

유기박막의 자격전달에 관한 연구

12-11-13

A Study on the Stimulus Transmission of Organic Thin Films

이경섭*, 조수영**, 김성진**, 강용철***, 岩本光正****

(Kyung-Sup Lee*, Cho Su Young**, Sung-Jin Kim**, Yong-Chul Kang***, Mitsumasa Iwamoto****)

Abstract

Displacement current was generated in the pressure stimulus and light stimulus. Solution of azobenzene molecules (8A5H) have to character trans-to-cis.

The Maxwell displacement current measuring technique has been applied for the investigation of azobenzene organic thin films under alternating photoirradiation with ultraviolet(360nm) and visible(450nm) light. The displacement current was generated due to the trans-to-cis photoisomerization by irradiation with ultraviolet light($\lambda_1=360\text{nm}$). Whereas the displacement current was generated in the opposite direction due to the cis-to-trans photoisomerization by irradiation with visible light($\lambda_2=450\text{nm}$).

As result, the displacement current generated during monolayer compression was also investigated in connection with phase transitions to show certainly phase transition in pressure. Also, certainly stimulus appear low pressure and high pressure in photoirradiation to see different every moment phase transition.

Key Words(중요용어) : Displacement current(변위전류), Light stimulus(광자격), Phase transition(상전이), Photoirradiation(광조사)

I. 서 론

최근 전기전자공학의 산업분야에서 다기능 초소형 디바이스의 필요성에 따라 유기재료들을 이용한 초박막소자의 개발이 주목받고 있으며, 유기 초박막의 연구는 구조적(기초 연구), 기능적(응용 개발 연구) 측면에서 진행되고 있다^[1,2].

유기재료를 이용한 디바이스에의 응용은 이용 형태에 따라 다양한 전기적 특성을 얻을 수 있다고 하는 점에서 주목받고 있다^[3,4].

유기재료를 이용한 초박막 제작 방법 중의 하나인

Langmuir-Blodgett(LB)법은 분자배열상태 및 방향을 제어하기 쉽고 단분자층의 두께를 수 Å ~ 수십 Å의 초박막으로 제작할 수 있다는 점에서 전기전자소자, 바이오센서, 광전소자, 열전소자 등 기능성소자에 응용이 가능한 방법으로 알려져 왔으며, 최근 연구된 결과들로 보아 LB법으로 제작된 초박막은 바이오센서, 유전체, 절연체 및 액정 등의 응용분야에서 실용화에 대한 가능성을 나타내고 있다^[5-8].

따라서 본 연구에서는 광전소자에의 응용이라는 관점에서 변위전류를 이용하여 광이성화 특성을 갖는 아조벤젠 유기단분자막을 수면에 전개시켜 압력자격에 의한 유기단분자의 표면압 변화와 변위전류 발생 형태를 측정하였으며, cis-trans 구조로 알려진 아조벤젠 유기단분자막에 자외선과 가시광선 영역의 광을 외부자격으로 인가시켜 광자격에 따른 변위전류를 검출하여 비교해 보았다.

II. 실험

그림 1은 본 실험에 사용된 시료의 분자구조이다. 분자는 cis-trans 광 이성화 반응구조인 $N = N$ 의

* : 동신대학교 공과대학 전기전자공학과
(전남 나주시 대호동 252번지, Fax : 0613-330-2909 E-mail : kslee@dongshinu.ac.kr)

** : 동신대학교 대학원 전기전자공학과

*** : 광주보건대학 의공학과

**** : 東京工業大學 工學部 電子物理工學科

1999년 7월 15일 접수, 1999년 10월 20일 심사완료
<'99 춘계학술대회에서 추천된 논문임>

아조기를 가지고 있는 4-octyl-4-(5-carborul/pentamethy/emeoxy) - azobenzene (8A5H)로서 광자력에 의해 아조기 부분이 cis-trans로 활발하게 반응을 할 수 있는 조건을 갖추고 있다. 8A5H는 C_8H_{17} 의 소수기와 $C_5H_{10}COOH$ 의 친수기를 갖는 양친매성물질로 구성되어 있으며, 클로르포름을 용매로 사용하여 0.6mol/l 의 농도로 조성하였다.

