

금속이온 착체에 의한 LB막의 표면 구조 분석

신 훈규, 유 승엽, 권 영수
 동아대 전기공학과

Structure Analysis for Surface of LB Films Complexed Metal Ion

Hoon-Kyu Shin, Seung-Yeop Yoo, Young-Soo Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Abstract - We fabricated IMI-O polymer containing imidazole group that can form a complex structure between the monolayer and the metal ions at the air-water interface. Also, the monolayer behavior at the air-water interface and Langmuir-Blodgett films by complexes formation have been investigated by π -A isotherms, Brewster Angle Microscopy and the scanning Maxwell-stress microscopy.

1. 서 론

최근, 유기물이 가지고 있는 기능성을 이용한 유기 초박막의 연구가 증가하고 있다. 이러한 연구는 새로운 기능을 부여하는 기능성 재료의 설계 및 합성이 요구된다. 또한, 기능성은 유기물을 박막화하는 기술이 필요하며, 분자들의 배향·배열의 제어가 요구된다. 기능성 박막을 형성하는 방법으로는 진공증착법, CVD법, Langmuir-Blodgett(LB)법, 플라즈마 증합법 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 이 중에서 LB법은 다른 박막 기술과 비교하여 분자 order로서 제어가 용이하며, 분자의 배열·배향이 자유로운 장점을 가지고 있기 때문에 LB법을 이용한 기능성 유기 박막의 광·전자소자, 분자소자, 정보처리소자, 환경 모니터링 등의 신기능 소자와 고집적 기술의 분야에서 많은 연구가 이루어 지고 있다[1].

이러한 LB막이 여러 분야에 응용되기 위해서는 박막으로 제작되기 이전의 수면상에 형성된 Langmuir(L)막과 LB막의 형성 과정 및 표면 특성을 조사하는 것이 중요하다. 일반적으로 L막이나 LB막의 형성 과정 및 표면 특성을 분석하는 장비는 박막의 분자 배향각, 박막의 두께, 밀도 등을 비롯하여 박막의 형성 과정 중에 발생하는 제반 물리적 특성들에 대한 직접적인 정보를 제공하지만 이미지화하는 것은 불가능하였다. 또한, 이미지화 하더라도 사용상의 여러 가지 문제점으로 박막의 정확한 이미지 정보를 제공하지 못하였다.

Brewster Angle Microscopy(BAM)은 수면상에서 막의 형성과정 및 상태를 직접 관찰할 수 있는 장점으로 초박막 연구에 있어서 아주 유용한 측정 장치이다[2].

Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM)은 Atomic Force Microscopy(AFM)과 같이 탐침에 작용하는 힘을 검출하는 형태로서 외부 교류 전압에 의해 유기 되는 강제 진동 전기력 측정만으로 표면의 여러 가지의 전기적 정보를 표면 형성과 동시에 검출할 수 있는 특징이 있다. 또한 SMM은 표면 전위, 유전율 등의 전기물성 해석을 위한 Nanometer order의 분해능을 가지며, 계-유도 진동의 고조파 해석에 의존한 표면 전위, 이미지, 유전 상수와 결합된 정보를 측정하는 것이 가능하다[3].

본 연구에서는 이미다졸기가 있는 poly(N-(2-4-imidazolyl) ethyl) maleimide-alt-1-octadecene (IMI-O)을 시료로 하여 수면상에서 L막의 형성 과정 및 상태를 π -A 등온선과 BAM의 이미지에 의해 관찰

하였다. 또한, SMM에 의해 LB막으로 제작하였을 때의 박막의 형상 및 표면 전위 이미지를 관찰하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용된 시료 IMI-O는 poly(maleic anhydride-alt-1-octadecene)과 histamine을 1-Methyl-2-Pyrrolidinone에 녹여 150°C에서 24시간 반응시킨 후, H₂O, THF, Acetone, Methanol에서 두 반응물을 완전히 제거한 것으로 시료의 분자 구조도는 그림 1과 같다[4]. LB막의 제작은 moving wall type장치(NL-LB200-MWC)를 이용하여 Y-type으로 Si wafer위에 누적하였으며, 하층액으로는 초순수와 Mg²⁺, K⁺, Fe³⁺의 금속이온을 사용하였다.

