

鄭美苑教授指導

碩士學位 請求論文

Langmuir-Blodgett 법을 이용한
TiO₂ 및 (Sn-Ti)O₂의 복합 산화물
박막의 제조 및 특성 분석

2007

誠信女子大學校 教育大學院

化學教育專功

黃延汀

Langmuir-Blodgett 법을 이용한
TiO₂ 및 (Sn-Ti)O₂의 복합 산화물
박막의 제조 및 특성 분석

鄭美苑 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함.

2006년 11월

誠信女子大學校 教育大學院
化學教育專功
黃延汀

認 准 書

黃 延 汀의 碩士學位論文을 認准함.

審查委員 _____ 印

審查委員 _____ 印

審查委員 _____ 印

誠信女子大學校 教育大學院

논문개요

본 연구에서는 Langmuir-Blodgett 법으로 TiO_2 와 Sn-TiO_2 의 박막을 제조하였다. Pure water, aqueous acetic acid, aqueous acetylacetone 등을 subphase로 이용하여 이 thin ceramic film은 공기-물 계면에서 가수분해 과정으로 형성 되었다. 이 과정을 통해 Π -A isotherm을 그려보아 Π -A isotherm이 단분자층에서의 표면 압력과 분자 점유면적과의 관계곡선으로서 단분자층의 형성 여부와 상 (phase) 전이를 알 수 있었다. 박막의 형성을 확인하기 위해 UV-vis spectra를 통해 관찰하였고, 열처리 후 박막의 구조 분석 및 결정 상태를 알아보기 위하여 AFM (Atomic Force Microscopy)과 XRD (X-ray Diffractometer)를 이용하여 확인하였다. 박막의 광촉매 효과는 오염물질로 indigo carmine을 이용하여 UV lamp에서 분해 효과를 관찰하였다.

목 차

논문 개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

I. 서론.	1
II. 이론적 배경 및 연구동향.	5
1. 이론적 배경.	5
1) Langmuir-Blodgett (LB)의 역사적 배경.	5
2) Langmuir-Blodgett법의 원리.	7
3) LB막의 누적 및 형태의 방법에 따른 분류.	16
2. LB 법의 응용.	21
1) 광학적 응용.	21
2) 센서로의 응용.	25
III. 실험.	30
1. 시약 및 분석기기.	30
(1) 시약.	30
(2) 실험 측정 기기.	31
2. 실험 방법.	33
(1) 유리 기판 세척.	33
(2) 실험 방법.	34

1) 용액 제조.	36
2) 박막 제조.	36
3) 박막의 열처리.	40
4) 자외선 조사에 의한 유기물의 광분해	40
IV. 결과 및 고찰.	41
1. Π -A (pressure-area) 등온 곡선들.	41
2. 다양한 전구체의 초박막 LB film의 반사율과 투과율 측정.	46
3. 열처리 전 후의 LB 막의 AFM image.	50
4. X-선 회절 분광학에 의한 결과 분석.	56
5. 자외선 조사에 의한 유기물의 광분해 효과	59
V. 결론.	61

참고 문헌

ABSTRACT

APPENDICES

LIST OF TABLES

Table 1. The effect of different functional groups on film formation of C ₁₆ -compounds.	9
Table 2. Starting materials for experiments	30
Table 3. The conditions for LB film deposition.	38
Table 4. The conditions for LB film deposition with different pH.	38
Table 5. The conditions for LB film deposition at different subphase. ...	39
Table 6. The conditions for LB film deposition with different precursor.	39

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Ideal Π -A (pressure-area) isotherm	12
Fig. 2. Kinds of LB films.	15
Fig. 3. Process of deposition of LB films.	18
Fig. 4. Deposition type of LB film.	20
Fig. 5. Second Harmonic Generation.	22
Fig. 6. Anharmonic oscillator model of molecular.	24
Fig. 7. Flow chart of experimental procedure.	34
Fig. 8. Flow chart of experimental procedure.	35
Fig. 9. Procedure of TiO_2 photocatalysis.	40
Fig. 10. Π -A isotherm curves obtained with different subphases : (a) pure water, (b) 0.01 M polyethyleneglycol (PEG), (c) aqueous acetic acid (A.A.), and (d) acetylacetone (ACAC), respectively.	43
Fig. 11. Π -A isotherms of $\text{Ti}(\text{acac})$ spread at 15 °C on water obtained with different pH (a) 6.9, (b) 2.5, and (c) 10.0	44
Fig. 12. Π -A isotherms of different precursors (a) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_3$, (b) $\text{Ti}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Ti}(\text{acac})_3$ -PEG, and (d) $\text{Sn-Ti}(\text{acac})_3$ spread on water at 15 °C.	45
Fig. 13. UV-vis spectra of (a) $\text{Ti}(\text{acac})_3$, (b) $\text{Sn-Ti}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Ti}(\text{acac})_3$ -PEG LB films deposited on slide glass and (d) Absorption edge $\text{Ti}(\text{acac})_3$ on SiO_2 glass as a function of number of layers.	47

Fig. 14. Maximum intensity of reflectance on SiO ₂ glass as a function of number of layers.	48
Fig. 15. UV-vis spectra of (a) Ti(acac), (b) Sn-Ti(acac), (c) Ti(acac)-PEG deposited on slide glass.	49
Fig. 16. A TiO ₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto SiO ₂ glass, non-pyrolyzed LB film.	51
Fig. 17. A TiO ₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto SiO ₂ glass, pyrolyzed LB film at 300 °c.	52
Fig. 18. A TiO ₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto SiO ₂ glass, pyrolyzed LB film at 450 °c.(The number of film layer was 26 layer and the average height of peak to valley was 230~280nm)	53
Fig. 19. A TiO ₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto quartz, non-pyrolyzed LB film.	54
Fig. 20. A TiO ₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto quartz pyrolyzed LB film at 700 °C.	55
Fig. 21. X-ray diffraction patterns of Ti(acac) on quartz with different heat-treatments at (a) 500 °C and (b) 700 °C.	57
Fig. 22. X-ray diffraction patterns of Sn-Ti(acac) on silicon wafer with different heat-treatments at (a) 600 °C and (b) 800 °C.	58
Fig. 23. Photodegradation of indigo carmine with Ti(acac) thin films with heat-treatment at 600 °C.	60

I. 서 론

최근의 첨단 과학 기술의 발전에 따라 새로운 재료의 개발이 각 방면에서 활발하게 진행되고 있다. 두께가 1 ~ 1000 nm의 정도의 유기 박막을 제작하는 방법에는 물리 기상 성장법 (PVD)과 같은 건식 공정과 Langmuir-Blodgett (LB)법, 전해 중합법, spin-coating법, self-assembly법과 같은 습식 공정으로 나눈다. 이와 같은 박막 제조 방법들은 모두가 최근의 유기 재료 분야에 있어서, 새로운 기능을 부여한 각종 기능 재료의 설계, 개발이 진행되어 새로운 소자 (device)와 센서 (sensor) 등에의 응용이 실현되어 가고 있기 때문이다. 따라서 새로운 기능 재료의 개발과 동시에 박막 제조 기술의 확립과 양질의 박막 제조 및 유기 박막의 배열을 제어하는 기술이 절실히 요구되고 있다.¹⁾

대부분의 박막 제조 공정은 고진공이나, 고온 등의 매우 복잡한 제작 조건을 기초로 하고 있고 박막을 구성하는 유기 분자의 배열 및 배향을 조절하는 문제가 매우 어려운 과제가 되고 있다. 이러한 유기 박막은 박막을 구성하는 분자의 배열과 배향은 제작된 박막의 물리적 특성에 중요한 영향을 미치게 된다.²⁾

유기물을 고체기판에 박막을 입히는 방법으로는 LB 기술 외에 스핀 코팅, self-assembly 방법 등이 있다.³⁾ 스핀 코팅을 이용하면 짧은 시간에 넓은 면적의 박막을 얻을 수 있지만 박막의 두께가 0.1 μm 이하가 되는 경우 미세 구멍 (pin hole) 밀도가 급격하게 증가되는 단점이 있다.⁴⁾ Self assembly의 경우 균일한 단일층 막이 얻어지지만 균일한 다층막을 얻기가 매우 어렵다. 반면에 LB 기술의 경우 물 표면의 단일층의 분자 배열을 제어함으로써 미세한 구멍의 밀도가 적은 박막을 입히는 것이 가능할 뿐만 아니

라 단일층을 기관위에 한층 한층 이전하기 때문에 분자층 단위로 막의 두께 조절이 가능하다. 또한 다양한 분자들의 방향성이나 배열의 조절 그리고 서로 다른 유기물들이 조직적으로 적층된 막의 형성이 가능하다. 거의 무한한 유기물의 종류와 유기물 합성능력은 LB막에 많은 잠재력을 부여하여 분자 일렉트로닉스 (molecular electronics), 비선형 광학, 반도체, 그리고 센서 등에서 응용되고 있다.⁵⁾

Sol-gel 법은 유리와 세라믹스를 제조하는 새로운 접근방법을 제시해 준다. 졸을 형성하게 되는 분자단위의 전구체 (molecular precursor)를 사용하면 고체상의 망목이 수화-축합 (hydroxylation-condensation)반응을 통해 얻어진다. 따라서 무기중합에 관계된 화학반응을 잘 조절함으로써 유리와 세라믹스의 초미세구조공정 (ultra structure processing)을 잘 제어할 수가 있다. 이러한 sol-gel 법에 관한 연구의 붐을 일으키게 한 계기는 1974년경 Yoldas와 Yamane가 gel 모노리스를 제조하면서부터이다. 단일 무기물로 구성된 gel을 만들어 높은 온도에서의 용융과정이 없이 저온에서 유리로 변화시킬 수 있는데 상온에서 경도와 투명도, 화학적 안정도, 조절된 기공, 열전도도 등 좋은 성질의 균질한 무기질 산화물질을 만들 수 있다. 유리나 세라믹을 만드는 이러한 sol-gel 과정을 응용하여 겔 상태에서 다양한 모양으로 성형함으로써 단일 암체 (monolith)나 박막, 섬유, 단일 크기의 분말 등을 얻을 수 있다. 이 방법을 응용하면 광학재료, 보호막과 다공질막, 광학 코팅, 창 절연재 (window insulator), 유전체 및 전자재료 코팅, 고온 초전도체, 보강섬유, 충전재, 촉매 등을 만들 수 있다.⁶⁾

기존의 졸-겔 법을 이용한 박막의 제법을 졸 용액이나 분자 전구체로부터 기질에 코팅 용액의 점도나 밀도를 조절하거나 기기 상에서 스핀 속도나 담그는 (dipping) 속도를 조절함으로써 박막의 두께와 질을 조절한 뒤 건조와

열처리 과정을 거쳐 결정을 조밀화 시켰다. 2차원적인 졸-겔 법 (2-D sol-gel 법)은 졸-용액을 선택하고 공기와 물의 계면에서 가수-축합 반응을 진행시키면서 기질에 L-B 법으로 열처리 과정을 거치면서 밀집화 시켜 나노 두께의 박막을 제조하는 방법이다.

LB 기술에 의해 TiO_2 박막의 형성 절차는 gel 필름 또는 gel 입자를 형성하는 응축에 의해 표면에 퍼지는 티타늄, 금속 알콕사이드 전구체의 가수분해에서 시작한다. Gel 은 기질의 위에 옮겨질 수 있고 연속적인 열처리에 의해 titania를 함유하는 세라믹을 형성하기 위해 1000 °C 이하 온도까지 적용할 수 있기 때문에 여러 가지 기질을 이용할 수 있다. 이 전구체들의 가수분해를 조절함으로써 공기-물 사이의 계면에서 착물 형성이 가능해진다.⁶⁾

본 연구에서는 분자의 배향 및 배열을 쉽게 조절할 수 있는 Langmuir-Blodgett (LB)법을 이용하여 $Ti(acac)$ 와 $Sn-Ti(acac)$ 박막을 제조하여 구조와 특성에 대해 알아보았다. 2D (two-dimensional) sol-gel 법은 공기-물 계면 사이에서 수화-복합응축반응을 통해 박막이 형성 되는데, 누적시 성막물질과 subphase 및 pH변화 등을 변수로 실험을 하였다. $Ti-alkoxide$ 는 복잡한 착물을 형성하기 때문에 물, aqueous acetic acid (A.A) 와 acetylacetone (acac) 등을 사용하였다. 안정한 박막을 제조할 수 있는 최적 조건을 찾은 뒤 $Ti(acac)$ 와 Sn이 도핑된 $Ti(acac)$ 용액을 제조하여 slide glass와 silicon wafer 위에 LB 막을 누적하였고 두께도 조절하였다. 박막의 morphology와 구조의 변화를 관찰하기 위해 AFM (Atomic Force Microscopy)과 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하였다. 박막이 형성 되는 과정에서 중간상을 규명하기 위해 UV-vis spectra를 가지고 반사율과 투과율을 확인하였다. 이들 박막의 유기 물질에 대한 분해능을 살펴보기 위

하여 indigo carmine 용액을 선택하여 광축매 실험을 하였고, 이를 spectra
로 관찰하였다.

II. 이론적 배경 및 연구동향

1. 이론적 배경

1) Langmuir-Blodgett (LB)의 역사적 배경

수면 상에 기름과 같은 물질이 분산되었을 때, 얇은 막이 이루어지는 일은 극히 자연적인 현상의 일종으로 이러한 현상에 관한 최초의 기록은 기원전 18세기경 고대 바빌로니아의 설형 문자가 새겨진 점토 판에서 발견되고 있다. 고대인들은 주술적인 의미로 수면 상에 분산된 기름의 빛깔이나 모양 등을 관찰했던 것으로 보여 지며, 고대 일본에서는 sumi-nagashi라는 일종의 염색 예술 기법으로 수면 상에 분산된 기름 염료의 얇은 막을 종이나 천 등에 흡착시켜 응용한 것으로 전해진다.⁷⁾

미국의 정치가로 알려진 Benjamin Franklin은 최초로 수면 상에 형성된 유기 막을 과학적인 시각에서 관찰하고, 한 방울의 olive oil이 수면 상에서 분산됨과 동시에 넓은 면적에 걸쳐 얇은 막을 형성하고 이러한 막이 수면의 요동을 줄인다는 결과를 기록으로 남기고 있다. 그 후, 1800년경 영국의 Rayleigh는 수면 상에서 확산에 의해 형성된 유기 막을 처음으로 분자 단위에서 관찰, 연구하였다. 그는 수면 위에 분산, 형성된 olive oil 막의 두께를 약 10 ~ 20 Å으로 계산하였고, 1895년에는 분자의 실체를 확신하고 만약 수면 위에 분산된 olive oil이 분자 하나의 두께로 확산 될 수 있다면, 확산된 전체 면적과의 관계를 통해 분자 1개의 크기를 계산해 낼 수 있을 것으로 예측하였으나, 정확한 측정방법을 확립하지는 못하였다.

