

수면상 단분자막의 변위전류 Displacement Current of Monolayer Film on the Water Surface

논문
9-7-4

송 경호*, 박 태곤*, 박 근호**
(Kyoung-Ho Song, Tae-Gone Park, Keun-Ho Park)

Abstract

Using the home - made Kuhn type LB (Langmuir - Blodgett) film's deposition apparatus, We measured the displacement current of monolayer film on the water surface. The obtained displacement current had each different pattern by the kind of solution while varying pressure of the monolayer. Solution of 4 - octyl - 4' - (5 - carboxyl - pentamethyleneoxy) - azobenzene (8A5H) and stearic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) (C18) were spreaded at the air water interface respectively, and the current induced by the dynamic behavior of molecules were pressed by barrier. Displacement current of 8A5H measured small current than C18 at same condition and it was positive direction when increasing pressure but it was negative direction when decreasing pressure. Also, Two patterns of displacement current were symmetrical form and appeared repeatedly. The C18 has unsymmetrical form of displacement current and weak current when decreasing pressure (expansion). The C18 molecules have two distinct peak values of displacement current that show that the orientations of molecules were changed largely at this points. From these results, we obtained that the 8A5H has more elasticity than the C18.

Key Words (중요 용어) : Kuhn type LB film (쿤 형 LB 막), Displacement current (변위 전류), Mono-layer film (단분자 막)

1. 서 론

산업기기 및 가전제품의 센서와 제어 장치의 연구는 필수적인 관계가 있고 그에 따른 신뢰도가 높고 응답 속도가 빠른 센서 기술과 보다 작은 부피에 많은 내용을 저장할 수 있는 메모리 IC기술 개발은 학자들의 관심의 대상이다.^[1,6] 화학자들에 의해서 오래 전부터 연구되어 왔던 Langmuir Blodgett film (LB막) 제조기술은 최근에 전기전자 분야의 연구자들에게도 많은 관심을 갖게 하고 있다. 그 이유는 유용한 기능을 가진 유기 분자를 단분자막의 형태로 기판에 부착하여 초박막을 제조 할 수 있고 유기 분자들의 배열 및 외부 조건에 따른 변화에 의해서 기억소자와 훌륭한 센서로서의 가능성이 밝혀지고 있으며 더욱이 합성 기

술에 의해서 유용한 기능을 확대 할 수가 있기 때문이다.^[2,3,6] LB막은 기능성을 갖는 유기 분자를 수면상에 전개하여 베리어에 의해 적당한 압력으로 압축한 상태에서 기판상에 부착하여 만들 수 있다. 그런데 기판상에 부착되기 전의 분자들의 상태는 LB막의 특성을 크게 좌우하기 때문에 수면상에 전개된 단분자막의 물리적인 특성을 파악하는 것은 매우 중요하고 LB막 제조에 앞서서 연구 되어야 할 선행 과제이다. 엘리소 메트리법, 형광 현미경법, 표면 전위 측정법, 변위 전류 측정법 등 단분자막의 특성을 측정하는 다양한 방법들이 개발되어 있다.^[2,3,4,7] 본 연구는 자작한 Kuhn형의 변위 전류 측정장치를 이용하여 수면상에 기능성 분자를 전개하고 단분자막을 형성하여 베리어로 압축함에 따른 수면상 분자들의 거동을 변위 전류로 측정하였다. 향후, 보다 안정된 시스템의 구축에 의해서 광 자극에 의한 수면상 분자들의 거동을 변위 전류로 확인 할 수 있고 기능성 분자들에 의한 광 메모리 소자의 가능성을 제시 할 수 있을 것으로 사료된다.

