

LB 막 제작을 위한 π -A Isotherm

°송 일 석*, 김 태 완**, 손 병 청*, 박 혁**, 강 도 열*

*: 홍익대학교 전기제어공학과 **: 홍익대학교 물리학과
#: 홍익대학교 화학공학과 ##: 서울대학교 물리학과

π -A Isotherm for LB Film Deposition

°Il-Seok Song*, Tae-Wan Kim**, Byoung-chung Shon*, Hyuk Park**, Dou-Yol Kang*

*: Elec. & Cont. Eng., Hong-Ik Univ. **: Physics, Hong-Ik Univ.
#: Chemical Eng., Hong-Ik Univ. ##: Physics, Seoul Univ.

ABSTRACT

This paper describes optimum conditions for depositing Langmuir Blodgett(LB) films. π -A isotherm characteristics were studied with the following species, C₁₈-Quinolium (TCNQ), C₂₂-Quinolium(TCNQ), Azobenzene, Arachidic Acid, by varying length of alkyl chains, temperature, pH, spreading amount, barrier moving speed and etc. We have observed the change of π -A isotherm depending on the above variations. From there we investigate the depositing conditions of LB films for each material.

I. 서론

유기물을 이용한 기능성 Langmuir-Blodgett (LB)막에 대한 연구가 확대 되어가고 있다. LB 막이란 수면상에 형성된 단분자막(L막)을 적당한 표면압력을 가하여 고체기판위에 입체적으로 누적시킨 막을 말한다. LB 막을 제작하기 위해서는 알맞은 표면압력과 분위기동의 조건이 필요한데 이와같은 조건들은 π -A isotherm을 통하여 구할 수 있다. 본 연구에서는 성막물질의 종류에 따라 결정되는 π -A isotherm 을 C₁₈-Quinolium(TCNQ), C₂₂-Quinolium(TCNQ), C₂₂-Pyridinium(TCNQ), Arachidic Acid, Azobenzene 등의 물질을 이용하여 수면상의 온도, pH, 그리고 barrier의 속도, 분산량 등의 변화에 따라 달라지는 π -A isotherm을 관찰하였다.

II. π -A isotherm과 성막조건

1. Langmuir-Blodgett (LB) 법

LB 법이란 소수기와 친수기를 갖는 양친매성 분자의 성질을 이용하여 수면상에 단분자막을 형성하고 이 단분자막을 기판상에 한 층씩 누적하는 방법을 말한다. 이러한 LB 막을 제작하기 위해서는 그림 1. 과 같이 먼저 수면상에 유기물질을 분산한 후 barrier를 진행시켜 수면상에 고체 상태의 단분자막(L막)을 형성시킨 후 기판위에 이 단분자막을 누적(LB막)하여 제작한다. 이와같이 누적된 LB막이 균일하고 안정된 상태로 제작되기 위해서는 고체막 상태에서 누적되어야 하는데, 이는 성막물질 종류에 따라서 알맞은 표면압과 분위기하에서 제작이 이루어져야 한다. 따라서 LB 막의 제작을 위해서는 π -A isotherm에 대한 연구가 선행되어야 한다.

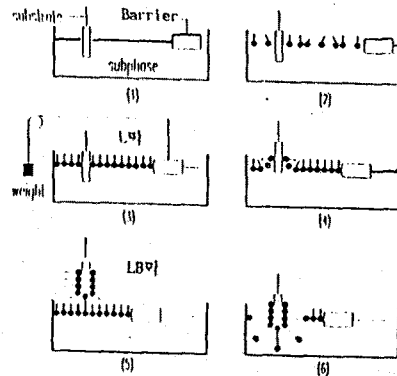


그림 1. LB막 제작과정.

