

고분자 Langmuir-Blodgett(LB) 막

이 범 종

서 론

고분자(polymer)라든가 일분자층(막)(monolayer)이라는 개념이 생기기 전부터 고분자 재료를 수면 위에 전개시키고, 그 분자 막을 연구한 보고가 있을 만큼 고분자 일분자층의 역사는 오래되었다.¹ 하지만, 수면 위의 일분자층을 기판위에 한층씩 쌓아 올리는 기술(LB technique)이 개발된 후의 LB막에 관한 연구는 장쇄 알킬지방산(염)을 중심으로 하는 저분자량 화합물이 주로 대상이 되어 왔다. 합성 고분자는 본질적으로 분자량 분포와 때로는 서열(sequence) 분포도 함께 갖는 "혼합물"이어서, 지방산(염) LB 막에서 행해져온 상세한 물리·화학적 검토가 쉽지는 않다. 하지만 LB 막을 어딘가에 사용하고자 하는 경우에 LB 막의 안정도가 문제가 되었고, 자연스럽게 고분자 LB 막에 대한 관심이 높아졌다.²

고분자 LB 막을 만드는 방법은 크게 둘로 나뉜다. 첫번째 방법은 단량체 분자의 일분자층을 공기/물의 계면에서 중합시킨 후 고체 기판에 누적시키거나, 먼저 누적시킨 후에 고체 기판 위에서 중합시키는 것이다.^{3,4} 두번째 방법은 미리 준비된 고분자 용액을 직접 공기/물 계면에 전개시켜서 일분자층을 만든 후 고체 기판에 누적시키는 것이다. 그런데 공기/물 계면, 혹은 누적막에서의 중합에 있어서는 고중합도의 고분자 박막이 얻어지지 않는 다거나, 중합에 수반되어 막이 수축하는 등의 문제가

있어 왔다.⁵ 따라서 두번째 방법처럼 고분자 물질을 직접 전개시켜 LB 막화하면 제막성이 좋고, 첫번째 방법에서 일어나는 것과 같은 문제는 상당히 줄일 수 있다. 본고에서는 위의 두번째 방법으로 사용된 고분자의 일분자층 및 LB 막의 특성을 간단히 논의하였으며 단백질의 예는 제외하였다. 일분자층 형성만이 보고된 고분자는 표면 압력-면적(π -A) 등온선에 대한 논의에서만 필요에 따라 예를 들었다. 한편, LB 막에 대한 기본적인 설명은 잘 정리된 총설이 있으므로 생략하였다.⁶

공기/물 계면에서의 고분자 일분자층

LB 막을 만드는 과정상 먼저 공기/물 계면에서의 일분자층이 형성되어야 한다. 또한, LB 막의 상태(결함, 균일성, 누적 상태 등)는 일분자층의 성상에 직접 영향을 받는다. 그리고 고분자가 공기/물 계



이 범 종

- 1982 서울대 화학교육과(학사)
- 1984 한국과학기술원 화학과(석사)
- 1987 한국과학기술원 화학과(박사)
- 1990~1992 일본 신기술사업단 연구원
- 1987~인제대 화학과 조교수
- 현재

Preformed Polymer Langmuir-Blodgett Films

인제대학교 화학과(Burm-Jong Lee, Dept. of Chemistry, Inje University, 607 Obang-Dong, Kimhae-Si, Kyungnam, Korea 621-749)

면에서 일분자층을 형성하는데 필요한 요인 및 형성된 일분자층의 거동은 저분자량 화합물의 그것과는 다르다. 이것들은 고분자 LB 막의 형성에 있어서 일분자층의 중요성을 말해준다.

최초의 합성 고분자 일분자층은 1928년 Katz와 Samwel에 의해 보고되었다. 그들이 전개시킨 비닐 고분자 중엔 폴리(비닐 아세테이트)와 폴리(메틸 아크릴레이트)가 포함되어 있다.⁷ 합성 축합 고분자로서 ω -hydroxydecanoic acid의 중합체가 Harkins 등에 의해 연구되었다.⁸ 1946년에 Crisp은 다양한 합성 고분자 막에 대한 점도 측정 뿐만 아니라, 표면 압력과 전위 측정에 대한 포괄적인 조사를 발표하면서, 이들 관찰의 의미와 해석을 위한 척도를 세우 보려고 하였다.⁹

이와 같이 고분자 일분자층에 관한 연구가 시작 된지 오래 되었음에도 불구하고, “고분자 일분자층” 이라고 말하는 것 자체가 모순 어법은 아닌가하는 의문이 여전히 있어 왔다.¹⁰ 벌크 용액 중에서, 고분자들은 일반적으로 3차원 랜덤 코일로 존재하며, 경계 내의 크기가 수십 Å에서 수백 Å에 이른다. 대부분의 연구자들은 이전의 연구자들이 언급한 것을 따라 전개된 일분자층 안에서 고분자들의 모든 단량체 부분들이 표면층에 놓이도록 계면에 펼쳐져 있다고 가정해 왔다. 이런 가정에 대한 증거는 전개·압축된 막에서 측정된 한 단량체 부분이 차지하는 면적과 분자 모델을 투영해서 생기는 면적이 잘 일치한다는 것이다.

표면 압력-면적(π -A) 등온선

π -A 등온선, 또는 이것의 온도에 따른 변화들로부터 “상 전이”를 확인할 수 있었던 저분자량 화합물의 경우와는 달리, 고분자의 일분자막에서는 이러한 전이가 분명하게 나타나지 않는다. Crisp은 두 형태의 고분자 일분자막을 제시하였다⁹: 응축형 막(condensed films)과 팽창형 막(expanded films). 응축형 막은 그들의 높은 점도와 강성(rigidity), 경사가 급한 π -A 곡선 등으로 확인된다. 팽창형 막은 유동상이며 압축에 따른 표면 압력의 증가가 서서히 일어나고, 가역적 붕괴가 일어난다. 두 형태의 예를

Fig. 1에 나타냈다. 폴리(에틸 메타크릴레이트)는 응축형에 속하며, 폴리(에틸 아크릴레이트)는 팽창형이다. Fig. 1에서는 표면 모멘트(μ_1)와 표면 포텐셜(ΔV)의 변화도 함께 보여준다. Fowkes는 이들 구분에 대한 분자적 해석을 하였는데, 팽창형 막에서는 고분자 세그먼트들이 표면 층에서 물 분자들과 섞이는데 반해, 응축형 막에서는 고분자 사슬끼리 서로 접해 있어서 사실상 물이 배제되어 있다고 하였다.¹¹

압축과 팽창을 반복하여 측정해 보면 고분자 일분자막의 또다른 유형별 구분이 가능하다.¹⁰ 가역적 거동(Fig. 2a)은 반복 과정을 도중에 멈추었을 때 표면 압력이 감소하지 않는 경우에 관찰되며, 압축과 팽창을 반복할 때의 곡선이 최초로 압축시킬 때의 곡선과 일치한다. 어떤 막들은(Fig. 2b) 붕괴 표면 압력 아래에서만 가역적 거동을 보인다. 이 경우에, 압축이 계속되고 있을 때에는 어디가 붕괴 표면 압력인지 확실하지 않을 수도 있으나, 이 압력이 지난

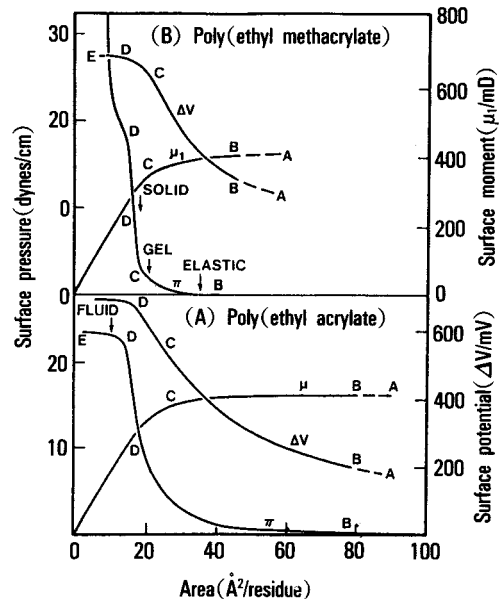


Fig. 1. Typical films of the expanded type [poly(ethyl acrylate)](A) and condensed type [poly(ethyl methacrylate)](B). A, B, etc., indicate points where film properties seem to change more or less sharply.

