

## 입체규칙성 Poly(methyl methacrylates) 단일층의 이전 특성

정상돈<sup>†</sup> · 김장주 · 최창균\*

한국전자통신연구소 기초기술연구부

\*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 11월 1일 접수, 1994년 3월 3일 채택)

## Transfer Characteristics of Monolayers of Stereoregular Poly(Methyl Methacrylates)

Sang-Don Jung<sup>†</sup>, Jang-Joo Kim and Chang-Kyun Choi\*

Research Department, Electronics and Telecommunications Research Institute,  
Yusong P.O. Box 106, Taejeon 305-600, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 1 November 1993; accepted 3 March 1994)

### 요 약

입체규칙성 PMMA 단일층의 이전 특성에 대한 이전압력, 기판의 종류 그리고 입체규칙성의 영향을 평균 이전비를 통하여 체계적으로 살펴 보았다. 이전 특성과 함께 단일층의 표면압력-면적 그리고 표면전위-면적 등온선을 측정하였다. *Atactic*과 *syndiotactic* PMMA의 경우  $1 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *isotactic* PMMA의 경우  $5 \text{ mNm}^{-1}$  이하의 이전압력에서 Z-형 Langmuir-Blodgett(LB) 막이 형성되었다. 이전압력이 이러한 압력보다 커짐에 따라 기판을 담글 때의 평균 이전비는 증가하여 *atactic*과 *syndiotactic* PMMA는  $10 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *isotactic* PMMA는  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 각각 Y-형 LB 막으로 이전되었다. 이전된 첫번째 층을 열처리한 경우 이전 특성은 유리 기판을 제외하고는 기판 종류에 따라 큰 차이가 없었다. 본 연구에서는 단일층의 겉보기 쌍극자 모멘트로부터 유추된 단일층의 분자 배열과 조밀도에 기초하여 단일층과 물 그리고 이전된 막과 단일층의 결합력을 비교함으로써 입체규칙성 PMMA 단일층의 이전 특성이 해석될 수 있음을 보였다.

**Abstract**—The effects of the transfer pressure, types of the substrates and stereoregularity on the transfer characteristics of monolayers of stereoregular PMMAs were systematically investigated in terms of the average transfer ratio. Along with the transfer characteristics, surface pressure-area and surface potential-area isotherms of the monolayers were measured. Z-type multilayers were formed at a transfer pressure below  $1 \text{ mNm}^{-1}$  for the *atactic* and *syndiotactic* PMMAs and below  $5 \text{ mNm}^{-1}$  for the *isotactic* PMMA, respectively. The average transfer ratio of the downward stroke increased as the transfer pressure increased from the above values, forming Y-type multilayers at the transfer pressure of  $10 \text{ mNm}^{-1}$  for the *atactic* PMMA and *syndiotactic* PMMAs and at  $15 \text{ mNm}^{-1}$  for the *isotactic* PMMA, respectively. The effect of the types of the substrate on the transfer characteristics was not significant except for the glass substrate when the transferred first layers were baked. The molecular arrangement of the floating monolayers deduced from the apparent dipole moment was found to be informative in interpreting the transfer characteristics of the monolayers of stereoregular PMMAs.

## 1. 서 론

분자층 두께로 얇고 균일한 유기물 박막을 형성할 수 있으며 또한 분자층 단위로 두께 조절이 가능한 LB 기술 [1]의 장점과 고분자의 우수한 열적, 기계적 안정성이 결합된 고분자 Langmuir-Blodgett (LB) 막의 응용 가능성은 단분자 LB 막에 비하여 상대적으로 높다 [2, 3]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 고분자 LB 막의 형성에 관한 연구는 드물게 이루어 졌으며 1980년대 중반부터 일부 체계적인 실험결과가 보고되었다 [4, 5]. 이와 같이 고분자 이전에 관한 연구가 늦어진 것은 수면위 고분자 단일층의 점도가 커서 이전이 어렵기 때문이다 [5].

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) LB 막을 전자 빔 리소그래피와 비선형광학 분야에 응용하려는 시도가 근래에 이루어 졌다 [6-9]. PMMA는 전자 빔 레지스트로 사용될 때 가장 높은 분해능을 보이는 것으로 알려져 있으며 [6], 게스트/호스트 비선형광학 물질계에서 호스트로 널리 사용되고 있다 [8-10]. 레지스트로 사용되는 경우 낮은 미세구멍 (pinhole) 밀도 등이 요구되며 [6], 비선형광학 물질계에 응용되는 경우 이차 조화 발생 (second harmonic generation) 등과 같은 비선형광학 특성을 지니기 위해서는 비점대칭 구조가 요구된다 [10].

