

N-octadecylacrylamide LB film의 제조와 자외선 조사에 의한 광중합에 관한 연구(Ⅰ)

고춘원, 김영준, 박연흠
성균관대학교 섬유공학과

1. 서론

박막을 누적시키는 방법에는 Langmuir-Blodgett (LB)법, 물리적 증착(physical vapor deposition; PVD), 화학적 증착(chemical vapor deposition; CVD), spin coating, electro-chemical deposition 등의 많은 유용한 방법들이 있지만, 소자의 극소화, 고기능화가 절실히 요구되는 분자전자소자에 있어서, LB법에 의한 초박막 제조방법은 분자수준으로 막의 두께를 조절할 수 있고, 고도의 분자배열을 한 막을 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 많은 주목의 대상이 되고 있다¹⁾.

LB법에 의한 초박막의 제조방법에는 두가지가 있는데, 단분자(monomer)를 막물질로 사용하여 얻어지는 단분자 LB막과 고분자(polymer)를 막물질로 사용하여 얻어지는 고분자 LB막이 있다. 단분자 LB막의 경우 단분자라는 특성 때문에 기계적 성질, 열적 안정성이 부족하고 내용매성 등의 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 LB막의 고분자화가 검토되기 시작되었다. LB막의 고분자화는 두가지 방법이 있는데, 첫째는 직접 고분자를 누적시키는 방법이며, 다른 하나는 단분자를 누적시킨 후에 이를 중합시키는 것이다. 후자의 경우 diacetylene에 대한 연구가 많이 진행되었으며²⁾, 장쇄 알킬기가 존재하는 비닐화합물의 LB막을 γ -선, 전자선, 자외선 등을 이용하여 중합하는 방법이 보고되기도 하였다³⁻⁵⁾.

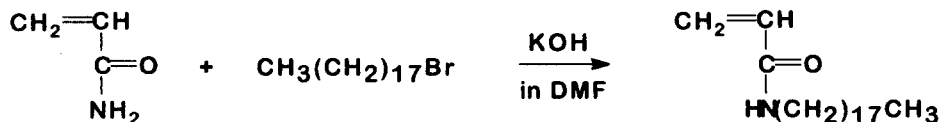
본 연구는 고분자 LB막의 제조방법 중 두 번째 방법인 단분자를 누적시킨 후에 중합하는 것으로서, N-octadecylacrylamide 단분자를 합성하여 기판상에 누적시켜 LB막을 제조하고, 이 LB막의 분자배열과 규칙성 등을 확인한 뒤, 단분자 LB막을 자외선 조사에 의해 광중합하여 고분자 LB막의 제조를 FT-IR, UV absorption spectrum 등을 통해 확인하였다. 또한 N-octadecylacrylamide 단분자를 silicon wafer상에 누적시켜 LB막을 제조해서 패턴이 그려진 마스크를 사용하여 자외선에 의해 조사된 부분만을 광중합시킨 후 단분자만을 제거할 수 있는 용매로 현상하여 고해상도의 미세패턴을 얻을 수 있다면, microlithography 등의 resist 재료로의 응용도 가능할 것이다.

2. 실험

2.1 N-octadecylacrylamide의 합성

양친매성의 막형성 물질인 N-ODA를 합성하기 위하여 30ml의 DMF에 acrylamide 0.746g(0.0105mol)과 1-bromooctadecane 3.497g(0.0105mol)을 KOH와 hydroquinone 존재하

에 상온에서 3시간 반응시켰다. 반응용액을 증류수에 첨가하여 미반응 acrylamide를 제거, 건조시키고 이를 다시 hexane에 첨가하여 미반응 1-bromooctadecane을 제거하였다. 이를 2회 반복한 후, 상온에서 24시간 건조시켰다.



2.2 분광학적 분석

N-ODA의 합성을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 spectrum 2000 FT-IR spectrometer를 사용하였다. KBr법을 이용하였으며 4cm^{-1} 의 분해능으로 32회 scan하여 IR spectrum을 얻었다.

2.3 단분자막의 표면압-면적($\pi-A$) 등온곡선 측정

표면압-면적 등온곡선의 측정을 위해 moving wall식 LB장치를 사용하였으며, 일정한 온도에서 단분자막의 면적을 변화시켜 표면압을 분자당 점유면적에 대해 측정하였다. subphase는 증류수를 이온교환(Millipore사의 Milli-Q Plus)한 탈이온수를 사용하였다. 전개용매는 benzene을 사용하였으며 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다. 막의 누적시 사용한 기판은 유리 및 석영기판을 KOH/ethanol 포화용액에서 4시간 침지시킨 후 초음파 세정하여 자연건조시킨 친수처리 기판을 사용하였다.

