

# 고분자 LB막의 $\pi$ -A 특성 및 안정성

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

## $\pi$ -A Isotherms and Stability of Polymer LB Films

Yong-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 차세대의 원자 분자 시대의 새로운 개념을 제시하고 있다<sup>1)</sup>.

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 있다<sup>2)</sup>.

합성고분자<sup>3)</sup> 또는 가교화 가능한 작용기를 갖는 고분자<sup>4)</sup>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 결함의 발생을 줄일 수 있었다. 한편 Kunitake 등은 이온성 고분자와 반대 이온의 저분자량 양친매성 분자간의 정전기적 상호작용에 의한 단분자막 및 LB막의 안정화<sup>5)</sup>와, 정전기적으로 상호작용하는 두분자 사이의 공유 결합에 의해 LB막을 가교화하는 방법을 보고하였다<sup>6)</sup>. 이때 사용되는 고분자의 구조를 적절히 변형시키면 LB막의 이미드화와 함께 장쇄알킬사슬을 제거할 수 있었다<sup>7)</sup>.

본 논문에서는 고분자 C<sub>18</sub>VE3 및 2C<sub>18</sub>VE3를 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 cm<sup>2</sup>, Ag electrode, 9 MHz)를 이용하여 LB막의 누적율을 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 Sauerbrey<sup>8)</sup>에 의해 수정판 표면 진동식을 근거로 다음과 같이 유도되었다.

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

여기서  $\Delta F$ : 주파수변화,  $F$ : 공진주파수 (9 MHz),  $\Delta m$ : 표면상의 질량변화,  $\rho$ : 수정의 밀도,  $d$ : 수정판의 두께,  $A$ : 전극의 면적 (0.2 cm<sup>2</sup>)이다. 이 식에 AT-cut 수정진동자의 정수와 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  $\rho$ 는 식 (3)에 의해 정의된다<sup>9)</sup>.

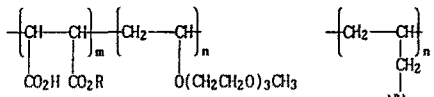
$$\rho = \frac{\text{단분자막의 면적감소분}}{\text{기판의 면적}} \quad (3)$$

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

### 3. 시료 및 실험 방법

#### 3-1. 시료

단량체는 이미 보고된 방법에 의하여 합성하였다<sup>7,10)</sup>. 단량체들과 얻어진 고분자의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR과 IR로 확인하였고 DSC로 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)를 관측하였다<sup>11,12)</sup>. 그림 1은 C<sub>18</sub>VE3와 2C<sub>18</sub>VE3 및 PAA의 분자 구조도이다.



$\text{C}_{18}\text{VE3}$ : R =  $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

$2\text{C}_{18}\text{VE3}$ : R =  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3)_2$

PAA

Fig. 1. Molecular structures of  $\text{C}_{18}\text{VE3}$ ,  $2\text{C}_{18}\text{VE3}$  and PAA.

### 3-2. 실험 방법

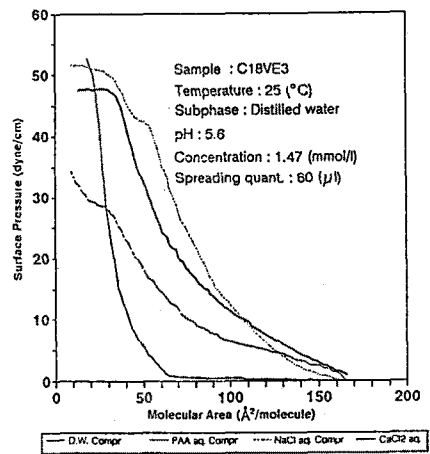
$\pi$ -A isotherms은 클로로포름을 수용액으로 순수 또는 PAA 수용액 등의 subphase에서 관측하였고,  $\text{CaF}_2$  결정과 다공성 플루오르화 탄소막필터 (FP-010)를 기반으로 하여 LB막을 누적한 후 FT-IR 및 SEM 사진으로 LB막의 안정성을 확인하였다. 또한 압전 소자인 AT-cut 수정진동자 및 누적비를 이용하여 LB막의 누적상태를 평가하였다.