일반적으로 LB 막의 형성은 단일층의 분자 배열이나 점성 등과 같은 단일층 특성, 기판의 종류, 물의 상태, 온도, 이전속도 그리고 단일층의 이차원적인 흐름 형태 등과 같은 변수들에 좌우된다 [11]. PMMA는 입체규칙성에 따라 *atactic* (*a*-), *isotactic* (*i*-) 그리고 *syndiotactic* (*s*-) PMMA로 구분되는데 [12], 단일층의 분자 배열은 입체규칙성에 따라서 차이를 보인다 [6, 8, 13-16]. 이로 부터 입체규칙성 PMMA 단일층의 이전 특성에 있어서도 입체규칙성에 따른 차이가 예상되는데, 관련된 결과들이 부분적으로 발표된 바 있다 [6, 8, 14]. *a*-PMMA는 Cr 기판에  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 의 이전압력에서 Y-형으로 [6], *s*-PMMA는 유리 기판에  $12 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 Z-형으로 [8] 그리고 *i*-PMMA는 Au 기판에  $5 \text{ mNm}^{-1}$ 에서는 Z-형으로 그리고  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 에서는 Y-형으로 [14] 각각 이전되었다. 여기서 Y-형 막은 Fig. 1(a)와 같이 기판을 물속에 담글 때 그리고 빼낼 때 모두 단일층이 이전된 막을, 그리고 Z-형 막은 Fig. 1(b)와 같이 기판을 물속에서 빼낼 때에만 이전된 막을 나타낸다. 하지만 이와 같은 이전 특성의 차이가 PMMA의 입체규칙성 또는 이전압력이나 기판의 종류 등과 같은 이전 조건의 차이에 기인한 것인지는 확실하지 않다.

Y-형 막은 상대적으로 균일하고 미세구멍 밀도가 낮기 때문에 절연막 또는 레지스트 등으로 응용될 때 적합

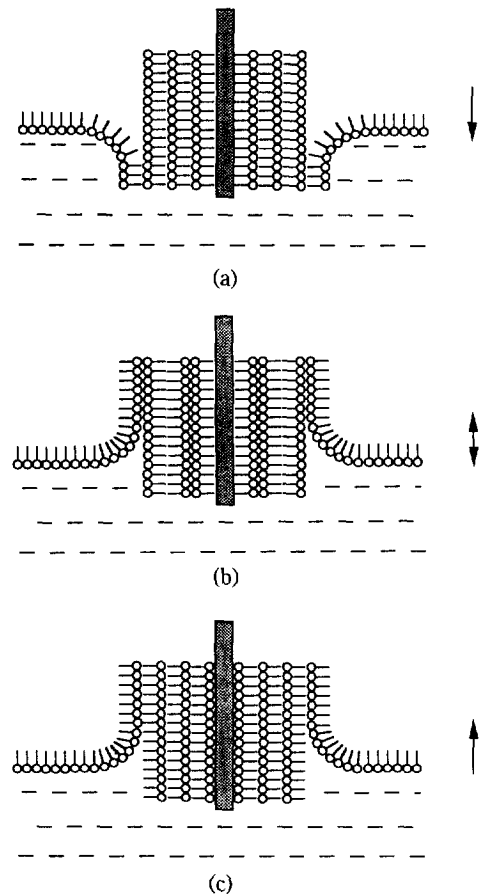


Fig. 1. Types of Langmuir-Blodgett films: (a) X-type; (b) Y-type; (c) Z-type.

하다. 반면에 Z-형이나 X-형 막의 경우에는 비점대칭 구조를 이루고 있어서 분자 하나가 지니고 있는 분극이 거의 그대로 유지되기 때문에 비선형광학 분야와 열전 그리고 압전 소자에 응용될 때 적합하다 [2]. 따라서 이전변수들을 적절하게 조절하여 용도에 적합한 형태의 LB 막을 얻는 것은 응용면에서 중요하다. 본 연구의 목적은 이전변수들중 PMMA의 입체규칙성, 이전압력 그리고 기판의 종류가 이전 특성에 미치는 영향을 체계적인 실험을 통하여 살펴 보고 그 결과를 해석하는 것이다.

## 2. 실험

실험에 사용된 *a*-, *s*- 그리고 *i*-PMMA는 모두 polycience 제품이며 추가 정제 없이 그대로 사용하였다. 각각의 물성은 Table 1과 같다. PMMA는 클로로포름

Table 1. Material characteristics of stereoregular PM-MAs[17]

Tacticity	$M_w$	$M_w/M_n$	Contents of triads			$T_g(^{\circ}C)$
			I	H	S	
<i>a</i> -PMMA	185,000	1.05	15	37	48	100
<i>s</i> -PMMA	100,000	1.9	6	10	84	123
<i>i</i> -PMMA	250,000	4.3	97	2	1	51

(IR-spectroscopy 용, Fluka Chemie AG)에 녹여져 물 위에 분산되었는데, 물은 전기 저항이 약  $18 M\Omega \cdot cm$ 인 탈이온화된 것을 사용하였다. 금속염이나 pH 조절을 위한 용액 등을 물에 전혀 첨가하지 않았다.

단일층의 표면압력-면적( $\pi$ -A) 등온선과 표면전위( $\Delta V$ )의 측정 그리고 단일층의 이전을 위하여 컴퓨터로 제어되는 자체 제작한 보통형의 Langmuir 통[18]을 사용하였다. Wilhelmy 판 방법[19]을 사용하여 표면압력을 측정하였으며, Wilhelmy 판으로는 폭이 2 cm인 크로마토그래피 종이(Whatman paper 1)를 사용하였다. 표면전위의 측정을 위해서는 진동 판 방법[20](KSV 5000 SP)을 사용하였다. 모든 실험은 청정도가 1,000 이고 20 $^{\circ}C$ 로 유지되는 청정실에서 이루어 졌다.

