

Langmuir-Blodgett법으로 제조한 기능성 폴리이미드 초박막의 전기화학적 특성

민창훈 · 손태철 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2009년 9월 25일 접수 ; 2009년 12월 7일 채택)

Electrochemical Properties of Ultrathin Film Prepared Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method

Chang-Hun Min · Tae-Chul Son · Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Gyeongnam Changwon 641-773, Korea
(Received September 25, 2009 ; Accepted December 7, 2009)*

Abstract : We investigated the electrochemical properties for Langmuir-Blodgett (LB) films of functionalized polyimide. LB films of polyimide monolayer were deposited by the Langmuir-Blodgett method on the indium tin oxide(ITO) glass. The electrochemical properties measured by cyclic voltammetry with a three-electrode system(an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode) at various concentrations(0.5, 1.0, and 1.5 N) of NaClO₄ solution. The current of reduction and oxidation range was measured from 1650 mV to -1350 mV, continuously. The scan rates were 50, 100 and 150 mV/s, respectively. As a result, monolayer and multilayer LB films of polyimide are appeared on irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram.

Keywords : *Langmuir-Blodgett(LB) film, indium tin oxide, Polyimide, cyclic voltammetry, diffusivity*

[†]주저자 (e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr)

1. 서론

최근 전기·전자재료분야에서 유기재료의 초박막화(nano) 기술이 주목되고 있다. LB 기법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오센서로의 잠재적인 응용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.[1-6]

반도체의 궁극적인 한계를 극복하기 위해서 다양한 기능성 유기 분자를 이용한 분자전자 소자가 차세대의 소자로서 기대되고 있다. 이는 유기소재에 대한 인식을 새롭게 함과 동시에 분자레벨에서의 연구를 발전시키는 역할을 하였다. 그리고 현실적으로 유기소재로 전자소자를 이용하기 위해서는 내구성, 안정성 및 기계적 강도를 해결해야 하는 문제점이 있지만, 유기 분자에 기능성이 부여된다면 이러한 단점을 보완할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 유기소재는 분자레벨을 제어할 수 있기 때문에 최근 박막 연구의 중요 목표인 낮은 구동전압에 의한 저전력소모를 할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 기능성 유기소재들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하고, 사용 목적에 따라 박막이나 섬유 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하여 신소재로서 무한한 가능성을 지니고 있다[7-10].

본 실험에서는 폴리이미드 겔까지 사슬에 아조벤젠 작용기를 가진 polyamic acid LB 막을 제조하기 위하여 polyamic acid를 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 등온선을 통해 그 물성을 검토하였고, LB초박막의 전기화학적 특성은 순환전류전압법(cyclic voltammetry)로 측정하였다.

2. 실험

2-1. 전개액의 제조

Polyamic acid의 전개 용액 제조는 중합 용액(용매 DMAc)을 메스플라스크를 사용하여 농도 10 mmol/L이 되도록 희석하고, 100 mL의 전개액은 40 mL의 DMAc에 중합용액(10 mmol/L)을 10 mL가하여 균일할 때까지 교반한 후 벤젠을 가하여 100 mL로 하였다. 이 용액에 혼합용매(DMAc와 벤젠의 부피비 1:1)를 가하여 0.25 mmol/L로 희석하여 사용하였다. 3급 alkylamine의 전개액 제조는 먼저 벤젠 중에서 10 mmol/L의 용액으로 만들고, 이것을 혼합용매를 가하여 0.25 mmol/L의 용액으로 하였다. 최종적으로 trough 전개하는 polyamic acid의 알킬염 용액은 전개 직전에 polyamic acid(0.25 mmol/L)와 3급 alkylamine (0.25 mmol/L)용액을 1 : 2의 비율로 혼합시켜 만들었다.

