

## 전하이동착체의 합성과 Langmuir-Blodgett 막의 제조에 관한 연구

손미화 · 손병청

홍익대학교 공과대학 화학공학과

### Studies on synthesis of Charge Transfer Complex and Preparation Characteristics of its LB Films

Sohn, Mi-Wha · Sohn, Byoung-Chung

*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University*

(Received Aug., 14, 1995)

#### ABSTRACTS

Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) complex was synthesized by the reaction of LiTCNQ with octadecyltrimethylammonium bromide and the reaction product was identified with FT-IR and UV/Vis spectroscopies.

In order to prepare the LB films,  $\pi$ -A isotherm characteristics of octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) complex were investigated. The LB films of octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) complex were formed on various substrates and the formation of ultrathin films of octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) complex was confirmed by using FT-IR and UV-Vis spectroscopies.

#### I. 서 론

최근에 각종 무기물 소자의 제작한계를 극복하기 위하여 유기 화합물을 이용한 기능성 소자에 관한 연구가 널리 수행되고 있다. 특히 각종 소자의 소형화, 집적화에 따른 분자 전자 소자 등의 개발에 관심이 증대되고 있다. 이를 위해서는 유기물을 단분자막으로 제작하여야 하며 이를 만족시키기 위해서는 유기물을 단분자 수준으로 제어할 수 있어야 한다. 따라서 기능성 유기분자를 이용한 초박막의 제조기술은 단분자 수준으로 제어가 가능한 Langmuir Blodgett(이하 LB) 법에 많은 관심이 집중되고 있다.<sup>2-4)</sup>

LB막 제작기술은 수면상에 유기단분자를 일정한 배열 및 배향으로 형성시킨 후, 고체표면에 누적시키는 방법으로 특정한 기능성을 갖는 분자집합체를 만드는 기술이며, 따라서 앞으로 새로운 형태의 기능성소자 개발에 필수적인 기술로서 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 전하이동착물로서 좋은 전도도를 갖는 octadecyltrimethylphosphonium-TCNQ의 인을 질소로 치환시킬 경우에 전도도 특성을 비교하기 위하여 우선적으로 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물을 합성하고 <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV/Vis 및 원소분석으로 구조 및 특성을 확인하였으며, LB막을 제작하기 위한 기초적 조사를 하기 위해 여러 가지 조건을 변화시켜가며  $\pi$ -A실험을 하였으며 이때

subphase의 pH는 염처리하여 5.6을 유지하였다.<sup>5,6)</sup>

기초적인 조사를 바탕으로 하여 3층, 5층, 7층으로 막을 누적하여 UV/Vis spectrophotometer를 이용하여 특성을 분석하였고, FT-IR spectrophotometer측정을 위해서 55층의 LB막을 누적하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 시기

합성에 사용한 시약은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 각종 용매는 건조, 정제하여 사용하였다.

반응 생성물의 확인을 위하여 Bruker AC-300(300 MHz) NMR spectrometer를 이용하여 <sup>1</sup>H-NMR spectrum을 acetonitrile-d<sub>6</sub> 용매 속에서 각각 확인하였으며, chemical shift(δ)는 Si(Me)<sub>4</sub>의 피이크를 기준으로 하였다. IR 스펙트럼은 Nicolet Magna 550 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 KBr박막을 만들어 확인하였으며, UV/Vis 스펙트럼은 Hewlett Packard 8452ADV-7 spectrophotometer를 이용하여 acetonitrile용액에서 확인하였으며, 원소분석은 Carlo Erba 1108을 이용하여 확인하였다. 합성된 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 LB막 제작을 위한 π-A측정 및 누적장치로 KSV사의 모델 3000을 사용하였고, 이 때 subphase로 사용된 18MΩ-cm의 초순수는 Millipore사의 Milli-Q re-

agent water system으로 제작하였다.

누적확인을 위한 측정은 위와 동일한 UV/Vis spectrophotometer를 사용하였고, FT-IR 스펙트럼을 위한 측정장비는 Bio-Rad사의 FTS-7을 사용하였다.

### 2. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(4)의 합성

합성단계는 아래 Fig. 1과 같이 octadecyltrimethylammonium bromide를 합성하였으며 이미 합성된 LiTCNQ(1)와 octadecyltrimethylammonium bromide를 반응시켜 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물을 합성하였다.

최종 생성물인 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 합성과정은 다음과 같다.

50mL의 ethanol에 1.96g의 octadecyltrimethylammonium bromide와 1.06g의 LiTCNQ를 각각 질소분위기 속에서 가열하면서 완전히 녹인 다음 두 용액을 섞고 2시간 동안 환류 반응시켜 주었다. 냉각고에서 하루밤동안 방치하여 여과하고 ethanol 및 ether로 씻어준 후 공기 중에서 ether를 날려보낸 다음 진공데시케이터에서 감압 건조하여 청색결정(4)을 (77.5%) 얻었다.

