

TCNQ가 흡착된 N-docosylquinolium-TCNQ LB 유기 초박막의 물리적 특성

°최강훈*, 신동명*, 손병청**, 강도열*

* : 홍익대학교 공과대학 전기제어공학과

** : 홍익대학교 공과대학 화학공학과

Physical properties for the LB films of the N-docosylquinolium-TCNQ incorporated with TCNQ

°Kang-Hoon Choi*, Dong-Myung Shin*, Byung-Chung Sohn**, Dou-Yol Kang*

* : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-Ik University

** : Dept. of Chemical Eng., Hong-Ik University

ABSTRACT

The molecular electronic devices of organic materials are of current interest. Langmuir-Blodgett(LB) method is the most possible candidate for the development of the molecular electronic devices. One of the critical problems for applications of the LB films to the commercial products will be an electrical conductivity within a LB film. We studied the monolayer characteristics and electrical conductivity of the 1:1 mixture LB films of N-docosylquinolium-TCNQ and TCNQ°. There were some differences in the π -A isotherm and UV-visible absorption spectrum of N-docosylquinolium-TCNQ and 1:1 mixture. The small critical area of the π -A isotherm for 1:1 mixture may result from the bilayer formation. We confirmed the incorporation of the TCNQ° with the N-docosylquinolium-TCNQ from the UV-visible absorption spectrum. But the electrical conductivity measured was 10^{-7} S/cm for the 1:1 mixture film layered at the surface pressure of 35 mN/m. We couldn't gain any electrical conductivity by mixing the TCNQ° into the N-docosylquinolium-TCNQ layer. We supposed that TCNQ° mixed in was not packed parallel to the TCNQ anion radical faces.

1. 서 론

각종 무기물 소자재료의 극소제작 한계에 따라 유기물 신소재를 이용한 소자 개발에 관한 연구가 세계 각국에서 진행 중에 있다. Langmuir-Blodgett(LB)법은 이러한 분자전자소자개발을 위한 기초연구로 각광을 받고 있는 방법중의 하나이다. LB 유기초박막의 소자 개발에 있어서 큰 문제점중의 하나는 박막 자체의 전기적 특성이다. LB법은 분자단위 두께의 초박막을 제작하는 방법이기 때문에 기존의 박막재료와는 다른 여러가지 전기적 특성들이 나타난다. 그중에서 문제가 되고있는 것중의 하나는 바로 도전율이다. 대부분의 유기물질들은 매우 낮은 도전율을 갖고 있다. 따라서, 도전율이 높은 유기재료,

예를 들면 TTF, TMTTF, TCNQ 등 도전성이 매우 좋은 유기 전도체들을 이용한 LB막에 관한 많은 연구결과들이 나오고 있다. [1~5]

본 논문에서는 N-docosylquinolium-TCNQ에 TCNQ°를 흡착시킴으로써 LB막의 도전을 변화에 대해 알아보려는 실험을 하였다. N-docosylquinolium-TCNQ와 TCNQ°가 1:1 (v:v)로 혼합된 혼합막의 π -A isotherm을 측정하고 그 결과에 따라 누적된 1:1 혼합막의 UV-visible absorption, 전기 전도도등을 측정하여 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ LB막의 특성들과 비교하였다.

2. 실험 및 결과

2-1. N-Docosylquinolium-TCNQ와 TCNQ°

실험에 사용한 성막물질 N-docosylquinolium-TCNQ는 quinolium과 TCNQ anion radical을 친수기로 하는 양친매성 분자구조로 이루어져 있다. 혼합에 사용한 TCNQ°는 순도 98%의 Aldrich Chemical Co. 제품을 사용하였다. 그림 2-1은 N-docosylquinolium-TCNQ의 분자구조이다.

