

p-PDA/AA 혼합막의 누적전이와 응답특성

Deposition Transfer and Response Properties of p-PDA/AA Mixed Films

송진원*, 이경섭**
(Jin-Won Song*, Kyung-Sup Lee**)

Abstract

Photoreactive multilayer films were prepared using long-chain alkyl diesters of p-phenylenediacrylic acid(p-PDA). In spite of the absence of hydrophilic groups in these molecules, they formed stable monolayers on the water surface when mixed with arachidic acid. Surface showed the presence of a condensed phase and these monolayer could be transferred onto a substrate with Y-type deposition. The UV spectra of mixed multilayer films showed of absorption peak compared with that in solution. The linear relationship between absorbance and the number of layers supports the successful formation of multilayer films.

Key Words(중요용어) : Deposition transfer(누적전이), Langmuir-Blodgett(LB), Absorption(흡수율)

1. 서 론

최근 전기전자 디바이스에 사용되어지는 초박막들을 유기박막으로 대체하고자 하는 연구가 활발히 진행되어지고 있으며 유기 분자를 사용한 디바이스와 센서, 광전소자등 기능성 소자의 응용에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다.¹⁾⁻²⁾

유기재료의 이용형태는 수면 위에 유기단분자를 전개 시켰을 때 유기박막의 형태로 존재하게 되는데 수면 위에 형성된 유기분자막을 Langmuir(L)막이라

하며, 수면 위의 유기박막을 고체 기판에 누적하는 기술로 널리 알려진 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 유기박막의 전기전자 디바이스 응용기술에 대한 연구 또한 활발히 진행되어지고 있다. LB법은 분자수준에서 두께제어를 할 수 있기 때문에 초박막, 초격자 구조를 갖는 소자의 구현이 가능한 가장 유력한 방법이다.³⁾⁻⁷⁾

본 연구에서는 p-PDA와 Arachidic acid를 이용하여 π -A를 측정하여 보았으며, 시료를 수면위에 전개하여 수면위에 형성된 혼합단분자막에 흡수파장대의 광을 조사함으로써 발생하는 전류의 변화를 측정하였으며, ITO glass에 LB막을 형성하여 제작된 LB막의 광조사에 의한 응답특성을 연구하였다.

* 동신대학교 대학원 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 동신대학교,
Fax: 0613-330-2909
E-mail : ilpi@hotmail.com)

** 동신대학교 공과대학 전기전자공학부

2. 실험

p-PDA의 장쇄 알킬 에스테르는 소수기로서 장쇄 알킬기를 가지지만 친수기는 존재하지 않고 전형적인 양친매성 물질은 아니기 때문에 이것의 화학구조를 분석하여 보면 단분자막이 용이하게 형성되어 지기는 어렵다고 생각되어진다. 따라서 이것을 전형적인 양친매성 화합물인 Arachidic acid 등과 혼합하면 안정된 단분자막이 형성될 것으로 판단되어져 p-PDA : Arachidic acid 을 1 : 1 ~ 1 : 5로 혼합하였다.⁸⁾

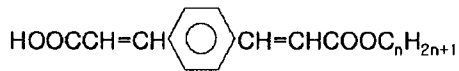


그림 1. 분자구조

Fig. 1. Molecule structures

3. 결과 및 고찰

그림 2는 p-PDA-A.A 단분자를 수면위에 전개시켜 barrier를 압축시켰을 때 분자점유면적에 대한 표면압, 변위전류, 쌍극자 모멘트의 변이결과를 나타내었다. 혼합용액을 수면에 균일하게 전개하여 약 10분정도 유기단분자막의 안정시간을 유지한후 분자의 점유면적을 $51[\text{\AA}^2]$ ~ $14[\text{\AA}^2]$ 부근까지 압축하였다. 분자는 변위전류가 발생하지 않는 기상상태(1 영역)를 거쳐, 약 $45[\text{\AA}^2]$ 부터 변위전류와 쌍극자 모멘트의 변화가 발생하는 기/액상상태(2 영역)로서, 변위전류의 최대값과 쌍극자 모멘트의 최대값 및 변이 형태가 잘 일치함을 알 수 있었으며, 변위전류의 최대값은 약 100 [fA]이었다. 표면압의 변화(3 영역)가 시작된 $20[\text{\AA}^2]$ 부터는 액상상태라 여겨지며, 약 $15[\text{\AA}^2]$ 부터는 누적막 제작조건인 단일 고상상태로써 표면압의 최대값은 $45[\text{mN/m}]$ 이었고, 그후 막이 붕괴됨을 알 수 있었다.

