

나노구조 단분자막의 전기적 특성 연구

A Study on Electrical Characteristics of Nano-Structural Monolayers

宋 鎮 沅* · 辛 熏 珪** · 崔 龍 成† · 李 旻 燮***

(Jin-Won Song · Hoon-Kyu Shin · Yong-Sung Choi · Kyung-Sup Lee)

Abstract - Dendrimers represent a new class of synthetic macromolecules characterized by a regularly branched treelike structure. Multiple branching yields a large number of chain ends that distinguish dendrimers from conventional star-like polymers and microgels. The azobenzene dendrimer is one of the dendrimeric macromolecules that include the azo-group exhibiting a photochromic character. Due to the presence of the charge transfer element of the azo-group and its rod-shaped structure, these compounds are expected to have potential interest in electronics and photoelectronics, especially in nonlinear optics. In the present paper, we give pressure stimulation to organic thin films and detect the induced displacement current. Functional photoisometrization organic molecular the photo-stimulus to organic monomolecular L films and LB films of dendrimer and 8A5H were performed. The 8A5H organic monolayer in case of pressure stimulus occurred that positive course but in case of the photo-stimulus compared positive and negative. It is assumed that generation forms of displacement current were measured when photo-stimulus for impression.

Key Words : Dendrimers, Treelike structure, Azobenzene, Photochromic characteristic, Charge transfer, Organic monolayer, Displacement current, Photoisometrization

1. 서 론

현재, 전기·전자공학의 분야에서 Si, GaAs 등의 대표적인 무기재료가 전기·전자 소자 기술의 근원을 이루고 있으며, 유기재료는 주로 절연재료로서 보조적인 역할로 이용되고 있다. 그러나 도전성, 유전성, 절연성 등 전기공학적인 관점에서의 유기재료는 반도체적, 금속적 성질을 나타내는 것도 있으며, 이러한 유기재료의 다양성으로 인하여 전기·전자 디바이스에 기능성 재료로서 이용하고자 하는 노력과 관심이 증대되고 있다 [1].

나노구조의 유기분자가 가지는 기능성을 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 [3, 4].

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 [5-7].

따라서, 본 논문에서는 유기나노박막의 도전성, 유전성, 절연성 등의 나노소자로서의 가능성을 조사하기 위하여 기능성 유기재료인 나노구조의 dendrimer (AZ-G4)를 이용하여 광자력에 의한 변위특성을 측정하였고, 광이성화 특성을 갖는 8A5H 단분자막에 자외선 (λ_1)과 가시광선 (λ_2)을 외부자력으로 인가시켜 광자력에 따른 변위전류를 검출하여 광전소자로서의 응용 가능성을 조사하기 위하여 이들의 전기적 특성에 대하여 살펴보았다. 기능성 유기재료로써 dendrimer와 8A5H 유기박막에 광자력을 인가하여 자격 전달에 따른 변위전류를 검출할 수 있었으며, 유기나노박막의 광 변환소자로서의 활용 가능성을 제시하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

기능성 유기재료로서 dendrimer는 표면의 수많은 작용기를 이용한 membrane, EL, 고분자화학, 디스플레이 등의 용도로 응용이 가능하며, 본 연구에 사용된 fourth-generation of the Azobenzene Dendrimer(AZ-G4)는 외각 표면에 48개의 pyridinepropanol로 구성되며, 최외각의 pyridinepropanol은 금속이온을 쉽게 착제할 수 있는 특성을 가지고 있다. 8A5H는 아조기와 소수기(C_8H_{17}) 및 친수기($COOH$)로 구성된 직선나선형 형태의 양친매성 물질로 광 이성화 반응구조인 N=N의 아조기를 가지고 있어 광자력에 의해 cis-trans로 활발하게 반응을 할 수 있는 조건을 갖추고 있다. dendrimer

