

Disperse diazo black D(DB-D) photopolymer의 초박막 제작과 이의 물성 및 전기적 특성 연구

A manufacture of disperse diazo black D(DB-D) photopolymer ultrathin films and its physical and electrical properties[1]

정용환	홍익대학교 물리학과
김태완	홍익대학교 물리학과
변대현	홍익대학교 물리학과

Yong-Whan Jung	Dept. of Physics, Hongik University.
Tae Wan Kim	Dept. of Physics, Hongik University.
Dae-Hyun Byun	Dept. of Physics, Hongik University.

Abstract

We have made disperse diazo black D(DB-D) ultrathin films using Langmuir-Blodgett(LB) and vacuum-evaporation technique. Physical and electrical properties of the films were investigated. Solution was made with a concentration of 10^{-3} mol/l using chloroform. Moving wall apparatus (NL-LB140 S-MWC) was employed to make the LB films. X,Y and Z-type LB films were manufactured and studied by UV/visible absorbance spectra and morphology of surface using atomic force microscopy. Vacuum-evaporated DB-D thin films were made at a pressure of 10^{-5} torr. The absorption peaks appear at 200 and 400nm in the LB films and vacuum-deposited films. And we have studied photoluminescence spectrum of the DB-D films. Also TGA and DSC properties of the DB-D have been observed and current-voltage characteristics of the DB-D LB films have been measured along the perpendicular direction.

1. 서론

현재 실리콘을 중심으로 한 무기물 소자의 한계가 인식됨에 따라 유기물을 이용한 분자전자소자의 개발에 대한 연구가 국내외로 많은 주목을 받고 있다.[2] 박막의 제작 기술로서 LB(Langmuir-Blodgett)법과 진공 증착법이 있다. 진공 증착법과 비교해서 Langmuir-Blodgett(LB)법은 유기 초박막 제작에 있어서 Å급 단위로 두께를 조절할 수 있는 등 각광을 받고 있는 방법 중 하나이며, 무엇보다도 초박막을 구성하는 분자의 배열과 배향에 있어서 조절이 매우 쉽다.

본 논문에서는 disperse diazo black D(DB-D)의 초박막을 누적하여 물성 및 전기적 특성을 알아보았다.

2. 실험 결과 및 검토

2.1 성막물질의 구조

disperse diazo black D(DB-D)는 단분자 형태의 분자이며, 분자량이 262.31이다(그림 1). LB 초박막을 제작하기 위하여 용매를 클로로포름으로 선정하여 10^{-3} mol/l의 농도로 DB-D를 녹였다.

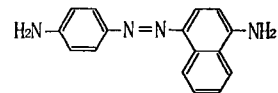


그림 1. 성막 물질의 구조.

2-2 DB-D의 π -A isotherm

수면 상에서 단분자층이 형성됨을 관찰하기 위하여 350 μ l의 용액을 분산시킨 후, 15mm/min의 속도

2-5 DB-D LB막의 PL 측정

DB-D 초박막의 PL(photoluminescence) 상태를 알아보기 위하여 PL을 측정한 결과가 그림 6이다. 348nm, 609nm, 그리고 683nm에서 PL이 관측되었다. 609nm와 683nm의 빛이 박막의 색과 같은 주황색 영역이다.

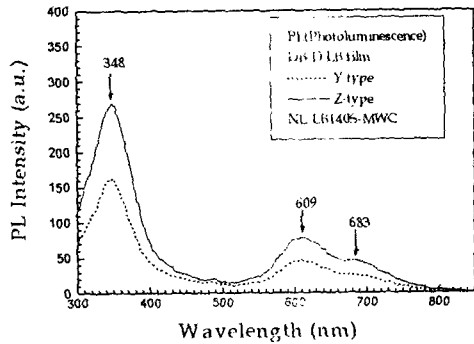


그림 6. 진공 증착한 DB-D 초박막의 PL.

2-6 DB-D LB막의 적외선 흡수 분광

적외선 영역의 빛 스펙트럼은 분자의 골격을 나타낸다. 그림 7에서 보면 1579.270 cm^{-1} , 1513.228 cm^{-1} , 1251.228 cm^{-1} 의 피크는 각각 Benzene, N=N 결합, C-N 결합을 나타낸다. Si-wafer 위에 DB-D 초박막으로 진공 증착하였다.

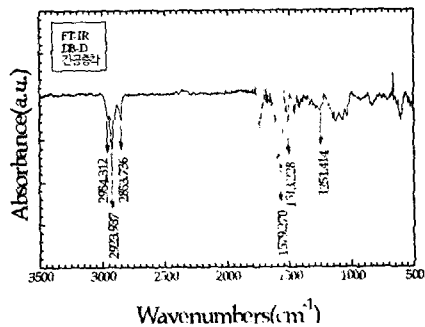


그림 7. DB-D LB 초박막의 FT-IR.

2-7 DB-D의 열적 특성

2-7-1 TGA

Disperse diazo Black D 분자의 열에 의한 화학적인 변화(흡열 및 발열 반응) 및 질량 변화를 관측하여 온도에 따른 물질의 특성을 알아보았다.

