

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 전하 이동 착물 Langmuir-Blodgett막의 분자 배향에 관한 연구

정 순 욱 · 정 회 걸
금오공과대학교 신소재시스템공학부

A Study on the Molecular Orientation of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) Charge Transfer Complex Langmuir-Blodgett Films

Soon-Wook Jeong and Hwae-Gul Jeong
School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kum Oh National University of Technology,
188 sinpyung-dong, kumi, kyungbuk 730-701, korea

(2000년 5월 10일 받음, 2000년 7월 15일 최종수정본 받음)

초 록 Langmuir-Blodgett(LB) 법은 미래의 분자전자소자를 위한 가장 유력한 수단이며, 이러한 분자박막 소자는 그 성질이 분자의 배향에 영향을 받게 되므로 현재 새로운 물질을 이용한 분자전자소자의 제작에 있어 관심을 모으고 있다. 본 연구에서는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 전하이동착물 LB막의 분자 배향을 UV/vis 편광흡수 스펙트럼과 FT-IR transmission 및 reflection-absorption 스펙트럼의 흡수강도를 비교하여 정량적으로 평가하였다. 그 결과 TCNQ의 transition dipole moment의 각은 약 56~58°였으며, 알킬 고리의 경사각은 약 11.1~13°였다. 제작된 Z-형 LB막의 표면은 고압에서 중앙 높이 차가 3~4Å로 평탄하였다.

Abstract Langmuir-Blodgett(LB) technique is the best candidate for the future molecular electronic devices. But, these molecular thin film devices require the bulk properties that are influenced by the molecular orientations. So, this is of current interest in molecular electronic device fabrications of new materials. In this study, quantitative evaluation of molecular orientation in LB films of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) charge transfer complex was performed by comparing the absorption intensities of the FT-IR transmission and reflection-absorption spectra and the polarized UV/visible absorption spectra. It was found that the polar angle of the dipole moment is about 56~58° and the tilting angle of the alkyl chain is about 11.1~13°. Atomic force microscopy and ellipsometry were used to measure roughness and thickness, respectively. The resulting LB film surface was smooth and flat with a median height difference of 3~4Å as Z-type films at high pressure by LB technique.

Key words : Langmuir-Blodgett, molecular electronic devices, TCNQ, alkyl chain

1. 서 론

1981년 미국 해군 연구소의 F.L. Carter의 분자소자에 대한 제안은 오늘날 산업 사회의 핵으로 불리는 silicon technology의 기능을 훨씬 증가하는 차세대 원자·분자 시대에 대한 새로운 개념이라는 것 때문에 하나의 충격적인 사건으로 알려지고 있다. 최근 첨단기술 분야에서는 재료에 대한 요구가 점점 고도화, 극소화하여 종래의 방법으로는 대응이 곤란하다. 따라서 micro 세계를 지배할 수 있는 원자·분자를 적당한 형태로 배열함으로써 원하는 기능을 가진 디바이스를 만들 수 있는 분자 기능 설계의 방법 즉, A-order를 갖는 제조방법이 필요하게 된 것이다.^{1~3)} 이러한 기대에 부응하여, 소위 분자 1개를 단위로 하여 희망하는 소자를 만들려고 하는 시도가 분자소자에 대한 제안이다. 그러나 현재 우리 주변의 기술로서는 분자소자의 실현은 불

가능한 실정이지만, 분자 집합체로서 유기분자를 이용한다면, 분자가 가진 분자 자체의 기능을 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 생각되어 진다. 따라서 그 구체적인 방법으로서 분자 크기에 해당하는 초박막화가 생각되었으며, 그 수단으로서 유기초박막의 제작 기술을 들 수 있다. 유기 초박막의 제작 방법 가운데 가장 현실적이며, 분자 order로서 초박막의 제작이 가능하여 분자소자의 중심기술로서 기대되는 방법이 바로 Langmuir-Blodgett법(이하 LB법)인 것이다.^{4~6)} LB법은 박막을 구성하는 분자의 배향과 배열 상태를 비교적 자유롭게 제어할 수 있으며 균일한 막을 제작할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 분자전자소자를 목표로 많은 연구가 진행되고 있으며, 오늘날 LB법에 의한 초박막의 연구가 활발한 것도 이러한 맥락에서 생각할 수 있다. 따라서 LB법을 이용해 분자집합체로서 가능성이 기대되는 초박막, 바이오센서 등의 분자전자소자를 개발, 실현