## III. 결과 및 고찰

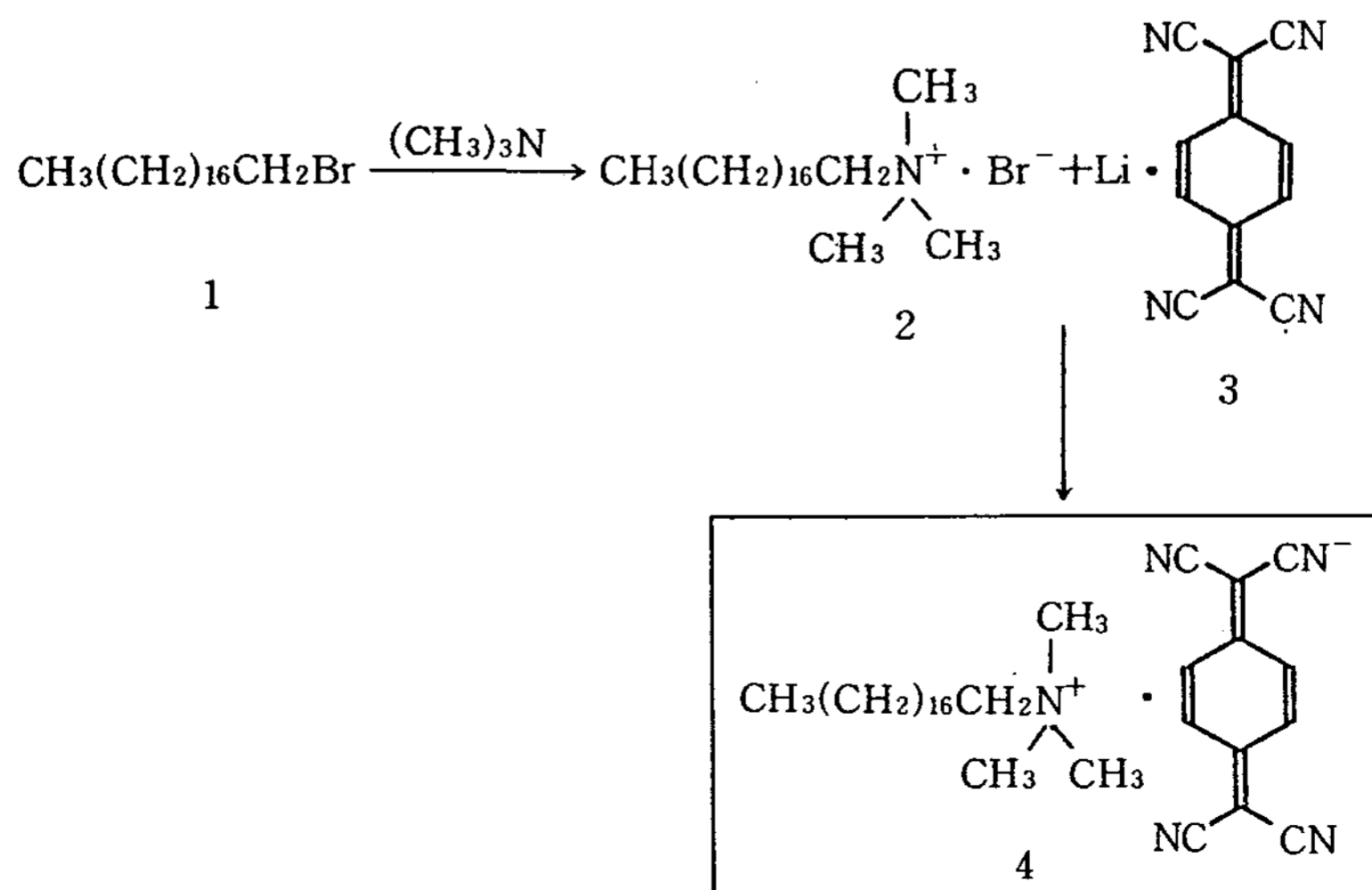


Fig. 1. octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 합성.

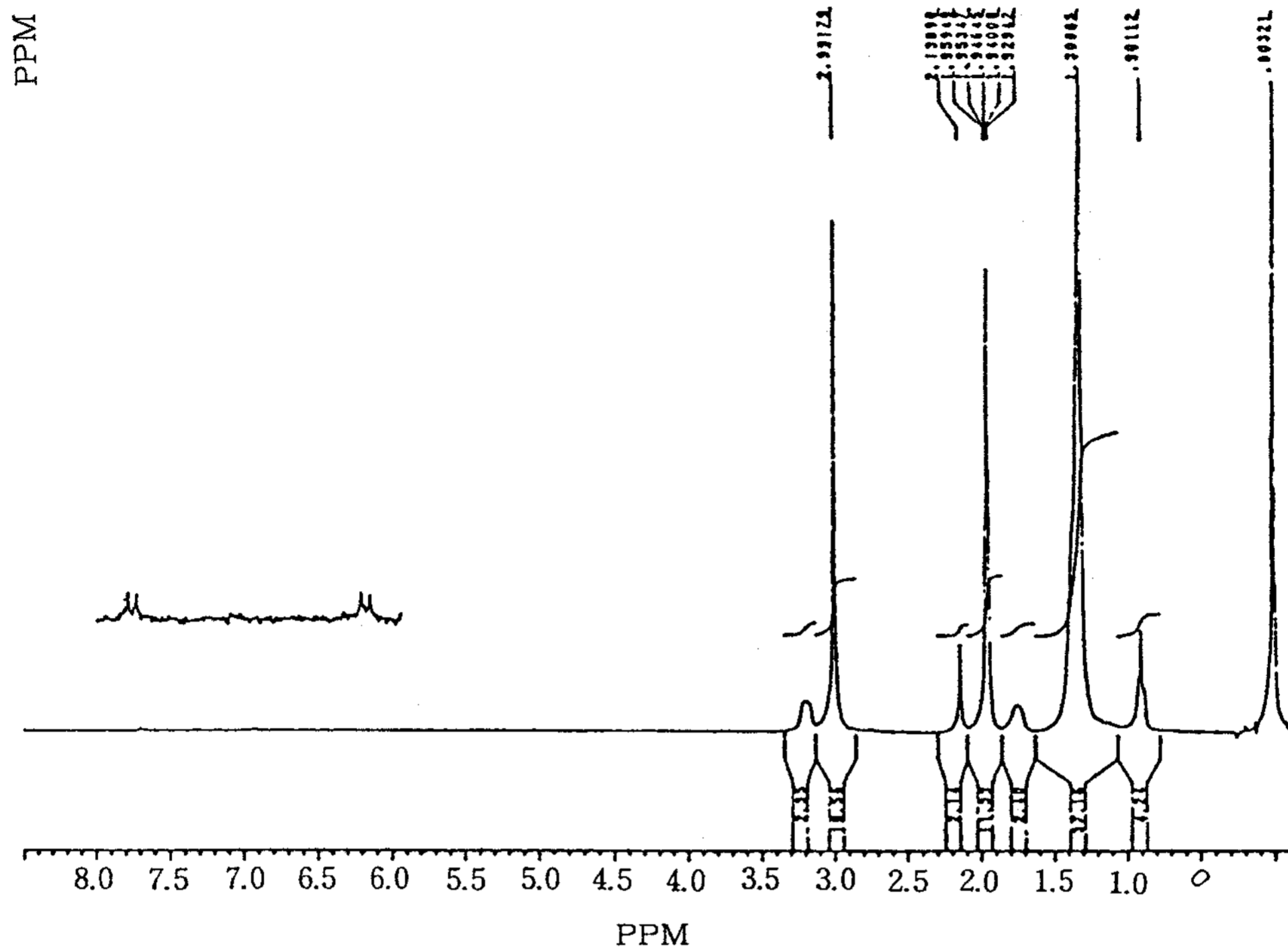


Fig. 2. octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼.

1. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(7)의 분석

최종반응생성물인 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 합성결과를 확인하기 위하여 <sup>1</sup>H-NMR, IR, UV/Vis 그리고 원소분석을 실시하였다.

