

금속 산화물에 플루오르화 카르복시산을 흡착시킨 소수성 표면의 제조

하기룡[†] · 이명희^{*} · 정진갑^{**}

계명대학교 공과대학 화학공학과, *한국생산기술연구원 섬유환경분석실, **계명대학교 자연과학대학 화학과
(2005년 3월 21일 접수, 2005년 5월 27일 채택)

The Production of Hydrophobic Surfaces by the Adsorption of Perfluorocarboxylic Acids onto Metal Oxides

Ki Ryong Ha[†], Myunghee Lee^{*}, and Chinkap Chung^{**}

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

*Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

**Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received March 21, 2005; accepted May 27, 2005)

몇 가지 금속 산화물에 플루오르로 치환된 카르복시산의 자기조립박막을 제조하였다. 사슬 길이의 영향을 비교하기 위하여 퍼플루오르도데칸 산과 퍼플루오르옥타데칸 산을 사용하였다. 사용된 금속 산화물은 알루미나, 탄탈리아, 티타니아, 지르코니아였다. 자기조립박막의 형성은 DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) 분광법으로 확인하였다. 퍼플루오르탄화수소는 소수성을 가지므로 형성된 자기조립박막도 소수성을 지닐 것으로 예측된다. 형성된 자기조립박막의 DRIFT 스펙트럼의 품질은 금속산화물의 성분 원소뿐만 아니라 분말의 크기에 따라서도 달라졌다.

The self-assembled monolayers (SAMs) of perfluorocarboxylic acids were fabricated on several metal oxide powders. Perfluorododecanoic acid and perfluoroctadecanoic acid were used to study the effect of chain length on SAM. Alumina, Tantalum, Titania, and Zirconia were the metal powders used. The formation of the SAMs was confirmed by DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) spectroscopy. Since the perfluorohydrocarbons are well known for their hydrophobicity, the resulting monolayers are also expected to have high hydrophobicity. The quality of DRIFT spectra of SAMs was dependent on the powder size as well as the element of metal oxides.

Keywords: hydrophobic surface, perfluorocarboxylic acids, metal oxide

1. 서 론

최근 다양한 응용 가능성 때문에 유기 박막 필름에 대한 관심이 고조되고 있다. 고체 표면에 유기 박막을 제조하기 위해서는 Langmuir 필름을 고체 지지체에 이전시켜서 제조하는 Langmuir-Blodgett (LB) 필름법과 금속 표면에 특정 분자의 머리 부분이 고체 지지체에 자발적으로 화학 흡착하는 성질을 이용하는 자기조립 방법이 있다. 이 중에서 자기조립 단분자막(SAM)은 다음과 같은 매력적인 장점을 때문에 활발한 연구가 이루어지고 있다[1]. 첫 번째로 원하는 유기물질의 용액에 금속 고체를 담가 두면 자발적인 화학 흡착에 의해 SAM이 제조되는 제조의 용이성과 둘째는 분자 구조의 끝 부분의 기능을 변경함으로써 표면 성질의 조율 가능성이, 셋째로 꼬리 부분의 작용기를 변화시켜 다른 화합물과 반응시킴으로서 복잡한 구조의 단위부분으로의 사용 용이성이, 그리고 이러한 특징들을 이용한 응용 가능성이 매우 크다는 점 등이 있다. SAM법은 사용하는 유기물질의 작용기가 고체

기질에 자발적으로 화학 흡착하는 성질을 이용하기 때문에 LB막보다 안정한 필름을 제조할 수 있는 장점이 있지만 사용 가능한 유기물질과 고체 기질의 종류가 한정된다는 단점도 있다. 이러한 제한성 때문에 지금까지의 SAM 연구는 티올이나 다이설파이드, 설파이드 등의 황화합물이 금이나 은 등에 흡착하는 것이나 카르복시산이 은이나 알루미늄에 흡착하는 것, 실란이 실리콘에 흡착하는 것들에 한정되어 있었다[2-5].

금속이 아닌 금속 산화물 표면에도 자기조립 방법을 이용하여 박막을 형성할 수 있다. 특히 촉매 및 크로마토그래피의 정지상으로의 응용 가능성으로 인하여 알루미나의 표면에 사슬구조의 카르복시산을 흡착시켜 알루미나 표면에 매우 안정한 소수성 표면을 제조하는 연구가 이루어지고 있다[6].

한편, 금속 표면의 소수성을 증가시키고 표면 에너지를 임의로 제어하기 위해서는 카르복시산의 말단기가 $-(CH_2)_nCH_3$ 보다 $-(CF_2)_nCF_3$ 로 이루어진 것을 사용하여 금속 산화물 표면에 화학 흡착시키는 것을 고려하여 볼 수 있다. 즉, 금속 표면에 $-(CH_2)_nCH_3$ 기 대신 $-(CF_2)_nCF_3$ 기를 도입함으로써 테플론과 같은 표면을 조성하여 19

