

Langmuir-Blodgett법을 위한 (N-docosyl pyridinium) -TCNQ(1:2)착체의 분산용매 중에서의 안정성

손병청 · 김동식 · 정순욱*

*홍익대학교 공과대학 화학공학과

Stability to the Dispersion Solvent of (N-docosyl pyridinium) -TCNQ(1:2) Complex for Langmuir-Blodgett Technique

Shon, Byoung-Chung · Kim, Dong-Sik · Jeong, Soon-Wook*

*Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received Sept. 29, 1990)

ABSTRACT

A Stability to the dispersion solvent, which is acetonitrile, dichloromethane, benzene, chloroform and acetonitrile-benzene(1:1,v/v) of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)complex was investigated by U.V Spectrophotometer and was confirmed stabilized on acetonitrile, the dichloromethane and acetonitrile-benzene(1:1,v/v) for seven hours.

Using CdCl₂ buffer solution as subphase for LB films deposition, it was achived successively to fabricate the Y-type LB films of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)complex.

For the sake of verifying the deposition of LB films, U.V is measured by variation of nominal layer number.

I. 서론

Langmuir-Blodgett 막(LB막)에 관한 연구는^{1~4)} 1950년대 까지 주로 순수계면화학분야에서만 취급되어 왔다. 그런데 1960년대 들어 독일의 Hans Kuhn 학파⁵⁾가 LB법으로 제작한 분자조립체로 유기 색소의 분광학적 연구를 하게 되면서부터 공학분야로의 응용가능성이 검토되기 시작하였다. LB법은 단 분자 두께의 유기초박막을 제작할 수 있다는 점 등에

서 근대에 들어 크게 관심의 대상이 되기 시작하였는데 1982년에 영국의 Durham대학에서 G.G. Roberts 등이 'Langmuir-Blodgett 막에 관한 국제회의'를 개최하면서부터 이 분야에 본격적인 연구의 계기가 되었다. 이후 1985년에 미국, 1987년에 서독, 최근에 1989년 일본에 이르기까지 연이어 4회에 걸쳐 이 분야에 관한 국제회의가 개최되어⁶⁾ 오면서 이 분야의 연구가 본격적으로 계속 활성화되고 있다. 한편 LB막의 연구를 위하여는 성막물질을 subphase 상에 단분자 막으로 분산시켜야 하며, 이를 위하여는 적절

한 분산용매를 사용하여야 한다. 적절한 분산용매의 선정에는

- ① 성막물질과 화학적반응 없이 녹일 수 있을 것.
- ② 휘발성이 양호할 것.
- ③ subphase 등을 오염시키지 않을 것.

등이 요구된다.

이에 따라 본 연구에서는 분산용매로 acetonitrile, benzene, dichloromethane, chloroform and acetonitrile-benzene(1:1, v/v) 등 5 종류를 선택하여 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 안정성을 측정하고 LB막을 제작한 후 LB막의 누적상태를 확인하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시약 및 기기

본 연구에 분산용매로 사용한 acetonitrile, benzene, dichloromethane, chloroform은 HPLC 급을 그대로 사용하였으며, (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체는 합성하여 acetonitrile 용매하에서 5회 재결정하여 사용하였다.⁷⁾ 또한 subphase 제조를 위한 Cadmium chloride 및 potassium bicarbonate는 E. P급을 그대로 사용하였다. 한편 분산용매중 성막물질의 안정성 및 LB막 누적상태 측정에는 Shimadzu사의 UV-200S double beam spectrometer를 사용하였으며, subphase를 위한 초순수(18M Ω -cm)의 제조에는 Milli-Q Reagent system을 사용하였고, subphase의 pH측정을 위하여 Corning pH/ion meter 150을 사용하였다.

2. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 분산용매중에서의 안정성 측정

LB막의 제작시 사용가능한 분산용매를 선택하기 위하여 acetonitrile, benzene, dichloromethane, chloroform, acetonitrile-benzene(1:1, v/v)를 용매로 선택하여 U.V spectrometer로 시간변화에 따른 안정성을 검토하였다.

3. LB막의 제작조건

본 연구에서의 LB막 제작조건은 Table 1과 같다.

4. LB막의 제작방법

전보⁸⁾의 방법에 의해 처리된 기판을 이용한 Y-형 LB막 제작과정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

5. LB막의 누적상태 확인

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 기판에 Y-형의 LB막을 각각 5, 9, 13, 17 층 누적하여 그의 누적상태를 U.V Spectrometer로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 분산용매중에서의 안정성

Acetonitrile, dichloromethane, acetonitrile-benzene(1:1, v/v), benzene 및 chloroform 등 유기용매를 사용하여 (N-decosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 안정성을 U.V Spectrometer로 측정한 결과를 Fig. 2~6에 각각 나타내었다.

