

전도성 양친매성의 Nanoscale LB 막의 전기적 특성 Electrical Properties of Nanoscale LB Layers of Amphiphilic Conducting Material

최인희*, 박수길, *김재호
**조병호, **이주성

In-Hee Choi,* Soo-Gil Park
*Jae-Ho Kim, **Byung-Ho Jo
*** Ju-Seong Lee

충북대학교 공업화학과,
*아주대학교 공업화학과, ** LG반도체
***한양대학교 공업화학과

Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk
Natioanl Univ.

*Dept. of Industrial Chemical Eng., Ajoo Univ.

**LG Semiconductor Research Center

*** Dept. of Industrial Chemistry, Hayang Univ.

Abstract

We synthesized amphiphilic material including dye skeleton, p-phenylenediamine(PD) by attaching nona-decyl group of two strands at a part of coordinating atom, for obtaining reasonable design of LB uniform films. The synthesis of this compounds was quantitatively carried out under ultra pure state. This product was identified with FT-IR spectroscopy, UV absorption spectroscopy, and ¹H-NMR spectroscopy, respectively. When manufacturing monolayer, we confirmed molecular area from pressure-area(π -A) curve of this compound onto the surface of the water. The spectroscopic approach also has done by UV absorption spectroscopy. It was shown that PD-complex LBfilms were deposited well with monolayer thickness. The conductivity based on I-V characteristics of PD-complex LB films were in the range of 10^{-10} S/cm at room temperature. The microscopic properties by AFM, showed the good orientation of various monolayer or multilayer molecules

1. 서론

최근 nanometer scale의 두께를 갖는 초박막으로서의 분자전자 공학(Molecular electronics), 분자소자(Molecular device)들을 대상으로하여 급격한 첨단 소자 기술개발에 관한 연구전진이 수년간 빠른 속도로 진전되어왔다. 그러나 이런 초박막 소자의 응용성 개발시 몇가지의 문제점이 대두되고 있다. 그 문제점들 중 몇가지는 초박막의 산화·환원 전위, 분자들간의 거리, 그리고 배향성등의 관점에서 초박막 작제시 분자 집합체간의 배열성을 제어하는 것이 중요한 문제가 되고 있다. 따라서 이런 문제점들을 해결하기 위한유 용한 방법중에 하나로 Langmuir-Blodgett(LB)법은 전극표면에 대하여 수직 방향으로 두 종류이상의 기능성 화합물을 일정한 공간적 규칙성을 갖도록 배열하는 것이 가능하며 더 나아가 그것을 나란히 쌓아올린 층상태의 분자 집합체를 인위적으로 구축이 가능한 방법이다. 한편, 다른 박막제작법과 비교

할때, 이러한 LB법을 이용한 기능성 유기박막의 응용성중 광학적 박막소자, 센서, 디스플레이등에 중점을 둔 많은 연구가 행해지고 있다. 이에 본 연구에서는 전도성 물질로서 그 용도가 다양한 Phenylenediamine(PD)계 물질에 양친매성 물질을 부여하여 합성하여 수면상에서 온도의 변화 및 stearic 산과의 혼합시 π -A 특성 및 단분자막의 거동을 확인하고 전극으로 전이된 LB박막의 누적상태를 UV absorption spectroscopy로 확인하였다. 전기화학적 특성을 Cyclic voltammetry, 전기전도도, 전류-전압(I-V) 측정을 하였고 Atomic force microscopy(AFM)으로 박막의 표면 상태를 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 양친매성 물질 합성

양친매성 phenylenediamine(PD)착제의 합성은 1.17 g의 phenylenediamine(0.85×10^{-3} mol)과 90ml의 97% 에탄올을 200ml의 3구플라스크에 넣어 질소가스의 기류하에 약 한시간 환류하여 탈기시킨후, 1g의 tosylc

chloride (1.7×10^{-3} mol)을 첨가하였다. 그 혼합물을 서서히 교반하면서 질소 기류하에 약 24시간 교반시킨 후 90ml의 1.7 mol dm^{-3} stearic acid 용액을 천천히 가하여 약 72시간 반응후 염산처리하였다. 타종의 시약은 시판되는 특급품을 그대로 사용하였으며 사용된 모든 수용액 및 전개액은 초순수 2차 증류수를 사용하여 조제하였다. Fig. 1에 합성과정을 도식화하였으며 Fig. 2는 PD-complex의 C. P. K 모형도를 나타내었다.