시키기 위해서는 우선 분자의 배열과 배향 등이 LB막의 전체적인 특성에 영향을 미치므로,³⁾ LB막의 누적상태 및 분자의 배향 상태를 확인할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 기능성 LB막에 대한 연구의 하나로 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물 LB막에서 친수기인 TCNQ와 소수기인 alkyl chain의 배열과 배향 상태를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시약 및 실험장치

본 연구에 사용된 성막물질은 유기전하이동착물로서 착물 내에 소수성 부분과 친수성 부분을 동시에 갖는 양친매성 구조를 취하고 있으며, acceptor인 TCNQ와 donor인 N-docosyl quinolinium bromide를 각각 합성하여 착물화하였다.⁷⁾ 본 연구에 사용된 시약은 표 1과 같다.

Table 1. Reagents.

Reagents	Grades	Supplier
Acetonitrile	HPLC	Riedel-deHaën
Benzene	HPLC	Merck Co.
Acetone	EP	Oriental Chemical Industries
Sodium bicarbonate	EP	Yakuri Pure Chemical
Cadmium chloride	EP	Nilaco Co.

LB막 제작을 위한 subphase의 제조에는 Millipore의 Milli-Q reagents system을, LB막의 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B trough를 사용하였다. 기관의 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab의 UV-O₃ cleaner를 사용하였다. LB막의 흡광도 측정에는 ATI UNICAM사의 UV-2 300 Spectrometer를, 분자배향을 확인하기 위해 PERKIN ELMER사 Paragon-1000 FT-IR spectrometer를 사용하였다. 또한 LB막 두께를 측정하기 위해 He-Ne laser (632.8nm)를 광원으로 하는 Plasmos사의 Rudolph SD2100 Ellipsometer를 사용하였고, 표면상태는 PCI사의 Atomic Force Microscope (AFM)를 사용하였다.

2-2. LB막의 제작

분자배향을 측정하기 위한 LB막 제작은 subphase 온도가 5°C인 경우 target pressure를 40mNm⁻¹, 25°C인 경우 28mNm⁻¹와 43mNm⁻¹로 각각 구분하였으며, LB막의 누적상태는 매우 양호하였다.⁸⁾

2-3. LB막의 분자 배향 측정

누적된 LB막의 분자 배열과 배향을 UV/vis 편광 흡수 기법과 transmittance, grazing incidence reflection-absorption (RA) FT-IR 기법을 이용하여 확인하였다. UV/vis 편광 특성은 s-편광 (기관의 누적 방향에 수평인 방향)과 p-편광 (기관의 누적 방향에 수직인 방향)된 빛을 막 표면 (그림 1의 x-y평면)에 대하여 입사각을 45°와 90°로 각각 변화시켜 측정하였다. 그림 1은 기관의 막 표면에 입사되는 편광의 형태를 나타낸 것이다. 또한 LB막의

