

말레에이트계 LB막의 누적특성

Deposition Characteristics of Maleate LB Films

* 신 훈규*, 최 용성*, 김 은구*,
김 경철*, 권 영수*
이 범중**
장 정수***

* 동아대학교 전기공학과

** 인제대학교 화학과

*** 경북산업대학교 전기공학과

* Hoon-Kyu Shin*, Yong-Sung Choi*, Eun-Koo Kim*,
Kyung-Chol Kim*, Young-Soo Kwon*
Bum-Jong Lee**
Jeong-Soo Chang***

* Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ.

** Dept. of Chemistry, Inje Univ.

*** Dept. of Electrical Eng., Kyung Pook San Up 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

Langmuir-Blodgett (LB)법에 의한 유기초박막기술은 중래의 무기재료에서는 볼 수 없었던 새로운 기능의 발견 및 유기물이 가지고 있는 다양한 분자의 기능을 발휘할 수 있으며, 분자 크기의 order이기 때문에 차세대 기술로서 각광 받고 있는 분자소자와 동일한 크기의 size로서 응용가능하다는 점 등으로 인하여 Si Technology의 기능을 훨씬 능가하는 원자, 분자시대의 새로운 개념을 제시하고 있다¹⁾. 또한 물과 공기의 계면에 형성되어 있는 유기단분자를 고체 기판위에 누적시키는 방법으로서 분자 order(Å)의 두께와 고질서구조의 배향, 배열이 가능한 특징을 가지고 있다. LB

막의 연구는 주로 불포화 지방산계 등을 중심으로 연구되고 있다. 그러나 LB막의 재현성을 실현시켜서 디바이스화 시키는 데에는 LB막의 내열성, 안정성등이 문제가 됨으로 최근에는 고분자의 LB막화 및 가교화를 위한 연구가 시도되고 있다²⁾.

본 논문에서는 말레에이트계 고분자 C18MA-VE2, -VE3, 2C18MA-VE2, -VE3를 합성하여 이들의 π-A특성 및 단분자막의 거동과 수용성고분자인 PAA와 폴리이온 착체를 형성하여 얻어지는 안정한 LB막의 FT-IR 및 SEM사진에 대하여 보고하고, 누적비 및 압전소자인 수정진동자(QCM, 0.8x0.8cm², Ag electrode, 9MHz)를 이용하여 LB막의 누적을 확인하였다.

2. 시료 및 실험

단량체는 이미 보고된 방법에 의해서 합성하였다³⁾. 이들 단량체의 공중합은 진공하에서 중합용 압력계에 단량체와 AIBN(1.5mol ratio)의 벤젠용액을 넣고 산소가스를 제거하여, 60°C로 유지된 oil bath에서 24시간 반응시킨 후 냉각, 침전하여 실온에서 얻었다. 그림1은 합성된 고분자 C18MA-VE2, -VE3, 2C18MA-VE2, -VE3 및 PAA의 분자구조도이다.

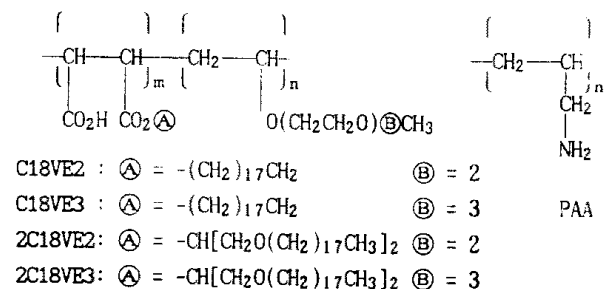


Fig. 1. Molecular structures of Copolymer and PAA.

단량체들과 얻어진 고분자의 구조는 H-NMR과 FT-IR로 확인하였고⁵⁾, DSC로 유리전이온도(Tg)를 관측하였다. π -A Isotherms은 클로로포름을 수용액으로 순수 또는 PAA수용액 등의 Subphase에서 관측하였고, CaF₂결정과 다공성 플루오르화탄소막필터(FP-010)를 기판으로 하여 LB막을 누적하였다.