* : 창원대학교 전기공학과

** : 창원대학교 공업화학과

접수일자 : 1996년 5월 3일

심사완료 : 1996년 7월 15일

2. 실험

2.1. 실험 원리

그림 1의 전극 구성 도에서 유극성 분자들이 수면상에 전개되면 상부 전극과 수면 사이에 공기의 절연층이 존재하고 상부 전극에는 다음과 같은 전하가 유도된다.⁸⁾

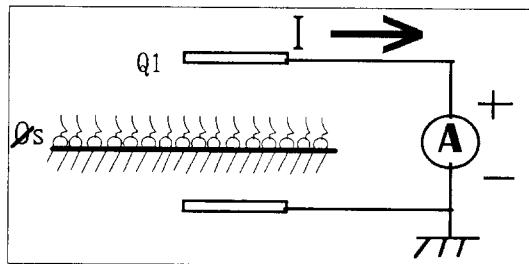


그림 1. 변위 전류법의 전극 구성도

Fig. 1. Composition of an electrode.

$$Q1 = - (N/d)mz - (\epsilon_0 S/d) \phi \quad \dots \dots \quad (1)$$

(1) 식에서 N는 수면상에 전개된 유극성 분자 중에서 상부 전극 아래에 모인 분자의 갯수이고, mz는 유극성 분자들의 수직 성분 쌍극자 모멘트, d는 상부 전극과 수면과의 이격 거리, ϵ_0 는 진공의 유전율, S는 상부 전극의 면적, 그리고 ϕ 는 수면의 표면 전위이다. 베리어에 의해서 분자가 압력을 받으면 N, mz, ϕ 가 변화하고 그에 따라서 변위전류 I가 흐르며 전류의 크기는 (1)식을 시간에 대해서 미분한

$$I = (N/d)d mz/dt + (mz/d)dN/dt + (\epsilon_0 S/d)d \phi/dt \quad (2)$$

가 된다.

(2) 식에서 보면 변위 전류의 크기는 첫째 항의 쌍극자 모멘트의 변화와 둘째 항의 상부 전극 아래에 모인 분자 갯수의 변화, 셋째 항의 표면 전위의 변화에 의해서 결정되는데 베리어 압력에 의한 표면 전위의 변화는 무시 할 수 있는 양이므로 결국 변위 전류의 크기는 N와 mz의 시간에 따른 변화에 좌우됨을 알 수 있다.

2.2. 실험 장치

그림 2와 같은 변위전류 측정 시스템은 (1) 테프론(PTFE)으로 제작된 트래프(trough), (2) 베리어 이동 장치, (3) 차폐 장치, (4) 방진 장치, (5)

극판, (6) 극판 간격 조절 장치, 로씨 구했으며 73 [mm] × 197[mm]의 베리어 면적을 제외한 트래프의 면적은 198[mm] × 298[mm]이다. 두께 2[mm]인 알미늄으로 제작한 면적이 각각 36 [cm²]인 상하부 전극 사이에 고감도 전류계 (Keithly 617 electro meter)를 연결하였고 주변장치로 부터 영향을 받지 않도록 상부 전극은 알미늄으로 차폐시켰으며 수면과의 이격 거리는 1 [mm]로 유지했다. 또한 막 장치와 전류측정 시스템 전체를 주위의 전계 영향을 받지 않도록 험석 상자에 넣어서 차폐 시켰다. 측정된 전류 값은 A/D 변환 인터페이스 카드를 이용하여 컴퓨터에 기록하였다. 그리고 베리어를 전후로 양방향 제어가 가능하도록 베리어 한쪽에는 줄을 사용하여 직류 전동기(감속기 부착)에 연결하고 다른 한쪽은 무게 추에 연결한 그림 3과 같은 구조로 본래의 LB장치를 개조했다.

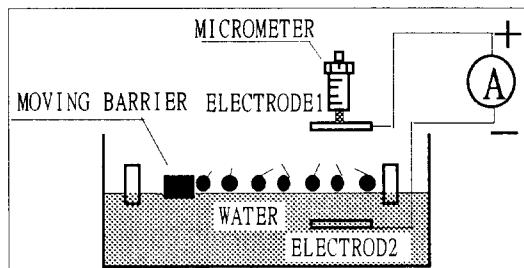


그림 2. 변위전류 측정 시스템

Fig. 2. Measuring system of displacement.