유리, Al, Cr, Au 그리고 Si를 LB 막 형성을 위한 기판으로 사용하였다. 유리 기판으로는 커버 유리(24 $\times$ 50 mm, Knittel Glaser)를 사용하였는데 세정제(Liquinox, Alconox Inc.)가 소량 녹아 있는 물속에서 30분 동안 초음파 처리하였으며, 탈이온화된 물로 세척한 후 크롬-황산 용액에 넣어 30분 동안 처리하였다. 탈 이온화된 물로 세척한 후 100 $^{\circ}C$ 로 유지되는 오븐에서 건조 하였으며 웨이퍼 캐리어에 보관하여 사용하였다. Al과 Au 기판으로는 약  $5 \times 10^{-6}$  Torr에서 500-700 Å 정도의 두께로 Si 웨이퍼에 열 증착(thermal evaporation)된 것을 사용하였다. 특히 Au를 열 증착하기 전에 Al을 약 50 Å 두께로 증착하여 Au가 쉽게 벗겨지는 것을 방지 하였다. Cr은 녹는 온도가 높아 열 증착이 어렵기 때문에 Si 웨이퍼에 약 500 Å의 두께로 전자빔증착(e-beam evaporation)하였다. Si 기판으로는 5인치 Si 웨이퍼를 폭이 약 2 cm되게 절단하여 사용하였다. 이전하기 직 전에 유리, Al, Cr 그리고 Au 기판은 아세톤과 메탄올 그리고 물로 세척한 후 질소로 건조하였다. Si 기판은 6:1 BOE(buffered oxide etchant, electronic grade, Baker) 용액에 60초 동안 담가서 표면에 있는 산화물을 제거하였으며, 탈이온화된 물로 세척한 후 여과된 질 소로 건조하였다. 이렇게 준비된 기판들의 물에 대한 접촉각을 sessile drop 방법[19]으로 측정하였다. Al, Cr, Au 그리고 산화층이 제거된 Si의 접촉각은 각각 약 40,

39, 70 그리고 77도였다.

PMMA를 분산하고 콜로로포름이 모두 증발되도록 20분 정도 방치한 후 압축과 이완을 하면서 표면압력과 표면전위를 측정하였다. 압축 및 이완 속도는 20 cm $^2$ /min 이었다. 단일층의 이전을 위해서는 먼저 동일한 속도로 이전압력에 도달될 때까지 압축한 후 되먹임제 어를 통해서 이전압력이 일정하게 유지되도록 하였다. 이전압력이 안정될 때까지 소요되는 시간은 이전압력에 따라 다르지만 보통 1시간 30분 정도 소요되었다. 여기서 이전압력이 안정된다는 것은 이전압력이 0.05 mNm $^{-1}$  미만의 편차로 유지되면서 단일층의 면적변화가 10분 동안에 전혀 없는 것을 의미한다. 기판의 담금속도는 2 mm/min로 항상 일정하게 하였다. PMMA를 분산하기 전에 기판을 미리 물속에 담가서 기판을 물속에서 빼낼 때 첫 층의 이전이 이루어 지도록 하였다. 기판 또는 물질의 종류에 따라서 첫 층 이전 후 계속해서 단일층을 이전할 때 이전되지 않고 오히려 이전된 막이 벗겨져서 수면위로 되돌아 가는 경우가 있는데[6, 21, 22], 첫 층 이전 후 열처리 또는 건조 등의 방법을 이용하여 벗겨 짐을 방지하기도 한다[6, 22]. 본 실험에서도 이와 같은 경우 첫 층 이전 후 열처리를 하여 그 효과를 살펴 보 았다.

Si 기판에 이전된 LB 막의 두께를 ellipsometry(Auto EL ellipsometer, Rudolf research)를 이용하여 측정 하였다. 측정에 이용된 빔의 파장은 632.8 nm였으며 PMMA의 굴절률 값은 입체규칙성과 무관하게 1.49[23] 를 사용하였다.

### 3. 결 과

#### 3-1. 표면압력-면적 등온선

*a*-, *s*- 그리고 *i*-PMMA의 단일층을 압축 및 이완하 면서 측정한 표면압력과 표면전위 그리고 측정된 표면 전위와 반복단위가 차지하는 면적으로부터 계산된 결 보기 쌍극자 모멘트( $\mu_p$ )[20]를 Fig. 2의 (a), (b) 그리고 (c)에 각각 나타내었다. *a*-와 *s*-PMMA의 등온선은 압 축된 단일층 특성과 약 17.5 mNm $^{-1}$ 의 표면압력에서 하나 의 변곡점을 보였으며 또한 변곡점 이상으로 단일 층을 압축하고 이완했을 때 히스테리시스를 보였다. *a*-와 *s*-PMMA의 등온선은 각각 Kuan 등[6]과 Stroeve 등[8]의 결과와 정성적으로 일치하였다.