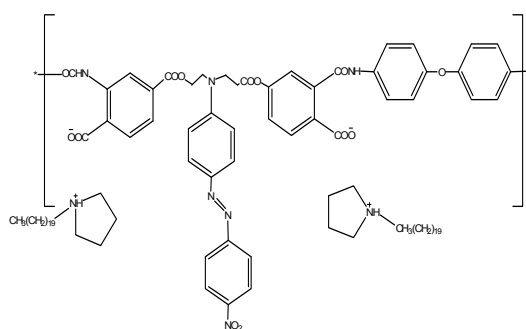


Fig. 1. Chemical structure of polyamic acid salt.

2-2. Langmuir-Blodgett의 제막

LB제막장치는 영국에서 제작한 Nima technology Langmuir-Blodgett tough 611을 사용하였다. Fig. 2에서 보는바와 같이 single barrier를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채우고 앞서 제조한 전개액을 기-수계면에 전개시킨 후에 barrier를 80~100 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간막, 고체막

이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2 mm/min으로 고정하여 LB초박막을 제작하였다.

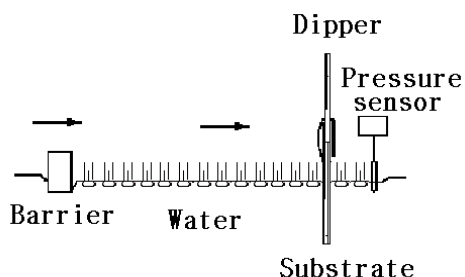


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for deposition of LB films.

그리고 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전류전압법으로 측정하였다.

측정 장치는 Fig. 3에 나타내었으며, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 ITO glass의 3전극 시스템으로 측정하였다. 그리고 주사속도(scan rate)는 50~150 mV/s까지 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.5, 1.0, 및 1.5 N NaClO₄에 대해 각각 측정하였다.

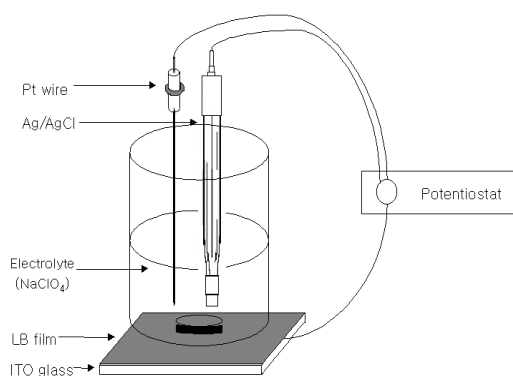


Fig. 3. The cell of electrochemical measuring equipment.

3. 결과 및 고찰

3-1. Polyamic acid의 알킬염 용액의

π -A 등온선

Fig. 4의 1st compression은 polyamic acid의 알킬염을 수면상에 100 μ L로 전개시킨 후 π -A곡선을 나타낸 것이다.

π -A곡선에서 523 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 드문드문 배치되어 있는 기체막임을 알 수 있다. 523 \AA^2 부터 176 \AA^2 부근까지는 분자당 점유 면적이 줄어들면서 압력이 상승하기 시작하는 액체 팽창막을 이루고 있음을 알 수 있다. 압축이 계속되면서 점유 면적이 176 \AA^2 부터 92 \AA^2 까지 액체응축막을 이루고 있었다. 92 \AA^2 부터 70 \AA^2 까지 고체막을 이루고 있다. 70 \AA^2 이후로는 고체막이 더욱 압축되고 있다.

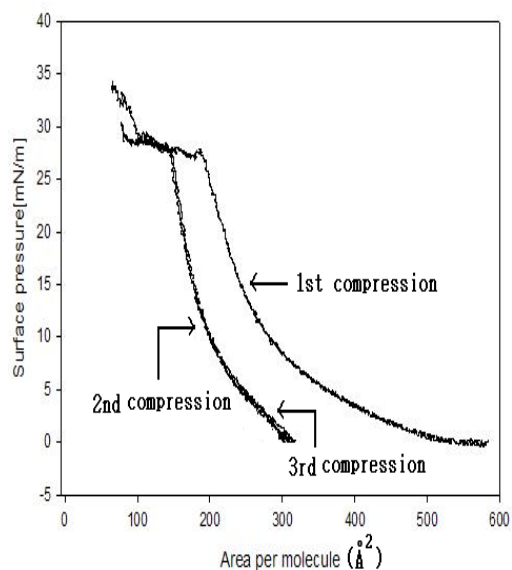


Fig. 4. π -A curves of polyamic acid.