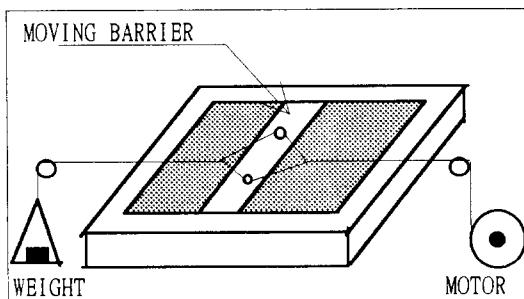


그림 3. 베리어 이동장치

Fig. 3. Moving equipment of barrier.

2.3. 실험재료 및 방법

그림 4와 같은 분자구조를 갖는 아조벤젠을 포함한 장쇄지방산(4-octyl-4'--(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene : 8A5H)을 chloroform 용매에 6×10^{-4} [mol/l]의 농도로 용해시킨 재료와 스테아린산(stearic acid :

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$: 이하 C18로 표기)을 chloroform 및 benzene 용매에 6×10^{-4} [mol/l]의 농도로 용해시킨 재료를 사용하였으며 변위전류 측정을 위한 수조는 탈이온수로 채우고 수위 조절과 상부 전극 조절 장치의 조정에 의해서 수면과 상부 전극판의 이격 거리가 1 [mm]의 간격이 되도록 세심한 주의를 기울였다. 용액을 전개시킨 5분 후부터 베리어를 이동시켜 단분자막을 압축하고 분자구조의 변화를 변위전류로 측정했다.

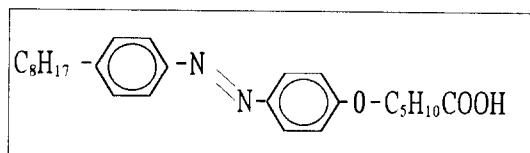


그림 4. 8A5H의 분자구조

Fig. 4. Molecular structure of 8A5H.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액의 전개량에 따른 변위전류

그림5는 수면상에 분자를 전개하지 않고 베리어를 이동시켰을 경우의 변위전류의 측정 결과로서 수면과 상부 전극간의 공기층이 전연층의 역할을 충실히 하고 있으며 외부의 영향이 거의 없음을 보여 주고 있다. 그림6은 8A5H분자 막, 그림7은 C18분자 막을 베리어로 압축했을 때 흐르는 변위전류를 측정한 결과이다. 분자를 압축하는 베리어의 속도를 일정하게 하였을 때 분자의 전개량이 많은 경우는 변위전류의 흐름이 빠른 시간에 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 분자의 전개량이 많을 때

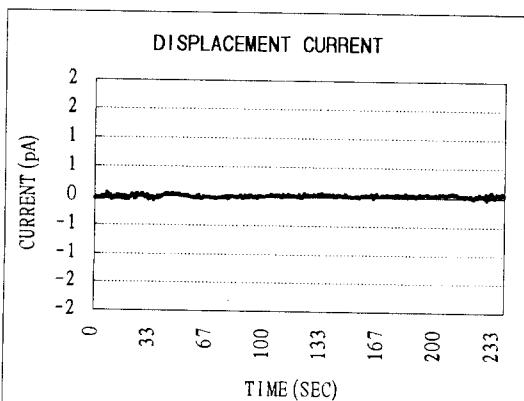


그림 5. 분자 전개 이전의 변위전류

Fig. 5. Displacement current when a sample was not spreaded.

수록 상부 전극의 밑으로 모여드는 분자의 수가 많으면 분자가 서로 밀집되어 수면에 수직인 방향으로 배향변화가 이루어지는 시간이 일찍 이루어지고 있음을 보여 주고 있다.

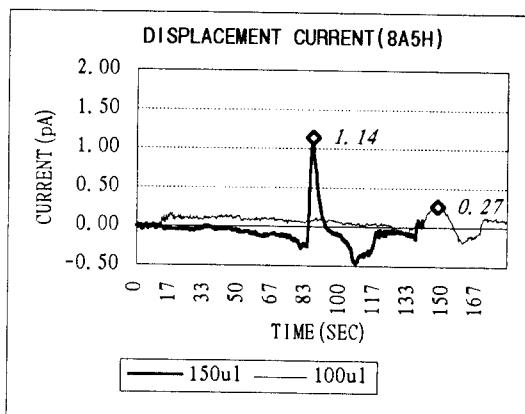


그림 6. 전개량에 따른 변위전류 비교(압축속도 0.58 [mm/sec]).

