

변위전류 측정에 의한 수면상 단분자막의 배향변화 관찰

°박 태근·송 경호°, 박 균호°, 권 영수°, 강 도열°°°

창원대 전기공학과, 창원기계공고 전기과°, 창원대 공업화학과°°
동아대 전기공학과°°, 홍익대 전기제어공학과°°°°

Investigation of the orientational changes of monolayer on the water surface by measuring the displacement current.

°Park Tae-gone, Song Kyung-ho° Park Keun-ho° Kwon Young-soo°°°Kang Dou-yol°°°

Dept. of Elec. Eng., Changwon Univ.
Dept. of Elec., Changwon Tech. Highschool of Mech.
Dept. of Tech. Chem., Changwon Univ.
Dept. of Elec. Eng., Donga Univ.°°°
Dept. of Elec. & Ctrl., Hongik Univ.°°°°

ABSTRACT

Photoisomerization characteristics of 4-octyl-4'-(5-carboxy-pentamethyleneoxy) azobenzene molecules (8A5H) were attained by measurement of absorption spectra. 8A5H in chloroform(6.0X10⁻⁵[M/l]) shows trans to cis and cis to trans isomerization by irradiation of lights of 360[nm] and 450[nm] wavelength. From LB monolayer films of 8A5H, also the cis/trans photoisomerization was obtained and it has reversibility and memory characteristics. We are now trying to detect these properties of 8A5H electrically.

On this paper, we investigated the structural changes of monolayer on the water surface by measuring the displacement current as a preliminary experiment. The measuring system was constructed at home-made Kuhn type LB(Langmuir-Blodgett) deposition apparatus. 8A5H solution was spreaded at the air-water interface and the currents induced by the dynamic behavior of molecules were measured when the molecules were pressed by barrier. The reversibility of displacement currents by compression and expansion was obtained from 8A5H molecules, which shows the compressed molecules have a tendency to disperse after the compression. From this experiment, we conclude that the behavior of molecules on water surface can be monitored electrically by using this current measuring method, and this method can also be applied to detect the photoisomerization of monolayers on water surface.

상태에서 기관상에 부착하여 만든다. 그러므로 기관에 옮겨지기 이전의 수면상에서의 분자의 특성이 LB막의 특성을 크게 좌우한다. 수면상 단분자막의 물리적 특성의 측정기술도 엘립소메트리법, 형광현미경법, 표면전위측정법 그리고 변위전류측정법등 다양한 방법들이 개발되어 있으며 최근에는 그 기술을 이용한 장치들이 상용화되어 수면상 단분자막을 원하는 형태로 제어하는 기술이 크게 발전되고 있다.

LB막의 응용에 대한 연구는 주로 냄새센서, 이온센서, 효소센서, 개스센서 등의 다분자막을 이용한 바이오센서의 영역이 크게 진전되어 있으며, SHG를 이용한 전기광학소자와 광자극에 의한 분자구조변화를 이용한 분자메모리 소자에 대한 연구도 활발히 진전되고 있다. 특히 단분자층을 한층씩 쌓을 수 있는 특징을 이용한 삼차원 IC의 제안도 나오고 있다.

본 연구는 LB막 기술로 제조된 단분자막의 광이성화 특성을 이용한 광메모리 소자를 구성하는 예비 실험이다. 먼저 용액상태 및 LB단분자막 상태의 분자의 광이성화 특성을 흡수스펙트럼의 측정으로 확인하였다. 광자극에 의한 분자의 변화를 전기적인 신호로 검출해 내는 것이 가장 효과적인 측정법이고 측정구조가 바로 응용디바이스의 구조와 같게 되므로 변위전류 측정법을 도입하여 수면상 단분자막의 구조변화를 전류로 측정 하였다. 수면상에 분자를 전개하여 단분자막을 형성하고 단분자막에 압력이 가해짐에 따라 수면상에 누워 있던 분자들이 수직방향으로 일어서며 서로 밀집되는 현상을 판전극을 통하여 흐르는 변위전류로 측정 하였다. 본 실험은 광자극에 의한 분자의 스위칭 및 메모리 현상을 전류로 측정하는 연구의 예비실험으로서 이 시스템이 안정되게 구축되면 광자극에 의한 수면상 분자의 거동을 전류로 확인할 수 있으며, 기관상에서도 측정이 이루어 진다면 광메모리 소자의 가능성을 제시할 수 있을 것으로 본다.

