

브롬화 알킬화합물 LB막의 전기화학적 특성

손태철 · 민창훈 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2009년 10월 6일 접수 ; 2009년 12월 14일 채택)

Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Film of Alkyl Bromides

Tae-Chul Son · Chang-Hun Min · Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-773, Korea
(Received October 6, 2009 ; Accepted December 14, 2009)*

Abstract : We carried out this experiment to observe an electrochemical properties for LB films of alkyl compounds by the cyclic voltammetry. Alkyl bromides was deposited by using the Langmuir-Blodgett method on the ITO glass. We measured to an electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three-electrode system(an Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode) in 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 N NaClO₄ solution. A measuring range was reduced from initial potential to -1350 mV, continuously oxidized to 1650 mV. The scan rate were 100 mV/s. As a result, an electrochemical properties of the LB films of alkyl bromides appeared irreversible process caused by only the oxidation current from the cyclic voltammogram. The diffusivity(*D*) effect of LB films decreased with increasing of alkyl compounds amount.

Keyword : *Langmuir-Blodgett(LB), cyclic voltammetry, diffusivity(D)effect, irreversible process, alkyl compounds*

1. 서론

반도체의 발명으로 인하여 발전을 거듭한 현대 산업은 최근 최소화, 고집적화 등에서 무기물 이용은 한계에 부딪히고 있다 [1-3]. 이를 극복하기 위해 여러 방향으로 연구가 계속되고 있으며, 이의 한 가지 방법이 유기분자 전자소자의 개발이다 [4-7]. 유기분자 소자는 현재

이용되고 있는 무기화합물에 의한 전자재료와는 달리 분자 레벨에서의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이한 분자소자이다. 따라서 이와 같은 제어가 용이한 분자능적법인 Langmuir-Blodgett(LB)법에 의한 유기분자에 바탕을 둔 분자 레벨의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [8-13].

그리고 LB막을 이용한 연구는 냄새 센서, 이온 센서, 습도 센서, 가스 센서 등과 고분자막을 이용한 바이오 센서의 영역으로 크게 진전

[†]주저자 (e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr)

되고 있으며, 전기광학소자와 광자극에 의한 분자구조의 변화를 이용한 분자 메모리 소자에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 전자공학 분야에서는 유기재료에 대하여 보다 능동적인 기능을 요구하기 위하여 지금까지처럼 고분자 뿐만 아니라 유기 저분자의 경우에도 그들이 가진 기능 및 그 분자 집합체의 조직 구조에 고도의 배열상태 또는 이방성, 더 나아가서는 초박막화에 의한 고집적화나 고속도화에 관심이 모아지고 있으며, LB막은 전자공학 분야의 새로운 전자재료로서 커다란 가능성을 가지고 있다 [14].

본 연구에서 사용된 시약은 알킬 화합물로 탄소수에 따라 제막을 하기 위한 압력 조건 및 막의 표면 특성을 알아보기 위해 π -A곡선을 이용하여 각각의 물질들에 적합한 제막압력을 찾았다. 그리고 Langmuir-Blodgett법을 이용하여 초박막을 제막하였다. 그리고 LB초박막의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry(CV)법으로 측정하고 확산계수를 구하여 이들 물질간의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시약

본 연구에 사용한 시약은 일본 동경화성공업(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였으며, 수면상의 전개용 용액에 사용되어진 시료들은 세 가지로서 다음의 물질이다. 1-bromotetradecane(이하 C14로 칭한다)과 1-bromohexadecane(이하 C16로 칭한다) 및 1-bromooctadecane(이하 C18로 칭한다)의 분자식은 Fig. 1.에 나타내었다.

2.2 Langmuir-Blodgett막의 누적

본 연구에서 사용된 LB제막 장치는 잉글랜드에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Trough 611을 사용하였다. 단일 베리어(single barrier)를 갖춘 장치로 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후, 기수 계면에 각각의 알킬화합물을 수면상에 전개시킨다. 20분간 방치하여 용매를 휘발시킨 후 베리어를 80 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 그리고 초박막을 제막하기 위하여 친

수 처리된 ITO기판을 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적시켜둔다. 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면, 각각 시료의 적정표면압력 하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 초박막을 제막한다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기중에서 60분간 건조시킨다. 건조가 완료된 막은 디퍼의 하강과 상승을 반복하여 3층막을 제막하였다.

그리고 전기화학적 특성을 조사하기 위해 EG&G Princeton Applied Research 사의 Potentiostat/ Galvanostat Model 273A을 사용하였다.