* 正 會 員 : 韓國機械研究院 研究員 · 工博

** 正 會 員 : 浦項工科大学校 責任研究員 · 工博

† 교신저자, 正會員 : 東新大學校 電氣工學科 教授 · 工博

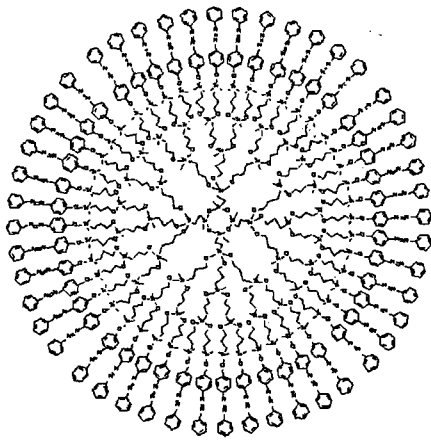
E-mail : yschoi67@dso.ac.kr

*** 正 會 員 : 東新大學校 電氣工學科 教授 · 工博

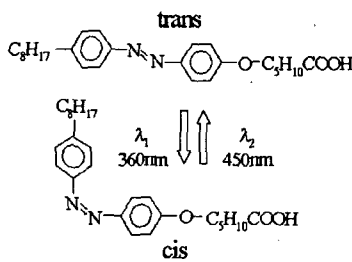
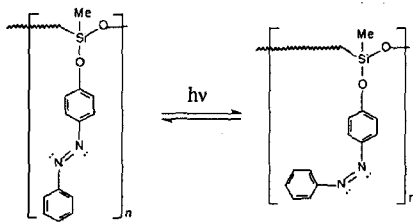
接受日字 : 2006年 11月 8日

最終完了 : 2006年 11月 24日

는 클로르포름을 용매로 하여 0.058[mmol/l]의 농도로 조성하여 순수 (pH6)에 전개하였다. 시료의 분자구조는 그림 1에 나타내었다.



(a) AZ-G4



(b) 89A5H

그림 1 분자 구조.
Fig. 1 Molecule structure.

2.2 변위전류 측정 시스템

수면위 유기단분자막의 표면압 및 변위전류와 쌍극자 모멘트 측정 시스템으로 LB trough, LB 제어기, 그리고 전압·전류계, LCZ 미터, 정수기, 온도 제어기 및 컴퓨터 등으로 구성되어 있다.

측정된 전류는 미소전류이므로 전압·전류계는 고감도전류계 (Keithley617)를 이용하였다. trough는 한 개의 가동 베리어나에 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 합성석영기판에 In₂O₃ 또는 SnO₂를 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 고감온도계를 연결할 동축케이블은 되도록 짧게 하여 노이즈를 줄이도록 하였다. 케이블에 대한 압박과 굴절의 stress도 수백 fA의 노이즈가 되기 때문에 주의하였으며 그림 2는 측정시스템의 개략도이다.

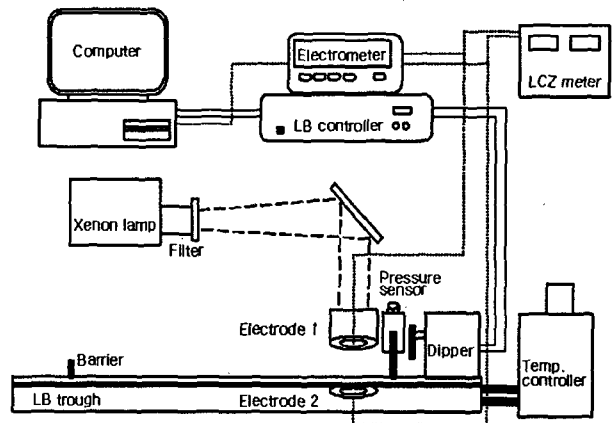


그림 2 수면위 단분자막의 변위전류 측정시스템.
Fig. 2 Displacement current measurement system of monolayers films on air/water surface.

2.3 변위전류 측정계

전류계 (Keithley-6517)에서 측정된 변위전류는 GPIB를 통하여 컴퓨터에 전송된다. 표면압의 변화는 LB trough의 제어기에서 컴퓨터에 전송되고 베리어의 동작방향과 속도의 제어 정보는 컴퓨터에서 LB trough 제어기로 전송되며 LB trough 제어기는 베리어용 모터를 구동시킨다. 전류계에서 측정된 변위전류는 컴퓨터 내에 time count에 따른 시간으로 적분하여 유기전하량 및 데이터로 기록된다.