† 주 저자(e-mail: ryongi@kmu.ac.kr)

dyn/cm 이하의 아주 낮은 표면에너지를 가진 표면을 제조하면 물 및 탄화수소와 같은 유기 물질이 흡착할 수 없는 표면의 제조가 가능하다. 접촉각과 표면 에너지와의 관계를 이용하여 플루오르로 치환된 분자를 흡착한 표면의 에너지를 측정할 수 있다[7]. 이러한 플루오르로 치환된 분자들의 저마찰성을 이용하여 고속으로 회전하는 컴퓨터의 하드 디스크 표면에 이 분자들을 흡착시켜 헤드와의 마찰을 줄일 수 있으며, 퍼플루오르화된 분자의 표면에너지가 매우 낮아서 탄화수소 분자들이나 물 분자들을 배척하는 성질을 이용하여 고체 표면에 대한 유기 오염 물질들의 흡착을 방지하는 목적으로 응용이 가능하다[8]. 현재까지 알려진 바로는 $C_nF_{2n+1}COOH$ 형태의 퍼플루오르화 카르복시산의 경우 $n=3\sim 8$ 인 물질은 물에 대한 용해도가 크지만, $n=10, 12, 14$ 인 물질은 물에 대한 용해성이 매우 낮아서 1,1,2-trichlorotrifluoroethane에 용해시켜 사용하고 있다. 그러나 $n=17$ 인 perfluorooctadecanoic acid의 경우에는 적당한 용매가 발견되지 않아서 지금까지 연구가 거의 이루어지지 않고 있었다. 따라서 이 물질을 사용한 금속 표면에서의 화학흡착에 대한 기본 연구 및 응용성에 대한 연구는 많이 부족한 편이다.

이 연구에서는 퍼플루오르카르복시산이 보통의 카르복시산보다 산성이 큰 것을 이용하여 Al_2O_3 이외에도 TiO_2 , ZrO_2 및 Ta_2O_5 와 같은 여러 금속 산화물의 표면에 소수성이 큰 퍼플루오르카르복시산의 자기조립박막을 형성하려고 시도하였으며 자기조립박막의 형성여부를 DRIFT 분광법으로 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약과 기질

본 실험에서 사용된 perfluorododecanoic acid [$CF_3(CF_2)_{10}COOH$]와 perfluorooctadecanoic acid [$CF_3(CF_2)_{16}COOH$]는 Oakwood products사의 시약을 사용하였다. 그리고 사용된 기질(substrate)은 모두 분말형태로서 Ag 와 4가지의 금속산화물을 사용하였다. Ag 분말(99.9% 이상)은 지름이 $2\sim 3.5\ \mu m$ 이며, Al_2O_3 분말은 nanopowder를 사용하였고, Ta_2O_5 분말(99.99%)은 지름이 $5\ \mu m$ 미만이며, TiO_2 분말(99.9% 이상)은 지름이 $5\ \mu m$ 미만이고, ZrO_2 분말(99.9%)은 지름이 $1\ \mu m$ 미만이다. 실험에 사용된 분말은 모두 Aldrich사에서 구입하였다. 용매로 사용된 무수 에탄올은 Merck사의 고순도(99.8% 이상)시약을 사용하였고, *n*-헥산은 Aldrich사의 순도가 98.5%인 ACS spectrometric grade의 시약을 사용하였다. 접촉각 측정용 CH_2I_2 는 Aldrich사의 순도 99%인 시약을 사용하였다. FTIR 측정에 사용되는 potassium bromide (KBr)는 수분의 영향을 줄이기 위하여 사용하기 직전에 덩어리(chunk)를 갈아서 사용하였다. 본 실험에서 사용된 시약들은 모두 별 다른 정제과정을 거치지 않고 구입한 그대로 사용하였다.

2.2. 기기

모든 FTIR 스펙트럼의 측정은 Deuterated triglycine sulfate (DTGS) 검출기가 장착된 Jasco사의 FT/IR-620 Fourier transform infrared spectrometer를 사용하였다. Ag 분말 또는 금속 산화물 분말 표면에 형성된 유기 단분자막의 적외선 스펙트럼 측정은 Pike사의 diffuse reflectance accessory인 EasiDiff를 사용하였다. 각 스펙트럼은 $2\ cm^{-1}$ 의 resolution으로 256번 측정하였으며, Kubelka-Munk 단위로 표시하였다. 단, Ag 분말은 다른 분말들과는 달리 적외선을 투과하지 못하므로 Kubelka-Munk 단위를 사용할 수 없었다. 따라서 Ag 분말에 흡착된 유기 물질의 DRIFT 스펙트럼은 흡광도로 표시하였다. 각 물질이 기

질 표면에 흡착되기 전의 고체 분말 상태의 시료에 대한 적외선 스펙트럼은 시료와 KBr을 각각 곱게 간 다음 혼합하여 DRIFTS accessory를 사용하여 측정하였으며, Kubelka-Munk 단위로 표시하였다. 접촉각은 Tantec사의 contact angle meter (Model: CAM-MICRO)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 금속 분말 표면에서의 단분자막 형성

