

IMI-O고분자의 단분자막과 LB막에 대한 표면분석

Surface Analysis of LB Films and Monolayer for IMI-O Polymer

정 상범, 유 승엽, 박 재철[#], 권 영수
Sang-Burm Jung, Seung-Yeop Yoo, Jae-Chul Park[#], Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과, [#]영진전문대학 전자과
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, [#]Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

Abstract

We fabricated an IMI-O polymer containing an imidazole group that could form a complex structure between the monolayer and the metal ions at the air-water interface. Also, the monolayer behavior at the air-water interface and the surface morphology of metal-complexed Langmuir-Blodgett(LB) films were investigated by using Brewster angle microscopy(BAM) and Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM). The difference in the BAM and SMM images between the pure water and the aqueous metal ions is attributed to the interactions of the copolymers with the metal ions at the interface and the consequent change of the monolayer organization.

Key words(중요용어) : Metal complex(금속착체), Imidazole group(이미다졸기), Monolayer(단분자막), Langmuir- Blodgett films(LB막)

1. 서 론

정보통신 및 전자부품 분야에 유기 초박막이 많이 이용됨에 따라 유기 초박막이 가지고 있는 성능을 다양화해야 할 필요성이 점차 증가되고 있는 실정이다.[1] 이에 따라 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성에 대한 연구가 큰 관심을 끌고 있다. 기능성 박막을 형성하는 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett (LB) 법, 플라즈마 중합법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이중 LB법은 다른 박막 기술과 비교하여 분자 order로서 재료가 용이하며, 분자의 배열·배향이 자유로운 장점을 가지고 있기 때문에 LB법을 이용한 기능성 유기 박막의 광·전자소자, 분자소자, 정보처리소자, 환경 모니터링 등의 신기능 소자와 고집적 기술의 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다.[2] 이러한 LB막이 여러 분야에 응용되기 위해서는 박막으로 제작되기 이전의 수면상에 형성된 Langmuir(L)막과 Langmuir-Blodgett(LB)막의 형성 과정 및 표면 특성을 조사하는 것이 중요한 문제가 되고 있다. 일반적으로 L막이나 LB막의 형

성 과정 및 표면 특성을 분석하는 장비는 박막의 분자 배향각, 박막의 두께, 밀도 등을 비롯하여 박막의 형성 과정 중에 발생하는 제반 물리적 특성들에 대한 직접적인 정보를 제공하지만 영상화하는데는 불가능하였다. 또한, 영상화하더라도 사용상의 여러 가지 문제점으로 박막의 정확한 영상 정보를 제공하지 못하였다.

Brewster Angle Microscopy(BAM)은 수면 상에서 막의 형성과정 및 상태를 직접 영상으로 관측할 수 있다는 장점때문에 초박막 연구에 있어서 아주 유용한 측정 장비로 인식되고 있다[3]. BAM의 원리는 P 편광된 빛이 두 매질의 경계면에 Brewster 각으로 입사하면 이론적으로 반사광은 기대할 수 없다. 그러나 이 매질의 경계면상에 상이한 굴절률의 박막이 형성된다면, 이로 인한 반사광이 생기게 된다. 이 반사광은 박막의 모양과 두께에 따른 정보를 포함하고 있고, 이를 확대하여 영상화 시킴으로서 단분자막의 상태를 직접적으로 관측할 수 있다.

Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM)은 Atomic Force Microscopy(AFM)과

3. 실험 결과 및 검토

그림 4는 IMI-O 고분자를 여러 가지의 하층액 위에 전개한 후 측정된 π -A 등온선으로서 분자 하나가 차지하는 면적인 극한 단면적은 약 $50(\text{\AA}^2/\text{mole})$ 이며, 금속이온의 종류에 대한 붕괴(collapse)압의 차이는 약 $10(\text{mN/m})$ 로서 고분자와 금속이온 사이의 상호작용과 금속이온의 분자량에 의한 차이로 생각된다.[7]

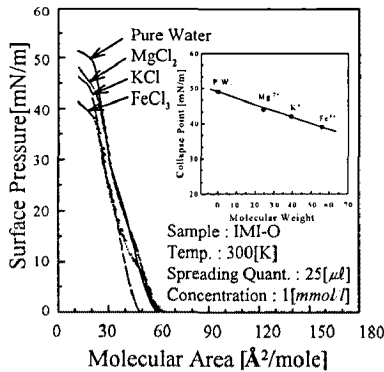


그림 4. IMI-O 고분자의 π -A 등온선.

