

브롬화 알킬혼합물 단분자 LB막의 전기화학적 특징

손태철 · 김덕술 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과

동명대학교 의용공학과

(2010년 4월 23일 접수 ; 2010년 6월 21일 채택)

Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Monolayer Films of Alkyl Bromides Mixture

Tae-Chul Son · Duck-Sool Kim* · Keun-Ho Park[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon 641-773, Korea*

**Dept. of Biomedical Engineering, Tongmyong University,
179 Sinseseono, Nom-gu, Busan, 608-711, Korea*

(Received April 23, 2010 ; Accepted June 21, 2010)

Abstract : We investigated the electrochemical properties for Langmuir-Blodgett(LB) films mixed with 1-bromotetradecane(C14), 1-bromohexadecane(C16), and 1-bromooctadecane(C18). The alkyl bromides mixture was deposited by using the Langmuir-Blodgett method on the ITO glass. The electrochemical properties measured 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) at various concentrations(0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 N) of NaClO₄ solution. A measuring range was reduced from initial potential to -1350 mV, continuously oxidized to 1650 mV. The scan rate was 100 mV/s. As a result, LB films of C14, C16, and C18 mixture monolayers 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 bromides amount.

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

1. 서론

오늘날 개인이 접하는 정보의 양은 날로 기하급수적으로 증가하여 이미 테라바이트급 집

적도를 갖는 정보처리 및 저장 소자가 필요할 것으로 예상되고 있다. 그러나 Silicon과 같은 무기물을 주 소재로 한 반도체는 이미 그 한계점이 인식되고 있다. 따라서 기존의 무기재료로는 그 크기 및 가공 기술면에서 더 이상 집적밀도를 높이는 것에 큰 어려움을 느끼게 되었고 [1-3], 그에 따라 새로운 형태의 재료 즉,

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

유기물을 이용한 박막재료에 관한 연구가 시작되었다. 분자를 규칙적으로 배열·배향시켜 기능을 갖게 하는 초박막 제작기술 중 LB법은 유기재료를 이용한 나노기술의 한 연구분야로 단분자 하나로서 제어가 가능하여 누적배향막을 제작하고 다층의 박막을 쉽게 제작할 수 있어서 각광을 받고 있다.

Langmuir-Blodgett(LB)법에 의한 유기초박막은 분자와 원자레벨의 균일한 두께를 가지며 유기단분자의 구조제어가 비교적 간단해 최근 활발한 연구가 이루어지고 있다[4-8]. 분자내에 친수성기와 소수성기를 가지는 양친매성 유기화합물을 용매에 용해시켜 수면상에 전개시키면 용매는 휘발하고 수면위의 유기 단분자에 배리어로 적당한 압력을 가하면 기·수 계면에 존재하는 단분자막, 즉 Langmuir (L)막을 형성한다. 이러한 단분자막을 고체기판 위에 한층씩 누적하는 방법을 LB법이라 하며, 고체기판에 누적된 단층 또는 다층의 유기초박막을 LB막이라고 한다 [9-13]. 또한 LB)법으로 제작된 유기분자 층에서 다이오드 현상이 가능하다는 것도 보여주었다[14]. 그 이후로 현재까지 유기 분자들로 전선, 다이오드, 스위치(switch) [15,16], 메모리 등 다양한 전자소자들을 실험적으로 구현하였다.

본 연구에서는 알킬 화합물의 혼합비에 따른 수면상 L막의 표면 특성과 제막압력을 알아보기 위해 Π -A 등온선을 측정하여 각각의 물질들에 적합한 제막압력을 찾았다. 그리고 LB법을 이용하여 초박막을 제막하였다. 그리고 LB초박막의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry (CV)법[17]으로 전해질의 농도에 따른 LB 막의 C-V특성을 측정하고 이를 이용하여 확산계수를 구하여 이들 물질 간의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

본 연구에 사용한 시약은 일본 동경화성공업(주)에서 제조한 특급시약을 사용하였다. 수면상상에서 혼합단분자 층의 LB 제막용으로 사용한 alkyl bromides 시료는 1-bromotetradecane(이하 C14로 칭한다)과 1-bromohexadecane(이하 C16로 칭한다) 및 1-bromooctadecane(이하

C18로 칭한다)이며, 분자식은 Fig. 1에 나타내었다.