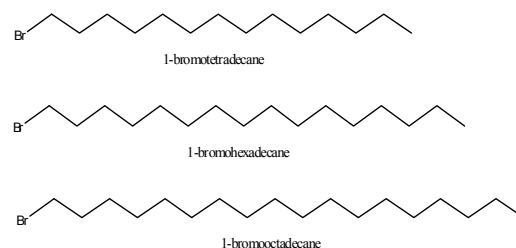


Fig. 1. Molecular structure of the alkyl bromides.

3. 결과 및 고찰

3.1 π -A 등온선

Fig. 2는 1-bromotetradecane(C14)을 5×10^{-1} mol의 농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 800 μ L를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발 시킨 후 barrier speed 80 mm/min 으로 표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다.

여기서는 기체막이나 고체막의 거동은 보이지 않았으며 더 많은 시료를 전개시키면 오히려 표면압력이 더 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 소수기간의 회합이 일어나 수면 밑으로 가라앉거나 분자위로 적층되어 오히려 표면압력이 낮아짐을 알 수 있었다.

따라서 트러프에 전개할 시료의 양은 700 μ L, 제막 압력은 18 mN/m로 하였다.

Fig. 3은 1-bromohexadecane(C16)을 5×10^{-2} mol의 농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 500 μ L를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발 시킨 후 barrier speed 80 mm/min 으로 표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다.

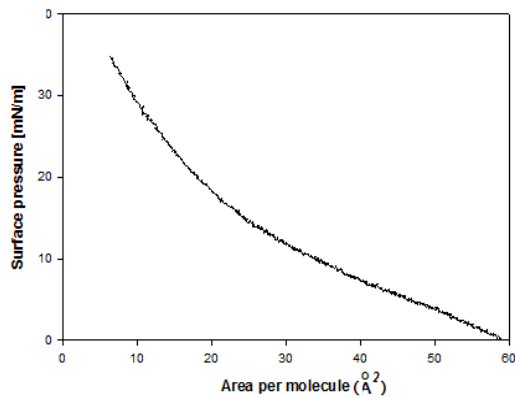


Fig. 2. Π-A Isotherm curve of C14.

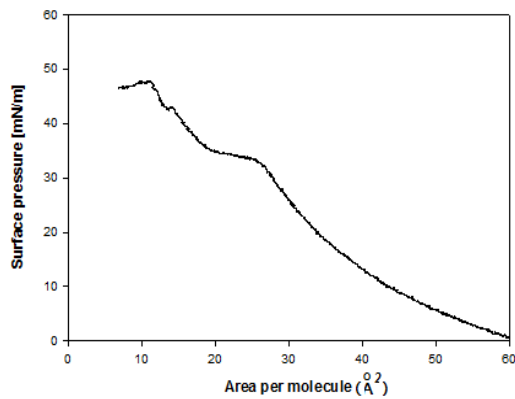


Fig. 3. Π-A Isotherm curve of C16.

막분자가 자유롭게 배치되어 있는 기체막은 보이지 않으며 60 Å²부터 25 Å²까지는 액체팽창막을 이루고 있다. 그리고 25 Å²부터 20 Å²까지는 액체응축막을 이루고 있으며 20 Å²부터 12 Å²까지는 고체막을 이루고 있다. 그 이후로는 고체막이 더욱 압축되고 있음을 알 수 있다.

이때의 제막 조건으로 트리프에 전개할 시료의 양은 500 uL, 제막 압력은 45 mN/m로 하였다.

Fig. 4는 1-bromooctadecane(C18)을 5×10⁻⁴ mol 의 농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 500uL를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발 시킨후 barrier speed 80 mm/min으로 표면압 isotherm곡선을 나타낸 것이다. C18은 C14나 C16에 비해 확연히 구분 할 수 있는 막분자의 배열 상태를 보여준다. 곡선에서 28Å² 부근까지는 수면상에 막분자가 자유롭게 배치

되어 있는 기체막 상태이고, 28 Å² 부터 18 Å² 부근까지가 액체막 상태이며, 18 Å² 부터 8 Å² 부근까지가 고체막임을 알 수 있다.

이 때의 제막 조건으로 트리프에 전개할 시료의 양은 500 uL, 제막 압력은 10 mN/m로 하였다.

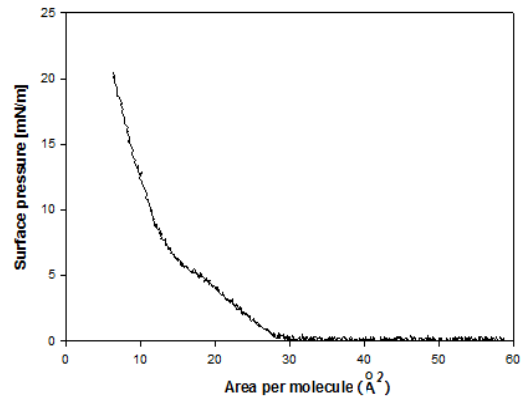


Fig. 4. Π-A Isotherm curves of C18.