Fig. 2~4에 나타낸 바와 같이 acetonitrile과 dichloromethane 및 acetonitrile-benzene(1:1, v/v)의 경우 용액을 제조한 후 7시간이 경과하여도 착체가 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 5, 6에 나타낸 바와 같이 benzene의 경우 용액을 제조한 후 1시간부터 착체의 분해가 일어나기 시작하여 5시간이 경과하면 거의 완전히 분해됨을 알 수 있었으며 또한 chloroform의 경우는 용액을 제조한 직후부터 착체의 분해가 일어나 1시간 후에는 거

Table 1. Condition Applied on LB films deposition

Factor	Condition
Subphase	4×10^{-4} g mol / l CdCl ₂ $0.01 \sim 1.2 \times 10^{-4}$ g mol / l KHCO ₃
Temperature	26~31°C
Subphase pH	5.5~5.6
Subphase Pressure	35 dyne / cm
Spreading Solution	10^{-3} g mol / l in Solvent
Rate of deposition	5 mm / min

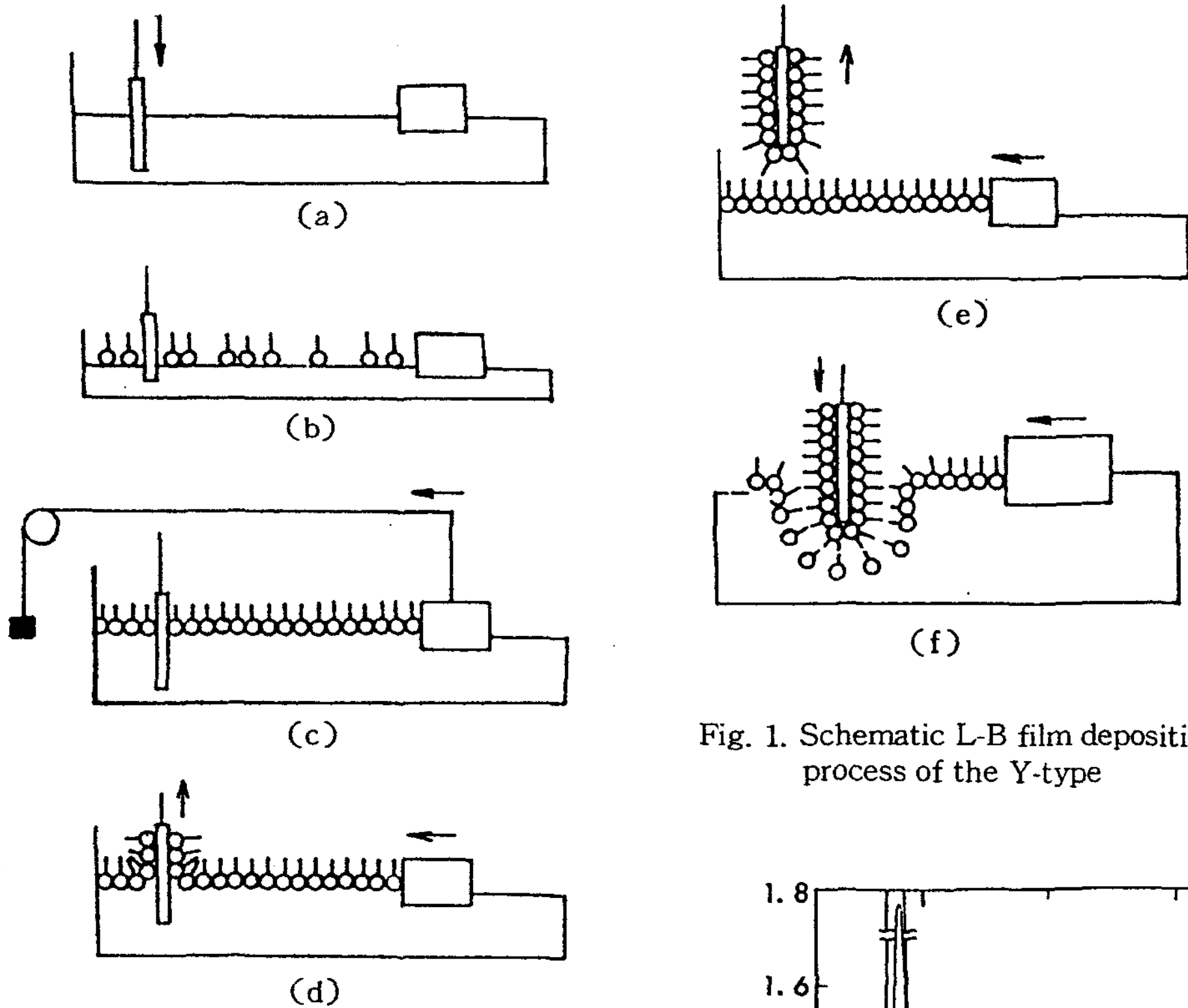


Fig. 1. Schematic L-B film deposition process of the Y-type

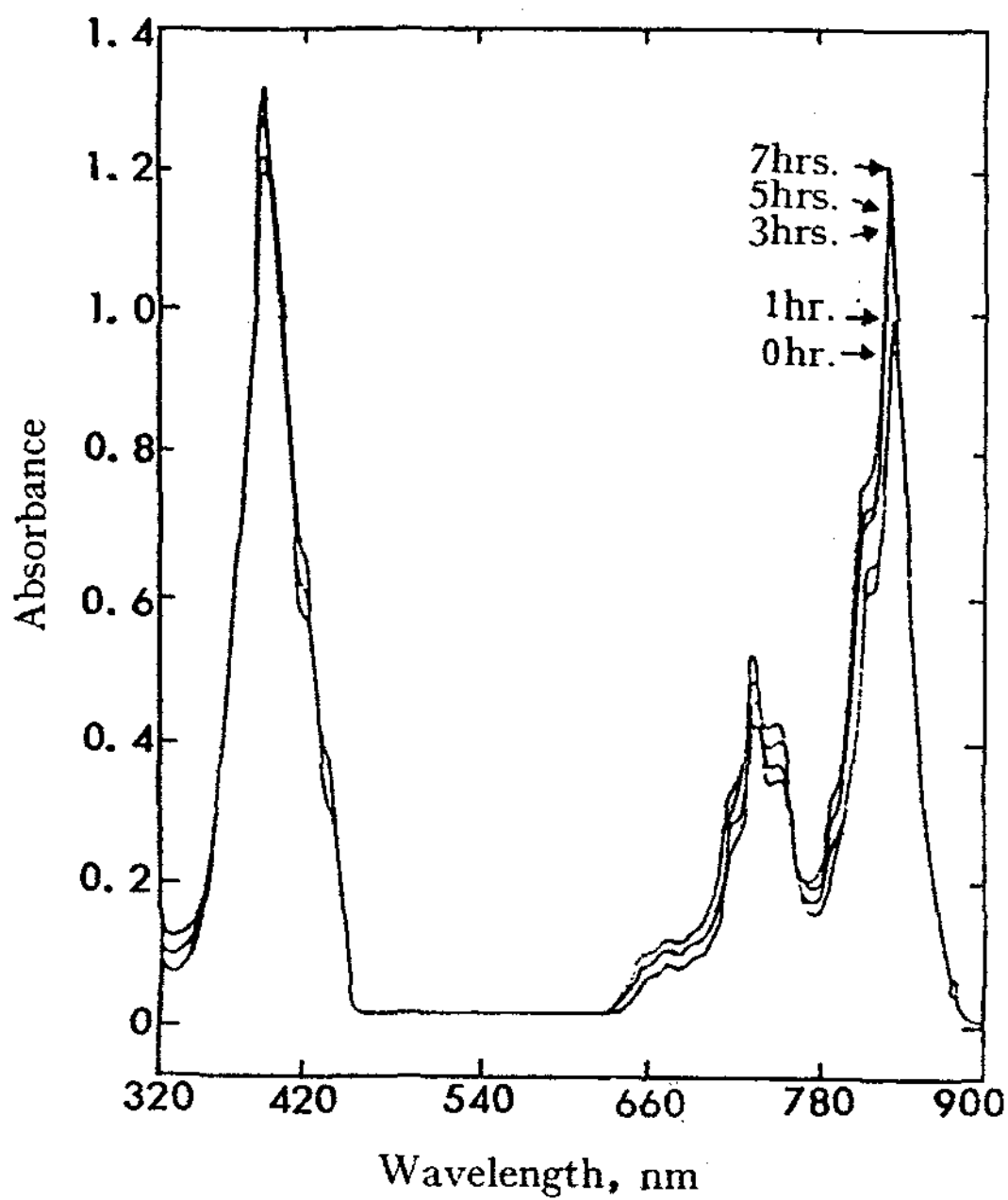


Fig. 2. Stability of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex in acetonitrile