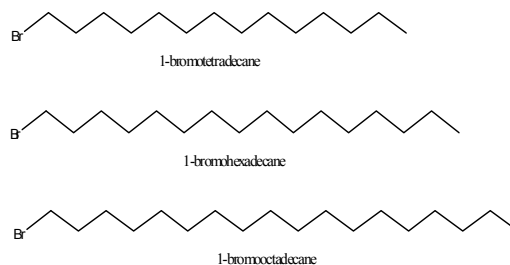


Fig. 1. Molecular structure of the 1-Bromotetradecane, 1-Bromohexadecane, and 1-Bromooctadecane.

2.2 Langmuir-Blodgett film 제막

본 연구에서 사용된 LB제막 장치는 잉글랜드에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Trough 611을 사용하였다. 단일 배리어(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 배리어를 80~120 mm/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정하였다. 그리고 LB초박막을 제막하기 위하여 친수 처리된 ITO기판은 시료를 전개하기 전에 수면 속으로 침적시킨다. 시료 전개 후 용매를 모두 휘발시킨 뒤, 각각 시료의 적정표면 압력하에서 디퍼를 상승시켜 Y-type의 LB 초박막을 제막하였다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기 중에서 60분간 건조시켰다. 그리고 전기화학적 특성을 조사하기 위해 EG&G Princeton Applied Research 사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273A를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 π -A 등온선

Fig. 2는 C14 : C16 (1:1) 혼합액을 수면상에 300 μ L를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발시킨 후 barrier speed 80 mm/min으로 하여 표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다. 막분자가 자유롭게 배치되어 있는 기체막과 액체막만

보이며 고체막은 보이지 않았다. 그리고 용액을 더 전개 시킬 경우 두 전개액의 탄소사슬들이 서로 응집되어 표면압이 더 이상 증가 하지 않았다.

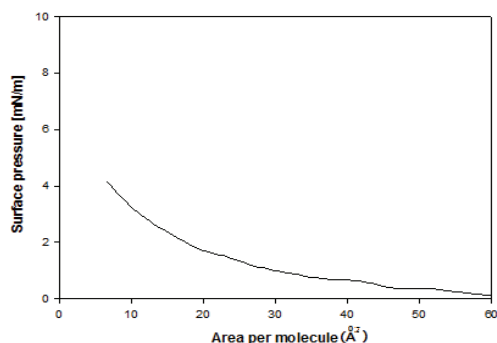


Fig. 2. Π -A Isotherm curves of C14 : C16 (1:1) mixture solution.

Fig. 3은 C14 : C18 (1:1) 혼합액을 수면상에 600 μ L를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발 시킨 후 barrier speed 80 mm/min 으로 하여 표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2와 비슷한 표면압 등온선을 보였으며 앞의 결과와 같이 탄소 사슬의 길이가 짧은 1-bromotetradecane의 분자와 다른 시료분자가 서로 응집되어 가라앉거나 아니면 적층되어 더 이상 표면압의 변화는 보이지 않았다.

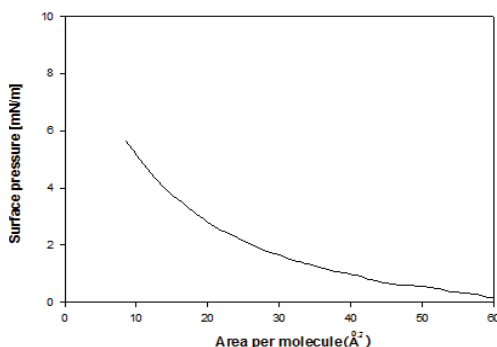


Fig. 3. Π -A Isotherm curves of C14 : C18 (1:1) mixture solution.

