

기능성 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 제조와 안정성

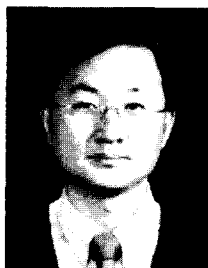
최영선·권진오

1. 서 론

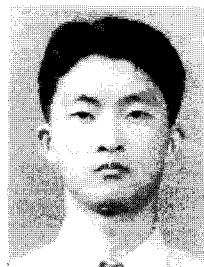
최근의 고분자 개질은 매우 다양한 방법으로 시도되어 고분자 블렌딩에 의한 기계적 물성을 변화시키는 개질에서 금속 또는 무기물 성분을 고분자 기질에 도입시켜 광학적 또는 전기적 특성을 부여하는 개질에 이르기까지 그 기능과 응용 분야 면에서 범위가 매우 넓다.¹⁻⁶ 특히, 무기 또는 금속 나노 입자가 고분자에 분산된 나노 복합재료는 첨단 신소재로 인식되어 현재 활발하게 연구되고 있으며, 무기 나노 입자인 경우 기체 배리어 (gas barrier)로서의 탁월한 성능을 보여 정보 기술 (IT) 관련 부품 소재 분야에도 적용되고 있다.⁷ 고분자 필름 안에 금속을 균일하게 분산시키기 위해서 고진공 속에서 전자 빔을 금속에 주사하여 증발시키는 sputtering 기술이 이용되고 있으며 매우 균일하게 금속을 고분자 기질에 분산시킬 수 있어 많이 쓰이고 있다. 또한, 최근 들어 기능성 금속 킬레이트를 이용한 금속 킬레이트 단독 또는 고분자/금속 킬레이트 하이

브리드 필름에 관한 연구가 진행되어 유기 발광 소자, 선택적 기체 분리막, 전도성 고분자 필름, 기체 센서, 광 센서, 생체 소재 등의 응용 분야에 적용되고 있다. 금속 킬레이트인 경우 금속과는 달리 전자 빔 주사 없이도 쉽게 낮은 온도에서 증발하는 특성을 가지고 있어 금속 킬레이트 단독 또는 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 제작이 용이하다.⁸⁻¹⁶

진공 속에서의 고분자 중합은 고분자 단량체의 저온 플라즈마에 의한 플라즈마 중합과 UV에 의한 광중합으로 분류된다. 저온 플라즈마 중합에는 많은 종류의 단량체가 쓰일 수 있으며 그 응용 분야가 넓은 것이 특징이다 (그림 1과 표 1).¹⁷⁻³⁶ 반면, 광중합인 경우 단량체가 제한적으로 쓰이며 진공 또는 상압 분위기에서도 이용할 수 있어 표면 코팅에 많이 쓰인다 (표 2).³⁷ 기존의 고분자와 금속 킬레이트를 용매에 용해시켜 필름 캐스팅에 의한 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 제작도 많이 시도되었으나 금속 킬레이트의 용해도 제약으



최영선
1987 부산대학교 화학공학과 (학사)
1990 부산대학교 화학공학과 (석사)
1994 미주리 주립대학교 화학공학과 (박사)
1994~ (주)한국화이버 복합재료 연구소
2000
2000~ 부산대학교 화학공학과 조교수
현재



권진오
2001 동아대학교 화학공학과 (학사)
2001~ 부산대학교 화학공학과 석사과정
현재

Preparation and Stability of Functional Polymer/Metal Chelate Hybrid Film

부산대학교 응용화학공학과 (YoungSon Choe and Jinoh Kwon, Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

Table 1. Applications of Various Hybrid Films

Application	Substrate	Monomer	Comments	Reference
gas separation of H ₂ /N ₂ , H ₂ /CO ₂ , He/CO ₂ , O ₂ /N ₂ , CO ₂ /CH ₄	polysulfone hollow fibers	perfluoro-2-butyl-tetrahydrofuran, propylene, hexafluoropropylene, silicon tetrafluoride, pentafluorostyrene, perfluoro-1-methyldecaline	Selectivity = 16 for H ₂ /CO ₂	[17]
adhesion to metals	stainless steel, brass, Al	Sn(CH ₃) ₄ + O ₂	Excellent adhesion by direct pull and ESCA. Plasma deposit is mostly Sn.	[18]
adhesion to metals	Au, Ag, Cu, stainless steel,	trimethoxymethylsilane	Lap shear test adhesion good to Al, stainless steel (oxide surfaces), also to Cu, not to Au, Ag.	[19]
adhesion, electrical properties	metal	hexamethyltrisilazane	Qualitative adhesion is good	[20]
adhesion, surface hardness	glass, polyethylene, poly(tetrafluoro-ethylene), polycarbonate	tetramethylsilane + O ₂ , tetramethoxysilane	Lap shear adhesion, mostly good adhesion, pencil hardness	[21]
electrical properties adhesion	Si, Al	tetramethylsilane	Scotch tape test shows good adhesion.	[22]
water vapor barrier	polyimide film (Kapton)	hexamethyldisiloxane	Permeability of plasma polymer film to water vapor is measured. It is very low.	[23]
water vapor barrier	NaCl, CsI	tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene	1-2 microns thick coatings are antireflective, increase durability in 89% humidity.	[24]
water vapor barrier	CsI	ethylene, octafluorocyclobutane, perfluorobutene-2	Good resistance to 88% humidity except for ClC ₂ F ₃ . Antireflective coatings.	[25]
water vapor barrier	KBr	ethylene, tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene	1-5 micron thick tetrafluoro-ethylene coatings, deposited outside main glow, give best protection. Only local damage in 95-100% humidity at 125°C for 24 hours.	[26]
light guide interconnections	glass	tetramethylsilane + vinyltrimethylsilane	Light guide fabrication for integrated optics.	[27]
transparency	Al, Cu, Au, nichrome, Si, SiO ₂ , β Ta, Ti, W	tetramethylsilane, vinyltrimethylsilane, hexamethyldisiloxane	High deposition rate leads to powder containing film. Low deposition rate results in good quality, transparent film.	[28]
antireflection coating, refractive index	poly(methyl methacrylate)	perfluorobutene-2	Antireflection coating, refractive index = 1.39 at λ = 589.2 nm.	[29]
antireflection coating	polycarbonate	vinyltrimethoxysilane	Antireflection coating is abrasion resistant after O ₂ plasma treatment.	[30]
Electrical conductivity		styrene	Electrical conductivity of styrene plasma polymer. Effect of post exposure to Ar, O ₂ , N ₂ .	[31]
Dielectric properties		Telfron, Freons	Freon plasma polymer versus sputtered Teflon comparison. They differ in dielectric and optical properties.	[32]
electrical conductivity		tetramethyltin + O ₂	Conductive β Sn deposited.	[33]
electrical conductivity		tetramethyltin	Metallic films (Sn/C > 0.4). Near monomer inlet. These are semiconducting. Conductivity increases (get β Sn) with heat treatment.	[34]
electrical conductivity		tetramethylsilane	Electrical conductivity as a function of temperature. Exposure to O ₂ increases conductivity	[35]
charge trapping		hexamethyldisiloxane	Volumetric space charge; sign depends on presence of electrode. Discharging begins at 100°C.	[36]

