

양친매성 다중층막의 전기적 도전성 및 전기적 특성  
The Electrical Conductivity and Electrochemical Characteristics of Amphiphilic  
Molecules Multilayer Film confined with Hetero Type

최인희\*, 박수길, \*임기조, \*\*이주성  
충북대학교 공업화학과, \* 충북대학교 전기공학과,  
\*\*한양대학교 공업화학과

In-Hee Choi\*, Soo-Gil Park, \*Kee-Joe Lim, \*\*Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

\* Dept. of Electrical Engineering, Chungbuk National University,

\*\*Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University

### Abstract

The electrochemical behavior of Ru complex and PD complex monolayer, deposited on conductive substrate by the Langmuir-Blodgett(LB) technique as monolayer and multilayer, has been studied by cyclic voltammetry. Monolayer films show stable reversible state. Atomic resolution imaging of LB highly-conductive, environmentally stable organic films has been obtained by atomic force microscopy (AFM) showing their closely packed structure.

### 1. 서론

유기 초박막으로서 단분자막과 복합막은 nanometer scale의 두께를 갖는 것으로써 이러한 박막을 준비하는데 필요한 기술은 1930년대[1]까지 존재하고 있었으나 유기초박막과학으로써 분자집합체의 많은 응용성에 중점을 둔 것은 최근의 경향이다. 공업으로 중요한 분야는 Swalen[2]의 논문에서도 논의 되어진 것처럼 광학적 박막 소자, 센서, 그리고 디스플레이 등을 들 수 있다. 초박막의 많은 응용성 중 산·환원 전위, 거리, 그리고 배향성의 관점에서 초박막의 작제시 분자 배열성을 제어하는 것이 중요한 문제로 대두되고 있다. 유기초박막

을 발전시키기 위해 유용한 방법중에 하나로 Langmuir-Blodgett(LB) 기술은 공-액 계면으로부터 고체 기판까지 단분자막의 형성을 통해 고도로 배향된 분자집합체의 작제하는 것이 가능하다. 이러한 LB법을 이용한 전도성 유기 박막의 응용성 또한 많은 연구가 행해지고 있다[3,4]. 단분자막 재료로 광학적 특성이 뛰어난 Ru 혼합물과 도전성 유기분자로 잘 알려진 페닐렌디아민을 택하여 그 원료 물질로부터 단계적으로 합성하여 친수성과 소수성을 포함한 양친매성 합성체로써 합성한 후 양친 매성 합성체의 전극반응을 토대로 기초 전기화학적 거

동을 연구하였고 AFM으로 표면상태를 관찰하였다. 본 연구를 기초로 광학적 스위칭 소자로써의 응용성 가능성에 관해서도 연구할 계획이다.

## 2. 실험방법

### 2-1 성막 물질과 막의 누적

본 연구에 사용된 시료는 Ru을 중심체로 써 친수성기로 구성된  $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{+3}$  complex 와  $\text{C}_{18}\text{H}_{39}$ 를 소수기로 함유하는 di-tosyl phenylene complex을 친수기로써 자체 합성하였고 타종 시약은 시판 그대로의 특급을 사용하였다. 그림 1은 본 실험에 사용된 물질의 구조이다.