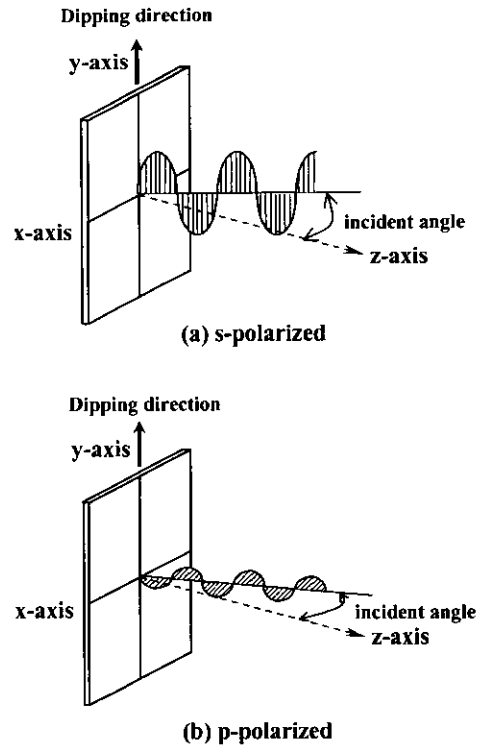


Fig. 1. Polarization type of irradiated polarized light.

transmission FT-IR 스펙트럼 측정을 위해 quartz위에 LB막을 30층 누적하였고, RA FT-IR 스펙트럼 측정을 위하여는 알루미늄을 진공 증착한 유리기관 위에 LB막을 30층 누적하였다. 이때 RA 측정은 grazing angle accessory를 이용하여 입사각 45°에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LB막의 분자 배향 측정

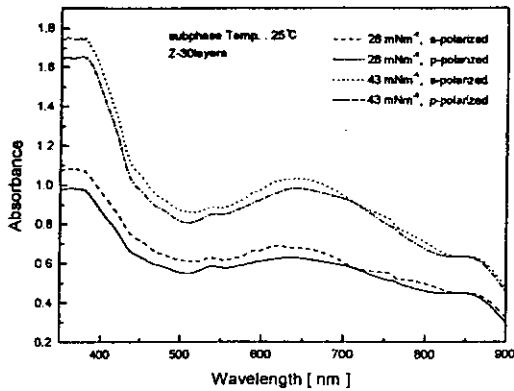
π -A 등온선 측정 결과 이론 점유면적과 극한 점유면적의 차이가 나타났으며,⁹⁾ LB막의 두께를 측정된 결과, 이론 두께에 비하여 더 작은 두께를 나타내고 있어 LB막에서 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물의 분자 배열과 배향을 확인하였다.

TCNQ 분자배향

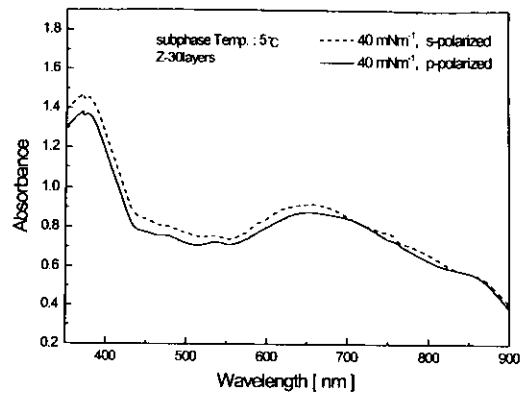
TCNQ 분자의 배향을 평가하기 위하여 측정된 LB막의 편광흡수 스펙트럼을 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다. 그림 2와 그림 3으로부터 각각의 경우, TCNQ의 특성 peak인 650nm에서의 흡광도를 A_p 와 A_s 로 하여 dichroic ratio (A_p/A_s)를 계산한 후, Schmidt 등¹⁰⁾이 제안한 일축성의 전이를 평가하는 다음 식을 이용하여 TCNQ의 배향을 평가하였다.

$$\cos^2 \delta = \frac{\frac{D_{45^\circ} - D_{90^\circ}}{\sin^2 \beta} \times \cos^2 \beta}{D_{90^\circ} + 1 + \frac{D_{45^\circ} - \cos^2 \beta \times D_{90^\circ}}{\sin^2 \beta}}$$