수면 상의 단분자막과 계면 현상에 관한 현대 실험의 기초는 Rayleigh와 동시대에 살았던 독일의 Agnes Pockels에 의해 확립되었다.⁸⁾ 수조 (trough)에 물을 담아 놓고 수면에 olive oil이나 기름을 분산할 때 분산되는 물질의 양이 증가할수록 물의 표면 장력이 감소한다는 사실을 관찰하였고, 수면 위에 분산된 olive oil의 분자 1개당 크기를 처음으로 계산한 이래 이러한 실험과 장치에 대한 원리는 현대 유기 박막의 계면 현상 연구에 이용되고 있다. 노벨 화학상을 수상한 Irving Langmuir는 계면 화학 분야에서의 여러 가지 발견을 인정받아 1932년 수면 상에 형성된 분자 막의 표면압을 측정하는 방법을 Langmuir balance method라 하고 수면 상에 형성된 유기 단분자막을 Langmuir 막이라 부른다. Langmuir-Blodgett (LB) 기법은 1919년 I. Langmuir와 Katherine Burr Blodgett가 개발한 방법으로 수면 상에 물리적으로 유기 단분자막 (Langmuir 막)을 형성한 후 이를 고체 기판 상에 한 층 혹은 다층으로 누적하는 방법이다. 이 방법은 다른 유기 박막 제조법에 비해 상온, 상압 하에서 비교적 쉬운 방법으로 박막을 제작할 수 있다는 장점을 갖고 있고, 특히 박막을 구성하는 분자의 배향, 배열을 비교적 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.⁸⁾

2) Langmuir-Boldgett 법의 원리

비휘발성, 비수용성 물질이 수면 상에 존재할 때 이 물질의 분자들과 수면과의 접착력 (adhesion)이 분자들 간의 응집력 (cohesion)보다 크면 분자들은 수면 위에서 분산된다. 수면 상에 분자가 분산되기 위해서는 분자 자체가 양친매성 (amphiphilicity)을 갖고 있어야만 한다. 양쪽성 분자란 분자의 한 쪽 끝은 친수성 물질 (hydrophilic part)로 이루어져 있고 그 반대쪽은 소수성 물질 (hydrophobic part)로 이루어진 분자를 말한다. 양친매성 분자가 수면과 접촉하였을 경우, 친수성 부분은 물에 잠기고 소수성 부분은 수면과 반대 방향으로 배향하게 된다. 즉 양친매성 분자가 수면과 접촉하였을 경우, 친수성 부분은 물에 잠기고 소수성 부분은 수면과 반대 방향으로 배향하게 된다. 즉 양친매성 분자는 공기와 물의 계면 활성 물질 (또는 성막 물질)이라 한다.⁹⁾

Arachidic acid ($C_{19}H_{39}COOH$)와 같은 지방산 (fatty acid)은 단분자막을 형성하는 대표적인 성막 물질로서 탄화수소기 (C_nH_{2n+1})와 카르보닐기 ($-COOH$)로 구성되어 있다. 극성인 head group은 물에 수용성이며, 탄화수소기는 그것을 막는 역할을 한다. 이 두 반대되는 힘 사이의 균형이 공기/물 사이에 계면에서 단분자막을 형성할 수 있게 된다. 지방산의 수용성은 alkyl chain의 길이가 증가함에 따라 감소하게 되며, subphase의 pH가 충분히 낮을 경우 수면 위에서 단분자막을 형성하기 위해서는 적어도 13개의 탄소를 가져야 이를 지방산은 산성인 subphase에서 안정한 막을 형성하게 된다.

Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} 등의 2가 금속이온의 첨가는 물에 녹지 않는 “soaps”를 형성시켜, 공기-물 계면에서 단분자막을 안정하게 한다. Subphase에 2가 금

속이온을 첨가하면 금속 이온의 교차결합 (crosslinking)작용에 의해 응축막 상태 (condensed state)가 늘어나므로 분자 당 면적이 감소되어 안정한 단 분자막을 형성하며 또한 LB 막으로 누적하였을 때 분자의 배열이 더 좋아 지게 된다. 예를 들면 arachidic acid의 LB 막에서는 alkyl chain이 기판에 수직인 축에 대해 약 25°정도 기울어진 단사형 (monoclinic)구조를 이루지만, Cd²⁺이온을 첨가한 arachidic acid의 LB 막의 경우 alkyl chain이 수직에 가깝게 배열한 사방형 (orthorhombic)구조를 이룬다. 이는 CdCl₂용액에서는 두 head group사이 (Cadmium salt, (-COO⁻)₂Cd²⁺)의 부착력 (adhesion force)이 물에서 (-COOH)보다 훨씬 강하기 때문이며, 막 사이에 존재하는 정전기적 반발력이 없기 때문이다. 또한 subphase의 pH에 영향을 받는데 pH 4.2에서 6.4정도에서는 지방산 염이 균일하게 혼합되어 막을 형성하지만 pH가 4 보다 낮을 때는 fatty acid만 누적되게 되고 6.4보다 높을 때는 지방산 염이 뭉친 상태로 막을 형성하게 된다.¹⁰⁾

Table 1. The effect of different functional groups on film formation of C₁₆-compounds.

Very Weak (no film)	Weak (unstable film)	Strong (stable film with C ₁₆ chain)	Very Strong (C ₁₆ compounds dissolve)
Hydrocarbon	-CH ₂ OCH ₃	-CH ₂ OH	-SO ₃ ⁻
-CH ₂ I	-C ₆ H ₄ OCH ₃	-COOH	-OSO ₃ ⁻
-CH ₂ Br	-COOCH ₃	-CONH ₂	-C ₆ H ₄ SO ₄ ⁻
-CH ₂ Cl		-CH=NOH	-NR ₄ ⁺
-NO ₂		-C ₆ H ₄ OH	
		-CH ₂ COCH ₃	
		-NHCONH ₂	
		-NHCOCH ₃	

LB 기법이란 양친매성 분자들을 수면 상에 분산한 후, 물리적인 방법으로 압축하여 유기 단분자막을 형성하고 형성된 단분자막을 고체 기판 위로 한 층씩 전이시켜 단층 혹은 다층의 박막을 제조하는 방법으로 이러한 방법으로 제조된 유기 박막을 LB 막이라 한다.¹¹⁾ LB 막을 제조하기 위해서는 먼저 표면압 (Π) - 표면적 (A) 관계를 측정하여야만 한다. 표면압 - 표면적 관계란 수면 상에 분자들이 분산되었을 때 분산된 분자들의 한 분자 당 2차원적 점유 면적과 표면압과의 평형 관계를 나타낸 곡선으로, 이를 통해 막 누적시의 표면압과 수면 상의 분자들의 상변화 및 운동 상태 등을 예측할 수 있다. 표면압이란 수면 상에 분산된 분자들 간의 상호 반발력 (intermolecular repulsive force)이 외부로 나타난 힘으로 이를 단분자막의 단위 길이 당 힘으로 나타낸 것을 단분자막의 “ 표면압 (surface pressure, Π , mN/m) ”이라 한다.¹²⁾

수면 상에 분산된 분자들의 상태는 분자 간 상호 반발력의 분포 및 양과 분자 운동의 상대적 자유도에 의해 일반적으로 4단계 형태로 구분할 수 있다.

① 기체막 상태 (Gaseous state)

분자들이 수면 상에 분산되어 무질서하게 존재하는 상태로 이 때 분자들의 자유 에너지는 제일 크고 분자 간 상호 반발력 즉, 표면압은 거의 나타나지 않는다.

② 확장막 상태 (Expanded state)

분자들의 자유 에너지가 감소하고 표면압이 나타나기 시작하는 상태로 이 상태에서 분자들은 수직으로 배향하기 시작한다. 이 때의 한 분자 당 점유

면적은 이론적인 분자의 2차원적 점유 면적의 2배 내지 3배로 볼 수 있고 Π -A 곡선은 일정한 기울기로 상승하기 시작한다.

③ 응축막 상태 (Condensed state)

표면압이 급격히 상승하여 최고에 이르고, 분자들의 자유 에너지는 최소가 된다. 모든 분자들은 수직으로 배향함과 동시에 수면 상에서 완전히 압축되어 고체 상태의 막을 형성 한다고 생각할 수 있다. Π -A 곡선은 표면 압축(y 축)에 거의 평행으로 나타나고 이 상태에서 수면 상에 존재하는 분자의 한 분자 당 점유 면적을 구해 낼 수 있다.

④ 붕괴 (Collapse)

응축막 상태에서 수면 상의 단분자막을 더욱 압축하면, 단분자막은 붕괴되어 이중 막 또는 그 이상의 다층막을 형성하게 된다. 표면압은 감소하면서, Π -A 곡선은 하강하는 형태로 나타난다. 그러나 물질에 따라 Π -A 곡선은 다르게 나타나고 위와 같은 Π -A 곡선의 상태 해석을 모든 물질에 똑같이 적용하기는 힘들다. Figure 1은 이상적인 형태의 Π -A 곡선을 나타낸 것이다.

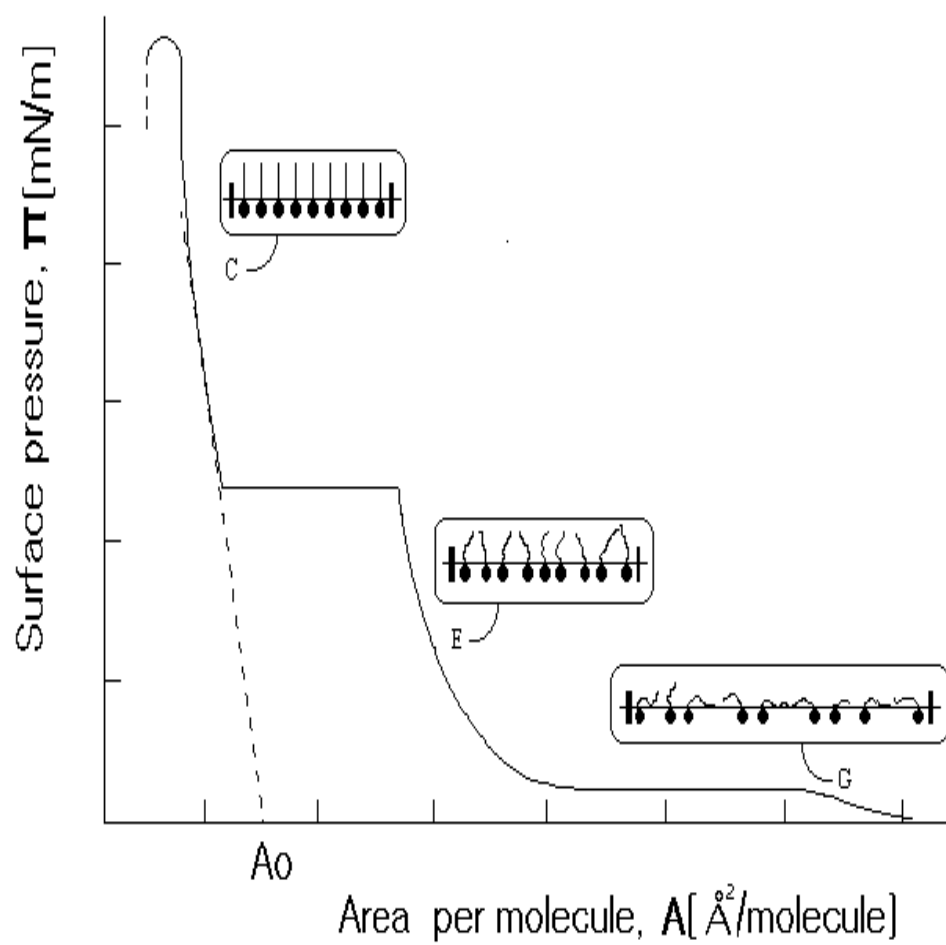


Figure 1. Ideal Π - A (pressure-area) isotherm.

수면 상의 분자들이 완전히 압축되어 고체 상태의 단분자막을 형성하는 상태, 즉 응축막 상태에서의 한 분자 당 점유 면적은 다음과 같은 방법으로 구해낼 수 있다. Figure 1에 나타난 바와 같이 응축막 상태에서의 표면압은 표면적의 함수, $\Pi = f(A)$, 이다. 이때의 표면적의 변화, $\Delta f(A_2) - f(A_1) = \Delta \Pi$ 라 하고, 응축막 상태의 일정 전이 표면압 점에서 접선을 생각하면 접선의 방정식은 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{f(A_2) - f(A_1)}{\Delta A} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \Pi}{\Delta A} = \frac{d\Pi}{dA} \quad (1)$$

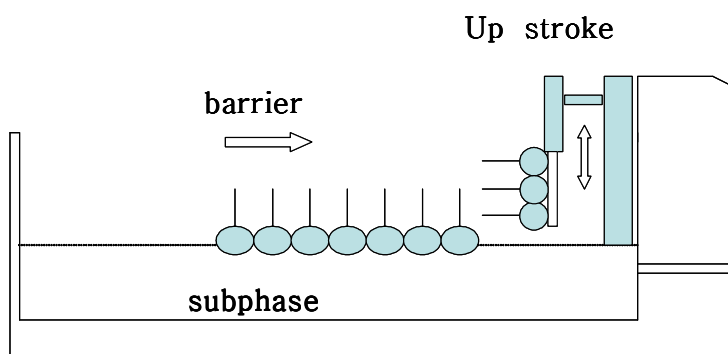
Π - A 곡선 상의 일정 전이 점에서 접선의 기울기는 $(d\Pi/dA)$ 이고, 이것은 $\Delta A \rightarrow 0$, 표면적의 변화량이 0으로 접근할 때, 즉 압력을 가해도 표면적의 변화가 거의 없을 때 표면압의 극한값을 의미한다. 따라서 응축막 상태에서의 한 분자 당 점유 면적, A_0 , 는 Π - A 곡선 상의 접선의 x축 절편을 의미한다.

LB 기법은 여러 가지 subphase 상에서 막을 제조할 수 있다는 특징을 갖고 있다. Subphase는 물 이외에는 수은, 글리세린 등 여러 가지를 사용할 수 있지만 일반적으로 증류수에서 이온과 불순물 입자를 제거한 초 순수를 많이 사용한다. LB 기법은 또한 다양한 종류의 고체 기판 상에 막을 누적할 수 있다. 일반적으로 사용되는 기판으로는 친수성 표면을 갖는 유리 (glass), 수정 (quartz) 등이 있고, 실험의 목적에 따라 실리콘 (Si wafer)이나 운모 (mica), HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) 등을 이용하기도 한다. 그러나 이처럼 막을 누적함에 있어서 가장 중요한 문제는

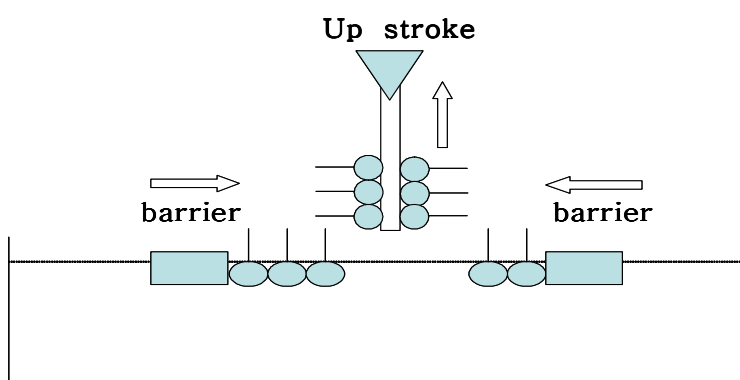
subphase와 기판의 물리적, 화학적 상태 그리고 오염도이다. LB 기법은 단분자 상태의 초박막을 제조하는 방법이기 때문에 막 제조사의 미세한 화학적, 물리적 조건의 변화나, 오염 등이 제조된 막의 물리적 특성에 큰 영향을 미치게 되고 따라서, 기판의 표면상태, subphase의 오염문제 등은 막 제조시 중요한 조건이 된다.