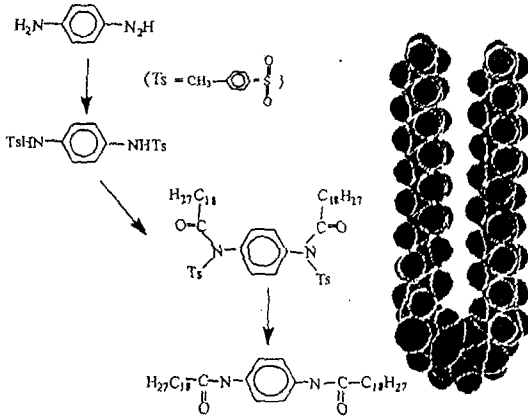


Figure 1. The synthesis diagram of PD-complex

Figure 2. C. P. K. model of PD-complex

생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로써 BRUKER社의 $^1\text{H-NMR}$ 를 사용하여 구조를 확인하였고, FT-IR은 BOMEM社의 MICHAELSON, UV absorption spectroscopy는 KONTRON社의 UVIKON 860을 사용하여 합성된 물질을 분석하였다.

2-2. LB 초박막 작제 및 특성 조사

chloroform용매에 일정량의 양친매성 물질들을 녹인 후 마이크로 실린지로 Langmuir-Blodgett trough(HBM社)의 수면상에 단분자층으로 전개시켰다. 기판으로는 금코팅된 슬라이드 글라스, ITO, 그리고 mica를 준비하였다. 양친매성 화합물들의 수면상 거동, 및 분포도를 확인하기 위하여 온도변화 ($40, 35, 28, 16.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$) 및 stearic acid와의 혼합(1:1, 1:2 = PD-complex : stearic acid)에 따른 표면압-면적 (π -A isotherm)곡선을 측정하였다. 사용된 PD-complex의 농도는 0.1 mM 이고 $35\text{--}40 \text{ mNm}^{-1}$ 의 표면압에서 디핑을 시작하였으며 전극으로 단분자막을 5 mm/min 의 속도로 ITO 및 mica 전극위에 전이시켰다. 전이율은 0.98이므로 단분자막이 전극표면에 흡착됨을 알수있었다. 이때의 subphase는 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, 온도는 $22 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 측정은 273 Potentiostat를 사용하여 실행하였고 LB막의 도전성은 two-probe 법을 이용하여 측정하였고 이때 사용된 전극은 이온코팅법을 이용하여 슬라이드 글라스위에 금을 증착시켜 작제하였다. 전

류-전압(I-V곡선)특성은 dc power supply와 Keithley digital multimeter를 사용하여 측정하였으며 누적된 LB 막의 표면 배향 측정은 Atomic force microscopy (AFM), Park Scientific Instruments, 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양친 매성 PD화합물의 분석

PD-complex의 FT-IR 흡수 스펙트럼분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 카르보닐기 기와 아민기의 stretching vibration에 의해 흡수 피크는 $1700\text{--}1725, 3000\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$, C-H 기의 stretching mode와 out-of-plane에 대한 피크는 각각 $500\text{--}1000, 2800\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타났다. 합성물의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트러는 Fig. 4에 나타내었다.

