

Stearic Acid Langmuir - Blodgett (LB) 막의 누적비

○최 용성*, 이 대일*, 권 영수*, 홍 언식**, 강 도열***
 * 동아대학교 전기공학과
 ** 홍익대학교 전자전산기공학과
 *** 홍익대학교 전기·제어공학과

Deposition Ratio of Stearic Acid Langmuir-Blodgett (LB) Films

○Yong-Sung Choi*, Dae-Il Lee**, Young-Soo Kwon*,
 Eon-Sik Hong**, Dou-Yol Kang***
 * Dept. of Electrical Eng., Dong-A University
 ** Dept. of Electron & Computer Eng., Hongik University
 *** Electrical & Control Eng., Hongik University

Abstract

Recently, a study on LB ultra thin film of molecular size is widely performed. To make use of LB ultra thin film in engineering applications, it is important to investigate how uniformly Langmuir film is deposited on a substrate.

In this paper, to confirm the uniformity of film deposition, the relation between the monolayer numbers deposited and its ratio is investigated by deposition of the Y type and Hetero type LB film. If films are deposited ideally, the deposition ratio will become 1.0. From the experimental results, it can be suggested that the deposition of LB film is done well, as we obtained an approximate value 1.0 by the calculation of deposition ratio of L film area and LB film deposition area.

1. 서론

수면상에 양친매성의 유기분자를 전개하면 분자 사이에 적당한 압력에 의하여 분자의 두께에 상당하는 단분자막이 형성된다. 이 단분자막을 고체기판상에 옮겨 붙게 한 것을 Langmuir-Blodgett(LB)막이라고 하며, 최근 LB막의 공학적 이용에 주목하여 국제 workshop¹⁾ 및 symposium²⁻⁴⁾ 등이 활발하게 개최되고 있다. 그런데, LB막의 실용화를 위해서는 LB막의 상태가 얼마나 균일하게 기판위에 누적하였느냐 하는 것을 조사하는 것이 중요하다. 균일한 막이 누적되었는가를 확인하는 방법으로서서는 누적비, UV, SEM, STM, Capacitance법 등을 볼 수 있다.

본 논문에서는 Y형 LB막과 Hetero 형 수조(trough)를 이용해서 좌우 모두 동일 물질을 퍼뜨리고 LB막을 누적하여, L막의 면적과 시간과의 관계, 누적 층수와 누적비의 관계, 누적 층수와 누적 면적의 관계를 조사하였고, 막의 누적 상태를 결정하는 가장 기본적인 방법의 하나인 누적비로서 막이 양호하게 누적 되었음을 추정하였다.

2. 시료 제작

본 실험에 사용한 성막분자는 stearic acid로서 분자식은 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 이고, 용점 70.5°C , 비점 283°C 이다. LB막을 누적하기 위한 substrate로서는 현미경용 slide glass를 사용하였으며 그 크기는 폭, 두께, 누적면의 길이가 각각 $2.5\text{cm} \times 0.1\text{cm} \times 4\text{cm}$ 이다. LB막의 누적은 slide glass를 친수성 처리하여 전극을 부착하지 않는 상태에서 누적하였다. 이때 stearic acid를 benzene 용매에 잘 녹여서 $2\text{mM}/\ell$ 의 농도인 것을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. LB막의 누적

본 실험에 사용한 LB막 누적 장치는 기초전력공학공동연구소에 있는 KYOWA INTERFACE Co. LTD.의 Model No. HBM-HT-B의 Hetero type trough를 이용하였다. 누적막 제작법은 수면상에 전개한 단분자막을 일정 표면압으로 압축하고, 그 위에 고체기판을 수직으로 up, down시키면서 막을 얻는 방법이다. 표면이 친수성인 고체 기판을 사용하여 첫번째 down에서는 막을 부착하지 않고 up할 때 막이 옮겨져 붙게 된다. 두번째 down, up할 경우 하강시에 수수기가 기판 면으로 향하고 친수기는 기판 외측으로 향하여 붙고, up할 때에는 친수기가 기판면으로 향한 역배향의 막이 붙는 ABAB...형의 막이 누적된다. 이것을 Y막이라 한다⁵⁾. 본 실험에서는 상기와 같이 Y형 LB막을 제작하였다.

3-2. LB막의 누적비

LB막의 누적 상태를 정량적으로 알기 위해 고체 기판면상의 소정의 면적에 대해서 실제로 수면에서 옮겨진 막 면적의 비율 사용하는 경우가 있는데, 이것을 누적비라고 하며 그림 1과 같은 원리에 의하여 누적비는 식 (1)로서 나타낼 수 있다⁶⁾.

$$\text{누적비} = \frac{A_2 - (A_1 \cdot t_2/t_1)}{\text{substrate 면적} [(\text{폭} + \text{두께}) \times 2 \times \text{누적 길이}]} \quad (1)$$