반면에 *i*-PMMA의 등온선은 Fig. 2(c)와 같이 약 8 mNm $^{-1}$ (첫번째)와 17.5 mNm $^{-1}$ (두번째)의 표면압력에서 각각 하나씩 모두 2개의 변곡점을 보였다. 첫번째 변곡점보다 낮은 압력에서 등온선은 팽창된 특성을 보 였으며, 다른 입체규칙성 PMMA와 마찬가지로 변곡점

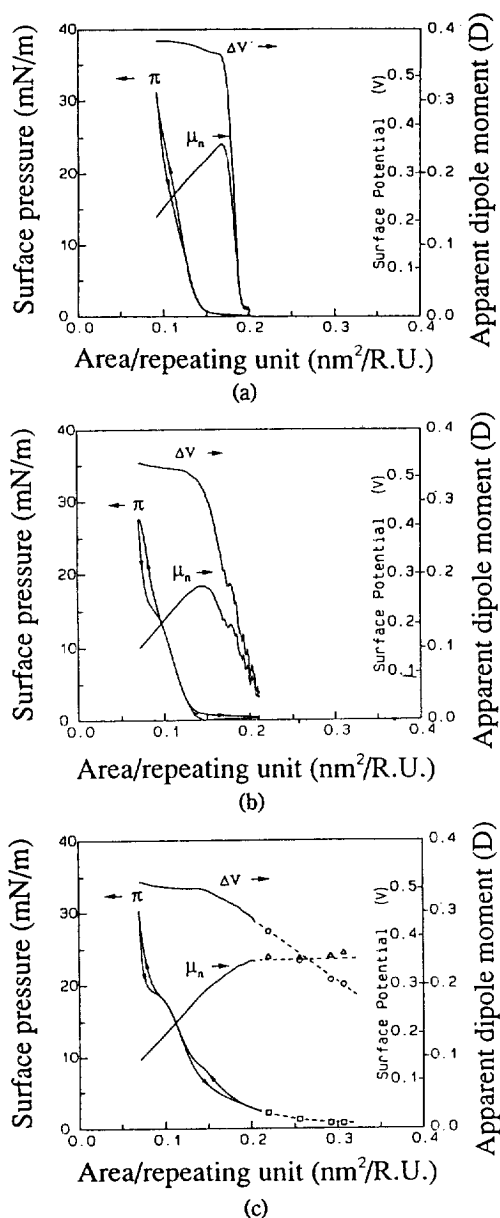


Fig. 2. Surface pressure, surface potential and apparent dipole moment of monolayers of (a) *a*-PMMA, (b) *s*-PMMA and (c) *i*-PMMA.

이상으로 압축하고 이완했을 때 히스테리시스 발생했다.

### 3-2. 표면전위, 겹보기 쌍극자 모멘트-면적 곡선

*a*-PMMA의 표면전위와 겹보기 쌍극자 모멘트는 Fig. 2(a)와 같이 표면압력이 거의  $0 \text{ mNm}^{-1}$ 이고 반복단위가

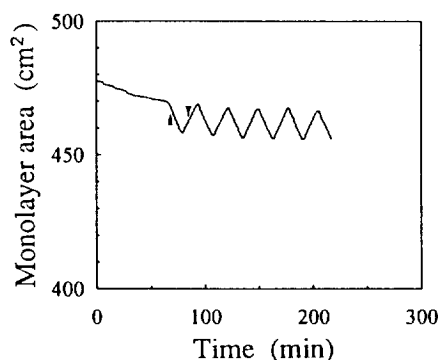


Fig. 3. Monolayer area-time curve representing successive transfer and peeling off during both upstroke and downstroke; *i*-PMMA transferred onto Cr at  $15 \text{ mNm}^{-1}$ .

차지하는 면적이  $0.20 \text{ nm}^2$ 보다 클 때에는 거의  $0 \text{ V}$ 에 근사하였다. 단일층의 면적이  $0.20 \text{ nm}^2$  이하로 감소됨에 따라 표면전위와 겹보기 쌍극자 모멘트는 급격하게 증가하였다. 표면압력이 급격하게 증가하기 시작하는 지점에서부터 표면전위의 증가는 완만해져서 포화되는 경향을 보였으며, 겹보기 쌍극자 모멘트는 약  $0.24 \text{ Debye(D)}$ 의 최대값을 보인 후 감소하기 시작하였다.

*s*-PMMA의 경우 *a*-PMMA와 유사한 경향을 보였는데 표면압력이 거의  $0 \text{ mNm}^{-1}$ 인 영역에서 표면전위와 겹보기 쌍극자 모멘트의 증가는 Fig. 2(b)와 같이 *a*-PMMA에 비해 다소 완만하였다.