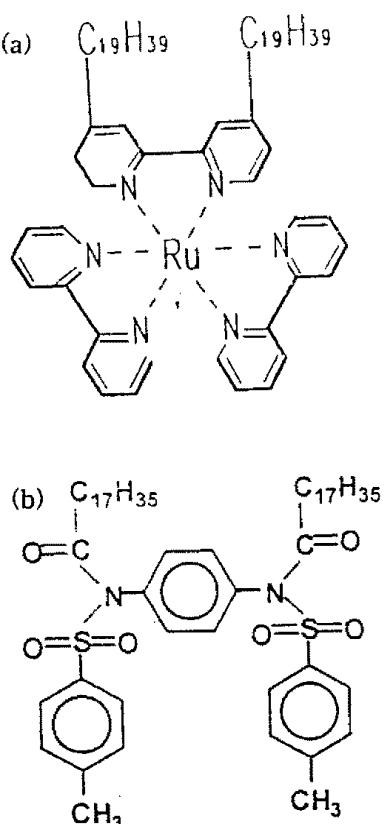


그림 1. (a) Ru-complex (b) PD-complex의 분자 구조도

전극으로는 친수인 ITO ( $5\Omega$ )전극을 사용하여 aceton, chloroform, ethanol 등의 순으로 약 15분간, 3회 초음파 세척을 한 후 테시케이터에서 건조시켰다. 합성된 화합물은 Langmuir-Blodgett trough (HBM社와 KSV5000 Instruments), 유기초박막 제조장치로 수면상에 단분자층으로 전개시킨 후 분포도와 배열 상태를 확인하기 위해서  $\pi-A$  isotherm(그림 2) 측정하였다. 사용된 시료의 농도는 각각  $0.1\text{mM}$ 을 사용하였고  $40-45 \text{ mNm}^{-1}$ 의 표면압에서 디핑을 시작하였으며 전극으로 단분자막을  $5\text{mm}/\text{min}$ 의 속도로 ITO 및 mica 전극위에 전이시켰다. 전이율은 0.98이므로 단분자막이 전극표면에 흡착됨을 알 수 있었다. 이 때의 subphase는 초순수( $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )중류수를 사용하였고 온도는  $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 대기온도에서 Mica 기판위에 누적된 유기 초박막층 특히 단분자 및 다분자층의 분자 배향성은 atomic force microscopy (AFM)를 이용하여 nanometer scale의 분자배열생태를 확인함으로써 막의 누적 상태를 검토하였다.

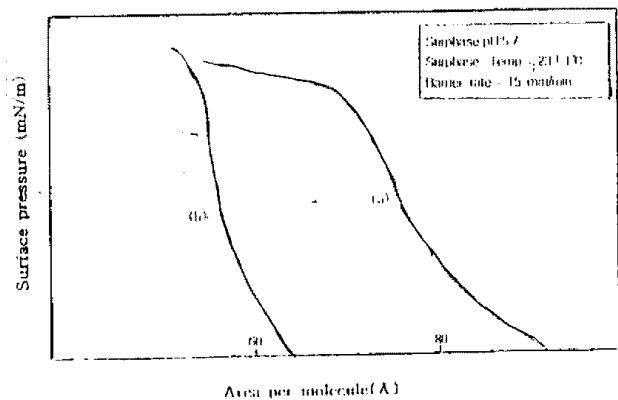


그림 2. (a) Ru-complex (b) PD-complex의  $\pi-A$  isotherm

### 2-3. 측정 장치 및 방법

LB막의 전기화학적 특성은 질소 분위기하에서 30ml의 전극액을 수반한 셀서 측정되었다(그림 3). 전극 면적이 대략  $0.7 \text{ cm}^2$

인 ITO전극을 작업전극으로 써 사용하였고 상대전극으로는 백금전극을 사용하였다. 전기화학적 측정은 273 Potentiostat를 사용하여 실행하였다. 모든 전위는 vs. SCE로 기록되었다. 초순수 중류수, Millipore S.A.67120, 전극액을 준비하는데 사용되었다.

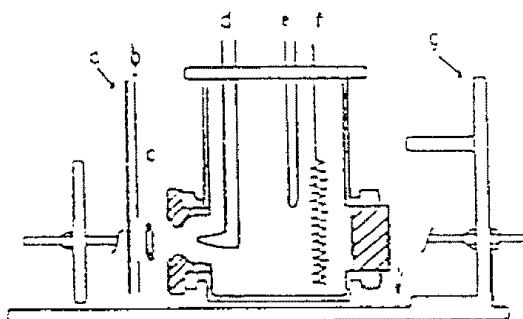


그림 3. 전기화학 측정 셀의 개략도

(a) ITO 전극 (b) 구리판 (c) 실리콘 O-ring  
(d) Luggin 모세관 (e) 질소가스투입관  
(f) Pt 전극 (g) 셀 지지대

### 3. 결과 및 고찰

ITO기판위에 Ru-complex 및 PD-complex의 첫 번째 층이 단분자막-공기 계면을 통해 기판이 상향될 때 전이 되었기 때문에 Y-type 흡착임이 확인되었다. 그림 4는 Ru-complex와 PD-complex 각각의 단분자막의 cyclic voltammetric response를 나타낸다. 0.18M 황산 용액에서 단분자막의 CV 곡선은 안정한 가역적 곡선형태를 보였다.