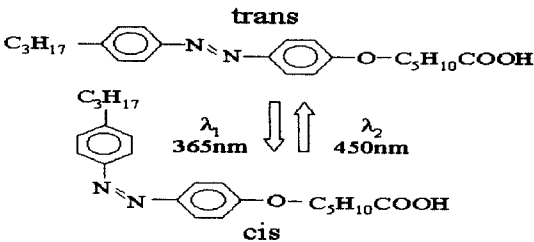


그림 1. 8A5H의 분자구조
Fig. 1. Molecule structure of 8A5H

그림 2는 본 실험에 사용한 측정장치로서, 베리어가 장착된 트러프와 광원으로 사용된 Xenon lamp, 유기박막의 표면압 측정을 위한 압력 센서 및 전류 측정을 위한 전극으로 구성되어 있다

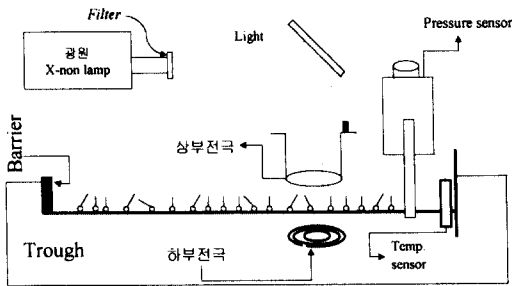


그림 2. 실험 장치
Fig. 2. Exerperimental apparatus

상부 전극의 면적은 45.6cm^2 로서 투명 도전성 전극을 스테인레스 스틸로 실드하였으며, 전극과 수면 사이의 거리는 LCZ Meter를 이용하여 1.0mm 로 조정하였고 pH 5.8, 온도 $20 \pm 1.0\text{[}^\circ\text{C]}$ 의 순수물 사

용하였다. 압력자력은 유기단분자를 수면 위에 전개시켜 약 5분 정도 유기박막을 안정시킨 후 barrier를 40[mm/min] 의 속도로 압축하였으며, 광자력은 유기단분자 막의 표면압을 각각 다르게 하여 광원인 크세논 램프에 필터를 이용하여 광을 조사하였다.

그림 3은 고체기판 위의 단분자막에서 변위전류를 측정하기 위한 장치이다. 하부 전극은 SnO_2 를 이용하였고, 그 위에 단분자막을 3층으로 제작하였으며, 상부 전극 면적 $1\text{[cm}^2]$ 의 투명 ITO glass를 이용하였다. 상부 전극과 단분자막과의 간격은 LCZ Meter를 이용하여 1[mm] 로 조정하였다.

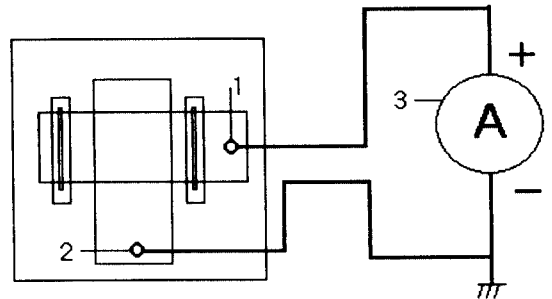


그림 3. 변위전류 측정 장치
Fig. 3. Displacement current measuring apparatus
1 : 전극 1(상부전극), 2 : 전극 2(하부전극), 3 : 전류계

