

고분자 LB막의 π -A 특성 및 안정성

최용성*, 신훈규*, 권영수*, 장정수**, 배진호***
* 동아대학교 공과대학 전기공학과
** 경북산업대학교 공학부 전기공학과
*** 영남대학교 공과대학 전기공학과

π -A Isotherms and Stability of Polymer LB Films

⁰Yong-Sung Choi*, Hoon-Kyu Shin*, Young-Soo Kwon*,
Jeong-Soo Chang**, Jin-Ho Bae***
* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.
** Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up Univ.
*** Dept. of Electrical Eng., Yeung-Nam Univ.

Abstract

The use of preformed polymers and their cross-linking have been attempted in order to improve the intrinsic fragility of monolayers and Langmuir-Blodgett (LB) films and to make their technological applications possible. It has shown that an imidization followed a polyion-complexation can stabilize the LB films against heat and solvents. And, when the polymer structure was properly designed, concurrent removal of the alkyl tails together with imide formation could be accomplished.

In this paper, we present a characteristic monolayer behavior of polymer with pendent polyethers and carboxyls, it's polyion-complexed LB film with subphase polymer PAA, and a possible skeletonization of the LB film by thermal imidization. Also, deposition status of LB films are evaluated by using QCM.

1. 서론

물과 공기의 계면에 형성되는 유기 단분자를 고체 기판위에 누적시키는 Langmuir-Blodgett (LB)법은 Å order의 두께와 고질서 구조의 배향 배열이 가능하므로, super molecular structure 등의 micro-electronics 분야에서 연구가 활성화되고 있다. 특히 F.L. Carter의 분자소자의 제안은 오늘날 산업사회의 핵으로 불리는 Si technology의 기능을 훨씬 능가하는 차세대 원자 분자 시대의 새로운 개념을 제시하고 있다¹⁾.

LB막의 연구는 주로 불포화 지방산계 등을 중심으로 연구되고 있다. 그러나 LB막의 재현성을 실현시켜서 디바이스화시키는데에는 LB막의 내열성, 안정성 등이 문제가 됨으로 최근에 고분자의 LB막화 및 가교화를 위한 연구가 시도되고 있다²⁾.

합성고분자³⁾ 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자⁴⁾를 사용하여 단분자막 및 LB막을 처음으로 형성한 것은 Tredgold group이었다. 이들은 고분자를 직접 수면위에 전개하여, 단량체로 구성된 단분자막 또는 LB막을 중합시켜서 고분자막화할 때 생기는 막의 수축, 팽창 및 이에 따른 결합의 발생을 줄일 수 있었다. 한편 Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화⁵⁾와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유 결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법을 보고하였다⁶⁾. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄알킬사슬을 제거할 수 있었다⁷⁾.

본 논문에서는 고분자 C₁₈VE3 및 2C₁₈VE3를 합성하여, 이들의 단분자막 거동과 이들 고분자가 수용성 고분자인 PAA와 폴리이온 착체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막의 FT-IR 및 SEM 사진에

대하여 보고하고, 누적비 및 압전소자인 AT-cut 수정진동자 (QCM, 0.8x0.8 cm², Ag electrode, 9 MHz)를 이용하여 LB막의 누적을 확인하였다.

2. AT-cut 수정진동자의 원리 및 누적비

2.1 수정진동자

AT-cut 수정진동자의 공진주파수는 수정의 표면상 질량변화에 의해 그 기본 진동수가 변화하는 것으로 알려져 있다. 질량변화와 기본 진동수 사이의 관계식이 Sauerbrey⁸⁾에 의해 수정판 표면 진동식을 근거로 다음과 같이 유도되었다.

$$\Delta F/F = -F \cdot \Delta m / \rho \cdot d \cdot A \quad (1)$$

여기서 ΔF : 주파수변화, F : 공진주파수 (9 MHz), Δm : 표면상의 질량변화, ρ : 수정의 밀도, d : 수정판의 두께, A : 전극의 면적 (0.2 cm²)이다. 이 식에 AT-cut 수정진동자의 경우와 밀도를 대입하면 식 (2)와 같다.

$$\Delta F = -0.95 \times 10^9 \Delta m \quad (2)$$

따라서 9 (MHz)인 수정진동자의 직경이 5 (mm)인 전극위에 균일하게 물질이 부착되면 물질 1 (ng)의 부착에 의해 진동수는 약 1 (Hz) 변화하게 된다. 따라서 수정진동자가 미량천칭으로 사용될 수 있음을 시사한다.

2.2 누적비

단분자막을 기판위에 누적할 때에 막의 상태가 변하거나 점유면적이 변한다. 이들의 변화를 나타내는 지표로서 누적비를 이용한다. 누적비 ρ 는 식 (3)에 의해 정의된다⁹⁾.

$$\rho = \frac{\text{단분자막의 면적감소분}}{\text{기판의 면적}} \quad (3)$$

따라서 단분자막이 수면에 있는 상태와 같은 점유면적으로 기판상에 누적될 경우에는 누적비가 1.00이 된다.

3. 시료 및 실험 방법

3-1. 시료

단량체는 이미 보고된 방법에 의하여 합성하였다^{7, 10)}. 단량체들과 얻어진 고분자의 구조는 ¹H-NMR과 IR로 확인하였고 DSC로 유리전이온도 (T_g)를 관측하였다^{11, 12)}. 그림 1은 C₁₈VE3와 2C₁₈VE3 및 PAA의 분자 구조도이다.