2.4 면적비측정

일정온도에서 수면상의 기체막을 고체막이 형성되는 조건으로 표면압을 가한 후, 초기의 면적 A_0 와 일정시간 t 가 경과되었을 때의 면적 A_t 를 측정하여, A_0 에 대한 A_t 의 비를 구함으로써 수면상에서 시간에 따른 단분자막의 안정성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N-ODA 합성의 확인

Fig. 1의 (a), (b)는 각각 반응물인 1-bromooctadecane과 acrylamide의 FT-IR 스펙트럼을, (c)는 합성된 N-ODA의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. (c)를 보면, 3303cm^{-1} 에서 N-H의 신축진동, 2920cm^{-1} 과 2860cm^{-1} 에서 CH_2 의 신축진동에 의한 피크가 관측되었다. 또한 1550cm^{-1} 에서의 N-H 신축진동에 의한 피크, 1660cm^{-1} 에서 C=O 신축진동에 의한 피크, 1630cm^{-1} 에서 C=C 신축진동에 의한 피크는 관측되었으나, (a)에서 관측되었던 C-Br 신축진동에 의한 피크인 650cm^{-1} 가 사라진 것이 관측되어 N-ODA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 온도변화에 따른 표면압-면적 등온곡선

Fig. 2는 10°C에서 22°C까지 온도를 변화시켰을 때 각각의 온도에서 N-ODA의 표면압-면적 등온곡선을 나타낸 것이다. 10, 14, 18°C의 경우 거의 유사한 등온곡선을 보이고 있으며, 극한점유면적은 약 26\AA^2 의 값을 보이며 붕괴압도 47mN/m 의 값을 갖지만 온도가 22°C 일 경우 약 32\AA^2 의 극한점유면적을 보이고 붕괴압도 보다 낮은 값인 40mN/m 의 값을 갖으며 낮은 표면압에서 분자들이 expanded되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 온도가 증가하면 N-ODA분자내 알킬기의 열운동(thermal motion)에 의한 것으로 생각할 수 있다.

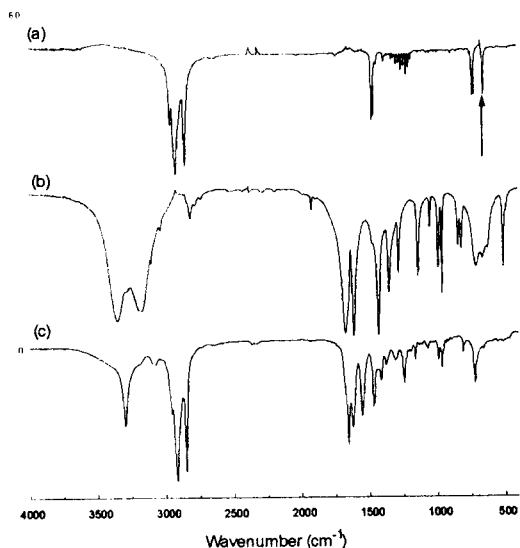


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) 1-bromooctadecane, (b) acrylamide, (c) N-octadecylacrylamide.

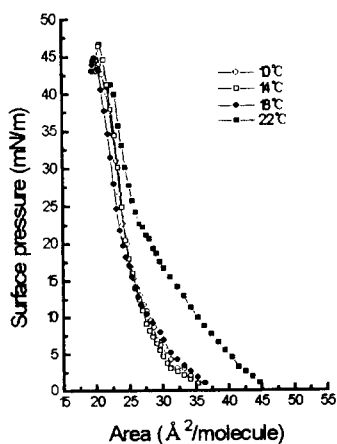


Fig. 2 π -A isotherms of N-ODA monolayers as a function of temperature.

3.3 pH 변화에 따른 표면압-면적 등온곡선

Fig. 3의 (a), (b)는 각각 18, 22°C에서의 subphase의 pH변화에 따른 표면압-면적 등온곡선을 나타낸 것이다. subphase의 pH는 NaOH, HCl을 buffer solution으로 제조하여 사용하였다. 각 pH 값에 따라 등온곡선의 차이를 보이는데, 고체막 형성조건을 갖는 약 20~35mN/m의 표면압에서의 분자 점유면적을 보면, pH 4.7의 값에서 가장 작은 값을 갖으며, pH 3.0과 pH 10.0에서는 상대적으로 큰 점유면적값을 갖는다.