반면에 *i*-PMMA의 경우 Fig. 2(c)와 같이 반복단위가 차지하는 면적이  $0.4 \text{ nm}^2$ 일 때에도 표면전위는 약  $0.35 \text{ V}$  그리고 겹보기 쌍극자 모멘트는  $0.24 \text{ D}$ 로 *a*-와 *s*-PMMA에 비해 상당히 컸다. 단일층이 압축되어 첫번째 변곡점에 도달될 때까지 표면전위는 완만하게 증가한 반면에 겹보기 쌍극자 모멘트는 완만하게 감소하였다. 첫번째 변곡점에서부터 표면전위는 포화되었으며 겹보기 쌍극자 모멘트는 보다 급격하게 감소하기 시작하였다.

### 3-3. 이전 결과

#### 3-3-1. 첫 층의 열처리 효과

Fig. 3은 Cr 기판에 *i*-PMMA를  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 의 이전압력에서 이전했을 때의 결과인데 기판을 물속에서 빼낼 때 이전된 첫 층을 열처리하지 않고 연속적으로 단일층을 이전했을 때의 결과이다. 기판을 빼낼 때에는 단일층이 이전되어 단일층이 차지하는 면적이 감소되고 담글 때는 이전된 막이 벗겨져서 단일층으로 되돌아가 단일층이 차지하는 면적이 증가되는 결과가 반복되었다. 하지만 첫 층 이전 후  $100^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 대류 오

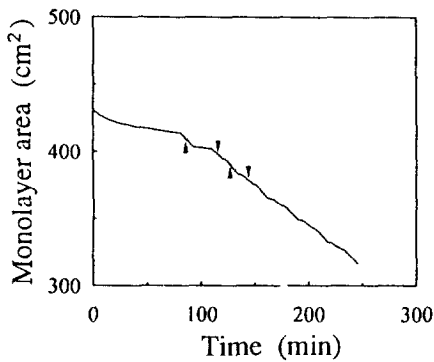


Fig. 4. A linear decrease of monolayer area representing the formation of Y-type LB film; *i*-PMMA transferred onto Cr at 15 mN<sup>-1</sup>.

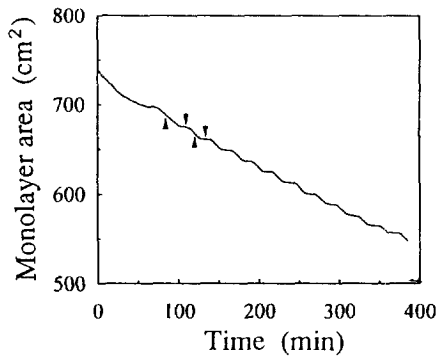
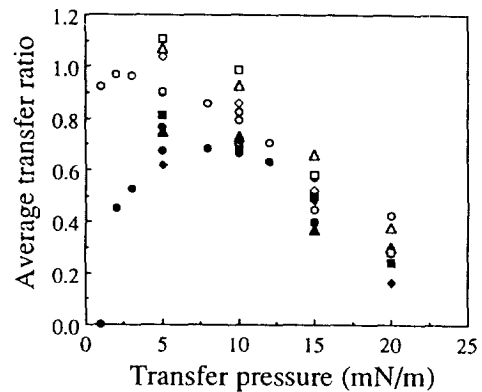


Fig. 5. A stepwise decrease of monolayer area representing the formation of Z-type LB film; *i*-PMMA transferred onto Au substrate at 5 mN<sup>-1</sup>.

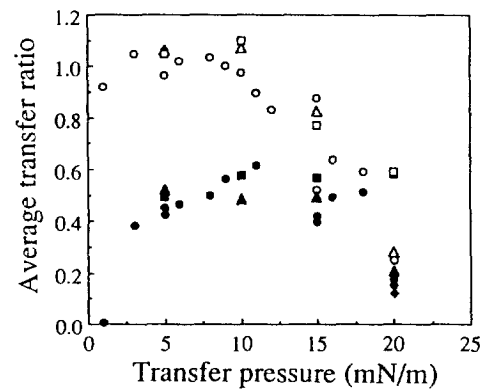
본에서 열처리를 행한 경우 Fig. 4와 같이 담글 때도 벗겨짐 없이 단일 층이 이전되었다. 이와 같은 열처리 효과는 *a*-와 *s*-PMMA에 대해서도 동일하였으며 Al 기판의 경우에도 마찬가지였다. 반면에 유리 기판의 경우 열처리 온도를 150°C로 그리고 열처리 시간을 30분으로 증가시켜도 그 효과는 없었다. Si와 Au 기판의 경우는 열처리를 할 필요가 없었다.