박막을 제조하기 위한 누적 장치로는 일반적으로 크게 moving wall type과 Kuhn type의 두 가지가 사용되고 있다. 이러한 누적 장치는 Anger Pockels가 공기-물 (air-water) 계면에서 막의 조작용을 위하여 barrier를 가진 수조 (trough)를 처음 고안하였다. 이 디자인에서 barrier를 가진 수조의 끝에 설치되었다. 오늘날, 이 수조는 상당히 많은 발전을 하여 왔으며 거의 모든 작동이 컴퓨터로 이루어지고 있다. Figure 2는 위의 두 가지의 형태의 수조 (trough)를 나타낸 것이다.

LB 기법을 이용한 유기 박막, 박막을 이용한 광 정보 저장, 광 스위치 등 여러 응용 분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있다. 그러나 LB막은 다른 박막들에 비해 기계적, 열적 안정성이 떨어지는 것으로 평가되고 있다. 이러한 LB막의 물리적 단점들을 극복하기 위해서 여러 종류의 고분자 LB 막에 대한 연구가 진행 중에 있고, 대표적으로 polyimide LB 막을 그 예로 들 수 있다.¹³⁾



(a) Moving wall type



(b) Kuhn type

Figure 2. Kinds of LB films.

3) LB 막의 누적 및 형태의 방법에 따른 분류¹⁴⁾

LB 막의 누적하는 방법에는 수직 침지법, 수평 부착법, 회전 원통법 그리고 경사 누적법 등의 형태로 분류할 수 있다.

① 수직 침지법 (vertical dipping method)

고체 단분자막이 형성된 수면에 수직으로 세운 기판을 상승 또는 하강시켜 막을 누적 하는 방법으로 Y-형태의 막 누적에 매우 유용하다.

② 수평 부착법 (horizontal lifting method)

수평으로 누인 기판을 수면 상에 전개된 단분자막에 접근시켜 막을 누적 하는 방법으로 고체막, 액체막, 기체막의 누적이 가능하다.

③ 회전 원통형 (rotating cylindrical method)

원통형으로 된 기판을 수면 상에 전개된 단분자막을 누적하는 방법으로 X-형, Y-형, Z-형 막의 누적이 가능하다.

④ 경사 누적법 (inclined deposition method)

수면 상에 막의 구조를 변화시키지 않고 기판 위에 누적시킬 목적으로 기판을 수면 밑에 넣고 수평에 가까운 각도를 유지하면서 위쪽으로 막 면을 움직이지 않고 끌어올리는 방법으로 단분자막을 기판에 누적하거나 역으로

누적 막을 저 표면압 수면 상에 확산시킬 수 있다.

이들 방법 중에서 수직 침지법은 다른 방법에 비해 손쉽게 제작할 수 있기 때문에 현재 가장 널리 사용되고 있다. 이 방법은 독일의 Kuhn 학파에 의해 개발된 것으로 원리가 간단하고 이해하기가 쉽다. 다음의 Figure 3은 LB막의 누적 방법을 나타낸 그림이다.

LB막은 기관에 대한 분자들의 배향에 따라 Figure 4와 같은 3가지 기본적인 형태로 구분된다. 양친매성 분자의 소수기 부분이 모두 기관 쪽을 향하도록 배향 되어 누적된 막을 X-type이라 하고, 친수기 부분과 소수기 부분이 번갈아 가면서 기관 쪽을 향하도록 배향된 LB 막을 Y-type이라 한다. Z-type은 친수기 부분이 모두 기관쪽으로 향하도록 배향된 LB 막을 나타낸다. 또한 LB 막은 성막 물질의 혼합 방법에 따라 순수막, 이중막, 그리고 혼합막으로 분류할 수 있다. 순수막은 순수하게 한가지의 성막 물질만을 누적한 경우이고, 이중막은 두 가지 이상의 성막 물질을 번갈아 1층 이상씩 누적하는 경우를 말하며, 혼합 막은 두 가지 이상의 성막 물질을 서로 혼합하여 같은 층에 누적한 경우를 말한다.

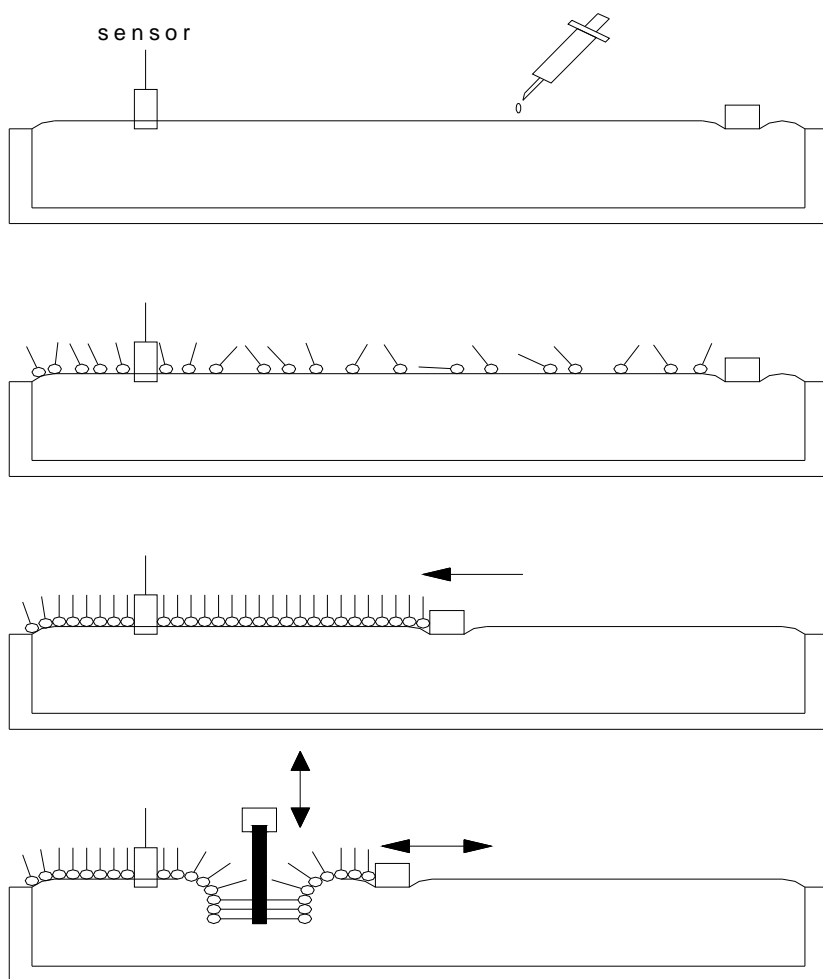
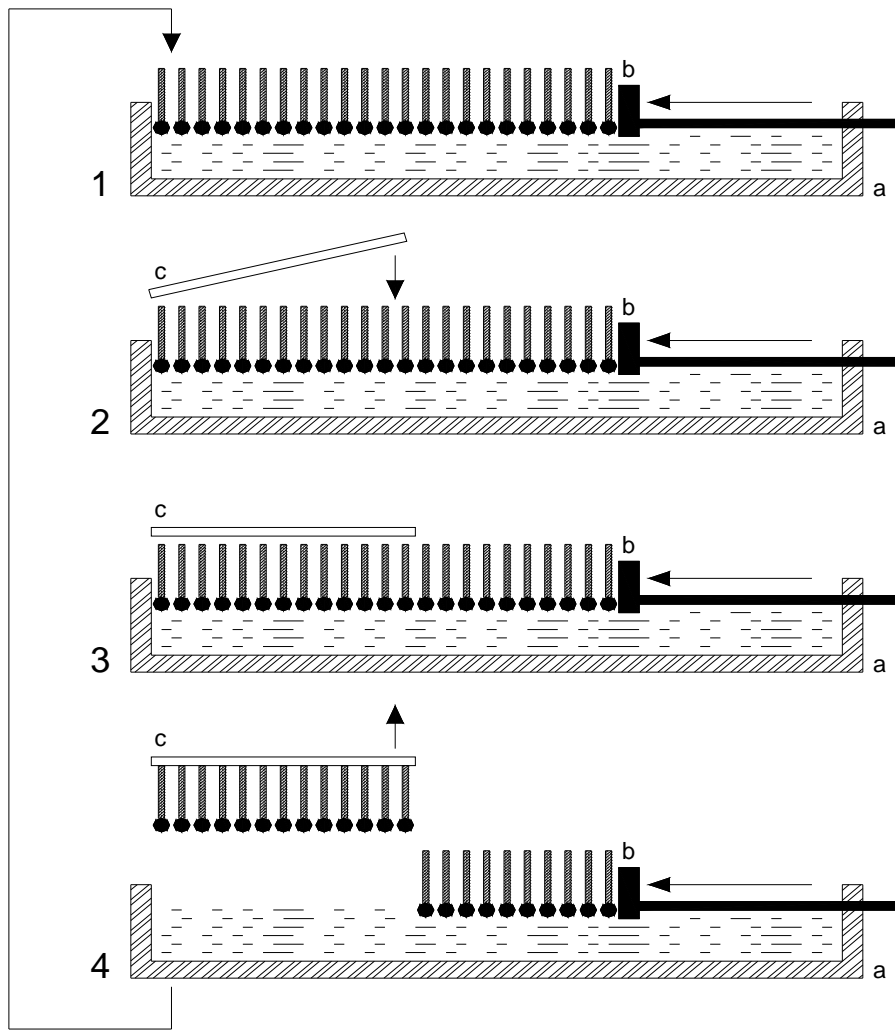
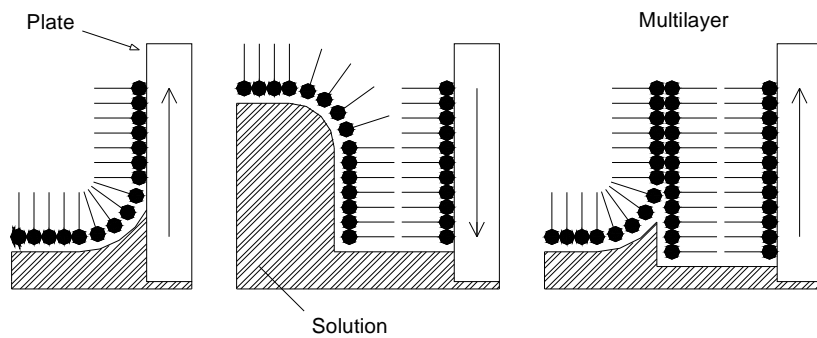


Figure 3. Process of deposition of LB films.



Schaefer's method of transfer (horizontal dipping type).



Y-type dipping method.

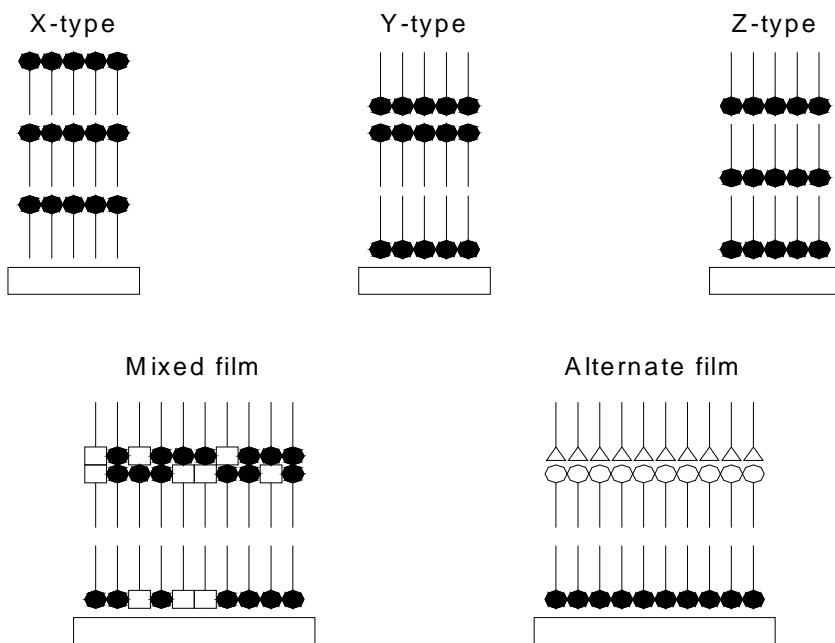


Figure 4. Deposition type of LB film.

2. LB 법의 응용

1) 광학적 응용¹⁵⁾

기본적으로 모든 유기 재료에서의 비선형 광학효과는 크게 두 가지 과정으로 구분된다. 먼저 강한 전자기파가 일정한 방향의 분자 쌍극자 (molecular dipole moment)를 갖는 분자의 비선형 응답을 유도하고, 이러한 분자의 비선형 응답이 입사된 전자기파를 비선형적으로 변형시킨다. 첫 번째 과정은 전자기파에 의한 분자의 전자 밀도 분포의 변화, 즉 비선형 전자 분극 (nonlinear electronic polarization)을 기초로 한다. 전자 분극의 비선형적 변화가 결과적으로 입사된 전자기파와 작용하여 비선형 광학 효과를 일으키게 된다. 쌍극자를 갖지 않는 분자의 전자 분극은 인가된 전계와 선형적 관계를 갖는다. 그러나 2차 비선형 전자 분극은 전자기파의 전계 성분에 의해 유기된 분극이 재료 내의 전계 (internal electric field)를 형성하게 되고 이러한 관계가 비선형 분극 (nonlinear polarization)의 기원이 된다. 이와 같은 이유로 유기 재료의 광학적 비선형 응답은 무기 재료와는 달리 재료를 구성하는 분자 자체에서 유기 되는 것이 특징이다.

2차 고조파 발생 (Second Harmonic Generation, SHG)¹⁶⁾

2차 고조파 발생 (Second Harmonic Generation, SHG)은 2차 비선형 광학 효과의 가장 대표적인 현상으로 ω 의 진동수 (λ 의 파장)를 갖는 전자기파가 비선형 물질에 입사되었을 때 2ω 의 진동수 ($\lambda/2$ 의 파장)를 갖는 전자기파가 방출되는 현상이다.

이와 같은 현상을 표면상에서 나타낸 것이 Figure 5이다. ω 의 진동수가 LB 박막의 표면에 입사되어 단분자를 거쳐 2ω 의 진동수를 가지고 방출되고 있다.

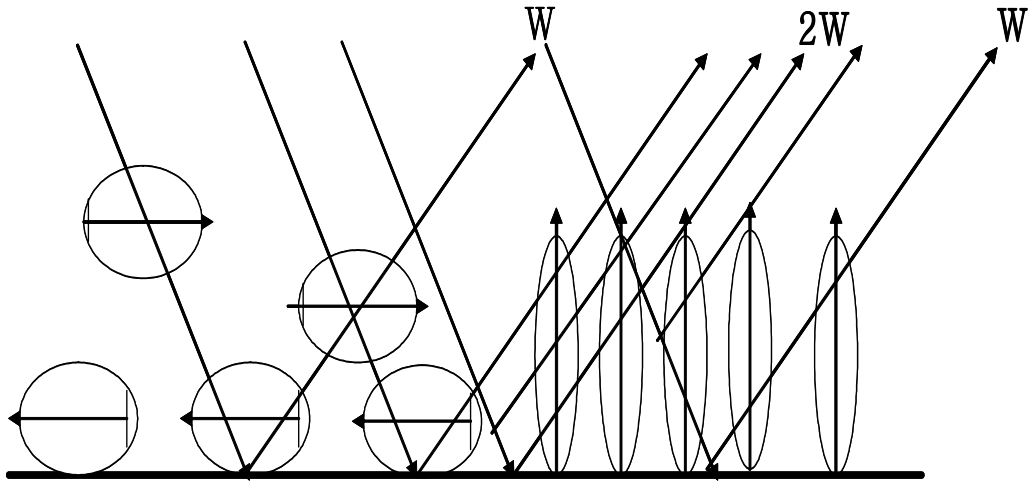


Figure 5. Second Harmonic Generation.