1) <sup>1</sup>H-NMR spectrometer에 의한 분석

Acetonitrile-d<sub>6</sub> 용매를 사용하여 확인한 생성물의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었으며 3.2 ppm에서 octadecyl기의 N-CH<sub>2</sub>-(2H)와 1.75 ppm에서 두 번째 -CH<sub>2</sub>-(2H), 1.3 ppm에서 N으로부터 3 번째부터 17 번째 -CH<sub>2</sub>-(3H)의 삼중 피이크가 0.9 ppm에서 각각 나타났으며, 2.99 ppm에서 trimethyl기(9H)의 단일피이크가 나타나고 있어 원하는 생성물이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

특히 6.92와 7.68 ppm에서 이중피이크로 각각 흔적을 보인 것은 아마도 TCNQ의 네 개의 H의 존재일 것으로 판단되었다.

2) IR spectrophotometer에 의한 분석

KBr박막을 만들어 확인한 생성물의 IR 스펙트럼을

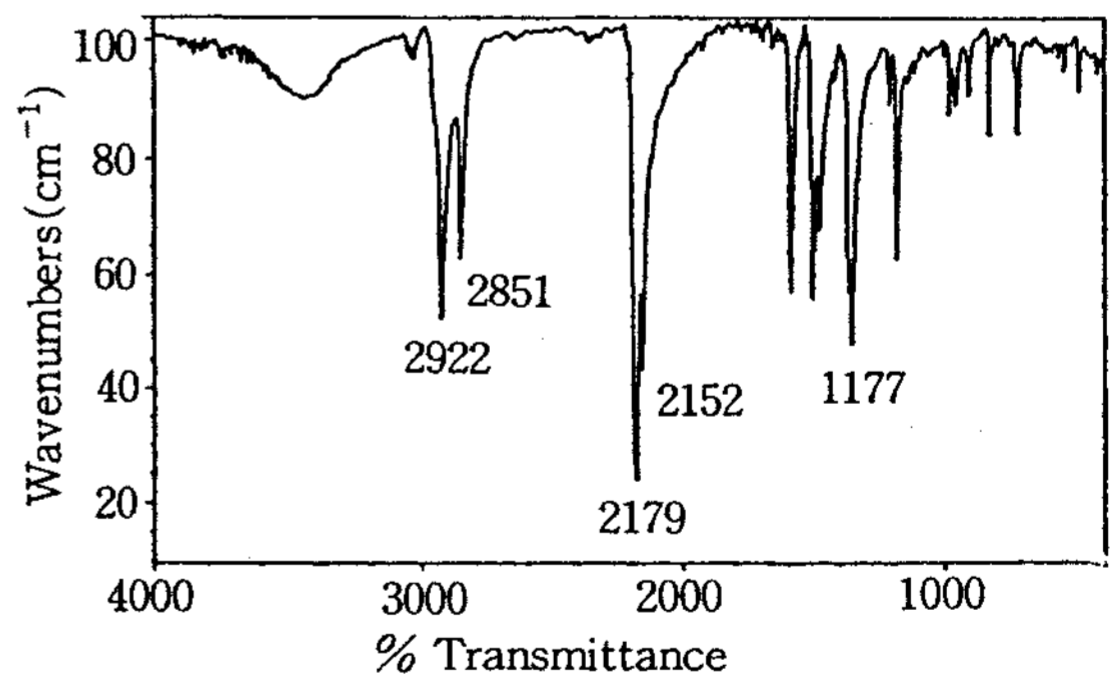


Fig. 3. octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 IR 스펙트럼.

Fig. 3에 나타내었으며, C-H의 신축진동이 2922 및 2851 cm<sup>-1</sup>, TCNQ의 -C≡N의 신축진동이 2179, 2152 cm<sup>-1</sup>, trimethylamine의 C-N의 신축진동이 1177 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있어 TCNQ착물의 구조임을 알 수 있었다.

3) UV/Vis spectrophotometer에 의한 분석

Acetonitrile을 용매로 사용하여 확인한 UV-Vis 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었으며 762, 744, 680, 그

리고, 420nm에서 흡수 피이크를 나타냈으며 762, 744 nm에서 나타난 흡수 피이크로 보아 착물임을 확인할 수 있었다.<sup>1)</sup> LB막 누적을 위한 기초적인 특성 조사를 하기 위하여 합성한 물질에 대한 용매의 안정성을 시험하기 위하여 acetonitrile, benzene, chloroform을 사용하였고, 그 결과를 Fig. 4~6에 각각 나타내었다. Fig. 4와 6에서는 760nm 부근에서 흡수 peak를 나타냈으나, Fig. 5는 그러한 흡수 peak를 볼 수 없었다. 따라서, benzene을 용매로 사용하는 경우 TCNQ착체가 불안정하여 분해되는 것으로 생각되었다.