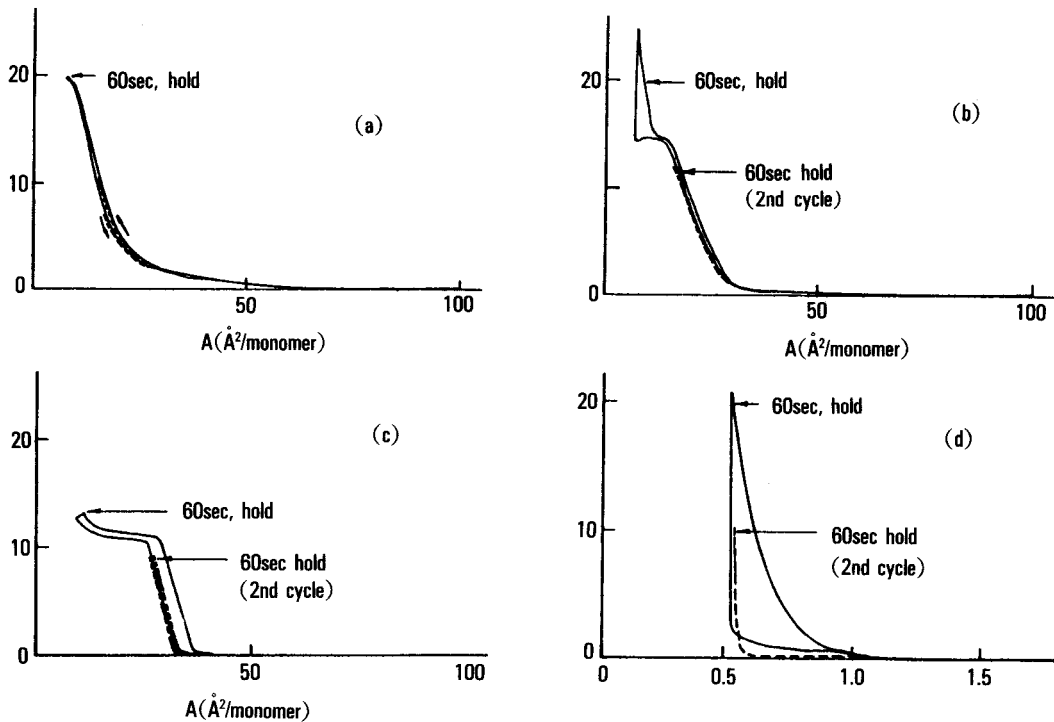


Fig. 2. Compression-expansion cycling of spread polymer films on water. (a) Poly(methyl acrylate) (reversible); (b) poly(n-butyl methacrylate) (reversible collapse); (c) poly(n-hexyl methacrylate) (irreversible collapse); (d) "Ultem" poly(ether imide) (rearrangement).

뒤에 압축을 멈추면 일정한 면적에서 급격히 표면 압력이 떨어지므로 분명해진다. 즉, 가역적 붕괴의 경우에는 그 막은 가용 면적이 증가하면 재전개되며, 붕괴 압력 아래에서는 압축 곡선과 팽창 곡선이 다시 일치한다. 비가역적 붕괴(Fig. 2c)의 경우에는, 일단 막이 붕괴되고 나면 최초의 상태로는 재전개되지 않으나, 붕괴 전의 표면 압력까지는 뒤이은(막의 붕괴까지 압축하지 않았었다면, 최초의) 압축-팽창이 가역적이다. 마지막으로, 여러 종류의 자리옮김(Fig. 2d)이 일어날 수 있는데, 최초의 압축 곡선은 뒤이은 압축 곡선 또는 기압축된 막의 팽창 곡선과 아무런 관련이 없는 경우인데, 대개는 최초의 경우가 훨씬 압축성이 있다. 비슷한 거동이 비고분자 일부자막에서도 알려져 왔는데, 한 경우는 최초의 전개 과정에서 형성된 막의 조각들이 압축 과정을 거친 후 가용 면적을 고르게 덮은 상태가 되면서, 전후

막의 변형성이 다른데 기인한 것이었다.¹²

공중합체 또는 서로 다른 고분자의 혼합물들은 또다른 π -A 곡선 거동을 보인다.¹⁰ 비닐 아세테이트의 단일 중합체는 팽창형의 압축성 막이 되며, 비닐 스테아레이트의 단일 중합체는 응축형의 비압축성 막이 된다. 이들의 공중합체는 단지 10%의 스테아레이트 단량체만 도입되어도 막의 수축이 일어나며, 59%가 비닐 스테아레이트로 되면 이 막은 스테아레이트 단일 중합체 일부자막보다도 압축성이 떨어진다. 이 현상은 아마도 스테아레이트 단량체들 사이에 유연성이 있는 비닐 아세테이트 단량체들이 도입되면서 친수성 스페이서로 작용하여, 긴 사슬들의 조밀한 쌓임을 도와주기 때문일 것이다. 폴리(메틸 메타크릴레이트)와 폴리(디메틸실록산)의 블렌딩 재료는 각각의 단일 중합체들로부터 예상되는 것과는 아주 다른 π -A 곡선을 보이는데, 그 이유는

아직 설명되지 않고 있다.

고분자 일분자막의 π -A 곡선에 대한 이론적 해석은 초기에는 주로 벌크 용액 격자 이론의 이차원적 적용이었다.¹³ 앞에서 언급했듯이, Fowkes는 이 모델을 확장하여 표면층에서 물과의 섞임성을 고려하였다. 최근에는 다소 덜 모델화한 해석이 시도되었는데, 특히 Vilanove와 Rondelez에 의해 제시된 스케일링 법 분석을 이용한 표면 용액 모델은 주목할만하다.¹⁴ 이 모델에서는 다음 방정식이 나오는데

$$\pi \sim c^y \quad (1a)$$

여기서 c 는 표면 농도이며

$$y = \frac{2v}{(2v-1)} \quad (1b)$$

로써, 고분자 사슬의 선회 반경(the radius of gyration)를 위한 임계 척도이다. 2차원에서, v 의 값은 켄타 용매에서 0.5, good solvent에서 0.77이 예상된다. Kim 등은 이 분석법을 다른 고분자들도 적용하였다.¹⁵

어떤 양친매성 물질이 일분자막이 될지 여쭙는, 그 친수기와 소수기의 발란스에 의한 경우가 크다. 고분자 일분자막의 경우에는 이것에 더해 분자쇄가 어느 정도 강직한 것이 필요하며, 높은 정도의 불용해성이 요구되진 않는 대신 각 단량체 단위들은 벌크 용액으로부터 표면의 일정한 흡착 자유 에너지를 가져야 한다.¹⁶ 따라서 고분자 구조에 따라 계면에 전개되어 있는 형태도 각기 다르다. 앞에서 예를 들었던, 장쇄의 소수성기를 갖는 폴리(비닐 스테아레이트)의 경우에는 일분자막 속에서 모든 세그먼트들이 표면에 존재한다. 한편, 히드록시에틸- 또는 히드록시프로필셀룰로오스에서는 단량체 부분들의 상당한 부분이 잠겨 있다.¹⁰ 이 사이에 해당하는 많은 경우들을 결정하기 위해서는 많은 일을 필요로 한다.

LB막 형성에 이용된 고분자

LB 막의 형성에 있어서는 일분자층이 형성되어

도, 일정한 표면 압력에서 고체기판으로 누적이 일어나지 않으면 안된다. 따라서, 수면 위에서 전개가 잘 되고, 높은 표면 압력에서도 막이 안정한 구조를 필요로 한다. 이를 위해 다음의 LB 막에 이용된 고분자들에서는, 이온성 또는 중성의 강한 친수성기를 주쇄로 갖는 친소수성 고분자, 공기/물 계면에서 polyion complex를 형성하는 고분자, 본질적으로 랜덤 코일이 되기 힘든 고분자 등을 이용하고 있음을 알 수 있다.

Polyacrylates 및 Polymethacrylates

Gaines는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)의 여러 샘플을 조사한 결과 신디오택틱(s-PMMA)의 경우가 막의 누적이 가장 잘 일어남을 알았다.¹⁰ 10 dyn/cm에서 누적한 LB 막의 두께를 ellipsometer로 측정된 결과, 층의 수와 전체 두께가 좋은 직선 관계를 보이며, 층당 두께는 9.1Å으로써 π -A 곡선으로부터 얻은 값 10.9Å과 비슷하다. 최근에 PMMA에 관한 흥미로운 결과가 Schouten 등에 의해 보고되었다.¹⁷ 이소택틱(i-PMMA)의 경우는 일분자막이 팽창형인데, s-PMMA는 응축형이었다. 이 막을 압축할 때 단량체 단위당 약 20Å²의 면적에서 i-PMMA π -A 곡선의 변화가 일어나는데, 이것은 2차원적인 pseudocrystallization 과정에 의한 것으로 해석되었다. 높은 표면 압력에서 누적시키면 i-PMMA는 이중 나선의 결정성 행태로 LB 막이 형성된다.¹⁸ Kim 등도 PMMA 일분자층의 거동이 이와 같은 것을 발견하였으며, 특히 i-PMMA LB 막은 에칭에 의한 관찰로부터 dipping 방향과 평행하게 줄무늬가 있었는데, 이것은 Schouten의 해석을 뒷받침하는 것으로 보인다.¹⁹ 이 i-PMMA의 결정화 LB 막을 표면 결정적으로 이용하여, i-PMMA의 무정형 필름으로부터 μ m 크기의 두께를 갖는 결정성 필름으로 성장시키는데 성공하였다(Fig. 3).²⁰ 새롭게 결정화 되는 필름의 배향은 LB 막 표면의 초기 분자층의 배향에 따랐다. 한편, i-PMMA와 s-PMMA의 혼합물 일분자층을 압축하면, 용액 상태나 용융상태에서 처럼 이중 나선형 stereocomplexation이 일어나는 것을 확인하였고, 이 일분자층의 누적막은 아닐링 후에