유기 2차 비선형 광학 재료 (Organic 2nd-order NLO Material)¹⁷⁾

LB 법을 이용한 유기 초박막의 2차 고조파 발생을 위해서는 먼저 박막을 구성하는 유기 분자의 2차 비선형 미소 분극이 일정한 값을 가져야만 한다. 즉, 분자 자체가 일정한 쌍극자를 갖고 있어야 하고 쌍극자를 갖는 분자의 전자기파에 의한 전자 분포 변위는 anharmonic oscillator model을 기초로 설명할 수 있다. Figure 6과 같이 전자가 원자핵에 자연 주파수 (natural frequency), ω_0 을 갖는 용수철로 묶여있고 이 때의 평형 변위 (equilibrium displacement)를 r 이라고 가정 할 때 변위되는 전자의 운동 방정식은 아래의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\tau \frac{dr}{dt} + m\omega_0^2 r + mar^2 = -eE(t)$$

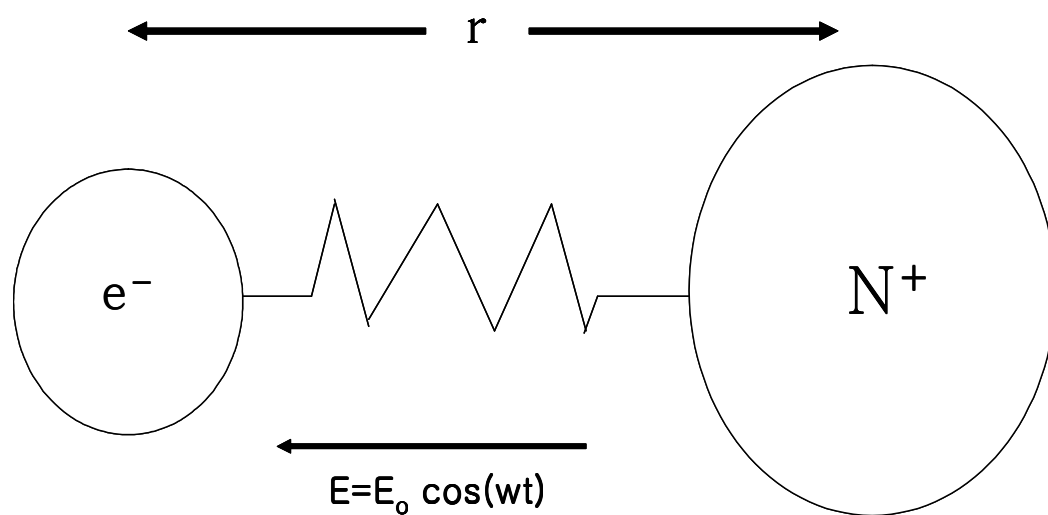


Figure 6. Anharmonic oscillator model of molecular.

2) 센서로의 응용

LB 기술의 능력인 분자 공학은 다양한 새로운 변환기 내에서 센서 소자로서 흥미로운 유기 다층막을 만든다. 특정한 센서의 동작은 여러 개의 독특한 단계로 나누어 진다 : 인식과 변환이다.¹⁸⁾ 하나의 전기적 신호가 파생되고, 상당한 각도로 진행되며 이것은 믿을 만한 측정을 필요로 한다. 예를 들면, 모형인식 방법은 센싱 요소의 배열로부터 선택의 높은 성취도를 얻기 위하여 사용이 증가한다. LB 센싱 체계는 많은 물리적 이론에 기초를 두고 있다. 예를 들면 저항률 변화, 전기 화학 현상, 표면 양자 공진과 형광을 포함하는 광학적 효과, 그리고 음향전기, 연결장치 등이다. 그러나 새로운 센서의 발전에서 중요한 변화는 저렴하고, 재현성이 있고 그리고 적당한 민감도와 선택도를 가진 신뢰성 있는 소자의 생산이다.¹⁹⁾

가스 센서²⁰⁾

LB 박막은 가스 센서로서 다양하게 사용되어 왔다. 대부분의 연구는 phthalocyanine의 다층막 시스템의 개발이며, NO_x, NH₃, 할로젠 (halogen)같은 가스를 감지하는데 사용되어 왔으며, 최근에는 히드라진 (hydrazine)과 organophosphorus 증기를 감지한다. LB 법이 아닌 다양한 박막의 제조 영역에서 얻는 NO_x에 대한 phthalocyanine chemiresistor의 정보는 phthalocyanine의 계열 내에 코발트 (cobalt), 납 (lead) 그리고 구리 (copper) 등을 치환하여 사용할 경우 커다란 신호 감도의 영역을 갖고 있으며, 반면에 니켈 (nikel) 혹은 금속 물질이 없이 사용될 경우에는 보다 작은 신호 감도를 보여준다. 비슷한 결과를 보여주는 LB 박막을 가지고 연구를

한 경우 copper phthalocyanine과 copper porphyrin의 기초한 chemiresistor 소자는 수 ppm (parts per million)의 수준의 농도에서 NO_x를 검출할 수 있다. 표면 양자 공진 (surface plasmon resonance)과 표면 음향파 (surface acoustic wave) 소자로부터 얻은 정보에 의하면, 이러한 방법은 더 낮은 수준의 NO_x를 검출할 수 있다는 것을 지적 하고 있다. LB 박막은 가스 검출에 대한 다른 박막보다 더 많은 장점을 제공한다. 박막의 최소 두께는 센싱 수준에서 전기적 그리고 광학적 한정 요소에서의 최대 변화를 가져온다. 박막 제조 시 일정 배열을 미리 가진다면 반응이나 회복시간이 증가되는 결과를 가져올 것이다. 이는 LB법이 가지고 있는 장점 중의 하나이다.

이온 센서²¹⁾

LB 박막을 이온 센서로서 사용하고자 하는 많은 노력이 시도되고 있다. Ion-sensitive field transistor (ISFET)는 이러한 연구의 몇몇의 기호로 사용되고 있다. pH 센서는 실리콘으로 절연된 FET로부터 금속 물질을 제거함으로써 쉽게 만들어진다. 이러한 실레에서의 센싱 금속은 SiO₂ 혹은 SiNi 게이트 절연체이다. 그러한 소자는 Sibbald에 의해 고찰되었다. 이온 투과체 (ionophore)는 특별한 이온에 대한 반응을 검출하기 위한 ISFET 소자의 표면 위에서 고정되어 있다. 칼륨 (potassium) 반응에 대한, 벨리노마이신 (valinomycin)은 poly (vinyl chloride)에서 분산되며, 일반적으로 이 매트릭스 (matrix)에서 사용된다. 이 벨리노마이신 (valinomycin)은 공기-물 (air-water) 경계에서 압축 단분자 형태로 형성되며, 더 나아가서 이온 투과체의 다층막은 LB 기술을 이용하여 좀 더 안정된 기관 위에서 누적이 가능할 것이다. 이것의 마지막 누적에 있어서 팔목할 만한 발전은 지방산 혹은

지질막 (phospholipid)과 벨리노마이신 (valinomycin)을 혼합함으로써 얻을 수 있다.

바이오 센서²²⁾

바이오 센서는 일반적으로 생체 물질을 사용한 센서를 말하는 것으로, 측정 물질을 측정하여 전기적인 신호로 바꾸어 주기 위한 신호 변환기 (transducer)의 종류에 따라 분류한다. 물 표면 위에서 단분자 형태의 많은 생물학적 물질 (biological material)들은 잘 알려져 있다. 대표적인 생물학적 구조의 인지질 (phospholipid)막은 공기-물 (air-water) 계면에서 응축 단분자로 형성된다. 이 인지질 막은 몇몇의 혼합물들과 함께 LB 막으로 형성이 가능하다. 수용성 (water soluble) 생물학적 물질은 다층막 안으로 혼합될 수도 있다.

따라서 LB 기술은 스스로가 인위적 생물학적 막 구조처럼 형성되도록 제공한다. 이것은 많은 연구자들이 시도하고 있으며, 센서 소자로 개발을 하고 있다. 우레아 (urea)제와 포도당 (glucose) 등은 단분자나 혹은 다층막에서 고정되어 있으며, 센서 소자로 개발을 하고 있다. 일반적으로 많이 사용되는 센서로는 전극 센서와 광학적 센서 등이 있다. 전극 센서의 경우에는 산소 전극이나 수소 전극 등을 이용하여 효소나 기타 생체 물질의 반응의 부산물인 산소나 수소의 양을 측정하는 경우에 사용되는 센서이다. 또한 광학적 센서는 생체 물질의 반응을 광학 특성 변화 (absorbance, fluorescence)로 인식하여, 전기적인 신호로 바꾸어 주는 센서 등이 있다.

전자 전기 소자

전자 소자 구조로 LB 박막을 이용하려는 시도는 계속 되어 왔다. 대부분의 초기의 연구는 반도체에서 밴드 밴딩 (band banding)의 조절이나 혹은 반도체 위에서 수동 소자로의 LB 박막 (지방산)의 누적에 관계되었다. LB 층의 역할은 특별한 수동 소자, 그리고 금속의 상부 전극으로부터 반도체로 통하는 일관된 전압의 충격완화인 절연층으로의 사용이다. 전기적 축적, 방전 그리고 전도 특성들은 반도체의 넓은 영역에 대하여 관찰된다. 예를 들면, field effect transistor (FETs)는 LB 박막/반도체 화합물 같은 구조로 설명되고 있다. 이러한 형태의 모든 연구에서의 문제점은 유기 박막층의 상대적으로 낮은 용융점이다.²³⁾

최근에는 n-channel depletion mode의 InGaAs FET 형태로 Chan et al. 등에 의해 연구가 되고 있다. 그러나, 이런 연구와 초기의 연구와는 본질적인 차이가 있다. 누적을 한 후에 cadmium stearate LB 박막은 oxygen plasma에 노출되며, 박막의 유기 혼합물은 제거된다. 이렇게 조절된 LB 층은 유전체로 사용되며, 금속 상부 전극과 반도체 사이의 장벽을 높인다. 가장 최근의 괄목할 만한 발전중의 하나는 FET에서 활성층 (active layer)으로 LB 박막이 사용된다는 것이다. Paloheimo et al. 등은 poly (3-hexylthiophene), arachidic acid, quinquethiophene, arachidic acid LB 박막 등을 단분자에서 10층의 두께까지의 영역을 이용하여 그러한 구조를 제작하였다.²⁴⁾ 또 다른 연구는 금속/LB, 박막/금속 (MIM)구조이다. 이러한 연구 영역에 대한 문제는 항상 유기 박막의 결함의 존재와 금속 전극의 산화이다.

위의 두 가지 문제는 소자 특성에 상당한 영향을 주며, 재현성 문제에도

영향을 준다. 이러한 결과 때문에 단분자나 다층막에 대한 전기적인 데이터는 때때로 논쟁을 일으키는 주된 원인이 된다. Geddes et al. 등은 은 (silver)이나 마그네슘 (magnesium)을 사용하면 산화되지 않은 (oxide-free) 전극을 사용할 수 있다는 것을 제안하였다. 이러한 결과로 지방산 (fatty acid)의 전기적 도전성 과정의 연구의 발전을 가져 왔으며, 시료의 두께를 낮추는 데 발전을 가져왔다.²⁵⁾

흥미 있는 가능한 연구의 하나로 단분자나 혹은 다층막을 이용하여 분자 정류기의 특성을 관찰할 수 있다. Aviram과 Ratner에 의한 예언으로부터 1974년에 비등방성 유기 분자를 포함하는 도너 (donor)와 어셉터 (acceptor)는 shot sigma-bonded bridge에 의해 분리되어 다이오드 특성을 나타낸다. 최근의 시도는 LB 박막을 가지고 분자 정류기의 특성을 얻는 것으로서 Metzger와 Panetta에 의해 계속 관찰되었으며, 비등방성 전류와 전압의 특성은 18층의 LB 박막 MIM 구조에 대하여 보고되었다. 예를 들면, Al/phthalocyanine LB 박막/ITO 구조에 대한 다이오드 특성에 대한 결과는 거의 유기 박막층과 Al 전극과의 사이에서 Schottky 특성을 나타내었다고 Hua et al. 에 의해 보고되었다. 신뢰성 있고 재현성 있는 전기적 데이터로 의 LB 박막에 대한 MIM 구조에 대하여 많은 영역의 응용 가능성을 제시하고 있다. 이러한 것들에는 스위칭 (switching), 기억 소자 (memory device), 전기 발광 표시 소자 (electroluminescence display device), 광기전 에너지 변환기 (photovoltaic energy conversion), 마이크로웨이브 (microwave) 검출기, 반도체성 LB 박막을 기초로 한 전하전달 (charge-transfer material) 물질과 도전성 물질의 이용 등이 있다.^{26), 27)}

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 분석기기

(1) 시약

금속 알콕사이드인 Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) solution 을 구입하여 정제없이 사용하였고, 실험에 사용한 시약들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formula	M.W.	Purity (%)	Source
Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	364.30	75Wt% in 2-propanol	Aldrich. Chem. Co., Inc.
(Sn-Ti)O ₂				
Ti(IV)-butoxide (Ti-(OBu))	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	340.36	97	Aldrich.
Chloroform	CHCl_3	119.38	98	Aldrich.
Poly(ethylene glycol)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$	400	99	Aldrich.
Acetic acid	CH_3COOH	64	98	Aldrich.
Acetylacetonate	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	100.12	98	Aldrich.

(2) 실험 측정 기기

* Langmuir-Blodgett

공기-물 계면 사이에서 단분자막을 형성하여 표면압력- 면적 등온선 (Π -A isotherm)을 통해 관찰할 수 있다. 표면 압력과 분자 하나가 차지하는 면적의 변화를 관찰함으로써 수면에 대한 분자의 배향과 면적, 수면에서의 packing density, 분자막의 상변화와 형태의 변화 등을 관찰할 수 있다. 본 실험에서는 NIMA Technology Coventry England : TYPE D1L Serial NO.392를 사용하였다.

* 자외선 분광계 (UV-VIS Spectrometa)

박막의 반사율과 투과율, 광촉매 반응 전후 오염물질의 분해정도를 알아보기 위하여 자외선 분광광도계를 이용하여 관찰하였다. 본 실험에서는 Scinco UV S-2100을 사용하였다.