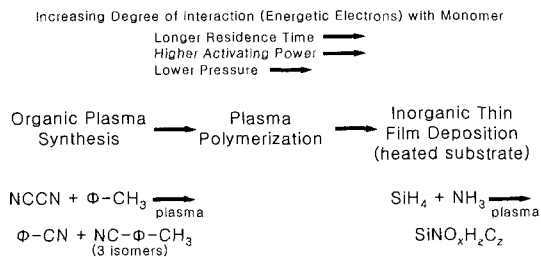


그림 1. The relationship of plasma polymerization to the related processes of organic plasma synthesis and inorganic thin film deposition. Processes are listed in order of increasing exposure of reactants and products to energetic electrons in the plasma.

표 2. Photopolymerizable Monomers

	Monomer	Abbreviation
Monofunctional monomer	2-Methoxy ethyl acrylate	MEA
	2-Ethyl hexyl acrylate	EHA
	Ethyl acrylate	EA
	2-Hydroxy ethyl acrylate	HEA
	2-Hydroxy propyl acrylate	HPA
	Methyl acrylate	MA
	Cyclohexyl acrylate	CHA
	Vinyl acetate	VAc
	2-Hydroxy ethyl methacrylate	HEMA
	2-Hydroxy-3-chloro propyl methacrylate	HCIPMA
Difunctional monomer	Dicyclo pentanyl acrylate	DPA
	N-vinyl pyrrolidine	NVP
	1,6-Hexandiol diacrylate	HDDA
Multifunctional monomer	Diethyleneglycol diacrylate	DEGDA
	Tripropyleneglycol diacrylate	TPGDA
	Trimethylol propane triacrylate	TMPTA
	Pentaerythriol triacrylate	PETA
	Dipentaerythriol hexacrylate	DPHA

로 인하여 금속 킬레이트 부과 함량 (loading percent)을 증가시킬 수 없는 단점이 있다. 금속 킬레이트 필름보다는 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름이 여러 측면에서 안정성이 우수하다. 금속 킬레이트는 고유한 광학적 또는 전기적 성질을 가지고 있으나 결정화되기 쉬우며, 열에 의해서 분자간의 유동이 생기고, 흡습성을 가지고 있어 열화 반응을 촉진하기도 한다. 또한, 금속과 금속 킬레이트의 분산된 형태를 비교하여 보면 금속은 진공속에서 전자 빔에 의해서 증발되어 고분자 속에 분산되면서 금속 간의 상호 작용에 의해서 미세하게 응집되는 경향을 보이지만 금속 킬레이트는 응집되는 경향이 상대적으로 매우 적다. 이 점은 필름의

안정성 분석에 매우 중요하다.

본 총설에서는 다양한 분야에서 적용되고 있는 금속 킬레이트 필름의 특성을 부분적으로 이해하고 고분자/금속 또는 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 제조 방법, 모폴로지, 부과 함량, 결정화 거동, 수분에 의한 열화 반응, 기타 반응에 의한 열화 반응 등을 고분자/금속 하이브리드 필름, 선택적 기체 분리막, 유기 발광 소자 등 각기 다른 예를 들어 논의해 보고자 한다.

2. 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 제조

2.1 고분자/금속 하이브리드 필름의 제조

고분자/금속 하이브리드 필름의 기질로 많이 사용되고 있는 플라즈마 고분자는 그 구조가 매우 불규칙적이며 비정질이다 (그림 2). 플라즈마 공정 변수를 변화시켜 고분자의 가교 정도를 조절하여 밀도가 매우 높은 고분자 필름 제조도 가능하다. 플라즈마 고분자의 높은 밀도 때문에 크기가 수십에서 수백 Å의 금속 입자를 효율적으로 고분자 기질 속에 고정시킬 수 있다. 고분자 필름 속에 분산된 금속의 부피 분율은 0.8-0.9까지 증가가 가능하며 필름 두께도 정밀하게 조절될 수 있다. 플라즈마 고분자 생성과 금속의 증착은 상호 경쟁적이며 필름 형성 속도에 영향을 끼친다.