Fig. 4는 C16 : C18 (1:1)로 혼합한 후 수면상에 500 μ L를 전개시킨 후 20분간 용매를 휘발 시킨 후 barrier speed 80 mm/min 으로

표면압 isotherm 곡선을 나타낸 것이다. 이 때의 제막 조건으로 트러프에 전개할 시료의 양은 500 μ L, 제막 압력은 10 mN/m로 하였다. 표면적 60 \AA^2 부터 50 \AA^2 까지는 막분자가 자유롭게 배치되어 있는 기체막을 이루고 있었다. 그리고 표면적 51 \AA^2 부터 표면적 38 \AA^2 까지는 액체 팽창막을 이루고 있으며, 표면적 38 \AA^2 부터 표면적 20 \AA^2 까지는 액체 응축막을 이루고 있다. 그 이후로는 고체막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

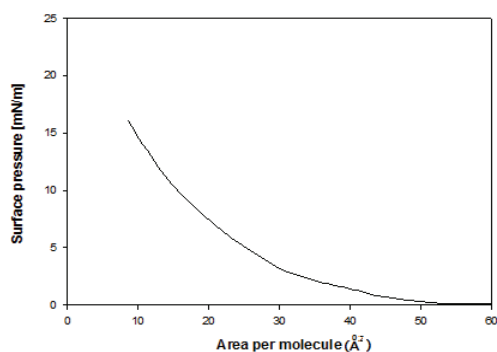


Fig. 4. Π -A Isotherm curves of C16 : C18 (1:1) mixture solution.

3.2 LB막의 전기화학적 특성

Fig. 5는 C14 : C16 (1:1) 혼합액 단층LB막의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다. ITO유리에 누적된 단층 LB막의 전해질 농도에 따른 순환 전류전압곡선을 나타내었다. -100 mV에서 450 mV 사이에서 ITO에 대한 순환전류전압곡선에서는 나타나지 않았던 산화피크가 나타났다. 그리고 전해질 농도가 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 임계산화전류가 4.3, 4.7, 4.8 및 7.3 μ A로 아주 적은 증가를 보였다. 이는 표면압 isotherm 곡선에서 보이듯이 다른 물질과는 달리 고체막 형성도 균일하게 이루어지지 않았으며 막의 응집의 형성으로 제막이 균일하게 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 6은 주사속도 100 mV/s에서의 전해질 NaClO_4 의 농도변화에 따라 C14 : C18 (1:1) 혼합액 단분자막의 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 전압 -150 mV에서 450 mV 사이에서 ITO에 대한 순환전류전압곡선에서는 나타나지 않았던 비가역적인 산화피크가 나타났다. 그리고 연속적 측정에는 첫 번째 사이클에서 산화

전류가 나타났으며, 두 번째 사이클에서는 산화 전류가 존재하지 않는 모습을 나타내었다. 비가역적인 반응으로 다음 사이클 측정에는 아무런 반응이 일어나지 않았다. 전해질 농도를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 증가함에 따라 임계산화전류가 7.6, 11, 13 및 15 μA 로 증가함을 볼 수 있었다. 이는 전해질의 농도가 증가함에 따라 수용액 속의 이온수의 증가로 전자 전달체가 많아 임계산화전류가 증가함을 볼 수 있었다.