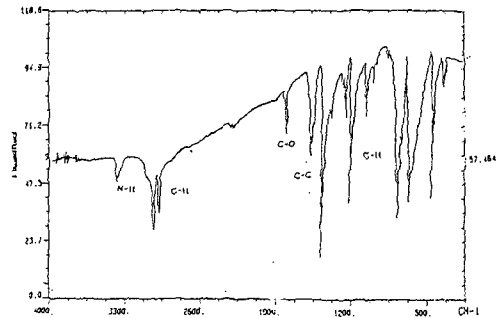


Figure 3. FT-IR spectrum of PD-complex

아민의 양자에 대한 피크는 4.1ppm에서, di-octadecyl의 피크는 1.2ppm, 메틸기의 피크는 0.8, 1.9, 3.8 ppm에 나타났다. 또한 아민기를 포함하는 UV 흡수 스펙트럼(Fig.5)의 피크는 $400\text{--}440 \text{ nm}$ 에 나타났다. 이결과들로 두개의 octadecyl기를 포함하는 PD 화합물을 성공적으로 합성되었음을 알수있었다.

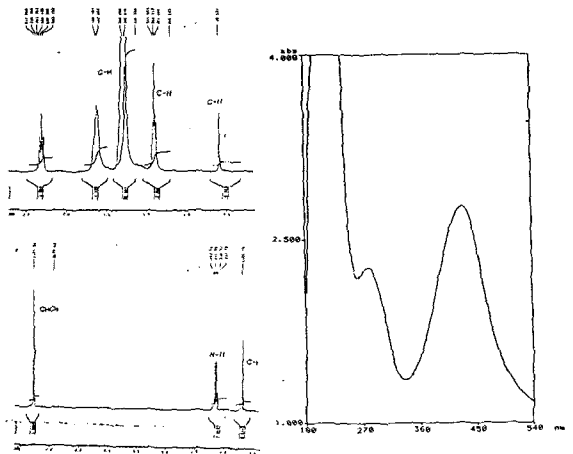


Figure 4. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PD-complex

Figure 5. UV absorption spectrum of PD-complex

3-2. 수면상에서의 거동

3-2-1. π -A isotherm 측정

LB 단분자막 제조장치에 의해 합성된 양친매성 화합물들의 수면상 거동을 확인하기 위하여 Langmuir-Blodgett (LB)법을 이용하여 단분자막의 수면상의 분포도 및 배열상태를 확인하기 위하여 trough의 초순수 증류수 표면에 양친매성 화합물들을 용액상으로 초박막형 단일 분자층 상태로 전개하여 온도를 40, 35, 28, $16.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 표면압-면적 π -A isotherm을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림중에서 알수있듯이 $\pi > 4 \text{ mNm}^{-1}$ 의 경우를 기체상태로 간주되며 $20 > \pi > 4 \text{ mNm}^{-1}$ 의 경우를 액체상태, 그 이상의 압력의 영역에서는 고체상태로 간주된다. Fig. 5에서 보인것처럼 낮은 온도에서 분자 한개당의 점유 면적들은 높은 온도에서보다 큰 값을 나타내었는데 그이유는 낮은 온도의 경우 microdomains은 압축을 가하는 짧은 시간동안 균일한 막으로 녹아들어가지 않아 압축을 가할때 domain들이 서로 충돌하여 표면압력은 상승하기 시작하였다. 수면상에서 PD-합성물은 자기 응집효과를 나타내지 않고 좋은 분산 효과를 나타내었다. 또한 수면상에서의 물리적 특성을 더 세부적으로 검토하기 위해 PD-화합물을 stearic산과 혼합(1:1, 1:2 ; PD-complex :stearicacid)하여 π -A isotherm의 곡선을 측정하였다. 그 결과 예상했던대로 PD 혼합물은 stearic 산과 수면상에서 자기응집효과를 나타내지 않고 근접 화합물과 응화 혼합하여 좋은 분산 효과를 나타내었다 (Fig. 6).

