

압전수정결정판 위에 적층된 금속-Palmitate Langmuir-Blodgett 막의 팽창거동 및 수화수

鄭宗在* · 徐柄日 · 李海元†

경북대학교 자연과학대학 화학과

†한양대학교 자연과학대학 화학과

(1992. 9. 22 접수)

Swelling Behavior and Hydration Number of Langmuir-Blodgett Films of Metal-Palmitate Deposited on a Piezoelectric Quartz Crystal Plate

Jong-Jae Chung*, Byung-Il Seo, and Hai-Won Lee†

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 22, 1992)

요 약. Calcium-palmitate의 단분자막을 압전수정결정 위에 Langmuir-Blodgett (LB) 기법으로 적층시켜 수정판의 진동수 변화로부터 LB막의 적층수를 평가할 수 있었다. 바탕용액에 Ca^{2+} 이온을 포함하는 palmitic acid(PA) 단분자막으로부터 이전 및 적층된 LB막 물질을 적외선 분광분석을 한 결과 1704 cm^{-1} 에서 갈라진 흡수띠가 나타나는 것으로 보아 calcium palmitate가 형성되었음을 알 수 있었다. 1580 cm^{-1} 과 1540 cm^{-1} 의 두 흡수띠는 각각 calcium carboxylate기의 비대칭 신축진동과 carboxylate가 수화되어 대칭강화된 것으로 확인되었다. 이 사실은 X-선 회절분석에 의해서도 확인되었다. 23°C 물 속에서 LB막의 팽윤거동을 LB막이 적층된 수정진동판의 진동수 변화로부터 관측되었다. Calcium palmitate LB막은 충분히 팽윤이 되었으나 hexadecanol LB막은 거의 팽윤이 되지 않았다. Calcium palmitate LB막 팽창량은 무게비로 건조 LB막의 47%였으며 calcium palmitate 단위 분자당 7개의 물분자가 결합되었다. Calcium palmitate 건조 LB막의 화학적 구조는 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2\text{Ca}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이고 수화수는 1 H_2O 였다.

ABSTRACT. Monolayers of calcium palmitate were deposited on a piezoelectric quartz crystal plate by the Langmuir-Blodgett(LB) technique, and it was found from frequency changes of the quartz crystal deposited LB films. The usual carbonyl absorbance at 1704 cm^{-1} was replaced by the split band in the $1540\sim 1590\text{ cm}^{-1}$. The two absorptions at 1580 cm^{-1} and 1540 cm^{-1} were assigned to the antisymmetric stretching vibration of the calcium carboxylate group and the hydrated species due to the lowering carbonyl stretching frequency by hydrogen bonding¹ respectively. Besides, it was demonstrated by X-ray diffraction analysis. The swelling behaviour of LB films in water phase at 23°C was observed from the frequency change of the LB films deposited quartz crystal with time. Calcium palmitate LB films has been found to swell substantially in water without flaking, whereas hexadecanol LB films hardly swelled in water. Amount of swelling of calcium palmitate LB films was equivalent to 47 wt.% of the dry LB films, which means that ca. 7 water molecules were incorporated per calcium palmitate amphiphile. Chemical structure of calcium palmitate LB film was estimated as $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2\text{Ca}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, and the hydration number was 1.

서 론

Langmuir-Blodgett막은 수면위에 형성된 단분자막이 고체기판위에 여러번 이전 및 적층되어 분자가 잘 배향된 초박막으로 알려져 있다^{2,3}. LB 초박막의 특성에 대하여 FT-IR 분광법, X-선 회절분석, Ellipsometry 및 X-선 광전자 분광법 등 다양한 방법으로 널리 연구되어 왔다⁴⁻⁷. 한편 최근에 와서는 압전현상을 띠는 수정결정 극미량저울(quartz crystal microbalance, QCM)을 이용하여 LB막의 두께 및 물속에서의 팽윤거동 등에 대한 연구가 진행되고 있다⁸⁻¹⁰.