* 원자 현미경 (Atomic Force Microscopy) : AFM

활성층의 표면, 두께, 그리고 표면 거칠기를 보기 위해서 원자 현미경 (AFM)을 사용하였다. 원자 현미경은 팁과 시료의 표면 사이에 작용하는 원자간의 힘을 이용하여 시편표면에 원자구조를 3차원 이미지로 영상화 하는 기구로서, 레버 원자수준 정도의 거리로 가까이 갔을 때, 활성층에 의해 팁에 작용하는 힘이 레버를 휘게 한다. 이때 팁을 소자의 활성층에 대하여 또는 활성층을 팁에 대하여 상대적으로 스캔 할 때 위치에 따라 달라진다. 이

러한 힘은 터널링 할때 위치에 따라 켈틸레버 감지 장치 혹은 빔의 휨 정도와 같은 방법을 통하여 측정된다. 팁과 활성층 사이의 거리에 따라 콘택 모드와 넌 콘택 모드로 나눌 수 있다. 콘택모드의 경우 이들 사이의 거리가 원자 수준 정도의 거리에서 원자핵에 의한 척력을 이용하는 경우이고, 본 실험에서 사용된 넌 콘택 모드의 경우 10~ 100 nm 만큼 멀리 둔 다음 전기적 상호 작용 (Electric Force Microscope), 자기적 상호 작용 (Magnetic Force Microscope) 또는 반데르발스 인력 (Attractive Force Microscope)을 이용하는 방법이다. 본 실험에서는 원자 현미경 (Park Scientific Autoprobe)을 이용하여 측정하였다.

*XRD 측정

박막에 대한 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기 (X-ray Diffractometer, Bruker D8 Focus)를 사용하여 CuK α , 40 kV, 40 mA, 주사 범위 $2\theta = 20\sim 80^\circ$, scan step은 0.02° 그리고 scan time은 2 s의 조건에서 수행되었다.

2. 실험 방법

(1) 유리 기판 세척

1 mm 두께의 유리를 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 절단한 후 충분히 세척한다. 그 후에 1 M의 NaOH 용액에 일정량의 에탄올을 첨가한 용액에 유리 기판을 넣고 30분에서 1시간 정도 담근다. 시간이 지난 후 유리를 에탄올과 증류수로 세척한 후 $585 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20분간 annealing한다. 그 후 접촉각 (contact angle)을 측정하면 거의 0° 에 가까운 매우 친수성의 기판을 만들 수 있다.²⁸⁾

(2) 실험 방법

본 실험에 대한 계략적 과정을 Figure. 7과 8에 도시하였다.

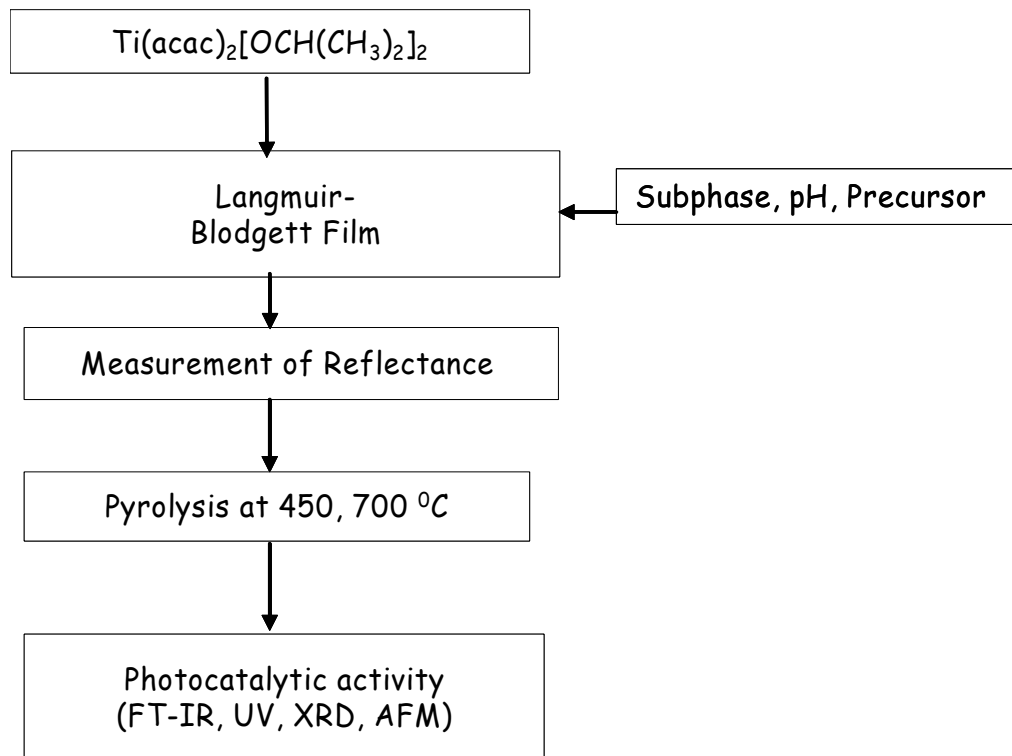


Figure. 7. Flow chart of experimental procedure.

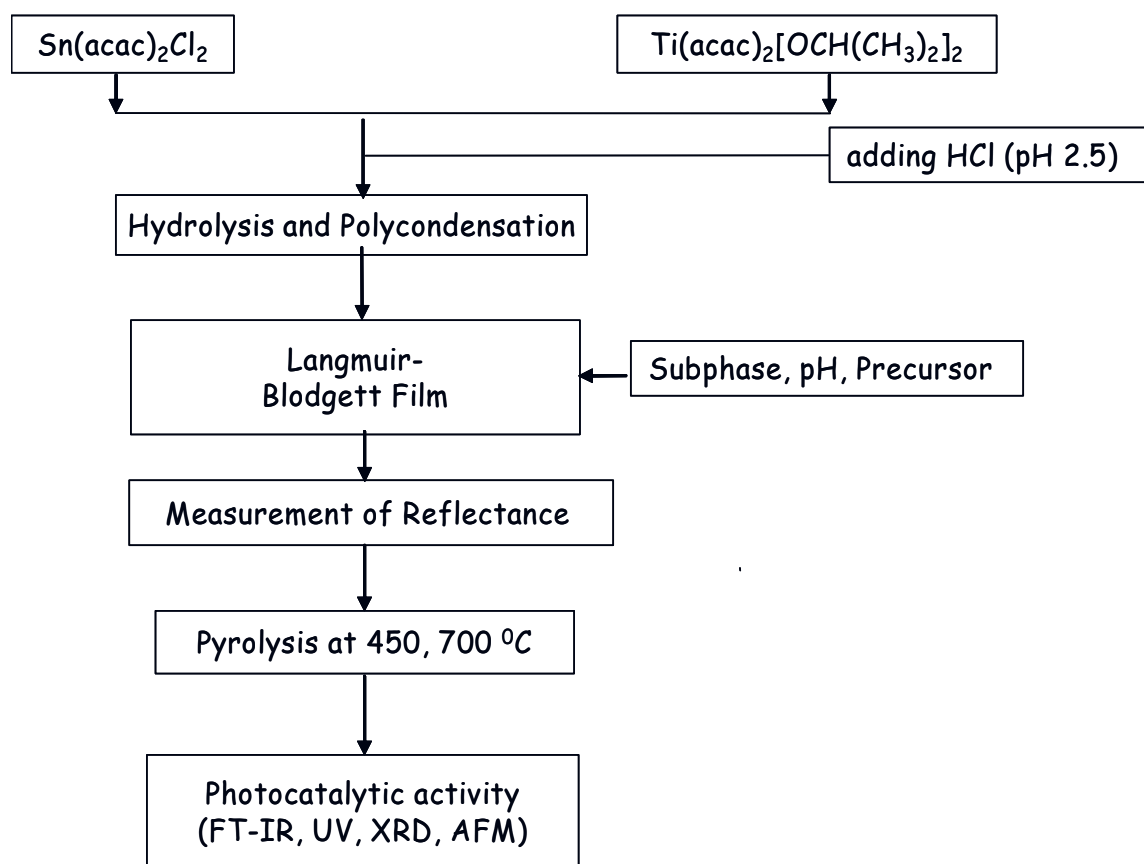


Figure. 8. Flow chart of experimental procedure.

1) 용액 제조

본 실험에서는 질소 하에서 Titanium diisopropoxide bis (acac) (75wt% solution in 2-propanol) 0.1 ml를 10 ml chloroform에 용해시켜 0.0205 mol 용액을 제조하였고, Ti(acac)에 PEG를 넣은 것을 precursor로 사용하였다. 또한, Sn-Ti(acac)를 합성한 용액을 사용하였는데, 이 용액의 제조는 SnO₂-doped TiO₂ 용액을 제조하기 위해 N₂ 분위기에서 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 7.73 mL (16 mmol)과 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.15513 g (0.4 mmol)을 2-propanol 30 mL와 ethanol 15 mL에 각각 녹인 뒤, 2-propanol 100 mL를 가하여 80 °C에서 6 h 동안 환류 시켜 제조하였다.

Subphase로는 pure water, 0.01 M acetylacetonate, acetic acid, PEG (polyethyleneglycol)을 사용하였다. Pure water의 pH조건은 2.5와 10.5에서 실험하였다.

2) 박막 제조

우선 trough에 subphase를 붓고 압력은 0으로 맞추고 isotherm graph를 얻었으며 이때 실험조건은 소음과 진동 없이 30분에서 1시간가량 반복했다. 실험실의 온도가 25 °C를 넘으면 단분자막은 누적이 다소 곤란하게 되므로 온도의 유지가 중요하다. 누적 전에 온도 및 누적조건을 확인하고 클립으로 누적기판 (slide glass)을 하강시킨다.

용액은 microsyringe 50 µl 씩 trough에 spreading 하였다. 이때 barrier speed는 20 mm/min, Dipping speed는 7 mm/min으로 하였고 interval time 을 두었다. Top에서는 200 s, bottom에서는 0 s를 주었다. 제작한 누적장치를 이용하여 Table 3, 4, 5, 6과 같은 누적 조건에서 LB막을 누적하였다. 박

막은 유리 기판에 코팅하였고 층의 두께는 2, 8, 16, 26, 36층씩 제조 하였다.

Table 3. The conditions for LB film deposition.

Precursor	Ti(acac)
Subphase	Pure water (18 M Ω -cm)
Subphase temperature	15~20 °C
Subphase pH	5.5~5.6
Solvent	Chloroform
Surface pressure	18 dyne/cm
Dipping speed	7 mm/min

Table 4. The conditions for LB film deposition with different pH.

Precursor	Ti(acac)
Subphase	Pure water (18 M Ω -cm)
Subphase temperature	15~20 °C
Subphase pH	2.5, 10.5
Solvent	Chloroform
Surface pressure	18 dyne/cm
Dipping speed	7 mm/min

Table 5. The conditions for LB film deposition at different subphase.

Precursor	Ti(acac)
Subphase	0.01 M Acac., A.A., PEG
Subphase temperature	15~20 °C
Subphase pH	5.5~5.6
Solvent	Chloroform
Surface pressure	18 dyne/cm
Dipping speed	7 mm/min

Table 6. The conditions for LB film deposition with different precursor.

Precursor	Sn 용액을 첨가시킨 Ti(acac)
Subphase	Pure water (18 MΩ-cm)
Subphase temperature	15~20 °C
Subphase pH	5.5~5.6
Solvent	Chloroform
Surface pressure	30 dyne/cm
Dipping speed	7 mm/min

3) 박막의 열처리

제조된 박막을 400 °C, 600 °C에서 60분 동안 열처리하여 활성층의 표면, 두께 그리고 표면 거칠기를 보기 위해서 원자 현미경 (AFM)과 자외선 분광 광도계, XRD를 측정하였다. 700 °C 이상인 높은 온도에서 관찰하기 위하여 quartz와 Si wafer를 사용하였다.

4) 자외선 조사에 의한 유기물의 광분해

광분해 실험을 하기위해 Ti(acac)를 사용하여 26층짜리 박막을 25개 제조하였다.

각각의 첨가제를 넣은 26층의 Ti(acac) 박막 (2x2 cm² x 25 ea)을 오염물질로 25 ppm의 indigo carmine 수용액을 선택하여 첨가한 뒤 UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W x 3) 하에서 광분해 실험을 하였다. 오염물질이 분해되는 과정은 자외선 분광광도계 (UV-visible spectroscopy, Sinko UV 2100)를 이용하여 관찰 하였다.

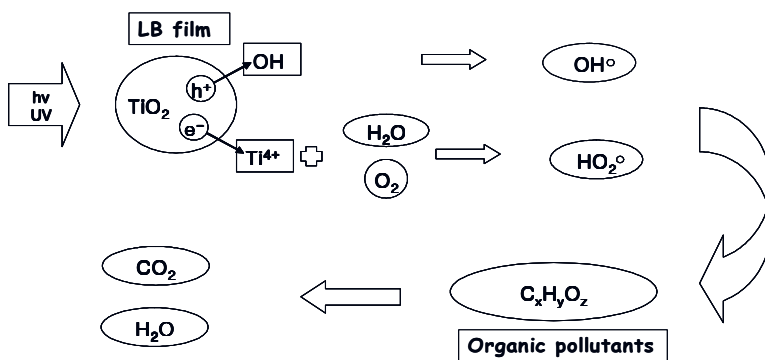


Figure 9. Procedure of TiO₂ photocatalysis.

IV. 결과 및 고찰

1. Π -A (preassure-area) 등온 곡선.

Π -A 등온선은 단분자층에서의 표면 압력과 분자 점유면적과의 관계곡선으로서 단분자층의 형성 여부와 상 (phase) 전이를 알 수 있고, 단분자 면적의 감소에 따라 표면압이 증가되면서 수조 (trough)에서의 분자의 움직임을 알 수 있다.

상에서의 행동을 관찰하기 위하여 용액은 Ti(acac)를 chloroform 용매에 녹여 사용하였고 subphase로는 0.01 M aqueous acetic acid (A.A.), acetylacetone (ACAC), polyetyleneglycol (PEG) 그리고 pure water를 사용하여 분산시킨 후 Π -A 등온선을 얻어 Figure 10에 나타내었다. Subphase가 물 일 때인 (a)가 가장 빠르게 가수분해 되었고, (d)는 subphase로 acac를 사용한 그래프로서 acac 착화제와 결합한 Ti(acac)는 안정하여 가수분해 속도가 느릴 것으로 추정되고, 2차적인 망상구조로 이루어진 gel 구조가 형성되어 안정화 되므로 높은 압력에서 붕괴되는 것으로 예상된다.²⁹⁾ Subphase의 변화로 붕괴압이 증가하면서 "solidus" 영역이 확장되며, 킬레이팅 효과의 결과로 강한 안정성을 가지며 응축막 뿐만 아니라 기질에 안정하게 증착되었음을 알 수 있다.⁶⁾

Figure 11은 10 mol의 HCl과 NaOH를 사용하여 pH가 2.5와 10.0에서 그리고 subphase로는 pure water를 사용했다. 그림에서와 같이 (a) pH 6.9에서 가장 빠르게 가수분해 반응하였고, (c) pH 10.0에서 가장 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

Figure 12는 성막물질인 전구체를 달리 하여 실험하였는데 성막물질로 Ti-(OBu), Ti(acac), Ti(acac)에 PEG첨가한 물질, 그리고 Sn이 도핑시킨 Sn-Ti(acac)의 Π -A 등온선을 나타낸 것이다. 가수분해 속도는 Ti-(OBu), Ti(acac), Sn-Ti(acac), 그리고 Ti(acac)-PEG 순서로 나타났다. Ti(acac)보다는 Sn-Ti(acac)용액이 가수분해 속도가 느렸고 Sn이 도핑된 복합 산화물 전구체의 증착 속도가 느림을 알 수 있었다.