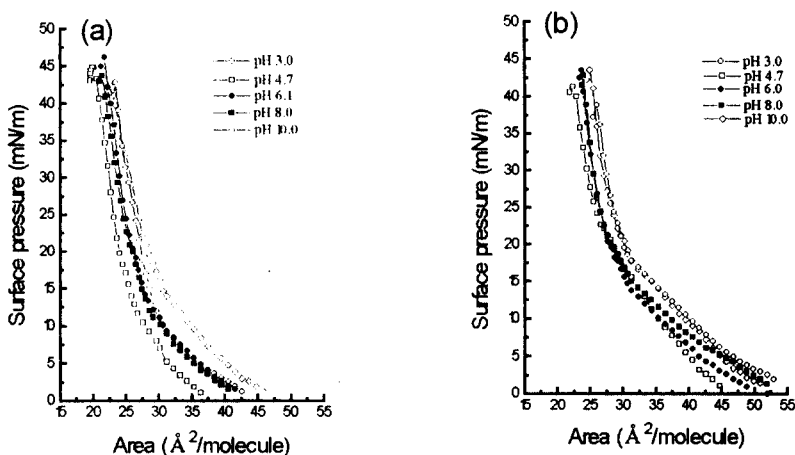


Fig. 3 π -A isotherms of N-ODA monolayers as a function of subphase pH at the temperature of (a) 18°C, (b) 22°C.

pH 3.0과 pH 10.0에서 N-ODA 분자가 수면상에서 상대적으로 큰 점유면적을 갖게 되는 것은 낮은 pH의 경우 분자내 amide결합의 질소원자가 positive charge를 띄게 되어 이웃하는 분자간의 반발력이 생기게 되며, 높은 pH의 경우에는 산소원자가 음의 극성을 갖게 되므로 분자들간의 반발력이 생기게 같은 결과를 보인 것으로 볼 수 있다.

3.4 면적비를 통한 단분자막의 안정성 조사

Fig. 4는 각각의 온도에서 단분자막을 형성시키고 고체막 형성조건인 35mN/m의 일정한 표면압을 가했을 때 시간에 따른 면적의 변화를 나타낸 것이다. 18°C에서 약 3시간동안 면적비가 일정한 값을 보이는 반면, 10, 14°C에서는 1.5시간까지는 면적비의 감소를 보이며 이후에 일정한 값을 갖는 것이 관측되었다. 이는 온도가 낮을 경우 수면상 분자의 운동성이 떨어지게 되며 일정 압력하에서 분자들의 점유면적이 감소되기 때문이다. 반면 22°C에서는 상대적으로 활발한 분자운동으로 인한 낮은 붕괴압의 영향으로 지속적인 면적비 감소를 보이고 있다.

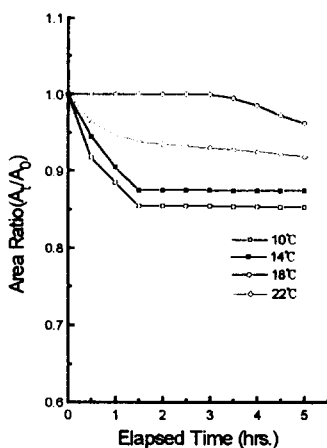


Fig. 4 Area ratio variations of N-ODA monolayers as a function of temperature.

4. 결론

Acrylamide와 1-bromooctadecane을 통해 합성된 N-octadecylacrylamide는 FT-IR 스펙트럼에 의해 부반응이나 불순물이 없이 합성되었음을 확인하였다. N-ODA의 수면상 거동은 온도와 pH의 변화에 따라 차이를 보였으며 10, 14, 18°C의 온도와 4.7의 pH에서 가장 밀집되고 안정된 단분자막이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 면적비 측정을 통한 단분자막의 안정성을 조사한 결과 18°C에서는 시간경과에 따른 면적비의 변화가 크지 않았지만 10, 14°C에서는 1.5시간까지 면적비의 감소를 보였다. 이상의 결과로부터 N-ODA를 이용하여 누적막을 제작하기 위해서는 18°C, pH 4.7의 조건이 최적임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007(1935).
2. H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **21**, 1936(1988).
3. K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara, *Thin Solid Films*, **99**, 87(1983).
4. J. B. Lando, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1848(1977).
5. M. Hatada, M. Nishii, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 927(1977).