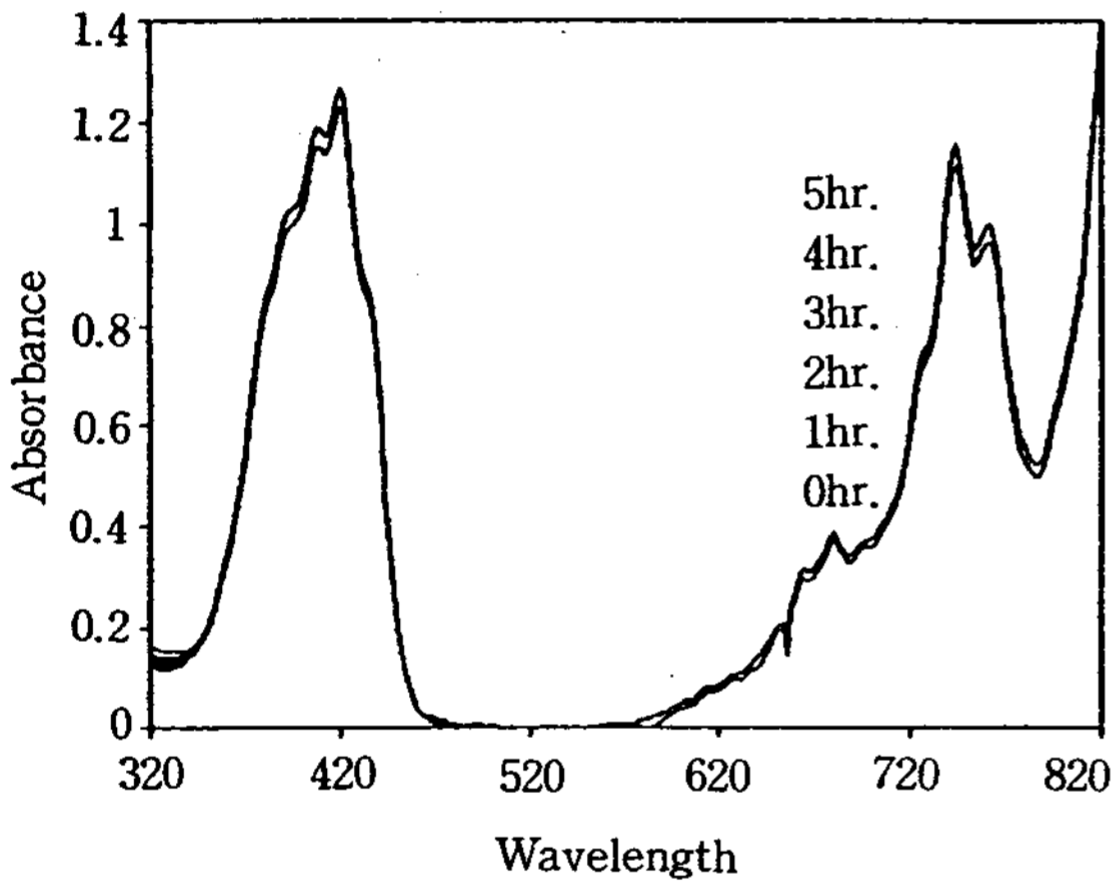


Fig. 4. Acetonitrile용매에 녹인 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

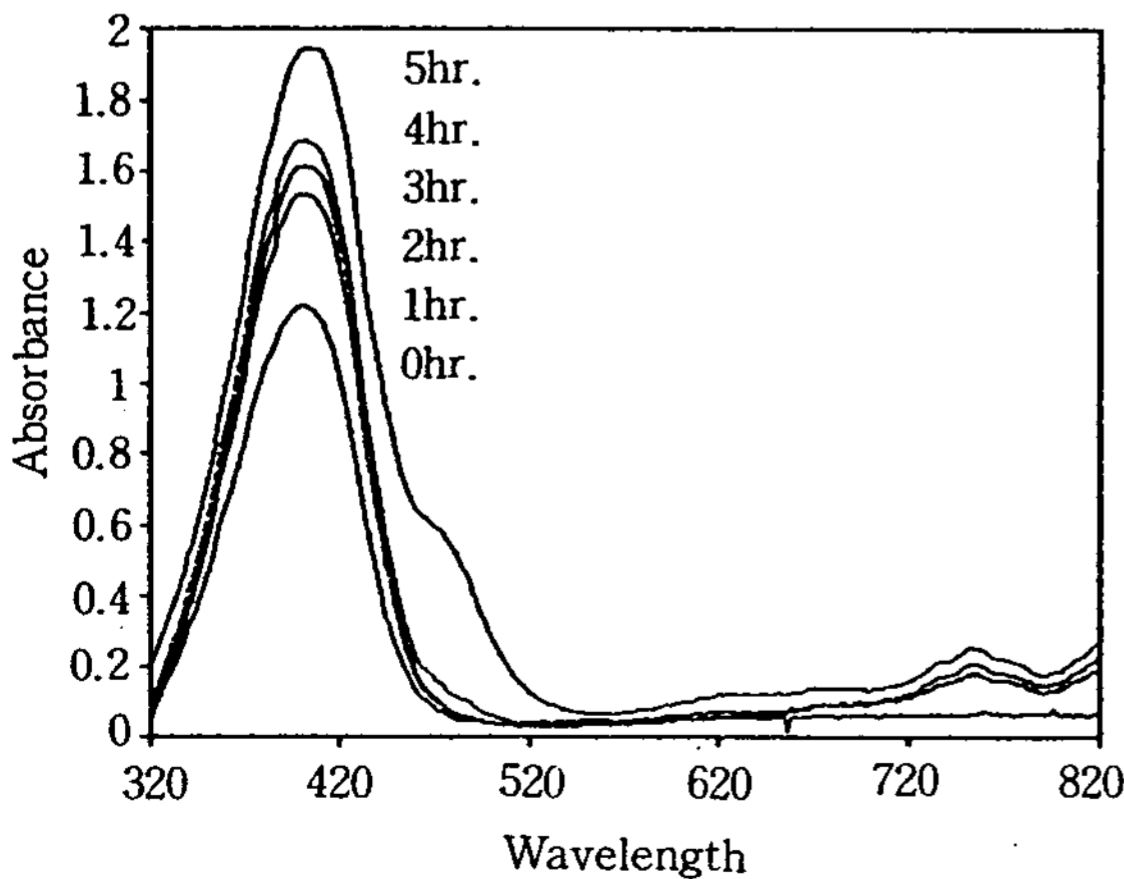


Fig. 5. Benzene용매에 녹인 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

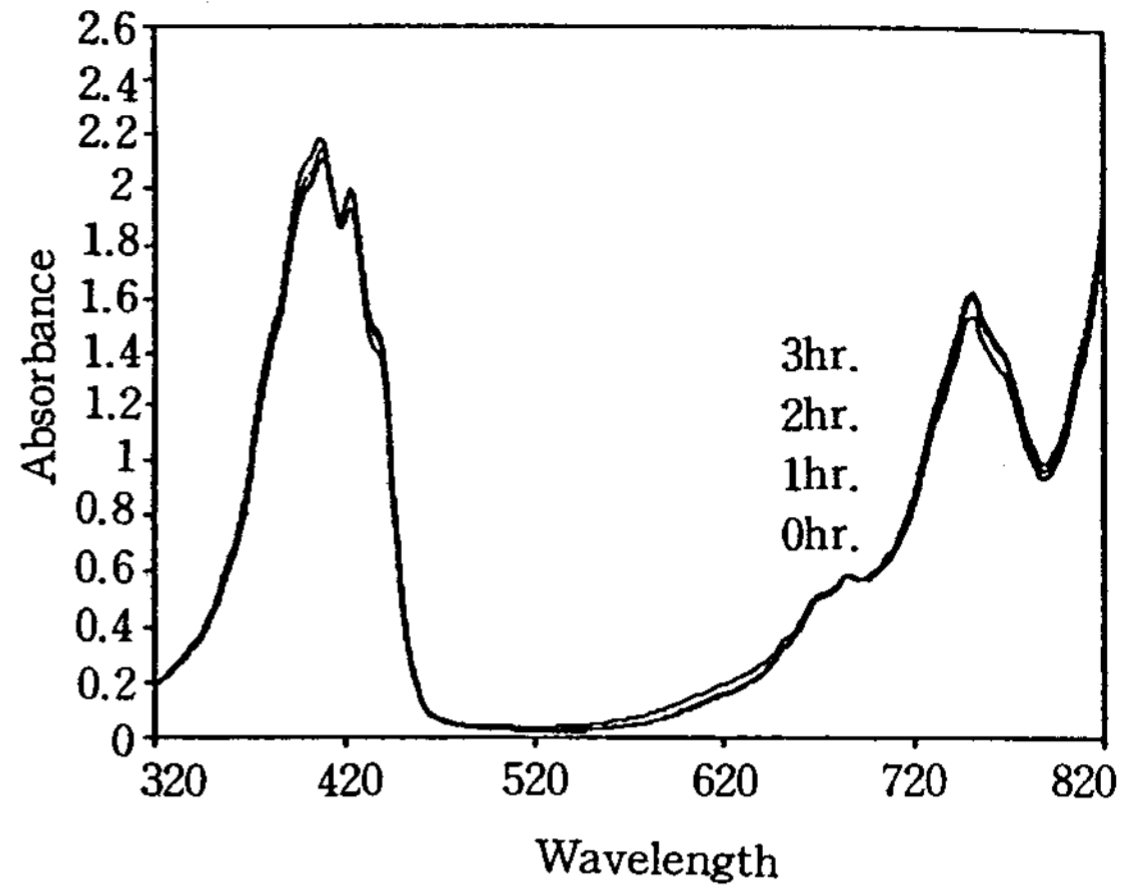


Fig. 6. Chloroform용매에 녹인 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 시간변화에 따른 UV/Vis 스펙트럼.

4) 원소분석

원소분석 결과를 Table 1에 나타내었으며, 그 결과로부터 이론치와 비교적 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Table 1. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) 착물의 원소분석결과

	계산값(%)	측정값(%)
C	76.68	76.80
H	9.73	9.76
N	13.56	13.40

2. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) 착물의 LB막 누적

1)  $\pi$ -A 등온선

LB막 누적을 위한 기초적인 특성 조사로서  $\pi$ -A 실험을 하였는데, Fig. 7은 농도와 분산량을 고정시키고 온도 변화에 따른  $\pi$ -A 등온선의 변화를 실험한 것이고, Fig. 8은 농도와 온도를 고정시켰을 때 분산량에 따른  $\pi$ -A 등온선의 변화를 알아보기 위하여 실험한 것이다. 또한, Fig. 9는 subphase를 CdCl<sub>2</sub>와 KHCO<sub>3</sub>로 염처리를 해서 pH를 5.5~5.6을 유지한 후, 기다리는 시간을 주고나서 온도변화를 시키면서 실험한 결과이다. 기다리는 시간을 준 이유는 용매가 기화됨에 따라 유기물이 일정하게 배열을 할 시간을 주기 위해서이

다.

2) LB막의 누적 조건.