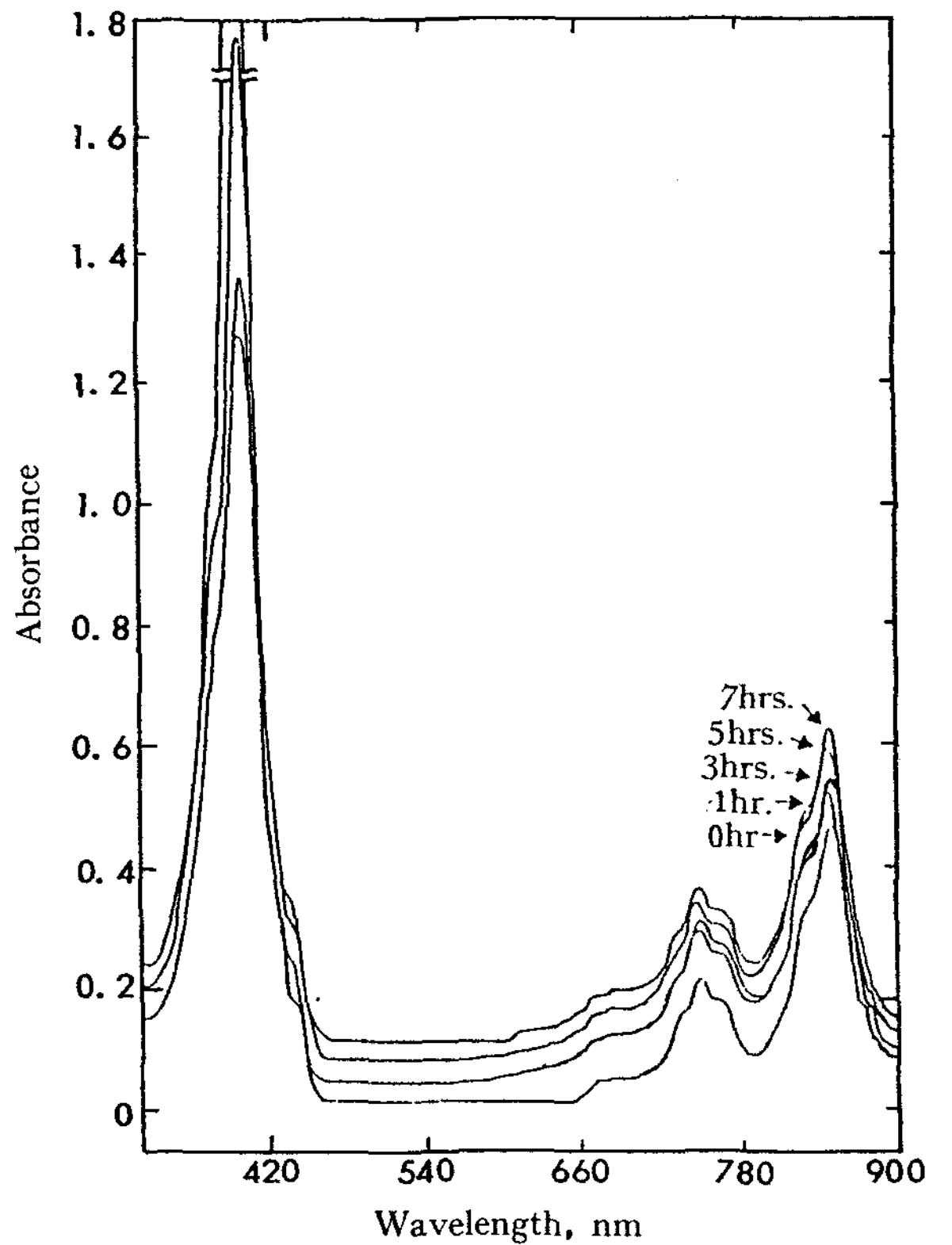


Fig. 3. Stability of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex in dichloromethane.

의 분해되었다. 이상의 결과에서 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 LB막 제작에 있어 사용 가능한 용매는 acetonitrile, dichloromethane, acetonitrile-benzene(1:1, v/v)임을 알 수 있었으나 acetonitrile은 친수성이 강하여 subphase의 오염 가능성이 있기 때문에 분산용매로는 부적합할 것으로 생각되며, 본 연구에서는 취급이 용이한 acetonitrile-benzene(1:1, v/v)를 분산용매로 사용하였다.