1. 서론

최근에는 전기전자 분야의 연구자들도 Langmuir-Blodgett film(LB막)의 제조기술에 대하여 많은 관심을 보이고 있다. 그 이유는 유기분자를 단분자막의 형태로 기관상에 부착하여 배향성이 우수한 초박막을 제조할 수 있으며, 합성 기술과의 조합에 의해 다양한 기능성을 쉽게 부여할 수 있음이 알려졌기 때문이다. 또한 실리콘을 주로한 메모리 IC.기술의 축적의 한계점이 곧 다가올 것을 예상 하면서 분자소자에 대한 연구의 필요성이 제시됨도 LB막 기술이 관심의 대상이 되는 요인의 하나이다.⁽¹⁾ LB막은 기능성을 갖는 유기분자를 수면상에 전개하여 배리어로 적절한 압력으로 압축한

2. 실험

2.1 실험원리

그림1과 같은 구조에서 유극성 분자들이 수면상에 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, N 은 수면상의 분자 중 상부전극 밑에 들어온 분자의 수, m_z 는 유극성 분자의 수직성분 쌍극자 모멘트, d 는 수면과 상부전극 간의 이격거리, S 는 상부전극의 면적, ϵ_0 는 진공의 유전율 그리고 ϕ 는 수면의 표면전위이다.

수면상에 전개된 유극성 분자가 압력, 빛 등에 의해 자극을 받으면 변위전류 I 가 양 전극간에 흐르게 된다. 식 1을 시간에 대해 미분하여 변위전류 I 는

$$I = \frac{Nd m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{m_z}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{\epsilon_0 S}{d} \frac{d\phi}{dt} \quad (2)$$

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 수면상에 누워 있던 소수기 부분이 수면에서 바로 서면서 수직성분 쌍극자 모멘트가 증가하는 것에 기인함을 알 수 있다.

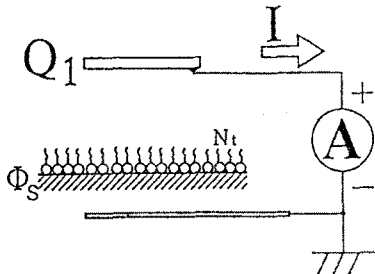


그림 1 변위전류법의 전극구성도

2.1 실험장치 (2), (3), (4)

Kuhn형 LB막 장치를 테프론(PTFE)을 이용하여 제작하고, 그림2와 같은 변위전류 측정 시스템을 구축하였다. 전류측정 시스템은 한쌍의 판전극과 고감도 전류계 (Keithley 617 electrometer)로 구성 하였다. 두개의 알루미늄 판전극을 수면의 상하에 각각 수면에 평행하게 위치시키고 electrometer를 통해 두전극을 접속시켰다. 상부전극은 수면으로부터 1[mm] 정도 이격된 거리에 떨어져 절연된 상태로 위치하며, 하부전극은 수중에 담겨 졌다. 각 전극의 면적은 36[cm²]

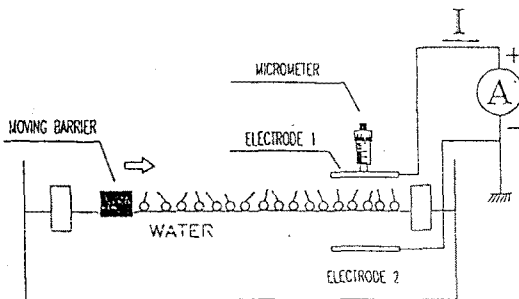


그림 2 변위전류 측정시스템

이고 상부전극과 수면과의 이격거리(d_1)은 마이크로미터로 정밀 조정 하였다. 또한 상부전극은 주변 팽창치로 부터의 간섭을 피하기 위하여 알루미늄 판으로 차폐하였고, 막장치의 전류측정 시스템 전체를 차폐상자에 넣어 외부잡음의 영향을 제거 하였다. 측정된 전류값은 A/D 변환 인터페이스 카드를 통하여 컴퓨터로 기록 하였다. 원래의 Kuhn형 LB장치는 배리어가 무게추에 의해 분자를 한방향으로 압축하게 되며 일정한 속도의 유지가 어려우므로, 본 실험에서는 한방향은 무게추에 의해 이동하고 한방향은 모터에 의해 제어 되도록 하여 양방향 제어가 용이 하도록 구동장치를 개조 하였다.