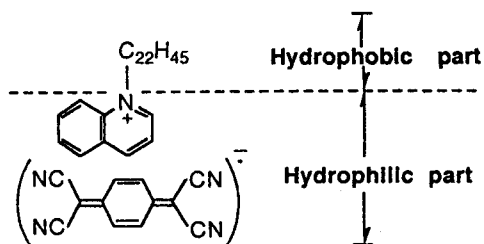


그림 2-1. N-Docosylquinolium-TCNQ

2-2. π -A isotherm

N-Docosylquinolium-TCNQ와 TCNQ°의 1:1 혼합물질을 LB막으로 누적하기 위하여 수면상에서의 표면압-표면적 관계인 π -A isotherm을 측정하였다. 먼저, N-docosylquinolium-TCNQ와

TCNQ를 각각 10 ml의 CHCl₃ 용매에 10⁻³ mol/l의 농도로 용해시킨 후 1:1(w/w)로 혼합하여 혼합분산용액을 제작하였다. 그림 2-2은 1:1 혼합물질의 π -A isotherm과 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ의 π -A isotherm을 비교하여 나타낸 것이다.

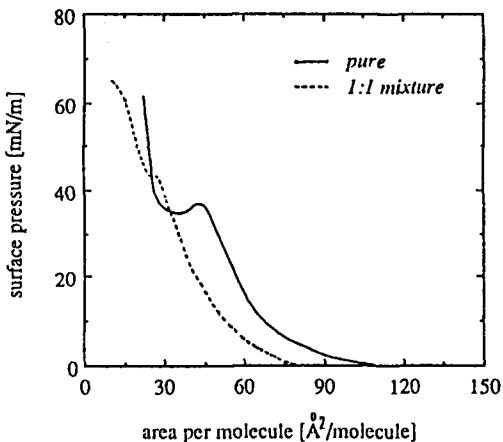


그림 2-2. 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ와 혼합된 물질의 π -A isotherm

π -A isotherm을 비교한 결과, 순수한 경우와 혼합된 경우 모두 2차 전이가 나타나는 비슷한 형태의 π -A isotherm을 관측할 수 있었다. [6] 그러나 1차 상전이가 일어나는 30 mN/m의 표면압 하에서 1 분자당 극한 면적은 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ의 경우 68Å², 1:1로 혼합된 경우 52Å²으로 나타났다. 또한 표면압이 나타나기 시작할때의 단위 분자당 면적도 순수한 경우에는 120Å², 혼합된 경우에는 80Å²으로 큰 차이를 보이고 있다.

2-3. LB막의 누적

π -A isotherm의 결과에 따라 고체 기판상에 LB막을 누적하였다. 혼합막의 누적에는 NLE사의 moving-wall type deposition apparatus (NL-LB-240S-MWA)를 사용하였다. 표 1은 1:1 혼합막의 누적조건을 나타낸 것이다.

표 1. 혼합막의 누적조건

surfactant	N-Docosylquinolium-TCNQ mixed with TCNQ
subphase	ultrapure water (18MΩ-cm)
surface pressure	35 mN/m
subphase pH	5.6
subphase temp.	25°C
solvent	chloroform (CHCl ₃)
compressing speed	8 Å ² /min.
dipping speed	7 mm/min.
substrate	quartz plate, glass plate

2-4. 1:1 혼합막의 전이비(transfer ratio)

1:1 혼합막 누적시 누적형태에 따른 혼합막의 누적상태를 간접적으로 알아보기 위하여 전이비를 측정하였다. 그림 2-3은 quartz plate 상에 X, Y, Z-type의 혼합막을 각각 10층씩 누적하면서 누적형태에 따른 혼합막의 전이비를 나타낸 것이다.

