

# 수면상 단분자막의 거동에 의한 변위전류 측정

## Measurement of the displacement current induced by the dynamic behavior of monolayer at the water surface.

박 태 곤\*  
박 근 호  
권 영 수  
강 도 열

T. G. Park\*  
K. H. Park  
Y. S. Kwon  
D. Y. Kang

창원대학교 전기공학과  
창원대학교 공업화학과  
동아대학교 전기공학과  
홍익대학교 전기·제어공학과

Dept. of Electrical Eng., Changwon Univ.  
Dept. of Chemical Tech., Changwon Univ.  
Dept. of Electrical Eng., Donga Univ.  
Dept. of Electrical & Control Eng.,  
Hongik Univ.

### ABSTRACT

We investigated the structural changes of the organic molecules of azobenzene-containing long-chain fatty acids which show the cis-trans photo-isomerization characteristics.

The dynamic behavior of these polar molecules on the water surface of the Kuhn type LB deposition apparatus was detected electrically by using the displacement current method.

### 1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB) 박막에 대한 연구는 주로 화학자들에 의해 오래전 부터 연구되어 왔다. 이 LB박막 기술은 수면상에 전개된 분자를 일정한 압력으로 압축하여 안정된 단분자막을 형성하고, 이 분자막을 그대로 고체 기판 위에 단층 혹은 다층막으로 누적 시키는 기술로서, 방향성이 우수한 분자막을 형성 할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또한, 최근에는 전자소자, 비선형 광학, 열전소자 및 바이오 센서 등의 기능성 분자소자에 응용가능성이 밝혀지면서, 전기 전자 분야의 연구자 들에게도 큰 관심을 불러 일으키고 있는 연구과제의 하나이다. 이와같은 LB막은 수면상에 전개된 단분자막(L막)이 그대로 고체기판상에 누적되므로 수면상의 단분자막의 분자구조와 그 물리화학적 연구가 선행되어야 우수한 박막의 제작이 용이하다. L막은 이차원적이고 계면적인 구조로서, 흥미로운 물리화학적 성질을 나타낸다. 이 성질을 관찰하는 방법에는, 표면압측정법, 표면전위법, 형광현미

경법, 변위전류법 등 여러가지가 있다.[1] 특히, 변위전류법은 유극성 분자들로 이루어진 단분자막의 배향변화 및 구조변화를 전류로 감지할 수 있는 측정법으로서, 최근 일본에서 개발되어 크게 그 효용성을 인정 받고 있으며 국내에도 개발자에 의해 수차례 소개된 바 있다.[2],[3] 이 방법은 L막 또는 LB막에 가해진 자극이 전극간의 전류로 측정되며 측정기술의 개발이 바로 응용소자에 적용되는 장점을 지니므로 반드시 국내에 맞도록 도입 하여야 할 과제의 한가지로 사료된다.[4],[5],[6],[7],[8]

본 연구에서는, 자체제작 한 가장 기본적인 박막장치인 Kuhn형 LB막 장치에 변위전류 측정 시스템을 구성하여, 분자의 유기분자를 수면상에 전개하고, 베리어의 압력을 받기 시작하여 안정된 단분자막을 형성할 때 까지의 분자거동에 의한 변위전류를 측정하였다. 베리어의 압력에 따라 상부전극의 밀로 분자들이 모여 들고, 수면상에 누워 있던 분자의 소수기 부분이 수면으로 부터 일어서는 거동을 전류로 관찰 할 수 있었다.