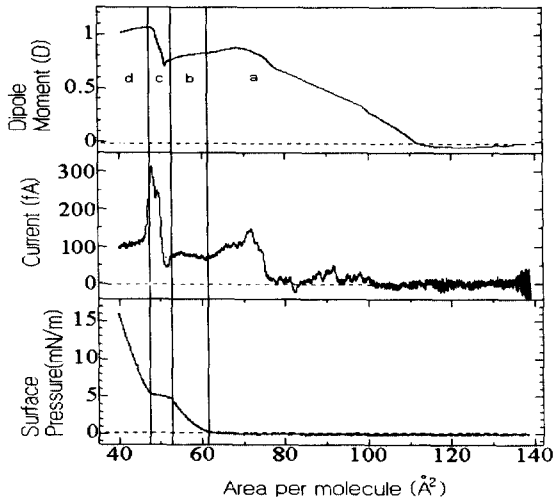
II. 결과 및 고찰

8A5H 단분자막을 수면 위에 전개하여 압력자력에 따른 변이와 광자력에 따른 변이를 변위전류로 검출하였으며 제작조건에 따라 1, 3 및 5층을 제작한 후 흡수율과 광자력에 따른 변이를 변위전류로 측정하였다.

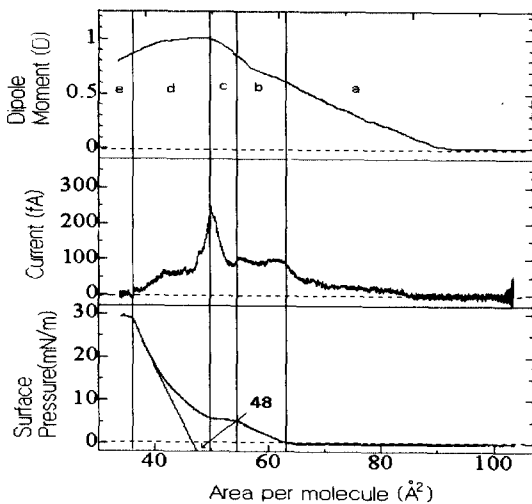
그림 4는 8A5H 단분자막의 압력자력에 따른 변위전류와 쌍극자 모멘트 및 표면압 변위를 측정된 결과이다. 그림 4(a)는 유기단분자의 분자구조 중 소수기 체인에 의존한 변위전류 발생 지점을 관측하기 위해 비교적 낮은 압력에서의 실험결과이다.

분자의 점유면적은 $140 \sim 40\text{[A}^2]$ 까지 압축하였으며 압축이 시작되었을 때 변위전류는 발생하지 않았고, 압축이 계속됨으로써 분자의 점유면적이 적어짐으로 인해 $80\text{[A}^2]$ 부근에서부터 분자의 배향상태가 기상, 기액상, 액상, 액고상, 상태로 변화되어져 변위

전류가 발생되었음을 알 수 있었다.



(a) 낮은 압력에서 π -A, I-A, 쌍극자모멘트
(a) π -A, I-A, Dipole moment in low pressure



(b) 높은 압력에서의 π -A, I-A, 쌍극자모멘트
(b) π -A, I-A, Dipole moment in high pressure

그림 4. 분자당 점유면적에 대한 표면압, 변위전류와 쌍극자모멘트

Fig. 4. Dipole moment and Surface pressure, displacement current with area per molecule

그림 4(b)는 분자의 배향구조를 관측하기 위해 높은 압력에서의 실험 결과이다. 압력자격을 인가시켜 표면압이 증가하기 시작한 64[Å²]까지는 기상상태로 평가되어지며 변위전류의 발생 지점이 낮은 면적에서 보다 빠른 70[Å²]부근에서 관측되는 것으로 보아 소수기 체인들의 상호작용이 크게 작용한 것으로 생각된다. 표면압이 증가하기 시작한 b영역은 기상/액상 상태의 상전이 형태로 보여지며 c영역은 단일액상상태로서 변위전류의 피크값은 약 250[fA]로 검출되었다. d영역은 누적막 제막조건인 단일 고상상태로 여겨지며 표면압의 최대 값은 30[mN/m]임을 알 수 있었다.