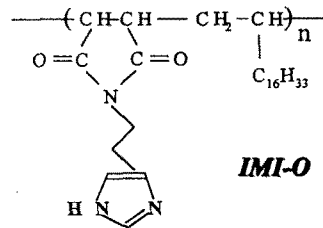


그림 1. IMI-O 고분자의 분자 구조.

그림 2는 본 실험에서 사용한 BAM(Nanofilm Technologie GmbH.)의 개략도로서 수면 위에 Brewster 각 θ_B 의 빛을 입사시키고 편광자를 이용하여 p-편광을 시켜주면 반사는 일어나지 않는다. 여기에 시료를 휘발성 용매에 용해시켜 분산시키면 시료 분자들의 밀도에 따라 반사율은 달라지게 된다. 이때 순수한 물에서와 다르게 반사되는 빛은 CCD camera와 PC를 통해 박막의 모양과 두께에 따른 정보를 포함하고 있고, 이를 확대하여 이미지화 시킨 것이다.

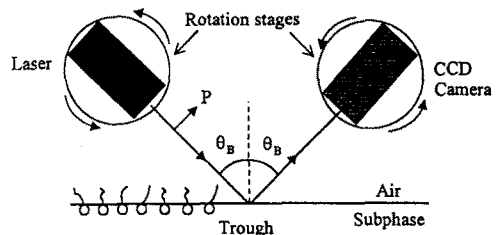


그림 2. BAM의 측정장치 개략도.

SMM은 그림 3과 같은 외부적인 전자 회로, AFM 콘트롤러와 탐침과 시료간의 전기적 비점촉방식으로 구성되어 있다. AFM (NanoscopeIII, DI, CA)장치에

교류 전압과 진동력 신호 검출을 위한 Double lock-in Amp(Amplification)와 Piezo controller를 부착하였다. 외부 회로에는 발진기, 공진기, 신호 검출 회로로 구성되어 있다. SMM 데이터는 XY 스캔과 동시에 각 지점에서 계속되어지며, SMM의 화상, 표면형상과 표면 전위가 동시에 얻어진다.

SMM의 관찰을 위해서 탄성(스프링)정수 0.58N/m, 공진 주파수 약 30kHz의 시판되는 탐침(Si₃N₄계)을 사용하였으며, 탐침표면에 스퍼터링에 의해 백금박막을 형성시켜 탐침이 도전성을 갖게 하였다. 교류 전압은 주파수 5-10kHz, 진폭 1-4Vpp로 발생하는 탐침의 진동 진폭은 0.5-4nm, 또한 Lock-in Amp의 적분 시간은 10ms이고 스캔 비율은 0.3Hz 이하이다.

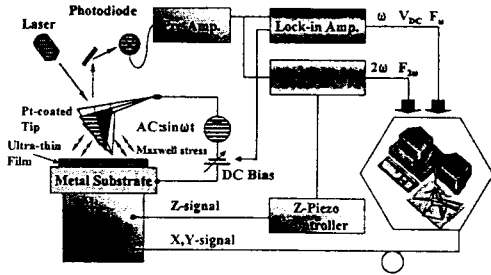


그림 3. SMM의 측정장치 개략도.

3. 결과 및 검토

그림 4는 IMI-O 고분자를 여러 가지의 하층액 위에 전개한 후 측정된 π -A 등온선으로서 분자 하나가 차지하는 면적인 극한 단면적은 약 50($\text{\AA}^2/\text{mole}$)이며, 금속 이온의 종류에 대한 붕괴(collapse)압의 차이는 약 10(mN/m)로서 고분자와 금속이온 사이의 상호작용과 금속이온의 분자량에 의한 차이로 생각된다.