### 2. 실험

#### 2.1. 측정장치의 구성 및 원리

측정테이블에 방진장치를 하여 진동의 영향을 받지 않도록 하였으며, 알미늄판으로 제작된 실드 상자 속에 측정장치를 넣어 외부 잡음의 영향을 받지 않도록 하여 그림 1과 같이 한쌍의 전극으로 측정회로를 구성 하였다. 상부전극은 면적 36[cm<sup>2</sup>]의 알미늄판을 공기중에 설치하고 마이크로미터로 미세 위치조정이 가능 하도록 하였으

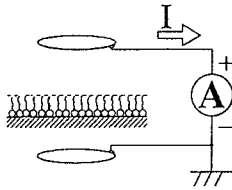


그림 1 변위전류법의 전극구성도

며, 전극과 마이크로미터는 테프론봉으로 연결하여 전기적 절연을 유지하였다. 하부전극은 나선형의 금선을 수중에 설치하였다. 양전극은 전류계를 통하여 전기적으로 접속하였으며 모든 전기적결선은 동축선의 중심선을 사용하고 실드선은 접지하였다. 변위전류는 electrometer(Keithley 617)를 사용하여 측정하고 측정치는 A/D변환기를 통하여 컴퓨터에 기록하였다.

유극성 분자들이 수면에 놓이면 공기를 절연층으로 하여 미소거리 이격되어 있는 상부전극에 식 (1)과 같은 전하가 유도된다.

$$Q_1 = - \frac{N}{d} m_z - \frac{\epsilon_0 S}{d} \Phi \quad (1)$$

여기서, N은 수면상의 분자 중 상부전극 밑에 들어온 분자의 수,  $m_z$ 는 유극성 분자의 수직성분 쌍극자 모멘트, d는 수면과 상부전극 간의 이격거리, S는 상부전극의 면적,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율 그리고  $\Phi$ 는 수면의 표면전위이다.

수면에 전개된 유극성 분자가 압력, 빛 등에 의해 자극을 받으면 변위전류 I가 양 전극간에 흐르게 된다. 식 (1)을 시간에 대해 미분하여 변위전류 I는

$$I = \frac{N}{d} \frac{dm_z}{dt} + \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{\epsilon_0 S}{d} \frac{d\Phi}{dt} \quad (2)$$

와 같이 된다.

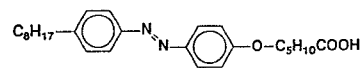
식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 변위전류는 분자배향의 변화(1항), 상부전극 밑의 분자의 수의 변화(2항) 그리고 수면의 표면전위의 변화(3항)에 기인한다. 그러나 배리어의 압력 등에 의한 표면전위의 변화는 무시할 수 있으므로, 압력에 따른 변위전류는 주로 분자가 압력을 받아 전극 밑에 모여 그 수가 증가하는 성분과 수면에 누워 있던 소수기 부분이 수면에서 바로 서면서 수직성분 쌍극자 모멘트가 증가하는 것에 기인함을 알 수 있다.<sup>[9]</sup>

## 2.2 재료 및 측정방법

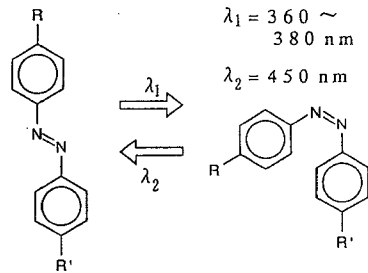
본 실험에 의해 변위전류 측정 시스템이 구축되면, 빛에 의한 광이성화 특성을 변위전류로 측정할 계획이므로, 실험용 재료로서 알킬쇄 중에 빛에 민감한 아조벤젠기를 갖는 8A5H분자(4-octyl-4'-(5-carboxyl-pentamethyleneoxy)-azobenzene)를 일본의 Dojindo Lab. Co.로부터 구입하여 chloroform용매에  $6 \times 10^{-4} M/l$ 의 농도로 용해하여 사용하였다. 이 분자는 그림 2와 같은 구조를 가지며 빛의 조사에 의해 trans-cis 분자구조변화를 나타내는 특징

을 갖는다. 이의 확인을 위하여 용액 상태의 분자에 340[nm]와 450[nm]의 광을 조사하고, 흡수 스펙트럼의 변화를 UV spectrophotometer로 관찰하였다. 광원은 Xenon 램프를 사용하고 필터로 조사광의 파장을 선택하였다. 또한, LB막을 석영기판에 20[mN/m]의 표면압에서 수직부착법으로 누적하여 용액과 마찬가지로 흡수스펙트럼의 변화를 측정하였다.