Fig. 4의 2nd 및 3rd compression 곡선은 각각 2회 및 3회 압축을 실시한 곡선을 나타낸 것이다.

1차 압축곡선의 경우와는 달리 2차, 3차 압축의 경우 분자당 점유면적이 적어지므로 곡선이 왼쪽으로 이동함을 알 수 있다.

이러한 현상은 물리적인 힘에 의하여 압축 및 팽창을 반복함에 따라 분자의 배열이 정확하게 정렬됨에 기인한 것이다. 따라서 LB막을 제막할 경우에는 3회 압축 및 팽창한 후에 막을 뜬다.

π -A 곡선과 압축팽창을 실시한 곡선 그래프를 토대로 제막압력을 20 mN/m으로 설정하여 제막하였다.

3-2. Polyamic acid LB막의 전기화학적 특성

Fig. 5는 전해질 1.0 N NaClO₄에서 ITO 유리기관에 polyamic acid LB막의 주사속도에 따른 순환전류전압 곡선을 나타낸 것이다. 순환전류전압곡선에서 비가역적인 산화반응만이 일어남을 알 수 있었다.

주사속도가 50, 100 및 150 mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각 13 μ A, 22 μ A, 40 μ A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

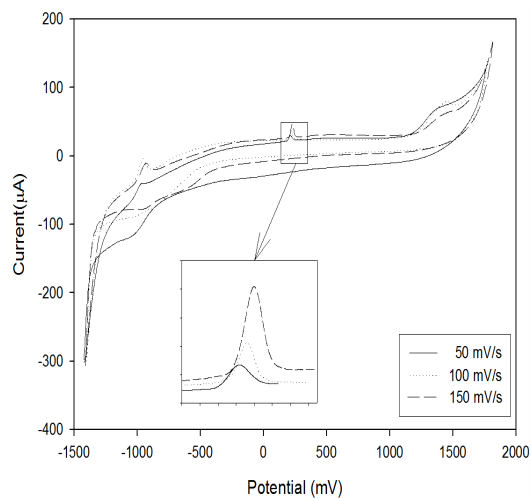


Fig. 5. Cyclic voltammogram for mono-layer polyamic acid on an ITO electrode in 1.0 N NaClO₄ solution.

Fig. 6은 주사속도 100 mV/s에서의 전해질 NaClO₄의 농도 변화에 따른

polyamic acid LB막의 순환전류전압곡선을 나타내었다. 전해질 농도가 0.5 N, 1.0 N, 1.5 N로 증가함에 따라 임계 산화전류가 각각 10, 35, 및 50 μ A로 증가하였다. 전해질 농도 1.5 N에서 임계산화전류가 급격히 증가하였고 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

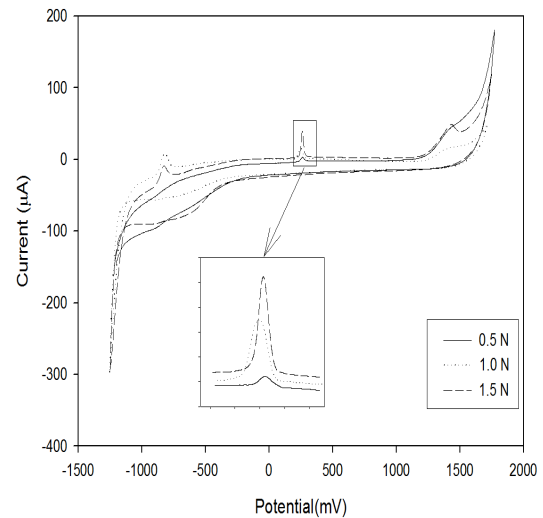


Fig. 6. Cyclic voltammogram for mono-layer polyamic acid on an ITO electrode in the NaClO₄ solution.