3.2 LB막의 전기화학적 특성

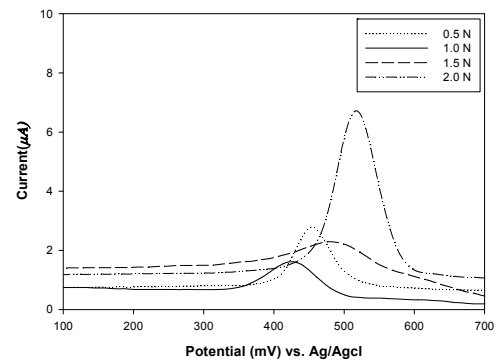


Fig. 5. CV of LB film of C14 monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO₄ solution.

Fig. 5는 C14 단분자 LB막의 전기화학적 특성을 나타내었다. ITO유리에 누적된 C14 단분자 LB막의 전해질 농도에 따른 순환전류전압곡선을 나타내었다. 전해질 농도가 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 임계산화전류가 2.8, 3.7, 4.1 및 4.9 μA로 아주 적은 증가를 보였다. 이는 표면압 isotherm 곡선에서 보이듯이 다른 물질과는 달

리 고체막형성도 이루어지지 않았으며 막의 응집과 hole의 형성으로 제막이 전체적으로 균일하게 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 주사속도 100 mV에서의 전해질 NaClO_4 의 농도변화에 따른 단분자막 C16의 순환전류전압곡선을 나타내었다.

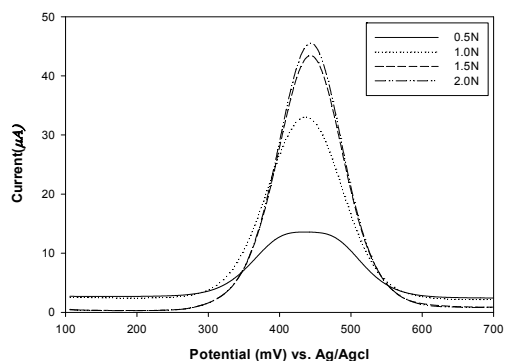


Fig. 6. CV of LB film of C16 monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

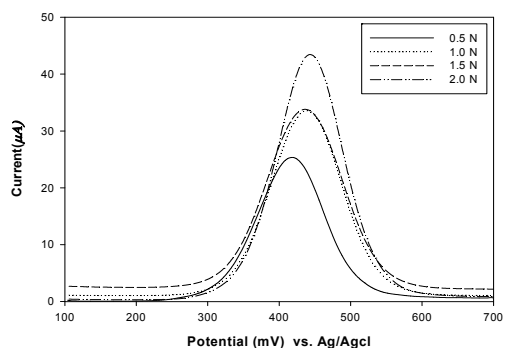


Fig. 7. CV of LB film of C18 monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

Fig. 5와 비교해보면 250 mV에서 650 mV 사이에서 확인한 비가역적인 산화피크를 볼 수 있었다. 그리고 연속적 측정에는 첫번째 사이클에서 산화전류가 나타났으며, 두 번째 사이클에서는 환원전류가 존재하지 않는 모습을 나타내었다. 비가역적인 반응으로 다음 사이클 측정

에는 아무런 반응이 일어나지 않았다.

그림에서 보이듯이 전해질 농도를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 증가함에 따라 임계산화전류가 13, 33, 43 및 45 μA 으로 증가함을 볼 수 있었다. 이는 전해질의 농도가 증가함에 따라 수용액 속의 이온수의 증가로 전자 전달체가 많아 임계산화전류가 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 7은 전해질 1.0 N NaClO_4 에서 ITO유리에 단분자 LB막의 주사속도에 따른 -1350 mV에서 1650 mV까지 측정된 순환전류전압곡선을 나타내었다. 보는바와 같이 산화전류만 나타났고 비가역적인 반응임을 알 수 있었다.

전해질농도가 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 증가함에 따라 이에 대응하여 임계산화전류가 각각 13, 25, 33 및 43 μA 로 나타나 전류값이 커짐을 알 수 있었다. 그리고 임계산화전류가 오른쪽으로 조금씩 이동하면서 증가하는 형태를 나타내었다.

3.3 농도비에 따른 확산계수

전 3.2절에서 알킬화합물의 LB막에 대한 전기화학적 특성은 비가역적인 반응임을 알 수 있었다.