Fig. 6. Comparison of displacement current by spreaded volume.(Compression velocity : 0.58 [mm/sec]).

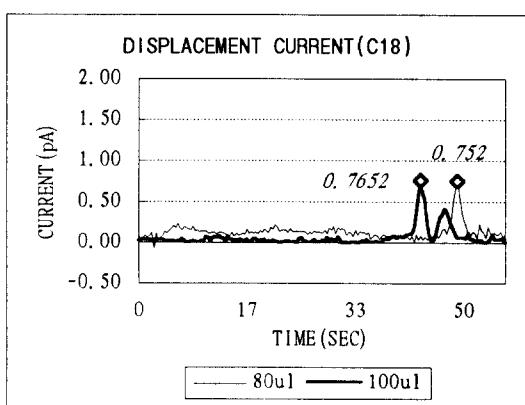


그림 7. 전개량에 따른 변위전류 비교(압축속도 0.58 [mm/sec]).

Fig. 7. Comparison of displacement current by spreaded volume.(Compression velocity : 0.58 [mm/sec]).

3.2. 베리어의 속도에 따른 변위전류

그림 8은 C18분자의 전개량을 일정하게 하고 베리어의 압축 속도를 변화시킨 경우의 변위전류의 측정 결과이다. 이 경우에도 베리어의 속도가 빠를 때에 상부 전극하에 분자가 밀집되어 배향이 수직방향이 되는 시간이 빨라 전류의 흐름이 빨리 나

타났다. 또한, 압축 속도가 빠를 때에 전류 피크가 크게 나타났다. 이는 변위 전류가 전하의 변화율 ($I = dQ/dt$)에 의해 발생됨을 보여 주고 있다. 8A5H 문자의 경우에도 그림 9와 같이 동일한 결과가 얻어졌다. 이와 같은 결과들로부터 변위전류 측정에 의해 수면상 단 문자 막의 배향변화를 관찰할 수 있으며 구축된 측정 시스템의 효용성을 알 수 있었다.

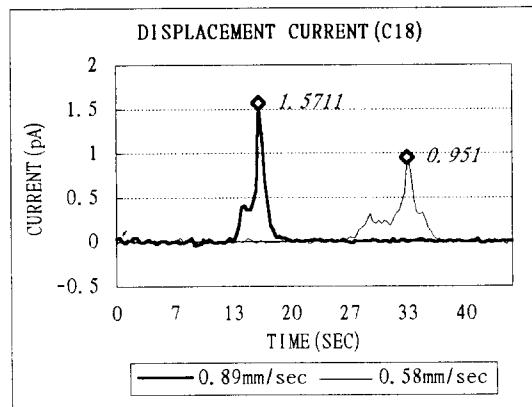


그림 8. 압축속도에 따른 변위전류 비교, 전개량 100[$\mu\ell$]

Fig. 8. Comparison of displacement current according to kinds of compression velocity, spreaded volume 100[$\mu\ell$].

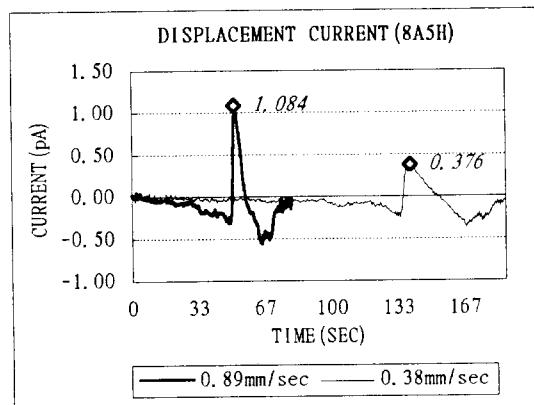


그림 9. 압축속도에 따른 변위전류 비교, 전개량 120 [$\mu\ell$]

Fig. 9. Comparison of displacement current according to kinds of compression velocity, spreaded volume 120 [$\mu\ell$].