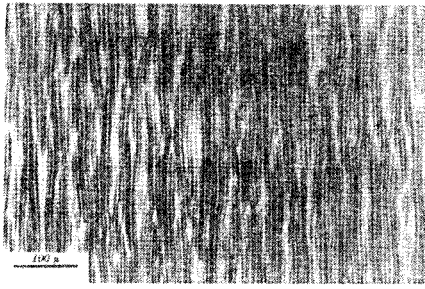


Fig. 3. Reflection microscope photograph of an approximately 5- μm -thick film of i-PMMA (\bar{M}_n 13K), crystallized at 120°C, nucleated by a 60-Å overlayer. Wrinkles are oriented perpendicular to the transfer direction.

mp가 190°C 정도로 높게 나타났다.²¹ 한편, Miyata 등은 moving-wall-type LB trough를 이용하여, 소수성 사슬을 갖지 않는 methacrylic acid와 methyl acrylate의 랜덤 공중합체의 Z형태 LB막을 얻을 수 있었다.²²

Mumby 등은 편광 IR 분광법을 증착 알루미늄 막 위에 누적시킨 poly(octadecyl acrylate)(PODA)와 poly(octadecyl methacrylate)(PODMA) 막들의 연구에 이용하였다.²³ 이들 막에서 카르보닐 그룹은 고분자의 형태나 누적시의 표면 압력에 무관하게 기판 표면에 수직으로 배향되어 있었다. 한편, π -A 등온선을 비교해 보면 아탁틱-PODMA가 이소탁틱-PODMA 보다 안정한 일분자층을 형성한다는 것을 말해준다.²⁴ 그리고 아탁틱-PODMA에서와는 달리 이것에 13%의 dodecyl methacrylate가 도입된 공중합체로 하였더니, π -A 등온선에 액체 유사상이 나타났으며, 이런 액체상이 존재하는 조건일때 기판으로의 누적이 잘 일어났다. 또한, Hemicyanine 유도체와 PODMA로 된 LB 막의 second-harmonic generation(SHG)을 이용하여 LB 막 내의 구조와 질서도를 연구한 보고가 있었다.²⁵

친수성 스페이서의 도입 : Ringsdorf 그룹에서는 장쇄 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 고분자에 다음과 같은 형태로 친수성의 유연성 스페이서(flexible spacer)를 도입하였다(Fig. 4).²⁶ 스페이

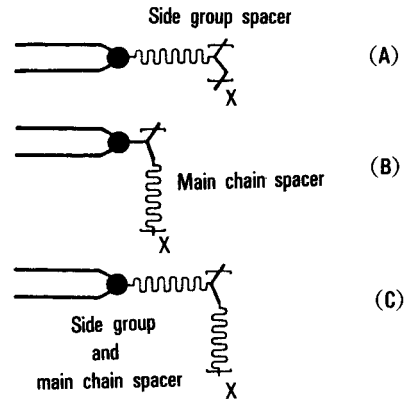
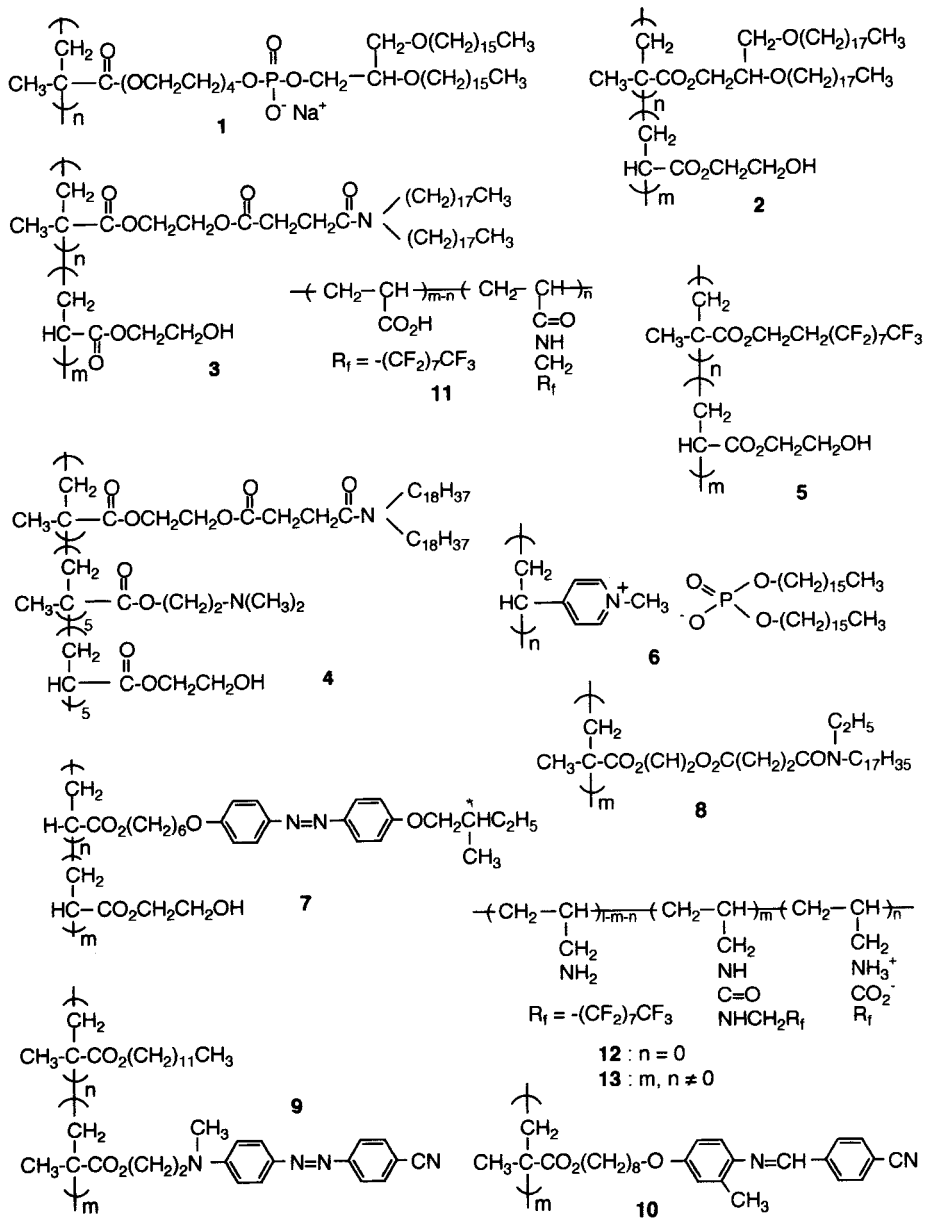


Fig. 4. Schematic representation of amphiphilic polymers containing hydrophilic spacer groups.

서를 도입함으로써 일분자층의 압축시 발생하는 표면 압력의 경사도가 완화되었으며,²⁷ π -A 곡선에서 봉피 압력이 높아졌다. B처럼 주쇄 스페이서를 갖거나(2), C처럼 주쇄 및 측쇄 스페이서를 같이 갖는 경우(3)에서 액체와 고체 유사상을 모두 보였으나, A와 같이 측쇄 스페이서만을 갖는 경우(1)는 고체 유사상만을 나타냈다. C형태인 3의 LB막을 small angle X-ray scattering을 써서 층간의 거리를 측정해 본 결과, 주쇄의 친수성 스페이서 부분이 증가하면, 층간의 거리가 증가하면서 층의 수와 막의 두께 사이의 1차 비례관계가 보다 좋아진다고 보고하였다. 이후에, 같은 LB막을 soft X-ray(1560 eV) diffraction을 이용하여 재검토한 결과, 이상적 평면의 다층 구조를 갖고 있는 것은 아니며, 비평면적(non-planarity)의 정도도 주쇄 스페이서만의 함수 관계는 아님을 밝히고 있다.²⁸ 다공성 폴리프로필렌 막(Celgard) 필터에 고분자 LB 막을 Y형태로 누적시킨 다음, 가스 투과 실험을 하였다.²⁹ 1에서는 80°C로 1시간 정도 열처리 한 후 투과성이 40%까지 감소하였으나, 메탄, 질소, 이산화탄소의 투과율 순서에는 변함없었다. 한편, 4를 사용하였을 때는 열처리 후에 이산화탄소에 대한 메탄의 상대적 선택성이 1.4에서 0.68로 변화하였다. 열처리에 따른 1LB 막 구조의 변화를 관찰한 결과,³⁰ 벌크 녹는점 이하에서 열처리하면 거시적 결합은 눈에 띄게 감소하는 반면



장쇄 알킬 사슬들의 질서도가 약간 감소하였으며, 녹는점 이상에서 열처리했을 때에는 비가역적으로 알킬 사슬들의 무질서화가 일어났다. 친수성 스페이서를 갖는 이들 고분자 LB막의 열적 안정성을 측정하였다.³¹ 알킬 사슬을 플루오르화 탄소로 만들거나(5), lipid-polyelectrolyte complexes를 이용한 경