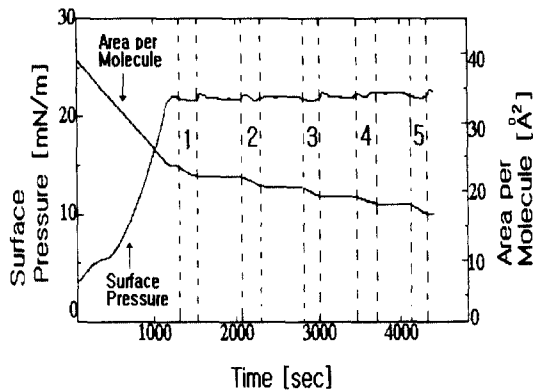


그림 5. 8A5H LB막의 누적 결과
Fig. 5. Deposition result of 8A5H LB films

그림 5는 8A5H을 π -A로부터 얻어진 제막조건에 의해 Y-type으로 5층을 누적시켜 시간에 따른 표면압의 변화와 분자당 점유면적의 변화를 나타낸 누적전이비의 결과이다.

그림 중 1영역 이전 누적 조건에 의해 결정된 표면압에서 단분자막이 충분히 안정된 후 (제 1지연시간) 1영역에서 1층을 누적시켰으며 표면압의 감소에 따라 barrier는 압축되어져 제막 조건의 일정 압력을 유지하며 제 2지연시간을 거쳐 2영역에서 2층막을 기판에 누적하였으며, 계속적으로 제 3, 4, 5지연시간을 거쳐 3, 4영역 및 5영역에서 5층막을 누적시킨 누적전이비이다. 누적전이비의 결과로 보아 표면압의 변화와 점유면적의 변이가 잘 일치함을 알 수 있었다.

그림 6은 본 실험에 사용된 시료의 흡수율을 나타낸 것이다. cis-trans의 광 이성화 성질을 갖는 8A5H의 800[nm]부터 200[nm]까지의 영역중 340[nm]에서

흡수율이 최대 값으로 나타남을 알 수 있었다.

그림 7은 8A5H 유기단분자를 slide glass에 Y-type으로 1, 3 및 5층을 제작한 후 UVspectrophotometer로 흡수율을 측정된 결과이다. 약 397 [nm] 부근과 430 [nm] 부근에서 흡수율의 최대 값을 볼 수 있었는데 이는 397 [nm]에서 trans-아조벤젠의 $\pi-\pi$ 전이대에 해당하고 430 [nm]에서 cis-아조벤젠의 $\pi-\pi$ 전이대에 해당하므로 trans-cis 광이성화가 자외선(λ_1)과 가시광선(λ_2)을 조사함으로써 시작된다는 것을 알게 되었다. 또한 실험에 이용된 λ_1 과 λ_2 의 근사값으로 적용할 수 있었으며 1층, 3층, 5층의 흡수율 크기가 비례하여 나타남으로 보아 제작상태가 양호함을 확인할 수 있었다.