2.4 광원

수면위 유기단분자막과 제작된 LB초박막 스위칭 디바이스에 광 자력을 인가시키기 위한 광원으로서는 500[W] 제논 램프 (Usio제)에 자외광 (λ₁=365[nm])과 가시광 (λ₂=450[nm])의 필터를 이용하여 광을 조사하였다.

2.5 실험 방법

변위전류 측정시스템 중 LB trough부분으로 기수제면에 단분자막을 형성하여 표면압 및 변위전류와 쌍극자 모멘트를 측정하고 LB막을 제작하기 위한 장치이다. 유효면적 936cm² 넓이의 스테인레스 trough이며 PTFE(polytetrafluoro-ethylene) coating 처리되어 있다. barrier의 압축속도는 10~80mm/min으로 제어가 가능하며 DC서보모터를 사용하여 압축과 확장을 할 수 있도록 되어있다. 표면압의 측정은 수면과 접촉부분에 표면압지(5×30mm)를 이용한 Wilhelmy형의 표면압계를

이용하였다. 이외에 through에 채워진 물의 온도를 검출하기 위한 온도센서가 있으며 온도조절기로 수온을 조절하였다.

전류계(Keithley-6517)에서 측정된 변위전류는 GPIB를 통하여 micro computer에 전송된다. 표면압의 변화는 LB trough의 controller에서 micro computer에 전송되고 barrier의 동작방향과 속도의 제어 정보는 micro computer에서 LB trough controller로 전송되며 LB trough controller는 barrier용 모터를 구동시킨다. 전류계에서 측정된 변위전류는 micro computer내에 time count에 따른 시간으로 적분하여 유기전하량 및 데이터로 기록된다.

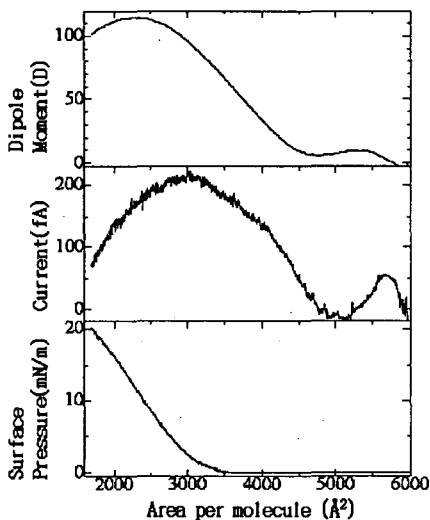
수면위 유기단분자막과 제작된 LB초박막 스위칭 디바이스에 광 자극을 인가시키기 위한 광원으로서는 500[W] Xenon lamp(Usio제)에 자외광($\lambda_1=365[\text{nm}]$)과 가시광($\lambda_2=450[\text{nm}]$)의 필터를 이용하여 광을 조사하였다.

3. 결과 및 검토

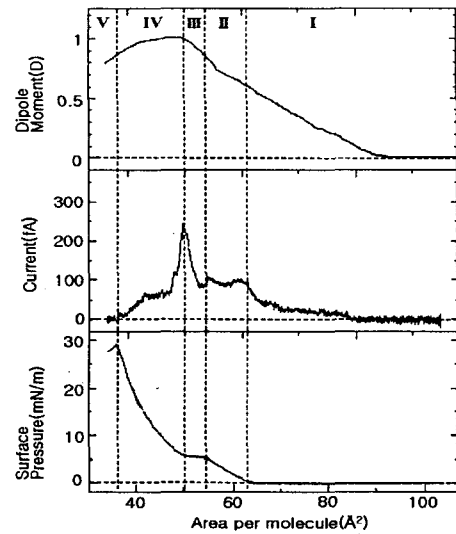
3.1 압력자극에 의한 변위전류

새로운 개념의 소재 화합물로 많은 관심을 받고 있는 덴드리머는 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다 하여 붙여진 이름으로, 본 장에서는 덴드리머 표면의 수많은 작용기를 이용한 덴드리머의 고기능에 대한 기초연구로서 AZ-G4 유기단분자막을 수면위에 전개하여 압력자극에 따른 변위를 변위전류로 측정하였다.

