

유기전하 이동착물 Langmuir-Blodgett막의 누적조건 및 누적확인에 관한 연구

정 순 욱

금오공과대학교 재료공학과

Deposition condition and Confirmation of Organic Charge Transfer complex Langmuir-Blodgett Film

Jeong, Soon-Wook

Dept. of Materials Science & Engineering, Kum-Oh National University of Technology.

(Received Feb., 25, 1997)

ABSTRACT

In this research, ultra-thin films of organic charge transfer complex were deposited on to ordinary microscope slide-glass substrates with a Langmuir-Blodgett technique. π -A isotherm characteristics of these complex were studied in order to find optimum conditions of deposition by varying temperature of subphase, compression speed, and spreading amount.

Transfer ratio of these films were studied during the process of deposition. The UV-visible absorbance spectra of LB films were measured to find state of deposition by varying layer number.

The observed optimum conditions of surface, pressure, spreading amount, and dipping speed for depositing LB films(Y-type) were 38m/Nm, 150 μ l and 5mm/min, respectively. Since the transfer ratio is close to 100%, the monolayer on the subphase seems to be well transferred to the solid substrate. The thickness of the film was well-controlled as the UV-vis absorbance of films were changed linear according to the number of layers.

I. 서 론

전자산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 고속화, 고밀도화, 고집적화 및 미세화됨에 따라 microelectronics circuit 제조공정 기술개발이 절실히 요구되고 있다. 이에 따라 무기 및 유기화합물을 이용한 전기, 전자재료의 한계를 극복하고 전자의 이동이 용이하며, 분자단위 차원에서 제어기능을 가진 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기초박막 소자의 개발을 위한 노력이 국내외적으로 활발히 진행되고 있

다^{1~9)}.

유기 초박막의 제작을 위한 다양한 기술중 LB법은 수면상에서 흡착현상을 이용하므로 진공증착법 등의 방법에 비해 성막에 필요한 에너지가 현저하게 적기 때문에 결함이 적은 막을 만들수 있으며, 우리가 통상 경험하는 세계로부터 차원을 하나 감한 2차원이라는 조건을 기본으로 분자의 집합상태를 제어할 수 있고, 비교적 간단한 실험기술로 분자의 배열, 충전 및 분자간 상호작용 등에 관한 많은 정보를 얻을 수 있는 특징이 있다¹⁰⁾. 이러한 LB법은 수면상의 단분자막에 표면압을 가하여 LB법은 수면상의 단분자막에 표면압을

가하여 LB막을 제작하기 때문에 LB막을 제작하기 위해서는 표면압-면적 등온선(π -A isotherm)의 측정이 매우 중요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 LB막 제작을 위한 구성재료로서 각종 기능성이 기대되는 유기전하 이동착물인(N-docosyl pyridinium)-TCN-Q(1:1)착물을 선택하여 LB막 제작시 필요한 단분자막의 누적조건을 확인하고, LB막을 제작하여 누적상태를 확인하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

본 연구에 분산용매를 사용한 acetonitrile, benzene은 HPLC급을 그대로 사용하였으며, 구성재료인(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물을 합성하여 acetonitrile용매하에서 5회 재결정하여 사용하였다. 또한 표면압-면적 등온선 측정과 LB막의 제작 및 전이비의 측정에는 subphase를 위한 초순수의 제조(18M Ω -cm)에는 Milli-Q Reagen system을 LB막의 누적 확인에는 Hewlett Packard 8452A(UV-visible spectrophotometer)를 사용하였다.

2. Subphase의 온도 변화에 따른 표면압

-면적 등온선 측정

Subphase의 온도 변화에 따른 표면압-면적 등온선을 측정하기 위하여 barrier의 압축속도(20cm²/min), 분산량(150 μ L)을 고정한 후 subphase의 온도를 5, 15, 20, 25 $^{\circ}$ C로 각각 변화시켜 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 표면압-면적 등온선의 온도 의존성을 검토하였다.