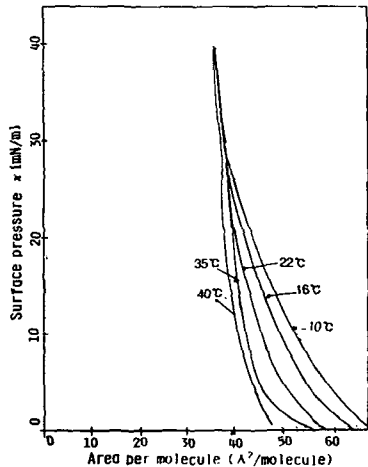


Figure 5. Temperature dependence of π -A isotherm curves of PD-complex

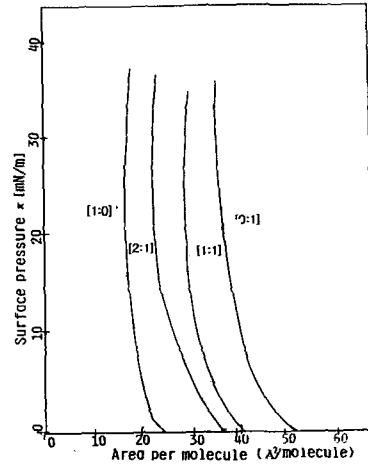


Figure 6. π -A isotherm curves for monolayers of PD-complex, stearic acid, and their mixtures at 22°C ; [0:1], [2:1], [1:1], [0:1] = [stearic acid]:[PD-complex]

3-3. UV absorption spectrum

Fig. 7는 ITO 기판위에 PD-complex LB 막을 1, 9, 15층으로 누적층수를 증가시켰을 때의 UV 흡수 스펙트럼이다. 430nm 에 나타난 흡수 peak가 누적층수가 증가됨에 따라 흡광도가 비례적으로 증가함을 나타내고 있고 분자수준에서 LB막의 두께의 제어가 잘 이루어지고 있음을 알수있었다.

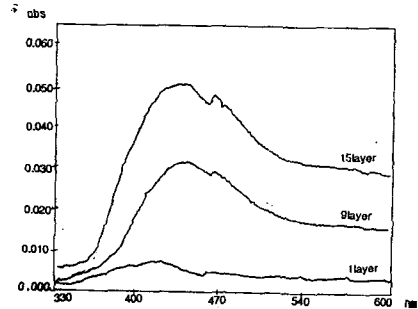


Figure 7. UV absorption spectra of PD-complex LB multilayers

3-4. LB막막 전극의 전기화학적 특성

3-4-1. LB막의 cyclic voltammogram

ITO전극위에 흡착된 유기초박막 전극의 산·환원의 전극반응은 273 Potentiostat를 이용하여 분자 상호간의 산화, 환원 반응을 관찰하였다. 산화파 및 환원파가 서서히 증대하여 결국은 최대파형을 나타내었다.

3-4-2. 전류-전압 (I-V) 및 전도도 측정

Slide glass 위에 전극으로 금을 진공증착하여 제작한 소자에 PD-complex LB막을 1, 9, 15층을 누적

하여 수직방향으로 측정한 전류-전압(I-V)을 측정하였다. 단분자막으로 제작된 소자는 금전극위의 전압이 증가하면 할수록 전류가 일정하게 증가함을 보였고, 다중층으로 형성된 LB막의 경우에서도 전압에 대한 전류의 값이 선형적으로 증가함을 보여 박막이 균일하게 작제되어있음을 확인할수있었다. slideglass /Au/ LB film/ Au의 구조로 제작된 LB막 소자의 전도도 측정결과는 Table 2에 나타내었다. 다중층으로 구성된 LB막의 전도도는 대략 10^{-10} S/cm을 나타내었다.