우(6), 또는 측쇄에 mesogenic unit를 도입한 경우(7)에 열적 안정성이 증가하였으며, 특히, 플루오르화 막의 경우에는 200°C까지 올렸다가 냉각시켜도 다층 구조가 부분적으로 회복되었다. 한편, Hicckel 등은 waveguides용 막으로 고분자 LB 막을 적용해 본 결과, 8과 같이 두 N-알킬 사슬의 길이가 서로

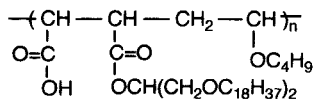
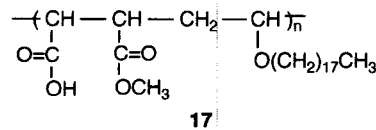
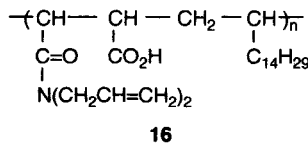
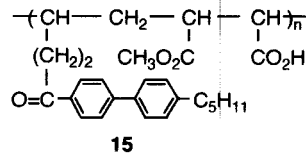
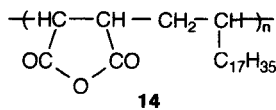
다른 경우에 효과적임을 보고하였다.³² 즉, LB막내 알킬 사슬들의 질서도가 낮아지면서 loss는 감소하여, 633 nm에서 0.8 μm 의 두께를 갖는 막일때 2 dB/cm의 낮은 loss를 보였다. 또한, NLO 성질을 갖는 그룹을 9³³와 10³⁴처럼 결사슬로 도입한 고분자의 LB 막이 보고되었다.

고분자 반응에 의한 장쇄 소수기 도입: Polyacrylic acid의 일부에 긴 사슬의 과플루오르화 알킬 그룹을 아마이드 형태로 도입하여(11), 금속 염의 수용액 위에 고분자 용액을 전개시킨 다음 금속 이온을 갖는 LB 막을 만들었다.³⁵ Polyallylamine에 과플루오르화 알킬 그룹을 요소 결합으로 도입하여(12) 고분자 LB막을 형성하였는데, 이 경우에는 가열 가교화가 일어났다.³⁶ 한편, polyallylamine에 일부는 아마이드 결합으로, 일부는 이온 결합으로 긴 사슬 과플루오르화 알킬 그룹을 도입하였더니(13), ion complex 형태의 LB막 보다 우수한 water-repellency를 보이는 LB 막이 얻어졌다.³⁷

Maleic Anhydride 및 Maleates 공중합체

Tredgold 등은 maleic anhydride의 공중합체(14)를 합성하여 일분자층을 형성하였다.³⁸ 이것을 Al-Al₂O₃기판 위에 누적시킨 후 Au 전극을 입혔다. LB막을 통과하는 전기 전도도를 측정 한 결과, 413K에서 4시간 동안 열처리를 한 것은 10⁻² mS/cm² 단위의

값을 보이는데, 열처리하지 않는 경우는 10¹ mS/cm² 단위의 값을 나타냈다. 이것은 LB막의 결합을 통해 분자 크기의 gold wires가 생겨서 전류가 흐르던 것이, 열처리를 하면 이 전선이 파괴되기 때문으로 해석하였다. 이들은 photodiodes에 이 고분자 LB막을 써보았다.³⁹ 이 일분자막을 n-type GaP slices와 Au 사이에 위치하게 한 결과, 막내 anhydride 그룹의 가수분해된 정도에 따라 GaP의 Schottky barrier height가 달라짐을 보여주었다. 광학적 응용을 위해, biphenyl 그룹을 갖는 단량체와 maleic anhydride를 공중합시킨 후, methanolysis하여 얻은 측쇄 액정 성질을 갖는 고분자(15)를 waveguides용 LB 막으로 적용해 보았다.⁴⁰ 또한, 고분자 LB막의 기계적 안정도를 높이기 위해, 가교화가 가능한 측쇄 그룹을 maleic anhydride 공중합체에 도입한 경우(16), 0.2 μm 의 직경을 갖는 막 필터 구멍들이 단지 6개층 LB 막으로 80% 정도 covering되며, 유기 용매에도 불용성인 막이 얻어졌다.⁴¹ 근래에도 이들은 maleic anhydride 공중합체의 diacid, monoalkyl ester, monoamide 등의 유도체들에 의한 고분자 LB막의 형성을 계속 발표하고 있다.^{42,43} 한편, Kunitake 등은 maleic anhydride 공중합체의 monomethyl ester 유도체(17)와 polyallylamine의 계면에서의 polyion complex 일분자층을 누적하여 얻은 LB



18

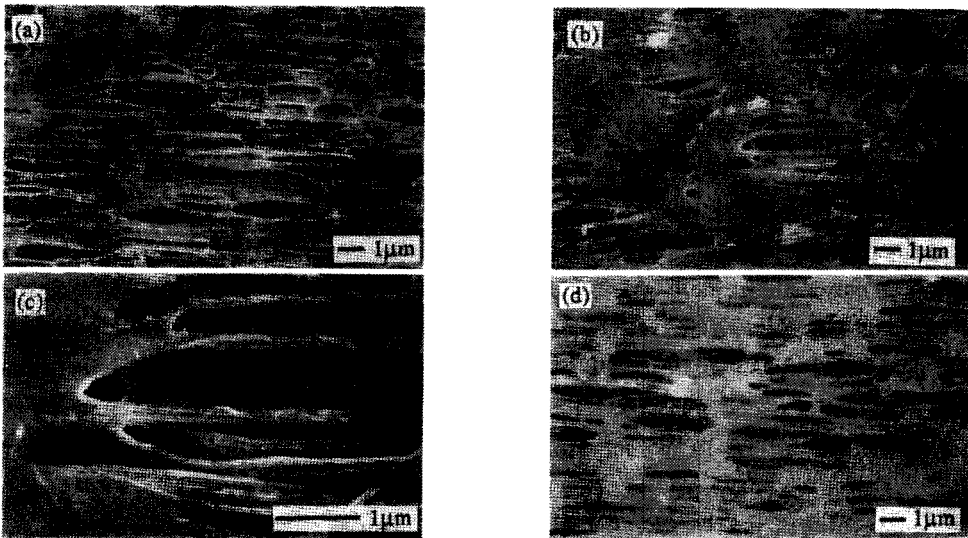
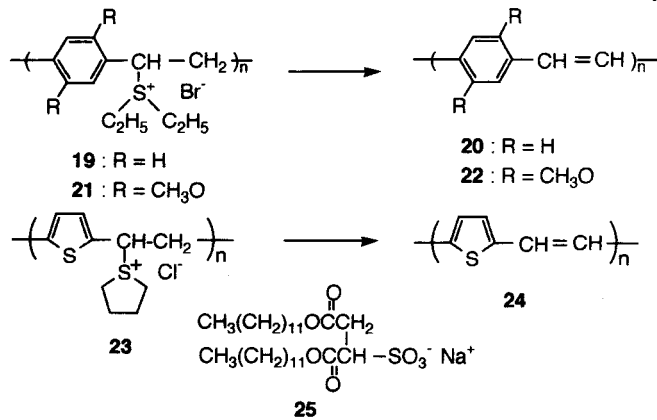


Fig. 5. SEM photographs of a fluorocarbon membrane filter (FP-010) and polyion-complexed LB films on FP-010 (before heat treatment). (a) FP-010 only, (b) 2 layer film, (c) enlarged picture of (b), (d) 6 layer film.

막을 열처리함으로써, pinhole-defect가 없고 유기 용매에도 안정한 이미드 가교화된 LB 막을 형성하였다(Fig. 5).⁴⁴ 이때 장쇄의 알킬 그룹을 에스테르 형태로 maleic acid 부분에 도입하면(18) polyallylamine과의 이미드 형성시 장쇄 알킬 부분이 제거되므로 가교화에 의한 막의 안정화와 더불어 보다 얇은 LB 막화가 가능하다(Fig. 6).⁴⁵

방향족 주쇄를 갖는 고분자

Saito 등은 양이온 선구체 고분자(19, 21, 23)와

음이온 양친매성 분자(25)의 polyion complex 일분자층을 이용하여 poly(p-phenylenevinylene)(20), poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene)(22), poly(2,5-thienylenevinylene)(24) 등의 LB 막을 만들었다.⁴⁶ Imai 등도 유사한 방법으로 20 LB막을 만들고, SO₃-doped film의 전기 전도도를 측정할 결과 막면 방향이 0.5 S/cm, 막두께 방향이 1 × 10⁻⁵ S/cm이었다.⁴⁷ 이것은 장쇄 알킬 피부를 기관에 누적시킨 후 전기 화학적으로 중합시켜서 얻은 폴

