

지방산계 박막의 구조 특성

정유라¹, 최용성¹, 황종선², 이경섭¹

¹동신대학교, ²전남도립대학

Structural Characteristics of Fatty Acid Thin films

You-Ra Jung¹, Yong-Sung Choi¹, Jong-Sun Hwang², Kyung-Sup Lee¹

¹Dongshin University, ²Jeonnam Provincial College

Abstract - In this paper, evaluation of physical properties was made for dielectric relaxation phenomena by the detection of the surface pressures and displacements current on the monolayer films of fatty acid monomolecular Arachidic Acid, Stearic Acid using compressing velocity. LB(Langmuir-Blodgett) thin films were manufacture by detecting deposition for the accumulation and the current was measured after the electric bias was applied across the manufactured MIM device. The physicochemical properties of the fatty acid monomolecular Arachidic Acid, Stearic Acid films surface structure has been studied by AFM. We give pressure stimulation into organic thin films and then manufacture a device under the accumulation condition that the state surface pressure is gas state, liquid state, solid state. Formation that prevent when gas phase state and liquid phase state measure but could know organic matter that molecules form equal and stable film when molecules were not distributed evenly, and accumulated in solid state only.

위전류법을 이용한 수면위에서 L막의 동적인 거동과 외 부자력에 의한 분자막의 전하이동 등 기초물성연구와 함께 광·변위전류변환형 기록소자의 제작 등 기능성 소자의 실용화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{[2]-[19]} 따라서 본 논문에서는 유기나노박막의 표면 구조를 측정하여 절연재료로서의 응용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

Arachidic Acid와 Stearic Acid는 극히 얇은 절연막으로서 응용이 기대되는 재료로서 소수기 알킬체인의 수가 많을수록 절연성과 강도가 커지며 좋은 전기적 특성을 갖고 있는 것으로 확인되고 있다. 본 연구에서는 유기절연물질로 알려진 장쇄지방산계 Arachidic acid과 Stearic acid를 각각 클로르포름을 용매로 하여 0.2[*m mol/l*]의 농도로 조성하여 순수한 물(pH6)에 전개하였다. 시료의 분자구조는 그림 1 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다.

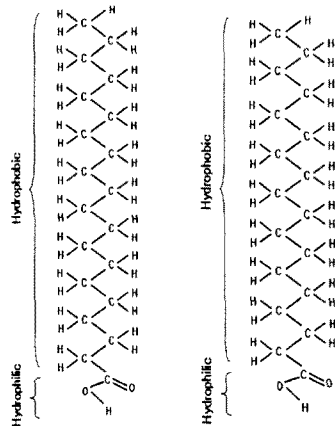
1. 서 론

나노구조의 유기분자가 가지는 가능성을 이용하려는 연구는 기존의 소자가 가지는 집적화 기술의 한계를 극복할 수 있는 새로운 소자로서의 가능성을 한층 넓히는 계기가 되었으며,^[2] 유기재료를 전기·전자소자로 이용하기 위해서는 내구성, 안정성, 기계적 강도 등을 해결해야만 하는 문제점을 안고 있기는 하지만 유기분자에 기능성이 부여된다면 이러한 단점을 보완할 수 있을 것이다.^{[1], [2]}

유기나노박막에 관한 연구는 박막을 형성하고 유기박막이 가지고 있는 물성을 명확하게 설명하는 연구가 이루어지고 있고 또한 단순히 얇은 막의 제작뿐만 아니라 유기나노박막이 갖는 분자구조의 다양성을 이용한 분자스위치 소자 개발, 초박막 가스센서, 고유전율 박막소자, 유기디스플레이, MEMS·NEMS의 응용 등 초박막이 갖는 기능에도 많은 관심이 집중되고 있다.^{[3]-[5]}

유기재료의 기능성을 소자로 응용하기 위해서는 유기재료의 박막화가 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나 분자의 배향·배열 제어와 박막의 두께 조절이 쉽고, 성막에 필요한 에너지가 작은 LB(Langmuir-Blodgett)법이 많은 연구자들에 의해 유기초박막 기술로 이용되고 있다.^[2]