2. LB막의 누적평가

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 누적상태를 평가한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 누적층 수의 변화에 따라 흡광도가 직선적으로 변하고 있어 비교적 양호한 Y-형의 LB막이 누적됨을 알 수 있었다.

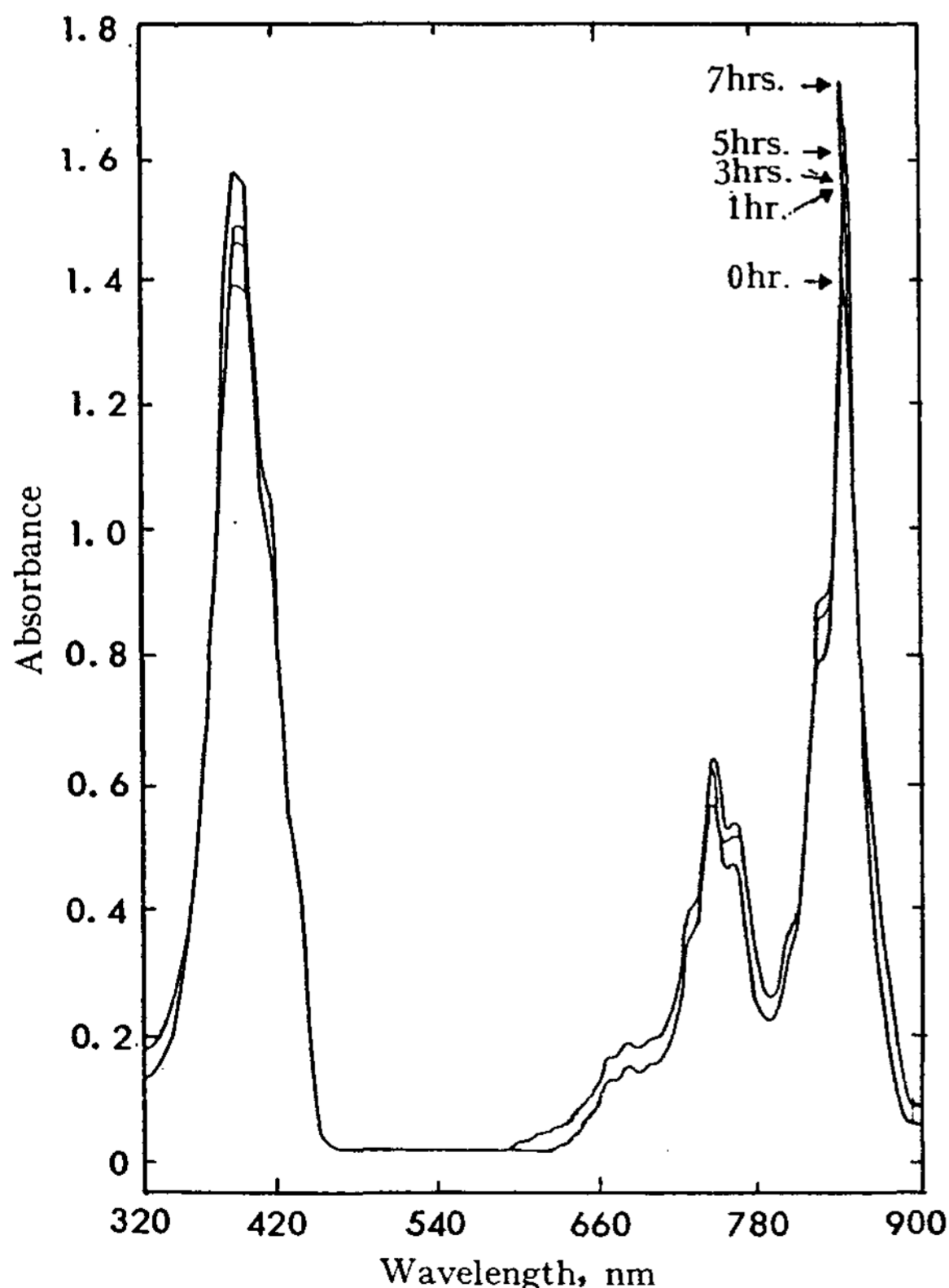


Fig. 4. Stability of(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex in acetonitrile-benzene (1:1,v/v)