이러한 연구는 분자칩 또는 효소를 포함하는 생화학적 격막의 모델 응용에도 중요하다. QCM은 표면에 누적된 LB막의 무게변화와 공명진동수가 비례하다. 특히 이 방법은 1 ng 정도의 변화도 감지할 수 있으므로 단분자막 또는 다층막의 평가연구 및 물속에서의 팽윤거동을 연구하는데 좋은 방법이다.

본 연구에서는 금속-palmitate LB 막이 적층된 QCM의 진동수를 고찰하여 막의 두께와 물 속에서의 팽윤현상을 조사하였다. QCM 위에 적층된 calcium palmitate LB 막을 진공건조하여 탈수시키고 탈수 전후의 진동수 차이를 측정하여 시행착오법으로 수화수를 예측하였다.

실 험

실험장치 및 실험방법. LB 다층막이 적층되는 QCM은 양면에 0.2 cm²의 Ag 전극이 진공증착된 9 MHz, At-cut의 진동수정판과 이것이 공명진동수에서 발진되게 제작한 발진기로 구성하였다. QCM은 5 Vdc에서 발진되며 주파수는 5386A Hewlett-packer Frequency Counter를 개인용 컴퓨터 (IBM 386A)에 연결하여 연속적으로 기록저장되게 하였다. LB막이 적층된 QCM의 진동수 측정은 질소가스 분위기하에서 진동수 변화가 안정되었을 때 측정하였다. 팽윤현상은 초순수 물 속에서 초기 진동수로부터 감소된 진동수 차이를 시간에 따라 측정하였다. 측정장치의 구성도는 Fig. 1과 같다. 단, 팽윤 측정시는 QCM을 23°C로 향한 조절된 물 속에 넣어서 실시하였다.

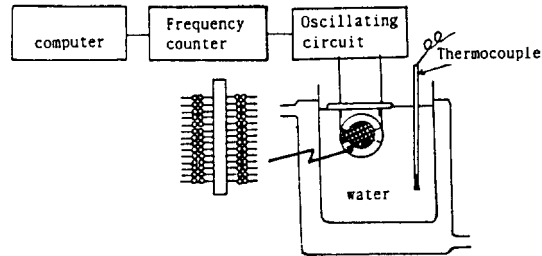


Fig. 1. Apparatus of frequency measurement of LB film-deposited quartz-crystal microbalance (QCM).

At-cut의 QCM에 대하여 다음식이 성립한다^{11,12}.

$$\Delta F = \frac{-2F_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \cdot \Delta m \quad (1)$$

ΔF 는 측정된 진동수 변화 (Hz)이며 F_0 는 QCM의 고유진동수로써 9×10^6 Hz이다. Δm 은 QCM 표면의 무게변화이며 A 는 Ag 전극의 면적으로 0.2 cm²이다. ρ_q 는 수정의 밀도로서 2.65 gcm⁻³이며 μ_q 는 탄성률로서 2.95×10^{11} dyn cm⁻²이다. 본 실험에서 사용된 QCM은 1 Hz 변화에 대해 무게변화가 1.2 ± 0.01 ng으로 나타났다. 따라서 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta m = -(1.20 \pm 0.01) \times 10^{-9} \Delta F \quad (2)$$

시약 및 기기. 단분자막 형성물질로 사용된 palmitic acid (C₁₅H₃₁COOH), hexadecanol(C₁₆H₃₃OH) 그리고 수면전개 용매로 사용된 n-Hexane은 Aldrich사 99% 시약급을 사용하였다. 바탕용액의 염으로는 CaCl₂, BaCl₂ 및 MgCl₂를 Merck사 99.5% suprapur급을 사용하였다. 바탕용액으로는 18.0 MΩ-cm의 전기저항 값을 갖는 초순수 물을 사용하였다. pH 측정은 Fisher model 750 selective ion analyzer를 사용하였다. Ellipsometry 측정용 기판은 표면이 30~50 Å의 SiO₂ 층을 가진 Monsanto사 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼의 세척용액은 Merck사의 98% H₂SO₄와 30% H₂O₂를 70:30의 부피비로 혼합(piranha 용액¹³)하여 사용하였다. LB 막의 친수성 정도를 측정하기 위하여 슬라이드 글라스 위에 이전된 단분자 막을 CAHN사, DCA-322 Dynamic Contact Angle Analyzer를 이용하였다. LB 막 제조장치로는 1000 cm² 넓이의 용기를 가진 Lauda