2. π -A isotherm의 정의

π -A isotherm이란 그림 2. 와 같이 barrier가 이동함에 따라 수면상에 분산된 단분자막이 압축되면서 분자 1 개당 차지하는면적(A)은 감소하고 수면상의 단분자막의 압력(π)은 증가하게 된다. 이때 π -A 관계를 π -A isotherm 이라 하는데 이 관계곡선으로부터 L 막의 적정압력과 분자 1 개가 점유하는 극한면적(A_0)을 구할 수 있다.

그림 2. 의 곡선에서 분자의 상태는 크게 기체, 액체, 그리고 고체막의 3 가지 상태로 구분하여 생각 할 수 있는데, LB 막은 고체막 상태에서 기판에 막을 누적하게 된다. 표면압은 면적의 함수 $\pi = f(A)$ 로 나타낼 수 있으며, 표면압(π)과 면적(A)의 관계는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{f(A_2) - f(A_1)}{\Delta A} = - \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \pi}{\Delta A} = - \frac{d \pi}{d A}$$

이때 점선의 연장선이 X 축과 만나는 점은 분자 1 개가 점유하는 극한면적 (A_0) 이 된다.

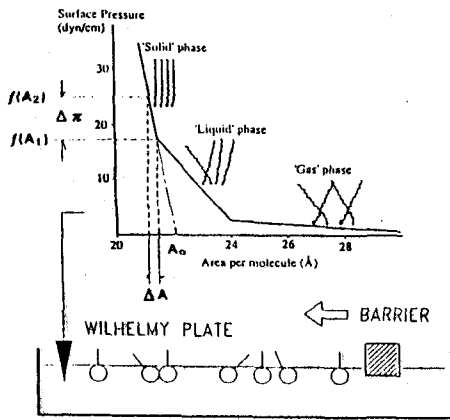
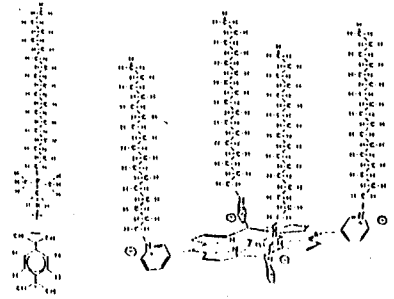


그림 2. π -A isotherm의 예.

3. 성막조건

LB 막을 제작하기위한 시료는 소수기와 친수기를 공유하는 양친매성 물질이어야 한다. 그림 3. 과 같이 소수기의 길이 (C의 개수)와 소수기 집단의 수, 그리고 친수기와의 결합형태에 따라 π -A isotherm 은 다르게 나타난다. 그리고 LB 막은 subphase의 온도및 pH, 성막물질의 분산밀도, barrier의 이동속도등에 따라 제작조건이 달라질 수 있다.



a) 소수기의 길이

b) 소수기 집단의수

그림 3. 성막물질의 소수기와 친수기의 결합관계.

III. 실험결과 및 검토

1. 소수기와 친수기의 균형에 따른 π -A isotherm

그림4는 소수기의 길이 (C의 개수) 변화에 따른 π -A isotherm 을 관측한 것으로 C₂₂-Quinolinium(TCNO)와 C₁₈-Quinolinium (TCNO)에 대한 π -A isotherm을 비교한 것이다 C₁₈의 성막물질에서는 상변위가 하나인데 반하여 C₂₂의 성막물질에서는 2개의 상변위가 나타나고 있다.

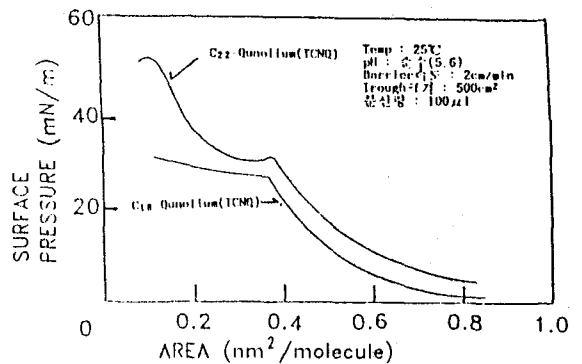


그림 4. 소수기 길이에 따른 π -A isotherm .