3. 결과 및 검토

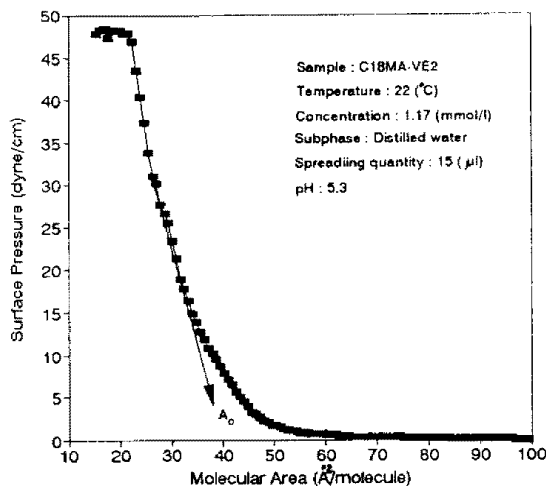
표 1은 합성된 고분자의 DSC 및 TGA를 측정된 결과로 비교적 낮은 43~48°C를 나타냈는데 이것은 장쇄 알킬사슬에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1. Thermal properties of polymers

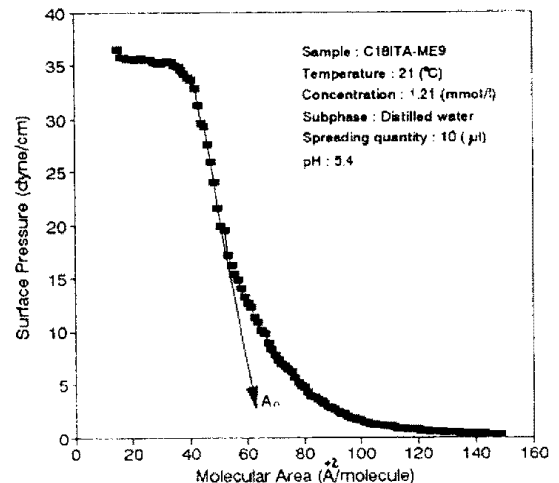
Polymer	Tg(°C) ^a	Degradation, (°C) ^b			Residue at 700°C (%)
		5x-loss	20x-loss	40x-loss	
C18MA-VE2	43	183	223	252	4.9
C18MA-VE3	48	220	255	279	1.7
2C18MA-VE2	46	179	300	361	2.2
2C18MA-VE3	47	155	293	358	3.2

- a: Determined from DSC curves measured on DuPont 910 differential scanning calorimeter with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.
 b: Determined from TGA curves measured on DuPont 951 thermogravimetric analyzer with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

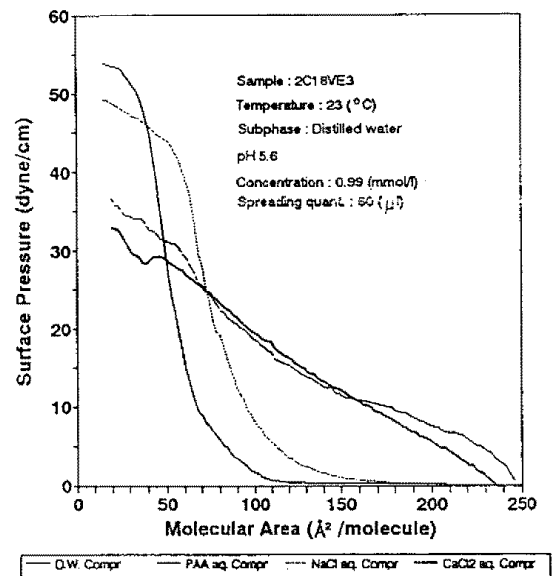
그림 2는 합성된 고분자 C18MA-VE2, 2C18MA-VE3 및 C18ITA-ME9의 순수 및 수면처리상태에서의 π -A특성이다. 그림 2(a)(b)의 π -A곡선으로부터 안정한 단분자막이 형성되는 것을 알 수 있다. 그림 2(c)는 순수에서의 단분자막은 응축상(condensed phase)인 반면, PAA수용액과 포화 NaCl수용액, CaCl₂수용액에서는 팽창상(expanded phase)을 보여준다. 즉, 순수에서 충분히 수화(hydration)된 폴리에테르 겔 사슬은 친수성의 증가로 계면에 존재하지 않고 물속에 존재한 것으로 예상되기 때문이다.