금속산화물 표면에 입혀진 단분자막을 연구하기 위해서 먼저 사용할 각 분말을 초음파 세척기를 사용하여 *n*-헥산과 무수 에탄올의 순서로 세척하여 표면에 묻어있는 유기물을 제거한다. 실험에서 사용된 분말의 양은 실험하기 위해 필요한 최소량을 사용하였으며, 각 용액 20 mL에 대해 Ag 분말, Ta_2O_5 분말과 ZrO_2 분말은 각각 0.2 g을 사용하였고, Al_2O_3 분말과 TiO_2 분말은 각각 0.1 g을 사용하였다. 세척 후에는 pore size가 $0.2\ \mu m$ 인 나일론 멤브레인을 장착한 여과장치를 사용하여 여과하고 질소기체를 흘려 건조시켰다. 이렇게 처리한 분말을 흡착시키고자 하는 물질이 원하는 농도로 용해된 무수 에탄올을 용액에 4 h 동안 담가두었다. 이 때 $CF_3(CF_2)_{16}COOH$ 는 무수 에탄올에 1 mM의 농도가 되도록 용해하여 용액을 제조하였다. 반면, $CF_3(CF_2)_{10}COOH$ 의 경우에는 무수 에탄올에 대한 용해도가 커서 농도가 5 mM이 되도록 용액을 제조하였다. 일반적으로 용해도가 큰 물질인 경우 같은 농도에서 금속기질에 흡착되는 양은 줄어들 것으로 생각된다. 따라서 조밀한 단분자막을 형성하기 위해서 용액의 농도를 더 진하게 해 주었다. 흡착 중에는 시료의 고른 흡착을 위하여 용액을 자석젓개(magnetic stirrer)로 계속 저어 주었다. 흡착 후의 분말은 나일론 멤브레인을 장착한 유리 여과장치로 여과하고 무수 에탄올로 세척한 후 건조하였다. $CF_3(CF_2)_{10}COOH$ 무수 에탄올 용액의 경우에는 여과하기가 쉬웠으나, $CF_3(CF_2)_{16}COOH$ 무수 에탄올 용액의 경우에는 용액자체의 여과가 힘들어서 다음과 같은 방법으로 실험하였다. 즉, $CF_3(CF_2)_{16}COOH$ 의 고른 흡착을 위하여 용액을 자석 젓개로 4 h 동안 저어준 후 방치해 두어 금속분말을 가라앉힌 후 위의 맑은 액을 빼내고 무수 에탄올을 부어서 용액을 10배 이상 흐석시킨 후 나일론 멤브레인을 장착한 유리 여과장치로 여과하고 무수 에탄올로 충분히 세척한 후 건조하여 적외선 스펙트럼을 측정하였다. 기준 스펙트럼을 측정하기 위해 사용된 금속 분말은 적외선 스펙트럼을 측정하기 직전에 초음파 세척기를 이용하여 *n*-헥산과 무수 에탄올의 순서로 세척한 후 여과, 건조하여 사용하였다.

2.4. 접촉각 측정

금속 산화물 표면에 입혀진 단분자막에 의한 표면 에너지 변화를 보기 위한 접촉각 실험은 다음과 같이 행하였다. 측정에 사용하고자 하는 알루미늄이 코팅된 3 cm × 3 cm PMMA 판{(주)태양기전의 알루미늄이 30 nm 두께로 PMMA 판에 스퍼터링 코팅된 half-mirror용 제품}을 거품을 적게 형성하는 액체세제(Det-O-Jet, Sigma-Aldrich) 0.05 mL가 들어있는 400 mL의 중류수에 넣고 초음파로 10 min간 세척한 후 무수 에탄올로 헹군 다음 공기를 불어 건조한다. 측정하고자 하는 물질 1 mM 용액 5 mL에 위의 세척된 PMMA 판을 1 min간 담가 막을 형성하고 다시 무수 에탄올로 세척한 후 hot plate에서 70 °C로 10 min간 건조시킨 후 접촉각을 중류수와 CH_2I_2 를 사용하여 5회 측정하여 평균을 구하였다.

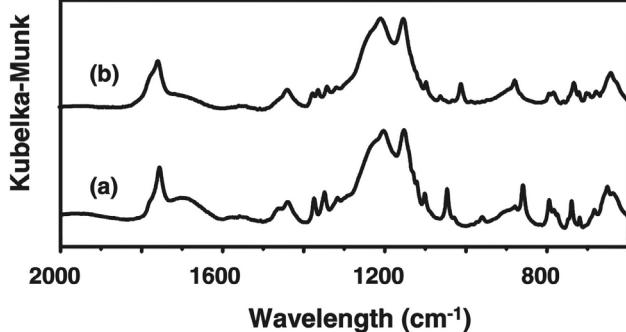


Figure 1. DRIFT spectra of (a) neat $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ diluted with KBr powder, and (b) neat $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ diluted with KBr powder.

3. 결과 및 고찰

이 연구에서는 금속과 금속 산화물의 분말 표면에 플루오르화 카르복시산을 흡착시킨 다음 형성된 자기 조립 박막을 DRIFT 분광법으로 분석하고, 플루오르화 카르복시산으로 입혀진 표면의 접촉각을 측정하여 표면의 친수성/소수성이 변함을 관찰하였다.

3.1. 순수 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 및 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 의 스펙트럼

흡착 전후의 변화를 알기 위하여 흡착시키고자 하는 perfluorododecanoic acid와 perfluoroctadecanoic acid의 적외선 스펙트럼을 측정하여 Figure 1의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 이 두 스펙트럼은 시료를 KBr 분말에 희석하여 DRIFTS accessory를 사용하여 측정하였다. Figure 1의 (a)와 (b) 스펙트럼들을 보면, 탄화수소인 stearic acid의 -COOH기의 C=O 신축진동에 의한 봉우리가 1703 cm^{-1} 에서 나타나는 것에 비하여 훨씬 높은 파수인 1756 cm^{-1} 및 1758 cm^{-1} 에서 -COOH기의 C=O 신축진동의 봉우리가 각각 나타남을 알 수 있다. 이는 플루오르화 카르복시산의 탄소에 붙어있는 전자를 잡아당기는 불소의 영향이다.