LB막의 응용 분야는 절연재료와 센서재료 및 분자 Level의 전기·전자 소자 제작이라는 점에서 국내외의 연구자들에 의하여 활발한 연구가 진행되어지고 있다. 유기디바이스 구현을 위한 유기재료의 합성과 LB막의 물성연구, 유기재료를 이용한 분자전자소자의 관점에서 변



(a) Arachidic acid (b) Stearic acid

그림 1. 분자 구조

Fig. 1. Molecule structures

2.2 측정 장치

수면위 유기단분자막의 표면압 및 변위전류와 쌍극자 모멘트 측정 시스템으로 LB trough, LB Controller 그리고 Electrometer, LCZ meter, Water purification, Temperature controller 및 Computer 등으로 구성되어 있다.

측정된 전류는 미소전류이므로 Electrometer는 고감도 전류계(Keithley617)를 이용했다. trough는 한 개의 가동 배리어에 의해서 유효면적을 바꿀 수 있으며, trough 전체를 알루미늄 금속으로 덮어 전기적으로 차폐 하였다. 전류가 흐르는 방향은 상부전극에서 하부전극으로 흐르는 방향을 양으로 하였다.

하부전극은 수중에 설치되어 있고 상부전극은 합성석 영기관에 In_2O_3 또는 SrO_2 를 증착해서 만들어진 투명전극이고 광자력에 의한 변위전류의 측정도 가능하다. 전극에서는 주변의 영향을 없애기 위해 접지된 금속체에 실드를 하였다. Trough 오른쪽에 Wilhelmy형 표면압계에 의해 변위전류 검출과 함께 표면압의 측정을 할 수 있도록 되어 있으며 측정된 전류는 fA이므로, 접지나 대전에 대해서 충분히 주의할 필요가 있어 상부전극과 고감온도를 연결할 동축케이블은 되도록 짧게 하여 노이즈를 줄이도록 하였다. 케이블에 대한 압박과 굴절의 stress도 수백 fA의 노이즈가 되기 때문에 주의하였으며 그림 2는 측정시스템의 개략도이다.

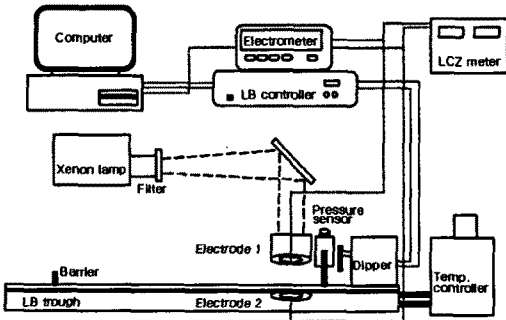


그림 2. 수면위 단분자막의 측정시스템
Fig. 2. Measurement system of monolayers films on air/water surface

2.3 MIM 구조

그림 3은 본 연구에서 제작한 MIM(Metal-Insulation-Metal)구조의 디바이스이다. 사용된 기판은 slide glass($13 \times 38 \times 1$)이며, Cr과 Au를 하부전극으로 2.1×10^{-5} [torr]에서 증착한 후 친수처리를 하였고 수면위에 시료를 전개한 후 약 10분 정도의 안정시간을 유지한 후 barrier speed 20 [mm/min], dipper speed up - 5 [mm/min], down - 8 [mm/min]의 속도로 압축하여 제작하였으며 상부전극으로는 Au를 2.3×10^{-5} [torr]에서 진공 증착하였다. MIM구조에서 단위면적당 캐패시턴스의 역수는 단분자층의 수에 비례하고 LB법으로 제작된 박막은 유전체로서 사용할 경우에 두께가 작기 때문에 큰 정전용량을 가질 수 있으나 생체막의 경우 제작조건이 잘 설정되어야 다층제작이 가능하게 된다.