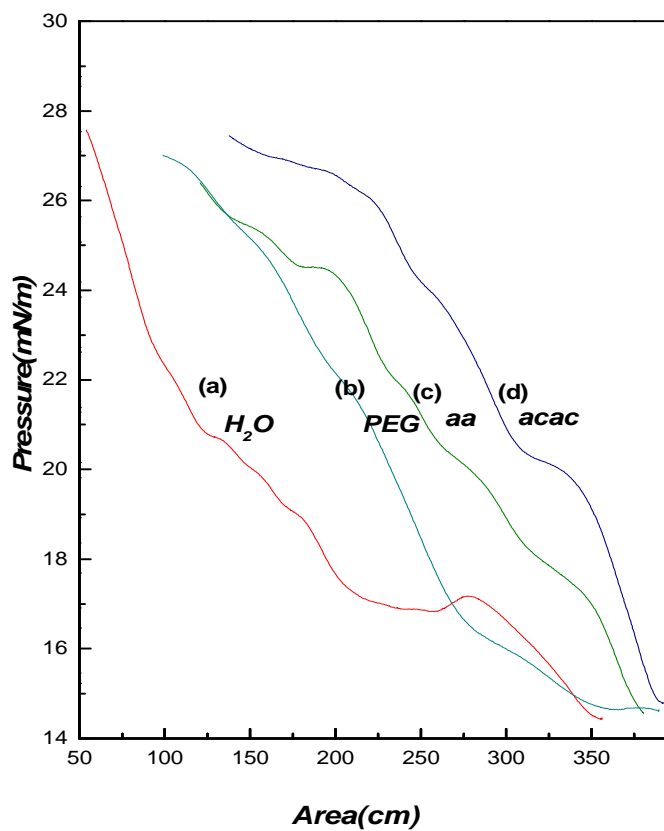


Figure 10. Π -A isotherm curves obtained with different subphases :

- (a) pure water, (b) 0.01 M polyetyleneglycol (PEG),
 - (c) aqueous acetic acid (A.A.), and (d) acetylacetone (ACAC),
- respectively.

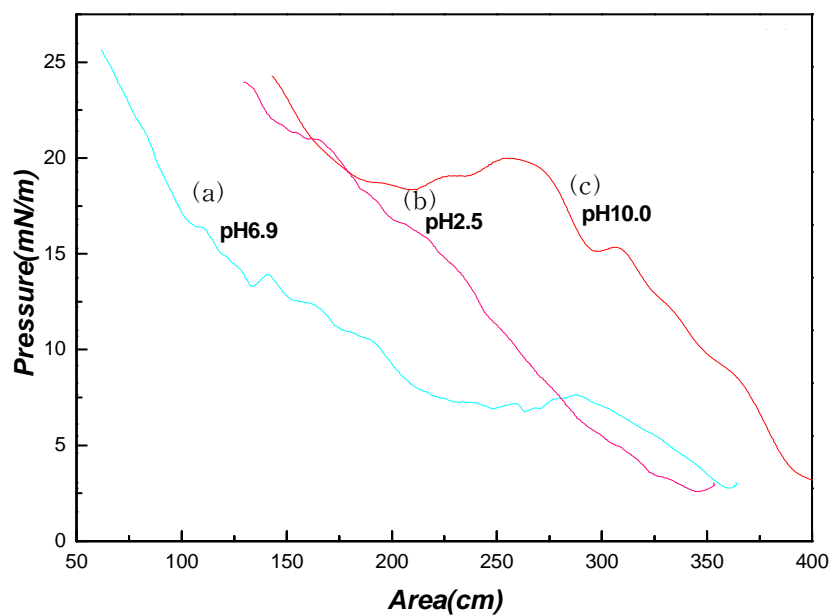


Figure 11. Π -A isotherms of Ti(acac) spread at 15 °C on water obtained with different pH (a) 6.9, (b) 2.5, and (c) 10.0 .

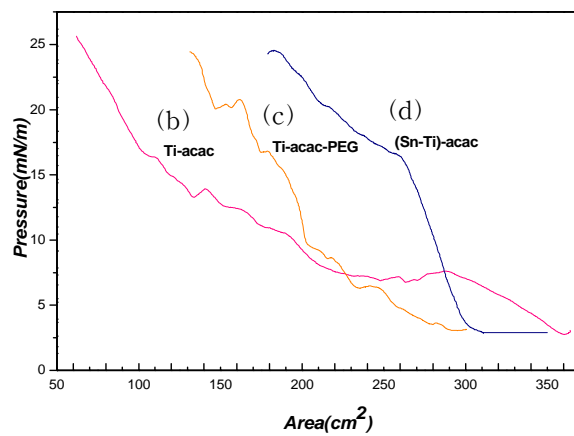
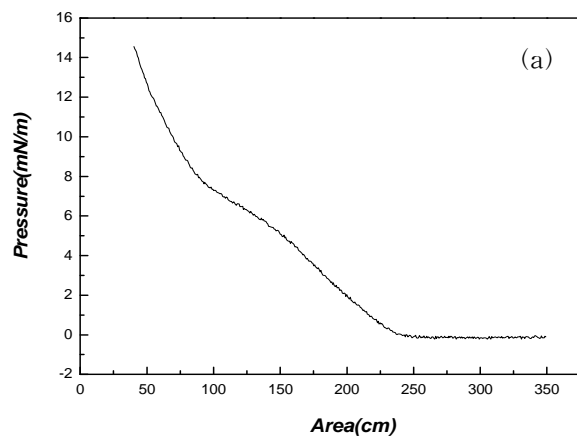


Figure 12. Π -A isotherms of different precursors (a) Ti-(OBU), (b) Ti(acac), (c) Ti(acac)-PEG, and (d) Sn-Ti(acac) spread on water at 15 °C.

2. 전구체들의 변화에 따른 초박막 LB film의 반사율과 투과율을 측정.

UV-vis 측정값은 slide glass에 누적한 LB film의 층수에 따라 반사율과 투과율을 측정하여 그래프로 나타내었다. Figure 13의 (a), (b), 그리고 (c)는 Ti(acac), Sn-Ti(acac), 그리고 Ti(acac)-PEG에 대한 것으로 subphase는 pure water를 사용하여 누적한 LB film의 반사율을 층수에 따라 측정한 그래프들이다. 층수가 증가하면서 (d)에서 보듯이 $n=2$ 층인 244 nm에서 $n=26$ 인 245 nm로 파장이 점점 red shift (장파장 이동)함을 볼 수 있었다. 양자-크기 효과로 인해 개개의 gel의 입자들이 회합체로 뭉쳐 성장하기 때문에 red shift 하는 것으로 알려져 있다.²⁹⁾ 또 Figure 14에서 precursor의 층수가 증가함에 따라 반사율의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

투과율을 측정한 그래프는 Figure 15에 실었고, 조건은 위와 같은 조건으로 하고 투과율은 층수가 증가함에 따라 거의 균일하게 감소하는 같은 경향성을 알 수 있었다. 따라서 반사율은 층수가 증가함에 따라 증가하였고, 투과율은 층수가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다.

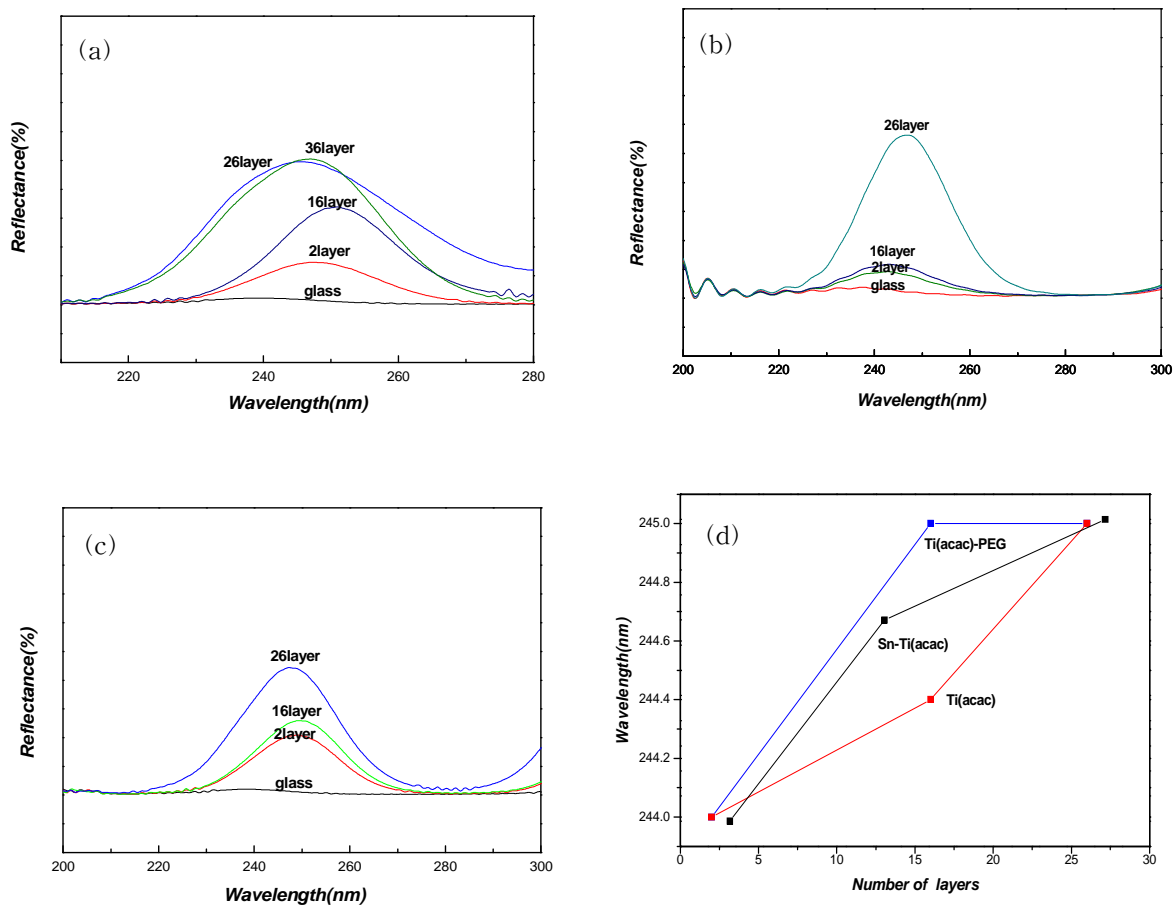


Figure 13. UV-vis spectra of (a) Ti(acac), (b) Sn-Ti(acac), (c) Ti(acac)-PEG LB films deposited on slide glass and (d) Absorption edge Ti(acac) on SiO₂ glass as a function of number of layers.

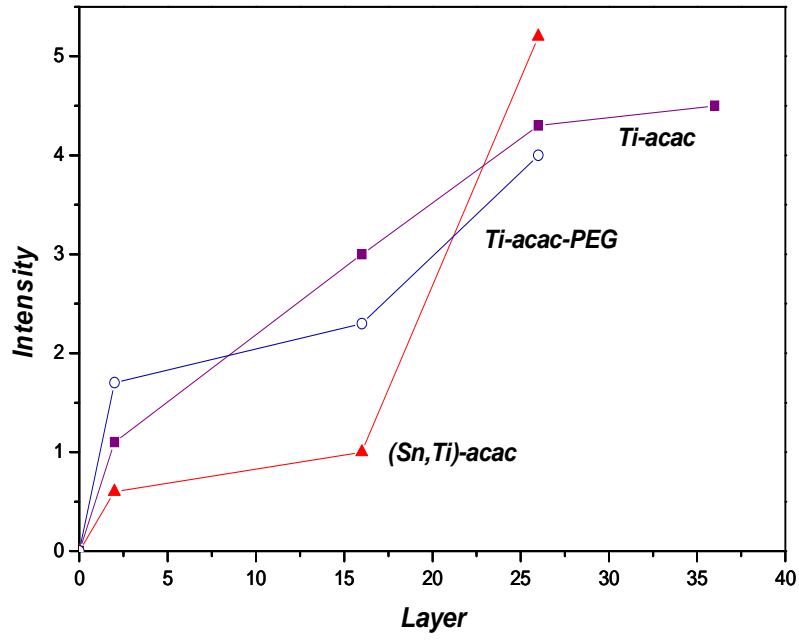


Figure 14. Maximum intensity of reflectance on SiO₂ glass as a function of number of layers.

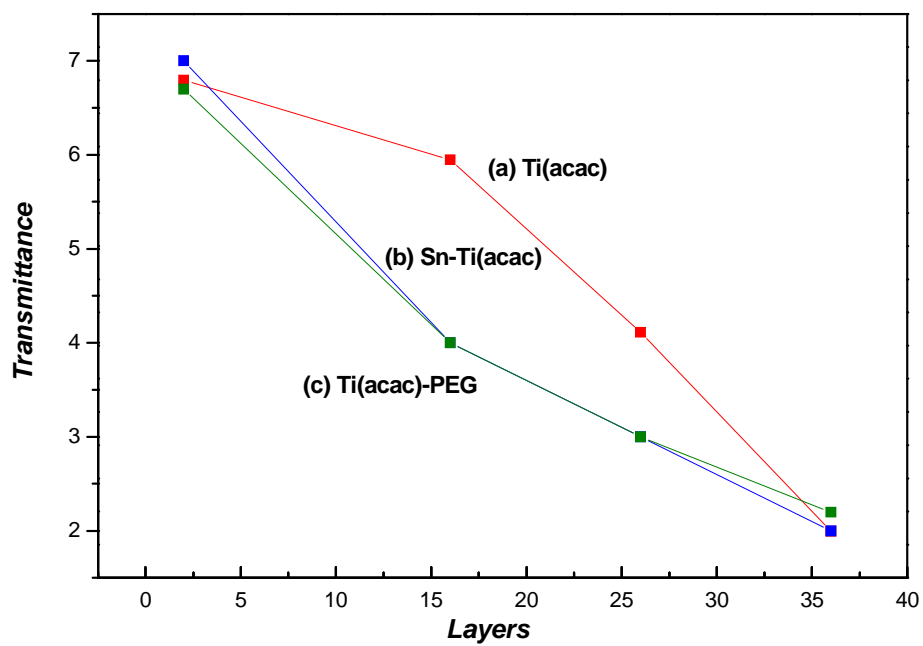


Figure 15. UV-vis spectra of (a) Ti(acac), (b) Sn-Ti(acac), (c) Ti(acac)-PEG deposited on slide glass.

3. 열처리 전 후의 LB 막의 AFM image.

Slide glass와 quartz에 누적한 Ti(acac) LB 막을 열처리 전후에 대한 AFM image와 3D image를 얻어 Figure 16에서 20까지에 나타내었다. 26층의 LB 막의 열처리는 slide glass에서는 300와 450 °C에서 하였고, quartz에서는 700 °C까지 열처리 하였다.

Figure 16은 열처리를 하지 않은 경우이고, Figure 17은 300 °C로 열처리했을 때의 표면을 본 것이고, Figure 18은 450 °C에서 열처리 한 후 표면을 관찰 한 것으로 입자의 평균 높이가 230에서 280 nm로 열처리 전보다 결정이 크게 성장하였음을 알 수 있다. Figure 19는 quartz 표면에 증착시켜 열처리 전을 관찰 하였고, Figure 20은 700 °C까지 열처리 한 뒤 표면을 관찰 한 것이다. slide glass에서처럼 균일한 표면은 얻지 못했지만 열처리를 하지 않은 것 보다는 입자의 균일함을 관찰 할 수 있었다.