3. 분산량 변화에 따른 표면압-면적 등온선 측정

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 LB막 제작을 위한 적절한 분산량을 측정하기 위하여 subphase의 온도(25 $^{\circ}$ C)와 barrier 압축속도(20cm²/min)를 고정한 후 분산량을 150, 200, 250 μ L로 각각 변화시켜 표면압-면적 등온선을 측정하였다.

4. barrier 압축속도에 따른 표면압

-면적 등온선 측정

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 LB

막 제작시 적절한 barrier의 압축속도를 측정하기 위하여 subphase의 온도(25 $^{\circ}$ C)와 분산량(150 μ L)을 고정한 후 barrier의 압축속도를 10, 20, 30(50cm²/min)으로 변화시켜 표면압-면적 등온선을 측정하였다.

5. LB막의 누적

LB법은 고체 기판위에 유기단분자막을 누적하는 방법이므로 기판의 청결상태, 기판의 물리적, 화학적 표면상태 등을 누적에 알맞게 하기 위해 여러 가지 과정을 거치게 된다. 본 연구에서는 기판으로 사용하는 광학용 slide glass를 아세톤으로 30분씩 3회 초음파 세척을 한 후, 초순수(18M Ω -cm)에서 30분씩 5회 초음파 세척을 하였다. 또한 기판 표면을 친수성 처리하기 위하여 황산에 중크롬산 칼륨을 포화시킨 용액에 12시간 이상 침적시킨 후, 이것을 다시 초순수에서 30분씩 5회 초음파 세척하여 건조기에서 완전히 건조시켰다. 이와같이 친수성 처리된 기판에(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 Y-형 LB막을 분산용매로 acetonitrile-benzene(1:1, v/v)을 사용하여 누적하고자 하였으며, 이 때 분산용액의 농도는 10⁻³mol/L였다.

6. LB막의 누적확인

수면상의 단분자막이 기판으로 잘 누적되고 있는지를 확인하기 위하여 Y-형의 LB막을 각각, 5, 9, 13, 17, 21층 누적하여 그의 누적상태를 전이비와 UV-vis spectrophotometer로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Subphase의 온도변화에 따른 표면압-면적 등온선 측정

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물에 대한 표면압-면적 등온선의 온도 특성을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 Subphase의 온도가 15~25 $^{\circ}$ C에서는 온도에 따른 점유면적의 변화가 거의 없으며, 1분자당 약 28 \AA^2 의 점유면적(극한점유면적)을 나타내었다. 그러나 subphase의 온도가 5 $^{\circ}$ C인 경우 표면압-면적 등온선이 매우 불안정하여 막이 잘 형성되지 않음을 알 수 있었다. 또한 표면압-면적