Table 1. Condition of LB multilayers deposition

	Slide Glass or Silicone wafer	QCM
Speed up	5 mm/min	3 mm/min
Speed down	5 mm/min	1 mm/min
Pause on top	10 min	3 min
Pause on bottom	10 sec	5 min
Surface pressure while dipping	20 mN/m	mN/m

FW-2 Langmuir Film Balance를 사용하였다.

LB 막 형성. PA를 *n*-Hexane에 녹인 수면전개 용액(spreading solution)을 15.58 mg/50 ml가 되게 제조한다. Langmuir Film Balance trough의 바탕 용액위에 수면전개용액 500 μ l를 마이크로 실린지로 끌고루 전개시킨다. 용매의 증발과 표면압의 안정화를 위하여 20분간 기다린 후 단분자막 이전을 실시하였다. 표면압이 20 mN/m로 압축된 단분자막을 형성시켰으며 실리콘 웨이퍼 또는 QCM판을 상하로 작동시켜 LB 다층막을 적층시켰다. 표면이 친수성인 실리콘 웨이퍼는 기판이 상층시 LB 물질의 친수성 부분이 먼저 부착되었다 contact angle을 측정하기 위하여 슬라이드 글라스에 한 층을 이전시켰다. 실리콘 웨이퍼의 세척은 친수성을 높이기 위해 piranha 용액¹³으로 90°C에서 30분간 담구었다가 흐르는 초순수 물로 1시간 정도 세척한 후 질소가스로 건조시켜 사용하였다. 이와같이 세척한 실리콘 웨이퍼는 물에 저장했을 때 친수성이 48시간 동안 유지되었다¹³. 표면이 소수성인 QCM은 막 이전시 LB 물질의 소수성 부분이 먼저 이전되었으며 IR 실험용으로 36층, XRD 분석용으로 56층 그리고 팽윤실험용으로 20층을 이전시켰다. 이때 형성되는 막의 배열은 LB 분자의 친수성과 소수성 부분이 교대로 결합된 Y-형태의 LB 막이 얻어졌다. 막 이전시 조건은 Table 1과 같다. 모든 실험은 Class 10³, 23°C의 클린룸에서 실시하였으며 온도는 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 이내로 결정하게 유지하였다.

결과 및 고찰

LB 막이 적층된 QCM의 진동수 변화 및 LB 막의 화합물 분석. Fig. 2는 CaCl₂가 용해된 pH 9.2의

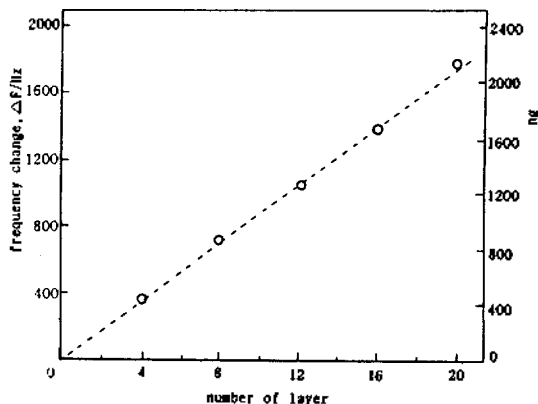


Fig. 2. Frequency change of oscillating quartz crystal vs. number of layer calcium palmitate that were deposited.