### 3-3-2. 입체규칙성과 이전압력의 영향

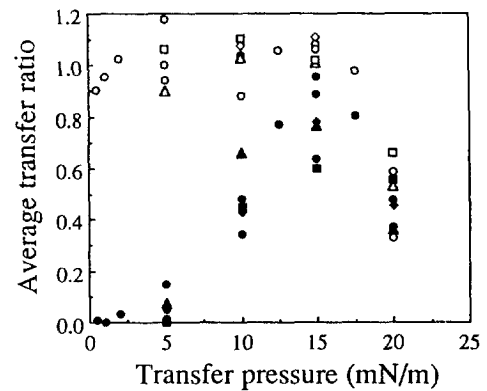
기판에 단일층을 이전할 때 이전된 막의 형태와 질을 표현하는 수단으로써 이전비가 가장 흔하게 사용되는데, 이전비는 단일층 이전시 감소된 단일층 면적과 기판에 이전된 막이 차지하는 면적의 비로 정의된다. 이전비는 막의 질을 정성적으로 밖에는 표현하지 못하지만 아직 까지도 가장 빈번하게 사용되고 있다. 이전비 1은 완전한 이전을 그리고 -1은 이전된 막이 완전하게 벗겨지는 것을 의미한다. 이전비가 담글 때 1이고 뺄 때 0인



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Average transfer ratio of (a) *a*-PMMA, (b) *s*-PMMA and (c) *i*-PMMA transferred onto Al(□, ◇), Cr(△, ▲), Au(△, ▲) and Si(○, ●), where the open and closed symbols represent the upstroke and downstroke, respectively.

경우는 X-형, 담글 때 뺄 때 모두 1인 경우는 Y-형 그리고 담글 때 0이고 뺄 때 1인 경우는 Z-형의 LB 막 형성에

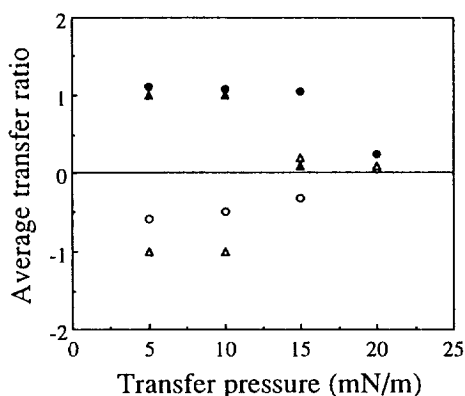


Fig. 7. Average transfer ratio of *i*-PMMA(○, ●), and *s*-PMMA(△, ▲) onto glass substrate at various transfer pressures, where the open and closed symbols represent the upstroke and downstroke, respectively.

해당된다. PMMA는 Y-와 Z- 그리고 그 중간인 YZ-형으로 이전되었는데 Fig. 4와 5는 각각 Y-형과 Z-형으로 이전될 때 담글 때 진행됨에 따른 단일층 면적의 감소를 나타낸다. Fig. 5는 *i*-PMMA를  $5 \text{ mNm}^{-1}$ 의 이전압력에서 Au 기판에 이전했을 때의 결과이다.

다양한 이전압력에서 유리를 제외한 나머지 기판에 *a*-, *s*- 그리고 *i*-PMMA를 이전했을 때의 평균 이전비를 Fig. 6의 (a), (b) 그리고 (c)에 각각 나타내었다. 여기서 평균 이전비는 12-24 층을 이전했을 때의 평균치이다. 모든 입체규칙성 PMMA는 이전압력에 따라 전체적으로 유사한 경향을 보였는데, 낮은 압력에서는 Z-형으로 그리고 이전압력이 증가됨에 따라 점차 Y-형으로 이전되었다. 기판을 담글 때의 이전비는 이전압력이 높아짐에 따라 증가하다가 최대값을 보인 후 감소하였다. 반면에 기판을 빼낼 때의 이전비는 거의 1을 유지하다가 담글 때의 이전비가 최대일 때 해당되는 이전압력에서부터 감소하였다. 하지만 세부적으로 입체규칙성에 따른 차이가 있는데, 거의 완벽한 Z-형의 이전이 이루어 지는 이전압력은 *a*-와 *s*-PMMA의 경우는 약  $1 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA의 경우는  $5 \text{ mNm}^{-1}$  이하였다. 또한 기판을 담글 때의 최대 이전비에 해당하는 이전압력은 *a*-와 *s*-PMMA의 경우는 약  $10 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA의 경우 약  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 로 차이가 있었다. 이전압력 증가에 따른 담글 때의 이전비 증가 또한 입체규칙성에 따라 다소 차이가 있었는데 *a*-PMMA는 Fig. 6(a)와 같이 급격하게 증가한 반면 *i*-PMMA는 Fig. 6(c)와 같이 완만하게 증가하였다. *s*-PMMA는 Fig. 6(b)와 같이 *a*-와 *i*-PMMA의 중간되는 경향을 보였다.

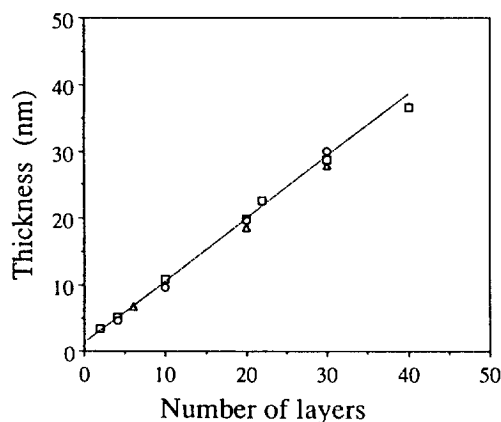


Fig. 8. Ellipsometric thickness of stereoregular PMMA LB films transferred onto Si substrate at  $10 \text{ mNm}^{-1}$  [*a*-PMMA(□) and *s*-PMMA(△)] and  $15 \text{ mNm}^{-1}$  [*i*-PMMA(○)].