금(Au)이 분산된 플라즈마 고분자의 모폴로지와 전기적 특성은 도전성 금속이 분산된 대표적인 고분자/금속 하이브리드 필름 특성의 예이다. 금의 부피 분율이 커질수록 금 입자의 크기가 증가하는 경향을

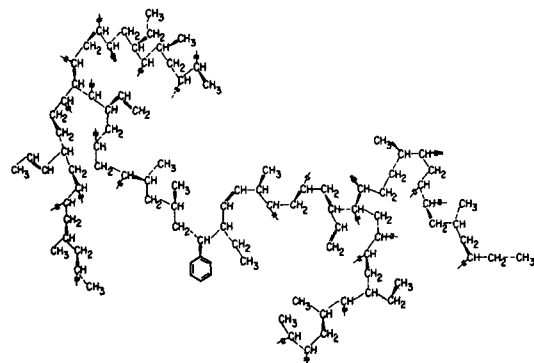


그림 2. Structure deduced on the basis of crosslink density calculations and functional group concentrations for an ethylene plasma polymer.

보이며 이는 진공 속에서 금의 농도가 증가할수록 금 입자 간의 상호 작용에 의해 응집하려는 경향이 커짐을 보여준다 (그림 3과 그림 4).³⁸⁻⁴⁰ 그림 3과 그림 4에 모폴로지의 변화를 도시하였으며 하이브리드 필름에서 금은 입자가 작을수록 구형이며 입자가 클수록 불규칙하게 서로 연결된 늘어진 구조를 가지고 있다. 이 필름을 약 200 °C에서 열처리를 하면 금을 녹일 수 없는 낮은 온도임에도 불구하고 금 입자가 유동하여 응집하게 되며 domain의 크기가 수십 배 커지게 된다 (그림 5). 금의 부피 분율에 따른 전기 저항은 분율 0.4에서 급격히 떨어져 높은 전기 전도 특성을 나타낸다 (그림 6). 전도성 고분자/금속 하이브리드 필름의 제조는 금

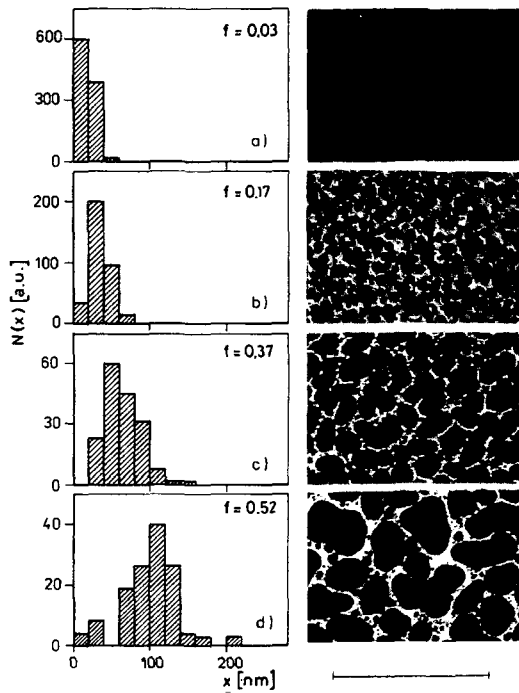


그림 3. Transmission electron micrographs and corresponding distributions of grain diameters for gold-containing PP CTFE films with various metal volume fractions and film thickness (the bar indicates 500 nano meters).

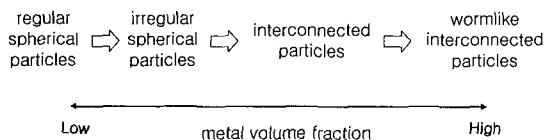


그림 4. Illustrative diagram of grain morphology for gold-containing PP CTFE films.

속의 부피 분율과 모폴로지 제어에 의해 이루어지며 일정 크기 이상의 금속 입자가 형성되어야 한다.

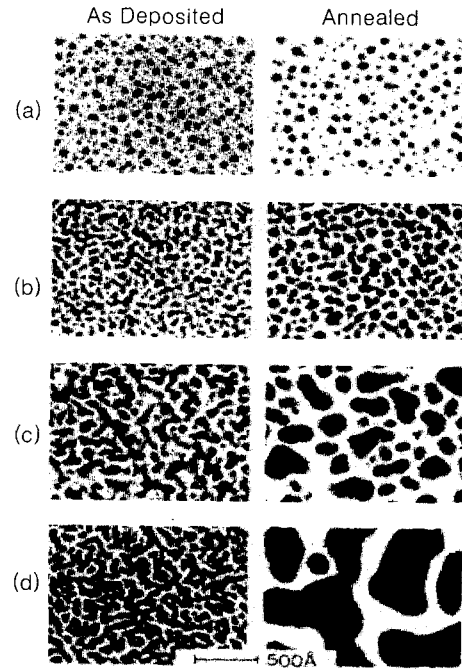


그림 5. Transmission electron micrographs of as-deposited and post-deposition annealed gold-containing PP CTFT films for different metal volume fractions : (a) $f=0.15$, (b) $f=0.30$, (c) $f=0.55$, and (d) $f=0.80$.