수면상 L막의 변위전류 측정은 자체제작한 Kuhn형 LB막 장치에서 이루어 졌다. 탈이온화된 순수를 측정수조에 채우고 8A5H용액을 전개하여 변위전류를 측정하였다. 측정용액을 수면에 전개한 후 5분이 경과하면 용매인 chloroform은 모두 증발하고 그림 1과 같이 분자들의 소수기부분(알킬쇄)이 위로 향한 형태로 수면에 저밀도로 존재한다. barrier로 압축을 시작하면 수면상의 분자들이 밀집하여 고밀도의 단분자막을 형성하게 되는데, 두전극 사이의 분자의 수가 증가하고 또한 압축에 의해 분자가 세워짐으로 인한 쌍극자 모멘트의 변화가 생겨 상부전극에 전하가 유도되며, 이로 인한 변위전류가 흐르게 된다. barrier의 압축을 멈추면, 두전극 사이의 분자의 변화가 없어져 변위전류는 흐르지 않는다. barrier가 멈추어 변위전류가 0인 상태에서, 어떤 외부자극에 의해 단분자막의 분자구조가 변화 한다면 상부전극에 유도되는 전하변화에 의한 변위전류의 측정으로서 분자구조변화를 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 외부자극으로서 barrier의 압력을 가하여 변위전류를 측정 하였다.



8A5H 분자의 분자구조



아조벤젠기의 cis-trans 광이성화 반응

그림 2 8A5H의 분자구조와 아조벤젠기의 cis-trans 광이성화

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 용액상태의 8A5H분자가 빛의 조사에 의해 분자변화를 일으키는 현상을 흡수스펙트럼으로 측정한 결과이다. 340[nm]의 빛을 1분간 조사하였을때, 360[nm]부근의 피크는 짧은 파장의 영역으로 이동하여 흡수도가 줄어들며 450[nm]부근의 흡수도가 증가 하였다. 이는 trans 상태의 아조벤젠기가 cis상태로 변화하였음을 나타내며,

다시 450[nm]의 빛을 30초 조사하면 360[nm]의 흡수도가 증가하고 450[nm]의 흡수도가 감소하여 trans 상태로 돌아가고 있음을 알 수 있다. 그림 4는 수평부착법으로 석영기판에 LB단분자막을 누적하고 빛을 조사한 경우의 흡수스펙트럼의 측정결과로서, 용액의 경우와 유사한 결과를 나타내며 우수한 가역성을 띄고 있다. 또한 cis로 변화된 상태의 LB막을 어두운 상태에서 12시간 경과 시킨 이후에도 같은 흡수스펙트럼 특성을 지니는 것으로 보아 빛에 의해 trans에서 cis로 변화를 일으킨 8A5H분자가 메모리 특성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다.