*i*-PMMA에 대한 결과는 Au와 같은 소수성 기판에 대한 Brinkhuis와 Schouten[14]의 결과와 경향에 있어서 일치하였다. 이전압력이  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 일 때 기판을 담글 때의 이전비는 거의 1에 근접하여 약 0.7과 0.6의 최대 이전비를 보인 *a*-와 *s*-PMMA에 비하여 이전이 잘 이루어 짐을 알 수 있었다.

### 3-3-4. 기판 영향

유리 기판을 제외한 기판들의 이전 특성은 Fig. 6의 (a), (b) 그리고 (c)와 같이 기판의 종류에 따라 큰 차이가 없었다. 반면에 유리 기판의 경우 그 차이가 분명한데 *i*-와 *s*-PMMA를 이전했을 때의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.  $10 \text{ mNm}^{-1}$  이하의 이전압력에서는 기판을 담글 때의 이전비가 0보다 작기 때문에 이전된 막이 일부 벗겨짐을 알 수 있다. 이 결과는  $12 \text{ mNm}^{-1}$ 의 이전압력에서 유리 기판에 *s*-PMMA( $M_w=100,000$ , Polyscience Inc.)를 이전했을 때 Z-형 막이 형성된 Stroevе 등[8]의 결과와 큰 차이를 보여 준다. 하지만 발표된 실험에 관한 내용은 이러한 차이를 설명하기에 충분하지 않다고 여겨진다.

### 3-3-5. 두께 측정 결과

*a*-, *s*-PMMA 단일층을  $10 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA 단일층을  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 의 이전압력에서 Si 기판에 다양한 두께로 이전된 막의 두께를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 층 수가 0일 때 막의 두께는 0 nm로 수렴하지 않았는데 이는 Si 기판 표면에 형성된 아주 얇은 산화막( $\text{SiO}_2$ )의 영향 때문이라고 여겨진다.

층 수에 따른 막의 두께를 나타내는 직선의 기울기와 두께 절편을 최소 자승법을 이용하여 구하였는데, 기

올기는 한 층의 두께 그리고 절편은 산화막의 두께에 각각 해당된다. 구해진 *a*-, *s*- 그리고 *i*-PMMA LB 막의 단일층 두께는 각각 0.88, 0.87 그리고 0.98 nm였다. *a*-PMMA의 경우 Kuan 등[6]이 동일한 방법으로 측정된 값 0.85 nm와 거의 일치하였으며, *s*-PMMA의 경우는 Gaines[24]가 보고한 값 0.91 nm와 비슷하다. 산화막의 두께는 약 0.4-2.0 nm로 타당한 값을 보였다. 한편, *a*-와 *s*-PMMA의 경우 불완전한 이전이 이루어 지는 15 mNm<sup>-1</sup>의 이전압력에서 이전된 20층 막의 두께는 산화막을 포함하여 18.8 nm였다. 이 값은 산화막의 두께를 고려할 때 10 mNm<sup>-1</sup>에 이전된 20층 LB막 만의 두께 17.6 nm(*a*-PMMA) 그리고 17.4 nm(*s*-PMMA)와 큰 차이가 나지 않는다고 여겨진다. *i*-PMMA의 경우에도 20 mNm<sup>-1</sup>에서 이전된 20층 막의 산화막을 포함한 두께는 22.8 nm 그리고 15 mNm<sup>-1</sup>에서 이전된 20층 LB막 만의 두께는 19.6 nm로 평균 이전비의 감소에도 불구하고 단일층의 두께는 감소하지 않았다.

#### 4. 겹 토

이전된 막의 벗겨짐을 방지하기 위하여 뿔 때 이전된 첫 층을 열처리하는 것은 친수성 기판의 경우 효과적임을 알 수 있었다. 이러한 열처리 효과는 첫 층이 이전될 때 기판과 단일층 사이에 단일층과 같이 이전된 물의 제거에 기인한다고 판단되며 소수성 기판의 경우 열 처리가 필요하지 않는 것은 이를 뒷받침해 준다. 유리 기판의 경우 그 효과가 없는 것은 기판의 친수성이 강해서 담글 때 물분자가 유리 기판과 접촉하기 때문이라고 여겨진다. 이러한 결과로부터 다층의 LB막을 얻을 수 있는 기판의 임계 친수성 또는 접촉각의 존재를 예상할 수 있었다.

*a*-와 *s*-PMMA는 1 mNm<sup>-1</sup> 그리고 *i*-PMMA는 5 mNm<sup>-1</sup> 이하의 이전압력에서 Z-형으로 이전되었다. 담글 때의 이전비는 이와 같은 이전압력 이상에서부터 증가하여 *a*-와 *s*-PMMA의 경우는 약 10 mNm<sup>-1</sup> 그리고 *i*-PMMA의 경우는 15 mNm<sup>-1</sup>에서 최대가 되었다. 이전압력 증가에 따른 담글 때의 이전비 증가는 조밀도의 증가로 설명할 수 있는데, 지방산 단일층에 대해 이론적으로 소수성 표면간의 접촉에너지를 계산한 Clint와 Walker[25]의 표현에 의하면 접촉에너지는 서로 상호 작용하는 두 표면의 조밀도(packing density)의 곱에 비례하게 된다. 따라서 조밀도가 증가되면 수면위 단일층과 이전된 막 표면의 소수성 그룹간의 상호작용이 증가되어 담글 때 이전비가 증가하게 된다.