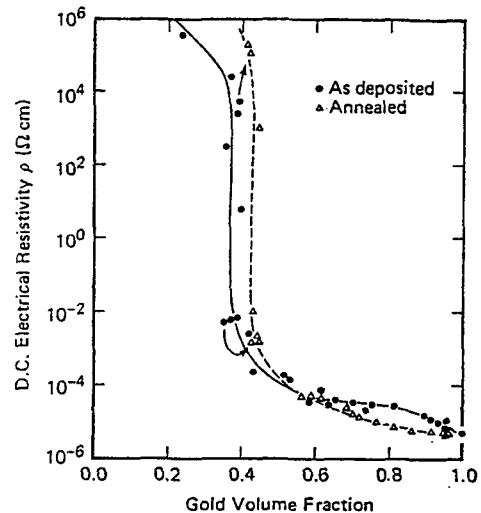


그림 6. Variation of resistivity as a function of gold volume fraction for as-deposited and annealed PP CTFT films.

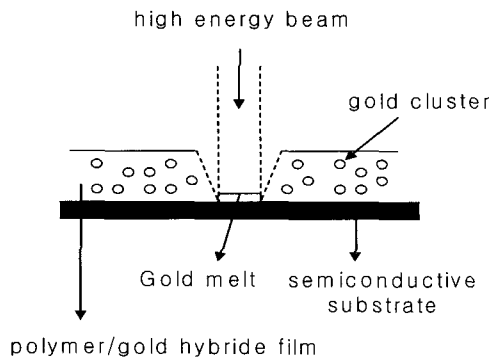


그림 7. Illustrative diagram of gold patterning on polymer/gold hybrid film.

낮은 열처리 온도에서의 금의 거동은 매우 특이한 현상이며 이 온도에서 원하는 형상의 패터닝이 가능함을 보여준다. 특히, 고분자 또는 반도체 위에서 금을 원하는 형상으로 패터닝할 수 있어 정밀한 소자 제작을 가능하게 할 수 있다(그림 7). 금을 제외한 대부분의 금속에서 수분과 공기 중의 산소와의 반응에 의한 산화물이 관찰되어지며 이것은 금속이 수십 또는 수 백 Å의 입자 크기에서 매우 큰 반응성을 나타내기 때문이다. 이밖에도 도전성 필름, 광학 필터, 광학 기록, 접착력이 향상된 전극 등의 용도로 은, 구리, 금이 분산된 고분자/금속 하이브리드 필름이 보고되고 있다.

2.2 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 제조

금속 킬레이트의 다양한 기능은 여러 첨단 분야에서 그 적용 가능성이 확인되어 선택적 흡착제, 유기 발광체, 전기 전도체 및 생체 소재 개발에 이르기 까지 그 적용 범위가 넓다. 금속의 분산은 플라즈마 고분자에 국한되었지만 금속 킬레이트는 플라즈마 고분자를 포함하여 광중합에 의한 고분자 및 일반 엔지니어링 플라스틱에도 적용이 가능하다. 플라즈마 중합은 진공 속에서 단량체의 저온 플라즈마에 의해 라디칼이 생성되어 고분자 중합이 일어나고 UV에 의한 광중합은 역시 진공 속에서 단량체가 필름으로 형성되면서 UV에 의해 라디칼이 생성되어 고분자 중합이 이루어진다. 저온 플라즈마 중합에는 많은 종류의 단량체가 쓰일 수 있으며 그 응용 분야가 넓은 것이 특징이다. 그림 8은 대표적인 플라즈마 고분자를 이용한 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 제조 반응기를 보여준다.^{9,10} 반응기 중앙의 가열 용기에서 높은 전류에 의해 발생된 열로 금속 킬레이트를 증발시킨다. 증발된 금

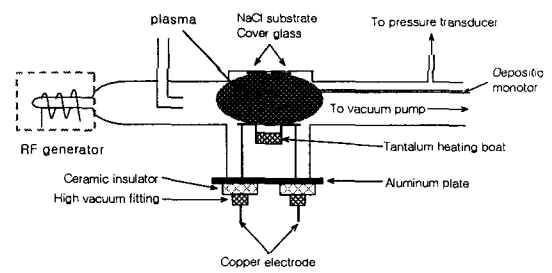


그림 8. Illustrative diagram of plasma polymerization reactor.

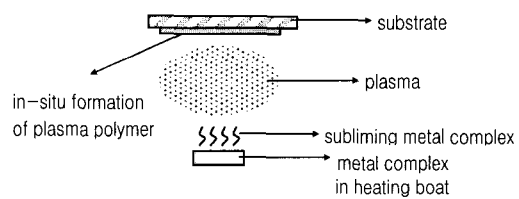


그림 9. Incorporating metal chelate into in-situ formed plasma polymer thin film.

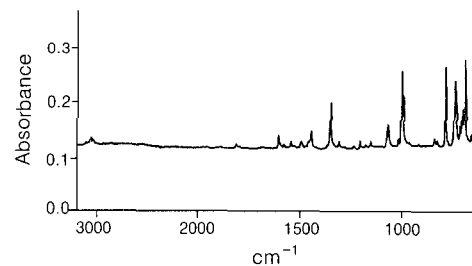


그림 10. FTIR spectrum of cobalt(II) meso-tetra-phenylporphyrin-containing plasma polymer thin film. A specific peak at 1000 cm^{-1} corresponds to cobalt(II) meso-tetra-phenylporphyrin.