또한 두 경우 모두 시료를 준비한 후 바로 측정한 스펙트럼은 Figure 1과 같았으나 시료를 준비하고 시간이 경과한 후 측정하면 1694 cm^{-1} 와 1463 cm^{-1} 의 봉우리가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 McQuillan 등이 이미 관찰했던 것과 같이, 흡수되는 물 분자의 영향에 의해 물 분자의 굽힘 진동 봉우리의 세기가 변하여 나타나는 것이다[9]. 따라서 질소 분위기에서 측정하는 경우가 아니면 수분의 영향을 특히 많이 받는 것을 알 수 있었다.

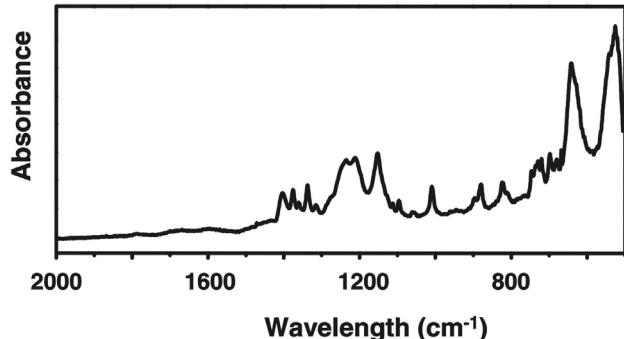


Figure 2. DRIFT spectrum of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ monolayer on Ag powder.

3.2. 금속 및 금속 산화물의 분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 의 스펙트럼

먼저 각 금속 분말들의 single beam 스펙트럼을 관찰함으로써 각 금속 분말마다 관찰할 수 있는 영역이 제한됨을 볼 수 있었다. 금, 은의 경우 금속 표면에 수직한 진동 방식이 평행한 방향의 진동 방식보다 커지는 것이 일반적이며 $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 의 전 영역에서 관찰이 가능하다[10]. 그러나 나머지 금속 분말들의 경우에는 1000 cm^{-1} 이하에서는 투과도가 너무 작아서 그 흡수를 관찰하는 것이 힘들 것으로 생각되며 실제 스펙트럼에서도 1000 cm^{-1} 이하에서는 잡음이 심하여 기준선이 좋지 못한 것을 관찰할 수 있었다. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 가 Ag분말, Ta_2O_5 분말과 TiO_2 분말에 흡착되었을 때보다 Al_2O_3 분말과 ZrO_2 분말에 흡착되었을 경우 적외선 스펙트럼에서 그 흡수세기가 훨씬 더 큰 것을 관찰할 수 있었다. 이는 분말의 크기와 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉, Ag분말, Ta_2O_5 분말, TiO_2 분말에 비해 Al_2O_3 분말과 ZrO_2 분말은 그 크기가 작으며 따라서 전체 표면적은 늘어나서 실제 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 의 양이 훨씬 많을 것이며 이로 인하여 흡수세기가 증가되었을 것으로 생각된다.

Figure 2는 Ag분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼이며, Figure 3은 각 금속산화물 분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 의 스펙트럼들이다. 금속산화물 표면에 흡착되기 전의 고체 분말 상태의 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 시료에 대한 적외선 스펙트럼과 Ag, 각 금속산화물 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 의 스펙트럼으로부터 관찰된 흡수 봉우리들에 대한 peak assignment와 그 위치를 Table 1에 나타내었다. 실제로는 더 많은 흡수 봉우리들이 관찰되나 해석에 필요한 흡수 봉우리들만을 나타내었다[11,12]. Figure 2에서 볼 수 있듯이 Ag분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼은 Figure 3에 보이는

Table 1. Peak Positions (in cm^{-1}) and Mode Assignments for $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ Powder Dispersed in KBr and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$ Monolayers Adsorbed on Metal Oxides

Assignments	Powder (in KBr)	Monolayers on				
		Ag	Al_2O_3	Ta_2O_5	TiO_2	ZrO_2
v(C=O)	1758	-	-	1755*	1763*	-
v _{as} (CO ₂)	-	-	1682	1667	1679	1659
v _s (CO ₂)	-	1403	1424	1426	1432	1445
v(CF ₂), v(CF ₃)	-	1235	1253	-	-	1234*
v(CF ₂ , A ₂) + v(CF ₃)	1210	1212	-	1210	1212	1211
v _s (CF ₂ , E ₁), δ(CF ₂)	1154	1153	1166	1153	1154	1157

* shoulder peak

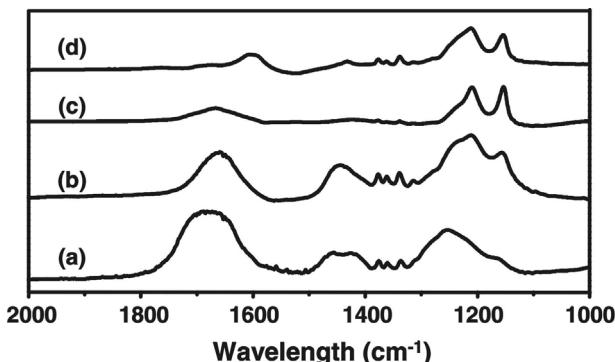


Figure 3. DRIFT spectra of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ monolayer on (a) Al_2O_3 powder, (b) ZrO_2 powder, (c) Ta_2O_5 powder, (d) TiO_2 powder.