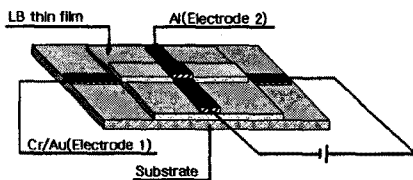


그림 3. MIM구조
Fig. 3. Structure of MIM

3. 결과 및 고찰

3.1 유기박막의 표면 구조

유기단분자층 절연성 재료로 알려진 Arachidic Acid와 Stearic Acid를 이용하여 알킬체인의 길이에 의한 누적 특성과 표면구조를 AFM으로 관측하였다. LB막의 제작 조건을 결정하기 위하여 수면위에 전개된 Arachidic Acid와 Stearic Acid의 유기단분자막의 압력자력에 의한 표면압의 변이 결과를 그림 4에 나타내었다. 각 분자의 점유면적을 56 [\AA^2] 18 [\AA^2]로 압축하였다. Arachidic Acid는 압축을 시작하여 약 23 [\AA^2]까지는 기상상태, 19 [\AA^2]까지는 액상상태, 18 [\AA^2]까지는 고상상태이며 그 후 약 47 [mN/m]에서 유기단분자막이 붕괴됨을 알 수 있었으며, Stearic Acid는 압축을 시작하여 약 22.5 [\AA^2]까지는 기상상태, 19.5 [\AA^2]까지는 액상상태, 19 [\AA^2]까지는 고상상태이며 그 후 약 51 [mN/m]에서 유기단분자막이 붕괴됨을 알 수 있다. 각각 30 [mN/m], 38 [mN/m]를 제작조건으로 결정하였다.

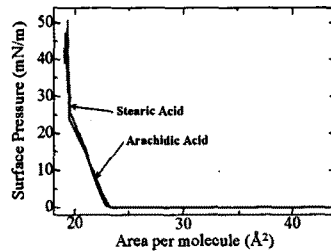


그림 4. π -A 곡선
Fig. 4. π -A isotherm

LB막은 동일한 성막물질을 사용하여 제작하여도 하층액 온도, 전개액 조성, 표면압, 누적속도, 기판의 재질과 표면처리 등의 원인에 의해 박막의 성질이 달라지므로, 전이비는 LB막 누적의 기본적인 누적상태 확인 지표로서 기판위에 누적할 때의 막의 상태 변화와 점유면적의 변화를 나타내는데 이용된다. 그림 5와 6은 고상상태에서 시간에 따른 표면압과 분자 당 점유면적을 측정할 것이다. 제작조건인 30 [mN/m]와 38 [mN/m]까지 각각 압축을 하였으며 표면압이 제작조건에 가까워지면서 정밀하게 조절되는 과정을 거쳐 dipper가 up, down stroke 동작을 하면서 분자들이 고체기판에 전이되어 가는 것을 볼 수 있다. 수면위에서 분자당 점유면적의 감소형태가 선형적으로 나타나는 것을 보아 유기단분자막이 기판에 잘 전이되었음을 알 수 있다.

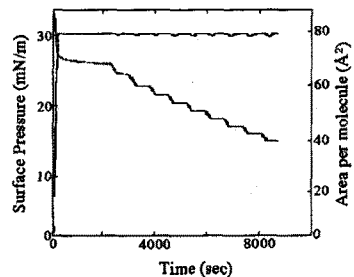


그림 5. 누적 전이비 (Arachidic Acid)
Fig. 5. Deposition transfer ratio (Arachidic Acid)

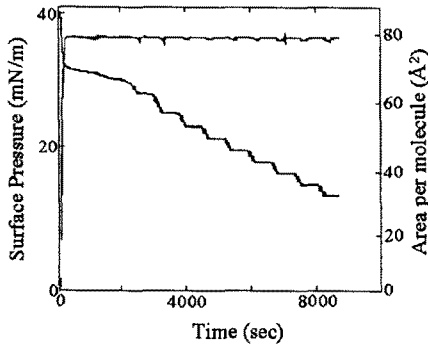


그림 6 누적 전이비 (Stearic Acid)
Fig. 6. Deposition transfer ratio (Stearic Acid)

그림 7은 LB막의 누적을 확인하기 위한 SEM 측정 결과로서 Arachidic Acid 유기단분자막의 길이는 약 27.5 [Å]으로 알려져 있으며 9층으로 누적하였을 때 두께는 약 247.5[Å]이 된다 그림의 스케일과 계산값을 비교하였을 때 LB막의 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있다.