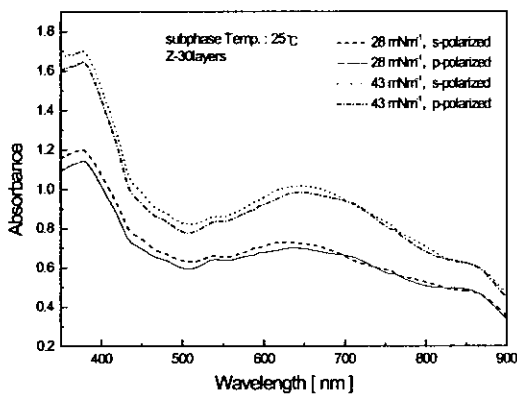
단, δ 는 전이 쌍극자 모멘트의 막 법선 방향에서의 배향 각이며, 굴절율은 1.53에서 굴절각 $\beta = 27.5^\circ$ 이다.⁹⁾ D는



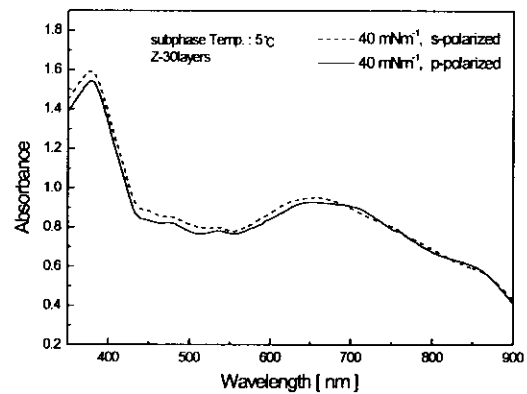
(a) incident angle : 45°



(a) incident angle : 45°



(b) incident angle : 90°



(b) incident angle : 90°

Fig. 2. Polarized UV/visible absorption spectra of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films at 25°C.

Fig. 3. Polarized UV/visible absorption spectra of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films at 5°C.

dichroic ratio (D_{45° : 입사각 45° , D_{90° : 입사각 90°)이다. 이때 계산된 dichroic ratio는 표면압이 28mNm^{-1} 일 때 D_{45° 는 0.9166, D_{90° 는 0.9619였으며, 43mNm^{-1} 일 때 D_{45° 는 0.9543, D_{90° 는 0.9687, 40mNm^{-1} 일 때 D_{45° 는 0.9559, D_{90° 는 0.9740이었다. TCNQ의 전이 쌍극자 모멘트의 각을 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 LB막에서 TCNQ는 막 표면에 대해서 비스듬한 구조를 형성하면서 배향하고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 subphase 온도가 25°C 인 고압 (43mNm^{-1})에서 누적된 LB막의 경우 TCNQ가 막 표면에 대하여 가장 큰 각도를 이루고 있는데, 이는 친수기인 TCNQ가 압축 응력을 가장 많이 받는다는 것을 의미한다.

Table 2. Polar angle of the transition dipole moment of TCNQ

target pressure	polar angle(δ)
28mNm^{-1}	$58.3^\circ \pm 0.05$
43mNm^{-1}	$55.9^\circ \pm 0.02$
40mNm^{-1}	$56.8^\circ \pm 0.01$

Alkyl chain의 배향

그림 4는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물

LB막의 FT-IR 스펙트럼의 일부를 나타낸 것이다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 $-\text{CH}_2$ 기의 asymmetric (2919cm^{-1})과 symmetric (2851cm^{-1}) stretching의 세기가 RA 스펙트럼보다 transmission 스펙트럼에서 현저하게 컸다. 이러한 차이는 성막분자의 alkyl chain이 기관 표면에 대하여 법선 방향으로 배향되어 있을 때 나타난다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서 제작한 Z-type LB막의 경우 alkyl chain이 기관 표면에 대하여 법선 방향으로 정확히 배향하고 있는지를 다음 식을 이용하여 알아보았다.¹¹⁾

