찾을 수 있다. 이러한 특징을 이용한 LB법은 20세기 말부터 21세기에 걸쳐

커다란 기술혁신이 기대되고 있는 (1) 신소재 (2) 생물공학 (3) 전자공학 등의 분야에 중요한 역할을 할 가능성이 있다.⁶⁾ 이러한 LB막에 대한 연구로서 T. Hino 등은 전구체로서 장쇄형 아민염을 이용하여 절연성, 내열성이 높은 polyimide LB막을 제작하였으며 단분자층의 막두께는 4 Å이라고 보고하였다.⁶⁾

한편 A. Barrau 등은 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체를 합성하여 LB막을 제작한후 가스상태로 소량의 요오드를 doping 한 결과 막면내에서 0.01 S/cm의 높은 전도도를 나타내었다고 보고하였다.⁷⁻¹⁰⁾ 또한 Jeong 은 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체를 합성하고 subphase 로 CdCl₂ 완충액을 사용하여 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 LB막을 제작한 결과 막면내에서 최고 2.01 × 10⁻³ S/cm의 전도도를 나타내었으며 (N-eicosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 LB막 제작에는 실패하였다고 보고하였다.¹¹⁾

따라서 본 연구에서는 다양한 가능성이 예상되는 (N-eicosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체와 arachidic acid 의 (1:1) 혼합 LB막의 제작을 시도하고 그의 기초적인 전기특성을 연구하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에 사용한 시약은 Table 1 과 같다.

2. 분석기기

Subphase 를 위한 초순수(18 MΩ-cm)의 제조에 Milli-Q Reagent system을 사용하였으며, Subphase 의 pH측정을 위하여 Corning pH/ion meter 150 을 사용하였다. 한편 LB막의 범선방향에 대한 전기적 특성 측정에는 Yokogawa Electric work사의 DC power supply Type 285 및 Keithley 사의 617 programmable electrometer 를 사용 하였으며 LB막의 누적상태의 평가등을 위한 정전용량 및 흡광도 측정에는 Hewlett packard 사의 Model 4262 A L. C. R meter 와 Shimadzu UV-200S double beam spectrophotometer 를 사용하였다. 또한 기판의 증착에는 대륜진공사의 진공증착기 DSVC-400 A 를 사용하였다.

3. LB막의 제작

(N-eicosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체와 arachidic acid 의 혼합 LB막 제작을 위한 장치와 기판처리 방법 및 기판의 전국구조는 전보¹²⁾ 와 동일하며 제작조건은 Table 2 와 같다.

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
Acetonitrile	HPLC	Merk co.
Dichloromethane	HPLC	Tedia company, Inc.
Chloroform	HPLC	Tedia company, Inc.
Benzene	HPLC	Rots chemical
Potassium dichromate	E. P	Ko Kusan chemical works.
Cadmium chloride	E. P	Junsei chemical co., Ltd.
Potassium bicarbonate	E. P	Yakuri pure chemical co., Ltd.
Sulfuric acid	G. R	Duksan pharmaceutical co., Ltd.
Arachidic acid	E. P	Tokyo Kasei co., Ltd
Slide glass		Superior, W. Germany
Al coil	99.99%↑	住友電氣工業(株)
Dotite	D-500	Fujikura kasei co., Ltd.

Table 2. Conditions Applied on LB films deposition

Factor	condition
Subphase	4 × 10 ⁻⁴ gmol/l CdCl ₂ 0.1 ~ 1.2 × 10 ⁻⁴ gmol/l KHCO ₃
Temperature	26 ~ 31 °C
Subphase pH	5.5 ~ 5.6
Subphase pressure	35 dyne/cm
Spreading Solution	10 ⁻³ gmol/l in acetonitrile-benzene (1:1, v/v)
Rate of deposition	5 mm/min
Type of substrate	Slide glass (hydrophilic treated) Al on slide glass (vacuum evaporation)

4. LB막의 누적상태 측정

LB막의 누적상태를 측정하기 위하여 Al이 증착되지 않은 기판에 Y-형의 혼합 LB막을 각각 3, 7, 11, 15 층 누적하여 층수변화에 따른 정전용량의 변화를 주파수 120Hz 에서 측정하였다.