$\pi$ -A 등은 실험 결과 표면압이 20mN/m정도에 고체막을 형성하는 것으로 예상되어, 이 표면압에서 막을 누적하였으며, 막의 누적을 위해 사용한 기판과 구체적인 누적조건은 Table 2와 같았다.

3) LB막 누적 후의 UV/Vis 스펙트럼

Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)의 막 누적을 친수처리한 석영(quartz)기판에 3, 5, 7층을 누적하고 누적여부와 분자수준으로 막의 두께가 잘 제어되는가를 UV/Vis 스펙트럼을 조사하여 Fig. 10에 나타내었으며, 또한 Fig. 11에서와 같이 특정 파장

의 피이크(400nm)에서 누적막수와 그에 따른 absorbance가 선형적으로 비례하는 것으로 보아 막의 두께 조절이 잘 되었음을 알 수 있었다.

4) LB막 누적 후의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 12는 친수처리한 석영(quartz)기판에 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)의 LB막을

Table 2. LB막 누적이 조건

Order	Factor	Condition
1	Method	Vertical dipping of Kuhn type
2	Instrument	KSV model 3000
3	Subphase	Ultra pure water (18M $\Omega$ -cm)
4	Subphase Temp.	15°C
5	Solvent	Chloroform(CHCl <sub>3</sub> )
6	Solvent conc.	1 $\mu$ mol/mL
7	Surface pressure	20mN/m
8	Compression speed	2mN/m/min
9	Dipping speed	2mm/min
10	Dipping type	Z type
11	Substrates	① UV spectrum : Quartz ② FT-IR : n-type Si wafer[100]

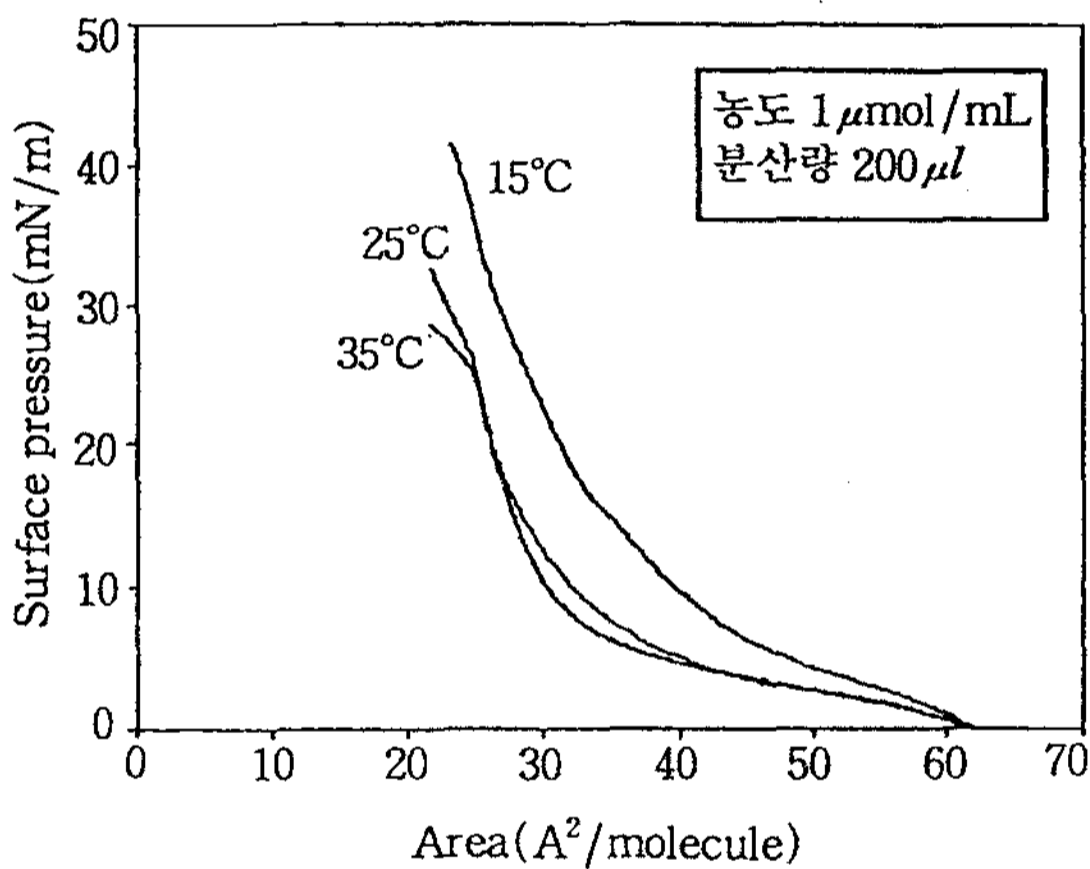


Fig. 7. Subphase의 온도변화에 따른 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의  $\pi$ -A등온선.