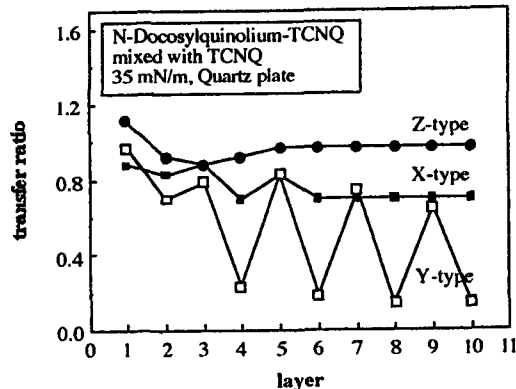


그림 2-3. 1:1 혼합막의 누적형태에 따른 전이비

그 결과, 혼합막의 경우 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ에서와 같이 Z-type LB막이 가장 누적이 잘되는 것으로 나타났다. [6]

2-5. UV-visible absorption spectrum

누적된 혼합막의 누적상태를 UV-visible absorption을 이용하여 알아보았다. 측정에는 Hewlett-Packard사의 HP 8452A diode array type spectrophotometer를 사용하였다. 그림 2-4는 quartz plate 상에 Z-type으로 5층 누적된 LB막에 빛을 조사하여 파장에 따른 흡수 spectrum을 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ의 흡수 spectrum과 비교하여 나타낸 것이다.

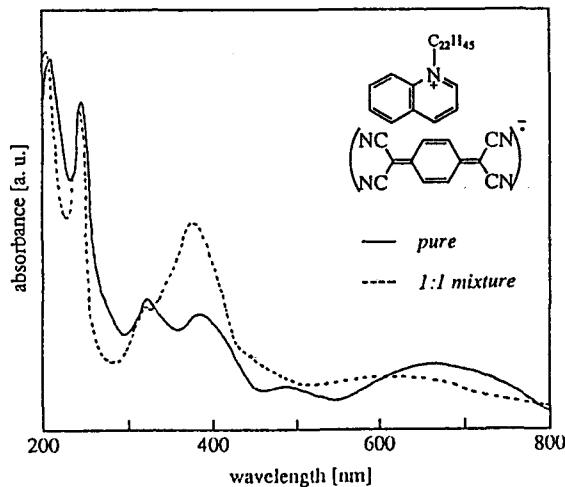


그림 2-4. 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ LB막과 혼합막의 UV-visible absorption spectrum

1:1 혼합막의 경우 395nm (3.14eV)의 흡수 peak이 증가한 것으로 보아 TCNQ⁰가 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ와 섞여서 LB막을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.[7]

2-6. 1:1 혼합막의 전기 전도도

N-docosylquinolium-TCNQ가 TCNQ⁰와 혼합되어 혼합막을 형성하였을 때 전기 전도도의 변화를 알아보기 위하여 누적된 혼합막의 전기 전도도를 측정하였다. 그림 2-6은 전도도 측정을 위한 시편의 구조이다.

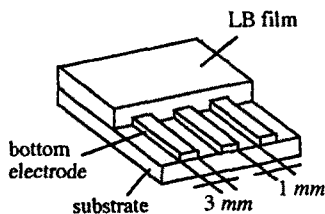


그림 2-6. 시편의 구조

측정은 2단자법으로 Yokokawa Electric Works사의 DC power supply와 Keithley 617 electrometer를 사용하였다. 그림 2-7은 측정장치 개략도이다.

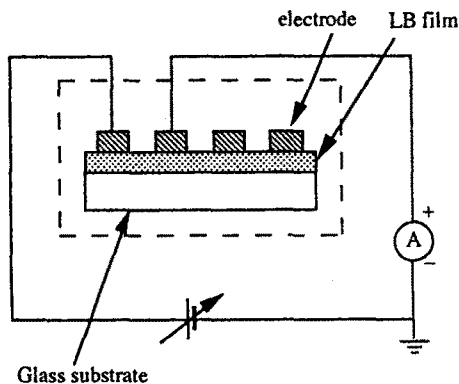


그림 2-7. 측정장치 개략도

누적된 혼합막의 전도도 측정 결과, 전도도는 $\sigma = 1.23 \sim 2.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 로 나타났다.