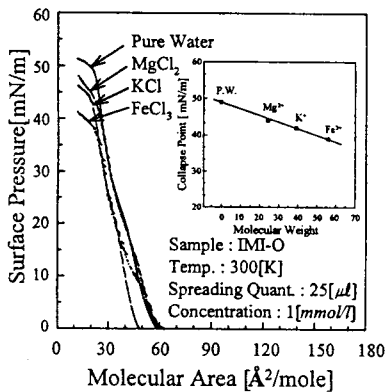


그림 4. IMI-O 고분자의 π -A 등온선.

그림 5는 순수과 Fe³⁺의 하층액 위에 전개한 IMI-O 고분자의 표면압력에 대한 BAM 이미지이다.

그림 5(a)는 하층액이 순수이며 표면압력이 0(mN/m)에서 분자들이 부분적인 도메인(domain)을 형성하는 것을 볼 수 있다. 또한, 배리어(barrier)의 압축으로 표면압의 증가에 의한 도메인의 크기가 부분적으로 점점 커지는 것을 확인하였다. 그림 5(b)는 표면압력이 붕괴압인 50(mN/m)의 이미지로서 배리어의 계속적인 압축에 의해 단분자막이 붕괴 및 다층막으로 형성되는 것을 볼 수 있다.

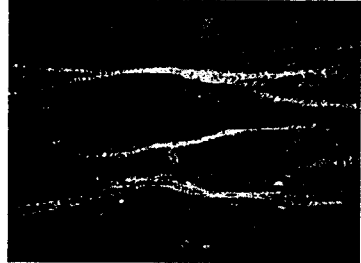
한편, 그림 5(a)에서 확인된 부분적인 도메인은 그림 5(c)의 하층액이 Fe³⁺인 경우에는 볼 수 없었으며 균일한 단분자막을 형성하는 것을 볼 수 있다. 또한, 배리어를 계속 압축하여도 전반적으로 계면에서 밝기의 차이만 있을 뿐 그림 5(b)와 같은 붕괴 및 다층막으로 형성되는 현상은 나타나지 않았다.(그림 5(d)).

따라서 순수과 Fe³⁺에서의 막 형성 및 상태의 차이는 고분자와 금속이온의 상호작용 및 금속이온간의 정전기적 반발력에 의해 다르게 형성되는 것으로 생각된다.

(a)



(b)



(c)



(d)

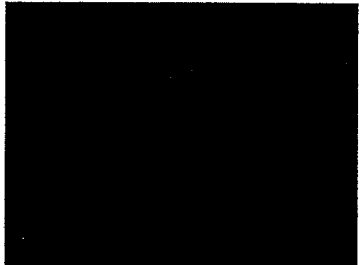
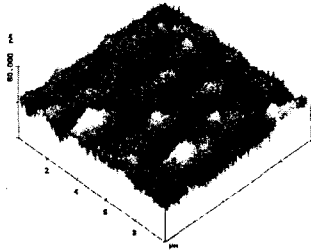


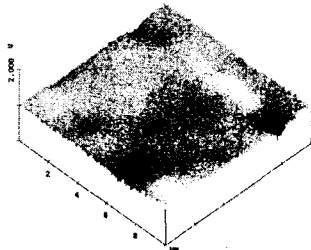
그림 5. IMI-O 고분자의 BAM 이미지.
(a) 0(mN/m) (b) 50(mN/m) : 순수
(c) 0(mN/m) (d) 40(mN/m) : Fe³⁺

그림 6은 SMM에 의한 대기중에서 표면 형상과 표면 전위의 관찰 결과로서, 그림 6(a), (b)는 하층액이 순수일 경우에, 그림 6(c), (d)는 하층액이 금속이온(Fe^{3+})인 경우이다.