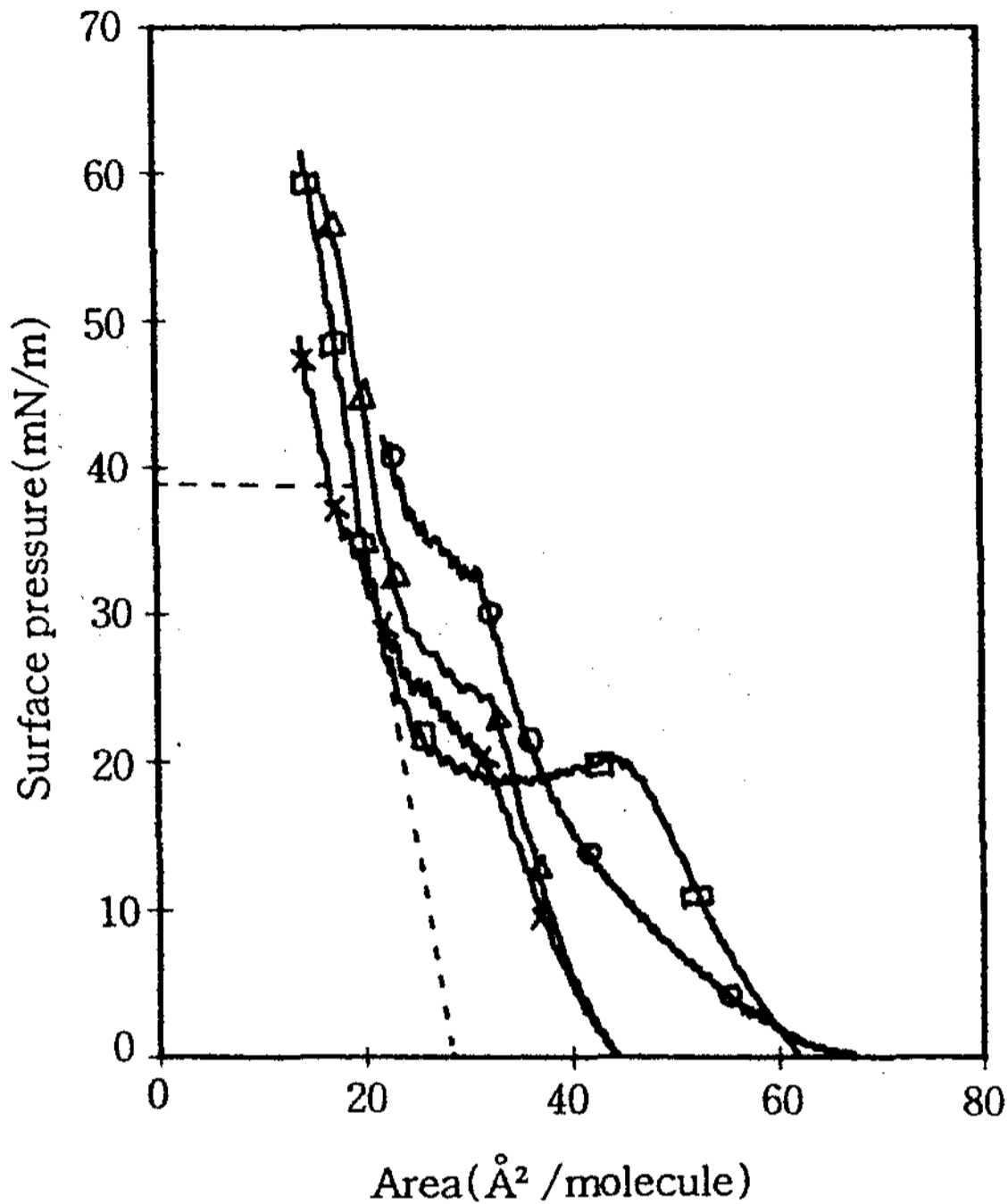


Fig. 1. π -A isotherm for (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex at four different temperature.
 ○ : 5°C, × : 15°C, △ : 20°C, □ : 25°C

등온선의 온도 특성에서 볼 수 있는 것처럼 subphase의 온도가 높아질수록 나타는 $d\pi/dA > 0$ 인 부분은 보다 안정한 상태로 이행할 때 나타나는 완화과정이라 생각되어진다.

따라서 유기전하이동착물인 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 경우 subphase의 온도가 20~25°C부근에서 성막이 잘 되는 것을 알수 있었으며, LB막으로 제작하기 위한 적정표면압은 35~45mN/m로 관측되었다.

2. 분산량 변화에 따른 표면압
 -면적 등온선 측정

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물에 대한 표면압-면적 등온선을 용액의 분산량을 변화시키면서 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와같이 일반적으로 분산량에 관계없이 1분자당 점유면적과 LB막으로 제작하기 위한 적정표면압은 거의 일정하지만 분산량이 증가할수록 안정한 상태로 이행할 때 나타나는 완화과정이 짧아지고 있음을

알 수 있음을 알 수 있어, 표면압-면적 등온선 특성으로 볼때 150~200 μ L 정도가 알맞는 분산량을 알 수 있었다.