(a) π -A isotherms of C18MA-VE2



(b) π -A isotherms of C18ITA-ME9



(c) π -A isotherms of 2C18MA-VE3 : (1) on pure water; (2) on aq. PAA ; (3) on sat. aq. NaCl ; (4) on aq. CaCl₂. The concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

Fig. 2. π -A isotherms of polymers

그림 3은 합성된 고분자 C18MA-VE3를 압축과 팽창을 반복하여 가면서 π -A곡선을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시와 비교할 때 압축, 팽창을 반복한 경우에 전반적으로 표면적이 감소되는 것이 확인되었다. 이것은 친수성이 큰 폴리에테르가 압력을 받아 물속에 침전된 다음 다시 표면상에 떠오르지 않았기 때문으로 생각된다.

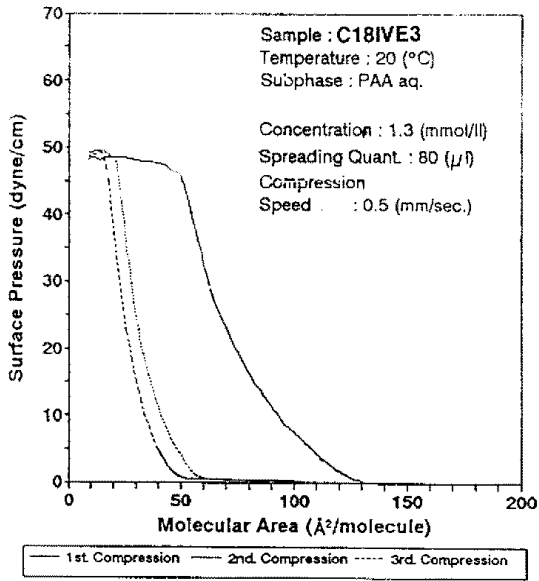
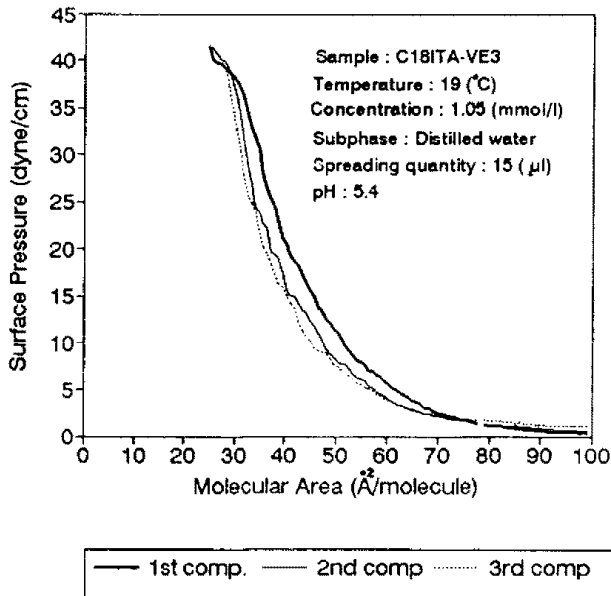
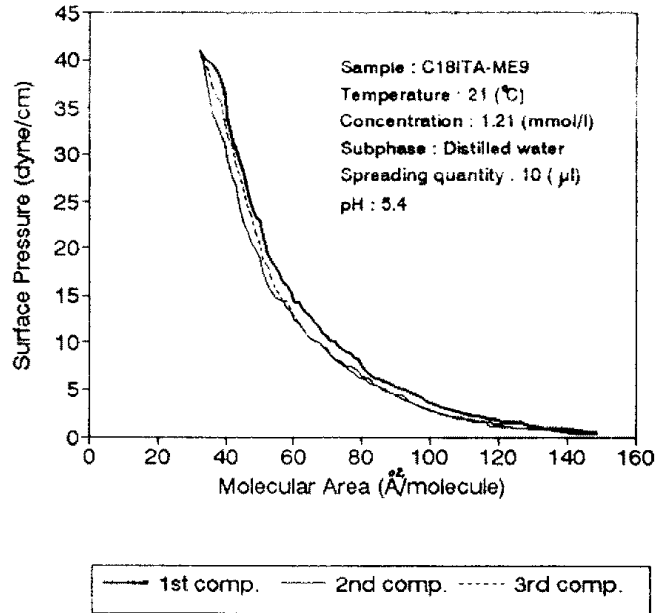


Fig. 3. π -A isotherms of C18MA-VE3 : on aq. PAA Subphase. The Concentration of amino group of PAA was 2×10^{-4} M.