그림 5. 는 AZBPAA(소수기 집단 2개) 와 AZB(소수기 집단 1개) 에 대한 π -A isotherm 을 관측한 것이다. 소수기의 집단이 두개의 group 으로 되어있는 곡선(a)은 정상적으로 관측되었으나, 소수기 집단이 한개인 성막물질에서는 곡선(b)와 같이 정상적인 특성을 관측할 수 없었다. (b)와 같은 이유는 친수기와 소수기의 균형이 맞지 않아 성막물질이 수면상에서 L막을 형성하지 못하고 가라앉는 것으로 확인할 수 있었다.

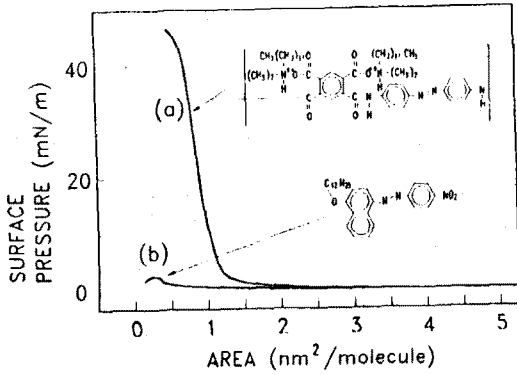


그림 5. 소수가 집단수에 따른 π -A isotherm.

2. Subphase의 온도변화에 따른 π -A isotherm

그림 6은 C₂₂-Pyridinium(TCNQ)에 대한 π -A isotherm의 온도특성이다. 그림에서 알 수 있듯이 C₂₂-Pyridinium(TCNQ)의 극한면적이 약 28 Å² 인 점을 고려하면 subphase의 온도가 25~35°C 부근에서 성막이 잘 되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 그밖의 온도에서는 성막이 잘 형성되지 않음을 알 수 있다. 한편 C₂₂-Pyridinium(TCNQ) LB막으로 제작하기 위한 적정 표면압은 약 30~40 mN/m 으로 관측되었다.

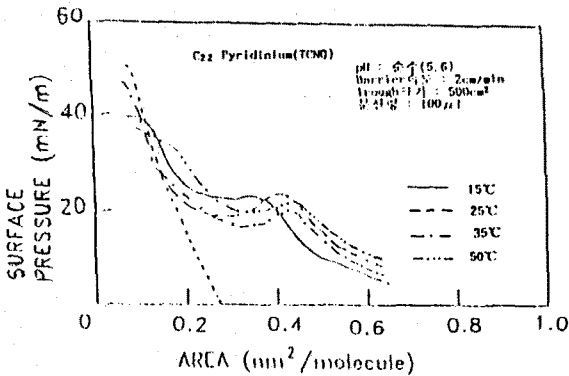


그림 6. Subphase의 온도변화에 따른 π -A isotherm.

3. Subphase의 pH변화에 따른 π -A isotherm

그림 7. 은 C₂₂-Quinolinium(TCNQ)에 대한 π -A isotherm의 pH 특성이다. subphase의 pH가 순수(5.6)에서 성막이 잘 되는 것으로 관측되었다. 그리고 C₂₂-Quinolinium(TCNQ)를 LB막으로 제작하기 위한 표면압은 약 45 mN/m 로 관측 되었다.

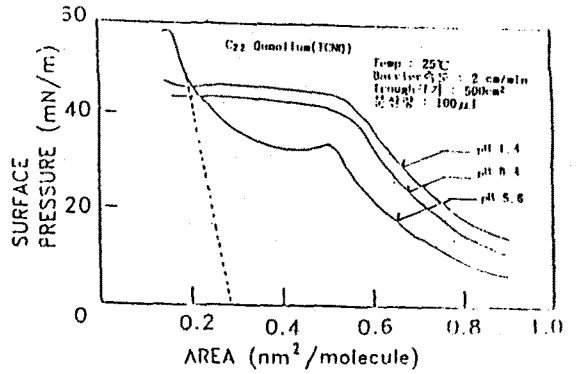


그림 7. pH변화에 따른 π -A isotherm.