그림 5는 순수하고 Fe^{3+} 의 하층액 위에 전개한 IMI-O 고분자의 표면압력에 대한 BAM 이미지이다. 그림 5(a)는 하층액이 순수이며 표면압력이 $0(\text{mN/m})$ 에서 분자들이 부분적인 도메인(domain)을 형성하는 것을 볼 수 있다. 또한, 배리어(barrier)의 압축으로 표면압의 증가에 의한 도메인의 크기가 부분적으로 점점 커지는 것을 확인하였다.

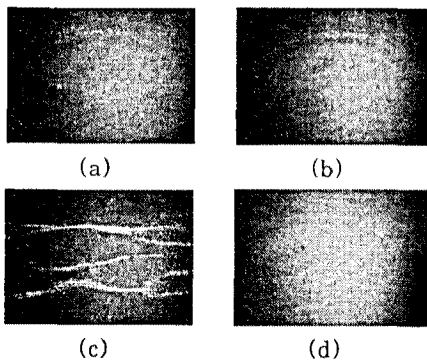


그림 5. IMI-O 고분자의 BAM 이미지.

(a) $0(\text{mN/m})$ (b) $50(\text{mN/m})$: 순수
(c) $0(\text{mN/m})$ (d) $40(\text{mN/m})$: Fe^{3+}

그림 5(b)는 표면압력이 붕괴압인 $50(\text{mN/m})$ 의 이미지로서 배리어의 계속적인 압축에 의해 단분자막이 붕괴 및 다층막으로 형성되는 것을 볼 수 있다. 한편, 그림 5(a)에서 확인된 부분적인 도메인은 그림 5(c)의 하층액이 Fe^{3+} 인 경우에는 볼 수 없었으며 균일한 단분자막을 형성하는 것을 볼 수 있다. 또한, 배리어를 계속 압축하여도 전반적으로 계면에서 밝기의 차이만 있을 뿐 그림 5(b)와 같은 붕괴 및 다층막으로 형성되는 현상은 나타나지 않았다.(그림 5(d)). 따라서 순수하고 Fe^{3+} 에서의 막 형성 및 상태의 차이는 고분자와 금속이온의 상호작용 및 금속이온간의 정전기적 반발력에 의해 다르게 형성되는 것으로 생각된다.[8]

그림 6은 SMM에 의한 대기중에서 형상과 표면전위의 관찰 결과로서, 그림 6(a), 6(b), 6(c), 6(d)는 하층액이 각각 순수, 금속이온(Fe^{3+}), 금속이온(K^+), 금속이온(Mg^{2+})인 경우이다.