그림 3 (a)는 수면위 유기단분자막을 압축하였을 때 변위전류를 나타낸 것이다. 분자의 점유면적은 $5996 \sim 1570 \text{ \AA}^2$ 부근까지 압축하였다. 시료를 전개시켜 압축을 시작하였을 때 분자의 배향상태가 변화되어져 변위전류가 발생하였으며 $5652[\text{ \AA}^2]$ 에서 제 1피크가 발생하였다. 이후 변위전류는 감소하여 $5200[\text{ \AA}^2]$ 에서 0 이하로 내려간 후 $4850[\text{ \AA}^2]$ 부근에서 다시 증가하였다. 변위전류의 제 2피크는 $3000[\text{ \AA}^2]$ 에서 발생하였으며 이후 다시 감소함을 알 수 있었다. 표면압은 $3428[\text{ \AA}^2]$ 부근에서 발생하기 시작하였다. 쌍극자 모멘트는 변위전류의 발생과 같이 나타나기 시작하였으며 변위전류의 변이 형태와 유사한 변이를 나타냄을 알 수 있다.



(a) AZ-G4



(b) 8A95H

그림 3 베리어 압축시 π -A, I-A, D-A.

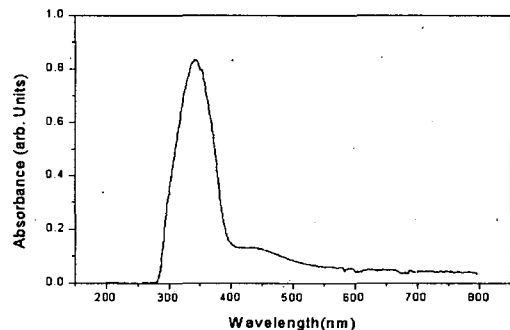
Fig. 3 π -A, I-A, D-A of barrier compress.

그림 3 (b)는 분자의 배향구조를 관측하기 위해 수면위에 8A5H 분자를 비교적 많이 전개하여 변위전류를 측정된 결과이다. 압력자극을 인가시켜 표면압이 증가하기 시작한 $64[\text{ \AA}^2]$ 까지는 기상상태로 평가되어지며 변위전류의 발생 지점이 낮은 면적에서 보다 빠른 $70[\text{ \AA}^2]$ 부근에서 관측되어 지는 것으로 보아 소수기 체인들의 상호작용이 크게 작용했으리라 생각한다. 표면압이 증가하기 시작한 II영역은 기상/액상 상태의 상전이 형태로 보여지며, III영역은 단일액상상태로서 변위전류의 피크값은 약 $250[\text{ fA}]$ 로 검출되었다. IV영역은 누적막 제작조건인 단일 고상상태로 여겨지며 표면압 $30[\text{ mN/m}]$ 에서 막이 붕괴됨을 알 수 있었다.

3.2 광이성 유기단분자막의 광자극 변위특성

그림 4 (a)는 기능성 유기단분자인 AZ-G4의 광자극에 따른 변위특성을 측정하기 위한 흡수스펙트럼이다. $440[\text{ nm}]$, $340[\text{ nm}]$ 에서 피크를 나타내고 있음을 알 수 있었으며 $800[\text{ nm}]$ 에서 $200[\text{ nm}]$ 영역에서 흡수율의 최대값은 $340[\text{ nm}]$ 부근에서 나타남을 알 수 있었다.

그림 4 (b)는 8A5H의 흡수율을 나타낸 것이다. cis-trans의 광 이성화 성질을 갖는 8A5H를 $800[\text{ nm}]$ 부터 $200[\text{ nm}]$ 까지의 영역에서 흡수율을 측정된 결과, $340[\text{ nm}]$ 에서 흡수율이 최대값으로 나타남을 알 수 있었다.