속 킬레이트는 단량체 플라즈마를 관통하여 반응기 위 벽면에 붙은 시편에 필름을 형성하게 된다(그림 9). 이 때 사용된 RF power는 매우 낮은 약 10 Watts를 유지함으로써 금속 킬레이트의 분자 구조를 보존하게 되어 반응에 참여하지 않고 증착만 이루어진다(그림 10). 반면, 광중합인 경우 단량체가 제한적으로 쓰이며 필름 형성은 금속 킬레이트와 함께 진공에서 이루어지나 중합 반응은 진공 또는 상압 분위기에서도 가능하여 표면 코팅에 많이 쓰인다. 광중합을 이용한 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 제조 장치를 그림 11에 나타내었다. 한편, 엔지니어링 플라스틱 등의 기존의 고분자와 금속 킬레이트를 용매에 용해시켜 필름

캐스팅에 의한 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 제작도 많이 시도되었으나 금속 킬레이트의 용해도 제약으로 인하여 금속 킬레이트 부과 함량을 증가시킬 수 없는 단점이 있다. 기능에 따라 여

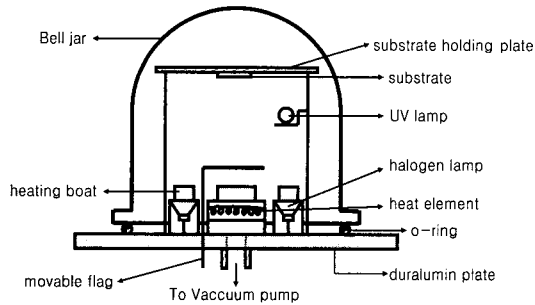


그림 11. Illustrative diagram of photopolymerization reactor in vacuum.

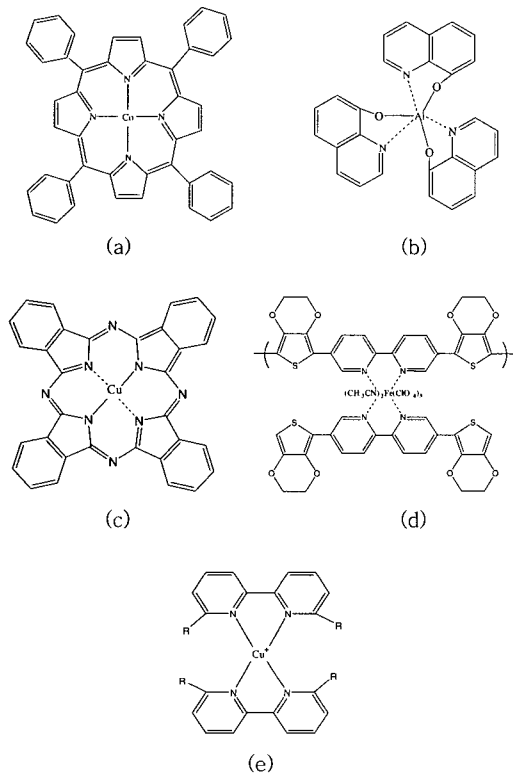


그림 12. Chemical structure of various functional metal chelates: (a) cobalt(II) meso-tetraphenylporphyrin (oxygen permselective membrane), (b) tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (OEL), (c) phthalocyanine, copper complex (OEL), (d) tris[5,5'-bis(3,4-(ethylenedioxy)thien-2-yl)-2,2'-bipyridine]Fe(ClO₄)₂ (conductive film), and (e) [Cu(I)(CH₃CN)₄]X (conductive film).

러 용도로 쓰이는 대표적인 금속 킬레이트의 화학 구조를 그림 12에 나타내었다. 금속의 경우와 같이 금속 킬레이트의 부과 분율을 0.8-0.9까지 증가시킬 수 있다.

금속 킬레이트의 증발 속도는 가열 용기의 온도에 의해 조절되며 증발 속도가 높을 경우 금속 킬레이트 cluster의 크기가 커짐을 알 수 있다. 금속 킬레이트의 cluster가 커지게 되면 금속 킬레이트의 결정 성장을 가속화시켜 안정성을 떨어뜨린다. 따라서, 금속 킬레이트의 적절한 증발 속도 조절이 필요하다.

3. 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 안정성

3.1 결정화 특성

기능성 필름용으로 사용되는 금속 킬레이트는 대부분이 상온에서 결정의 형태로 존재한다 (그림 13) 진공 속에서 증발되어 필름 형태로 증착할 경우에는 비정질 상으로 존재하며 증발 속도에 비례하여 결정성 금속 킬레이트 cluster 크기가 증가하는 경향이 발견된다. 이러한 결정성 금속 킬레이트 cluster의 크기가 크고 넓게 분포되어 있을 수록 금속 킬레이트의 결정화를 가속시킨다 (그림 14). 본 절에서 두 가지 예를 들어본다.

Cobalt(II) meso-tetraphenylporphyrin은 중심 원자가 Co(II)인 금속 킬레이트이며 강한 산소 흡착력이 있는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰ 산소의 선택적 분리막 및 생체막으로 그 적용 가능성이 연구되고 있다. 산소 흡착량은 용해도 개념에서 비교하면 일반적인 결정성 고분자 용해도의 수 천 배에 이른다. 금속 킬레이트 중심 원자에 한 개의 산소 분자