이는 전해질 농도가 증가함에 따라 수용액 속의 이온수의 증가로 전자전달체가 많아져 임계산화전류가 증가하였기 때문이다.

Fig. 7은 ITO에 누적된 polyamic acid LB막의 층수에 따른 전기화학적 특성을 나타내었다. 초기전압 -300 mV에서 시작하여 1650 mV까지 산화 시켰다가 -1350 mV까지 환원시켜 다시 초기전압으로 측정하였다. 그리고 주사속도는 100 mV/s 으로 고정하였다.

전해질 1.0 N에서의 단분자막과 3층막, 5층막의 순환 전류전압곡선에서 보면 다층막으로 갈수록 산화전류가 각각 12 μ A, 20 μ A, 40 μ A로 증가하며 오른쪽으로 이동하

는 현상을 볼 수 있다.

Polyamic acid LB 단분자막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 산화반응으로 나타났다.

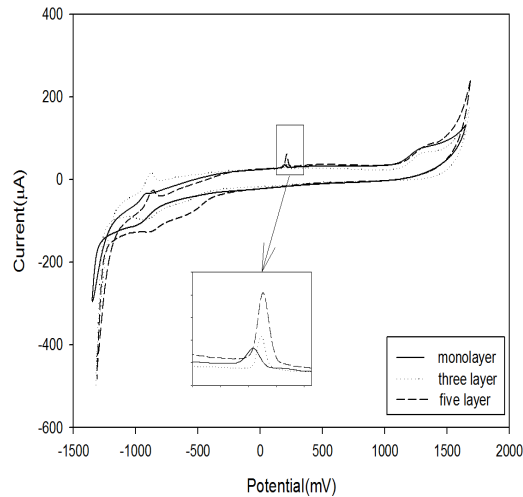


Fig. 7. Cyclic voltammogram for number LB film of polyamic acid multilayer onto ITO electrode in 1.0 N NaClO₄ solution.

비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크 전류는

$$i_p^{irrev} = 299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$$

$$\text{----- (1)}$$

여기서 αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[11-15].

$$\begin{aligned} |E_p - E_{p/2}| &= (1.857 RT / \alpha n_a F) \\ &= (47.7 / \alpha n_a) [mV] \end{aligned} \text{----- (2)}$$

그리고, i_p^{irrev} 은 C_0^* 나 $v^{1/2}$ 에 비례하지만, 봉우리전위(E_p)는 전위주사속도 v 의 함수로서 산화반응에 대해서는 v 가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

E_p 는 전극반응 속도 상수 k^0 와 이동계수 a 를 포함하는 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E_p &= E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 \\ &\quad - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \end{aligned} \text{----- (3)}$$

그러므로, (3)식을 이용하여 αn_a 나 k^0 를 구할 수 있다. 확산계수(D)는 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기값으로부터 구하였다. 그리고 전자 1개가 LB막 물질에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 Table 1에 나

Table 1. Diffusivity (D) for the LB Film of Polyamic Acid

Polyamic Acid LB films	Average αn_a	$299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^*$ ($\times 10^5$)	$D^{1/2}$ ($\times 10^4$)	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^8$]
1 layer	0.7217	4.048	1.5918	2.534
3 layer	0.9457	5.289	1.8192	3.309
5 layer	1.2550	7.056	4.4381	19.70

타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 단층일 때보다 다층일 때 확산계수는 증가하였다. 또한, 주사속도가 낮을 때보다 높을 때 더 높은 확산계수효과가 나타남을 알 수 있다.

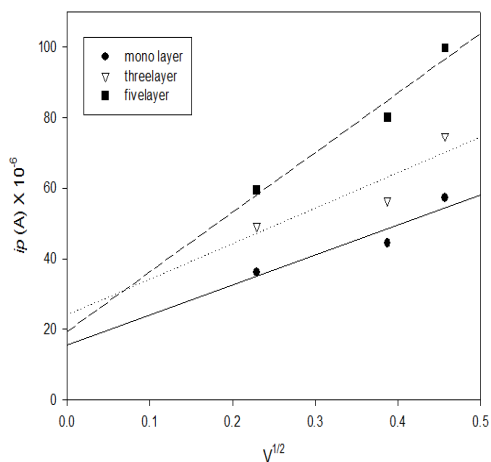


Fig. 8. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of polyamic acid LB films.