그림 4는 압축과 팽창을 반복하여 가면서 합성된 고분자(C18ITA-VE3, -ME9)의 π -A를 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 처음 압축시킨 후 표면감소가 크게 일어나지 않음을 알 수 있다. 이것은 그림 3의 경우와는 다른 결과이다. 이것은 친수성인 폴리에테르가 그림2와3의 합성된 고분자보다 폴리에테르의 영향이 상대적으로 작아진 것으로 생각된다. 그리고 아미노기를 Subphase로 사용하지 않은 경우 반복하여 측정된 π -A곡선이 불포화지방산계 등과 같은 결과임을 알 수 있다.



(a) π -A isotherms of C18ITA-VE3.



(b) π -A isotherms of C18ITA-ME9.

Fig. 4. π -A isotherms of polymers : on pure water

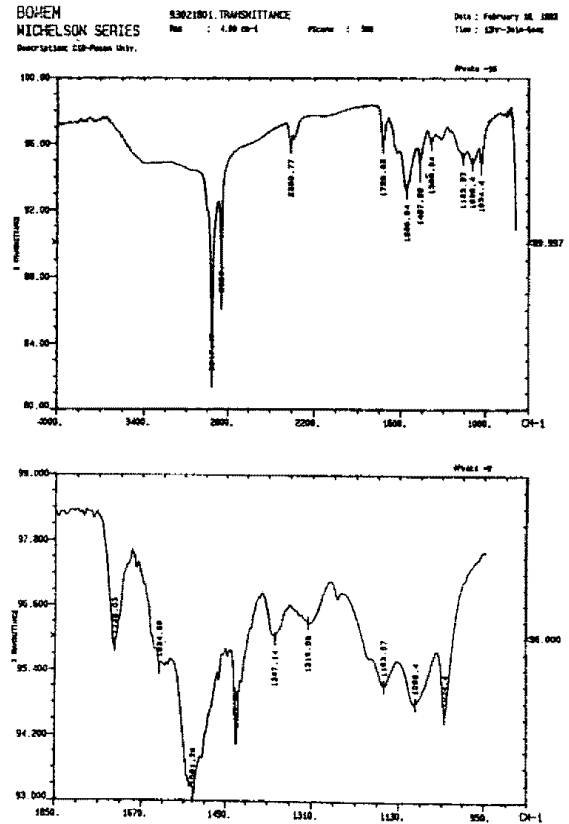


Fig. 5. FT-IR spectra of C18MA-VE3/PAA LB films on CaF_2 substrate.

그림 5는 CaF_2 결정 기판위에서 C18VE3 폴리이온 착체의 형성을 FT-IR 스펙트럼으로서 확인한 것으로서, 1730 cm^{-1} 의 피크는 에스테르 그룹에 기인하며, 1561 cm^{-1} 의 또 다른 피크는 카르복실산염의 그룹에 기인한다. 한편, 1635 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 탄소막 필터 (FP-010)에 고분자 LB막을 누적시킬 때 필터 구멍 ($0.1\ \mu\text{m}$)에 대한 피복 (누적) 정도를 SEM 사진으로서 관찰한 것이다. 4층까지는 구멍 부분이 피복되지 않은 걸힘의 상태를 나타내고 있으나, 6층에서는 전체적으로 고르게 피복되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 6층 정도에서 필터 구멍위에 LB막의 형성이 가능함을 나타낸 것이다.

