

Stearic Acid Langmuir-Blodgett (LB) 막의 π -A 특성

오이 대일*, 최 용성*, 장 상목**, 권 영수*
* 동아대학교 전기공학과
** 동아대학교 화학공학과

π -A Characteristics of Stearic Acid LB Films

Oae-Il, Lee*, Yong-Sung Choi*,
Sang-Mok Chang**, Young-Soo Kwon*
* Dept. of Electrical Eng., Dong-A University
** Dept. of Chemical Eng., Dong-A University

Abstract

The LB technique is one of the most powerful fabricating methods of organic ultra thin film, which deposits a monolayer film in molecular level onto the surface of the substrate. In order to fabricate the LB film with optimal condition, we have to deposit monolayer film at optimum depositing pressure, which is dependent on the kind of deposit materials. π -A curve is one of the most important criteria to determine the optimum pressure.

In this paper, we obtained that the optimum pressure is 20~50 (mN/m) from π -A curve of the stearic acid. In our experiments, it was known that LB ultra thin film is deposited best at 30 (mN/m) by checking the characteristics of LB film.

1. 서론

최근 전기·전자재료분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목되고 있다. 유기재료는 구성하는 유기분자에 여러 기능을 부여할 수 있으며 무기재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다. 유기초박막의 제작 방법에는 여러 가지가 있으나 그 중에서도 Langmuir-Blodgett(LB)법은 물과 공기의 계면에 형성되어 있는 유기단분자막을 고체기판위에 누적시키는 방법으로서, 막물질을 분자 level에서 자유롭게 배향·배열을 시켜 기능성을 부여할 수 있기 때문에 광범위한 응용 가능성을 갖는다. 본 연구에서는 LB초박막 제작시 가장 기본적이고 기초적인 π -A curve를 측정하여, stearic acid LB막 제작시의 최적압력이 30mN/m임을 알 수 있었다.

2. 시료 제작

본 실험에서는 포화지방산 중에서 가장 대표적인 stearic acid를 시료로 사용하였고, LB막을 제작하기 위하여 고체기판으로서는 현미경용 slide glass (2.5×0.1×4cm)를 사용하였다. π -A

곡선의 측정은 Wilhelmy법²⁾에 의한 표면장력 측정법에 의하여 platinum plate를 이용하였다. 이때 subphase로서는 pH 5인 수도용을 사용하였으며, 용매로서는 benzene을 사용하여 stearic acid의 농도를 2mM/ℓ로 하였다. 그림 1에 stearic acid의 분자식과 구조를 나타내었다.

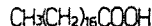
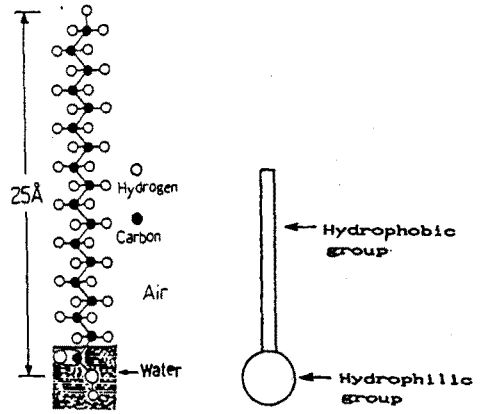


그림 1. Stearic Acid의 분자식과 구조

3. 실험결과 및 검토

3-1. 막의 표면장력

수면상의 불용해성 단분자막의 성질을 조사분석하기 위한 방법으로서 LB막의 누적에 가장 기본적으로 π -A 곡선이 널리 이용되고 있다. 이 방법은 분자구조뿐만 아니라 막중의 분자의 배열, 배향상태를 알 수 있다. 또 이것은 LB막의 누적 압력을 결정하는데도 유용하다. 수면에 퍼진 용질 분자는 -COO, -COOH, -OH 등의 친수기와 탄화수소기 C_nH_{2n+1}의 소수기를 갖고 있다. 이렇게 친수기와 소수기를 분자중에 갖고 있는 물질을 계면활성물질 또는 양친매성물질이라 한다. 양친매성물질 (여기서는 stearic acid)은 물에 녹지않으므로 수면에 머무른다. 여기에 barrier를 이용하여 압력을 가하면 수면에 퍼진 분자는 모두 친수기를 수면에 붙이고 소수