2.2 실험재료 및 실험방법

아조벤젠을 포함한 장쇄 지방산 4-octyl-4'-(5-carboxyl-penta methyleneoxy)-azobenzene(8A5H)를 일본의 Dojindo Lab. Co.로 부터 구입하여 사용하였다. 전개용매는 클로로포름을 사용하였고 용액의 농도는 6×10^{-4} M/l 로 하였다.

먼저 용액상태의 8A5H분자의 광이성화 특성을 흡수스펙트럼의 측정으로 확인 하였다. 또한 단분자막을 수직 또는 수평 부착법으로 기판위에 형성하고 그 광이성화 특성을 흡수 스펙트럼으로 측정 하였다. 이때 광원은 500[mW]의 Xenon 방전등(Oriel사)을 사용하였으며, interference filter로 파장선택을 하였다. 변위전류 측정을 위한 LB막 장치의 구조는 탈이온수로 채웠으며 용액의 전개 5분 후 부터 배리어를 이동시켜 단분자막에 압력을 가했다. 압력에 따른 분자의 구조변화를 변위전류로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용액상태의 광이성화 특성

그림3은 용액상태의 8A5H분자의 광이성화 특성을 나타내고 있다. 360[nm]로 3분간 자극시 켜선과 같이 흡수 스펙트럼이 변하고 다시 450[nm]로 1분간 자극하였을때 파선과 같이 변한다.

8A5H (SOLUTION)

in chloroform 6.0 X 10⁻⁵ M/l

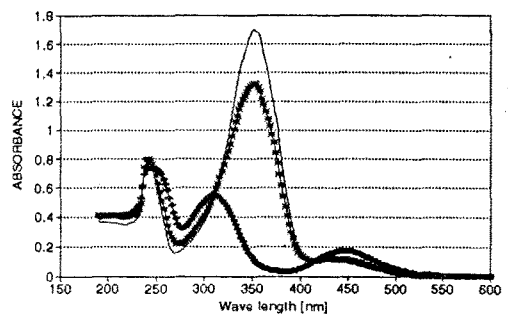


그림 3 용액상태의 광이성화 특성

- : 광조사전
- : 360[nm]로 3분 조사후
- : 450[nm]로 1분 조사후

3.2 LB막 상태의 광이성화 특성

그림4는 3mN/m의 표면압에서 수평부착법으로 누적된 8A5H LB 단분자막의 광자극에 의한 이성화 특성을 나타낸다. 광조사전에는 안정된 trans상태에 있으나 340[nm]의 광자극에 의해 cis상태로 변화되며(질선) 다시 450[nm]의 광자극에 의해 trans상태로 되돌아 간다.(질선) 이와같은 trans/cis 광이성화

는 가역적으로 일어나며 짧은시간에 그 변화가 포화치에 도달 함을 실험으로 확인할 수 있었다. 또한 cis상태는 빛을 차단한 상태에서 그 상태를 장시간 유지하는 메모리 특성을 지니므로 이러한 이성화를 전기신호로 측정할 수 있다면 메모리 소자로서 응용이 가능하다.

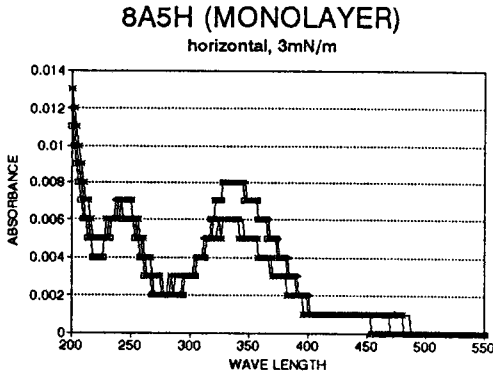


그림 4 LB막 상태의 광이성화 특성
 — : 340[nm]로 3분 조사후
 : 450[nm]로 1분 조사후
 - - - - : 340[nm]로 3분 조사후
 — · — · : 450[nm]로 1분 조사후