(a) AZ-G4

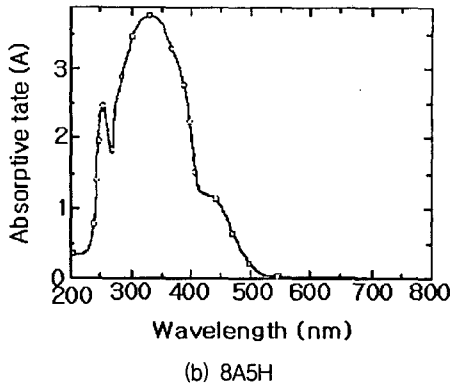


그림 4 흡수율.
Fig. 4 Absorption.

그림 5는 AZ-G4의 365[nm]와 450[nm]의 광을 조사하였을 때 변위전류를 나타낸다. 각각 30초간 광을 조사한 후에 변위전류가 0이 될 때까지 기다린 후 다시 30초간 조사하였다. 365[nm]의 광을 조사하였을 때는 약 -280[fA]까지 변위전류가 발생하였으며 0이 될 때까지는 3분의 시간이 걸렸다. 450[nm]의 광을 조사하였을 때는 약 -45[fA]까지 변위전류가 발생하였으며 약 1분후 변위전류가 0이 됨을 알 수 있었다. 그림 4의 흡수율에서 340[nm]에서 흡수율이 최대값을 나타내는 것과 같이 광변위전류도 365[nm]에서 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유기단분자에 외부자격을 가함으로써 기능성을 발현하며 소자로서의 응용이 가능하리라 여겨진다.

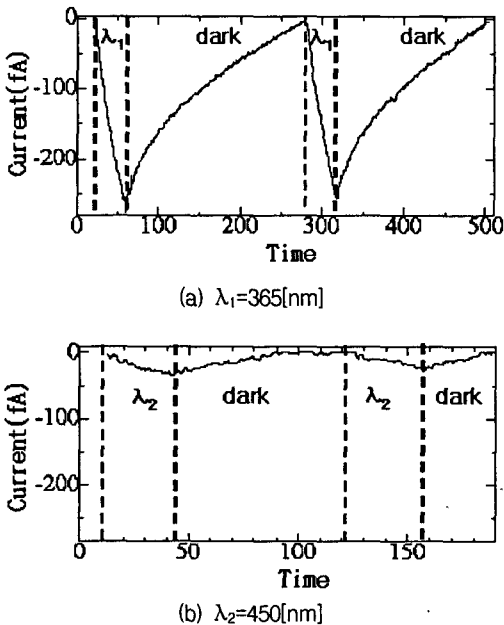


그림 5 AZ-G4의 광조사
Fig. 5 Photoirradiation of AZ-G4

그림 6은 표면압이 각각 0.1[mN/m]과 6[mN/m]에서 8A5H 유기단분자막에 자외선과 가시광선을 조사했을 때의 변위전류이다. 유기단분자막의 광 이성화에 따라 자외선(λ_1)을 조사

시에는 trans에서 cis로서 발생된 변위전류는 정방향으로 검출되었으며, 가시광선(λ_2)을 조사시에는 cis에서 trans로서 발생된 변위전류는 부방향으로 검출되었다. 낮은 압력일 때가 높은 압력일 때보다도 변위전류의 크기가 크게 검출되었는데, 이는 분자 점유면적이 넓을 때 분자간의 상호작용이 약하여 분자들이 활발하게 활동할 수 있어 쌍극자 모멘트가 크기 때문에 변위전류가 크게 검출됨을 알 수 있다.