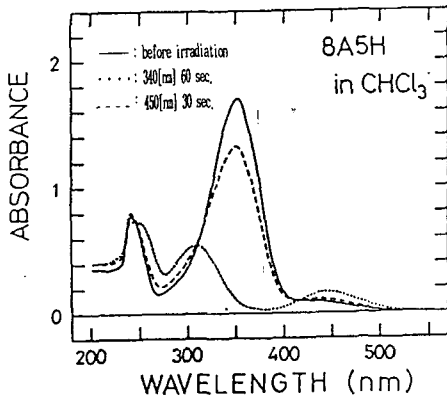


그림 3 8A5H 용액의 빛 조사에 의한 흡수스펙트럼의 변화

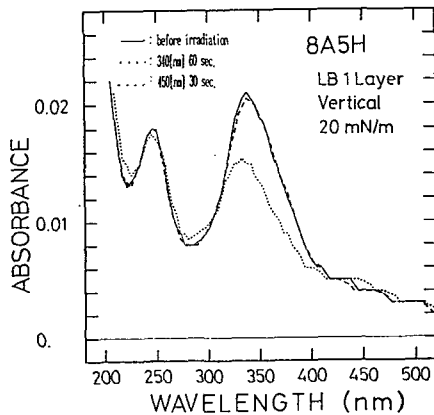


그림 4 8A5H 단분자층 LB막의 빛 조사에 의한 흡수스펙트럼의 변화

DISPLACEMENT CURRENT (8A5H)  
200 [nm], before press

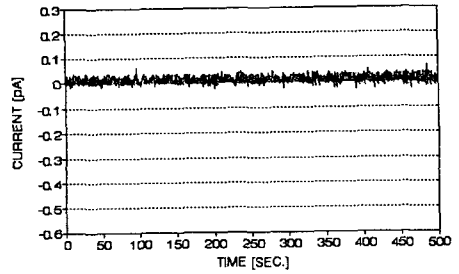


그림 5 수면상에 전개된 분자에 압력 가하기 이전의 변위전류

DISPLACEMENT CURRENT (8A5H)  
200 [nm], 35 [mN/m]

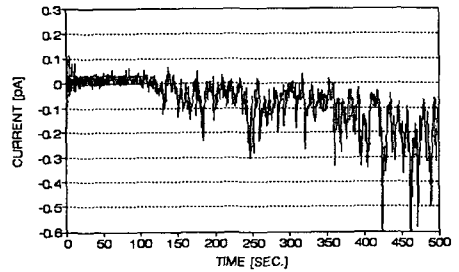


그림 6 수면상 단분자막에 35[mN/m]의 표면압으로 압력을 가한 경우의 변위전류

DISPLACEMENT CURRENT (8A5H)  
200[nm], 40[mN/m]