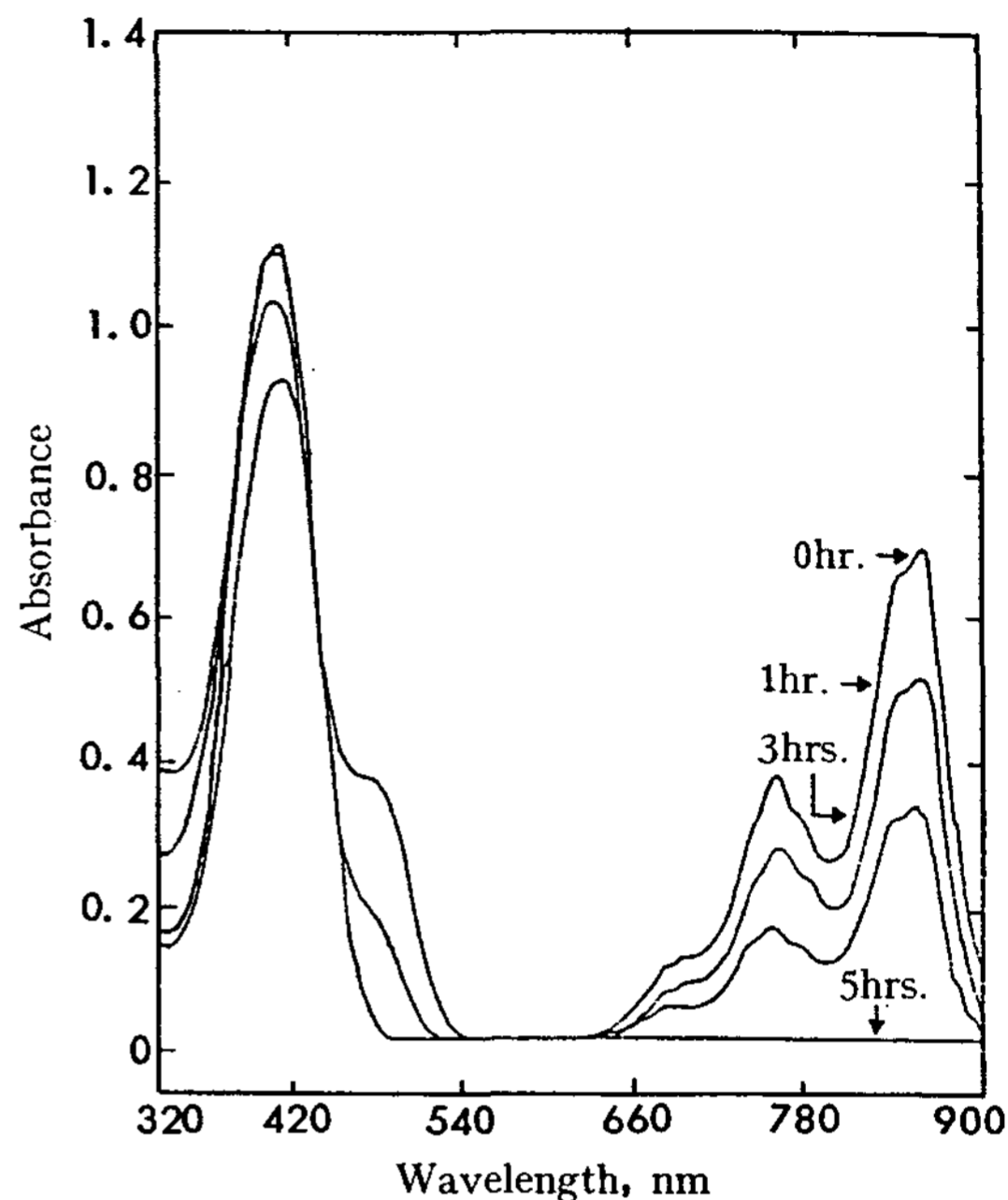


Fig. 5. Stability of(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex in benzene