다른 금속 산화물의 분말들에 비해 흡수 봉우리가 더 많은 것을 볼 수 있다. 또한 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}/\text{KBr}$ 에서 관찰되던 -COOH기의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동에 해당하는 1758 cm^{-1} 의 흡수 봉우리가 사라지고 대신 1403 cm^{-1} 에서 CO_2^- 대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리가 관찰되는 것을 볼 수 있었다. Carboxylic acid의 경우 수소가 떨어져 나간 carboxylate의 형태로 Ag표면에 화학 흡착된다는 것은 잘 알려져 있다 [13]. 따라서 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 경우에도 Ag분말에 carboxylate의 형태로 흡착되는 것으로 생각된다. 이 때 CO_2^- 비대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리가 관찰되지 않으며, 이는 carboxylate의 두 산소 원자가 Ag표면에 대칭적으로 흡착되고 따라서 분자주축은 Ag표면에 수직하게 배열되기 때문이다. 즉, 표면선택규칙에 의해서 전도성의 금속 표면에 전자기파가 비추어 질 때 진동에 의한 쌍극자 모멘트의 변화가 금속표면에 수직한 진동방식은 증폭되지만 금속표면에 평행한 진동방식은 상쇄되어 없어지므로 Ag표면에 대해 수직방향으로 배열된 CO_2^- 대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리는 나타나며, Ag표면에 평행한 방향으로 배열되는 CO_2^- 비대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리는 관측되지 않는 것이다. Kim 등도 Ag 분말에 흡착된 stearic acid의 DRIFT 스펙트럼에서 같은 현상을 관찰하였다[14]. 또한 분자주축에 평행한 진동방식으로서 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH} / \text{KBr}$ 스펙트럼에서는 shoulder로 관찰되던 1235 cm^{-1} 의 흡수 봉우리의 세기가 증가하는 것으로 보아 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자가 Ag표면에 수직하게 흡착되는 것을 재확인할 수 있었다.

Figure 3은 각 금속 산화물 분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 스펙트럼으로 4가지 금속산화물 모두 1758 cm^{-1} 에서 관찰되던 -COOH기의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동의 흡수 봉우리가 거의 사라지는 것을 볼 수 있었다. 반면, CO_2^- 비대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리는 $1660 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. TiO_2 분말의 경우 이 봉우리는 작아지고 1600 cm^{-1} 부근에서 크고 넓은 봉우리가 관찰되는데 이 흡수 봉우리는 덜 견조된 수분에 의한 것으로 견조 정도에 따라 크기가 변한다. 이 경우는 다른 분말의 경우보다 TiO_2 분말에서의 흡수 봉우리 크기가 작아 스펙트럼을 확대할 때 두드러진 현상이다. 또한 CO_2^- 대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리도 $1425 \sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된다.

이와 같이 4가지 금속산화물 모두 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동의 흡수 봉우리가 사라지고 대신 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 흡수 봉우리가 관찰되는 것으로 보아 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자는 이를 금속 산화물을 분말 표면에 carboxylate의 형태로 흡착되는 것으로 생각된다. McQuillan은 본 실험에서 사용한 것과 같은 4가지 금속산화물 표면에

여러 가지 aliphatic carboxylic acid를 흡착시켰으며, 이 실험에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다[15]. 한편, Ag분말에서와는 달리 4가지 금속산화물 모두에서 CO_2^- 비대칭 신축진동이 크게 관찰되며, 이는 이를 금속산화물들이 Ag와는 달리 전도성이 아니기 때문으로 사료된다. 또한 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 두 흡수 봉우리를 비교해 보면, Al_2O_3 분말과 Ta_2O_5 분말에서는 CO_2^- 대칭 신축진동에 비하여 CO_2^- 비대칭 신축진동의 흡수 봉우리 세기가 훨씬 더 큰 것을 볼 수 있으나 TiO_2 분말과 ZrO_2 분말에서는 두 흡수 봉우리의 흡수세기가 비슷해지는 것을 볼 수 있었다.

Ta_2O_5 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 스펙트럼에서 평면에 평행한 진동방식에 해당하는 1667 cm^{-1} 의 흡수 봉우리는 크게 나타나는 반면 평면에 수직인 진동방식에 해당하는 1426 cm^{-1} 의 흡수 봉우리는 상대적으로 아주 작게 나타나는 것을 볼 수 있다.

반면, ZrO_2 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 스펙트럼에서는 평면에 평행한 진동방식에 해당하는 1157 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기가 감소하고 평면에 수직인 진동방식에 해당하는 1445 cm^{-1} 의 흡수 봉우리가 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자가 Ta_2O_5 분말과 ZrO_2 분말에 대해 다른 각도로 기울어져서 흡착되기 때문으로 사료된다.

다만, Al_2O_3 분말에서는 평면에 수직인 진동방식에 해당하는 1253 cm^{-1} 부근에서 넓은 흡수 봉우리가 관찰되며 이에 비하여 평면에 수직인 진동방식에 해당하는 1166 cm^{-1} 의 흡수 봉우리는 shoulder로 약하게 관찰된다. 그리고 두 흡수 봉우리 모두 다른 분말에 비해 높은 파수로 이동된 것을 관찰할 수 있었다.

3.3. 금속 분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼

Ag분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼은 Figure 4에, 그리고 각 금속산화물 분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 스펙트럼은 Figure 5에 나타내었다. 금속산화물 표면에 흡착되기 전의 고체 분말 상태의 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 시료에 대한 적외선 스펙트럼과 Ag, 그리고 각 금속산화물 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 의 스펙트럼으로부터 관찰된 흡수 봉우리들에 대한 peak assignment와 그 위치는 Table 2에 나타내었다.