기는 공기를 향한 방향을 해서 단분자막을 만든다. 이때 이 누르는 힘을 표면압력이라 하고 π 로 표시한다. 표면압력은 다음과 같이 구할 수 있다³⁾.

$$\pi = \gamma_w - \gamma_f \quad (1)$$

여기서 γ_w 는 수면의 표면장력, γ_f 는 단분자막이 형성되었을 때의 표면장력이다. 표면압(π)과 표면적(A)은 2차원의 양으로서 3차원의 압력(P), 체적(V)에 대응한다. 이 표면압은 막 물질의 표면 농도에 의해 다르므로 표면압-면적(π -A) curve로 나타낼 수 있다. 일반적으로 면적은, 막의 총면적을 분자의 수로 나누어 얻어진 1분자당 점유면적($\text{nm}^2/\text{Molecule}$)으로 나타낸다.

3-2. π -A 곡선의 예

그림2는 일반적인 π -A 곡선을 나타낸 것이다. 분자면적이 충분히 큰 ab의 영역은, 수면상의 분자가 드문드문 퍼져 기체막이라 불리지만, 이상기체로서 취급할 수 있는 물질은 거의 없다. 이 부분의 표면압은 일반적으로 0.1mN/m 이하이다. bc의 영역에서는 2차원적인 액화가 일어난다. 이때의 표면압은 2차원의 포화 증기압에 해당하고, 대부분의 단분자막 형성물질, 예를 들면 stearic acid 용에서는 0.3mN/m 정도이다. c에서 f까지의 구간은 액체에 상당하는 부분이지만, 이것은 다시 몇 개의 상으로 구별된다. cd의 영역을 액체평상막, de의 영역을 중간막, ef의 영역을 액체용축막이라 한다. 액체용축막을 다시 압축하면 대개의 경우 fg의 고체막이 된다. 액체평상막과 중간막은 3차원에서는 볼 수 없는 2차원에서의 특유한 상태이다. 액체평상막에서는 구성기가 자유로이 운동하는데 대해서 탄화수소 chain간의 인력은 막을 용축상태로 유지하려고 하는 2중막의 성격을 갖고 있다고 생각할 수 있다. 이것을 더욱 압축하면 용축막이 되지만 이 상태에서는 탄화수소 chain이 수면에 거의 수직으로 늘어서서 분자가 치밀하게 배열되어 있다. 단 ef의 영역이 더 2차원적인 유동성을 나타내고 액체인데 대해서 fg의 영역은 탄성과 강성을 나타내며 고체막이라 불린다. 또 ef의 용축막에서는 일반적으로 A와 π 사이에 거의 직선관계가 있다. Myristic acid의 단분자막은 전형적인 상 변화를 나타내는 (abodefg) 대표적인 예이지만 물질의 화학구조, 온도 등에 대해서 반드시 이들 상 전부의 상이 나타난다고는 할 수 없다. 특히 온도가 낮을 때와 stearic acid같이 탄화수소 chain이 긴 경우는 평상막은 나타나지 않고 기체막에서 갑자기 용축막으로 변화 (abefg)한다. 그러나 2차원의 포화증기압 (bc)은 매우 작고, 따라서 stearic acid등의 막에서는 면적이 넓은 곳에서는 표면압은 거의 0에 가깝고 분자가 치밀하게 채워질 때에 비로서 표면압이 상승한다.