AFM 분석을 통해 slide glass에 증착된 Ti(acac) LB 막의 표면에 대한 거칠기를 비교할 수 있었다. 450 °C에서 열처리 한 경우 표면 image가 거의 균일하게 수직방향의 결정이 성장했음을 관찰 할 수 있었다. 열처리 전후의 Figure 16과 18을 관찰 했을 때, 열처리 전의 최대 높이는 0.044 $\mu\text{m}/\text{div}$ 이었으며 후의 경우는 0.35 $\mu\text{m}/\text{div}$ 로 성장 한 것을 볼 수 있다.

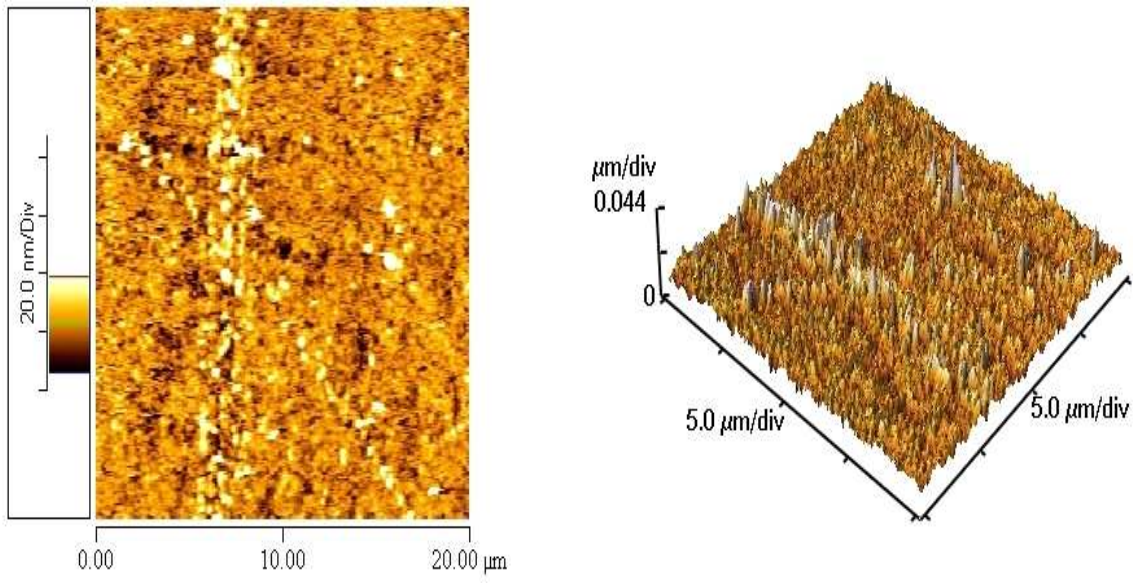


Figure 16. A TiO_2 gel synthesized from $\text{Ti}(\text{acac})_3$ and transferred onto SiO_2 glass, non-pyrolyzed LB film.

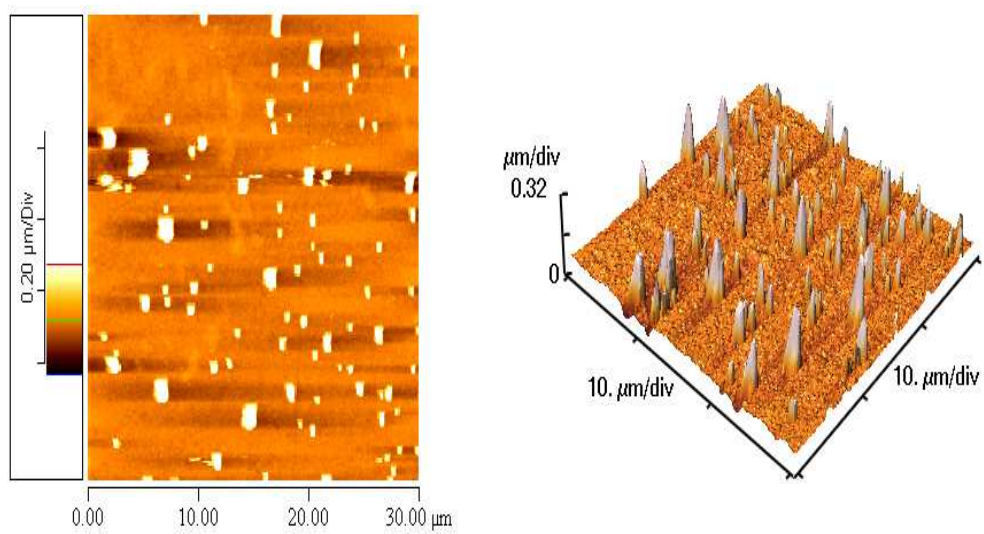


Figure 17. A TiO_2 gel synthesized from $\text{Ti}(\text{acac})_3$ and transferred onto SiO_2 glass, pyrolyzed LB film at 300°C .

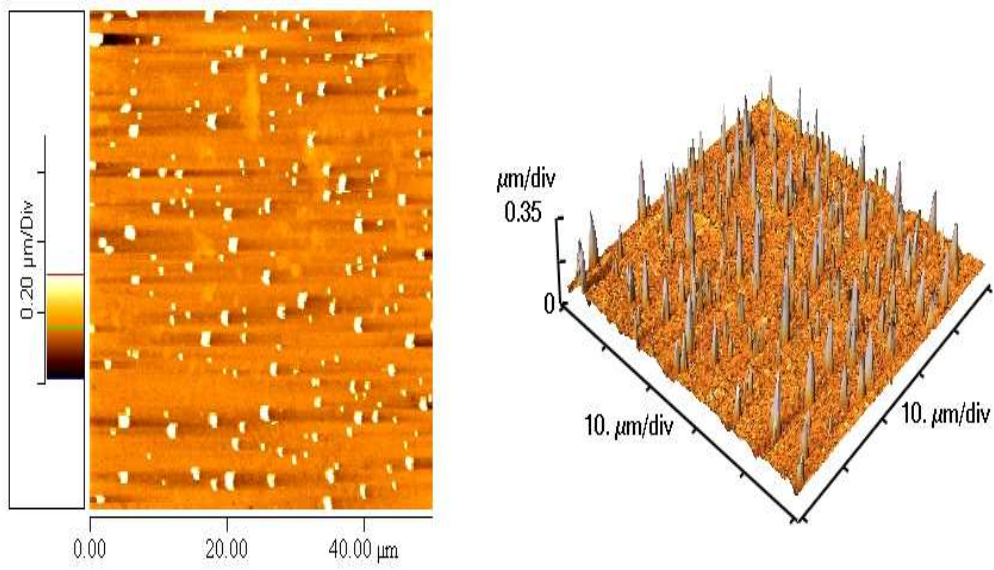


Figure 18. A TiO_2 gel synthesized from $\text{Ti}(\text{acac})_3$ and transferred onto SiO_2 glass, pyrolyzed LB film at 450°C . (The number of film layer was 26 layer and the average height of peak to valley was $230\sim 280\text{nm}$)

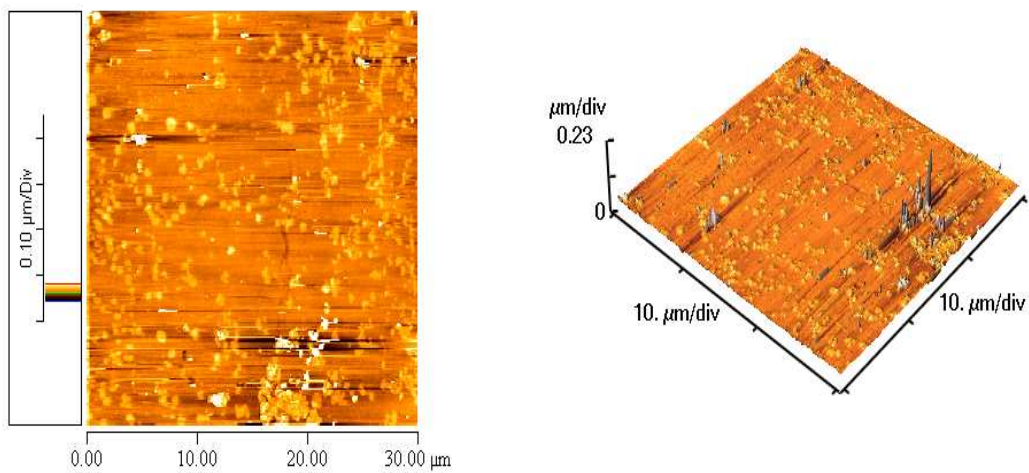


Figure 19. A TiO₂ gel synthesized from Ti(acac) and transferred onto quartz, non-pyrolyzed LB film.

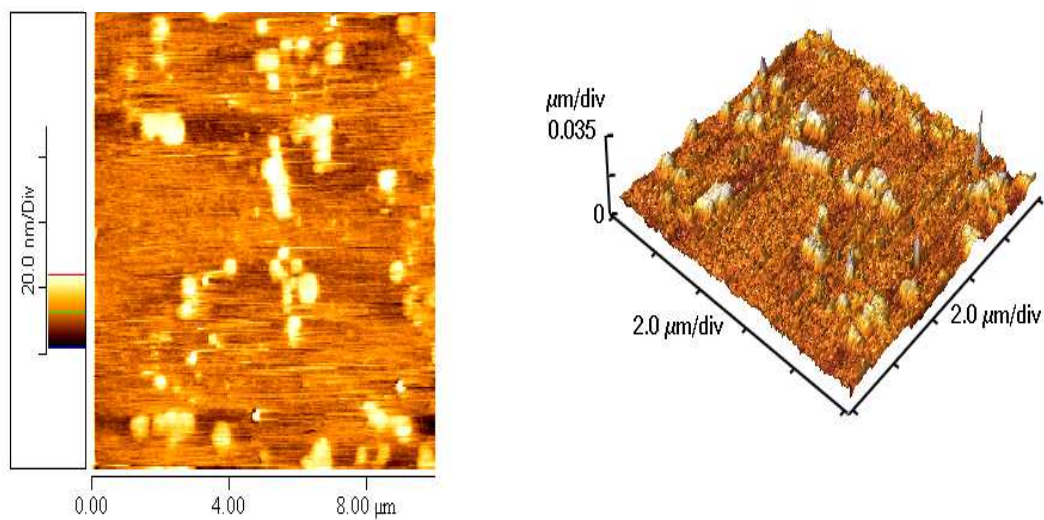


Figure 20. A TiO_2 gel synthesized from $\text{Ti}(\text{acac})_3$ and transferred onto quartz pyrolyzed LB film at $700\text{ }^\circ\text{C}$.

4. X-선 회절 분광학에 의한 결과 분석.

Ti(acac)로 quartz에 26층을 LB 증착법으로 누적한 뒤, 1시간 동안 열처리한 박막에 대한 구조 분석을 X-선 회절 분석기 (X-ray diffractionmeter)를 사용하여 얻은 후 Figure 21에 나타내었다. 500 °C에서는 결정의 성장이 보이기 시작하여 anatase의 (101) 구조가 관찰되었고, 700 °C 열처리 후에는 rutile (110) 구조로 전이함을 관찰 할 수 있었다.

Figure 22에서는 Sn-Ti(acac)를 silicon wafer에 LB 기술로 누적하여 600 °C에서 1시간 열처리 한 XRD 결과로서 (a)에서는 anatase (101) 피크가 관찰되며, 800 °C에서는 상전이가 일어나 rutile의 (110) 여러 피크가 관찰된다.

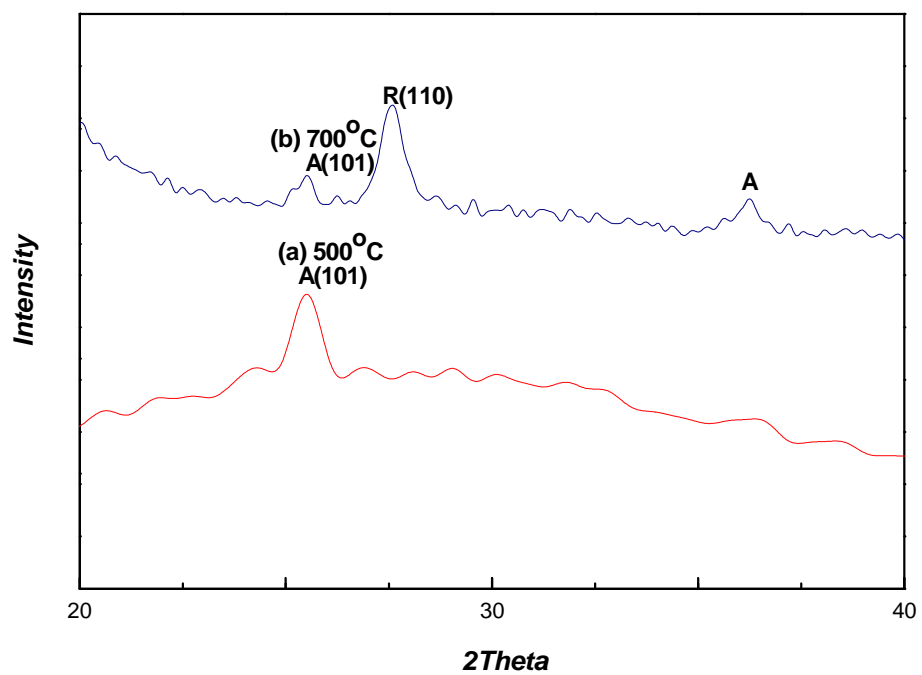


Figure 21. X-ray diffraction patterns of Ti(acac) on quartz with different heat-treatments at (a) 500 °C and (b) 700 °C.

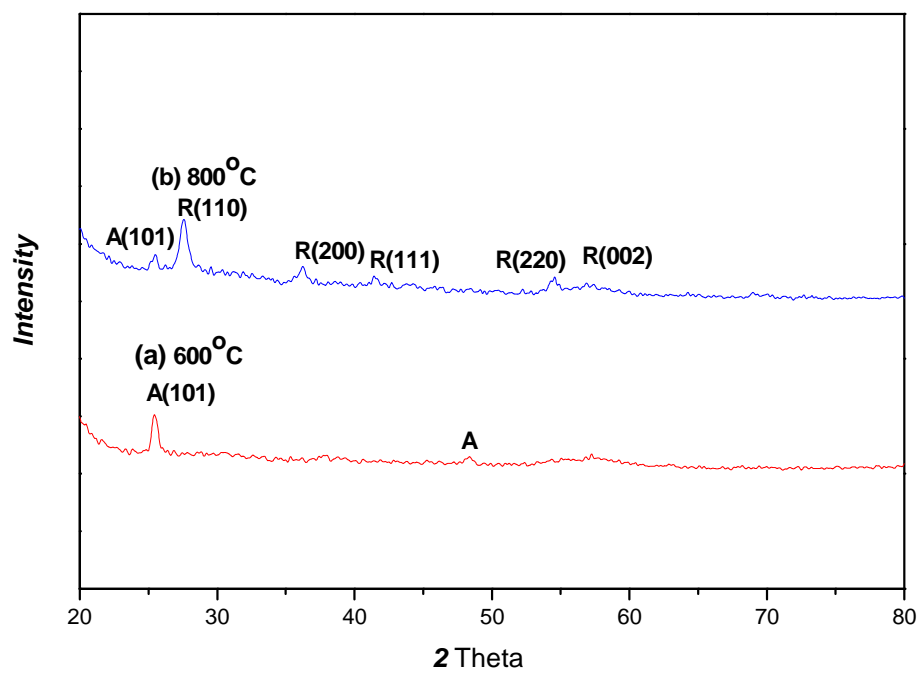


Figure 22. X-ray diffraction patterns of Sn-Ti(acac) on silicon wafer with different heat-treatments at (a) 600 °C and (b) 800 °C.