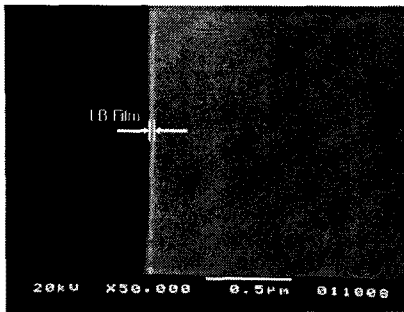
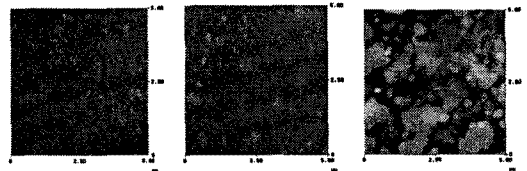


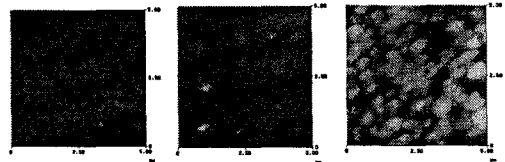
그림 7. LB막의 SEM 사진
Fig. 7. SEM micrograph of LB films

그림 8, 9는 AFM을 이용한 유기단분자막의 상진이에 따른 표면구조 이미지이다. 수면위에 분산된 분자들의 상태는 분자 간 상호 반발력의 분포 및 양과 분자 운동에 의해 일반적으로 기상, 액상, 고상, 붕괴의 4단계의 형태로 구분할 수 있다. 특히 LB법을 이용할 경우 단분자막이 계면에서 형성되는 구조는 박막을 제작하는 경우에 아주 중요한 조건이 된다. AFM은 팁이 시료의 표면에 접근하면 시료표면과 팁 끝의 원자 사이에 인력과 척력이 발생하여 cantilever가 휘어지고, 여기에 레이저 광선을 비추어 반사되는 각도를 계산하여 시료 표면의 굴곡을 측정하는 장치이다. 제작된 LB막의 거칠기를 관찰하기 위하여 Nano Scope III(Digital Instruments)를 사용하여 표면형상을 측정하였다. 시료는 $5 \times 5 [\mu\text{m}^2]$ 의 범위에서 tapping 모드에서 측정하였다.

기상상태에서 유기단분자막은 고체기판위에 막은 형성되었으나 유기단분자들이 균일하게 분포되어 있지 못하고 액상상태에서 누적하였을 때는 기상상태에서 누적이 경우보다 유기단분자들의 밀도가 약간 증가함을 볼 수 있었으나 도메인의 구분은 할 수 없었다. 고상상태에서 누적이 경우 도메인의 구분은 불명확하나 분자들의 밀도가 아주 증가함을 알 수 있었으며, 이는 LB막을 제작하는 경우에는 고상상태에서 누적이 더욱 균일하고 안정된 막을 형성하는 것을 확인할 수 있었고, 표면압이 단분자막의 구조형성에 영향을 줌을 알 수 있다.

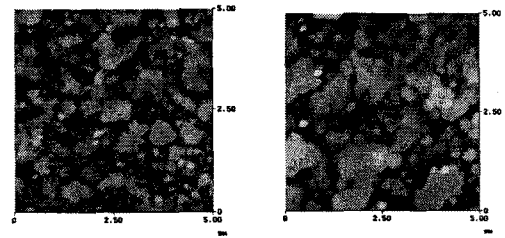


(a) Gas phase (b) Liquid phase (c) Solid phase
그림 8. 누적조건에 의한 AFM 사진(Arachidic Acid)
Fig. 8. AFM micrograph by deposition condition (Arachidic Acid)