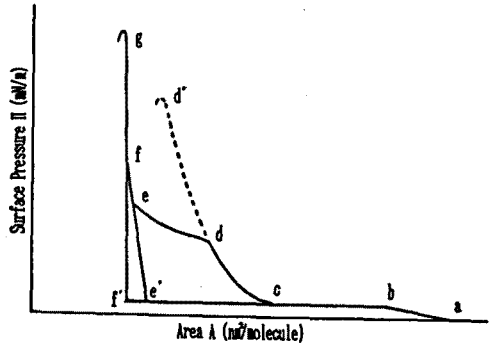


그림 2. 이상적인 π -A 곡선의 예

3-3. 극한점유면적

그림 3은 stearic acid의 π -A curve를 나타낸 것이다. 여기서 π -A curve의 직선부분을 연장하여 표면압이 0이 되는 점 A0의 면적은 분자를 압축시켜 배열할 때에 차지하는 면적으로 막 중에서 분자의 총단면적에 상당하며 이를 극한점유면적이라 한다. 그림 3의 π -A curve에서 stearic acid의 극한점유면적은 23 \AA^2 이었다. 이 값은 X선 회절법에 의해 얻어진 값 20.5 \AA^2 보다는 큰 값이다. 이것은 본 실험에서는 subphase로서 수도를 사용하였기 때문으로 생각된다. 즉, 수도에 포함되어 있는 각종 ion, 예를 들면 salt ion 용과 COOH group 사이의 상호결합작용이 그 원인일 것으로 추정되어 현재 검토중이다. 또한, 막이 치밀하게 배열되어 있을 경우의 극한면적은 막의 압축률이 최소가 될 때의 면적을 가리키는 것으로서 이때 압축률은 다음과 같이 표시된다.

$$\delta = - (1/A \cdot dA/d\pi) \quad (2)$$

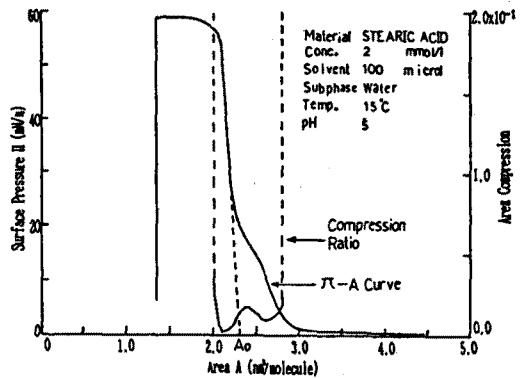


그림 3. Stearic Acid의 π -A 곡선

식 (2)에서 π -A 곡선의 미분계수인 압속률의 불연속성이 수면상에서의 막의 상전이 (phase transition)를 나타내는 지표가 된다⁴⁾. 즉 그림 3의 π -A 곡선을 측정한 결과 고체막, 액체용액막, 중간막, 액체평창막의 상태를 각각 압속률의 불연속곡선에서 알 수 있다. 한편, 그림 3의 π -A 곡선에서 고체막 상태를 나타내는 수면의 압력은 약 20~50 mN/m인 것을 알 수 있다. 실제로 stearic acid를 LB막으로 누적하기 위하여 30mN/m의 압력으로 누적한 결과, LB막의 누적비 및 기판의 meniscus로부터 LB막이 양호하게 누적된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 LB초박막의 제작시 막의 배열상태와 분자의 구조를 파악하는데 가장 기초적이고 기본적인 π -A 곡선을 측정하였다. Stearic acid를 시료로 하여 π -A curve를 측정한 결과 20~50 mN/m의 압력에서 수면상의 고체막을 얻을 수 있었으며, 30 mN/m의 압력일때 LB막이 양호하게 누적되었다.

5. 참고문헌

1. 권영수, 강도열, "신기농소자개발의 행방 (I), (II), (III)", 대한전기학회지, 37(8), p51, 37(9), p26, 37(11), p41 (1988)
2. G.L.Gaines, "Inseoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience Publishers, 1986, p45
3. A.W.Adamsen, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, 1982, pp.24-27
4. 藤田清成 他, "LB膜とエレクトロニクス", CMC, 1982, PP.10-12