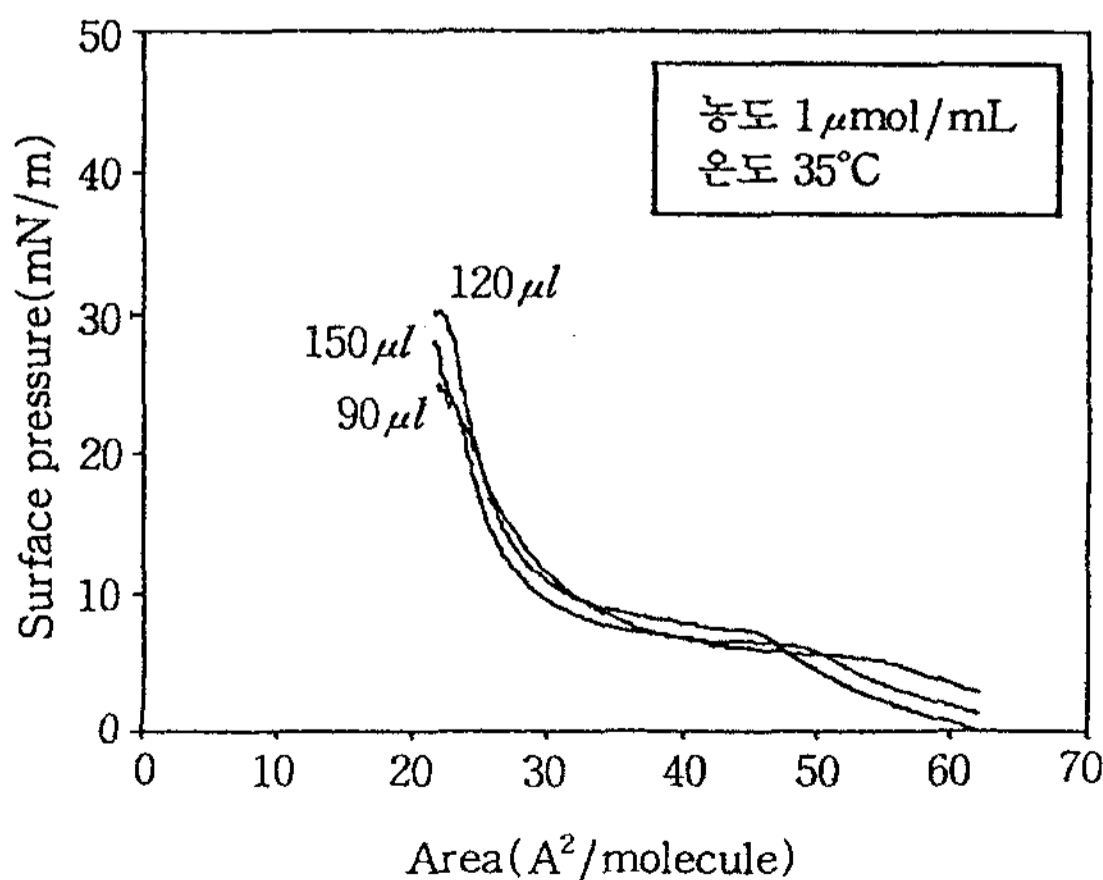


Fig. 8. 분산량 변화에 따른 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의  $\pi$ -A등온선.

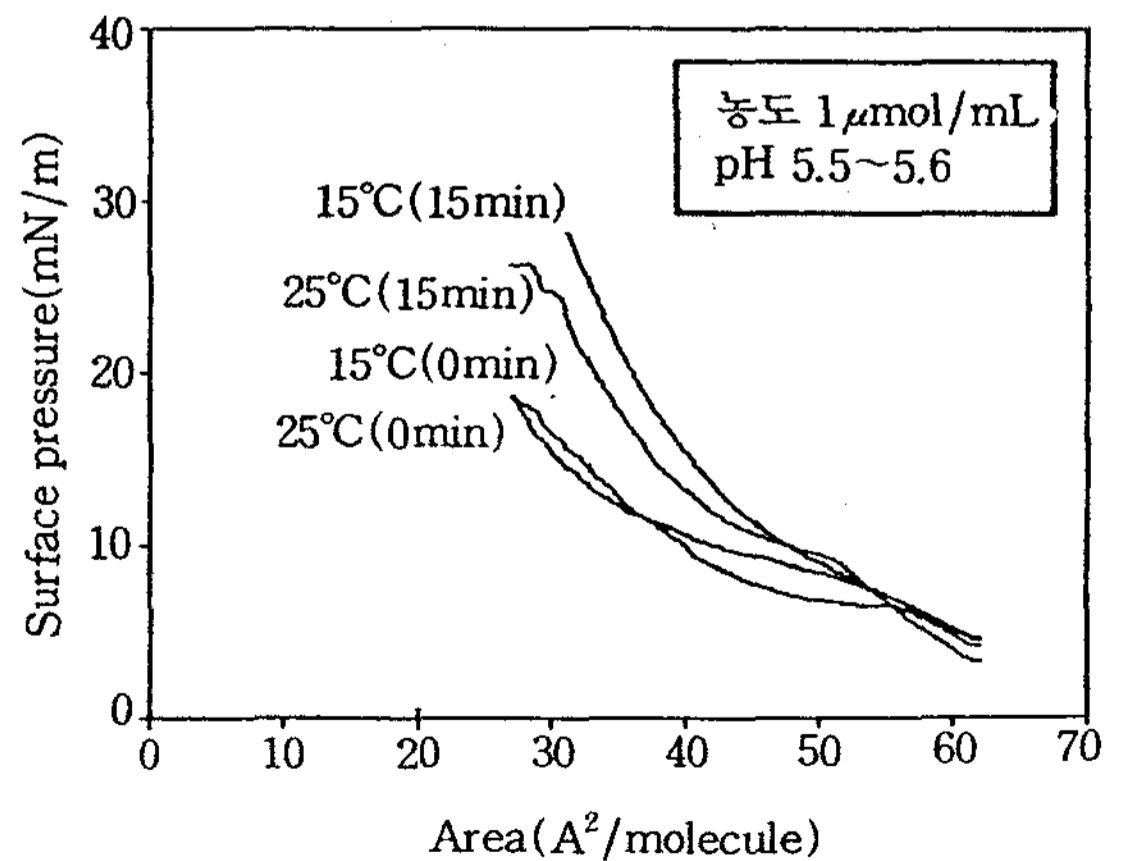


Fig. 9. Subphase의 pH를 5.6으로 고정시켰을 때의 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의  $\pi$ -A등온선.