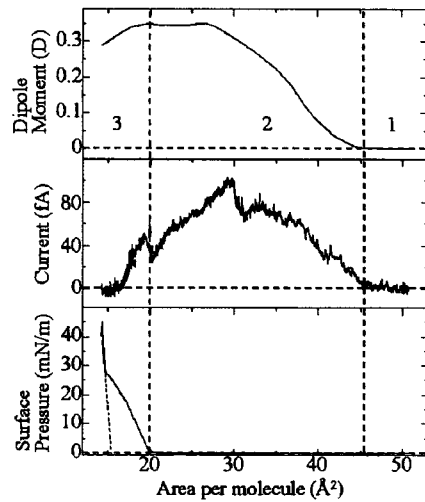


그림 2. 표면압에 따른 변위전류와 쌍극자모멘트
Fig. 2. Displacement current and dipole moment with surface pressure

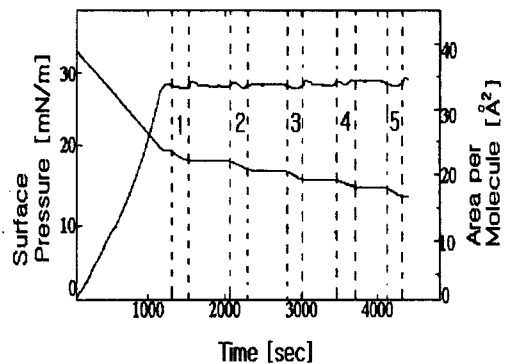


그림 3. LB막의 누적 결과
Fig 3. Deposition result of LB films

그림 3은 Y-Type으로 1~5층을 제작하였을 때 시간에 따른 제작상태와 분자당 점유면적 및 표면압의 변화를 관측한 것이다. 제작조건인 $30[\text{mN/m}]$ 까지 압축을 하였으며 표면압이 제작조건에 가까워

지면서 정밀하게 조절되어 가는 과정을 거쳐 dipper가 up, down stroke 동작을 하면서 기판에 분자들이 전이되는 것을 보여주고 있다. 수면위의 분자당 점유면적이 일정한 비율로 선형적인 감소형태를 나타내는 것으로 보아 유기 단분자막이 기판에 잘 전이되었음을 알 수 있다.

그림 4는 ITO glass에 LB막의 제막상태의 누적전이를 확인하기 위하여, p-PDA-AA를 각각 1, 3, 5층으로 제막하여 흡수율 (model : Hitachi U-3501 spectro photometer)을 측정 한 것이다. 누적층수가 많을수록 흡수율의 최대값은 크게 나타났으며, 1, 3, 5층의 흡수율의 증가가 일정한 것으로 보아 그 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있었다. 또한 약 260 [nm]에서 흡수율이 최대가 됨을 알 수 있었다.

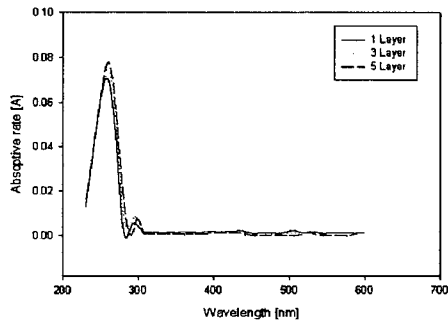


그림 4. LB막의 흡수율
Fig. 4. Absorptive rate of LB films

그림 5는 UV-VIS-NIR spectrophotometer로 측정 한 p-PDA와 p-PDA-AA의 흡수율이다. 측정범위는 600[nm]~230[nm]이다. 가시광선 영역인 390[nm]까지는 광의 흡수가 일어나지 않았으나 자외선 영역인 390[nm]에서 230[nm]까지 흡수율의 변화를 볼 수 있었다. p-PDA는 약 300[nm]에서 흡수율의 최대값을 나타냈고, p-PDA-AA는 약 260[nm]에서 최대값을 나타냈다. 흡수율의 최대값후 약 260[nm]에서 250[nm]사이에서 흡수율이 약간 증가함을 볼 수 있었다.

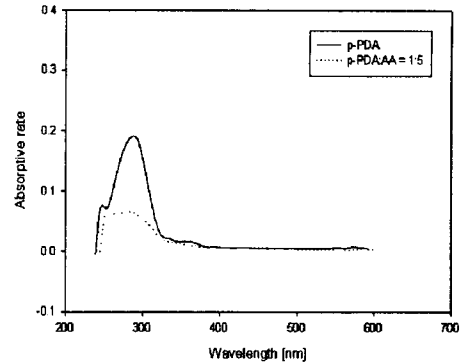


그림 5. 시료의 흡수율
Fig. 5. Absorptive rate of reagent

그림 6은 수면위에 p-PDA-AA 혼합용액을 전개한 후 유기단분자막에 UV(360[nm])와 Vis(450[nm])를 조사했을 때 변위전류이다. 시료의 흡수율의 최대값이 약 260[nm] 인데 반하여 조사해준 자외광의 파장대는 360[nm]로서, 변위전류의 발생이 거의 없음을 볼 수 있었다.