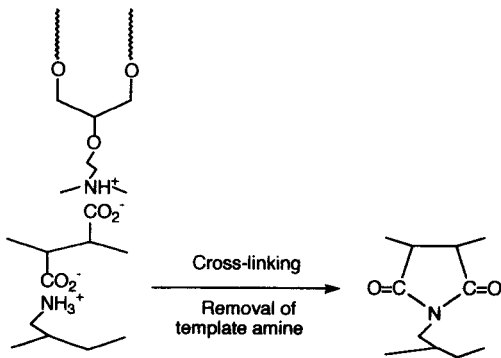
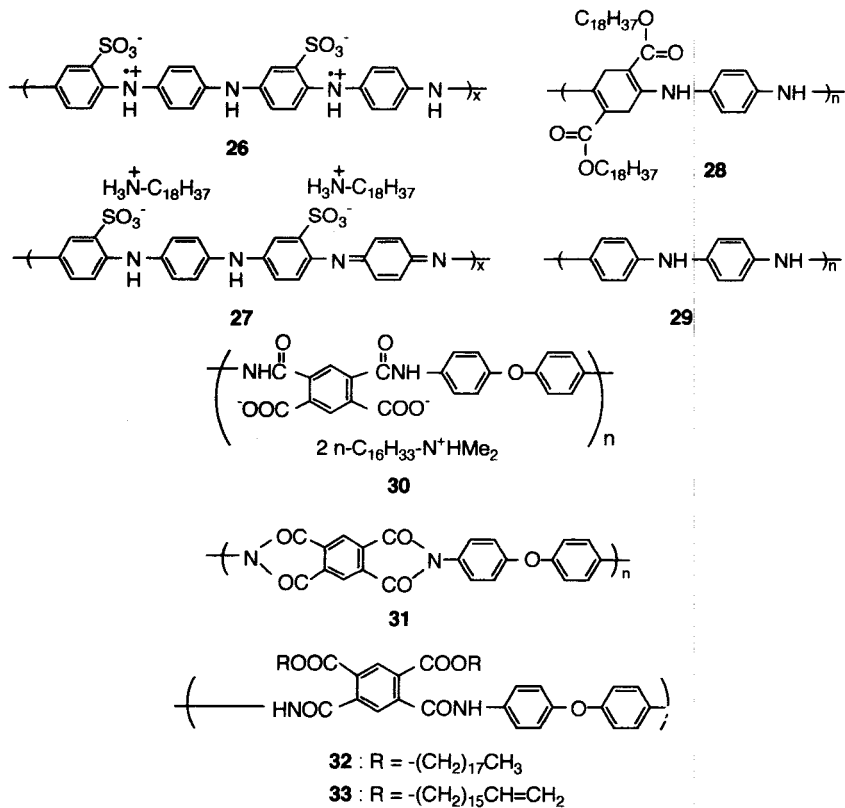


Fig. 6. Schematic representation of imide formation from polyion complex film through heat treatment.

리피를 LB막이,⁴⁸ 막면 방향이 0.1 S/cm, 막두께 방향이 10^{-11} S/cm이었던 것에 비해 많이 등방적으로 되었으나, 여전히 이방성을 나타내고 있다.

Rubner 등은 술폰화 폴리아닐린(26)과 스테아릴

아민의 polyion complex(27) LB 막의 전기 전도성을 측정한 결과 0.05 S/cm의 값을 얻었다.⁴⁹ 최근에, Nishikata 등은 장쇄의 알킬 사슬을 갖는 폴리아민(28) LB막을 만든 후, 열처리하여 알킬 사슬을 제거한 막(29)을 얻었다.⁵⁰ Poly(3-dodecylthiophene)과 stearic acid의 혼합 LB막에서의 thermochromism과 photoluminescence 현상을 spin-coated 막과 비교 연구하였다.⁵¹ Poly(3-hexylthiophene)과 nickel tetra-butyl phthalocyanine의 5 : 1 혼합 LB막은 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm의 전기 전도도를 나타냈다.⁵²

폴리이미드 LB막 : Kakimoto 등은 초내열성 수지인 폴리이미드를 LB 막화하는 방법을 개발하였다.⁵³ 우선 폴리이미드의 선구체인 폴리이미드 산을 장쇄 알킬아민염 30의 형태로 공기/물 계면에 전개시킨다. 이 일분자층을 기판 위에 누적한 다음, 무수 초산-피리딘에서 처리하면 장쇄 알킬 아민이 제거

되며, 탈수 고리화가 일어 나서 폴리이미드 31의 누적막이 된다. 이 누적막의 한층당 두께는 0.4nm로써, 지금까지 만들어진 LB막 중에서 가장 얇은 것이다. Suzuki는 앞의 알킬 아민 대신에 이중 결합을 갖는 4-(17-octadecenyl)pyridine을 사용하여, UV irradiation에 의해 가교화가 일어나게 하므로써, 열에 안정한 photosensitive LB막을 얻었다.⁵⁴ 한편, Seto 등은 30 일분자층을 25 dyn/cm의 표면 압력에서 20분 정도 pressure-annealing시키면, Z 형태의 누적이 일어나던 것을 Y 형태의 누적으로 바꿀 수 있으며, 보다 양질의 필름이 얻어진다고 보고하였다.⁵⁵

Uekita 등은 에스테르 형태의 선구체 32를 사용하여 폴리이미드 31의 누적막을 형성하였다.⁵⁶ 먼저 선구체 일분자층을 기판에 누적한 후, 400°C로 가열하여 이미드화하였다. 이 경우에는 일분자막 내에서 방향족 고리가 수면 위에 거의 서 있는 것이 밝혀졌다. 이 외에도 이와 유사한 에스테르 형태의 선구체 고분자를 이용하여, polyimide-isoindroquinazinedione, polyamide-imide, polyimidazopyrrolone, polybenzoxadione 등의 내열성 방향족 고분자 LB 막을 형성하였다. 한편, ω -alkenyl group을 에스테르 형태로 도입하므로써(33) deep UV resist로의 응용성을 검토하였다.⁵⁷ 그 결과 0.5 μ m space와 1.0 μ m line의 resolution, 100 mJcm⁻²의 sensitivity, 그리고 좋은 plasma etching resistance를 보였다(Fig. 7).

폴리이미드 누적막의 전기적 성질 등은 시판되고 있는 폴리이미드 필름(Kapton-H)의 그것과 거의 같았다.⁵⁸ 한편, LB법에 의해 작성된 폴리이미드 누적막의 경우에는 러빙 처리를 하지 않아도 액정 물질이 LB막을 끌어 올린 방향으로 배향하고 있음이 밝혀졌다.⁵⁸ 이것은 표시 셀의 제작 공정을 간략화할 수 있다는 의미 뿐만 아니라, 현재 여전히 불명확한 액정 물질과 그 배향막의 계면에서의 상호작용을 밝히는데 도움이 될 것으로 보인다. 최근에는 폴리이미드 LB 막을 photoconductive devices쪽으로 응용하려는 시도가 발표되었다.⁵⁹

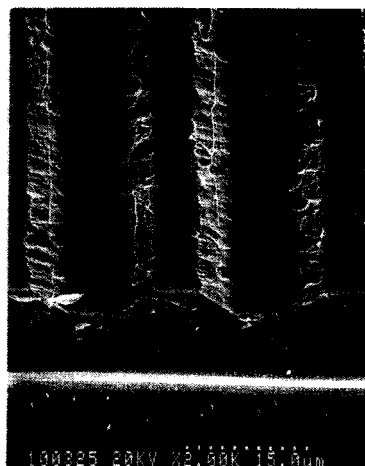


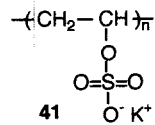
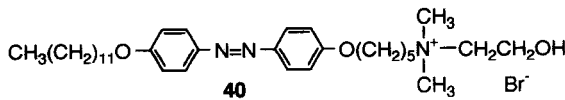
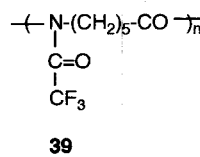
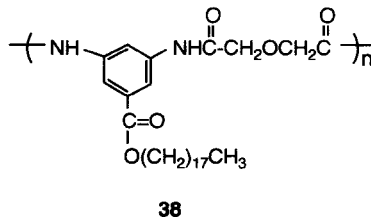
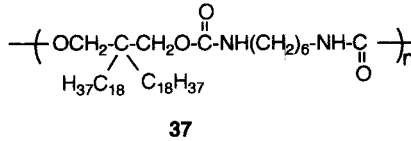
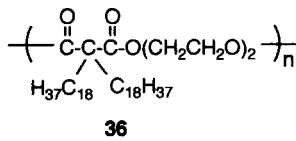
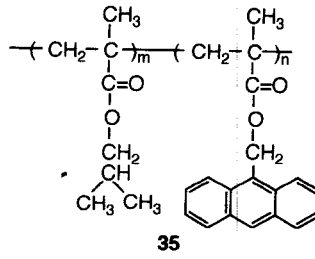
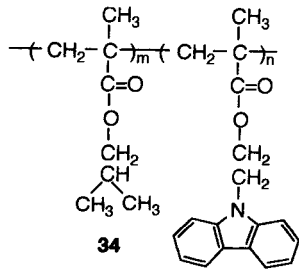
Fig. 7. Scanning electron micrographs of 33-octadecyl alcohol-benzoin ethyl ether LB films(31 layers) on a silicon wafer after etching for 7 min in a mixed plasma gas of CF₄-O₂ at 0.3 Torr and 300W power.