3. 결과 검토

분자전자소자 개발의 기초적인 연구로써 LB막에 관한 기본적인 특성들은 어느 정도 알려져 있는 상태이다. 그러나, 이의 실제 응용에 있어서는 많은 문제점들이 있다. 이는 LB막 자체가 3차원적 분자구조를 이루고 있으면서도 매우 얇은 막의 두께로 인해 2차원적 물리 특성들이 더 크게 나타나기 때문이다. 또한 재현성이 있는 물리적 특성을 얻기 위해서는 무엇보다도 결합이 적은 고품질의 박막을 제작하는 것이 중요하다. 1:1 혼합물질의 π -A isotherm 결과를 볼 때 30 mN/m에서의 1 분자당 점유면적이 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ의 점유

면적보다 작게 나타난 것은 혼합물질이 수면상에서 monolayer 대신 bilayer를 형성하였기 때문인 것으로 보여진다. UV-visible absorption의 결과에서도 395nm 파장대의 흡수 peak이 크게 증가한 것으로 보아 TCNQ⁰가 순수한 N-docosylquinolium-TCNQ와 섞여서 혼합막을 형성한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 누적된 막의 전도도는 10^7 S/cm 정도로 낮게 나타났다. 이 결과는 다른 연구자들이 발표한 quinolium-(TCNQ)₂ 착체 LB막의 전도도 보다 10^5 배 정도 작은 값이다. [8] 이처럼 전도도가 낮은 이유는 혼합물질이 수면상에서 다층막으로 형성되고 그로 인해 막의 여러가지 물리적 결합이 커지면서 혼합된 TCNQ⁰가 quinolium-TCNQ의 TCNQ anion radical 면에 평행으로 배열되지 못하는 분자간 배열과 배향의 불균일성에 의한 것으로 생각되어진다.

4. 결론

본 실험에서는 LB막의 전도도 향상을 위한 목적으로 TCNQ⁰와 N-docosylquinolium-TCNQ를 1:1로 혼합하여 π -A isotherm을 측정하고 혼합막을 제작하여 UV-visible absorption과 전기 전도도등을 측정하였다. 그 결과,

- 1) 1:1 혼합물질은 약 30-35mN/m의 표면압하에서 막을 제작할 수 있음을 알았고, 이때의 1 분자당 극한점유면적은 약 52 \AA^2 으로 관측되었다.
- 2) 1:1 혼합막을 누적형태별로 각각 10층씩 누적하면서 전이비를 측정한 결과, Z-type의 LB막이 가장 누적이 잘 됨을 확인하였다.
- 3) UV-visible absorption 측정 결과, 395nm의 흡수 peak이 증가함을 통해 TCNQ⁰가 quinolium-TCNQ와 혼합되어 LB막을 형성하고 있음을 관측하였다.
- 4) 누적된 LB막의 전기전도도는 약 10^7 S/cm 로 측정되었고 이는 앞의 결과들을 종합해 볼 때 수면상에서 혼합물질이 bilayer를 형성하고 분자 배열과 배향상에 결함을 갖기 때문인것으로 생각되었다.

REFERENCES

- [1] M.Vandevyver, J. R. Lesieur, A. Barraud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 134, 337, 1986.
- [2] T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takai et al., *Chem. Lett.*, 709, 1986.
- [3] T. Nakamura, M. Matsumoto, M. Tanaka et al., *Synth. Met.*, 19, 675, 1987.
- [4] F. Bertho, D. Talham, A. Robert et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 156, 339, 1988.
- [5] Y. Kawabata, T. Nakamura, M. Tanaka et al., *Synth. Met.*, 19, 663, 1987.
- [6] 박승규 석사학위논문, "C₂₂-Quinolium (TCNQ) LB막 누적을 위한 π -A 및 전기전도 특성", 홍익대학교, 1992.
- [7] 신동명, 손병철, 최강훈, 김정수, 강도열, "기능성 유기 초박막의 제작기술과 성막물질의 합성연구", 대한전기학회논문지, 41, 7, pp. 753-759, 1992.
- [8] K. Saito, M. Yoneyama, M. Saito, K. Ikegami, *Thin Solid Films*, 160, 133, 1988.