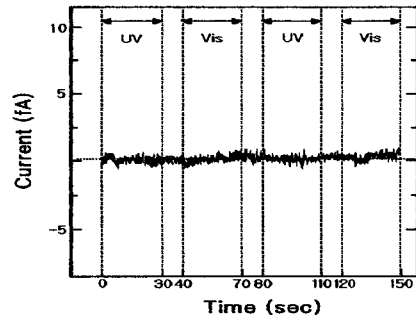


그림 6. 시료의 광조사
Fig. 6. Photoirradiation of reagent

그림 7은 ITO glass에 제막된 LB막에 광을 조사하였을 때 결과이다. 충분한 흡수파장대의 광을 조사하지 못하여 변위전류의 발생이 없음을 알 수 있다.

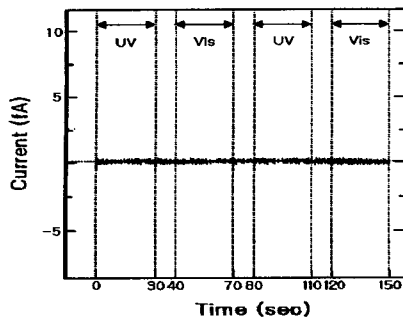


그림 7. LB박막의 광조사
Fig. 7. Photoirradiation of LB thin films

4. 결 론

본 연구에 사용된 p-PDA는 장쇄 알킬기의 소수기는 가지지만 친수기는 존재하지 않는다. 따라서 전형적인 양친매성 물질인 Arachidic acid와 혼합하여 안정된 혼합막을 형성시킬 수 있었다. 수면위에서 표면압, 변위전류, 쌍극자 모멘트를 측정된 결과, 변위전류와 쌍극자 모멘트의 변이형태가 잘 일치함을 알 수 있었고, 변위전류의 최대값은 약 29A^2 에서 약 $100[\text{fA}]$ 이었다. 표면압의 변이형태에서 단일고상상태의 형성은 약 15A^2 부터이며, $30 [\text{mN/m}]$ 누적조건을 검출할 수 있었고, Y-Type으로 1, 3, 5층을 누적하였다. 누적 전이비로 보아 단분자막이 기판에 잘 전이되었음을 알 수 있었다. Y-Type으로 1, 3, 5층 누적인 p-PDA-AA의 흡수율을 측정된 결과 $260[\text{nm}]$ 에서 최대값을 나타내었으며, 1, 3, 5층의 흡수율의 최대값이 일정하게 증가함으로 보아 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있었고 누적층수가 많을수록 커짐을 알 수 있었다.

p-PDA의 흡수율을 측정된 결과 약 $300 [\text{nm}]$ 에서 흡수율의 최대값을 볼 수 있었으며, p-PDA-AA(1:5)에서는 약 $260 [\text{nm}]$ 에서 최대값을 나타냈다.

수면위에 혼합용액을 전개하여 광을 조사함으로써 발생하는 변위전류를 측정하고, ITO glass에 유기단분자막을 제작하여 광을 조사해 본 결과 흡수파장대의 광을 조사하지 않았을 때는 그 변이형태의 측정이 어려웠다.

참고문헌

- 1) M.Iwamoto, A.Fukuda, "Charge storage phenomena and I-V characteristics observed in ultrathin poly Langmuir Blodgett films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol 31. pp 1092-1096. 1992
- 2) M.Iwamoto. T.Sasaki, "Thermally stimulated discharge of Au/LB/Air-Gap/Au structures incorporating Cadmium Arachidate Langmuir Blodgett films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol 29, No 3, pp.536-539, March(1990)
- 3) V. K. Srivastava, In physics of Thin Films, Built-up Molecular Films and Their Application, 314-315, 1984
- 4) Abraham Ulman, An Introduction to ultrathin organic films, 339-402, Academic Press, New York, 1991
- 5) G.Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum, New York, 1990
- 6) Keiji Ohara and Masaaki Nakajima, "Displacement current generated during compression of fatty acid and phospholipid monolayers at the water-air interface", Thin Solid Films, 226, pp. 164-172, 1993
- 7) Y.Majima and M.Iwamoto, "A New Displacement Current Measuring System Coupled with the Langmuir-Film Technique", Review of scientific instruments, AIP, vol.62, No.9, pp. 2228~2283, 1991
- 8) 中西房枝, シクロブタン環を有するポリマー-LB膜の作製とその光化学挙動, 繊維高分子材料研究所研究報告 第165号(特別号), 平成3年