방향족 측쇄를 갖는 고분자

Poly(n-dodecylacrylamide-co-styrene)s은 스티렌은 분율이 커질수록 일분자층은 불안정하고, π -A 등온선에서 붕괴 압력이 낮아졌다.⁶⁰ 이들 응축형 고분자 일분자층들은 Y형태의 누적이 일어났다. 4-Vinylpyridine과 스티렌의 공중합체도 비록 불안정한 일분자층이 형성되었으나 LB 막이 만들어졌다.⁶¹ 최근에, Yamamoto 등은 carbazole 그룹을 갖는 고분자(34)를 quartz 기판에 누적시킨 다음, 그 위에서 anthracene 그룹을 갖는 공중합체(35)를 누적시켜서 층간에 excitation energy transport가 일어나는 LB 막을 만들었다.⁶²

장쇄 알킬 소수기를 갖는 축합 고분자

양친매성 폴리에스테르(36)와 폴리우레탄(37),⁶³ 그리고 폴리이미드(38)⁶⁴도 다소 액체 유사상을 갖는 일분자층을 형성하였고, Y 형태 LB막을 얻을 수 있었다. 폴리이미드의 경우 주쇄가 좀더 유연할수록 규칙적으로 배향된 막이 되었고, 열안정성도 좋았다. 주쇄가 강직한 경우에는 장쇄 알킬 사슬들이 대부분 무질서하게 존재하였다. Pyrenyl 그룹이 도입된 cellulose octadecanoate를 전개시킨 다음, 수평 부착법으로 Y형태의 LB막을 형성하였다.⁶⁵ 층간의



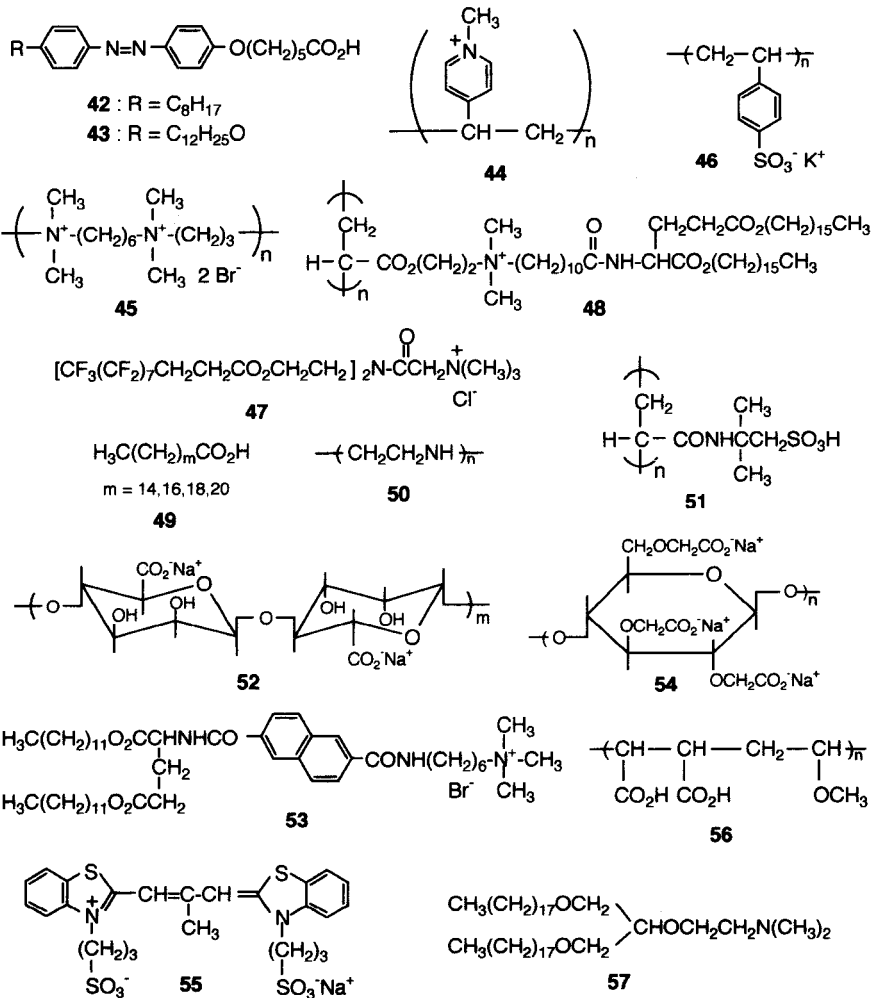
excimer 형성이나 에너지 이동은 관측되지 않았다. 한편, N-트리플루오르아세틸 나일론(39)을 전개시켜, 수평부착법에 의해 두께 약 0.5 nm인 LB막을 만들었다.⁶⁶ 이 경우의 특징은 N-트리플루오르아세틸 그룹은 쉽게 가수 분해되어서 제거된다는 점이다.

수용성 고분자

“고분자층이 받쳐주는 LB막”이 근래에 관심을 끌고 있다. 다시 말해, 부상(subphase)에 녹아 있는 고분자가 정전기적으로 전개 일분자층에 흡착되므로써, 일분자층 및 LB막의 물리·화학적 성질에 변화를 주게 된다. Kunitake 그룹에서는 아조벤젠 chromophore를 갖는 양친매성 암모늄(40)을 음이온으로 하전된 고분자(41) 수용액 위에 전개시켜서 안정한 일분자층을 형성한 다음, 기판 위에 누적시켜서 Y 형태 LB막을 형성하였다.⁶⁷ 이때 아조벤젠 chromophore들이 규칙적인 배향을 하고 있었다.

Fujihira 등은 아조벤젠 chromophore를 가지는 지방산(42, 43)의 알킬 사슬의 길이를 달리하면서, 양이온 고분자(44, 45)와 polyion complex를 이루는 LB 필름을 만들었다.⁶⁸ C₁₂의 알킬 사슬의 지방산에서는 바름 염일 때와 마찬가지로 강하게 사슬들이 밀집되면서, 흡착된 고분자 사슬들은 twist되거나 fold된 형태로 존재하며, C₈의 지방산인 경우에는 바름 염일 때 보다 집합성 및 배향성은 떨어지고, 반면에 고분자 사슬은 매우 곧게 펼쳐진 상태였다. 한편, 긴 사슬의 아조벤젠 지방산만의 LB막에서는 가역적인 cis-trans 광이성질화가 일어나지 않으나, polyion complex 상태에서는 가능하다. 이것은 polyion complex에 의해 분자당 면적이 증가된 것으로, 증가되는 정도는 이온성 고분자의 단량체 단위 크기에 따라 달라진다.^{69, 70}

또한, potassium poly(styrenesulfonate)(46)가



흡착된 플루오르화 탄소 양친매성 분자(47)의 LB막 형성에 성공하였는데,⁷¹ 이 양친매성 분자만의 일분자층은 기판에 누적이 일어나지 않는다. 이 LB막은 질소보다 산소의 투과율이 3.2배 높았는데, 이 결과는 150 nm 두께의 플라즈마 증합된 hexamethyl-disiloxane 필름의 것을 약간 상회하는 것이다.⁷² 한편, poly(N-dodecylacrylamide)의 LB막에서는 산소의 선택성은 앞의 플루오르화 막 보다 떨어졌으나, 투과율은 좋았다.⁷³ 46과 양친매성 암모늄 고분자(48)가 polyion complexes를 통해 salt bridge된 고분자 LB막은, 10개층만으로도 KBr 수용액의 per-

meation barrier로서 충분히 안정할 수 있음이 보고되었다.⁷⁴ Ringsdorf 등은 장쇄 지방산(49)을 poly(ethyleneimine)(50)의 수용액 위에 전개시켰을 때, polyion complexes의 형성에 의해 단층막의 π-A 등온성 거동이 달라지고 여러 형태의 domain을 형성하는 것을 형광 현미경으로 관찰하였다. 이 형태는 LB막 속에서도 변하지 않았다(Fig. 8)⁷⁵ 또한, 수용성 고분자(50, 51, 52)가 흡착된 glass slide 기판 위에서 L-glutamate 유도체(53)가 나타내는 다양한 집합 형태 변화를 형광 현미경으로 관찰하였다.⁷⁶

Shimomura 등은 수면에서의 polyion complex

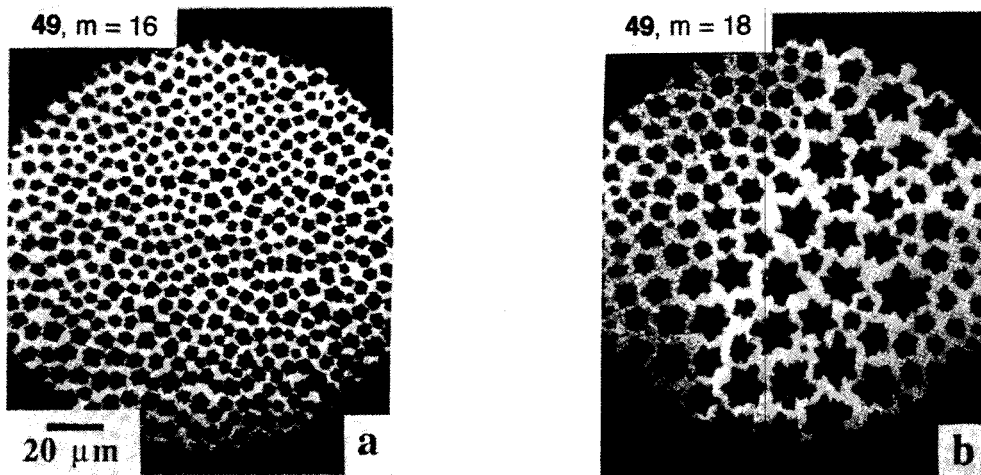


Fig. 8. Fluorescence micrographs of monolayers consisting of fatty acids with different chain lengths : (a) stearic acid(49, $m=16$, $T=16^{\circ}\text{C}$), (b) arachidic acid(49, $m=18$, $T=30^{\circ}\text{C}$). Subphase contained poly(ethyleneimine) ($M_n=1800$) at a concentration of $2.13 \times 10^{-3}\text{M}$.