바탕용액 위에 형성된 palmitic acid 단분자막을 QCM의 Ag 전극위에 4~20 층을 적층시킨 후 분자층의 수에 따라 각각 진동수 변화를 조사한 것이다. LB막의 분자층 수와 QCM의 진동수는 기본 진동수 9 MHz에서 감소되는 현상을 보였으며 진동수 감소율은 분자층의 수에 비례하는 직선이 얻어졌다. 따라서 QCM의 소수성인 Ag 전극 표면위에 단분자막이 잘 이전되어 적층되었음을 알 수 있다. 최소자승법에 의해 얻어진 기울기는 -89.1 Hz/layer 로 나타났으며 식 (2)로부터 계산한 단분자막의 무게는 107 ng이었다. 따라서 분자밀도는 535 ng/cm^2 이 됨을 알 수 있다. 이와같이 단분자막의 적층수를 QCM으로 평가할 수 있었다.

한편, QCM 위에 이전된 LB 막의 화합물 구조를 확인하기 위하여 36 층을 적층시켜 IR 분광기의 반사 측정방법으로 Fig. 3의 (3)과 같은 스펙트럼을 얻었다. 이는 LB 물질로 사용한 palmitic acid의 IR 스펙트럼(Fig. 3의 (1))에 비하여 1704 cm^{-1} 의 carboxyl 흡수띠는 완전히 사라지고 1580 cm^{-1} 과 1540 cm^{-1} 에서 새로운 흡수띠가 나타났다. 1580 cm^{-1} 의 흡수띠는 금속이온과 결합된 carboxylate의 비대칭 신축진동에 의한 것이고 1540 cm^{-1} 의 흡수띠는 carboxylate가 물과 수소결합으로 인해 카르보닐 신축진동의 대칭강화에 의한 것으로 확인되었다. 이는 LB 막을 50°C에서 24시간 동안 진공건조시켜 탈수된 것의 IR 스펙트럼에서 Fig. 3의 (4)와 같이 1540 cm^{-1} 의 흡수띠가 사라지는 것으로 보아서 입증

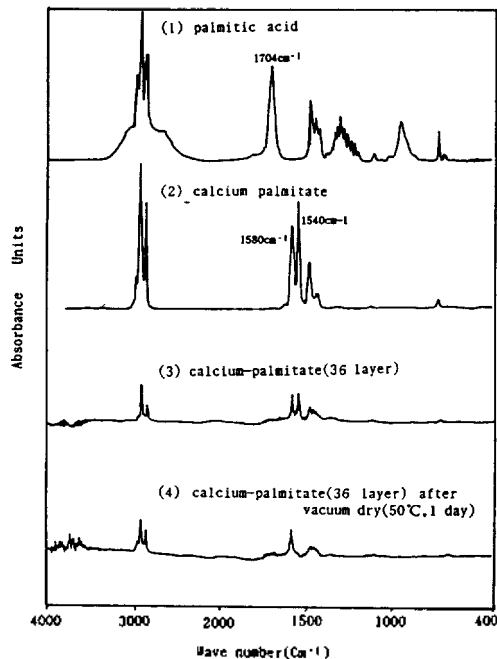


Fig. 3. Infrared spectra of palmitic acid(1), calcium palmitate(2), calcium palmitate multilayer (36 layer) deposited from subphase containing Ca²⁺ ion(3) and calcium palmitate after vacuum dry (50°C, 1 day).

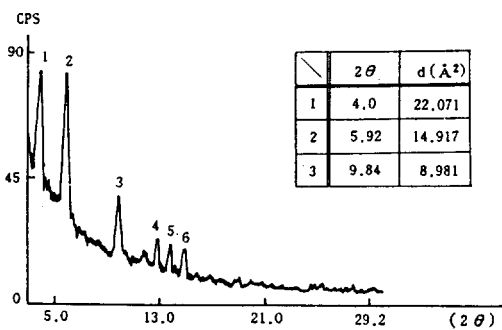


Fig. 4. X-ray diffraction spectrum of calcium palmitate multilayer (56 layer).

