

BAM을 이용한 L막의 상전이 현상과 유기초박막의 미세구조에 관한 연구

김병근*, 전동규*, 김영근**, 이경섭***

동신대학교 대학원 전기전자공학과*, 광주보건대학 방사선과**, 동신대학교 전기광전자공학부***

A Study on the Microstructure of Organic Ultra Thin Films and Phase Transition of Langmuir Films in BAM

Byung-geun Kim*, Dong-Kue Chon*, Young-Keun Kim**, and Kyung-Sup Lee***
Dongshin Univ.***, Gwangju Health College**

Abstract

It is well known that the state of existence of molecules on the surface of water changes during compression of the molecules. Electric methods, such as measurement of the surface potential or displacement current are also useful for investigating dynamic changes of molecular state on the water surface during compression and Transformation of molecular film occurs only usually in air-water interface, 2 dimensions domain's growth and crash are achieved. Organic thin film that consist of growth of domain can understand correct special quality of accumulation film supplying information about fine structure and properties of matter of device observing information and so on that is surface forward player and optic enemy using AFM one of SPM application by nano electronics. In this paper Langmuir (L) that is one of basis technology to manufacture of organic matter device using biology material PBDG that is kind of polypeptide that have biology adaptedness. The Experiment method used π -A isotherm and BAM(Brewster Angle Microscopy). using the BAM, we can to the molecular orientation of monolayer on the water surface and directly see the morphology of the films on water subphase as well as that of the films.

Key Words : π -A isotherm, BAM(Brewster Angle Microscopy), AFM(Atomic Force Microscope)

1. 서론

분자 설계에 따라 무한의 구조를 얻을 수 있는 유기재료를 이용한 초박막 기능성 소자의 연구가 관심을 받고 있는데, 특정 분자에 방향성을 부여해 2차원적 배열로 구성된 유기박막을 제작하기 위한 방법중 하나인 LB법(Langmuir-Blodgett Method)은 제작원리가 간단하면서도 균일하고 얇은 유기박막을 만들 수 있고 상온·상압하에서 제조가 가능해 분자 설계에 따라 거의 무한의 구조를 얻을 수 있으며 분자 수준에서 동적인 거동을 제어함으로써 초박막, 초격자 구조의 소자 구현에 응용이 가능하다고 알려져 있다.^[1-2] 공기-물 계면에서 단분자막은 일반적으로 표면압

의 변화에 따라 상전이가 일어나고(gas, liquid expanded, liquid condensed, solid phases) 2차원 도메인의 성장과 단층막의 붕괴과정이 이루어진다.^[1-3]

도메인의 성장으로 이루어진 단분자막을 고체기판에 누적한 유기박막의 미세 구조와 물성에 관한 정보는 유기박막 소자를 제작하는데 많은 도움이 된다.^[4-6]

따라서 본 연구에서는 생체 적합성, 친수성 친지(방)질성 균형의 이점을 가지고 있는 폴리펩티드의 종류인 생체재료 PBDG(Poly- γ -Benzylp-Glutamate)를 이용하여 유기 디바이스를 제작하기 위한 기초 기술중의 하나인 Langmuir(L)막의 AFM을 확인하였으며 수면 위 상태 와 표면압 측

정법에서 구분할 수 없는 단분자막의 두께나 형태를 직접 시각적으로 분별할 수 있는 보다 정확한 단분자막의 물성을 평가할 수 있는 BAM(Brewster Angle Microscope)을 사용하여 도메인의 상쇄와 성장, 분자의 배향에 관한 정보를 직접 영상화하여 얻을수가 있었다.

2. 실험

2.1 이론

그림 1은 본 연구에 사용된 PBDG(Poly- γ -Benzyl D-Glutamate)의 분자구조이다. PBDG는 분자의 질량이 높은 고분자 물질이며 고체재료로써 안정성이 우수하다. PBDG는 생체막내의 지방질의 소수기(hydrophobic)와 Carboxyl(COOH)기를 갖는 친수기(hydrophilic) 물질로 기-액 계면 상에서 존재할 경우 그들이 가지는 자유에너지는 최소화되는 방향으로 분자 배열이 이루어지게 되는 양친매성 물질이다. Chloroform을 용매로 사용하여 0.5mmol/l의 농도로 조성하였으며 20°C, pH 6.0의 순수한 물에 전개시켜 측정하였다.

LB막 누적에 사용된 기판은 Slide glass(13×38×1mm)이며 LB막은 수면위에 시료를 전개한 후 약 10분 정도의 안정시간을 유지한 후 barrier speed 20mm/min, dipper speed up - 5mm/min, down - 8mm/min의 속도로 압축하여 제막하였으며 Y type으로 교체기판에 1~3층까지 누적하였다.

누적된 LB막의 AFM 측정은 Digital Instrument Nano ScopeIII를 사용하여 scan size 5.00 μ m, scan rate 1.00Hz로 측정하였다.