4. 분산량 변화에 따른 π -A isotherm

그림 8. 은 500 cm² 되는 trough의 수면상에 C₂₂-Quinolinium (TCNQ)의 분산량을 변화 시키면서 π -A isotherm을 관측한 것이다. 분산량이 많을수록 초기 표면압과 최종 표면압은 상승하고 있으나, π -A isotherm은 비슷한 현상을 나타내고 있다. π -A isotherm 특성으로 볼때 100~150 µl 정도가 알맞은 분산량으로 관측 되었다. π -A isotherm 결과로 볼때 1 차 전이막과 2 차 전이막의 적정 표면압은 각각 30 mN/m 와 45mN/m 로 관측되었다.

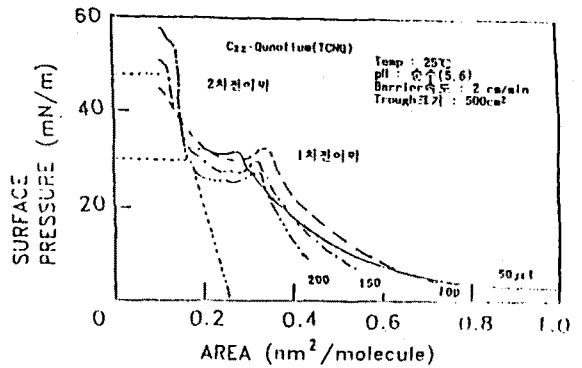


그림 8. 분산량 변화에 따른 π -A isotherm

5. Barrier 이동속도에 따른 π -A isotherm

그림 9. 는 Arachidic Acid 를 가지고 barrier 의 이동속도를 변화시키면서 관측한 π -A isotherm 이다. 관측한 이동속도 범위 내에서는 특성의 큰 변화가 없어 보인다. 그러나 속도가 느릴수록 성막분자의 극한면적은 약간씩 작아지고 있음을 알수있다.

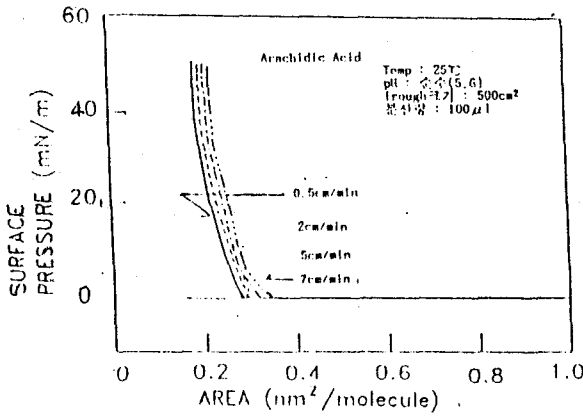


그림 9. Barrier 속도변화에 따른 π -A isotherm.

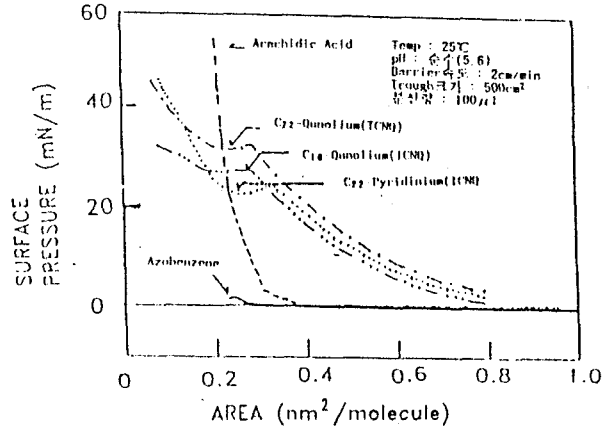


그림 11. 성막물질종류에 따른 π -A isotherm.