되었다. 따라서 QCM 위에 형성된 LB 막의 화학물 구조는 바탕용액의 Ca²⁺ 이온과 palmitic acid의 carboxyl기의 리간드와 결합으로 형성된 수화 calcium palmitate 착물임을 알 수 있다. 또한 X-선 회절분석에서도 Fig. 4에 나타낸 바와같이 calcium palmitate로 밝혀졌으며 단분자막이 차례대로 적층되고 있음을 보여주었다.

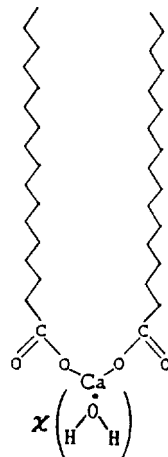


Fig. 5. Binding structure of monohydrated calcium palmitate transferred on QCM from PA monolayer containing Ca²⁺ ions in subphase at pH 9.2.

Table 2. Thickness of calcium palmitate LB multilayers measured by ellipsometry

Number of layer	Thickness Å	Average Thickness Å	Thickness per layer(Å)
1	21, 21, 22, 21	21.25	21.25
3	64, 63, 61, 64	63.0	21.0
13	215, 216, 216, 214	215.3	16.6

한편, Bagg 등이 지방산 분자들은 금속이온들과 "disoap" 구조를 형성한다^{14,16}는 사실을 고려하여 물과 수화된 calcium palmitate의 분자식은 [CH₃(CH₂)₁₄COO]₂Ca·xH₂O로 나타낼 수 있고 그 결합 구조는 Fig. 5과 같다.

Calcium palmitate LB 막의 두께 및 배열. Table 2는 calcium palmitate 단분자층 및 LB 다층막의 두께를 알아보기 위하여 Ellipsometry를 이용하여 반사율 n_s=1.43에 고정하고 6328 Å의 빛으로 친수성 표면을 가진 실리콘 웨이퍼 위에 1, 6 및 13층 별로 적층시킨 다층막의 두께를 여러번 측정하여 나타낸 것이다. 1층 또는 3층은 한층당 두께가 비슷하게 나타났다. 이는 Chem과 Frank가 알루미늄 표면위에 입혀진 palmitic acid 단분자층의 Ellipsometry로 측정한 결과인 21.9 Å와 비슷하게 나타났다¹⁷. 그러나 13층인 경우 1층당 두께는 16.6 Å으로

나타남으로써 1 또는 3 layers에 비해 비교적 작게 나타났다. 이것은 calcium palmitate가 13층일 경우 실리콘 표면에 대하여 소수성 사슬이 기울어져 있을 것으로 생각된다. 그리고 각 단층사이의 친수성 부분과 소수성 부분의 상호작용을 무시할 경우 calcium palmitate 분자는 Fig. 6과 같이 실리콘 웨이퍼 표면위에서 52.3°로 기울어져 있을 것으로 생각된다.

LB 막의 팽윤 현상. Fig. 7은 calcium palmitate가 적층된 QCM을 물에 잠기게하여 23°C에서 각 분자층 수에 따른 진동수 변화를 보여준 것이다. QCM의 진동수가 감소하는 것으로 보아 LB 막이 팽윤됨을 알 수 있었다. 왜냐면 QCM을 공기중에 노출시켜 결합된 물이 증발할 때는 진동수가 점차적으로 증가했기 때문이다. 따라서 calcium palmitate LB 막은 분자층의 수에 따라 일정온도에서 팽창한다는 것을 알 수 있다. 20층 LB 막의 경우