$$\frac{A_T}{A_R} = \frac{\sin^2\phi}{2m_x \cos^2\phi + m_z \sin^2\phi}$$

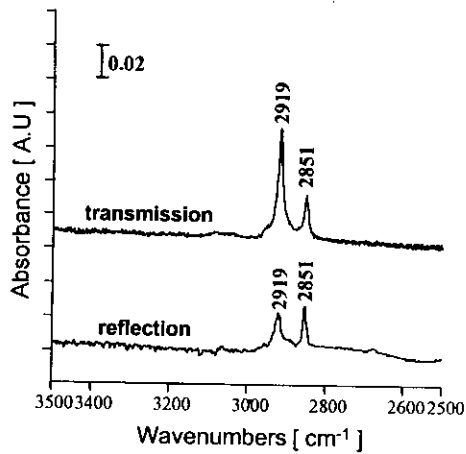
단, A_T : transmission 스펙트럼의 absorbance

A_R : 반사 스펙트럼의 absorbance

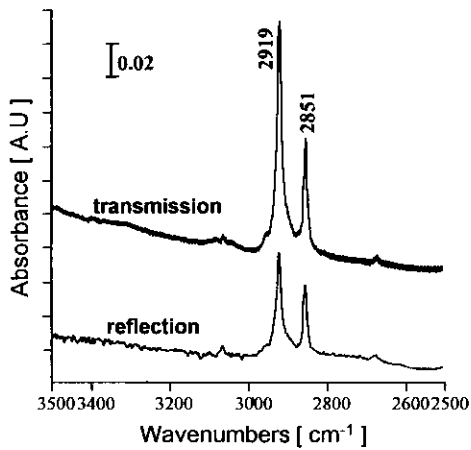
ϕ : 기관 표면으로부터 법선 방향에 대한 배향 각

m_x, m_z : $-\text{CH}_2$ 의 신축진동의 x, z 성분의 강도

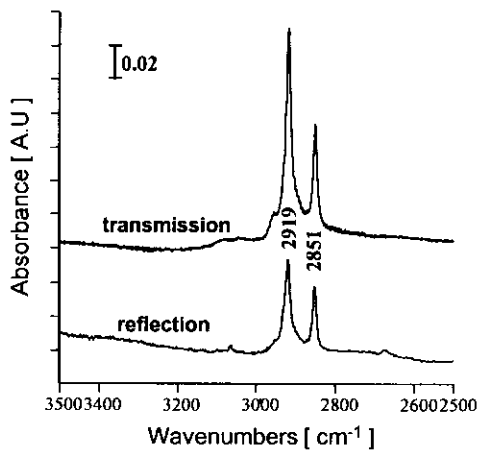
위 식을 이용하여 alkyl chain의 배향각을 계산하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타낸 바와 같이 소수기인 alkyl chain은 표면압이 저압인 경우보다 고압인 경우가 $-\text{CH}_2$ 기의 asymmetric과 symmetric stretching에서의 배향각 차이가 작았으며, 이로부터 alkyl chain은 표



(a) 28 mN/m (25°C)



(b) 43 mN/m (25°C)



(c) 40 mN/m (5°C)

Fig. 4. Absorbance FT-IR spectra of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films.

면압이 고압인 경우가 저압인 경우보다 규칙적으로 배향하고 있음을 알 수 있었다. 한편, 그림 1에 나타난 z축에서의 alkyl chain의 경사각(γ)은 $-\text{CH}_2$ stretching에 대한 배향각으로부터 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.¹²⁾

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

Table 3. Orientation angle(ϕ) of the alkyl chain

	$-\text{CH}_2$ position (cm ⁻¹)	A_T/A_R	ϕ
28mNm ⁻¹	2919 (asymmetric)	2.45	83.5° ± 0.03
	2851 (symmetric)	1.03	78.8° ± 0.10
43mNm ⁻¹	2919 (asymmetric)	2.24	83.0° ± 0.02
	2851 (symmetric)	1.62	81.4° ± 0.05
40mNm ⁻¹	2919 (asymmetric)	2.24	83.0° ± 0.01
	2851 (symmetric)	1.59	81.4° ± 0.04