3. Barrier 압축속도에 따른 표면압
 -면적 등온선 측정

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 표면압-면적 등온선을 barrier의 압축속도를 변화시키면서 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 barrier의 압축속도가 10~20 cm^2/min 일때는 표면압-면적 등온선의 특성 변화가 거의 없으나 30~50 cm^2/min 일때는 안정하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 LB막 제작시 barrier의 압축속도는 10~20 cm^2/min 이 적당함을 알 수 있으며 또한, barrier의 압축속도가 느릴수록 성막분자의 극한 점유면적은 약간씩 작아지고 있음을 알 수 있었다.

이상의 실험결과로 부터 (N-docosyl pyridini-

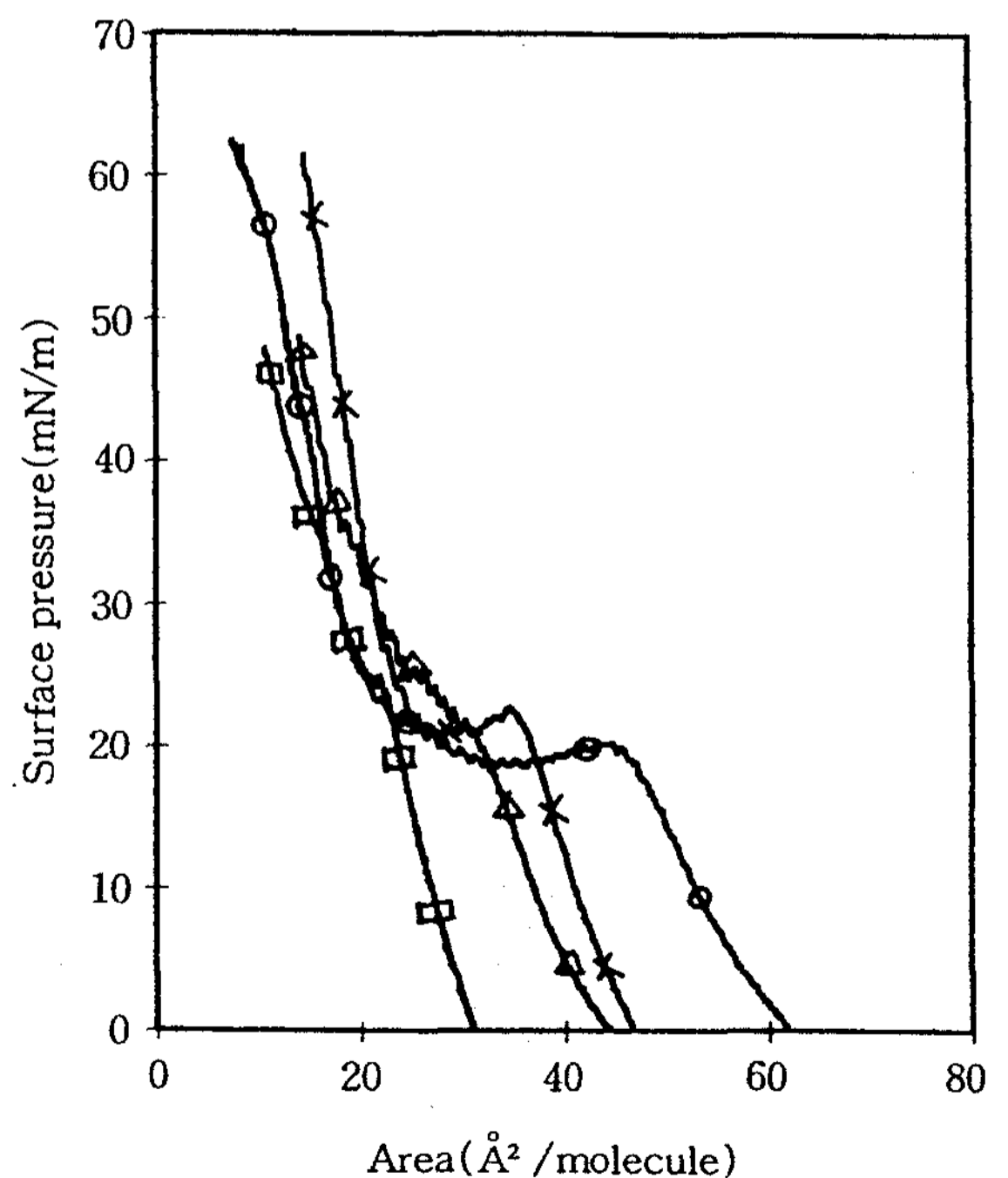


Fig. 2. π -A isotherm for (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex at four different spreading amounts of solution.
 ○ : 150 μ L, × : 200 μ L, △ : 250 μ L, □ : 300 μ L