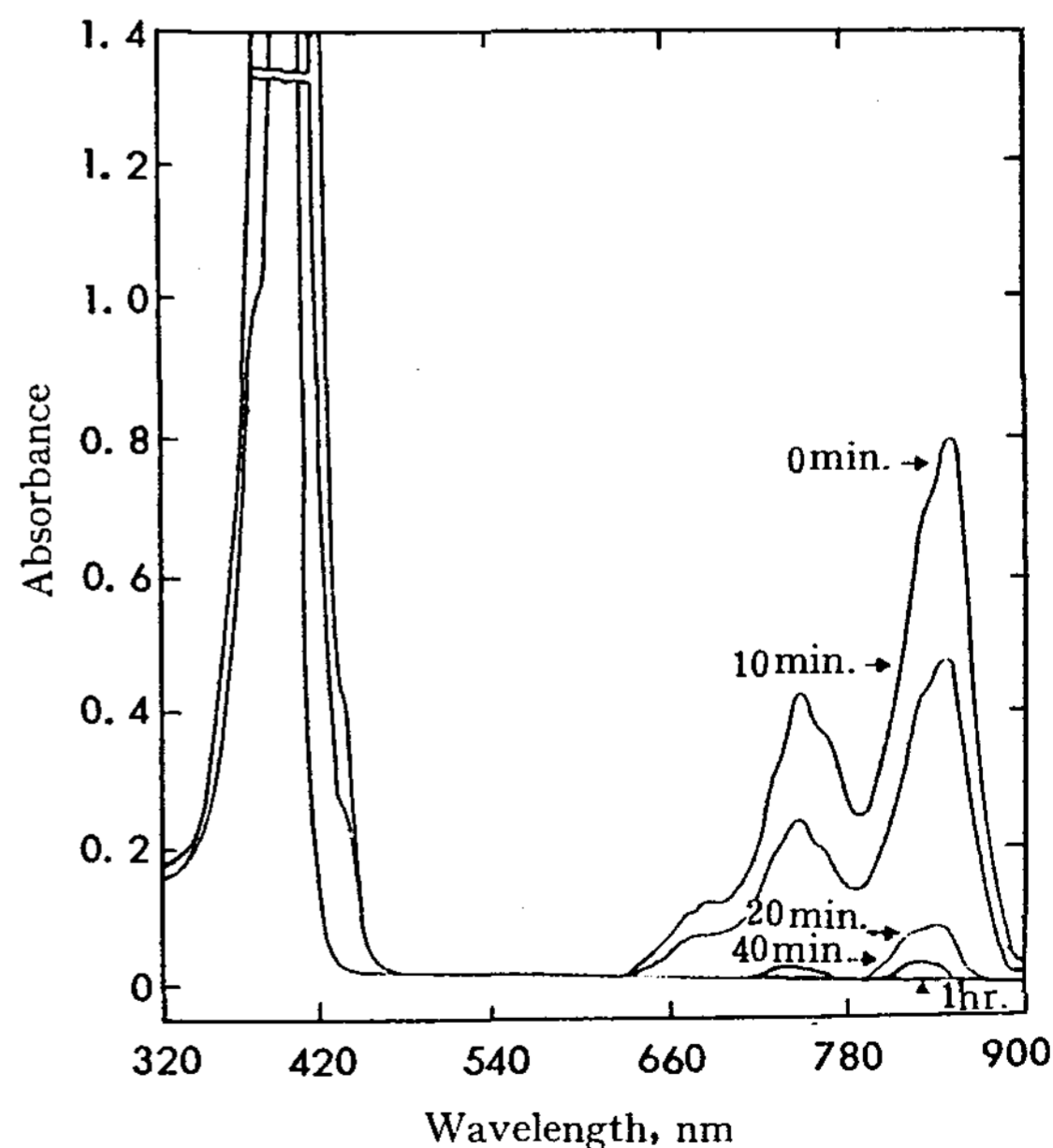


Fig. 6. Stability of(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex in chloroform