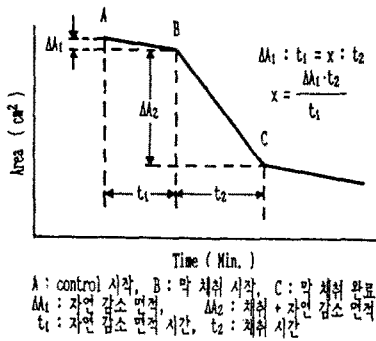


그림 1. 누적비의 개념

식 (1)의 누적비는 원래 누적의 효율을 나타내는 값이지만 이것에 의해 누적막의 형태 즉, X막, Y막, Z막을 정의할 수도 있다. 즉 기판의 up, down시 모든 값이 1이면 이상적인 Y막이고 하강에서 1, 상승에서 0이면 이상적인 X막, 상승에서 1, 하강에서 0이면 Z막이다. 그러나 실제로는 이상적인 값에서 벗어난 경우도 많아 Y막 값이 보이거나, up, down에서 누적이 달라서 X막 값이 보이거나, up시의 누적이 0이 아니거나 하는 경우도 있다. 이 같은 막은 X, Y혼합막으로 생각할 수도 있다. 또한 누적속도를 일정하게 하여 up시의 누적을 down시의 누적으로 나누는 값을 음수하면 음수 O과 1사이의 값이 되면 Z막, 음=0이면 X막, 음=1이면 Y막으로 생각할 수 있다. 즉의 값 즉, X, Y선택성은 분자간에 작용하는 힘의 balance로서 결정한다. 극성기의 친수성이 강하고 동시에 중간에 대한 극성기질의 인력이 강한 화합물에서는 Y막이 되기 쉽고 극성기 말단의 친수성이 그 정도로 강하지 않고 극성기간의 상호작용이 약할 경우에는 X막이 되는 경향이 있다. 이들의 힘 및 극성말단-소수기, 말단 간의 힘 등이 적당히 균형 잡힌 화합물에서는 조건에 의해 X막, Y막 양쪽이 얻어진다. LB막의 누적에 영향을 미치는 factor로서는 주로 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

- 1)막 물질의 화학 구조
 - 2)수상의 pH와 염의 종류 및 농도
 - 3)표면압 및 온도
 - 4)고체판의 up, down 속도
 - 5)기판(substrate)의 종류와 표면상태
- 일반적으로 16~22의 탄소수를 갖는 장쇄 지방산은 Y막으로 누적된다고 알려져 있다. 그리고 동일한 물질이라도 X막, Y막 양쪽이 얻어지는 경우 일반적으로는 표면압이 높을 수록 온도가 낮을 수록 누적 속도가 바를 수록 Y막이 되기 쉬운 경향이 있다. 표 1에 막 형태에 따른 누적비의 관계를 정리하였다.

표 1. 막 형태에 따른 누적비 비교

누적막 형태		X	Y	Z
누적비	up	0	1	1
	down	1	1	0
ε = up누적비 / down누적비		0	1	0 ~ 1

그림 2는 Y형 LB막을 누적할 때의 L막의 면적 감소와 시간 관계를 나타낸 것이다. 막의 누적 속도를 10mm/min, 막의 표면압을 30 mN/m로 일정하게 유지하고, 기판의 누적 표면적이 약 20.8 (cm²)일 때, 1, 4층 LB막의 누적 면적은 각각 23.67, 20.83으로서 기판의 누적 표면적보다 큰 값이었다. 그러나, 2, 3층 LB막은 20.5, 18.83으로서 조금 작은 값이었다. 이것은 1, 4층의 경우는 LB막 누적시 기판표면에 단분자층이 증착되거나 겹쳐져서 누적되는 것으로 생각되며, 2, 3층의 경우에는 LB막 누적시 기판 면적 크기에 상당하는 L막의 양이 LB막으로 누적되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 그러나, 그림 3 (a)에 나타난 것처럼 steario acid LB막의 누적은 누적이 1에 가까운 값으로서 표 1에서의 Y형막이 양호하게 누적되었다고 생각된다. 그림 3 (b)는 누적층수와 누적면적의 관계를 나타낸 것으로서 기판의 표면적에 상당한 양의 L막이 LB막으로 누적된 것을 알 수 있다.

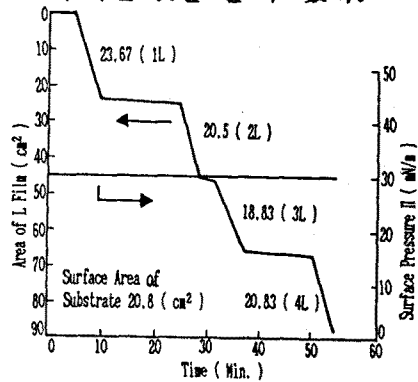
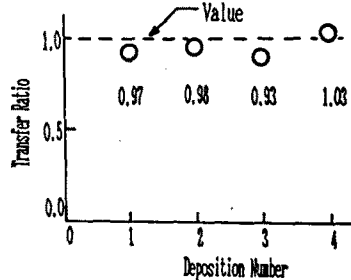