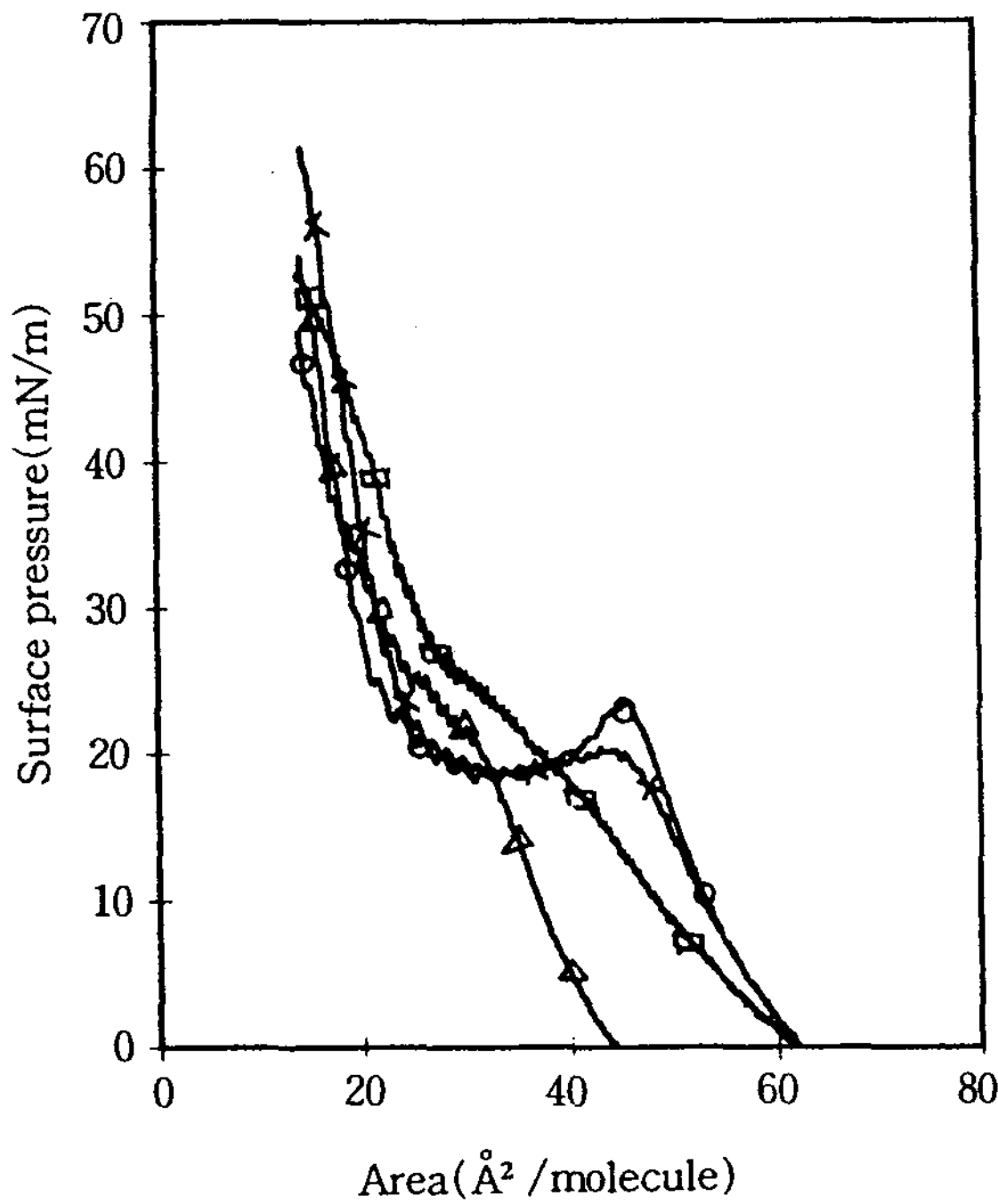


Fig. 3. π -A isotherm for (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex at four different barrier moving speed.
 ○ : $10\text{cm}^2/\text{min}$, × : $20\text{cm}^2/\text{min}$,
 △ : $30\text{cm}^2/\text{min}$, □ : $50\text{cm}^2/\text{min}$

um)-TCNQ(1:1)착물의 경우 subphase의 온도 25°C , 분산량 $150\mu\text{L}$, barrier 압축속도 $20\text{cm}^2/\text{min}$ 이 LB막을 제작하기 위한 가장 적절한 조건임을 알 수 있었다. 이로부터 본 연구에 사용한 LB막의 누적조건을 Table. 1에 나타내었다.