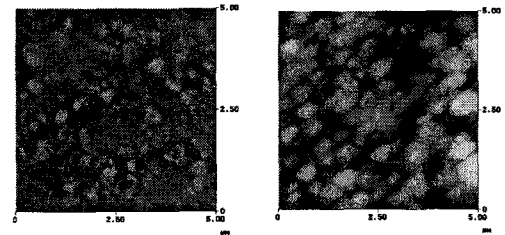


(a) Gas Phase (b) Liquid Phase (c) Solid phase
그림 9. 누적조건에 의한 AFM 사진(Stearic Acid)
Fig. 9. AFM micrograph by deposition condition (Stearic Acid)

그림 10, 11은 다층막의 형태로 누적이 AFM 이미지이다. 이를 통하여 누적막의 구조적인 상태를 확인하는 것이 가능하였다. 그림에서 LB막은 공존형태의 도메인 형성이 불명확하고 불규칙한 배열을 구성하며, 경계면의 구별이 뚜렷하지 않고 누적층수가 증가할수록 roughness가 많이 증가함을 알 수 있다.



(a) 3 Layer (b) 5 Layer
그림 10. 누적층수에 의한 AFM 사진(Arachidic Acid)
Fig. 10. AFM micrograph by deposition layer (Arachidic Acid)



(a) 3 Layer (b) 5 Layer
그림 11. 누적층수에 의한 AFM 사진(Stearic Acid)
Fig. 11. AFM micrograph by deposition layer (Stearic Acid)

4. 결 론

본 연구에서는 유기나노박막의 기초물성으로 지방산계 분자 Arachidic Acid와 Stearic Acid에 압력자력에 의한 표면압을 검출하였고, 유기나노박막을 이용한 전기전자소자를 제작하기 위한 제작조건을 검출하였으며 제작된 MIM소자의 표면 구조를 측정하여 다음과 같은 결론은 얻었다.

유기단분자층 절연성 재료로 알려진 Arachidic Acid와 Stearic Acid를 이용하여 누적 특성을 관측한 결과 수면위에서 분자당 점유면적의 감소형태가 선형적 감소하고, SEM 측정결과 Arachidic Acid의 단분자 길이와 누적층수에 의한 LB박막의 두께를 비교하였을 때 LB막의 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있었다. 유기 나노박막의 Arachidic Acid와 Stearic Acid의 상전이에 따른 표면구조와 다층막 형태의 표면구조를 관측하기 위하여 AFM을 이용하여 이미지를 분석한 결과 표면압이 단분자막의 구조형성에 큰 영향을 미치며, LB막은 공존형태의 도메인 형성이 불명확하고 불규칙한 배열을 구성하며, 경계면의 구별이 뚜렷하지 않고 누적 층수가 증가할수록 거칠기가 많이 증가함을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Daisuke SHIMURA et. al., "Photoisomerization of Azobenzene Dendrimer Monolayer Investigated by Maxwell Displacement Current Technique", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, Pt. 1, No. 12 (2001).
- [2] Eunmi Park, Eun-Mi Son, Bum-Jong Lee and Chungkyun Kim, A Silyl Ether Network Langmuir - Blodgett Film from a Carbosilane Dendron, KIEE International Transactions on Electrophysical and Applications, Vol. 12C, No. 1, pp. 38-41 (2002).
- [3] Subhadip Raychaudhuri, Yonathan Shapir, Vladimir Chernyak and Shaul Mukamel, "Excitonic Funneling in Extended Dendrimers with Nonlinear and Random Potentials", Physical Review Letters, Vol.85, No.2 (2000).
- [4] Roberto La Ferla, "Conformations and dynamics of dendrimers and cascade macromolecules", J. Chem. Phys., 106 (2) (1997).
- [5] Keizo Kato et. al., Evaluation of Structures and Functions in Organic Ultrathin Films on Metal Thin Films Utilizing Surface Plasmon Excitations, KIEE International Transactions on Electrophysical and Applications, Vol. 12C, No. 2, pp. 128-135 (2002).