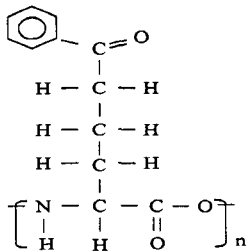


그림 1. PBDG의 분자구조.

Fig. 1. Molecule structure of PBDG.

그림2는 BAM의 측정원리로서 빛이 굴절율이 다른 두 매질의 경계에 입사되면 입사각이나 편광 상태에 따라 반사율과 투과율이 달라지는데 이 과

정을 일반화시킨 Fresnel 식이다.^[7]

스넬의 법칙에서 입사파와 반사파의 각은 같으므로 $n_i \sin \theta_i = n_r \sin \theta_r$ 에서 p-편광된 빛의

반사가 “영”인각을 θ_{Br} 이라하면 $n_1 \sin \theta_{Br} = n_2 \sin(\frac{\pi}{2} - \theta_{Br}) = n_2 \cos \theta_{Br}$ 이 성립된다. 따

라서, Brewster각은 $\tan \theta_{Br} = n_2/n_1$ 이 되어 두 매질의 굴절률이 결정되면 구할 수 있다.^[7]

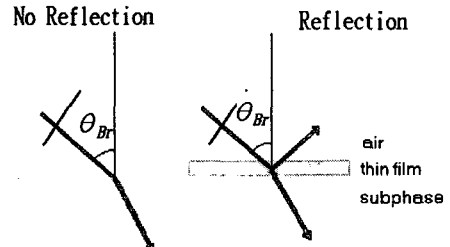


그림 2. Brwester angle.

Fig. 2. Brewster angle

3. 결과 및 고찰

그림 3은 수면위 단분자막의 상전이와 LB막 누적을 위한 제막 조건을 검출하기 위한 분자의 점유면적당 표면압, 변위전류, 쌍극자모멘트의 변이 결과로서 PBDG를 전개하여 안정화 시킨 후 barrier speed를 20mm/min, 분자의 점유면적을 30 $\text{\AA}^2 \sim 7 \text{\AA}^2$ 부근까지 압축하였다.

π -A곡선에서 고체막형성 범위는 약 13 \AA^2 부근의 2~7[mN/m]으로 5[mN/m]의 압력이 단일 고상상태로 판단되며 제막조건으로 결정하여 제막하였다. 그림 4는 수면위 단분자막이 표면압의 변화에 따라 상전이가 일어나고 2차원 도메인의 성장과 단층막의 붕괴과정을 나타내는 PBDG의 BAM 이미지이다. 수면위 단분자막의 상전이 현상은 그림 3에서 베리어를 압축하기 시작하여 그림 3의 a영역인 28 \AA^2 부근의 면적에서 분자들의 운동이 시작되어 변위전류와 쌍극자모멘트가 발생하기 시작하였으며 b영역에서 표면압의 변이가 시작되어 분자들의 밀도가 증가하는 것을 그림 5.(b)를 통해 확인할수 있었다. c영역은 수면위 단분자막의 붕괴가 나타나는 영역으로 그림 5.(d)에서 단분자막의 붕괴과정을 이미지로 확인할수 있었으며 bam image를 통해 관찰한 결과 베리어의 압축과정에서 표면

압의 증가에 따라 상의 변이에 따른 도메인의 형상이 뚜렷해짐을 알 수 있었는데, 이것은 물과 단분자의 상호작용에너지에 의해 수면 위에 누워있던 분자가 배리어의 이동에 의한 압력이 가해져서 틸트각이 작아진 경우라 생각되며, 이는 단분자막이 압축되는 동안 P-편광된 빛의 난반사로 도메인 형상이 밝아짐을 확인하였다.

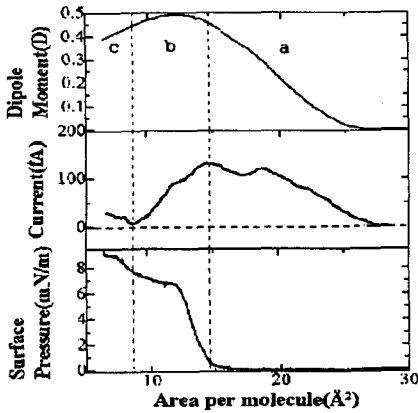


그림 3. PBDG의 표면압, 변위전류, 쌍극자모멘트의 변화.

Fig. 3. Surface Pressure, displacement current, dipole moment of PBDG.