Figure 4에서 보면, Ag분말 표면에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼은 Figure 2의 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼과 매우 비슷한 것을 볼 수 있다. 이는 두 분자의 구조가 사슬의 길이 외에는 차이가 없기 때문이다. Figure 1(b)의 KBr 스펙트럼과 비교할 때, 이 스펙트럼에서도 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동에 해당하는 1756 cm^{-1} 의 흡수 봉우리가 사라지고 대신 1406 cm^{-1} 에서 CO_2^- 대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리가 관찰된다. 따라서 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서와 마찬가지로 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자도 Ag표면에 carboxylate의 형태로 두 개의 산소 원자가 Ag표면에 대칭적으로 흡착되어 분자주축이 Ag표면에 수직인 형태로 흡착되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 분자주축에 평행한 진동방식인 1233 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기가 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 에서보다 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 에서 더 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Figure 5를 보면 4가지 금속산화물 모두 1756 cm^{-1} 부근에서 관찰되던 -COOH기의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동의 흡수 봉우리가 완전히 사라지고, CO_2^- 비대칭 신축진동에 해당하는 흡수 봉우리가 $1670 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 에서 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 CO_2^- 대칭 신축진동에 해당하는 흡수봉우리도 $1415 \sim 1425 \text{ cm}^{-1}$ 부근에서 관찰된다. 이와 같이 4가지 금속산화물 모두 -COOH기의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동의 흡수 봉우리가

Table 2. Peak Positions (in cm^{-1}) and Mode Assignments for $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ Powder Dispersed in KBr and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ Monolayers Adsorbed on Metal Oxides

Assignments	Powder (in KBr)	Monolayers on				
		Ag	Al_2O_3	Ta_2O_5	TiO_2	ZrO_2
$\nu(\text{C=O})$	1756	-	-	-	-	-
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$	-	-	1679	1680	1689	1670
$\nu_s(\text{CO}_2^-)$	-	1406	1416	1414	1419	1424
$\nu(\text{CF}_2), \nu(\text{CF}_2)$	1223*	1233	1250	1252	1254	1251
$\nu(\text{CF}_2, \text{A}_2) + \nu(\text{CF}_3)$	1203	1209	1227*	1227	1230	1225
$\nu_s(\text{CF}_2, \text{E}_1), \delta(\text{CF}_2)$	1152	1153	1158	1156	1154	1157

* shoulder peak

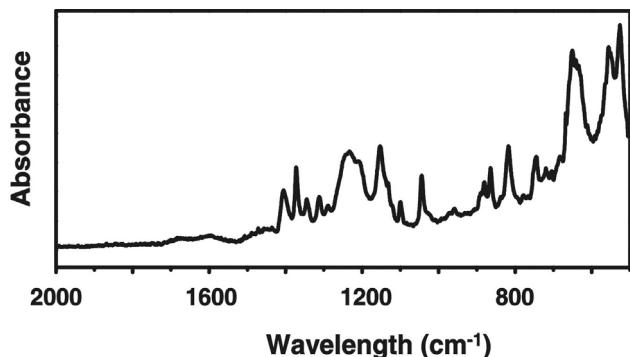


Figure 4. DRIFT spectrum of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ monolayer on Ag powder.

완전히 사라지고 대신 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 흡수 봉우리가 관찰되는 것으로 보아 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자와 마찬가지로 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 분자도 이를 금속산화물 분말 표면에 carboxylate의 형태로 흡착되는 것으로 생각된다.

Al_2O_3 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼은 Al_2O_3 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼과 거의 비슷하며, 넓게 나타나던 각 흡수 봉우리의 폭이 전반적으로 좁아진다. 같은 위치에서 같은 작용기에 의한 흡수봉우리의 폭이 좁아지는 것은 각 분자들이 좀 더 균일한 환경에 있는 것을 의미하며 따라서 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서보다 배열이 더 조밀해진 것을 알 수 있다.

ZrO_2 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼에서는 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼에 비해 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 두 흡수 봉우리 사이의 간격($\Delta\nu$)이 214 cm^{-1} 에서 246 cm^{-1} 로 더 넓어진 것을 볼 수 있다. 그리고 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서는 1211 cm^{-1} 에서 관찰되던 흡수 봉우리가 1225 cm^{-1} 로 이동하고 shoulder로 관찰되던 1251 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기가 증가한 것을 볼 수 있다.

Ta_2O_5 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼은 Ag 분말이나 Al_2O_3 , 혹은 ZrO_2 분말에 입혀진 단분자막의 스펙트럼들에 비해 전체적인 흡수세기가 아주 많이 줄어든 것을 관찰할 수 있다. 반면, CO_2^- 비대칭 신축진동의 흡수 봉우리 세기는 상대적으로 증가하면서 그 폭이 좁아진 것을 볼 수 있으며, ZrO_2 분말에서와 마찬가지로 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 두 흡수 봉우리 사이의 간격($\Delta\nu$)이 241 cm^{-1} 에서 266 cm^{-1} 로 더 넓어진 것을 볼 수 있다. 그리고 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서는 1210 cm^{-1} 에서 관찰되던 흡

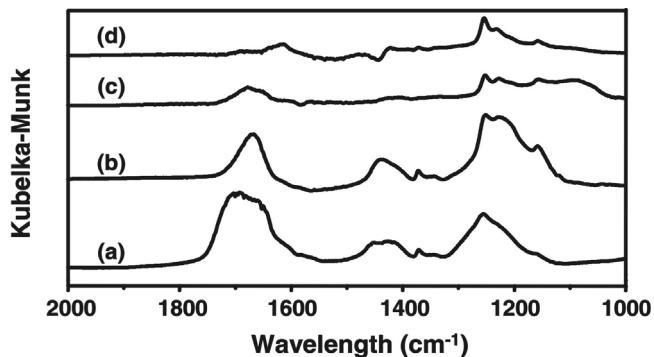


Figure 5. DRIFT spectra of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ monolayer on (a) Al_2O_3 powder, (b) ZrO_2 powder, (c) Ta_2O_5 powder, (d) TiO_2 powder.