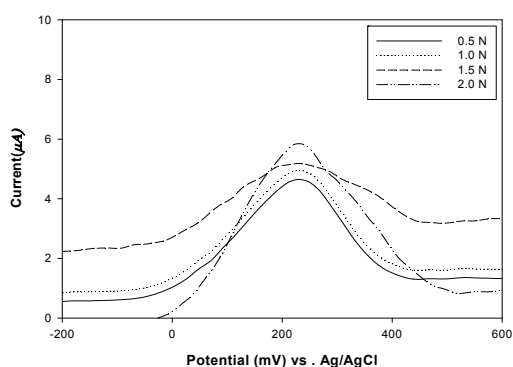


Fig. 5. CV of LB film of C14 : C16 (1:1) mixture monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

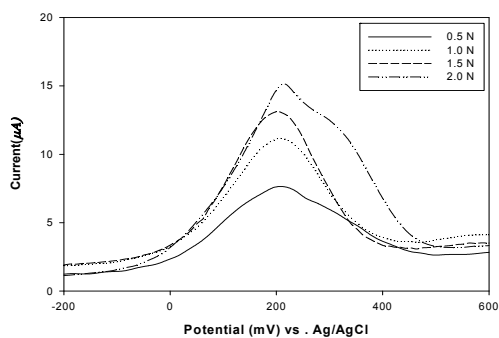


Fig. 6. CV of LB film of C14 : C18 (1:1) mixture monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

Fig. 7은 주사속도 100 mV에서의 전해질 NaClO_4 의 농도변화에 따른 C16 : C18 (1:1) 혼합액 단분자막의 순환전류전압곡선을 나타낸 것이다. 전압 -100mV에서 450 mV 사이에서 ITO에 대한 순환전류전압곡선에서는 나타나지 않았던 비가역적인 산화피크가 나타났다.

전해질의 농도를 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N로 증가시키면 임계산화전류는 11, 19, 25 및 32 μA 로 증가함을 볼 수 있다. 이것은 전해질의 농도가 증가함에 따라 수용액 속의 이온수의 증가로 전자 전달체가 많아 임계산화전류가 증가함을 알 수 있다. 따라서 alkyl bromide 혼합물의 LB막의 전기화학적 특성은 비가역적인 반응을 알 수 있다.

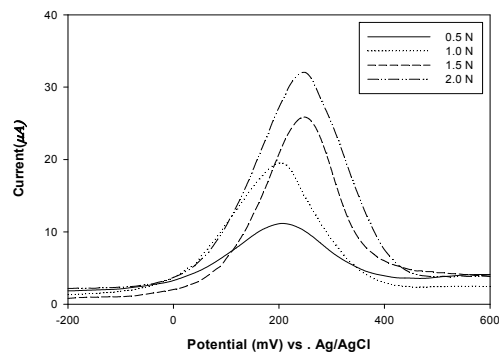


Fig. 7. CV of LB film of C16 : C18 (1:1) mixture monolayer onto ITO glass at a various concentration of NaClO_4 solution. The scan rate was 100 mV/s.

3.3 농도비에 따른 확산계수

Fig. 8은 알킬화합물 혼합액 단분자 LB막의 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그림을 나타낸 것이다. 그리고 식을 이용하여 계산한 확산계수는 Table 1에 나타내었다.

알킬화합물 혼합액의 상대적인 탄소길이가 적을수록 기울기가 작아지는 것을 볼 수 있으며, 확산계수의 효과는 Table 1에서 보는 바와 같이 C16-C18 혼합물 LB막의 경우가 가장 크음을 알 수 있다.

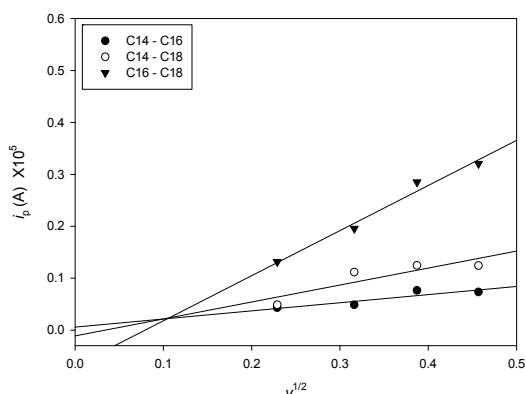


Fig. 8. Plot of i_p vs. $v^{1/2}$ of C14 : C16 (1:1), C14 : C18 (1:1) and C16 : C18 (1:1) mixture LB films.