DB-D의 TGA 측정 결과 250~300°C 사이에서 측정 질량의 40%만이 남았다.

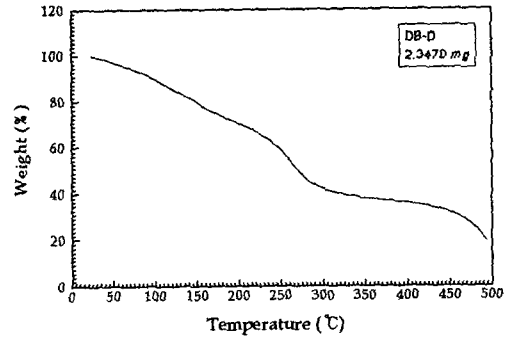


그림 8. DB-D 초박막의 TGA 특성

2-7-2 DSC

30~300°C의 온도 범위에서 분석기 안을 공기 상태를 유지하면서 5°C/min의 승온 속도로 증가시키면서 disperse diazo black D의 질량의 변화 및 열적 반응을 관찰하였다. DB-D의 DSC 측정 결과 16.245 ~166.73°C 사이에서 흡열 반응이 일어났으며, 282.48°C에서 발열 반응을 보였다.

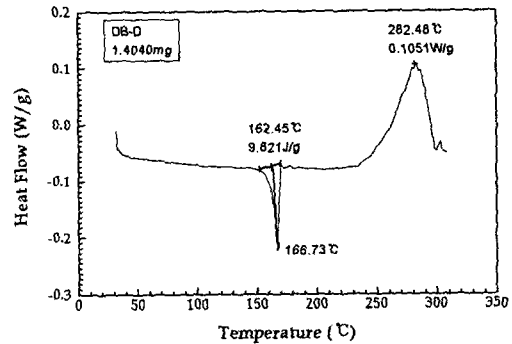


그림 9. DB-D의 DSC 특성.

2-8 DB-D LB막의 전기적 특성

전기적 측정(전하량 및 전류-전압 특성)을 위한 시편은, 알루미늄 전극은 시료의 상하부에 10^{-5} Torr의 압력에서 진공 증착하였다. 하부 전극은 공통으로 이용되었고, 그 위에 LB막을 누적하였다. 몇 개의 전극들이 전기적 측정의 신뢰성을 높이기 위해 막의 상부에 만들어 졌다. 전극의 면적(원형)은 20mm^2 이다. 시편의 구조는 그림 10과 같다.

로 barrier를 압축하면서 Π -A isotherm을 측정하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이, 기체막 상태에서 고체막 상태로의 전이가 뚜렷이 보인다. 극한 면적은 약 17\AA^2 이며, LB 초박막 누적을 위한 적정 표면압은 $10\sim 20\text{mN/m}$ 으로 판단된다.

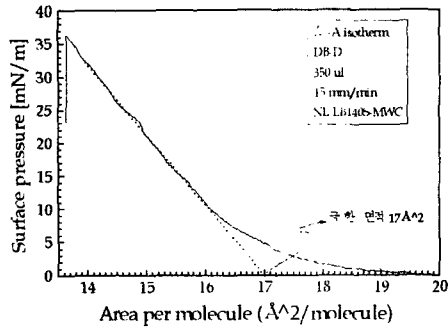


그림 2. DB-D 분자의 Π -A isotherm.

2-3 DB-D LB막의 UV/vis. 흡수 스펙트럼

그림 3은 15mN/m 의 표면압에서 누적한 Y와 Z-type의 DB-D LB 초박막을 만들어서 측정한 UV/visible 흡수 스펙트럼이다. 박막의 색은 주황색을 띠었다.

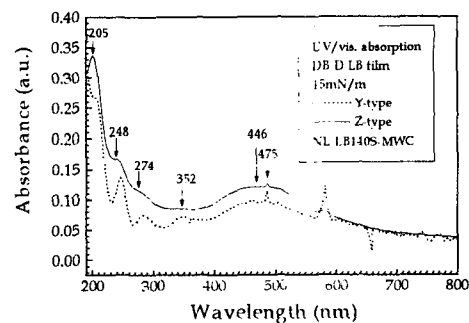


그림 3. 15mN/m 의 표면압에서 누적한 Y와 Z-type의 DB-D LB 초박막을 만들어서 측정한 UV/visible 흡수 스펙트럼.