6. π -A isotherm의 가역성

그림 10.은 수면상에 성막물질을 분산하여, barrier의 표면압으로 L막을 형성시킨후 표면압을 완화시키면서, π -A isotherm에 대한 가역성을 관측한 그림이다. Arachidic Acid와같이 가역성이 비교적 양호하게 작용하는 물질이 있는가 하면 C22-Quinolium(TCNQ)와같이 가역성이 매우다르게 나타나는 물질이 있다. 이와같은 원인은 앞으로의 연구 과제이나 분자간의 결합력, 분자간의 확산밀도차 등의 육성적인 연구에 도움이 될것으로 생각 된다.

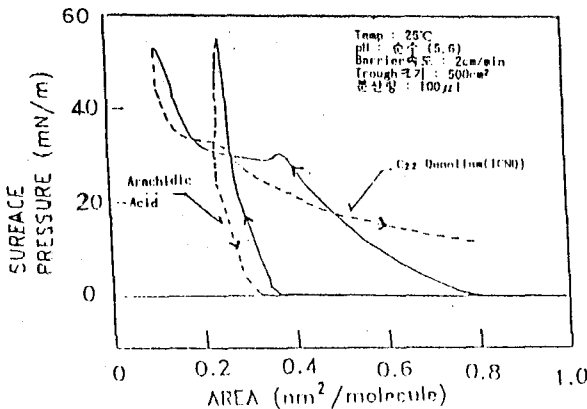


그림 10. 가역-비가역성의 π -A isotherm.

그림 11.은 C18-Quinolium(TCNQ), C22-Quinolium(TCNQ) C22-Pyridinium(TCNQ), Arachidic Acid, 그리고 Azobenzene의 성막물질을 동일한 분위기 조건 하에서 관측한 π -A isotherm이다. 그림에서와 같이 동일한 측정 분위기라 하더라도 각 물질에 따라 π -A isotherm의 모양이 각각 널리 관찰되고 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 기능성 유기 LB 막 소자 개발을 위한 기초 연구의 하나로 C18-Quinolium(TCNQ) C22-Quinolium(TCNQ), C22-Pyridinium(TCNQ), Arachidic Acid, 그리고 Azobenzene 등의 성막물질을 이용하여 π -A isotherm을 관측하였다.

그 결과 LB 막을 제작하기 위해서는 성막물질의 친수기와 소수기의 균형을 이루어야 하고, 알맞은 수면의 온도와 산도(pH)가 요구되며 수면에 성막물질을 알맞게 분산시켜야 하고, 적당한 표면압을 주는 일이 중요하게 작용하는 것을 알 수 있었다.

이와같은 정보들은 π -A isotherm을 통하여 알아낼 수 있기 때문에 기능성 유기 LB 막 소자개발을 위해서는 원하는 성막물질의 π -A isotherm에 대한 연구가 선행되어야 할을 알 수 있다.

REFERENCES

- [1] M. Iwamoto, et al., "Investigation of Photoinduced Molecular Switching in a Single Monolayer by a Displacement Current Measuring Technique", The J. Chem. Phys., Vol. 95, No. 11, pp. 8563~8567, 1991.
- [2] A. Barraud, et al., "Orientation Studies of Langmuir-Blodgett Films of Porphyrins with Polarized Resonant Raman Spectroscopy", Langmuir - Blodgett Films 3, Vol. 1, pp. 315~322, 1988.
- [3] M. Vandevyer, et al., "A Novel Highly Conducting Phosphonium Tetracyanoquinodimethane Langmuir-Blodgett Films", Langmuir-Blodgett Films 3, Vol. 2, pp. 81~85, 1988.
- [4] G. Roberts Ed., "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York, pp. 17~92, 1990.