단, α 는 $-\text{CH}_2$ 기의 asymmetric stretching에서의 배향각이며, β 는 symmetric stretching에서의 배향각이다. 위 식으로부터 구한 alkyl chain의 z축에서의 경사각은 표면압이 28mNm⁻¹일 때 약 13°, 43mNm⁻¹과 40mNm⁻¹일 때 약 11.1°였으며, 이러한 차이는 표면압이 고압일수록 압축 응력을 많이 받기 때문에 소수기인 alkyl chain이 LB막 표면에 대하여 보다 수직적으로 배향하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이상의 결과로부터 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물 LB막은 그림 5의 (a)에 나타난 바와 같이 친수기인 TCNQ의 장축과 소수기인 alkyl chain이 기관에 수직으로 배향하고 있는 것이 아니라, 그림 5의 (b)와 같이 TCNQ의 장축은 기관 표면의 법선 방향으로부터 약 56~58°의 값으로 기울어져 배향하며, alkyl chain은 기관 표면의 법선 방향으로부터 약 11.1~13°의 값으로 경사진 상태로 배향하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전보의 결과⁸⁾와 비교하여 볼 때, 표면압-면적 등온선에서의 이론 점유면적 및 LB막의 측정된 두께와 이론 두께의 차이가 이러한 분자의 배향에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

3-2. LB막의 표면특성

각각의 조건에서 Si wafer기관위에 누적한 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물 LB막의 표면 특성을 나타낸 AFM 이미지를 그림 6에 나타내었다. 그림 6으로부터 표면 거칠기를 구하여 Table 4에 나타내었다. 그림 6(a)의 경우 rms(root mean square) roughness가 46 Å으로 매우 rough한 막임을 알 수 있으며, 이는 LB막 누적시 분자들이 엉성하게 packing되어 누적되었기 때문이다. 반면에 (b)와 (c)의 경우 rms roughness는 수 Å으로 매우 smooth한 막임을 알 수 있는데, 이는 LB막 누적시 분자들이 조밀하게 packing되어 누적되었기 때문이다. 따라서 고압(43mNm⁻¹)에서 누적된 LB막이 저압(28mNm⁻¹)에서 누적된 LB막보다 양호하게 누적되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물을 이용한 LB 유기초박막의 분자배열 및 배향 분포를 UV/visible 흡

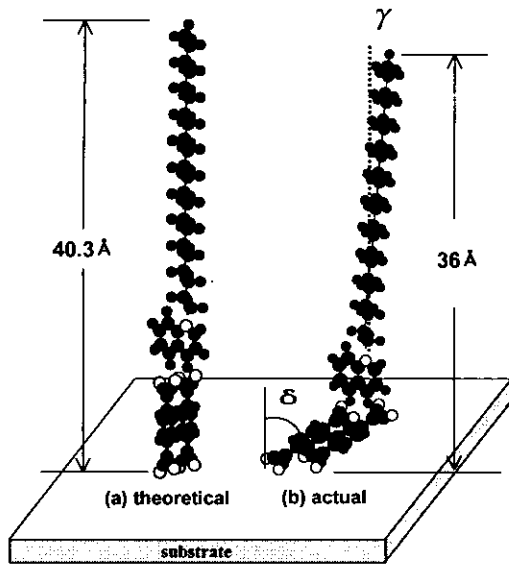


Fig. 5. Orientation model of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex molecule in the LB film.

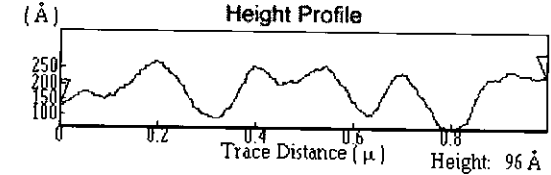
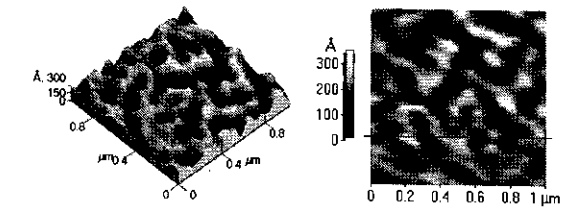
Table 4. Estimated surface morphology of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films.