5. 자외선 조사에 의한 유기물의 광분해 효과

LB 박막을 열처리 하여 밀집화 시킨 초미세 박막으로서의 order 된 구조의 다양한 응용가능성을 살피기 위해 광분해 실험을 하였다.

전구체로 Ti(acac)를 사용하여 subphase는 물에서 박막의 크기는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 26층짜리 25개를 제조하였다. 유기오염 물질로 25 ppm의 indigo carmine 수용액을 제조하여 이들 박막을 첨가한 뒤 UV lamp (Philips, 253 nm, 20 W x 3) 하에서 광분해 실험을 하였고, 분해 실험을 1시간 간격으로 관찰 하였다. Figure 23에서 보면 20시간이 지나서 오염물질이 분해되기 시작했고, 26시간이 되어서야 완전히 분해되었다. LB 기술로 누적한 박막의 분해 실험은 AFM에서처럼 밀집화 되지 않은 얇은 박막으로 적은 양이 증착되어서 광촉매 효과는 뚜렷하게 관찰 되지 않았다.

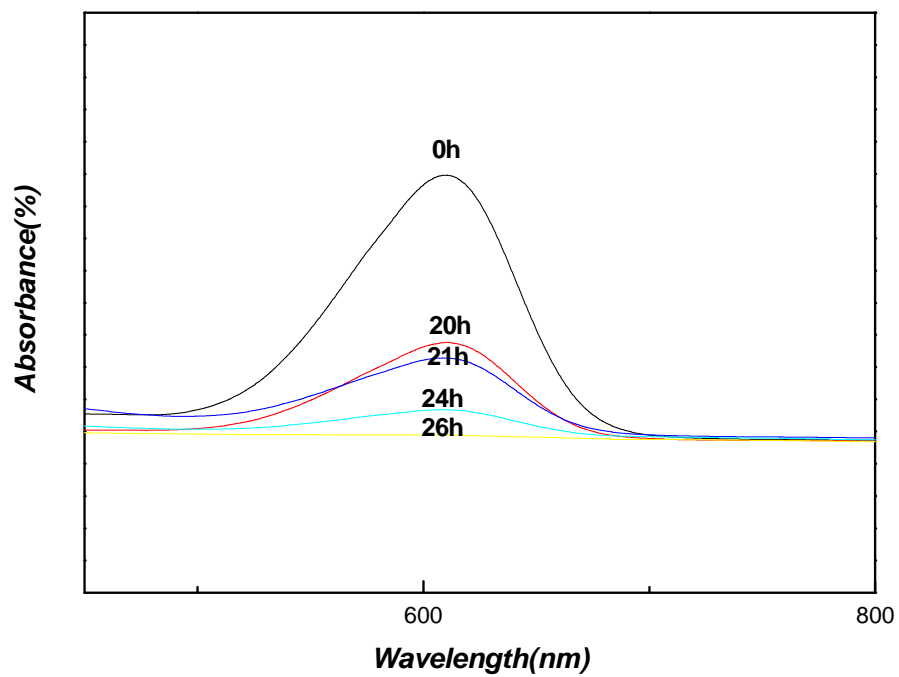


Figure 23. Photodegradation of indigo carmine with Ti(acac) thin films with heat-treatment at 600 °C.

V. 결 론

본 연구에서는 Langmuir-Blodgett 기술을 이용하여 Ti(acac)와 Sn이 도핑된 Sn-Ti(acac)박막을 제조 하였고, 이들 박막에 대한 구조 및 특성 변화를 조사하였다.

1. Π -A 등온선의 관찰로부터 단분자층에서의 표면 압력 및 분자 점유면적과의 관계를 관찰하여, 단분자층의 형성 여부와 상 (phase) 전이를 알 수 있었다. 단분자 면적이 감소함에 따라 표면압이 증가되는 분자의 거동을 지녔다.
2. UV-vis spectra로 반사율과 투과율을 측정한 결과, 박막의 두께가 두꺼울수록 반사율이 증가하였고 투과율은 감소하는 경향을 보였다. 그리고 층수의 증가에 따라 장파장 이동함을 알아 낼 수 있었다.
3. XRD로 열처리 한 박막들의 결정성장을 관찰 하였고, AFM을 통해 누적인 박막들의 표면과 거칠기의 정도를 확인할 수 있었다.
4. 열처리 한 Ti(acac) 박막을 가지고 광촉매 분해 효과를 볼 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Abraham Ulman, *An Introduction to ultrathin organic films*, 101-102, Academic Press, New York, (1991).
2. R. M. Swart, In G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, 9-12, Plenum Press, New York, (1990).
3. A. Ulman, "Untrathin Organic Films", Academic Press, Inc(1991).
4. S. W. J. Kuan, C. W. Frank, Y. H. YenLee, T. Eimori, D. R. Allee, R. F. W. Pease and R. Browning, "Ultrathin Poly(methylmethacrylate) resist films for microlithography", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7, 1745, (1989).
5. G. G. Roberts, "Potential applications of Langmuir-Blodgett film", in *Langmuir-Blodgett Films*, Edited by G. G. Roberts, Plenum Press, New York, (1990).
6. I. Moriguchi, H. Maeda, Y. Teraoka, S. Kagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1139, (1995).
7. V. K. Srivastava, *In physics of Thin Films, Built-up Molecular Films and Their Application*, 314-315, (1984).
8. Abraham Ulman, *An Introduction to ultrathin organic films*, 339-402, Academic Press, New York, (1996).
9. G. L. Gains Jr., *Insoluble Monolayers at Lipid-Gas Interface*, Wiley-Interscience, New York, (1996).
10. Michael C. Petty, "*Langmuir-blodgett films - An Introduction*", Cambridge Univ. Press, New York, (1996).

11. I. Langmuir K. B. Blodgett, *Phys. Rev.*, Vol.51, 964, (1937).
12. V. K. Srivastava, *Built-up Molecular Films and Their Application*, 319, (1984).
13. M. Urekita, H. Awaji and M. Murata, *Thin Solid Films*, Vol. 160, 21, (1988).
14. 日本 化学會編 ; 機能性 有機薄膜, 化学總設, 45, 60-62, (1984).
15. G. D. Stucky, S. R. Marder and J. E. Sohn, *In Materials for Nonlinear Optics, Chapter 1.*, ACS. Sym. Series 455, American Chemical Society, Washington D. C., (1991).
16. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, J. Wiley, New York, (1984)
17. M. C. Petty, M. R. Bryce, P. Bloor, Ed., *An Introduction to molecular Electronics*, Edward Arnild, London, (1995).
18. T. Moriizumi, *Thin Solid Films*, 160, 413, (1988).
19. M. Arizawa, K. Owaku, M. Matsuzawa, H. Shinohara and Y. Ikariyama, *Thin Solid Films*, 180, 227, (1989).
20. A. W. Snow and W. R. Barger, In C. C. Lenzhoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines : Properties and Applications*, VCH Publishers, New York, 342-392, (1989).
21. V. A. Howarth. M. C. Petty, G. H. Davis and J. Yarwood, *Langmuir*, 5, 330, (1989).
22. R. M. Swart, In G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 273-316, (1990).
23. G. L. Larkiins Jr., C. D. Fung and S. E. Rickert, *Thin Solid Films*,

- 180, 217, (1989).
24. J. Palohemio, P. kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa and P. Y. Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1157, (1990).
25. N. J. Geddes, J. R. Sambles, W. G. Parker, N. R. Couch and D. J. Jarvis, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **23**, 1916, (1990).
26. A. Aviram and M. R. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277, (1974).
27. R. M. Metzger and C. A. Panetta, *New J. Chem.*, **15**, 209, (1991).
28. Zhihao Yang, Jeffrey A. Galloway, and Hyuk Yu, *Langmuir* **15**, 405-8411, (1999).
29. Monika Oswald, Volker Hessel, and Ralf Riedel, *Thin Solid Films*, **339**, 284-289, (1999).

Abstract

Preparation of ultra-thin ceramic TiO_2 and $(\text{Sn-Ti})\text{O}_2$ mixed oxide films deposited by the Langmuir-Blodgett technique

Yeonjeong Hwang

Department Chemistry Education,

The Graduate school of Education,

Sungshin Women's University

Titanium alkoxide modified with acetylacetonate and tin-titanium mixed organosol solution were investigated as precursors for the synthesis of TiO_2 and $(\text{Sn-Ti})\text{O}_2$ ceramic films formed by the Langmuir-Blodgett technique. These precursors were dissolved in CHCl_3 and subsequently spread on water, aqueous acetic acid and aqueous acetylacetonate as the subphase. Titania-based thin ceramic films were formed by hydrolysis process at the air-water interface. This reaction can be considered as a two-dimensional sol-gel process. The surface-pressure-area (Π -A) isotherms as well as the influence of the molecular structure of the precursor on the morphology of the resulting condensation products are discussed.

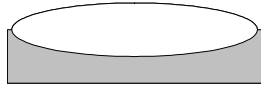
<APPENDICES>

Langmuir-Blodgett 사용 방법

- 1) Draw the isotherm graph
- 2) Spreading a solution
- 3) Dip coating

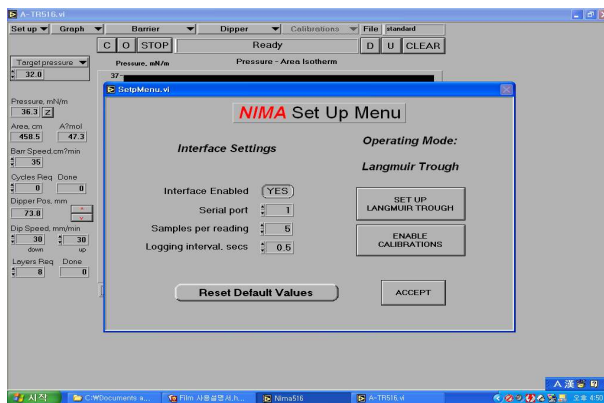
* 실험 시작 전

1. Trough와 barrier를 chloroform으로 깨끗하게 닦는다.
2. Trough에 물을 채운다. 이때 그림과 같이 물이 약간 높이 올라오도록 한다.



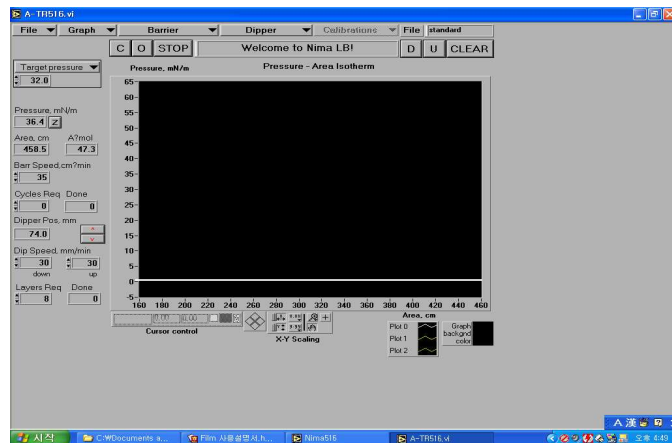
3. Program을 켜고, 회색 단자에 불이 들어오는지 확인한다.
4. File의 set up에 가서 enable calibration을 클릭하고, accept를 누른다.

(Calibration을 활성화 시켜줌)



1) Isotherm Graph

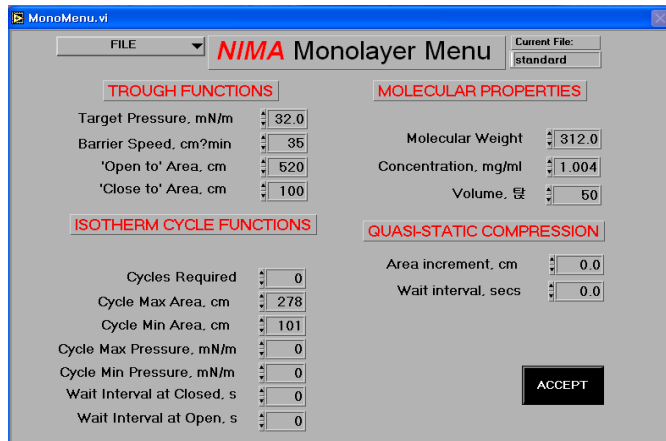
1. Pressure를 0으로 하고, graph에 들어가서 isotherm을 그린다.
2. Barrier가 좁아지면서 압력이 올라갈 경우 suction을 해서 압력을 0이하로 낮춘다.



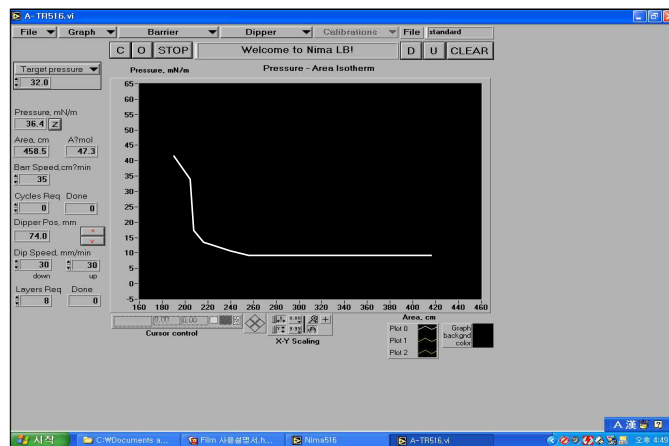
3. 다시 처음부터 isotherm을 그려서 압력이 0이 되도록 한다.

2) Spreading a solution

1. Solution을 제조한다.
2. Barrier에 들어가서 monolayer Menu를 click을 한다.
3. 분자량, 농도, spreading한 양 등을 입력한다.

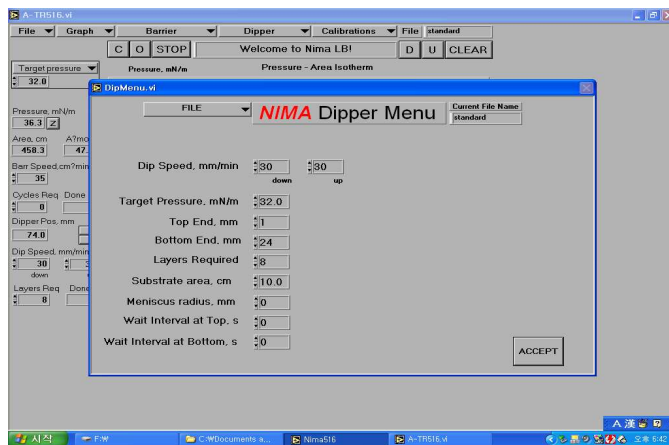


4. Isotherm을 그린다. 이때는 그래프가 다음과 같다.



3) Coating

1. 위와 같은 상태에서 기판을 홀더에 낀다.
2. 그리고 아래 그림과 같이 dipper manu에 입력을 한다. (dipper speed, target pressure (isotherm 그래프에서 직선의 중간을 잡는다.))



3. Dipping 한다.