팽윤량을 식 (2)에 따라 계산했을 때 1004 ng이었다. 이는 건조된 LB 막 20층 (214 ng)의 47% 무게비에 해당되며 calcium palmitate 단위분자당 약 7개의 물 분자가 결합(incorporation) 되었음을 의미한다. 층 수에 따른 LB 막의 팽윤은 Table 3에 나타내었다. 60분 후 분자층 수에 따른 팽윤율 (ng/min)로 계산하여 층 수에 따라 Fig. 8에 도시하였다. 팽윤율은 분자층수에 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 이것은 물분자가 calcium palmitate 다층막 깊숙히 각 층 사이의 친수성 부분속으로 침투함을 의미한다. 반면에, hexadecanol LB 막은 23°C에서 거의 팽윤이 되지 않음을 보여주고 있다. 이는 hexadecanol LB 막이 표면에서만 팽윤되고 각 층 사이의 친수성부분 속으로 물 분자가 깊숙히 침투하기 어려움을 나타낸다.

Fig. 9는 Mg²⁺, Ca²⁺ 및 Ba²⁺ 이온의 농도가 5×

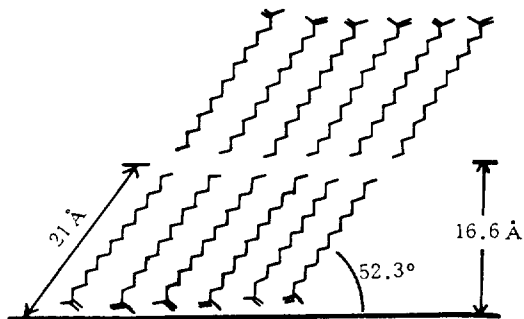


Fig. 6. Considerable molecular arrangement of calcium palmitate in a multilayer (13 layer).

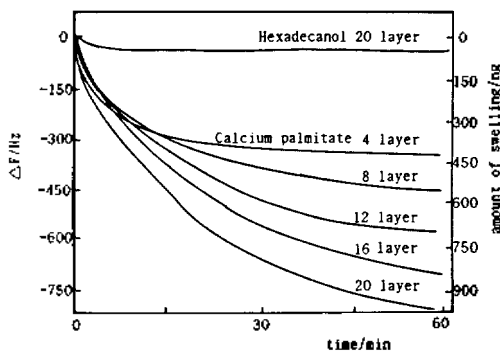


Fig. 7. Swelling behavior of calcium palmitate and hexadecanol LB films deposited on a QCM plate in distilled water at 23°C.

Table 3. Swelling behaviour of calcium palmitate and hexadecanol LB films deposited on QCM in water phase at 23°C

No. of layer	Amount of LB film deposited (ng)	Amount of swelling at 60 min (ng)	Swelling rate (ng/min)
(Ca-palmitate)			
4	436	426	7.1
8	878	555	9.25
12	1254	702	11.7
16	1668	837	13.9
20	2141	1004	16.7
(Hexadecanol)			
20	2254	40	0.6

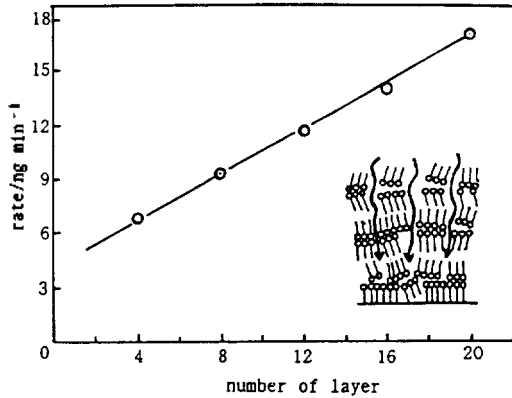


Fig. 8. Swelling rate with increasing number of layer.

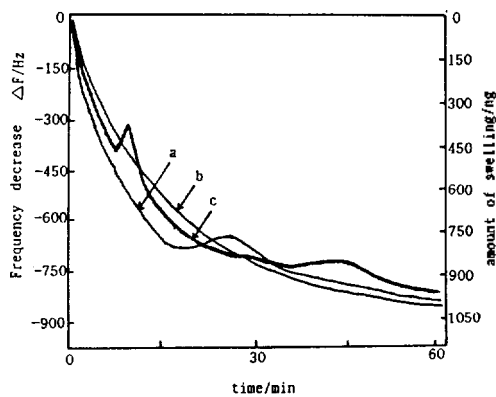


Fig. 9. Frequency changes of the C₁₅H₃₁COO-X LB film deposited QCM in water at 23°C (a) X=Mg, (b) X=Ca, (c) X=Ba.