target pressure	Ave rough.	Rms rough.
28mNm ⁻¹	37 Å	46 Å
43mNm ⁻¹	3.9 Å	5.4 Å
40mNm ⁻¹	2.7 Å	3.6 Å

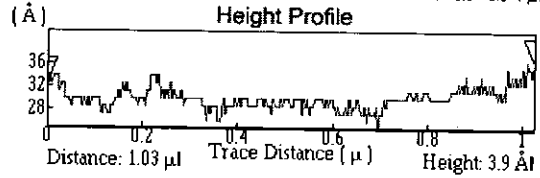
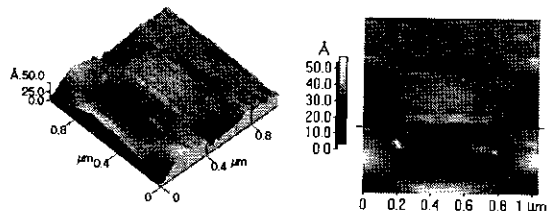
수 스펙트럼과 FT-IR 투과/반사 스펙트럼을 이용하여 확인한 결과 친수기인 TCNQ는 장축이 기관 표면의 법선 방향으로부터 약 56~58°의 각으로 기울어져 배향하고 있으며, 소수기인 alkyl chain은 기관 표면의 법선 방향으로부터 약 11.1~13°의 각으로 경사지게 배향하고 있음을 확인하였다. 또한 표면특성을 AFM으로 관찰한 결과 표면압이 고압 (25°C : 43mNm⁻¹)인 경우가 저압 (25°C : 28mNm⁻¹)인 경우보다 표면이 평평하고 조밀하게 packing된 분자 수준의 양호한 LB막이 제작됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

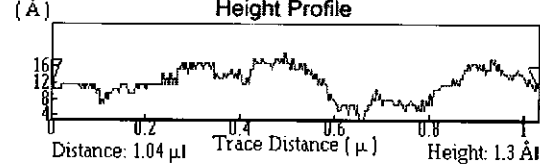
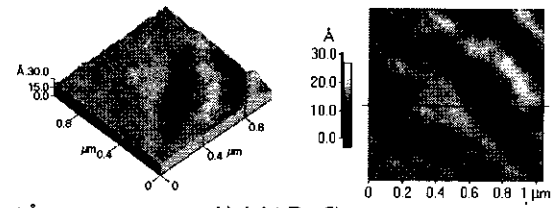
1. F.L.Carter, "Molecular Electronics Devices", Marcel Dekker, New York, 203 (1982).
2. 손병청, 황교현, 정순욱, 한국유화학회지, 11 (1), 39 (1994).
3. A.Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 101 (1991).
4. I.R.Peerson, "Molecular Electronics", Marcel Dekker, New York, 47 (1996).
5. T.Nakamura, T.Seiguchi and Y.Kawabata, J. J. Chem. Soc., 3, 281 (1986).
6. 入山啓治, "LB膜の分子デザイン", 共立, 1 (1988).
7. 이응국, "(N-docosyl quinolinium)-TCNQ 착물의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 기초적 특성", 홍익대학교대학원, (1994).



(a) 28 mNm⁻¹(25°C)



(b) 43 mNm⁻¹(25°C)



(c) 40 mNm⁻¹(5°C)

Fig 6. AFM images of the surface of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films.

8. 정순욱, 정희걸, 한국재료학회지, 9 (12), 1229 (1999).
9. S. Schmidt, R. Reich, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 76 (11), 1202 (1972).
10. I.Watanabe, J.H.Cheung and M.F.Rubner, J. Phys. Chem., 94, 8715 (1990).
11. K. Kobayashi, M. Takahashi, M. Takasago, Y. Taru and K. Takaoka, Thin Solid Films, 284-285, 408 (1996).
12. T. Kawai, J. Umemura and T. Taknaka, Langmuir, 6 (3), 672 (1990).