5. 전기적 특성측정

Y-형의 혼합 LB막의 전기적 특성 측정에는 측정시 시료에 대한 외란을 방지하기 위하여 Aluminium shield box 를 이용하였으며 Fig. 1 의 system 을 이용하였다.

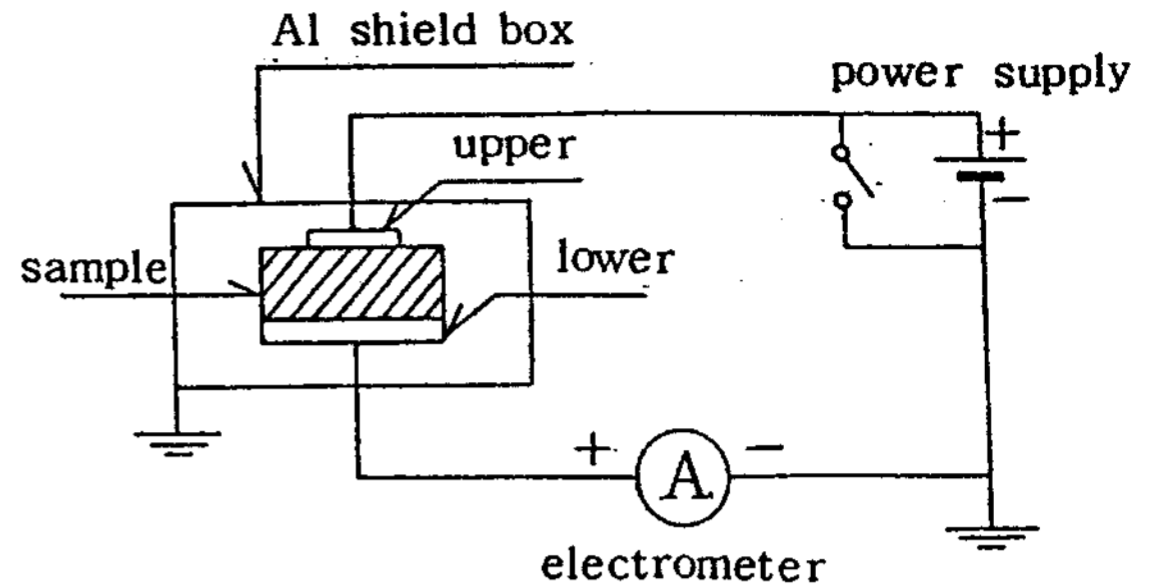


Fig. 1. Schematic diagram of the measuring circuit

III. 결과 및 고찰

1. 혼합 LB막의 누적평가

II-3에 의한 (N-icosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) 착체와 arachidic acid의 1:1 혼합막의 누적의 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 누적층수의 변화에 따라 흡광도가 거의 직선적으로 변하고 있어, 비교적 양호한 Y-형의 혼합 LB막이 누적됨을 알 수 있었다.

한편, LB막의 층수(N)와 정전용량(C) 사이에는 하부전극위에 자연 산화막인 Al₂O₃가 형성되어 있으므로 일반적으로 다음의 관계식이 성립된다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{N}{C_{LB}} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S} \left[\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right] \dots \dots \dots (1)$$

- 단, ϵ_0 : 진공유전율
- S : 전극의 유효두께
- d_{ox} : 산화막의 두께
- d_{LB} : LB막의 두께
- ϵ_{ox} : 산화막의 비유전율
- ϵ_{LB} : LB막의 비유전율
- N : 누적층수

식 (1)에 의해 1/C과 N사이에는 직선관계가 성립됨을 알 수 있다.

Fig. 3의 결과는 이 관계를 나타낸 것이며 누적층수의 변화에 따라 1/C이 직선적으로 변화하고 있어 Y-형 혼합 LB막의 누적이 비교적 양호함을 알 수 있다.