그림 2. L막의 면적 - 시간 특성
Theoretical



(a) 누적 층수와 누적비의 관계

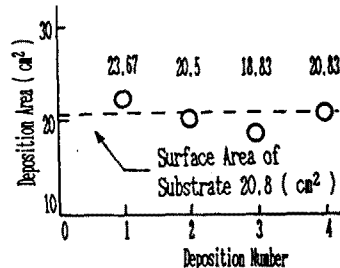


그림 (b) 누적 층수와 누적 면적의 관계

그림 3. LB막의 누적 상태

그림 4는 Hetero type 수조(trough)를 이용해서 좌우 모두 동일 품질인 stearic acid를 퍼뜨리고 1~5층 LB막을 누적하여 얻은 L막의 면적 감소와 시간과의 관계이다. 막의 표면압을 왼쪽 수조는 28 mN/m, 오른쪽 수조는 32 mN/m로 각각 일정하게 유지하였다. 실선으로 되어 있는 부분은 왼쪽 수조에서 막누적을 실시한 것이고, 점선으로 표시된 부분은 오른쪽 수조에서 막누적을 실시한 것이다. 1, 2, 4층 LB막의 누적 면적은 각각 22.83, 21, 21.13으로서 기판의 표면적 20.8보다 큰 값이었다. 그러나, 3, 5층 LB막은 20.17, 16.43으로서 조금 작은 값이었다. 이것은 1, 2, 4층의 경우는 LB막누적시 기판에 L막이 증착되거나 겹쳐지기 때문으로 생각되며, 3, 5층의 경우에는 LB막누적시 기판 면적 크기에 상당하는 L막의 양이 누적되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 그림 5 (a)는 Hetero type trough에서 누적된 LB막의 누적층수와 누적비의 관계를 plot한 것으로서 LB막의 누적이 이론값과 거의 일치하고 있어, 기판위에 LB막이 Y형으로 잘 누적된 것을 알 수 있다. 또한 그림 5 (b)는 Hetero trough에서의 LB막 누적층수와 누적면적의 관계를 나타낸 것으로서 기판 표면적에 상당하는 양의 L막이 기판위에 LB막으로서 잘 누적된 것을 나타내는 결과이다.

4. 결론

본 논문에서는 stearic acid를 성막 분자로 하여 누적속도 10mm/min, 표면압력을 일정하게 유지한 상태에서 Y형 LB막을 누적하였다. LB막의 누적 상태를 평가하기 위하여, L막의 감소면적과 시간, LB막 누적 층수와 누적비, LB막 누적 층수와 누적면적의 상호관계를 각각 조사하였다. LB막이 이상적으로 누적된다면 수면상에 형성된 고체 단분자층이 그대로 기판위에 LB막으로서 누적이므로 누적비는 1.0이 되어야 하며, 기판 표면적의 크기에 상당하는 양만큼 수면상의 단분자층(L막)의 면적이 감소하여야 한다. Hetero type trough에서 실험한 결과 누적비 및 감소면적이 이론치와 잘 일치하는 값을 얻을 수 있었으므로 LB막이 양호하게 누적되었을 것으로 추정된다.

5. 참고 문헌

- 1). F.L.Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, Inc. New York (1982).
- 2). " '91 2nd Molecular Electronics Symposium ", K.R.I.C.T. (1991).
- 3). " 3rd International meeting on Chemical Sensors ", The Edison Sensor Technology Center (1990).
- 4). " Korea-Japan Joint Symposium on Chemical Sensors '91 ", Korean Ceramic Society (1991).
- 5). 藤田清成 他, " LB膜とエレクトロニクス ", CMC, PP.33-46 (1986).
- 6). George L. Gaines, JR, "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience Publishers, PP.326-346 (1966).

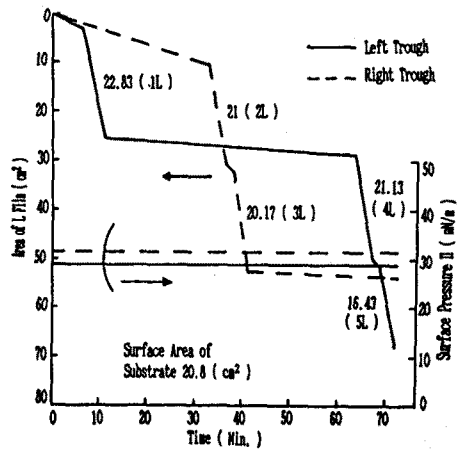
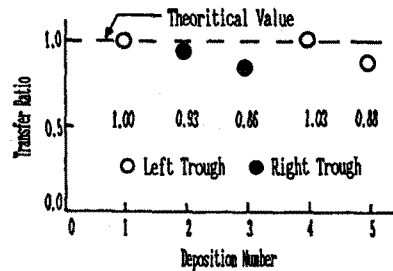
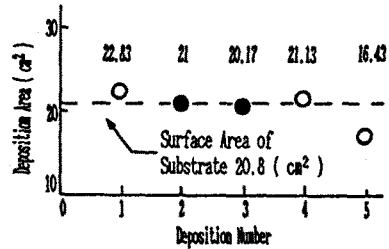


그림 4. Hetero Trough에서의 L막의 면적 - 시간 투영



(a) 누적 층수와 누적비의 관계



(b) 누적 층수와 누적 면적의 관계

그림 5. Hetero LB막의 누적 상태