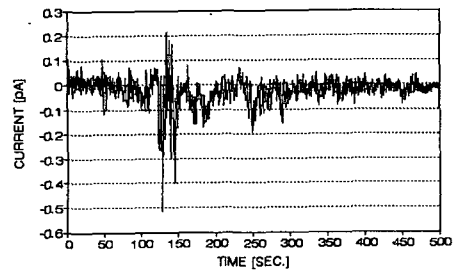


그림 7 수면상 단분자막에 40[mN/m]의 표면압으로 압력을 가한 경우의 변위전류

그림 5는 수면상에 분자를 전개하여 베리어의 압력을 가하기 전의 양전극간의 전류를 측정된 결과이다. 상부전극 아래에 전개된 분자의 갯수와 쌍극자 배향의 변화가 없으므로 전류가 흐르지 않음을 알 수 있다. 그림 6은 전개된 분자에 베리어로 압력을 가하여 표면압이 35[mN/m]인 경우의 변위전류이다. 압력이 가해지고 처음의 100여 초 동안은 큰 전류가 흐르지 않다가 그 이후부터 -방향의 전류가 강하게 흐르기 시작하고 있으며, 표면압이 35[mN/m]에 도달하고 500초가 지난 후에도 계속하여 같은 방향의 전류가 흐르는 것으로 보아 분자의 상태변화가 계속되고 있음을 알 수 있다. 그림 7은 베리어의 무게추의 무게를 증가시켜 40[mN/m]의 표면압으로 분자를 압축한 경우의 변위전류이다. 표면압 35[mN/m]인 경우 보다 빠른 시간에 변위전류가 흐르기 시작하며, 300초 이후 부터는 변위전류가 비교적 적게 흐르기 시작하여 안정된 막을 형성하기 시작함을 알 수 있었다. 8A5H분자를 하나의 쌍극자로 생각할 경우 수면에 접촉되는 친수기를  $\delta^-$  그리고 상부전극 방향을 향하고 있는 소수기를  $\delta^+$ 로 볼 수 있으며, 수면상에 전개된 분자들이 베리어의 압력을 받으면 상부전극 밑의 쌍극자의 수가 증가하며, 동시에 분자간의 밀착현상으로 분자가 수면으로 부터 보다 수직으로 일어 서므로 상부전극에는 -전하가 유기되며 이에 의한 -방향의 변위전류가 흐르는 이론과 일치되고 있다. 압력을 받아 변위전류가 흐르기 시작한 후 다시 변위전류가 0이 되는 시간을 수면상 단분자막이 안정된 시점으로 생각할 수 있으므로 우수한 LB막을 누적시킬 최적조건을 변위전류의 측정에 의해 찾을 수 있을 것으로 사료된다. 또한 변위전류가 0인 안정된 단분자막의 상태에서 분자에 빛을 조사하면 광이성화 특성을 갖는 것으로 확인된 8A5H분자의 구조변화에 의한 쌍극자 모멘트의 변화가 변위전류로 관측될 것으로 예상된다. 그러나  $\pi$ -A극선과의 비교를 통한 분자의 미세변화의 분석과 쌍극자 모멘트의 계산 등 정량적인 특성 측정을 위해서는 Kuhn 형 장치의 베리어를 일정한 속도로 제어하고 그 위치를 측정하여 분자의 점유면적을 계산하는 방법이 보강되어야 함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 변위전류 측정시스템을 가장 기본적인 LB막 제조장치인 Kuhn형 장치에 적용하여, 고가의 실험장치를 사용하지 않고도 수면상 단분자막을 관찰 제어할 수 있는 방법을 제시 하였다. 실험결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 8A5H분자는 용액상태와 단분자층 LB막 상태에서 340[nm]의 빛을 조사하면 trans→cis로 그리고 450[nm]의 빛을 조사하면 cis→trans로 분자구조가 변화하는 가역적인 광이성화 특성을 나타내며, 변화된 구조가 장시간 지속되는 메모리 특성을 지닌다.
2. 수면상에 전개된 8A5H분자는 베리어의 압력을 받아 수면상의 밀도가 증가하고 수직방향 배향이 증가함에 따라 상부전극을 통하여 -방향의 변위전류가 흐른다.
3. 양질의 LB막을 누적할 수 있는 안정된 수면상 단분자막의 형성조건(표면압, 시간, 온도 등)을 변위전류의 측정에 의해 찾을 수 있다.

#### 참고문헌

1. 福田清成, 杉道夫, 雀部博之, "LB膜とエレクトロニクス", CMC, 1984
2. M. Iwamoto, "Displacement Current and Tunneling Conduction Current in Single Monolayers", MED '91 초청강연, 22-29, 1991
3. 박태곤, 강도열, M. Iwamoto, "전기적 측정에 의한 Mero-cyanine 단분자막의 광이성화 특성", MED '91, 33-36, 1991
4. M. Iwamoto and Y. Majima, "Investigations of the Dynamic Behavior of Fatty Acid Monolayers at the Air-Water Interface using a Displacement Current-Measuring Technique Coupled with the Langmuir-Film Technique", J. Chem. Phys. 94, 7, pp. 5135-5142, 1991.
5. Y. Majima and M. Iwamoto, "A new displacement current measuring-system coupled with the Langmuir-film technique", Rev. Sci. Instrum., 62, 26-31, 1991
6. M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi and H. Fuwa, "Generation of Maxwell displacement current across an azobenzene monolayer by photoisomerization", Nature, 353, 645-647, 1991
7. M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi and H. Fuwa, "Investigation of photo-induced molecular switching in a single monolayer by a displacement current measuring technique", J. Chem. Phys., 95, 8561-8567, 1991
8. 眞島豊, 金井裕一朗, 朴泰坤, 岩本光正, "變位電流法による單分子膜の光-電流變換(4)" 日本第52回 應用物理學會 學術講演회, 9pT/Ⅲ-8, 1991
9. 眞島豊, "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