4. LB막의 누적확인

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착물의 Y-

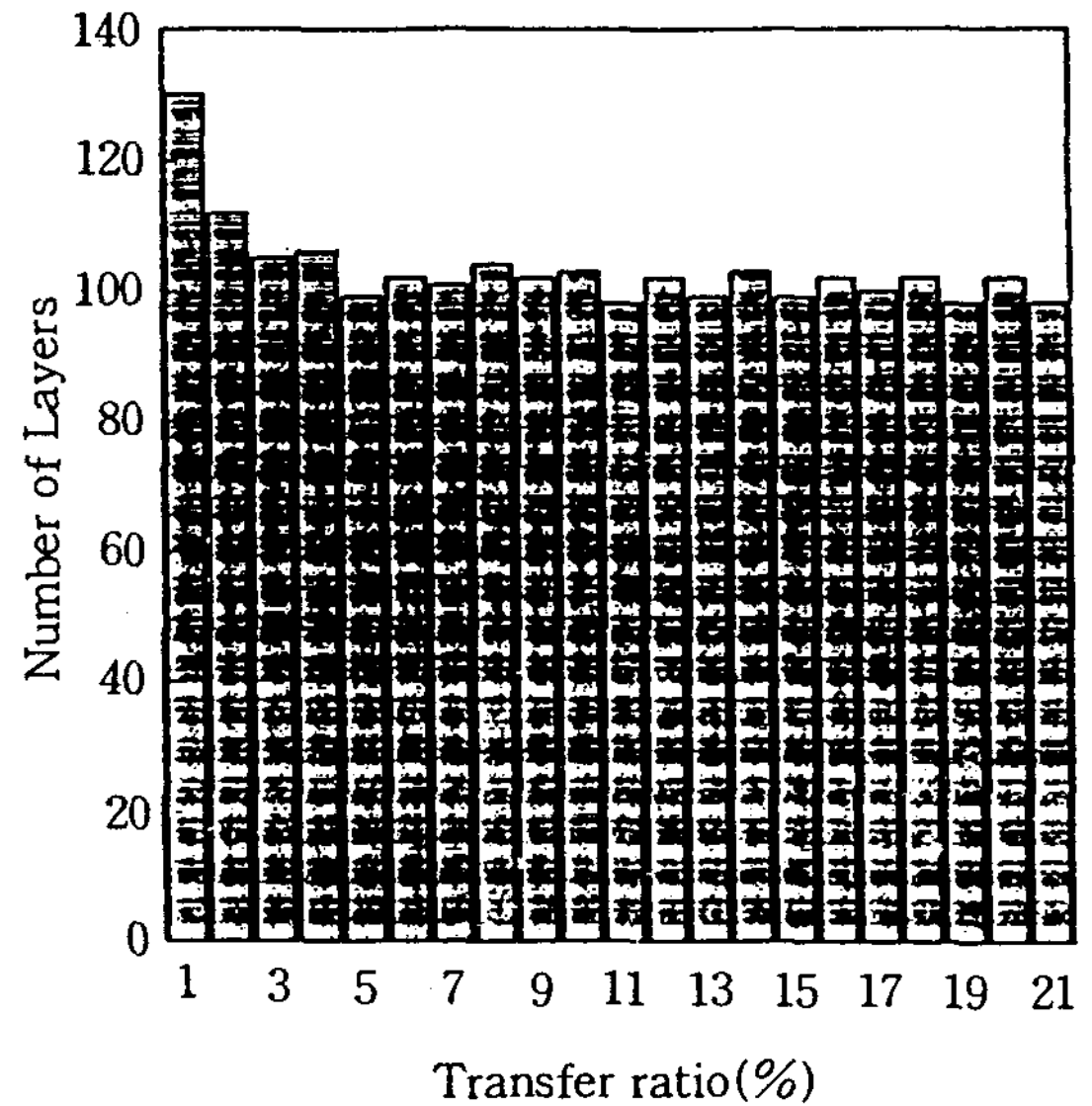


Fig. 4 Measurement of transfer ratios as a function of number of layers.

형 LB막을 21층까지 누적하여 누적상태를 확인한 결과를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Y-형 LB막의 경우 전이비가 저체적으로 층수에 관계없이 거의 100%에 가깝게 나타났다. 이로부터 subphase상의 단분자막이 기판으로 잘 전이되고 있음을 알 수 있었다. 그러나 첫 번째 층의 경우 전이비가 130%정도인데 이는 광학용 slide glass의 roughness때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 광학용 slide glass위에 Y-형 LB막을 각각 5, 9, 13, 17, 21층 누적하고 누적상태를 확인하기 위하여 421nm 에서 측정된 UV-vis absorbance를 측정하는 것이다. 관측한 흡광도는 누적 층수가 증가함에 따라 직선적으로 변하고 있어 분자층이 분자수준으로

Table 1. Deposition condition of LB films

Surfactant	(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex
Subphase	Ultrapure water($18\text{M}\Omega\text{-cm}$)
Temperature	25°C
Solvent	acetonitrile-benzene(1:1, v/v)
Surface pressure	38mN/m
Substrate	slide glass
dipping speed	5mm/min

잘 제어된 양호한 Y-형의 LB막이 제작되었음을 알 수 있었다.