수 봉우리가 1227 cm^{-1} 로 이동하고, shoulder로 나타나던 1252 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기가 상대적으로 많이 증가한 반면, 1156 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기는 상대적으로 감소한 것을 볼 수 있다.

TiO_2 분말에 흡착된 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼도 Ta_2O_5 분말에서와 마찬가지로 Ag나 Al_2O_3 , ZrO_2 분말에 입혀진 단분자막의 스펙트럼에 비해 전체 흡수세기가 많이 줄어든 것을 볼 수 있다. 그리고 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 두 흡수 봉우리 사이의 간격($\Delta\nu$)이 247 cm^{-1} 에서 270 cm^{-1} 로 더 넓어진 것을 볼 수 있다. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서는 1212 cm^{-1} 에서 관찰되던 흡수 봉우리가 1230 cm^{-1} 로 이동하고, shoulder로 나타나던 1254 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기가 상대적으로 많이 증가한 반면, 1154 cm^{-1} 의 흡수 봉우리 세기는 상대적으로 감소한 것을 볼 수 있다. 또한, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막에서 1606 cm^{-1} 에서 관찰되던 흡수 봉우리가 1617 cm^{-1} 로 이동하면서 흡수세기가 감소한 것을 볼 수 있다.

위의 결과들을 정리해 보면 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼에 비해 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$ 단분자막의 스펙트럼에서는 CO_2^- 비대칭 신축진동과 CO_2^- 대칭 신축진동의 두 흡수 봉우리 사이의 간격($\Delta\nu$)이 더 넓어지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 1250 cm^{-1} 부근의 흡수 봉우리 세기가 상대적으로 크게 증가한 것을 볼 수 있다.

McQuillan의 보고에 의하면 carboxylic acid가 carboxylate의 형태로 배위될 때는 unidentate와 bridging bidentate, 그리고 chelating bidentate의 세 가지 경우가 가능하다고 한다[15]. 이 때 각각의 경우는 적외선 스펙트럼상에서 carboxylate의 두 가지 신축진동의 흡수 봉우리 간격으로부터 구별할 수 있다. 즉, unidentate일 경우에는 두 흡수 봉우리의 간격이 $350 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 이고, bridging bidentate일 경우에는 150

Table 3. Contact Angles of H₂O and CH₂I₂ on the Surface Uncoated and Coated with Stearic Acid, or Perfluorooctadecanoic Acid

contact angles (degree)			
uncoated	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH coated	CF ₃ (CF ₂) ₁₆ COOH coated	
H ₂ O	31	78	99
CH ₂ I ₂	38	46	90

~180 cm⁻¹이며, chelating bidentate일 경우에는 60~100 cm⁻¹이다. 이러한 carboxylate의 두 가지 신축진동의 흡수 봉우리 간격차이로부터 carboxylate의 배위 상태를 알 수 있다[15]. 본 실험에서 관찰한 바에 의하면 금속산화물 분말 표면에 흡착된 두 물질에 대하여 CF₃(CF₂)₁₆ COOH에서보다 CF₃(CF₂)₁₀COOH에서 carboxylate의 두 가지 신축진동의 흡수 봉우리 간격이 더 커지는 것을 볼 수 있는데, 이는 CF₃(CF₂)₁₀COOH 분자가 금속산화물 표면에 흡착될 때 bridging bidentate보다는 unideterminate에 가까운 형태로 흡착될 것이라는 것을 나타낸다.

그리고 분말의 지름이 큰 TiO₂와 Ta₂O₅ 분말에서는 CF₃(CF₂)₁₀COOH 와 CF₃(CF₂)₁₆COOH 스펙트럼의 흡수 봉우리 폭이 차이가 나지 않았으나, 분말의 지름이 1 μm 미만인 ZrO₂ 분말과 Al₂O₃ 분말에서는 CF₃(CF₂)₁₀COOH에서보다 CF₃(CF₂)₁₆COOH 단분자막의 스펙트럼에서 흡수 봉우리가 더 넓게 나타났으며, 이러한 현상은 지름이 가장 작을 것으로 생각되는 Al₂O₃ 분말에서 가장 확실히 나타난다. 이는 평평한 금속에 흡착될 때보다는 지름이 작은 분말에 흡착되면서 더 긴 분자에서 꼬리부분이 무질서해질 가능성이 높기 때문으로 추정된다.

3.4. Perfluorocarboxylic acid의 흡착에 의한 표면의 접촉각 변화

금속이나 금속의 산화물 표면에 perfluorocarboxylic acid가 흡착되어 표면이 소수성으로 변환되는 것을 간접적으로 측정하기 위하여 알루미늄이 코팅된 PMMA판에 여러 가지 카르복시산을 입혀 접촉각을 측정하였다. 실제 표면의 친수성, 소수성 여부는 물(H₂O)의 표면에 대한 접촉각 측정으로 알 수 있으며 diiodomethane (CH₂I₂)의 표면에 대한 접촉각으로 친유성(lyophilic), 소유성(lyophobic) 여부를 알 수 있다. 일반적으로 perfluorooctadecanoic acid는 탄화수소인 stearic acid에 비하여 산성이 더 강하고 더 단단하고 더 큰 단면적을 지니며 소수성이 큰 것으로 알려져 있다[16].