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

LB films	average αn_a	$2.99 n(\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C_0^*$ ($\times 10^6$)	$D^{1/2}$ ($\times 10^7$)	D [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] ($\times 10^{13}$)
C14 - C16 (monolayer)	0.0577	3.275	5.769	3.328
C14 - C18 (monolayer)	0.0781	6.247	6.777	4.593
C16 - C18 (monolayer)	0.1376	12.071	36.626	136.883

4. 결론

알킬화합물 혼합액의 LB초박막을 제작한 후 전기화학적 특성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry(CV)법으로 LB막에 대한 C-V특성을 측정하여 확산계수의 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수면상에서 π -A 곡선을 비교할 때 C14가 혼합된 시료는 고체막 형성이 이루어지지 않아 LB막 제작이 용이하지 않았으며, C16 : C18 고체막의 형성이 가장 양호하여 일반적인 지방산의 경우와 마찬가지로 제작하기가 가장 용이하였다.

2. LB 단분자막은 비가역적 공정인 산화반응만 나타내는 전기화학적 특성을 나타내었다.
3. 순환전류전압법에서 전해질 농도가 증가함에 따라 전자 전달체 또한 증가하여 임계 산화전류 값도 더 높았다.
4. 본 연구의 범위 내에서 확산계수 $D[\text{cm}^2/\text{s} \times 10^9]$ 효과는 C14 : C16가 3.3, C14 : C18는 4.5 및 C16 : C18은 136.9로 산출되었다.

참고문헌

1. 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(in Korean)*, **18(7)**, 622 (2005).
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. T. Imura, H. Sakai, H. Yamauchi, K. Kozawa, S. Yokoyama, M. Matsumoto, M. Abe, Atomic force microscopic study on the surface properties of phospholipid monolayers containing Ceramide 3", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **19**, 81 (2000).
5. A. Pinazo, M. R. Infante, S. Y. Park, E. I. Franes, Surface tension behavior of aqueous dilauroylphosphatidylcholine (DLPC), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **8**, 1 (1996).
6. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 137 (2006).
7. T. C. Son, N. S. Kim, and K. H. Park, The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20(2)**, 94 (2003).

8. K. S. Lee, A Study on the Deposition and Surface Structure Analysis of LB Thin Films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **377**, 213 (2002).
9. K. S. Lee, A Study on the Dielectric Relaxation Time of Arachidic Acid Monolayers by MDC Measurement, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 191 (2000).
10. K. H. Park, and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers Mixed with Azobenzene by Photoisomerization, *J. Colloid and Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
11. K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett (LB) Films Mixed with 4-Octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy) azobenzene(8A5H) and Phospholipid, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 759 (2003).
12. B. J. Kim, B. C. Min, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett Films of 4-Octyl-4'-(5-carboxypentamethyleneoxy)azobenzene and Dilauroyl-L- α -Phosphatidylcholine Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(1)**, 49 (2002).
13. J. P. Santos, M. E. D. Zaniquelli, W. F. De Giovanni, and S. E. Galembeck, Aluminum ion complex formation with 3-hydroxyflavone in Langmuir and Langmuir Blodgett films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **198**, 569 (2002).
14. X. B. Xu, Y. Majima, and M. Iwamoto, Molecular switching in phospholipid-azobenzene mixed monolayers by photoisomerization, *Thin Solid Films*, **331**, 239 (1998).
15. Y. K. Kim, Preparation of Ultra-Thin Polyimide Film by Using Langmuir-Blodgett(LB) method, *Kor. Oil Chem. Soc.*, **11(2)**, 151 (1994).
16. X. B. Xu, Y. Majima, and M. Iwamoto, Molecular switching in phospholipid-azobenzene mixed monolayers by photoisomerization, *Thin Solid Films.*, **331**, 239 (1998).
17. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and applications of cyclic voltammetry, *Polym. Sci. Technol.*, **10(4)**, 519 (1999).