이를 3차원적인 박막과 특성 비교를 하기 위하여 10^{-5} torr의 진공에서 수정 기판 위에 DBD를 진공 증착하여 UV/visible 흡수 스펙트럼을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에 있는 바와 같이 흡수 피크의 위치는 LB 초박막과 차이가 없으므로 2차원 상태의 초박막과 bulk 상태의 박막은 같은 물리적 특성에 의한 분자 내에서의 흡수가 관측되는 것으로 보인다. 그림 3과 4에 표시한 바와 같이 약 6개의 흡수 피크가 관찰되었다. 205nm , 248nm , 274nm ,

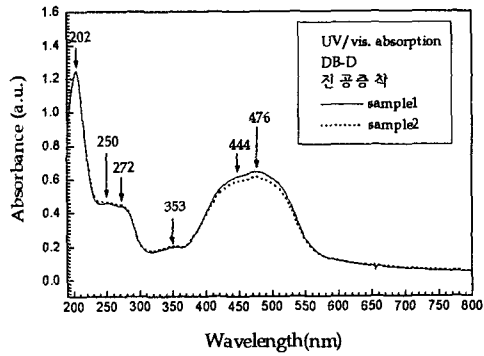
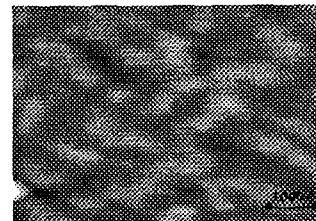


그림 4. 10^{-5} torr의 진공에서 수정 기판 위에 DB-D를 진공 증착하여 측정한 UV/visible 흡수 스펙트럼.

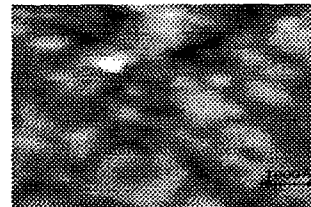
352nm , 446nm , 475nm 이다. Y-type과 Z-type의 LB 초박막은 같은 파장에서 흡수가 일어남을 알았다. 진공 증착한 박막과 LB 초박막의 큰 차이점은 475nm 영역의 흡수 피크의 세기가 진공 증착의 경우 상대적으로 매우 크게 나타났다는 점이다.

2-4 DB-D LB막의 AFM image

분자 크기에서의 배열 상태를 보기 위하여 9층의 DB-D LB박막을 AFM으로 보았으며, 그림 5에 있는 바와 같다.



(a) Y-type



(b) Z-type

그림 5. DB-D LB 초박막의 AFM image.

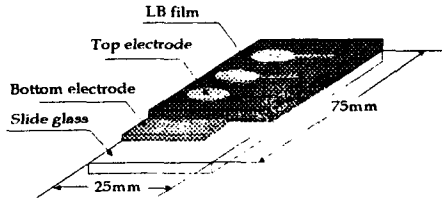


그림 10. 전기적 실험을 위한 전극의 구조.

이 전류-전압 곡선을 log-log 곡선으로 바꾸어 분석한 그림 11을 보면 0.4~4V 사이에서 ohmic을 나타내고 있고 이 구간의 저항은

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{3.6V}{89.3 \times 10^{-5}A} = 4k\Omega$$

이다.[3][4]

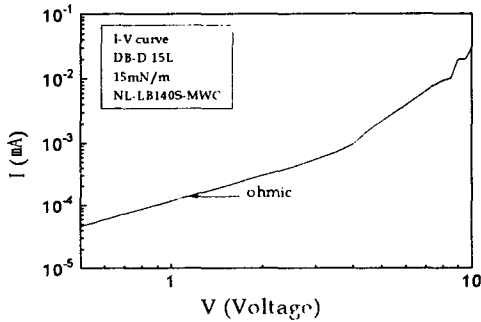


그림 11. DB-D LB막의 전류-전압 log-log 그래프.

3. 결 론

본 실험에서는 Disperse Diazo Black D를 이용하여 이를 LB막으로 제작한 후, 세사된 박막의 전기적 특성과 광학적 특성 등을 측정한 결과는 다음과 같다.

- (1) LB막 제작을 위한 적정 누적 표면압은 15 mN/m로 나타났고, 이 때의 한 분자당 극한 면적은 약 $17\text{\AA}^2/\text{molecule}$ 로 나타났다.
- (2) 수면상에 형성된 단분자막의 누적시 전이비 측정으로 Y, Z-type으로의 LB막 누적이 가능함을 확인할수 있었다.
- (3) UV/visible 측정으로 약 6개의 peak가 나타났다.(205nm, 248nm, 274 nm, 352nm, 446nm, 475nm)
- (4) 348nm, 600nm, 그리고 683nm에서 PL이 관측되었고, 600nm와 683nm와 683nm의 빛이 박막

의 색과 같은 주홍색 영역이었다.

- (5) I-V 분석 결과 0.4~4V 사이에서 ohmic을 나타내었다.

References

- [1] Michael C. Petty, Langmuir-Blodgett An introduction, Camdridge University Press, (1996).
- [2] 박영우: "전기 전도성 고분자의 물리적 특성", 폴리머, 제12권, 제4호, 6월 (1988).
- [3] 조성오 논문; "Oligo-PV 및 Azobenzene 유도체 LB 박막의 누적 및 광특성 연구", 홍익대학교 (1995).
- [4] 홍연식 박사 학위 논문: "C₂₂-Quinolinium(TCN Q) LB막 제작 기술과 고전계 전기 유도 현상", 홍익대학교, pp. 20~27 (1993).