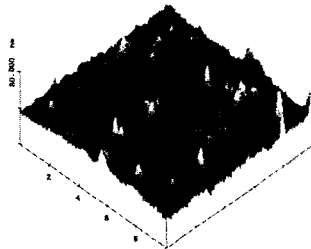
(a)



(b)



(c)



(d)

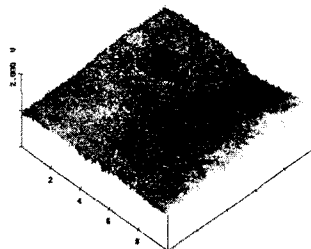


그림 3. (a)박막의 형상 (b) 표면전위상 : 순수
(c)박막의 형상 (d) 표면전위상 : Fe^{3+}

SMM에 의한 표면 형상을 관찰하면 착체 형성된 시료에는 뾰족한 바늘 형태의 성장이 보였으며, 높이는 약 30~40nm로 폭은 micro-scale 정도로 큰 형태를 가지고 있었다. 또한, 금속 이온의 종류를 변화하면, 성장하는 모양과 크기가 각각 다른 형태를 나타내었으며, 이온의 구별은 되지 않았지만 이온에 의한 표면 성장 구조가 다르며, 성장한 갯수 등의 변화가 발생한 것은 이미지로 관찰되었다. 금속 이온에 의한 성장이 다르게 나타나는 것은 금속 이온과 단분자막사이의 착체에 의한 영향으로 생각할 수 있다. 한편, 박막의 표면 형상과 동시에 얻어진 표면 전위는 일정하지 않고 표면 형상의 micro-scale 정도로 튀어나온 부분이 현저하게 저하한 전위를 나타내었다. 그리고, 표면 전위의 변화가 일어난 것은 착체의 영향에 의한 구조적, 전기적 변화, 물리화학적 상태를 반영하는 것으로 생각되었다. 그러나 전위가 낮은 부분의 안정한 전위를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 이미다졸기가 있는 IMI-O 고분자를 시료로 하여 수면상에서 L막의 형성 과정 및 상태를 π -A 등온선과 BAM의 이미지에 의해 관찰하였다. 또한, SMM에 의해 LB막으로 제작하였을 때의 박막의 형상 및 표면 전위 이미지를 관찰하였다.

π -A 등온선에서, IMI-O 고분자는 금속이온의 종류에 대해 고분자와 금속이온 사이의 상호작용과 금속이온의 분자량에 의해 붕괴압의 차이가 나타났다. 또한, BAM의 이미지에서는 고분자와 금속이온의 상호작용 및 금속이온간의 정전기적 반발력에 의해 L막의 형성 및 상태가 다른 것이 관찰되었다. SMM에 의한 박막의 형상 및 표면 전위 이미지에서, 금속 이온과 단분자막사이의 착체의 영향에 의해 박막 성장이 다르게 나타났다.

따라서, 고분자와 금속이온사이의 착체에 의한 영향으로 L막과 LB막에서 구조 및 상태의 변화가 발생하는 것으로 생각되었다.

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레이이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제46권 8호, pp.1184-1188, 1997.
- [2] W. Liang and H. Nakahara, "In Situ Observation of Domain Structure in Monolayers of Tetraphenylporphyrin Derivatives Containing Four Fluorocarbon Chains by Brewster Angle Microscopy", Chemistry letter, pp.973-974, 1995.
- [3] Y. Hirata, T. Inoue, F. Mizutani, T. Katsura, and H. Yokoyama, "Imaging of Surface Potential Distribution in Cyanine Dye Monolayer by Scanning Maxwell Stress Microscopy(SMM)", Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol.294, pp.55-58, 1997.
- [4] S. B. Jung, S. Y. Yoo, J. C. Park, and Y. S. Kwon, "Electric Properties of the IMI-O Polymer Complexed in Metal Ion", Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol.316, pp.317-320, 1998.