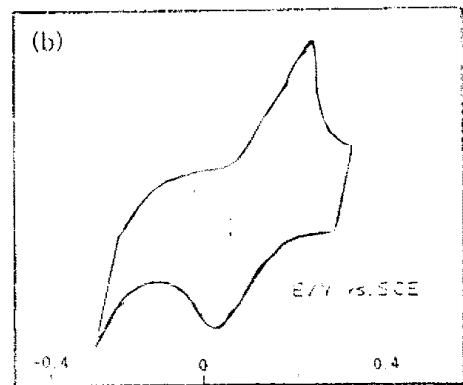
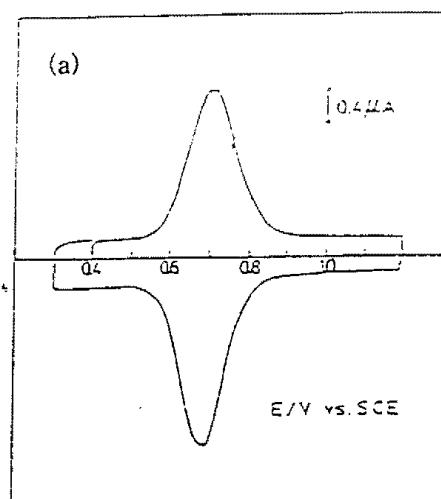


그림 4. (a) Ru-complex (b) PD-complex의 Cyclic voltammogram

반면에 그림 5와 같이 다중층막의 경우, 전기화학적 거동은 일반적으로 뒤틀린 모양을 나타내며 비가역적임을 알 수 있었고 주사속도는  $110\text{mVs}^{-1}$ 이었다. 또한 그림 6은 0.18M 황산 용액에서 주사속도에 따른 PD-complex 단분자막의 CV응답을 나타낸다. 아래 그림은 전형적인 가역적임을 나타내었다.

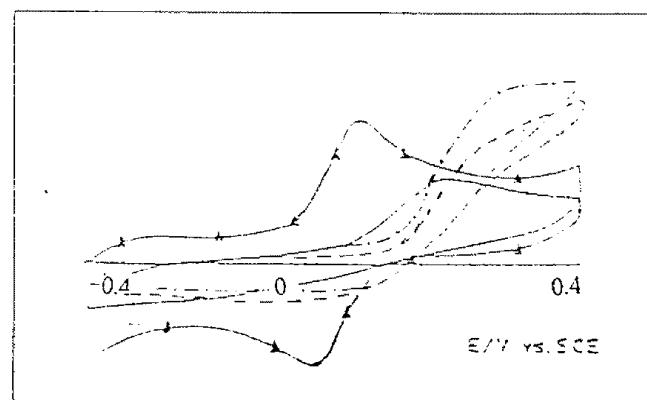


그림 5. PD-complex의 층수에 따른 Cyclic voltammogram

▲ 1layer; —— 3 layer; - - - 10layer;  
- · - 35layer ; 0.18M 황산  $110\text{mV s}^{-1}$