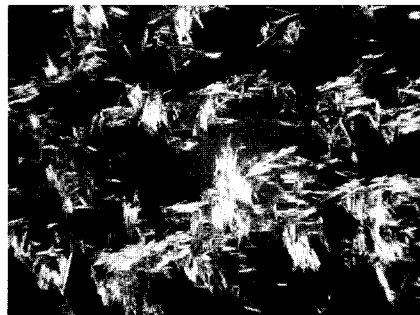
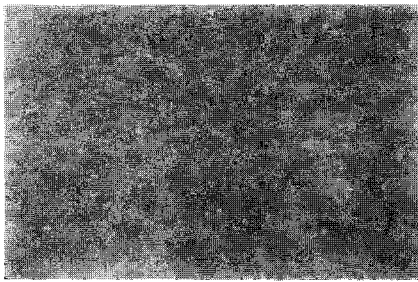
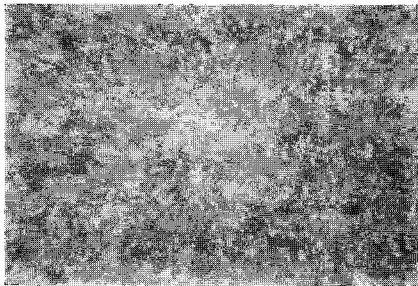


그림 13. Typical crystals of metal chelate(transmitted-light polarization).



(a)



(b)

그림 14. Grain size distribution of metal chelate in polymer/metal chelate hybrid film : (a) low evaporation rate and (b) high evaporation rate.

가 가역적으로 결합하며 압력에 민감하게 반응하여 산소가 탈착한다. 금속 킬레이트의 결정화는 치밀하고도 규칙적인 금속 킬레이트의 배열을 만들어 산소의 내부 확산 경로를 차단하게 된다. 따라서, 금속 킬레이트의 결정화로 인하여 산소의 용해도가 급격하게 떨어져 선택적 흡착 능력을 잃게 된다. 결정화를 막기 위한 방안으로 플라즈마 고분자에 의한 금속 킬레이트의 고정화가 선호되어지며 금속 킬레이트의 증발 과정에서 cluster 크기 조절이 필수적이다. 금속 킬레이트 단독 필름은 이런 안정성 측면에서 매우 짧은 수명을 보이고 있어 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름의 도입을 고려할 수 있다.

알루미늄 킬노리놀착체 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum은 유기 발광 소자에 널리 쓰이는 유기 발광체로서 금속 킬레이트에 속한다.⁷ 진공증착이나 캐스팅에 의해 필름 형성이 가능하며 장수명의 소자를 제작하려면 단시일에는 어려운 것으로 보인다. 내구성 향상을 위하여 여러 가지 방법이 시도 되었으며 그 중에서 금속 킬레이트의 결정화에 의한 발광 성능 저하를 살펴 본다. 금속 킬레이트는 진공에서 증발 속도가 빠른 경우 큰 cluster가

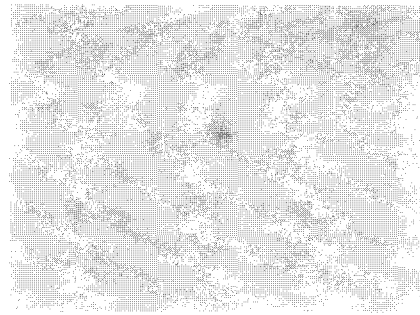
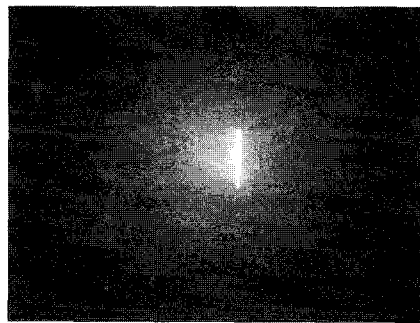


그림 15. Dark spot due to crystallized-grain of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum in OEL device.



(a)



(b)

그림 16. Limited growth of metal chelate crystal in polymer/metal chelate hybrid film : (a) sample prepared and (b) sample one month later.

형성되기 쉬워 결정화를 가속시키는 요인이 될 수도 있다. 결정이 성장한 영역에서 PL 강도는 급격하게 감소하여 흑점(dark spot)이 보이게 되며 소자의 수명을 단축시킨다 (**그림 15**). 반면, 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름에서는 이미 필름 성형시 나타난 결정이 성장하지 않고 그대로 유지되고 있어 결정화를 억제시킬 수 있는 한 방안이 될 수 있다 (**그림 16**). 이 과정에서 금속 킬레이트

의 부피 분율은 쉽게 조절될 수 있다.

3.2 반응성 : 수분과의 반응

대부분의 금속 킬레이트는 물과의 친화성으로 인하여 어느 정도의 흡수능을 가지고 있다. 상온에서 물과 금속 킬레이트는 서로 반응하지 않지만 금속 킬레이트의 결정화 과정에 큰 영향을 주는 것으로 보고되고 있다. **그림 17**은 금속 킬레이트 cluster 테두리에 위치한 물의 영향으로 결정이 다른 영역보다 빠르게 성장하면서 결정 영역의 부피도 증가되고 있음을 보여 준다. 온도와 습도가 상승하면서 금속 킬레이트는 주변의 물과 반응하기 시작하며 동시에 결정도 급속하게 성장하게 된다 (**그림 18**). 예를 들어, 유기 발광 소자에서 알루미늄 킬노리놀 착체 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum은 온도 상승에 의해 물과 쉽게 반응하여 넓은 결정 영역을 형성하는데 이 곳에서의 PL 강도는 매우 낮다. 물과의 반응에 의해 분자 구조가 변형된 사례를 관찰한 경우도 있다.⁷ 실제 유기 발광 디스플레이의 상용화 시도에서 이런 점이 고려되어 물의 침투를 막으려는 노력이 행해지고 있다. 기체 barrier 필름 안에 금속 킬레이트를 분산시키는 노력을 할 수 있으나 현재까지는 기체 및 수분 barrier 필름을 외부 또는 내부에 코팅하여 수분의 침투를 막고 있다. 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름은 결정화에 대한 강한 저항을 보여 주고 있으나 수분과 기체에 의한 반응은 barrier 필름을 도입하여 수분의 침투