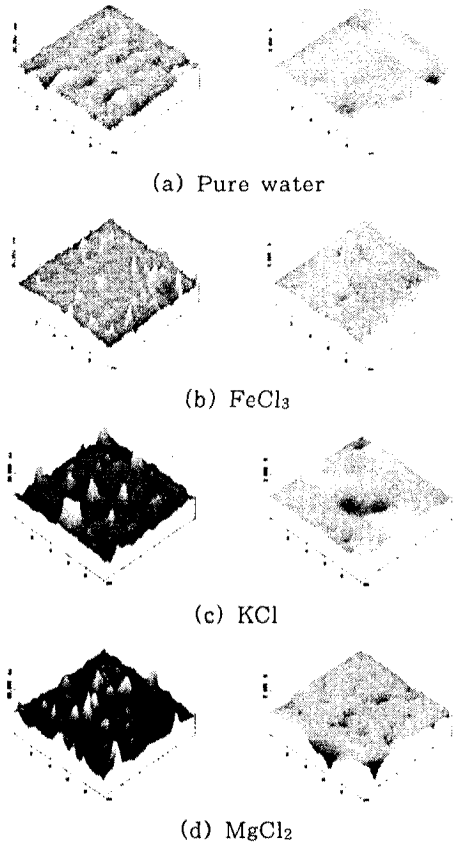


그림 6. IMI-O 고분자의 박막의 형상과 표면전위

SMM의해 표면 형상을 관찰하면 착체형성된 시료에는 뾰족한 바늘 형태의 성장이 보였으며, 높이는 약 30~40nm로 폭은 micro-scale 정도로 아주 큰 형태를 가지고 있었다. 금속 이온의 종류를 변화하면 그림에서 알 수 있는 바와 같이 성장하는 모양과 크기가 각각 다른 형태를 나타내었다. 관찰에서 이온의 구별은 되지 않지만 이온에 의한 표면 성장 구조가 다르며, 성장한 갯수 등의 변화가 발생한 것은 확실하게 확인되었다. 금속 이온에 의한 성장이 다르게 나타나는 것은 금속 이온과 리간드 단분자막사이에 착체구조가 형성되었다는 것을 나타내고 있다고 생각되었다.

한편, 박막의 표면 전위는 일정한 형태를 가지고 있지는 않았으며, 표면 형상에서 뾰족하게 성장한 부분에서 표면 전위는 아주 낮은 형태가 관찰되었다. 그리고, SMM에서 관찰된 표면 전위는 시료전체에서 같은 형태로 관찰되어 이 표면 전위의 변화는 착체에 의한 구조적인 변화와 전기적인 변화 등의 물리화학적 상태를 반영한 것으로 생각된다. 그러나, 표면 전위가 현저하게 감소한 부분 이외의 전위는 감소한 부분에 비해서 안정한 전위 분포를 나타내고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 이미다졸기가 있는 IMI-O 고분자를 시료로 하여 수면상에서 L막의 형성 과정 및 상태를 π -A 등온선과 BAM의 이미지에 의해 관찰하였다. 또한, SMM에 의해 LB막으로 제작하였을 때의 박막의 형상 및 표면 전위 이미지를 관찰하였다. π -A 등온선에서, IMI-O 고분자는 금속이온의 종류에 대해 고분자와 금속이온 사이의 상호작용과 금속이온의 분자량에 의해 붕괴압의 차이가 나타났다. 또한, BAM의 이미지에서는 고분자와 금속이온의 상호작용 및 금속이온간의 정전기적 반발력에 의해 L막의 형성 및 상태가 다른 것이 관찰되었다. SMM에 의한 박막의 형상 및 표면 전위 이미지에서, 금속 이온과 단분자막사이에 착체의 영향에 의해 박막 성장이 다르게 나타났다.

따라서, 고분자와 금속이온사이의 착체에 의한 영향으로 L막과 LB막에서 구조 및 상태의 변화가 발생하는 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, p.339, 1996.
- [2] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레에이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제46권 8호, pp.1184-1188, 1997.
- [3] W. Liang and H. Nakahara, "In Situ Observation of Domain Structure in Monolayers of Tetraphenylporphyrin Derivatives Containing Four Fluorocarbon Chains by Brewster Angle Microscopy", Chemistry letter, pp.973-974, 1995.
- [4] Y. Hirata, T. Inoue, F. Mizutani, T. Katsura, and H. Yokoyama, "Imaging of Surface Potential Distribution in Cyanine Dye Monolayer by Scanning Maxwell Stress Microscopy(SMM)", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol.294, pp.55-58, 1997.
- [5] S. B. Jung, S. Y. Yoo, J. C. Park, and Y. S. Kwon, "Electric Properties of the IMI-O Polymer Complexed in Metal Ion", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol.316, pp.317-320, 1998.
- [6] B.J. Lee, G. Choi and Y.S. Kwon, "Interactions between maleic acids copolymers and metal ions at the air-water interface and in the LB films", Thin Solid Films, Vol. 284-285, pp.564~567, 1997.
- [7] S. Y. Yoo, H. K. Shin, Y. S. Kwon and J. C. Park, "Electric Properties and Fabrication of IMI-O LB Films Containing the Imidazole Group", Journal of the Korean Physical Society, Vol.35, pp.S609-611, 1999.
- [8] S. Y. Yoo, H. K. Shin, H. Jeong, J. C. Park and Y. S. Kwon, "Structure Analysis of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films with Metal Complexes", Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol.337, pp.357-360, 1999.