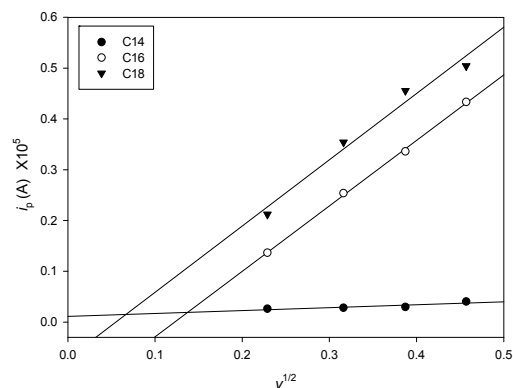


Fig. 8. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ of C14, C16 and C18 LB films.

Fig. 8은 C14, C16 및 C18 단분자 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그림을 나타낸 것이다. 알킬화합물의 탄소길이가 적을수록 기울기가 작아지는 것을 볼 수 있었다. 그러나 C14는 앞에서 말한 바와 같이 고체막이 아닌

액체막에서 막을 제막하여 균일하게 LB막 형성이 되지 않았으므로 위의 2가지 시료와는 비교가 힘들었다. 그리고 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 table 1에 나타내었다.

Table 1. Diffusivity (D) for the LB Film of C14, C16, and C18

LB films (monolayer)	average a_n	$299n(am_2)^{1/2}AD_0^{1/2}C_0^2$ ($\times 10^6$)	$D^{1/2}$ ($\times 10^5$)	$D[\text{cm}^2\text{s}^{-1}]$ ($\times 10^9$)
C14	0.0325	7.755	6.8253	4.6548
C16	0.3292	5.777	1.1214	1.2573
C18	0.3998	57.150	15.860	25.154

4. 결론

알킬화합물의 LB초막막을 제막한 후 전기화학적 특성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry(CV)법으로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 π -A 곡선을 비교할 때 C18은 다른 시료들에 비해 고체막의 형성이 가장 양호하여 일반적인 지방산의 경우와 마찬가지로 제막하기가 가장 용이하였다.
2. LB 단분자막은 가역과정인 산화-환원반응이 나타나지 않고, 비가역적 공정인 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
3. 비가역 산화 반응으로 전해질의 농도가 증가함에 따라 임계 산화전류의 전위가 우편향하였다.
4. 본 연구의 범위 내에서 확산계수 $D[\text{cm}^2/\text{s} \times 10^9]$ 효과는 C14가 4.7, C16은 12.6 및 C18은 25.2로 산출되었으며, 탄소수가 증가할수록 LB 단분자막의 안정성은 감소함을 알 수 있다.

참고문헌

1. F. T. Hong, *Molecular Electronics : Biosensors and Biocomputers*, Plenum Press, New York, (1989).
2. G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films, Contemporary physics*, **25**, 109 (1984).
3. M. Iwamoto and T. Kubota, Electrical transport and electrostatic properties of polyimide Langmuir-Blodgett films, *Synthetic Metals*, **71**, 1981 (1995).
4. H. Rohrer, Limits and Possibilities of Miniaturization, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1335 (1993).
5. S. Yokoyama, Kakimoto M. and Imai Y., Preparation and In-Plane Anisotropic Photobleaching Properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Film Having a Photoresponsive p-Nitrobenzene Pendant Group, *Thin Solid Films*, **273**, 252 (1996).
6. M. A. Reed and J. M. Tour, Computing with Molecules, *Scientific American*, **282**, 86 (2000).
7. J. R. Heath et al. *Molecular Electronics, Physics Today*, **56**, 42 (2003).
8. K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films mixed with 4-Octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene (8A5H) and Phospholipid, *J. Kor. oil Chem. Soc.*, **13(1)**, 75 (1996).
9. N. S. Lee, H. K. Shin, J. S. Chang, and Y. S. Kwon, A study on the current-voltage properties of dipyrindinium molecule using scanning tunneling microscopy, *J. KIEEME*, **18(7)**, 622 (2005).
10. M. H. Bae, K. H. Song, T. G. Park, and K. H. Park, Dynamic behaviors of externally-stimulated monolayers on the water surface, *J. KIEEME*, **13(4)**, 318, (2000).

11. X. Zhai, and J. M. Kleijn, Molecular structure of dipalmitoyl phosphatidylcholine Langmuir-Blodgett monolayers studied by atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, **304** 327 (1997).
13. A. Pinazo, M. R. Infante, S. Y. Park, E. I. Franses, Surface tension behavior of aqueous dilauroylphosphatidylcholine (DLPC), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **8**, 1 (1996).
14. S. Hénon and J. Meunier, Ellipsometry and reflectivity at the Brewster angle: tools to study the bending elasticity and phase transitions in monolayers at liquid interfaces, *Thin Solid Films*. **234**, 471 (1994).