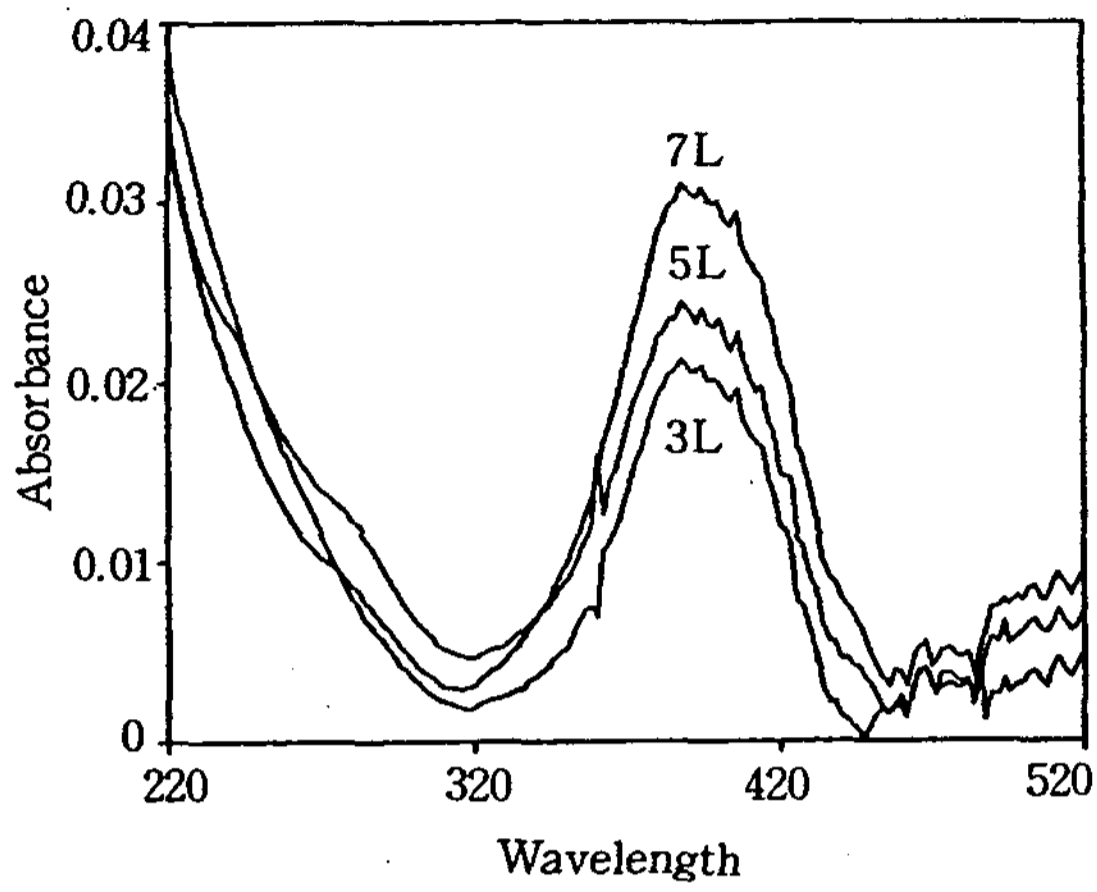


Fig. 10. 막 두께의 변화에 따른 octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물 LB막의 UV/Vis 스펙트럼.

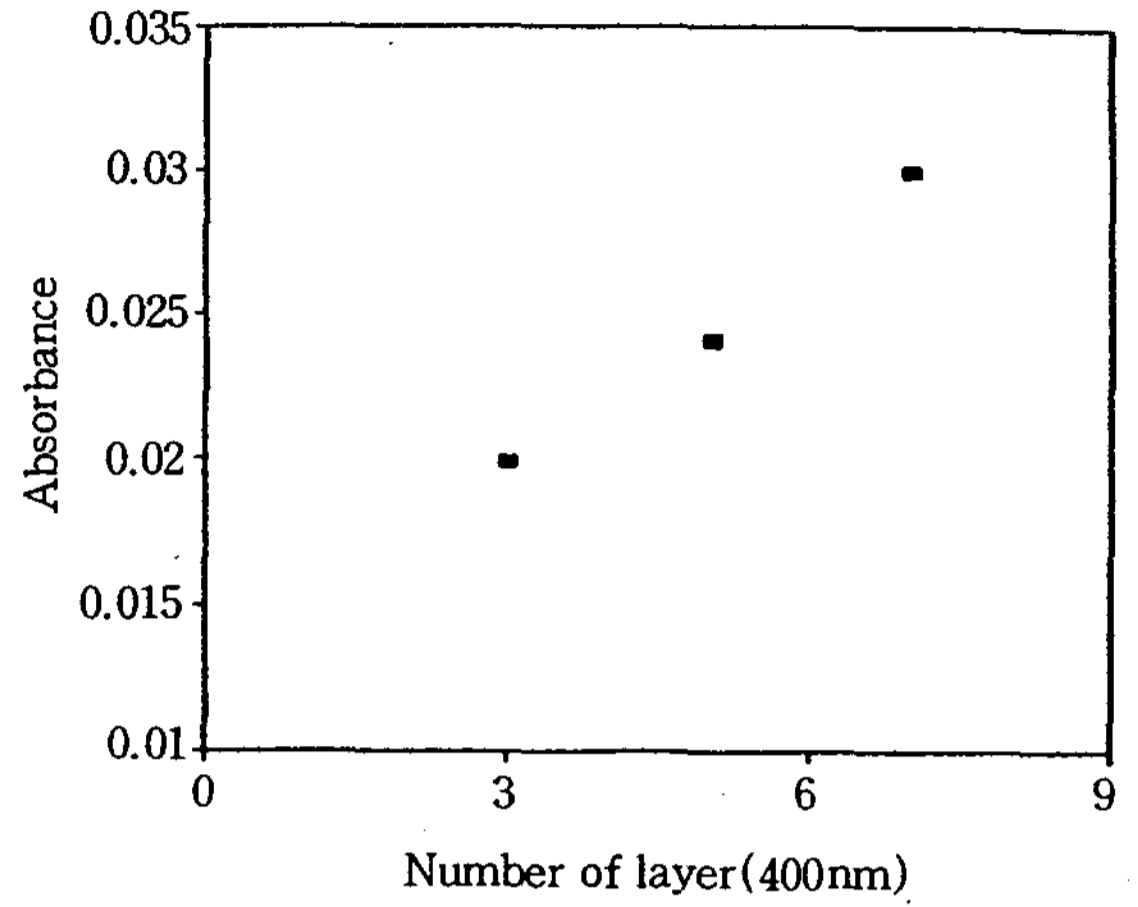


Fig. 11. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물 LB막의 막 두께에 따른 400nm에서의 absorbance의 변화관계.