처리 전, stearic acid 및 perfluorooctadecanoic acid로 처리된 표면의 물과 CH₂I₂에 대한 접촉각 결과는 Table 3과 같았다. Stearic acid로 처리된 경우 물과 diiodomethane에 대하여 처리하지 않은 판에 비하여 접촉각이 증가하는 것이 명확히 나타났으며 플루오르로 치환된 perfluorooctadecanoic acid인 경우는 매우 큰 접촉각을 나타내었다. 이는 perfluorooctadecanoic acid가 흡착이 된 표면은 물에 젖지 않는 소수성이 매우 큰 표면을 형성하는 것은 물론 다른 친유성 분자도 잘 흡착하지 않는 표면 에너지가 매우 낮은 표면을 형성한다는 것을 뜻한다. 이러한 표면 에너지가 낮은 표면은 물과 탄화수소 등에 쉽게 오염이 되지 않고 마찰력이 매우 적은 표면을 형성하여 매우 넓은 범위의 응용 가능성이 있다[8].

4. 결 론

플루오르로 전부 치환된 분자들의 저마찰성과 낮은 표면 에너지를 이용한 다양한 응용가능성으로 인해 이를 이용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이 연구에서는 perfluorododecanoic acid [CF₃(CF₂)₁₀COOH] 와 perfluorooctadecanoic acid [CF₃(CF₂)₁₆COOH]를 분말 형태인 Ag,

Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 및 Ta₂O₅ 표면에 화학흡착시켜 단분자막을 형성한 후 그 흡착특성을 DRIFT 방법을 이용하여 연구하였고 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

(1) Ag, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ 및 Ta₂O₅의 5가지 금속 분말 표면에 흡착된 spectrum에 대해 모두 -COOH기의 C=O 신축 진동의 흡수 봉우리가 거의 사라지고 대신 CO₂⁻ 비대칭 신축진동과 CO₂⁻ 대칭 신축진동의 흡수 봉우리가 관찰되는 것으로 보아 CF₃(CF₂)₁₆COOH와 CF₃(CF₂)₁₀ COOH 분자는 이를 금속 분말 표면에 carboxylate의 형태로 흡착되는 것을 보였다. 따라서 친수성인 금속 표면에 자기조립법으로 소수성이 강한 과불화화합물을 흡착시켜 소수성의 표면으로 전환시키는 특성을 규명할 수 있었다.

(2) CF₃(CF₂)₁₀COOH가 흡착된 금속산화물이 CF₃(CF₂)₁₆COOH가 흡착된 금속산화물보다 흡수봉우리의 폭이 전반적으로 좁아지는 것으로부터 CF₃(CF₂)₁₀COOH가 CF₃(CF₂)₁₆COOH보다 배열이 조밀한 단분자막을 형성함을 알 수 있었다.

(3) CF₃(CF₂)₁₀COOH가 흡착된 금속산화물이 CF₃(CF₂)₁₆COOH가 흡착된 금속산화물보다 carboxylate의 두 신축 진동의 흡수 봉우리 간격이 더 커지는 것으로부터 CF₃(CF₂)₁₀COOH 분자가 금속산화물 표면에 흡착될 때 unidendate에 가까운 형태로 흡착되는 것으로 판단된다.

(4) 표면을 CF₃(CF₂)₁₆COOH로 처리하는 경우 표면의 접촉각은 CH₃(CH₂)₁₆COOH로 처리하는 경우와 비교하여 H₂O와 CH₂I₂에 대해 모두 더욱 크게 증가하였다. 즉, CF₃(CF₂)₁₆COOH로 처리하는 경우 소수성의 매우 낮은 표면 에너지를 지니는 표면을 형성하였다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-002-D00038)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Schreiber, *Progress in Surface Sci.*, **65**, 151 (2000).
2. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
3. P. W. Hoffmann, M. Stelzle, and J. F. Rabolt, *Langmuir*, **13**, 1877 (1997).
4. O. Klug and W. Forsling, *Langmuir*, **15**, 6961 (1999).
5. P. J. Thistlethwaite and M. S. Hook, *Langmuir*, **16**, 4993 (2000).
6. M. E. Karaman, D. A. Antelmi, and R. M. Pashley, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **182**, 285 (2001).
7. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, pp. 179, Marcel Dekker, Inc. (1982).
8. A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991).
9. K. D. Dobson and A. J. McQuillan, *Langmuir*, **13**, 3392 (1997).
10. A. Ulman, J. F. Kang, Y. Shnidman, S. Liao, R. Jordan, G.-Y. Choi, J. Zaccaro, A. S. Myerson, M. Rafailovich, J. Sokolov, and C. Fleischer, *Reviews in Molecular Biotechnology*, **74**, 175 (2000).
11. N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York (1990).

12. B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation; A Systematic Approach*, CRC Press (1999).
13. Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4350 (1993).
14. S. J. Lee and K. Kim, *Vib. Spectrosc.*, **18**, 187 (1998).
15. K. D. Dobson and A. J. McQuillan, *Spectrochimica Acta Part A*, **55**, 1395 (1999).
16. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York (1990).