3.3 수면상 단분자막의 변위전류 측정

그림5는 수면상의 분자막에 압력을 가한 후 베리어를 반대 방향으로 이동시켜 분자가 퍼질 수 있도록 압력을 제거한 경우의 변위전류의 측정결과이다. 그림에서와 같이 베리어로 단분자막을 압축한 경우 역시 +방향의 전류가 흘러 전류피크를 나타내었다. 그리고 반대방향으로 베리어를 이동시켜 압력을 낮추어 준 경우 -방향의 전류가 흐르고 있음을 알 수 있다. 이 영역의 전류변화는 가역적으로 측정되고 이 현상을 수차례 압축 팽창을 반복하여도 계속 나타나므로 이 단분자막이 신축성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이와같은 측정 결과로부터 수면상의 분자의 구조 및 배향변화를 전류로 측정할 수 있음을 알 수 있었으며, 이 측정법을 적용하면 흡수 스펙트럼 측정으로 확인된 그림4의 기판상 광이성화현상이 수면상 그리고 기판상에서, 분자의 구조변화에 의한 전류로 측정이 가능할 것으로 사료되어 현재 이에 대한 실험을 진행 중이다

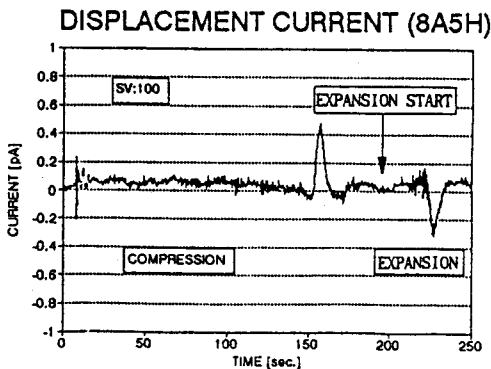


그림 5 8A5H분자막에 의한 변위전류
 (분자를 압축 시킨 후 다시 반대 방향으로 팽창 시킴)

4. 결론

광자극에 의한 8A5H분자의 광이성화 특성을 흡수스펙트럼으로 측정 하였다. 광이성화 특성을 전기적인 측정으로 확인하기 위하여, Kuhn형 LB장치를 이용한 변위전류측정 시스템을 구축하고 수면상 단분자막의 거동을 변위전류로 관측 하였다. 실험결과로부터 다음의 결론을 얻었다.

1. 용액과 기판상의 8A5H분자는 광 자극에 의해 trans/cis 광이성화 특성을 가지며 특히 LB단분자막 상태에서는 광이성화가 가역적으로 나타남을 흡수스펙트럼의 측정으로 확인할 수 있다.
2. 8A5H분자는 cis로 변환된 분자구조를 압상태에서 유지하는 메모리 특성을 갖는다.
3. 수면상에 전개된 8A5H 분자막을 베리어로 압축할 경우 +전류가 흐르므로, 분자의 배향이 수면상에서 서는 방향으로 바뀌며 상부전극의 밑으로 분자들이 밀집하여 분자의 쌍극자 모멘트의 수직성분이 상부전극에 가까워 짐을 알 수 있다.
4. 전개량이 많을 수록 전류가 흐르기 시작하는 시간이 빠르며, 분자막의 압축 속도가 빠를 수록 전류의 값이 커지므로 변위전류가 상부전극에 유기된 전하량의 변화율을 나타낼 수 있다.
5. 압축과 팽창에 따른 변위전류의 측정 결과로부터 8A5H 단분자막이 수면상에서 신축성을 가짐을 측정할 수 있다.
6. 이상의 결과로부터 수면상에 전개된 8A5H 분자에 광자극을 가하고 그 이성화에 의한 분자변화를 전류로 측정할 수 있음을 예측할 수 있다.
7. 상기 결과에 대한 정량적인 분석을 위해서는 표면압의 동시측정과, 상부전극과 수면과의 정확한 이격거리 유지 등의 보완이 필요하다.

REFERENCES

1. 岩本光正, "有機超薄膜エレクトロニクス", 培風館 (1993)
2. M. Iwamoto and Y. Majima, *J. Chem.Phys.*, **94**, 5135 (1991)
3. Y. Majima and M. Iwamoto, *Rev. Sci.Instrumen.*, **62**, 2228 (1991)
4. Y. Majima, *PhD Thesis*, (TIT, Tokyo, 1992), P.109