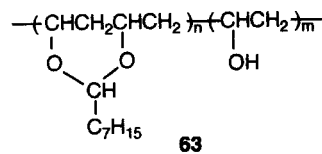
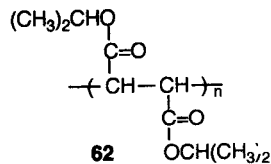
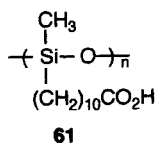
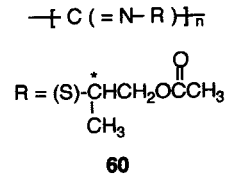
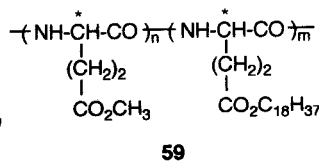
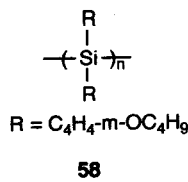
형성을 이용하여 양친매성 아조벤젠 암모늄(40)과 음이온 고분자 carboxymethyl cellulose(54), 그리고 cyanine dye(55)등, 3 성분을 함유하는 LB막을 형성하여, 양친매성 chromophores로부터 흡착된 dyes로의 에너지 이동 현상을 관찰하였다.⁷⁷ 또한, 이와 같이 3 성분의 polyion complex를 이용하면, 서로 다른 두 수용성 고분자인 polyallylamine과 maleic acid 공중합체(56)가 아마이드 형성으로 가교화된 LB 막을 만들 수 있음이 보고되었다. 이때 분자 주형으로 이용된 장쇄 알킬 아민(57)은 열처리 및 추출을 통해서 제거된다.⁷⁸

이제까지 살펴본 수용성 고분자가 양친매성 분자의 일분자층에 정전기적으로 흡착되는 현상을 동력학적으로 관찰한 보고가 있었다. Shimomura 등은⁷⁹ dioctadecyldimethylammonium bromide의 일분자층에 흡착되는 46의 거동을 수면 위 일분자층 상태에서 ATR(attenuated total reflection) 방법으로 측정하였는데, 초기에는 한분자씩 흡착되어 평형 상태에 이르며, 고분자의 분자량이 클수록 평형시 흡착량이 큰 것으로 보아, 고분자 사슬의 상당 부분은 loop 또는 tail 형태를 하고 있는 것으로 이해되었는데, 이것은 LB 필름속에서 고분자들이 충분히 펼쳐

져 있는 것과 다르다.^{71,74}

막대형 고분자

Poly(silane)s의 LB 막이 얻어졌다.^{80,81} 주쇄 실리콘에 *m*- 또는 *p*-alkoxy phenyl residues를 도입 하므로써(58), 안정한 일분자층의 형성과 기관으로의 누적이 가능했다. 이 고분자들은 막대형(rodlike) 모양으로써 일분자층에서는 뿔뿔의 형태를 하고 있으며, LB막 내에서는 dipping 방향으로 배열되어 있다. phthalocyaninato-polysiloxanes 유도체들의 거대 고리들은 LB막 표면에 수직으로 hexagonal 또는 tetragonal 집합 형태를 하고 있다.⁸² 나선 구조의 poly(glutamate)s(59)²⁴와 poly(isocyanide)s의 유도체(60)⁸³의 LB막도 알려져 있다. 이들 재료들은 유연한 결사슬이 공유 결합으로 둘러 싸여 있어서 쉽게 결정화되지 않으며 일분자층이 유동성(fluidity)을 갖게 한다. 최근에는 지방산 결사슬을 도입한 polysiloxane(61)과 icosylamine과 교대 층 구조를 갖는 LB 막의 전기적 성질을 검토한 보고가 있었다.⁸⁴ 한편, 랜덤 코일 형태가 되기 어려운 구조를 갖는 poly(dialkyl fumarate)s(62) LB막의 전기적 성질을 연구한 보고가 있다.⁸⁵



Poly(Vinyl Alkylals)

Ogata 그룹에서는 아탁틱 poly(vinyl alcohol)과 n-alkyl aldehydes로부터 얻은 poly(vinyl alkylals) (63)을 수면 위에 전개하여 안정한 일분자층을 형성하였다.⁸⁶ 이 일분자층은 Y 형태로 기판에 누적이 가능하였고, 이 LB 막의 wettability는 누적된 층의 수가 짝수냐 홀수냐에 따라 달랐다. ¹H NMR study로부터 고분자의 주쇄는 2차원적인 coil 형태를 취하고 있음을 알았다. 이 막을 negative-type의 EB (electron beam) resist로 이용하여 0.5 μm pattern을 얻었는데, 만약 beam diameter를 바꿔주면 더 좋은 resolution pattern을 얻을 것으로 내다 보았다.⁸⁷ 한편, Yamamoto 등은 이 poly(vinyl alkylals)에 페난트렌과 안트라센을 각각 도입한 고분자들을 사용해서 복합 LB막을 제조한 후, 막을 통한 에너지 이동 현상을 관찰하였다.⁸⁸ 이때 층 구조의 안정성을 높여 주기 위해 층 사이에 존재하는 히드록시기들을 포르말화 반응으로 가교화 시켜주고 있다.

Star-Shaped 고분자

Star-shaped 양친매성 고분자의 LB 막이 보고되었다.⁸⁹ 스티렌과 divinyl benzene의 microgel을 만든 다음, methacrylic acid를 그래프트 중합시켜서 얻어진 고분자를 DMF/chloroform 용액으로 수면 위에 전개시켜서 일분자층을 형성하였다. Y형태의 LB막을 얻은 다음 가열하면 남아 있던 비닐 그룹 사이에 중합이 일어나서 가교화된 층 구조가 되었다.

결 론

유기 박막을 보호막, 절연막, 분리막이라고 하는 수동적인 재료로서가 아니고, 분자 소자로의 응용을 포함하여, 능동적 기능을 발휘하는 박막으로 이용하고자 할 때에는 화학 구조가 명확하고 고차 구조가 잘 제어된 고분자 박막을 필요로 한다. 이 목적과 관련하여, 다양한 기능을 갖는 박막을 분자 레벨에서 설계하는 것이 가능하다고 하는 점에서, LB법은 다른 유기 박막 제조 기술보다 유리하다고 할 수 있다. 그래서 오래전부터 LB 막에 대한 검토가 거듭되어 왔지만, 쉽사리 실용화 시대가 열리지 않고 있는 실정이다. 이런 시점에서, 최근에 고분자 재료의 LB막에 대한 관심이 증가하고 있는 것은, 서론에서 지적한 고분자가 갖는 장점 이외에 고분자 LB 막의 연구를 위한 새롭고 강력한 수단들이 유용하게 되었기 때문이다. 앞으로 고분자 구조와 LB 막의 관계에 대한 새로운 분자 설계가 활발히 검토되어야 할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. A. Pockels, *Nature*, **46**, 418 (1892).
2. 제5회 LB막 국제 회의(1991. 8)의 발표 논문중 40여편이 고분자와 관련된 것이었다.
3. H. Ringsdorf, B. Schlarb, and J. Venzmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**(1), 113 (1988).