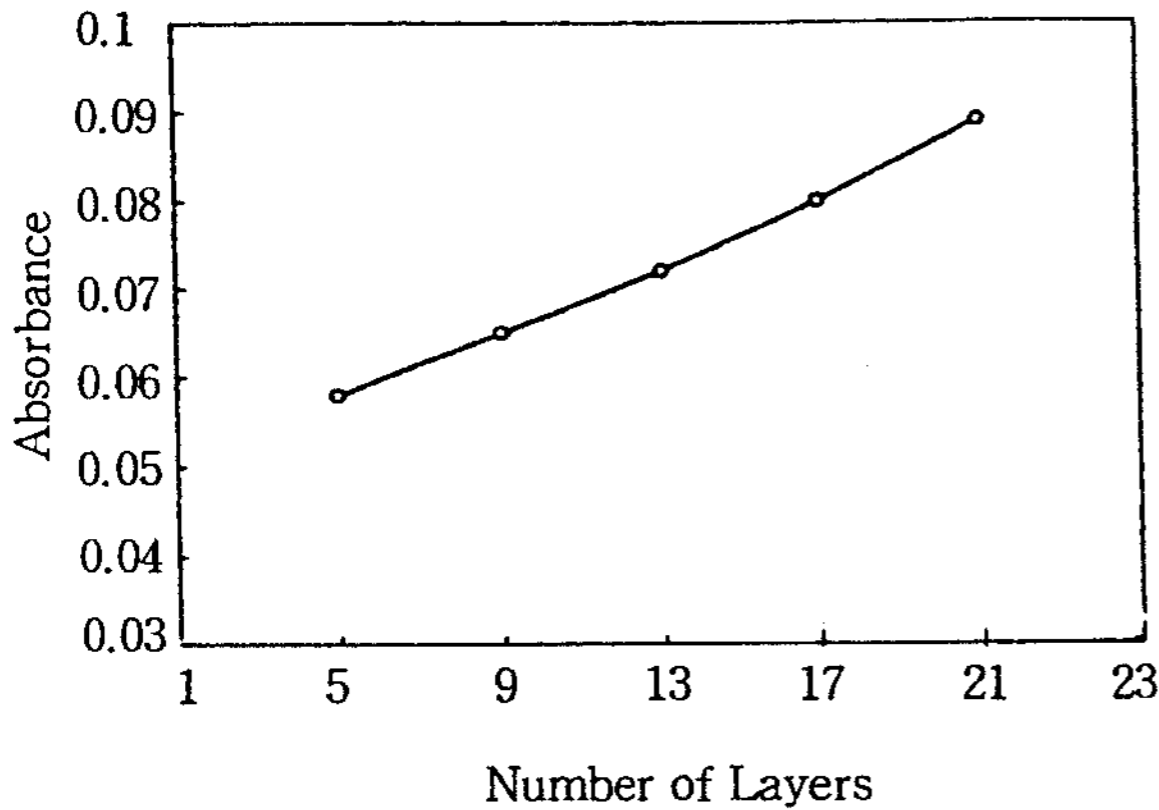


Fig. 5 The UV/vis absorbance of LB films depending on the number of layers at a wavelength of 421nm.

III. 결 론

유기전하이동착물인 (N-docosyl pyridinium)-T-CNQ(1:1)착물의 LB막 제작을 위한 누적조건과 누적후 이의 상태를 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 표면압-면적 등온선의 측정으로부터 subphase의 온도는 25℃, 분산량 150μL, barrier의 압축속도는 20cm²/min에서 표면압을 38mN/m로 할 때 양호한 Y-형 LB막을 얻을 수 있었다.

2. 전이비와 UV-visible 흡광도 측정을 통하여 전

이비가 전체적으로 층수에 관계없이 거의 100%에 가깝게 나타났으며, 누적 층수에 따라 흡광도가 직선적으로 변화하였으므로 Y-형 LB막의 누적상태는 매우 양호하였다.

3. 착물 한분자가 차지하는 극한 점유 면적은 약 28Å²였으며, 온도증가와 barrier의 압축속도가 느릴수록 약간씩 감소하였다.

본 연구는 1996년도 동일문화장학재단의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

문 헌

1. 篠平正道 : 化學工業, 7, p.17(1986).
2. 岩本光正, 中桐孝誌 : 日本結晶學會誌, 28, p.188 (1986).
3. 福田清城 : 新實驗化學講座, 18, p.441(1977).
4. 入山啓治 : 化學工業, 8, p.708(1987).
5. 川端康治郎 : 中村貴義 : 化學, 42(1), p.46(1987).
6. M. Kakimoto, M. Suzuki et al : Chem. Lett, 823(1986).
7. Ruaudel-Teixer Barraud. A : Mol. Cryst. Liq. 120, 319(1985).
8. 日本太郎 : J. IEE. Japan, 1005(11), 1043 (1985).
9. 손병청, 황교현, 정순옥 : 한국유화학회, 11(1), 39(1994).
10. 福田清城, 石井叔夫, 加藤貞二 : "LB膜"とエレクトロクス, シーエムシー, 1(1986).