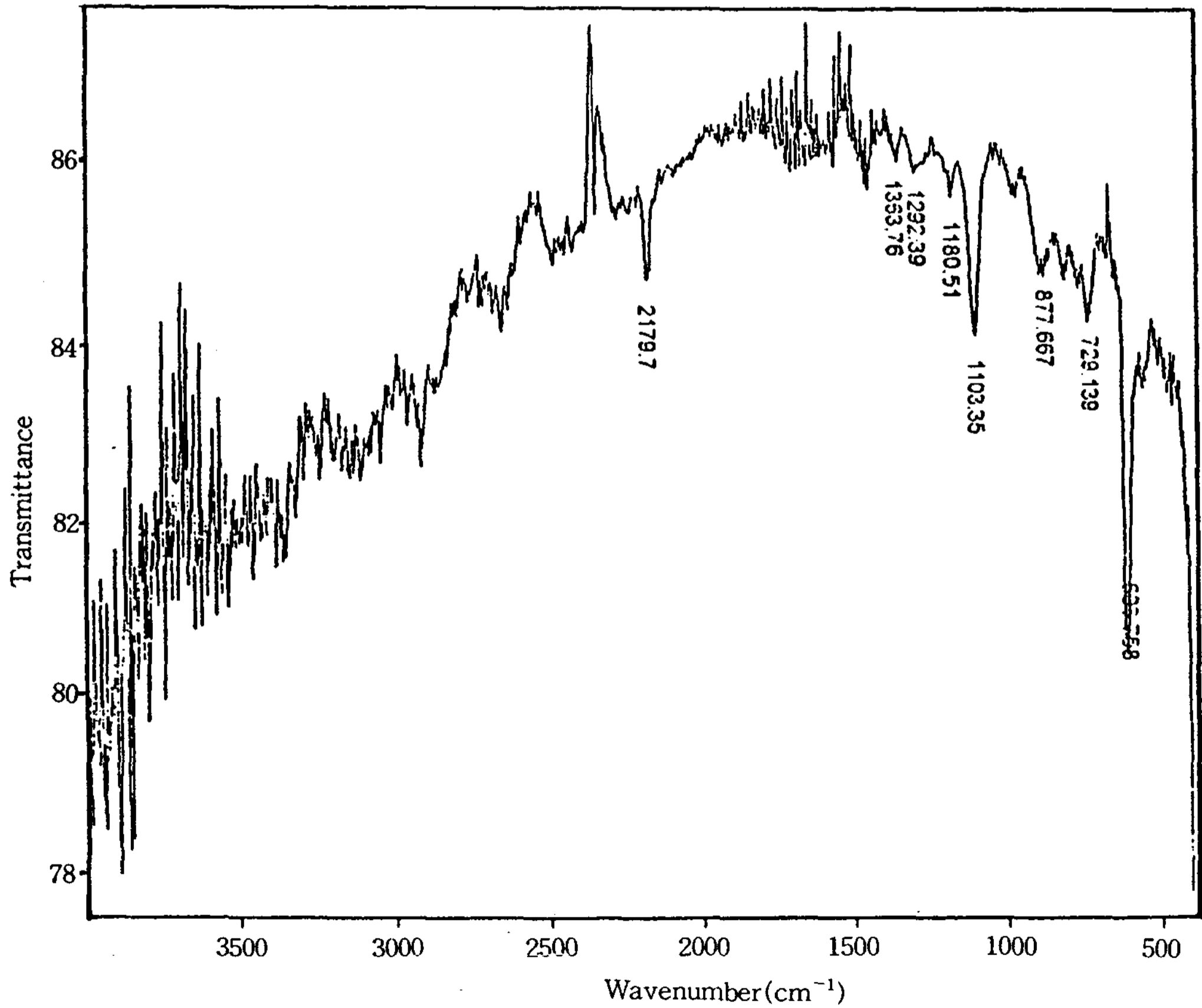


Fig. 12. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물을 55층 누적시킨 LB막의 FT-IR 스펙트럼.

55층 누적한 후 FT-IR을 이용하여 분석한 결과이다.

Fig. 3의 C-H의 신축진동이  $2922$  및  $2851\text{cm}^{-1}$ , TCNQ의  $-\text{C}=\text{N}$ 의 신축진동이  $2179$ ,  $2152\text{cm}^{-1}$ , trimethylamine의 C-N의 신축진동이  $1177\text{cm}^{-1}$ 에서 특성 피크이 나타나고 있는데에 반해서 Fig. 12에서는 차이가 있는 것을 알 수 있는데, 그 이유는 누적된 막이 너무 얇게 되어 있어 특성이 나타나지 잘 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1)착물의 합성이 완료되었음을 CHN원소분석, IR, UV/Vis spectrophotometer,  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer에 의하여 확인하였다.

2. 온도조건, barrier, dipping speed, subphase의 조건 등을 각각  $15^\circ\text{C}$ ,  $18\text{mm}/\text{min}$ ,  $2\text{mm}/\text{min}$ , pH 5.5~5.6으로 한 경우에  $\pi$ -A등온선의 특성이 가장 좋은 것으로 확인되었다.

3. LB법에 의하여 Octadecyltrimethylammonium-TCNQ(1:1) 초박막의 제작 및 두께를 분자 수준에서 제어할 수 있음을 UV/Vis 스펙트럼으로 확인되었다.

#### 문 헌

1. 한종수 외 2명, 대전산업대학교 논문집, 11(A-1), pp. 199~205, 1994.
2. Gareth Roberts, Langmuir Blodgett Films, Plenum Press, New York and London, pp. 1~114, 1991.
3. A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, pp. 101~105, 1991.
4. 鄭蔘旭 博士學位論文, "(N-alkyl pyridium)-TCNQ錯體의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 전기적 특성", 弘益大學校, pp. 15, 1988.
5. 신동명·손병청·최강훈·김정수·강도열, "유기초박막의 제작기술과 성막물질의 합성 연구" 대한전기학회논문지, 41(7), pp. 753~759, 1992.
6. 김태완·신동명·최강훈·권영수·강도열, "Langmuir-Blodgett법을 이용한 유기초박막의 제작 조건 및 분자배향에 관한 연구", 대한전기학회논문지, 43(2), pp. 303~311, 1994.

본 연구는 1995년도 홍익대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.