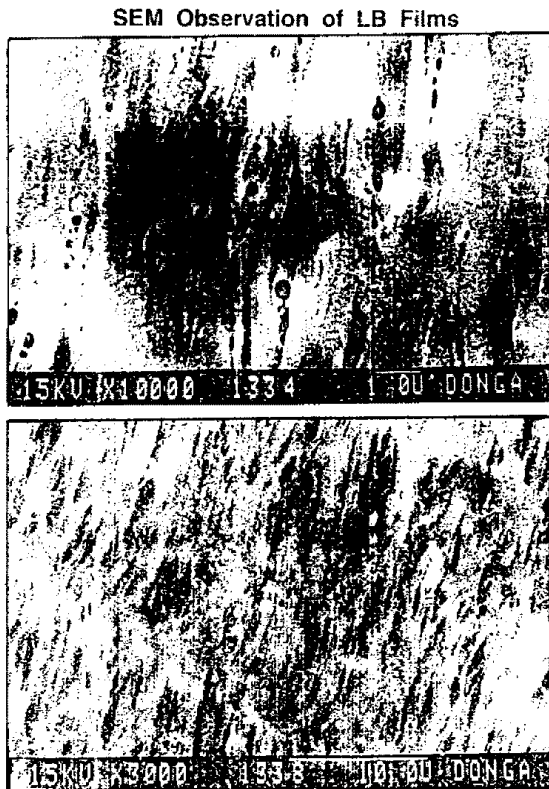


Photo. 1. SEM photographs of C18MA-VE2/PAA LB films on fluorocarbon membrane filters.

그림 6은 순수에서 AT-cut 수정진동자(QCM, $0.8 \times 0.8\text{ cm}^2$, Ag electrode, 9MHz)위에 합성된고분자LB막을 누적층수에 따른 주파수 변화 및 누적비를 관측한 것이다. 이때 합성된고분자(C18MA-VE3)는 Y형으로 누적된 것으로 확인되었다.

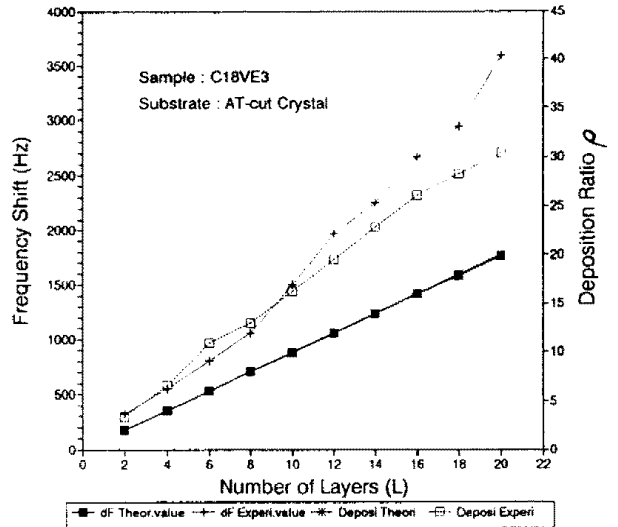


Fig. 6. Correlation with frequency shift ΔF and deposition ratio ρ

4. 결론

본 논문에서는 고분자를 합성하여 π -A 곡선으로 부터 안정한 단분자막이 형성됨을 알았다. 또한 CaF_2 기판에 LB막을 누적하여 FT-IR로 폴리이온착체의 형성을 확인 하였고, SEM사진에 의해 기계적 안정성에 대한 간접적인 확인이 가능하였다. 따라서 합성된 고분자는 안정한 LB막으로 형성됨을 알 수 있었고, AT-cut 수정진동자의 주파수 특성과 누적비로 부터 LB막의 누적상태의 평가가 가능하여 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] B.J. Lee and T. Kunitake, *Langmuir*, 8, 2223(1992)
- [4] W.H. Watanabe and L.E. Conlon, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2828(1957).
- [5] 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).
- [6] R.H. Tredgold and C.S. Winter, *J. Phys. D*, 15, L55(1982).
- [7] G. Sauerbrey, "Use of a quartz vibrator from weighing thin film on a microbalance", *Z. Phys.*, 155, p.206(1959).
- [8] Y.S. Kwon et al., "Deposition Ratio of Stearic Acid Langmuir-Blodgett (LB) Films", 1991년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 pp.244~246(1991).
- [9] 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).