그림 8과 9는 표면압이 각각 0.1 [mN/m]과 6

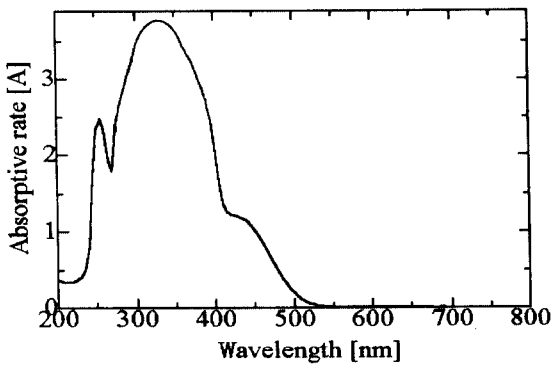


그림 6. 8A5H의 흡수율
Fig. 6. Absorption of 8A5H

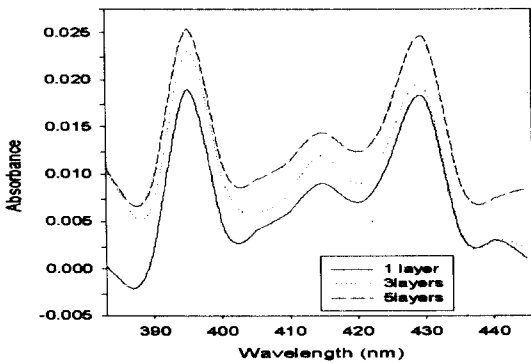


그림 7. LB박막의 흡수율
Fig. 7. Absorption rate of LB thin films

[mN/m]에서 8A5H 유기단분자막에 자외광과 가시광을 조사했을 때 변위전류이다. 자외광(λ_1)을 조사시에는 trans에서 cis로, 가시광(λ_2)을 조사시에는 cis에서 trans로 분자의 광이성화에 따라 발생된 변

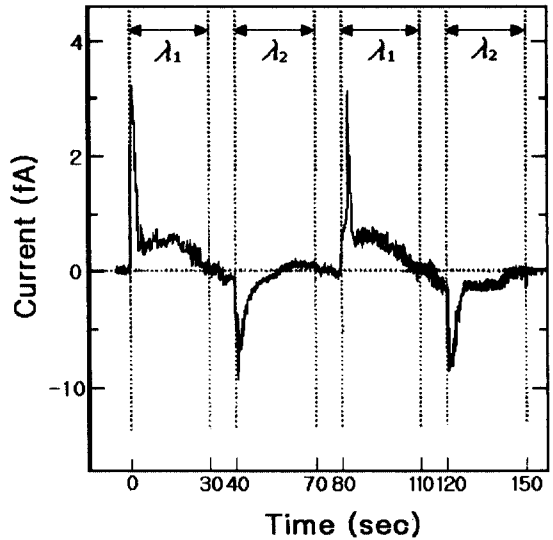


그림 8. 낮은 압력(0.1 mN/m)
Fig. 8. Low Pressure(0.1 mN/m)

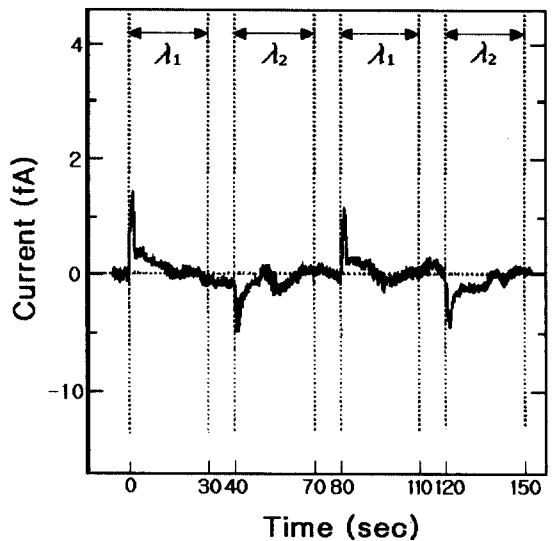


그림 9. 높은 압력(6 mN/m)
Fig. 9. High Pressure(6 mN/m)

위전류이다. 낮은 압력일 때가 높은 압력일 때보다 변위전류의 크기가 크게 나타남으로 보아 이는 분자 밀도가 낮을 때 분자의 쌍극자 모멘트가 크다고 생각 되어진다.

그림 10은 기관에 누적시킨 8A5H 유기단분자막의 cis-trans, trans-cis 반응 결과이다. 발생한 변위 전류의 크기는 낮은 압력일 때 보다 비교적 적게 나타났지만 기관에 누적된 분자의 반응 상태로 보아 고체 기관중의 분자 단위의 광전 특성을 변위전류로 검출할 수 있다는 가능성을 알 수 있었다.