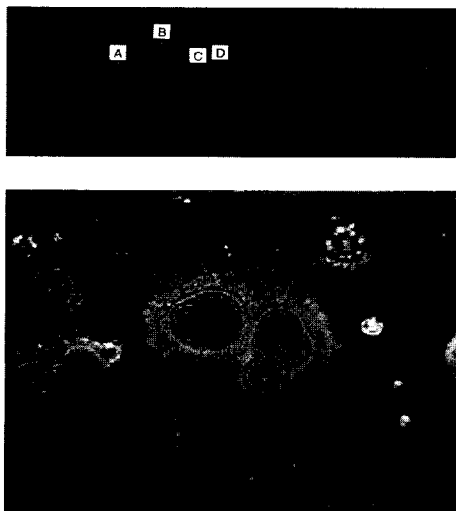
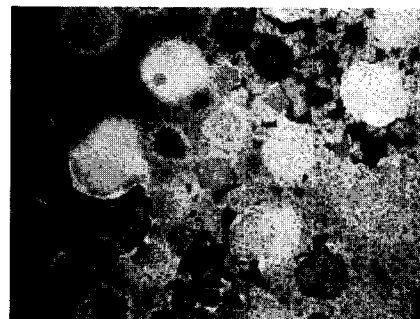


그림 17. Transmission polarization micrograph of a tris(8-hydroxyquinoline) aluminum film showing cluster regions and increased volume.

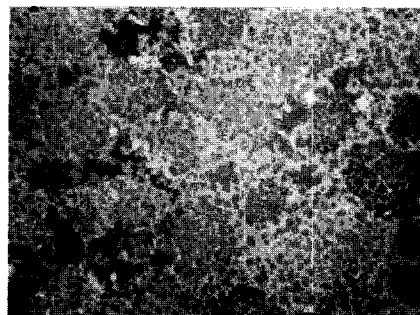
를 막는 하이브리드 필름 구조 또는 다층 필름 구조를 가져야 한다.

3.3 반응성: 산소와의 반응

금속 킬레이트가 산소와 반응하여 분자 구조가 파괴되거나 산소가 금속 킬레이트와 결합하여 그 기능을 상실하는 경우가 있다. 예를 들면, cobalt(II) meso-tetraphenylporphyrin은 금속 킬레이트 하나의 분자에 대해서는 자유롭게 산소의 탈착이 가능하나 인접한 킬레이트와 산소를 공유를 하게 되면 산소 분자 한 개와 금속 킬레이트 분자 두 개가 비가역적으로 결합하게 되어 산소를 더 이상 흡착



(a)



(b)

그림 18. Transmission polarization micrograph of a tris(8-hydroxyquinoline) aluminum film stored in humid air at 100% RH and 80 °C: (a) after 1 hour and (b) after 2 hours.

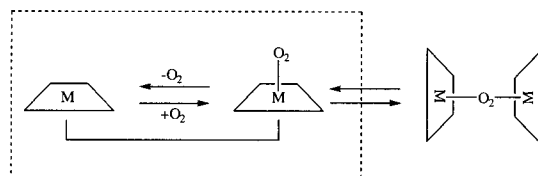


그림 19. Illustrative diagram of reversible and irreversible absorption of cobalt(II) meso-tetraphenylporphyrin.

할 수 없게 된다(그림 19).⁸⁻¹⁰ 금속 킬레이트는 분자 단위의 분산이 바람직하며 금속 킬레이트 분자의 유동을 막기 위해 고분자 필름 내에 고정시키는 시도가 필요하다. 이런 경우 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 구조가 안정성을 증가시킨다.

4. 결 론

최근 들어 금속(또는 비금속) 및 금속 킬레이트의 전기적 및 광학적 기능을 필름에 적용한 사례가 늘고 있으며 유기 발광 소자, 선택적 기체 분리막, 전도성 고분자 필름, 기체 센서, 광 센서, 반도체, 생체 소재 등의 응용 분야에 적용되고 있다. 진공속에서의 고분자 중합은 고분자 단량체의 저온 플라즈마에 의한 플라즈마 중합과 UV에 의한 광중합으로 분류되어 하이브리드 필름의 고분자 기질로 쓰이고 있다. 저온 플라즈마 중합에는 많은 종류의 단량체가 쓰일 수 있고 그 응용 분야가 넓은 것이 특징이다. 반면, 광중합인 경우 단량체가 제한적으로 쓰이고 진공 또는 상압 분위기에서도 이용할 수 있어 표면 코팅에 많이 쓰인다. 기존의 고분자와 금속 킬레이트를 용매에 용해시켜 필름 캐스팅에 의한 고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름 제작도 많이 시도되었으나 금속 킬레이트의 용해도 제약으로 인하여 금속 킬레이트 부과 함량을 증가시킬 수 없는 단점이 있다.