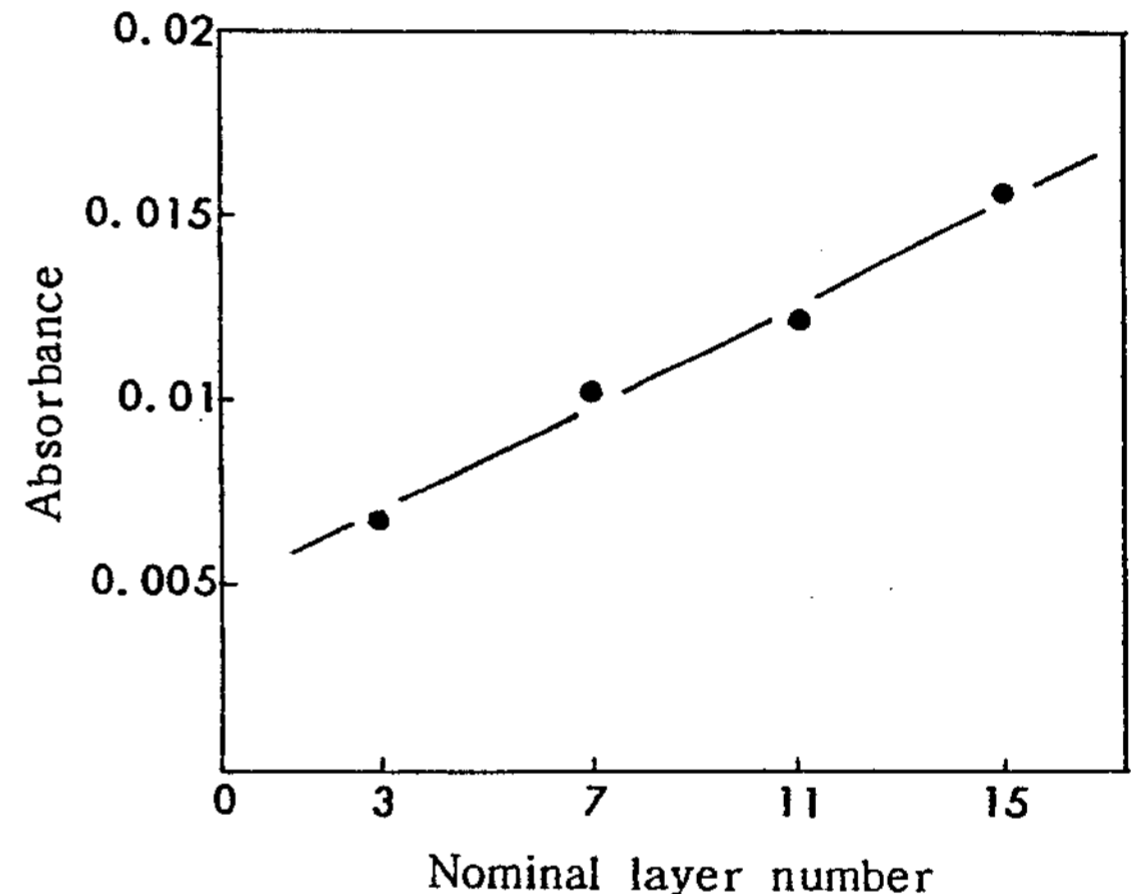


Fig. 2. Nominal layer number vs. maximum absorbance of the LB films

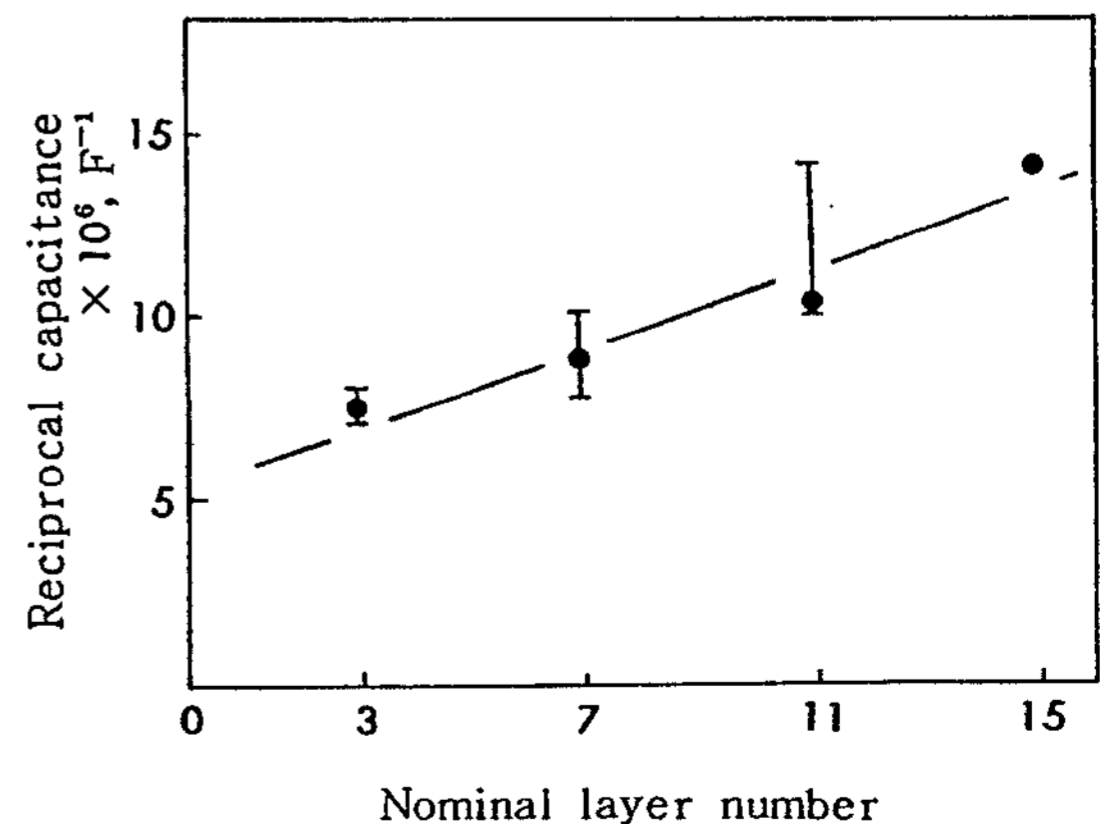


Fig. 3. Reciprocal capacitance vs. nominal layer number of the LB films

2. (N-eicosyl pyridinium) -TCNQ (1 : 2) 착체와 arachidic acid 혼합 LB막의 전기적 특성

(N-eicosyl pyridinium) -TCNQ(1:2) 착체와 arachidic acid의 (1:1) 혼합물의 Y-형 LB막을 각각 3, 7, 11, 15 층으로 누적한 다음 법선방향의 전기전도도를 각층별로 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 전기전도도의 범위는 평균 $2.5 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 이었다. 이는 (N-docosyl pyridinium) -TCNQ(1:2)착체¹²⁾의 전도도와 비슷하며 막의 법선방향으로 누적된 알킬기의 영향이라 생각된다.