4. 柴崎芳夫, 表面, **24(11)**, 634 (1986).
5. J. P. Rabe, J. F. Rabolt, C. A. Brown, and J. D. Swalen, *Thin Solid Films*, **133**, 153 (1985).
6. Hai Won Lee, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **1(6)**, 386 (1990).
7. J. Katz, P. J. P. Samwell, *Naturwissenschaften*, **16**, 592 (1928).
8. W. D. Harkins, E. F. Carman, H. E. Ries, *J. Chem. Phys.*, **3**, 692 (1935).
9. D. J. Crisp, *J. Colloid Sci.*, **1**, 161 (1946).
10. G. L. Gains, Jr., *Langmuir*, **7**, 834 (1991).
11. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3515 (1964).
12. J. A. Bergeron, G. L. Gains, Jr., W. D. Bellamy, *J. Colloid Interface Sci.*, **25**, 97 (1967).
13. S. J. Singer, *J. Chem Phys.*, **16**, 872 (1948).
14. R. Vilanove and F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1502 (1980).
15. M. W. Kim and T. C. Chung, *J. Colloid Interface Sci.*, **124**, 365 (1988).
16. M. Breton, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **C21(1)**, 61 (1981).
17. R. H. G. Brinkhuis and A. J. Schouten, *Macromolecules*, **24**, 1487 (1991).
18. R. H. G. Brinkhuis and A. J. Schouten, *Macromolecules*, **24**, 1496 (1991).
19. J. J. Kim, S. D. Jung, W. Y. Hwang, D. L. Bae, K. J. Lee, and J. D. Kim, Proc. of 5th Int. Conf. on LB Films, GP 34 (1991).
20. R. H. G. Brinkhuis and A. J. Schouten, *Macromolecules*, **25**, 2717 (1992).
21. R. H. G. Brinkhuis and A. J. Schouten, *Macromolecules*, **25**, 2725 (1992).
22. H. Kumehara, T. Kasuga, T. Watanabe, and S. Miyata, *Thin Solid Films*, **178**, 175 (1989).
23. S. J. Mumby, J. D. Swalen, and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **19**, 1054 (1986).
24. G. Duda, A. J. Schouten, T. Arndt, G. Lieser, G. F. Schmidt, C. Bubeck, and G. Wegner, *Thin Solid Films*, **159**, 221 (1988).
25. L. M. Hayden, B. L. Anderson, J. Y. S. Lam, B. G. Higgins, P. Stroeve, S. T. Kowel, *Thin Solid Films*, **160**, 379 (1988).
26. A. Laschewsky, H. Ringsdorf, G. Schmidt, and J. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 788 (1987).
27. J. B. Peng, G. T. Barnes, A. Schuster, and H. Ringsdorf, *Thin Solid Films*, **210/211**, 16 (1992).
28. W. Jark, T. P. Russell, G. Comelli, and J. Sto'hr, C. Erdelen, H. Ringsdorf, and J. Schneider, *Thin Solid Films*, **199**, 161 (1991).
29. P. Stroeve, M. A. N. Coelho, S. Dong, and P. Lam, L. B. Coleman, T. G. Fiske, H. Ringsdorf, and J. Schneider, *Thin Solid Films*, **180**, 241 (1989).
30. L. B. Coleman, T. G. Fiske, P. Stroeve, M. A. N. Coelho, S. Dong, H. Ringsdorf, and J. Schneider, *Thin Solid Films*, **178**, 227 (1989).
31. C. Erdelen, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, J. Schneider, and A. Schuster, *Thin Solid Films*, **180**, 153 (1989).
32. W. Hickel, G. Appel, D. Lupo, W. Prass, and U. S. Scheunemann, *Thin Solid Films*, **210/211**, 182 (1992).
33. T. Verbiest, C. Samyn, and A. Persoons, *Thin Solid Films*, **210/211**, 188 (1992).
34. T. Takahashi, Y. M. Chen, A. K. Rahaman, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Thin Solid Films*, **210/211**, 202 (1992).
35. M. Tamura and A. Sekiya, *Chem. Lett.*, 399 (1991).
36. M. Tamura, H. Ishida, A. Sekiya, *Thin Solid Films*, **178**, 373 (1989).
37. M. Tamura, A. Sekiya, and B. K. Song, *Chem. Lett.*, 1027 (1990).
38. R. H. Tredgold and C. S. Winter, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **15**, L55 (1982).
39. R. H. Tredgold and C. S. Winter, *Thin Solid Films*, **99**, 81 (1983).

40. A. J. Vickers, R. H. Tredgold, P. Hodge, E. Khoshdel, I. Girling, *Thin Solid Films*, **134**, 43 (1985).
41. R. Jones, R. H. Tredgold, F. Davis, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, **186**, L51 (1990).
42. F. Davis, P. Hodge, C. R. Towns, and Z. Ali-Adib, *Macromolecules*, **24**, 5695 (1991).
43. B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, A. Price, and P. Hodge, *Thin Solid Films*, **207**, 273 (1992).
44. T. Ueno and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 1927 (1990).
45. B.-J. Lee and T. Kunitake, *Langmuir*, in press.
46. M. Era, K. Kamiyama, K. Yoshiura, T. Momii, H. Murata, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Thin Solid Films*, **179**, 1 (1989).
47. Y. Nishikata, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Thin Solid Films*, **179**, 191 (1989).
48. T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5633 (1986).
49. J. H. Cheung, E. Punkka, M. Rikukawa, R. B. Rosner, A. T. Royappa, and M. F. Rubner, *Thin Solid Films*, **210/211**, 246 (1992).
50. Y. Nishikata, T. Suwa, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Thin Solid Films*, **210/211**, 390 (1992).
51. I. Watanabe and T. Shimidzu, *Thin Solid Films*, **205**, 270 (1991).
52. M. Rikukawa and M. F. Rubner, *Thin Solid Films*, **210/211**, 274 (1992).
53. Y. Nishikata, M. Kakimoto, A. Morikawa, and Y. Imai, *Thin Solid Films*, **160**, 15 (1988).
54. M. Suzuki, *Thin Solid Films*, **180**, 253 (1989).
55. S. Baker, A. Seki, and J. Seto, *Thin Solid Films*, **180**, 263 (1989).
56. M. Uekita, H. Awaji, and M. Murata, *Thin Solid Films*, **160**, 21 (1988).
57. M. Uekita, H. Awaji, M. Murata, and S. Mizunuma, *Thin Solid Films*, **180**, 271 (1989).
58. 柿本雅明, 今井淑夫, *energy資源*, **8(3)**, 256 (1987).
59. Y. Nishikata, S. Fufui, M. Kakimoto, Y. Imai, K. Nishiyama, and M. Fujihira, *Thin Solid Films*, **210/211**, 296 (1992).
60. Y. Mizuta, M. Matsuda, and T. Miyashita, *Macromolecules*, **24**, 5459 (1991).
61. M. D. Judge, G. P. Gardin, E. Thompson, S. V. Lowen, D. A. Holden, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **24**, 1203 (1991).
62. S. Ito, S. Ohmori, and M. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 185 (1992).
63. D. Nerger, H. Ohst, H. C. Schopper, and R. Wehrmann, *Thin Solid Films*, **178**, 253 (1989).
64. D. Lupo, W. Prass, and U. Scheunemann, *Thin Solid Films*, **178**, 403 (1989).
65. Y. Tsujii, T. Itoh, T. Fukuda, T. Miyamoto, S. Ito, and M. Yamamoto, *Langmuir*, **8**, 936 (1992).
66. 重原淳孝, *高分子*, **41(3)**, 214 (1992).
67. M. Shimomura and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **132**, 243 (1985).
68. J. Umemura, Y. Hishiro, T. Kawai, T. Takenaka, Y. Gotoh, and M. Fujihara, *Thin Solid Films*, **178**, 281 (1989).
69. K. Nishiyama and M. Fujihara, *Chem. Lett.*, 1257 (1988).
70. K. Nishiyama and M. Kurihara and M. Fujihara, *Thin Solid Films*, **179**, 477 (1989).
71. N. Higashi and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 105 (1986).
72. N. Higashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, *Polymer J.*, **19**, 289 (1987).
73. T. Miyashita, M. Konno, M. Matsuda, S. Saito, *Macromolecules*, **23**, 3531 (1990).
74. T. Kunitake, N. Higashi, M. Kunitake, and Y. Fukushima, *Macromolecules*, **22**, 485 (1989).
75. L. F. Chi, R. R. Johnston, and H. Ringsdorf, *Langmuir*, **7**, 2323 (1991).
76. L. F. Chi, R. R. Johnston, H. Ringsdorf, N. Kimi-

- zuka, and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **210/211**, 111 (1992).
77. M. Shimomura, Y. Hamada, and T. Onosato, *Thin Solid Films*, **160**, 287 (1988).
78. B.-J. Lee, Proc. of 3rd Molecular Electronics Symp.(Korea), 15 (1992).
79. K. Miyano, K. Asano, M. Shimomura, *Langmuir*, **7**, 444 (1991).
80. F. W. Embs, G. Wegner, D. Neher, P. Albouy, R. D. Miller, C. G. Willson, and W. Schrepp, *Macromolecules*, **24(18)**, 5068 (1991).
81. S. Schwiegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, and G. Wegner, *Macromolecules*, **25**, 2513 (1992).
82. K. Yase, S. Schwiegk, G. Lieser, and G. Wegner, *Thin Solid Films*, **210/222**, 22 (1992).
83. M. N. Teerenstra, E. J. Vorenkamp, A. J. Schou-
ten, and R. J. M. Nolte, *Thin Solid Films*, **196**, 153 (1991).
84. T. Richardson, G. G. Roberts, S. Holder, and D. Lacey, *Thin Solid Films*, **210/211**, 299 (1992).
85. 重原淳孝, 山田瑛, 金屬表面技術, **39(9)**, 497 (1988).
86. M. Watanabe, Y. Kosaka, K. Oguchi, K. Sanui, and N. Ogata, *Macromolecules*, **21**, 2997 (1988).
87. K. Oguchi, T. Yoden, Y. Kosaka, M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, *Thin Solid Films*, **161**, 305 (1988).
88. T. Ueno, T. Hayashi, S. Ito, and M. Yamamoto, *Polymer Preprints, Japan*, **40(3)**, 756 (1991).
89. X. Cha, R. Yin, X. Zhang, and J. Shen, *Macromolecules*, **24(18)**, 4985 (1991).