Fig. 8은 polyamic acid LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 나타낸 것이다. 각 누적 층마다 50 mV/s, 100 mV/s, 및 150 mV/s에 대한 최대값을 그래프로 그린 것으로 누적 층수가 크면 클수록 그래프의 기울기는 점점 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

Polyamic acid를 수면상에 전개시킨 L막의 π -A 곡선과 LB막의 순환전류전압법을 사용하여 확산계수효과를 측정하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수면상에서 polyamic acid 알킬염 용액은 압축과정에서 기체막, 액체 팽창막, 그리고 액체 응축막, 고체막을 이루고 있음을 알 수 있었고, 2차 및 3차 압축

팽창의 경우 1차 압축시보다 분자당 점유면적이 적어져 매우 안정된 고체막을 형성하여 LB막을 제막하기에 적합하였다.

2. ITO상에 제막한 polyamic acid 알킬염 LB막은 비가역적 산화반응을 나타내었다.
3. 순환전류전압법에서 전해질 농도가 증가함에 따라 전자 전달체 또한 증가하여 임계 산화전류값도 더 높았다.
4. Polyamic acid LB막에서 확산계수는 다층막일수록 확산계수 값이 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. S. Lee, H. K. Shin, J. S. Chang, and Y. S. Kwon, A study on the current-voltage properties of dipyridinium molecule using scanning tunneling microscopy, *J. KIEEME*, **18(7)**, 622 (2005).
2. M. H. Bae, K. H. Song, T. G. Park, and K. H. Park, Dynamic behaviors of externally-stimulated monolayers on the water surface, *J. KIEEME*, **13(4)**, 318, 2000.
3. X. Zhai, and J. M. Kleijn, Molecular structure of dipalmitoyl phosphatidyl choline Langmuir-Blodgett monolayer studied by atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, **304**, 327 (1997).
4. J. Y. Lee, G. C. Sung, C. H. Yang, D. S. Shin, C. K. Kim, and Y. S. Kwon, Investigation of the monolayer

- LB film properties of a silsesquioxane hybrid containing phenyl groups using SPM, *Thin Solid Films*, (2009), doi:10.1016/j.tsf. 2009.07.095.
5. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2006).
 6. T. C. Son, N. S. Kim, and K. H. Park, The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
 7. K. H. Park and T. G. Park, A Study on the Photoisomerization of Fatty Acid and Polyamic Acid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(3)**, 75 (2003).
 8. J. M. Ouyang, Z. M. Zhang, C. X. Huang, X. Q. Yao, H. Y. Liu, and X. M. Hu, Properties of mixed monolayer and LB films of chiral amino acid porphyrin, *Colloids and Surfaces*, **175**, 99 (2000).
 9. Rakesh K. Pandey, K. A. Suresh, and V. Lakshminarayanan, Electron transfer studies on cholesterol LB films assembled on thiophenol and 2-naphthalenethiol self-assembled monolayers, *J. Coll. Inter. Sci.* **315**, 528 (2007).
 10. R. Li, Q. B. Chen, D. Z. Zhang, H. L. Liu, and Y. Hu, Mixed monolayers of Gemini surfactants and stearic acid at the air/water interface, *J. Coll. Inter. Sci.*, **327**, 162 (2008).
 11. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **10** 519 (1999).
 12. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tech.*, **14**, 356 (2003).
 13. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dkker (1984).
 14. R. S. Nicholson and I. Shain, *Theory of Stationary Electrode Polarography*, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
 15. H. S. Kim Y. I. Yun, E. J. Cho, Y. H. Choi, and M. Y. Oh, Analysis of Electrocoagulation Process using Faraday's Law, *J. Indus. Tech.*, **21**, 351 (2001).