10⁻³ M인 바탕용액위에서 형성된 Mg, Ca 및 Ba-palmitate 단분자막을 각각 QCM 위에 20 layer 적층시킨 것을 물속에서 시간에 따른 팽윤 현상을 나타낸 것이다. 각 LB 막의 팽윤 현상은 비슷하게 나타났다. Ba-palmitate LB 막은 팽윤 시작 후 10분 정도에서 QCM의 진동수가 급격히 증가하는 현상을 보였다. 이는 Ba-palmitate LB 막의 표면이 벗겨지는 것이며 40분 정도에서 다시 벗겨짐을 알 수 있다. Mg-palmitate LB 막은 팽윤 시작 후 약 40분 정도에서 LB막 표면이 벗겼으나 Ca-palmitate LB 막은 벗겨지지 않았으며 시간에 따라 고르게 팽윤되는 것으로 보아서 LB 막이 안정함을 알 수 있었다. 본 실험을 통해서 볼 때, Ba-palmitate LB 막은 물속에서 불안정함을 알 수 있다. 또한 초기에서 15분

Table 4. Dynamic contact angle of Mg, Ca, Ba-palmitate

	Advancing(°)	Receding(°)
Mg-palmitate	45.2	2
Ca-palmitate	56.0	7.2
Ba-palmitate	48.1	4.4

Hydrophilicity: Mg²⁺ > Ba²⁺ > Ca²⁺.

정도까지의 팽윤율은 Mg²⁺ > Ba²⁺ > Ca²⁺ 순으로 나타났다. 이러한 현상은 친수성 표면인 슬라이드 유리위에 각 LB막을 한 분자층 이전시켜 contact angle을 측정했을 때 Table 4에 나타난 친수성의 순서인 Mg²⁺ > Ba²⁺ > Ca²⁺ 와도 같이 나타났다. 따라서 금속-palmitate LB 막의 팽윤은 친수성도와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

Calcium palmitate의 수화수. Palmitic acid 단분자막은 pH 9.2에서 바탕용액속의 Ca²⁺ 이온과 결합하여 수화된 calcium palmitate, [CH₃(CH₂)₁₄COO]₂Ca·xH₂O로 존재한다는 것을 앞의 실험에서 입증하였다. 수화수를 알아보기 위하여 20 layer를 적층시킨 QCM의 진동수와 50°C의 진공오븐 속에 24시간 건조시킨 후 탈수된 QCM의 진동수 차이를 5회 실시하여 Table 5에 나타내었다. 진공건조 전후의 탈수화 현상은 IR 스펙트럼에서 1540 cm⁻¹의 흡수띠로 확인하였으며 QCM의 모든 진동수 변화는 무게변화로 환산하여 기록하였다. Table 5에서 ΔF가 비교적 고르게 나타나는 것으로 보아서 QCM 위에 [CH₃(CH₂)₁₄COO]₂Ca·xH₂O LB 막이 고르게 이전되었음을 알 수 있다. 수화수 평가방법은 시행착오 방법으로 실시하였다. Robert 등이¹⁰ calcium stearate의 경우 수화수는 1로 밝혔는데 calcium palmitate의 경우도 수화수를 1로 고정하여 값을 역추정하였다. 진공건조 후의 무게 감소와 임의로 정한 수화수 H₂O 무게와의 차이 [ng(ΔF_{vac})-ng(H₂O)]는 대부분 10 ng 이하로 나타났으며 그 오차는 10% 정도로 나타났다. 이는 실험적인 오차, 진공건조시의 LB 막 손실 등을 고려해 볼 때 calcium palmitate의 수화수는 1로 예측된다. 이러한 사실이 옳다면 구조식은 [CH₃(CH₂)₁₄COO]₂Ca·H₂O라고 표시할 수 있다. QCM을 통한 건조 LB막의 수화수 결정실험은 진동수의 안정도, 진공건조시 막의 손실, 공기중 수