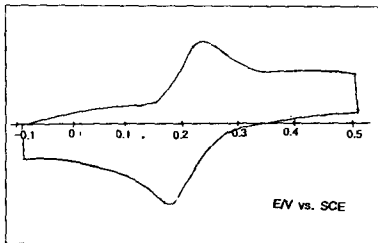


Figure 8. Cyclic voltammogram of PD-complex LB monolayer

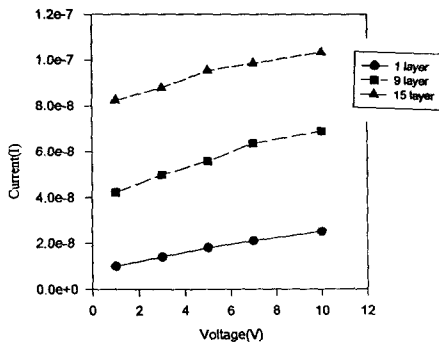


Figure 9. Current-voltage curve of PD-complex

Table 1. Conductivity of PD-complex LB films

LB films	$1/R$ (S)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ (S/cm)
1 layer	4.67×10^{-6}	2.67×10^{10}	3.74×10^{-11}
9 layer	1.10×10^{-8}	1.53×10^{10}	6.53×10^{-11}
15 layer	1.82×10^{-8}	4.57×10^9	2.19×10^{-10}

3-5. LB 초박막의 표면 특성

LB 단분자 막의 표면 측정은 nm정도 차원으로서 어떤 물질도 흡착되어있지 않은 깨끗한 상태의 mica의 표면(Fig.10)과 그 위에 기능성 물질을 LB 법에 의해 흡착시킨 단분자막의 표면 상태(Fig. 11)를 AFM image로 나타내었다. 이때 상의 크기는 $60 \times 60 \text{ \AA}$ scale로 관측하였다. 본 실험실의 청정 조건 및 초순수 증류수 등의 초정밀 구조로 작제된 LB막을 측정 한 결과 LB막의 표면 전반에 걸쳐서 물질들이 깨끗하게 배열되어 있고 인접 분자들과의 거리가 잘 일치되어있음을 볼수 있었다.

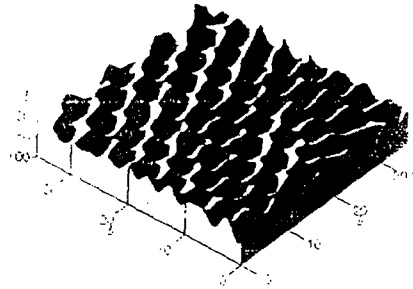


Figure 10. AFM image of mica substrate ($60 \times 60 \text{ \AA}$)

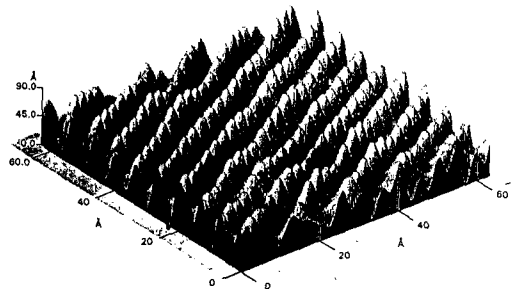


Figure 11. AFM image of PD-complex LB monolayer ($60 \times 60 \text{ \AA}$)

4. 결 론

양친매성 화합물은 phenylenediamine 물질에 두 가닥의 octadecyl기를 부여하여 합성하였고 이 화합물의 합성은 정량적으로 행하였고, 그의 분석과정을 도입 서술 하였다. 단분자막 제작시 수면위의 화합물의 온도의 변화에 따른 거동은 낮은 온도에서는 수면위에 존재하는 microdomain들이 녹아들지 않고 서로 충돌하여 표면압이 높은 온도의 경우보다 빨리 상승하는 것을 확인하였으며 스테아린산과 혼합할 경우 LB단분자막의 수면상에서의 좋은 분산 효과를 나타냈으며 작제된 박막의 Cyclic voltammetry 측정을 통해 산화환원 반응을 행하는 것을 확인 하였다. 박막의 층수의 증가에 대해 전류에 따른 전압값이 선형적으로 증가함으로써 분자 배향성 및 각 층간의 유기초박의 누적상태가 분자수준의 두께로 잘 제어되어 적되어있음을 확인하였다. 또한 전도성은 다중층 박막층에서 측정 한 결과 대략 10^{-10} (S/cm)의 전도도 값을 나타내었으므로 반도체적인 절연체로서의 특성을 나타내었다. AFM을 이용한 유기초박막 표면은 mica의 기판위에 잘 배열된 막을 확인하였고 이런 박막을 전극에 고정하기 위해서는 기판이 분자 Level정도의 평평함이 요구되었다.