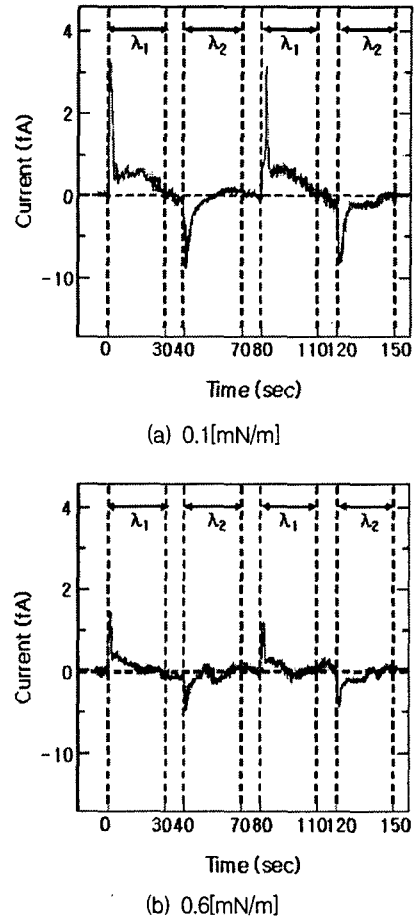


그림 6 8A5H의 광조사.
Fig. 6 Photoirradiation of 8A5H.

4. 결 론

본 논문에서는 유기나노분자막의 기초 물성을 조사하기 위하여, 기능성 고분자인 dendrimer (AZ-G4)와 8A5H에 압력자격에 의한 표면압, 변위전류를 검출하여 물성을 평가를 하였고, 유기나노박막을 이용한 전기·전자소자를 제작하기 위한 제막조건을 검출하였으며 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

기능성 유기단분자인 dendrimer에 365[nm]와 450[nm]의 광을 조사하였을 때 변위전류와 전하량, 표면압의 변이를 관측한 결과 광조사시 변위전류와 전하량이 발생하였으며, 발생하는 변위전류의 크기에 비례하여 표면압의 변화도 나타났다. 또한, 8A5H 유기단분자막에 광조사시 cis-trans 반응에 의해서 발생되어진 변위전류의 최대값은 낮은 압력의 경우가

높은 압력일 때보다 크게 나타났으며 광전소자 등에 응용이 가능하리라 생각된다.

참고 문헌

- [1] Seijiri Furukawa, "Future Trends of Electron Device Technology in the Information Society", Extended abstract of 11th symposium on future electron device, FED-125, pp.3~4, 1992.
- [2] Jeong-Yeul Seo, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon, "Structure Features and Electrical Properties of Polyurethan LB Films", KIEE International Transactions on Electrophysical and Applications, Vol. 12C, No. 1, pp. 52-55, February, 2002.
- [3] Daisuke SHIMURA et al., "Photoisomerization of Azobenzene Dendrimer Monolayer Investigated by Maxwell Displacement Current Technique", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) Pt. 1, No. 12.
- [4] 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, February, 2002.
- [5] 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.
- [6] Roberto La Ferla, "Conformations and dynamics of dendrimers and cascade macromolecules", J. Chem. Phys. 106 (2), 1997.
- [7] 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, April, 2002.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행하는 전력산업 기초인력양성사업 (I-2006-0-092-01)에 의해 작성되었습니다.

저자 소개



송진원 (宋鎭沅)

1974년 4월 25일생. 1999년 동신대학교 전기전자공학과 졸업 (학사). 2001년 동 대학원 전기전자공학과 졸업 (석사). 2005년 동 대학원 전기전자공학과 졸업 (공박). 2005년~현재 한국기계연구원 연구원.

Tel : 042-868-7858

Fax : 042-868-7123

E-mail : jwsong@kimm.re.kr



신훈규 (辛薰珪)

1967년 11월 26일생. 1993년 동아대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 포항공대 연구원.



최용성 (崔龍成)

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업 (학사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공박). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~2005년 원광대학교 연구교수. 2006년~현재 동신대학교 전기공학과 교수.

Tel : 061-330-3204

Fax : 061-330-3204

E-mail : yschoi67@dsu.ac.kr



이경섭 (李炘燮)

1956년 11월 09일생. 1983년 조선대학교 전기공학과 졸업(학사). 1986 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1988년~현재 동신대학교 전기공학과 교수. 1994년~1995년 동경공업대학 객원연구원.

Tel : 061-330-3203

Fax : 061-330-2909

E-mail : kslee@dsu.ac.kr