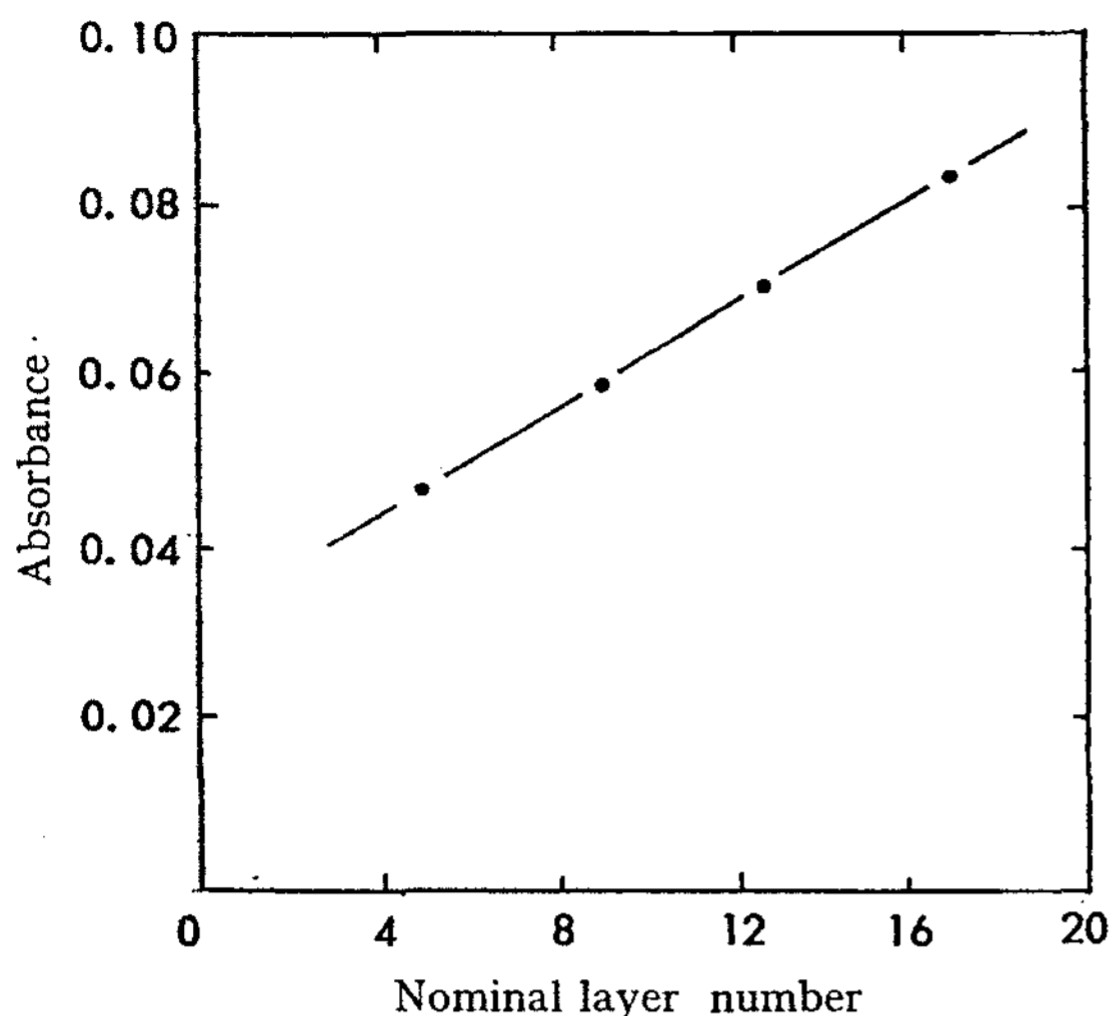


Fig. 7. Nominal layer number vs. maximum absorbance of the L-B films

IV. 결 론

(N-docosyl pyridinium) - TCNQ(1:2) 착체의 분산용매로서 acetonitrile, dichloromethane, acetonitrile-benzene (1:1, v/v), benzene, chloroform을 사용하여 안정성 및 LB막 누적상태를 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (N-docosyl pyridinium) - TCNQ(1:2) 착체는 분산용매로 acetonitrile, dichloromethane, acetonitrile-benzene (1:1, v/v), benzene, chloroform을

사용하였을 때 7 시간 이상 안정하였다. 그러나 chloroform과 benzene에 대하여는 매우 불안정하였다.

2. CdCl₂ 완충액 (pH ≃ 5.5)을 subphase로 사용하였을 때 (N-docosyl pyridinium) - TCNQ(1:2) 착체의 Y-형 LB막 제작이 가능하였다.

3. (N-docosyl pyridinium) - TCNQ(1:2) 착체의 Y-형 LB막은 누적층수에 따라 흡광도가 직선적으로 변하였으므로 막제작은 매우 양호하였다.

문 헌

1. K.B.Blodgett : *J. Am. Chem.*, **57**, 1007 (1935)
2. K.B.Blodgett, I.Langmuir : *phys.Rev.* **51**, 964 (1937)
3. I.Langmuri, V · J · Schaefer : *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1351 (1938)
4. H.E.Ries, Jr., J.Garbor : *Nature*, **212**, 917 (1966)
5. H.Kuhn etal : In *Techniques of Chemistry*, Eds.by A. Weissberger and B.W. Rossiter I, part III B, 577(Wiley, New York, 1973)
6. 岩本光正, 森泉豊榮 外 : *日本電氣學會紙*, **107**(9), 871 (1987)
7. 정순욱, 손병청 外 : *전기전자재료학회지*, **1**(4), 9 (1988)
8. 손병청, 정순욱 : *한국유화학회지*, **6**(2), 39 (1989)