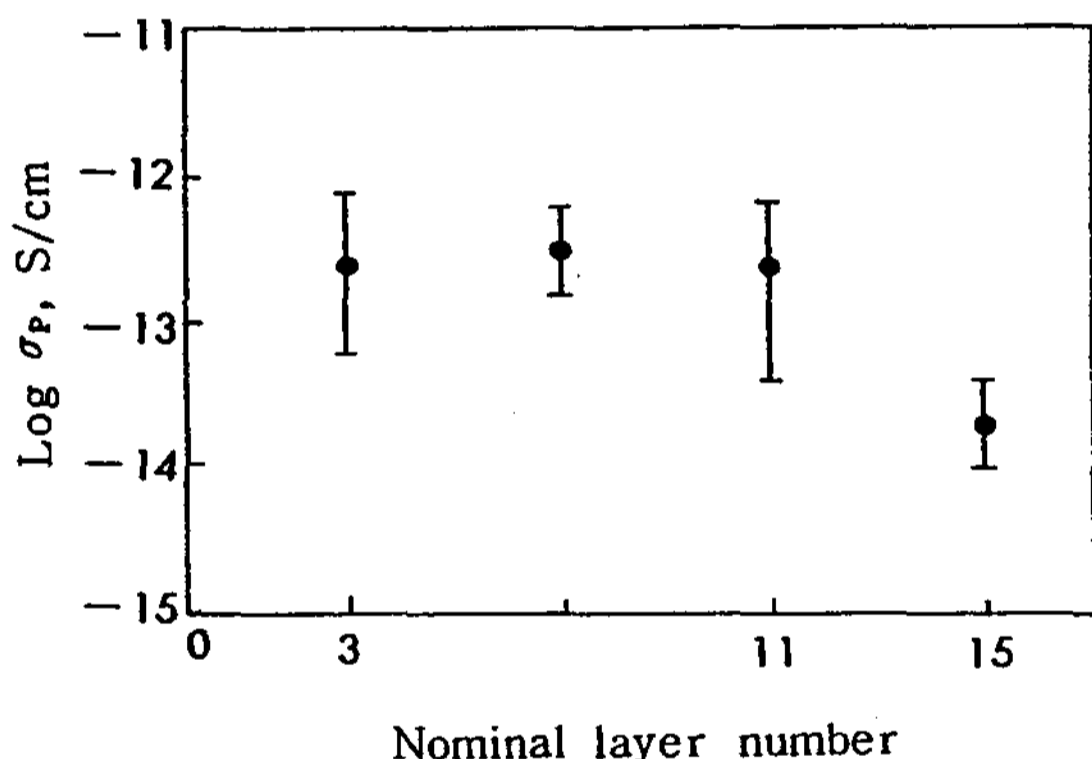


Fig. 4. Logarithm of perpendicular conductivity (σ_p) vs. nominal layer number of the LB films

IV. 결 론

(N-eicosyl pyridinium) -TCNQ (1 : 2) 착체와 arachidic acid의 (1:1) 혼합물을 CdCl_2 완충액을 Subphase 로 사용하여 Y-형 LB막의 제작을 시

도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CdCl_2 완충액을 Subphase 로 사용하여 (N-eicosyl pyridinium) -TCNQ (1:2)착체와 arachidic acid의 (1:1) Y-형 혼합 LB막을 제작할 수 있었다.
2. (N-eicosyl pyridinium) -TCNQ (1:2) 착체와 arachidic acid의 Y-형 혼합막은 누적층 수에 따라 흡광도가 직선적으로 변하였고, 정전용량의 역수도 직선적으로 변하였으므로 막제작은 양호하였다.
3. (N-eicosyl pyridinium) -TCNQ (1:2) 착체와 arachidic acid의 (1:1) Y-형 혼합 LB막의 전기전도도는 막의 법선방향에 평균 $2.5 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 이었다.

문 헌

1. 福田清成 : 新實驗化學講座, 18, 441 (1977).
2. 入山啓治 : 化學工業, 8, 708 (1987)
3. K.B. Blodgett: *J. Am. Chem.*, 57, 1007 (1935)
4. K.B. Blodgett, *I. Langmuir: phys. Rev.*, 51, 964 (1937)
5. 川端康治郎, 中村貴義 : 化學, 42 (1), 46 (1987)
6. T. Hino et al: *Chem. Lett.*, 823 (1986)
7. Ruau-del-Teixer, Barraud. A: *mol. Cryst. Liq. Cryst*, 120, 319 (1985)
8. Ruau-del-Teixer, Barraud. A: *Thin Solid Films*, 134, 195 (1985)
9. Barraud. A, Lesieur. P, Richard. J: *Thin Solid Films*, 134, 125 (1985)
10. Barraud. A, Lesieur. P, Richard. J: *J. chem., Phys.*, 86(4), 2428 (1987)
11. S.W. Jeong: ph.D. Dissertation, Hong Ik Univ., Seoul, Korea (1988)
12. 손병청, 정순옥 : 한국유화학회지, 6(2), 39 (1989)