## 4. 결과 및 검토

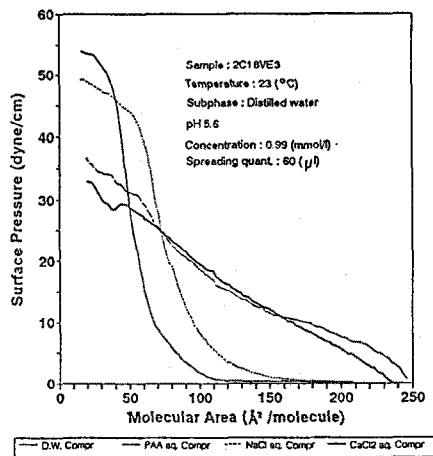
그림 2(a) 및 (b)는 합성된 고분자의 순수 및 수면 처리 상태에서의  $\pi$ -A 특성이다.  $\pi$ -A 곡선으로 부터 안정한 단분자막이 형성되는 것을 알 수 있다. 이들 단분자막은  $2\text{C}_{18}\text{VE3}$ 의 폴리에테르 사슬이 낮은 표면압력에서는 공기과 물의 계면에 누워 있다가 단분자막이 압축되면 그림 3에서와 같이 subphase에 수직으로 밀려 들어가는 것으로 생각된다<sup>13)</sup>. 이러한 현상은 그림 2에서 알 수 있듯이 PAA 수용액에서 더욱 명확하게 나타나며, NaCl 포화수용액 및  $\text{CaCl}_2$  수용액으로 부터도 확인할 수 있다. 순수와 PAA 수용액에서의  $\pi$ -A 곡선의 변화는 위의 현상 이외에 계면에서 카르복실기와 아미노기 사이에 폴리이온 착체가 형성됨으로 인하여 수반되는 분자구조의 변화에도 원인이 있는 것으로 생각된다.

필자들은 이들 폴리이온 착체 단분자막들이  $\text{CaF}_2$  결정 및 다공성 플루오르화 탄소막필터 (FP-010)를 기반으로 하였을 경우에 누적이 잘 되는 것을 확인할 수 있었다<sup>12)</sup>. 즉, 30 (dyne/cm)의 표면압력에서 Y형 LB막으로 누적되었다. 그림 4는  $\text{CaF}_2$  결정 기판위에서  $2\text{C}_{18}\text{VE3}$  폴리이온 착체의 형성을 FT-IR 스펙트럼으로서 확인한 것으로서,  $1730\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 에스테르 그룹에 기인하며,  $1561\text{ cm}^{-1}$ 의 또 다른 피크는 카르복실산염의 그룹에 기인한다. 한편,  $1635\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크는 N-H에 의한 것으로서, PAA가 LB막속에 포함되어 있음을 나타내고 있다. 사진 1은 LB막의 기계적 안정도에 대한 간접적인 확인 방법으로서 다공성 플루오르화 탄소막필터 (FP-010)에 고분자 LB막을 누적시킬 때 필터 구멍 ( $0.1\text{ }\mu\text{m}$ )에 대한 피복 (누적) 정도를 SEM 사진으로서 관찰한 것이다. 4층까지는 구멍 부분이 피복되지 않은 결합의 상태를 나타내고 있으나, 6층에서는 전체적으로 고르게 피복되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 6층 정도에서 필터 구멍위에 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

그림 5는 순수에서 AT-cut 수정진동자 ( $0.8 \times 0.8\text{ cm}^2$ , Agelectrode, 9 MHz) 위에  $\text{C}_{18}\text{VE3}$  LB막을 누적시키면서 누적층수에 따른 주파수변화 및 누적비를 관측한 것이다. LB막을 한층 누적시킬 때의 주파수변화의 이론적인 값은 식 (2)로 부터 약 88 (Hz)이며, LB막이 양호하게 누적될 때 누적비의 이론적인 값은 식 (3)으로 부터 1이다. 따라서, 그림 5에서 알 수 있듯이 LB막 누적시, AT-cut 수정진동자의 주파수변화 및 누적비의 값이 식 (2) 및 (3)에 의한 이론값과 거의 일치함을 알 수 있으며, 이때 LB막은 Y형으로 누적된 것으로 확인되었다. 한편,  $2\text{C}_{18}\text{VE3}$  LB막을 누적할 경우에도, 누적층수에 따른 주파수변화의 측정값과 이론적인 값 (82 Hz)이 잘 일치하였다.