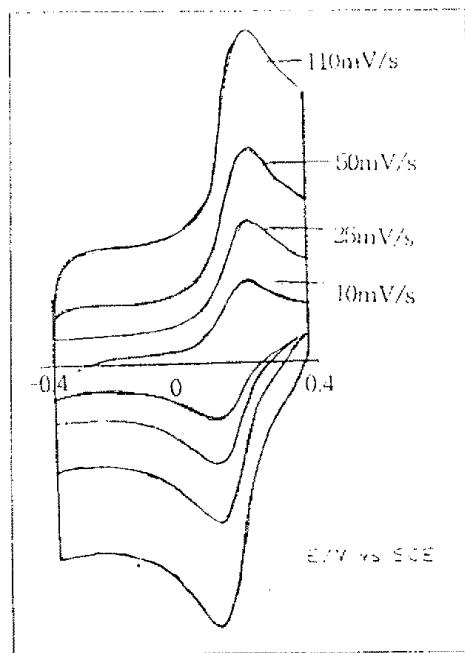


그림 6. PD-complex의 주사속도에 Cyclic voltammogram : 0.18M 황산

대기온도에서 Mica 기판위에 누적된 유기 초박막층의 분자배향성은 atomic force microscopy(AFM)를 이용하여 nanometer scale의 분자배열생태를 확인함으로 막의 누적 상태를 검토하였다. 그림 7의 (a)는 mica 기판이며 (b)는 Ru-complex, 그리고 (c)는 PD-complex를 나타낸다. 기판위에 누적된 LB막의 누적상태가 양호하며 배향성이 우수함을 수 있다.

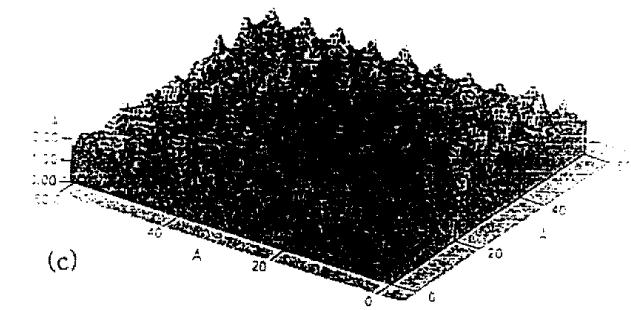
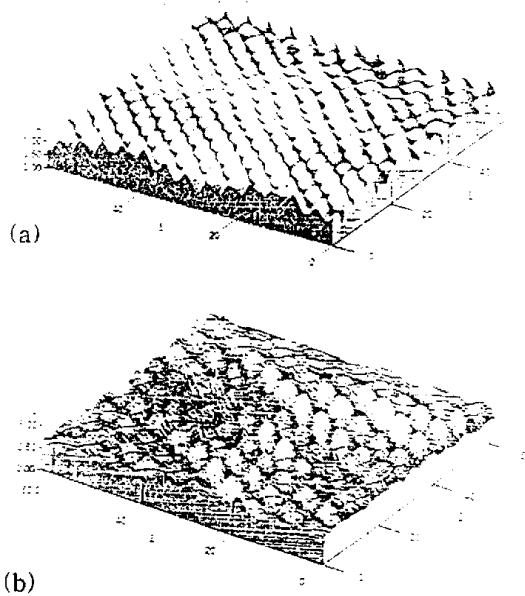


그림 7. (a)순수한 mica (b) Ru-complex 단분자막  
(c) PD-complex 단분자막의 AFM 상

#### 4. 결론

Ru-complex 및 PD-complex의 LB막의 전기적 특성에 관해 다음과 같은 결론을 얻었다. 단분자막 제작시 수면위의 촉체 및 화합물의  $\pi-A$  isotherm으로 분자면적을 확인하였고  $\pi-A$  isotherm 곡선에 대응하는 분자면적 및 표면 농도의 값이 거의 일치함을 알수있었다. 또한 CV 피크로부터 단분자막의 경우 안정한 산화 및 환원의 피크를 나타내는 반면 다중층막의 경우 불완전한 전기활성 및 비틀린 CV 피크를 나타내었다. 또한 LB막이 고도로 배향되어 있어 앞으로 nanoelectronic device로 쓰의 용용 가능성이 기대된다.

본연구는 한국과학재단 특정기초 연구비지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Langmuir J. Am. Chem Soc. 1917, 39, 1848. Blodgett,K.A., Phys. Rev. 1937, 51, 964
2. Swalen, J. D., Allara, D. L., Andtade, J.D., Langmuir 1987, 3, 932
3. Rubner M.F., Skotheim T. A., polymers, Kluwer, Dordrecht 1991, 363
4. Tieke B., Wegmann A., Thin Solid Films 1989, 179, 109
5. Maack, J., Ahuja, R. C., J. Phys. Chem. 1995, 99, 9210