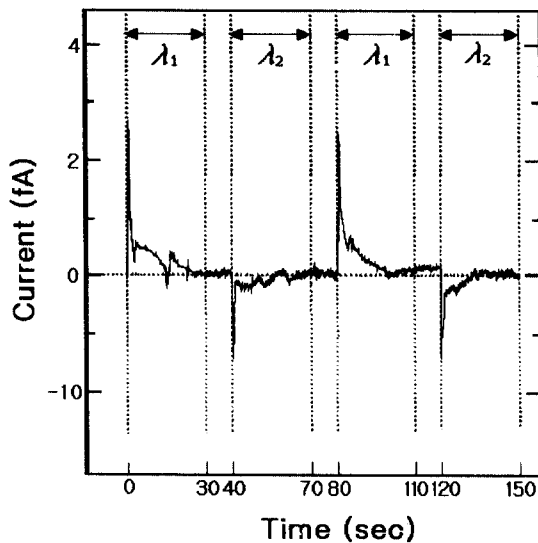


그림 10. LB박막의 광조사
Fig. 10. Photoirradiation of LB thin films

IV. 결 론

본 연구에서는 8A5H 유기단분자막의 압력자극에 의한 표면압, 변위전류를 검출하여 이에 대한 물성평가를 하였고, 누적을 위한 제막조건을 검출하여 제막 하였으며 제막된 박막에 광자극을 인가시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 8A5H 유기단분자막에 압력자극을 인가시켜 표면압, 쌍극자 모멘트 및 변위전류를 측정하였으며 3차례의 상전이를 관측할 수 있었다.
2. 광조사시 cis-trans 반응에 의해서 발생한 변위 전류의 최대 값은 낮은 압력의 경우가 높은 압력

일 때보다 크게 나타남을 알 수 있었다.

3. 압력자극의 경우 변위전류 형태는 positive 방향으로 발생되어지나 광자극의 경우 positive와 negative의 양방향으로 발생되어짐을 알 수 있었다.
4. 제막된 유기박막에 광자극을 인가시켜 자적 전달에 따른 변위전류를 검출할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 1997년도 핵심전문연구(971-0911-070-1)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 岩本 光正, "高分子LB膜の界面電子物性と光の用", 表面, Vol. 31 No. 5 pp. 19(361)-32(374), 1993.
2. Mitsumasa Iwamoto and Koji Ohnishi, "Investigation of the photoresponse of lipid monolayers", J. Appl Phys., Vol. 76, No. 12, pp. 8121-8128, 15 December 1994.
3. Mitsumasa Iwamoto, Koji Ohnishi and Xiaobin Xu, "Detection of Molecular Switching in Single Monolayers by Maxwell-displacement-current-measuring technique", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 pp. 3814-3819 Part 1, No. 7B, July 1995.
4. Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, and Haruhiko Naruse "Generation of Maxwell displacement current from spread monolayers containing azobenzene", J. Appl Phys., 72(4), 15 August 1992.
5. Tomoo Sato, Masato Kijima, Yoshihiro Shiga, and Yoshiro Yonezawa, "Photochemically Controlled Ion Permeability of Liposomal Membranes Containing Amphiphilic Azobenzene", Langmuir, pp. 2330-2335, 1991, 7.
6. David L. Beveridge and H·H·Jaffe "The Electronic Structure and Spectra of cis-and-trans-Azobenzene" Journal of the American Chemical Society, pp. 1948-1953, May 5, 1996.
7. Takeshi Sawai, Junzo Umemura, and Tohru

Takenaka, "UV Absorption Spectra of Azobenzene-Containing Long-Chain Fatty Acids and Their Barium Salts in Spread Monolayers and Langmuir-Blodgett Films",

Langmuir, pp. 1378-1383, 1989, 5.

8. 이경섭, 권영수의 3인 "광이성 유기막의 배향 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 춘계학술대회 논문집, pp. 248~250, 1996.