(a)  $\pi$ -A isotherms of  $\text{C}_{18}\text{VE3}$ .



(b)  $\pi$ -A isotherms of  $2\text{C}_{18}\text{VE3}$ .

Fig. 2.  $\pi$ -A isotherms of polymers : (1) on pure water : (2) on aq. PAA : (3) on sat. aq. NaCl : (4) on aq.  $\text{CaCl}_2$ . The concentration of amino group of PAA was  $2 \times 10^{-4}\text{ M}$ .

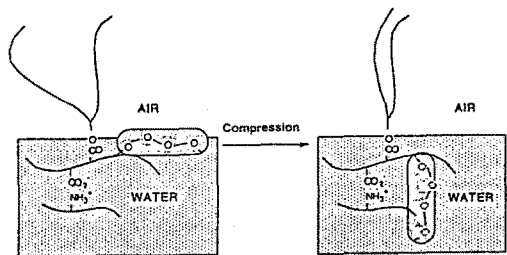


Fig. 3. Monolayer morphology at the air-water interface.

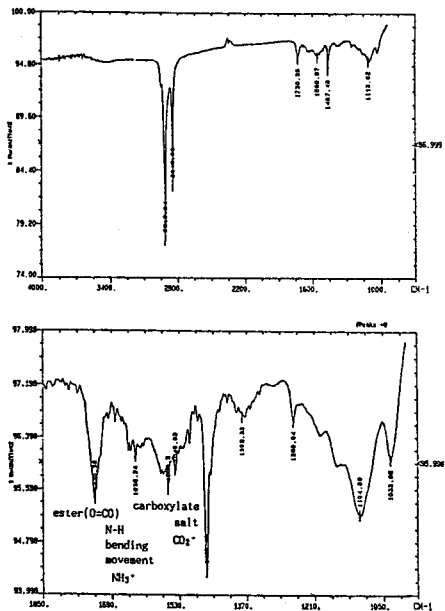
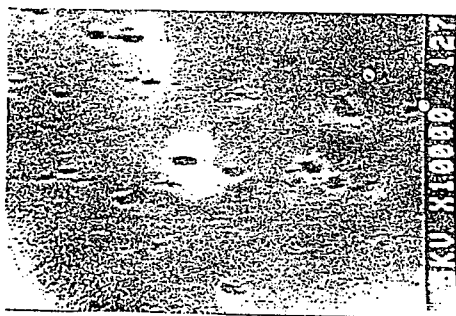
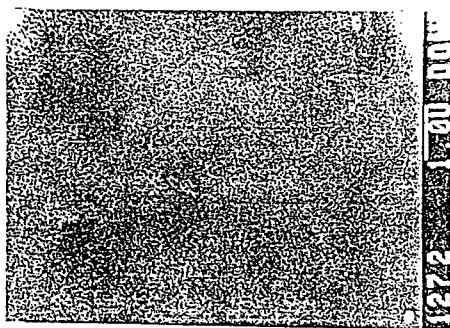


Fig. 4. FT-IR spectra of  $2C_{18}VE3/PAA$  LB films on  $CaF_2$  substrate.



(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.

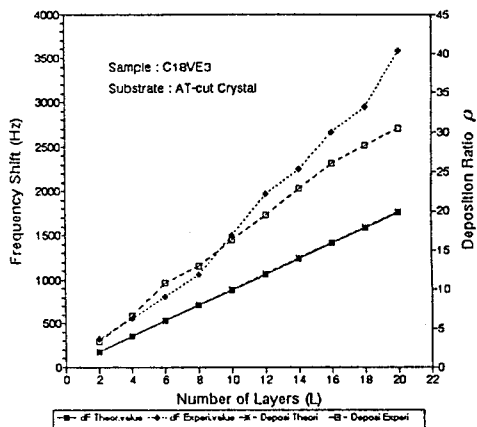


Fig. 5. Correlation with frequency shift  $\Delta F$  and deposition ratio  $\rho$ .

#### 4. 결론

본 논문에서는  $C_{18}VE3$  및  $2C_{18}VE3$  고분자를 합성하여,  $\pi$ -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, " $\pi$ -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).