3.3 문자의 종류에 따른 변위전류

그림 10은 문자의 종류에 따라서 확연히 다른

변위전류의 변화를 보여 주고 있다. C18문자는 8A5H문자와는 다르게 두개의 전류 피크가 존재한다. 이것은 압력이 가해짐에 따라서 문자의 배향변화가 두 번 다른 형태로 이루어지며 전류 피크 치가 나타나기 직전에 수직배향이 빠르게 이루어 짐을 관측 할 수 있다. 이 현상을 확인하기 위해서 문자 막의 압력 변화에 따라서 표면압과 변위전류를 동시에 측정 할 수 있는 시스템을 구축 중이며 향후 전하량, 쌍극자 모멘트 등의 정령적인 해석이 이루어 질 것으로 생각한다.

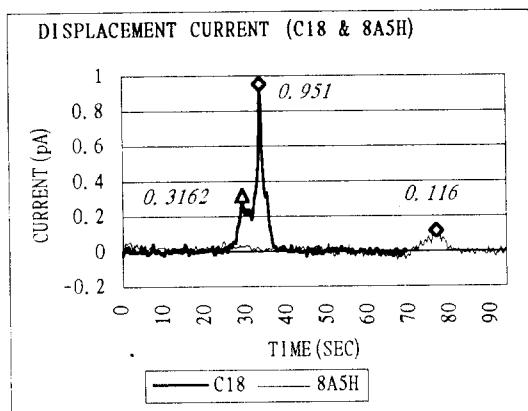


그림 10. 문자의 종류에 따른 변위전류 비교

Fig. 10. Comparison of displacement current according to kinds of molecule.

3.4 압축 팽창에 따른 변위전류

그림 11과 그림 12는 수면상의 단 문자 막에 압력을 가하여 전류 피크가 나타난 후 베리어를 반대 방향으로 이동시켜 문자가 퍼질 수 있도록 압력을 같은 속도로 감소 시킬 때의 변위전류 측정 결과이다.

그림 12는 베리어로 C18문자 막을 압축 한 경우 역시 두개의 전류 피크 치가 존재하고 압력을 감소시키면 변위전류의 변화가 거의 없음을 보여 준다. 이 결과로 부터 C18문자가 막을 형성한 후 압력이 제거되어도 서로 빨리 분산되지 않는 특성을 갖고 있음을 예상 할 수 있다. 이 또한 표면압의 동시에 측정으로 확인 될 수 있다고 본다. 그러나 8A5H 단 문자 막의 경우는 그림 11과 같이 압축 시 + 전류와 팽창 시에 - 전류가 대칭적으로 측정 되고 수면에 한번 전개한 문자로써 수 차례 압축 팽창을 반복해도 계속 유사한 변위전류 특성이 나타나는 것은 이 단 문자 막이 신축성이 있음을 보여 준다.

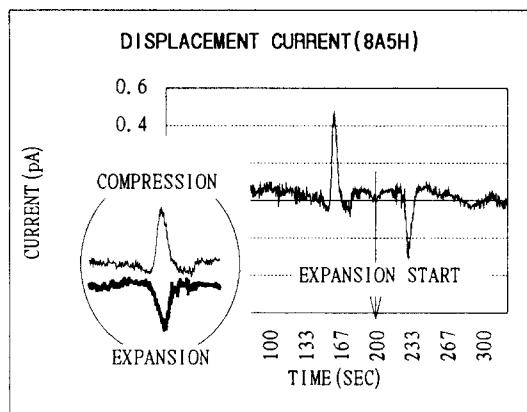


그림 11. 압축 및 팽창에 따른 변위전류와 대칭성 을 표시한 그림

Fig. 11. Displacement current of 8A5H in case that the compressure was released after had compressed.