금속 킬레이트는 고유한 광학적 또는 전기적 성질을 가지고 있으나 결정화 되기 쉬우며, 열에 의해서 분자 간의 유동이 생기고, 흡습성을 가지고 있어 열화 반응을 촉진하기도 한다. 금속 킬레이트는 진공에서 증발 속도가 빠른 경우 큰 cluster가 형성되기 쉬워 결정화를 가속시키는 요인이 될 수도 있다. 유기 발광체의 경우 결정이 성장한 영역에서 PL 강도는 급격하게 감소하여 흑점이 보이게 되며 소자의 수명을 단축시킨다. 또한, 금속 킬레이트 cluster 테두리에 위치한 물의 영향으로 결정이 다른 영역보다 빠르게 성장하면서 결정 영역의 부피도 증가되고 온도와 습도가 상승하면서 금속 킬레이트는 주변의 물과 반응하기 시작하며 동시에 결정도 급속하게 성장하게 된다

고분자/금속 킬레이트 하이브리드 필름은 금속 킬레이트의 부피 분율을 0.8-0.9까지 높일 수 있으며 금속 킬레이트를 높은 밀도의 고분자 기질에

고정시켜 결정 성장을 억제시키고 substrate에 강한 부착성이 있어 견고한 필름을 형성한다. 또한, 향후 하이브리드 생체 재료와 반도체 소재 및 전극 등의 첨단 분야에도 적용할 수 있어 매우 다양한 하이브리드 소재가 등장할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. H. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
2. J. Hourston, J. M. Lane, and N. A. MacBeath, *Polymer Int'l*, **26**, 17 (1991).
3. Alig and W. Jenniger, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, 246 (1998).
4. W. Wise, W. D. Cook, and A. A. Goodwin, *Polymer*, **41**, 4625 (2000).
5. D. Chen, J. P. Pascault, R. J. Bertsch, R. S. Drake, and A. R. Siebert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1959 (1994).
6. M. Gazicki and H. Yasuda, *Plasma Chem. Plasma Process*, **36**, 279 (1983).
7. P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. K. Shi, and M. Hall, *Displays*, **22**, 65 (2001).
8. H. Biederman, L. Martinu, D. Slavinska, and L. Chudacek, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 607 (1988).
9. N. Morosoff, S. D. Clymer, and A. L. Crumbliss, *Proc. IUPAC 9th Intl. Symp. On Plasma Chemistry*, **2**, 1145 (1989).
10. N. Morosoff, S. D. Clymer, J. M. Skelly, and A. L. Crumbliss, *J. Appl. Polym. Sci. Symposia*, **46**, 315 (1990).
11. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 75 (1976).
12. E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, and A. E. Martell, *Chem. Rev.*, **84**, 137 (1984).
13. K. Nakamoto, *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 363 (1990).
14. H. Zitter and H. Plenck, *J. Biomed. Res.*, **21**, 881 (1987).
15. M. Yang and S. K. Wu, *Surf. Coat. Tech.*, **127**, 274 (2000).
16. B. Gupta, C. Plummer, I. Bisson, P. Frey, and J. Hilborn, *Biomaterials*, **23**, 863 (2002).
17. H. Nomura, P. W. Kramer, and H. Yasuda, *Thin Solid Films*, **118**, 187 (1984).
18. R. K. Sathir, W. J. James, and R. A. Auerbach, *Thin Solid Films*, **97**, 17 (1982).
19. A. K. Hays and D. M. Haaland, *ACS Org. Coatings*

- & *Appl. Polym. Sci. Proc.*, **47**(2), 383 (1982).
20. J. S. Sandved and K. Kristiansen, *Vacuum*, **27**, 235 (1977).
 21. K. S. Chen, N. Inagaki, and K. Katsuura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4655 (1982).
 22. R. Szeto and D. W. Hess, *J. Appl. Phys.*, **52**, 903 (1981).
 23. M. R. Wertheimer, J. E. Klemberg-Sapieha, and H.P. Schrieber, *Thin Soild Films*, **115**, 109 (1934)
 24. J. Hollahan, T. Wydeven, and C. Johnson, *Appl. Opt.*, **13**, 1844 (1974).
 25. J. R. Hollahan, T. Wydeven, and C. C. Johnson, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. (Opt. Coat.: Appl. Util.)*, **50**, 229 (1975).
 26. T. Wydeven and C. C. Johnson, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 650 (1981).
 27. S. Morita, G. Sawa, and M. Ieda, *J. Appl. Phys.*, **44**, 2435 (1973).
 28. H. Biederman, *Vacuum*, **31**, 285 (1981).
 29. R. K. Sadhir, W. J. James, and R. A. Auerbach, *Thin Soild Films*, **97**, 17 (1982).
 30. B. Kny, W. J. James, L. L. Levenson, and R. A. Auerbach, *Thin Soild Films*, **85**, 23 (1981).
 31. R. Szeto and D. W. Hess, *Thin Soild Films*, **78**, 125 (1981).
 32. J. E. Klemberg-Sapieha, S. Sapieha, M. R. Werthiemer, and A. Yelon, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 104 (1980).
 33. P. K. Tien, R. J. Martin, and G. Smolinsky, *Appl. Opt.*, **12**, 1909 (1973).
 34. L. F. Thompson and G. Smolinsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1179 (1972).
 35. T. Wydeven and R. Kubacki, *Appl. Opt.*, **15**, 132 (1976).
 36. T. Wydeven, *Appl. Opt.*, **16**, 717 (1977).
 37. L. Lecamp, F. Houllier, B. Youssef, and C. Bunel, *Polymer*, **42**, 2727(2001).
 38. L. Martinu, *Solar Energy Materials*, **15**, 21 (1987).
 39. L. Martinu and A. Fejfar, *Materials Sci.*, **13**, 173(1987).
 40. A. Hejfar, L. Martinu, and I. Ostadal, *Vacuum*, **39**, 19(1989).