Table 5. Data for the frequency and mass change of 20 layers LB films of $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2\text{Ca}\cdot\chi\text{H}_2\text{O}$ deposited on a QCM after vacuum dry (50°C, 24 hr)

Time	ΔF^a	Amount of LB(ng)	Freq. increase after vacuum (ΔF_{vac}^b)	ng (ΔF_{vac})	ng (H_2O)	ng(ΔF_{vac}) - ng(H_2O)	Error
1	1784	2141	65	78	67.7	10.3	15.2%
2	1802	2162	55	66	68.3	-2.3	3.3%
3	1678	2014	54	64.8	63.6	1.2	1.9%
4	1752	2102	57	68.4	66.4	2.0	3.0%
5	1734	2081	59	70.8	65.8	5.0	7.5%

^aFrequency difference between before and after 20 layer deposition on QCM. ^bFrequency difference between before and after vacuum dry.

분의 영향 등을 고려해 본다면 10%의 오차는 믿을 수 있는 결과로 생각된다.

결론

QCM 위에 금속-palmitate 단분자막을 LB 방법으로 이전시켜 적층시킬 수 있었으며, QCM 위에 LB 다층막은 분자수에 따라 진동수 변화가 비례하였다. QCM 위에 적층시킨 calcium palmitate LB 막의 화학적 구조는 수화된 형태인 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2\text{Ca}\cdot\chi\text{H}_2\text{O}$ 로 확인되었다. 실리콘 웨이퍼 위의 calcium palmitate LB 막은 13층인 경우 소수성 사슬이 표면에 대하여 52.3°로 기울어졌다. Calcium-palmitate LB 막이 팽윤될 때 calcium palmitate 분자당 7개의 물분자가 결합되었음을 알 수 있었다. Mg, Ca, Ba-palmitate LB 막의 팽윤은 친수성 순서와 일치하였다. $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]_2\text{Ca}\cdot\chi\text{H}_2\text{O}$ 의 수화수는 $\chi=1$ 임을 알았다.

인용문헌

1. R. C. Lord and F. A. Miller, *Appl. Spectry*, **10**, 115 (1956).
2. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
3. K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).
4. J. W. Ellis and J. L. Pauley, *J. Colloid Interface Sci.*, **19**, 755 (1964).
5. F. Kimura, J. Umemura, and T. Takenaka, *Langmuir*, **2**, 96 (1986).
6. J. Saperstein, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1408 (1986).
7. M. Shimomura and T. Kunitake, *Thin Solid Films*, **312**, 243 (1985).
8. Yoshio Okahata and Katsuhiko Ariga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1535 (1987).
9. Y. Okahata, K. Ariga, and K. Tanaka, *Thin Solid Films*, **210/211**, 702 (1992).
10. R. M. Robert and Stanley Bruckenstein, *Langmuir*, **2**, 228 (1986).
11. G. Sanerbrej, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
12. R. Ebersole and D. M. Word, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8623 (1988).
13. Abraham Ulman, "Ultrathin Organic Films," p. 108, Academic Press, INC. New York (1991).
14. J. Bagg and B. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2759 (1964).
15. W. D. David and W. M. Devon, *J. Lipid Res.*, **8**, 255 (1967).
16. A. G. Steven and R. F. Deuglas, *J. Colloid and Interface Sci.*, **86**, 178 (1982).
17. Shaun H. Chem and Curits W. Frank, *Langmuir*, **5**, 978 (1989).
18. Shuji Okada and Hachiro Nakanishi, *Polymer J.*, **20**, No. 6, 493 (1988).