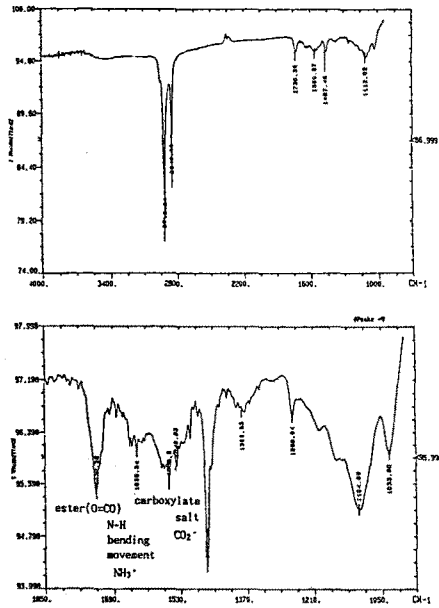
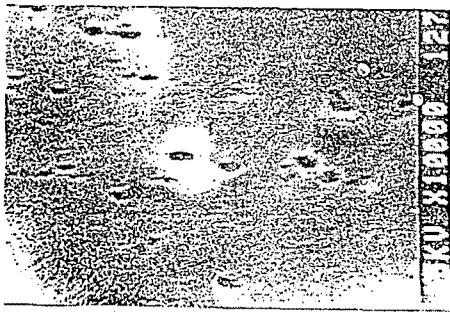
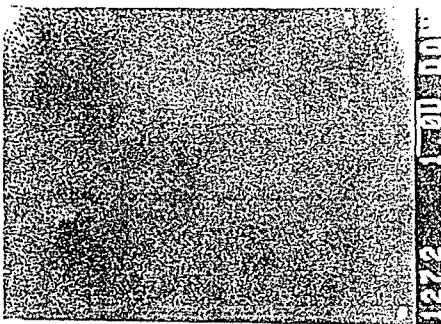


Fig. 4. FT-IR spectra of $2C_{18}VE3/PAA$ LB films on CaF_2 substrate.



(a) the film of 4 layers



(b) the film of 6 layers

Photo. 1. SEM photographs of $2C_{18}VE3/PAA$ LB films on fluorocarbon membrane filters.

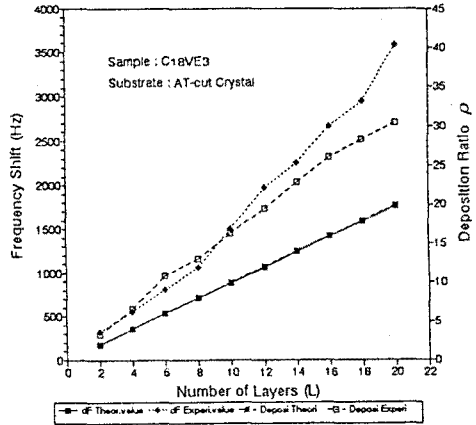


Fig. 5. Correlation with frequency shift Δf and deposition ratio ρ .

4. 결론

본 논문에서는 $C_{18}VE3$ 및 $2C_{18}VE3$ 고분자를 합성하여, π -A 곡선으로 부터 안정한 단분자막이 형성됨을 알았다. 또한 CaF_2 결정 기판에 LB막을 누적하여 FT-IR로 부터 폴리이온 착체의 형성을 확인하였으며, 기계적 안정도에 대한 실험으로서 FP-010에 LB막을 누적시켰을 때의 SEM 사진으로 부터 6층 정도에서 $0.1 \mu m$ 의 구멍을 피복함을 알 수 있었다. 따라서, $C_{18}VE3$ 및 $2C_{18}VE3$ 고분자는 PAA와 폴리이온착체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막으로 생각된다. 또한 AT-cut 수정진동자의 주파수 특성과 누적비로부터 LB막의 누적 상태의 평가가 가능하였으며, 양호한 LB막을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- [1] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [2] B.J. Lee, *Polymer Science and Technology*, 3(6), 489(1992).
- [3] R.H. Tredgold and C.S. Winter, *J. Phys. D*, 15, L55(1982).
- [4] R. Jones, R.H. Tredgold, F. Davis, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, 186, L51(1990).
- [5] M. Shimomura and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, 132, 243(1985).
- [6] T. Ueno and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1927(1990).
- [7] B.J. Lee, and T. Kunitake, *Langmuir*, 8, 2223(1992).
- [8] G. Sauerbrey, "Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance", *Z. Phys.*, 155, p.206(1959).
- [9] Y.S. Kwon et al., "Deposition Ratio of Stearic Acid Langmuir-Blodgett (LB) Films", 1991년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 pp.244~246(1991).
- [10] W.H. Watanabe and L.E. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2828(1957).
- [11] H.I. Jeong, B.J. Lee, C.H. Kim, S.M. Chang, Y.S. Choi, and Y.S. Kwon, "An Improved Stabilization of Langmuir-Blodgett Films by a Polyion-Complexation at the Air/Water Interface", *Proceeding of '93 4th ME Symposium*, Vol. 4, pp.101~104(1993).
- [12] Y.S. Choi, H.K. Shin, Y.S. Kwon, S.M. Chang, and B.J. Lee, " π -A Isotherms of Polymer LB Films", *대한전기학회 전기재료연구회 '93춘계 학술연구 발표회 논문집*, pp.39~41(1993).
- [13] M. Conner, I. Kudelka, and S.L. Regen, *Langmuir*, 7, 982(1991).