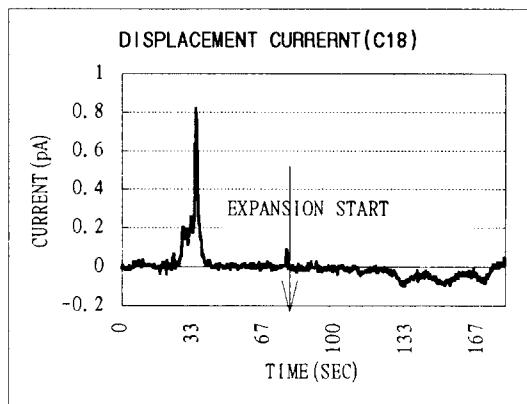


그림 12. 압축 및 팽창에 따른 변위전류

Fig. 12. Displacement current of C18 in case that the compressure was released after had compressed.

4. 결 론

Kuhn형 LB장치를 이용하여 변위전류 측정 시스템을 구축하고 수면상 단분자 막의 거동을 변위전류로 관측하였다. 실험 결과로 부터 다음의 결론을 얻었다.

1. 문자 막에 가해지는 압력이 변화하는 경우 변위 전류가 흐르므로 문자의 배향이 변화하고 문자의 상 극자 모멘트의 수직성 분이 상부 전극에 가까워 짐을 알 수 있다.
2. 배리어로 같은 속도로 압축 할 경우 전개량이

많을 수록 변위전류가 많이 흐르므로 상부 전극 아래의 문자의 갯수가 변위전류의 크기를 결정하는 요소가 된다.

3. 전개량이 일정하고 압축 속도가 빠를 수록 변위 전류 값이 커지므로 변위전류가 상부 전극에 유기된 전하량의 변화율을 나타낸을 알 수 있다.
4. 압축과 팽창에 따른 변위전류 측정 결과로 부터 단분자막 형성 후 압력이 제거된 경우에 재료에 따른 수면상 문자의 움직임을 측정 할 수 있다.
5. 상기 결과에 따른 정량적인 분석을 위해서는 표면압 동시 측정과 상부 전극과 수면파의 일정하고 정확한 이격 거리 유지를 위한 장치의 보완이 필요하다.

※ 본 연구는 한국 전력 공사의 지원에 의하여 수행되었다.

참 고 문 헌

1. 박 태곤, 박 근호, 원 영수, 강 도열, " 수면상 단분자막의 거동에 의한 변위전류 측정 ", 전기 학회, 1993
2. Gareth Roberts, " Langmuir - Blodgett Films ", Plenum Press, New York, 1990.
3. Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, " Determination of the Dipole Moment of a Monolayer at the Air/Water Interface a current - Measuring Technique", Japanese Journal of Applied Physics, 27 - 5, pp.721 - 725, 1988
4. Abraham Ulman, " An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir - Blodgett to Self - Assembly ", Academic Press, 1991
5. Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, "Investigation of a fatty acid monolayer interface using a current - measuring technique ", Thin Solid Films, 178, pp. 67 - 72, 1989
6. Mical C. Petty, Martin R. Bryce and David Bloor, " An Introduction to Molecular Electronics ", University of Durham, pp. 1 - 25, 1995

7. 石井淑夫, " よいLB膜をつくる 實驗的 技術 ",
日本 表面 科學會, 19898. 貞島 豊, " 變位電
流計測システムの 開發及び 有機單分子膜の動
的舉動に關する研究 ", 博士學位 論文, PP. 63
- 115, 1991
8. 貞島 豊, " 變位電流計測システムの 開發及び 有
機單分子膜の動的舉動に關する研究 ", 博士學位
論文, PP. 63 - 115, 1991.

[저자소개]



송경호

1951년 4월 24일생. 1975년 2월 홍익대
학교 전기공학과 졸업. 1994년 2월 창원
대학교 전기공학과 석사. 1996년 현재
창원대학교 전기공학과 박사과정.



박태근

1954년 2월 20일생. 1976년 홍익대 공대
전기공학과 졸업. 1980년 연세대 대학원
전기공학과 졸업(석사). 1985년 동 대학
원 전기공학과 졸업(박사). 1989년-1991
년 동경공대 책임연구원. 현재 창원대
공대 전기공학과 교수.



박근호

1952년 7월 1일생. 1974년 홍익대 공대
화학공학과 졸업. 1980년 동 대학원 화
학공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원
화학공학과 졸업(박사). 현재 창원대 공
대 공업화학과 조교수.