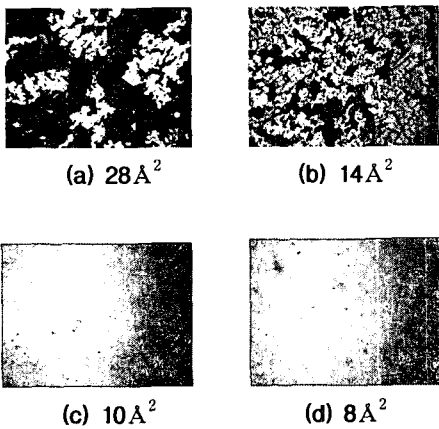


그림 4. PBDG의 BAM 이미지

Fig. 4. BAM Image of PBDG

그림 5는 PBDG의 LB막을 제작하는 과정에서의 시간에 따른 표면압과 분자의 점유면적(π -A)의 변화를 관측한 것이다. 제막조건인 5[mN/m]까지 압축을 하였으며 표면압이 제막조건에 가까워지면서 정밀하게 조절되어 가는 과정을 거쳐 dipper가 up, down-stroke 동작을 하면서 기관으로 분자들이 전이되는 것을 보여주고 있다. 압축된 수면 위의 면적은 일정한 비율로 선형적인 감소형태로 나타내는 것으로 보아 유기 단분자막이 준비된 기관으로 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

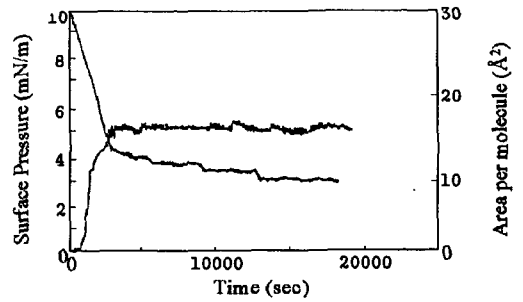


그림 5. 누적 전이비.

Fig. 5. Deposition of transfer ratio.

그림 6은 AFM으로 관찰한 LB막을 3층으로 누적시킨 PBDG 표면구조의 결과로써 이미지를 통하여 누적막의 구조적인 상태를 확인하는 것이 가능하였다. 일반적으로 LB막은 다층막의 형태에서 압축상과 팽창상이 동시에 공존하는 형태의 구조를 가지는 것이 특징이다. PBDG LB막은 공존형태의 domain 형성이 불명확하고 경계면의 구별이 뚜렷하지 않음을 알 수 있었다. 또한 다층으로 누적하였을 경우 분자들의 배열이 불균일 함을 알 수 있었는데 이는 표면압이 표면구조에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다.

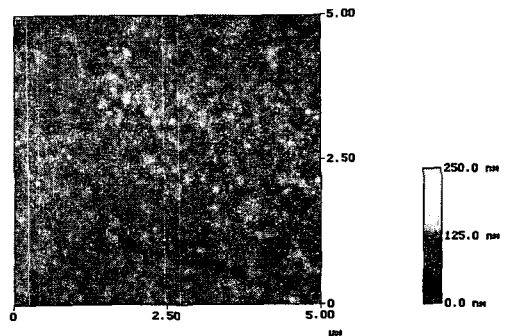


그림 6. LB막의 AFM사진.

Fig. 6. AFM micrograph of LB film.

4. 결 론

본 연구에서는 생체재료인 PBDG(Poly- γ -Benzyl-D-Glutamate)시료를 사용하여 상전이에 따른 BAM 이미지와 압력자극에 의한 표면압의 변화를 관측하여 누적조건을 검출한 LB막의 AFM 확인하였다. 수면위 유기 단분자막을 압축하여 slide glass에 3층의 LB막을 누적하여 박막의 표면 구조를 AFM으로 확인한 LB막은 공존형태의 domain의 형성이 불명확하고 경계면의 구별이 뚜렷하지 않았으며 유기박막의 이미지는 분자구조와 그들의 상분리 현상 등 구조적인 영향으로 특징적인 Micro-scale정도로 아주 크고 불규칙한 형태의 구조를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 또한 수면상 단분자막에서 분자들의 거동을 보다 정확하게 이해할 수 있게 된 BAM이미지를 통해 도메인의 상쇄와 성장, 분자의 배향에 관한 정보를 직접 영상화하여 얻을수가 있었다.

참고 문헌

- [1]. G.Binning, H. Rohrer, Ch. Geerber, and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. Lett., Vol. 49 No. 1, pp 57~61, 5 July, 1982
- [2] G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum, New York, 1990.
- [3] G.Binning, H. Rohrer, Ch. Geerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap", Phys. Appl. Phys. Lett., Vol. 40 No. 2, pp 178~180, 15 January, 1982
- [4] Mitsumasa Iwamoto and Tohru Sasaki, "Thermally Stimulated Discharge of Au/LB/Air-Gap/Au Structures Incorporating Cadmium Arachidate Langmuir-Boldgett Films", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 3, pp. 536~539, 1990
- [5] A.Miller, C.A.Helm and H.Mohwald, "The Colloidal Nature of Phospholipid Monolayers.", J.Physique. 48, pp. 693-701, 1987
- [6] Mitsumasa Iwamoto and Shun-ichi Shidoh, "Electrical Properties of Au/Polyimide/Squarylium-Arachidic Acid Junction Fabricated by the Langmuir-Boldgett Technique", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 10,

pp. 2031~2037, 1990[1]

- [7] Honig, D. and Mobius, D., "Reflectometry at the Brewster angle and Brewster angle microscopy at the air water interface", Thin Solid Films, 210/211, 1992, 64-68