기판을 담글 때의 단일층 이전에 있어서 조밀도 뿐만 아니라 친수성 그룹과 물분자들간의 상호작용 그리고

사슬들간의 측방 상호작용도 주요한 역할을 할 것으로 예상된다. *a*-, *s*- 그리고 *i*-PMMA의 단일층에 대한 겹보기 쌍극자 모멘트 결과[Fig. 2(a), (b) 그리고 (c)]와 이전 결과[Fig. 6(a), (b) 그리고 (c)]의 비교로부터 겹보기 쌍극자 모멘트가 최대값을 보이는 표면압력 영역에서 Z-형의 막이 형성됨을 알 수 있다. 표면압력이 급격하게 증가됨에 따라 겹보기 쌍극자는 감소하는 반면에 담글 때의 이전비는 증가되는 경향을 보였다.

PMMA의 분자 쌍극자 모멘트에 대한 C=O 결합(2.05 D[26])의 가장 큰 기여와 입체규칙성에 따른 차이가 거의 없는 단일층의 최대 겹보기 쌍극자 모멘트값으로부터 겹보기 쌍극자 모멘트가 최대값을 보이는 영역에서 C=O 결합은 물 표면에 대해 수직에 가까운 방향으로 정렬되어 있을 것으로 판단된다. C=O 결합을 이루는 산소는 물 분자와 강한 수소 결합을 형성할 수 있기 때문에 사슬들은 서로 상호작용하지 않고 물과 강한 접촉을 유지할 수 있다. 따라서 이 영역에서는 이전된 막의 소수성 그룹과 단일층의 소수성 그룹간의 인력보다 단일층의 친수성 그룹과 물 분자와의 인력이 클 수 있기 때문에 기판을 담글 때 이전이 이루어 지지 않을 수 있다. 따라서 Z-형의 LB막 형성이 가능하다고 여겨진다.

표면압력이 급격하게 증가하는 영역에서부터 겹보기 쌍극자 모멘트는 감소되었는데, 이러한 결과는 이 영역에서 C=O 결합의 방향성이 물 표면에 수직한 방향에서 수직하지 않은 방향으로 재정렬되는 것을 암시한다. 사슬들간의 상호작용과 그에 의한 C=O 결합의 재정렬은 친수성 그룹과 물 분자들간의 상호작용을 감소시킬 것으로 판단된다. 사슬들간의 상호작용이 증가됨에 따라 사슬과 물 분자와의 결합력은 상대적으로 감소하여 기판을 담글 때에도 단일층의 이전이 가능하게 된다고 여겨진다.

*i*-PMMA는 Fig. 6(c)와 같이 *a*-와 *s*-PMMA에 비해 높은 이전압력(5 mNm<sup>-1</sup>)에서도 Z-형으로 이전되었으며, 이전압력 증가에 따른 담글 때의 이전비 증가 경향 또한 다른 PMMA와는 다르게 점진적이었다. 이와 같은 결과는 사슬이 다른 PMMA에 비해 유연하여[27] 상대적으로 물과 접하고 있는 친수성 그룹의 밀도가 높기 때문이라고 여겨진다. 친수성 그룹의 밀도가 상대적으로 크면 기판을 담글 때 단일층은 기판의 소수성 표면과 상호작용하기 보다는 물과 계속 접촉하려고 하는 성향이 크기 때문에 담글 때 이전이 잘 이루어 지지 않을 것으로 판단된다.

이상과 같이 수면위 단일층의 겹보기 쌍극자 모멘트와 이를 기초로 한 친수성 그룹의 방향성 그리고 조밀도 증가에 따른 사슬들간의 상호작용을 통하여 입체규칙성

PMMA 단일층의 이전특성에 대한 해석을 시도하였다. 이로부터 수면위 단일층의 겹보기 쌍극자 모멘트를 이용한 단일층 이전 특성의 정성적인 해석은 특히 Z-형 LB막 형성 규명에 있어서 합리적이라고 판단된다. 하지만 단일층의 이전은 친수성과 소수성 그룹의 종류 그리고 고분자의 경우 사슬의 화학구조에 따라 달라질 것으로 예상된다. 따라서 수면위 단일층의 겹보기 쌍극자 모멘트를 이용한 Z-형 LB막 형성에 관한 해석이 타당성과 일반성을 지니기 위해서는 Z-형 막을 형성하는 다른 유기물에 대해서도 실험이 수행되어야 한다고 여겨진다.

*a*-와 *s*-PMMA의 경우는  $10 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA의 경우는  $15 \text{ mNm}^{-1}$  보다 이전압력이 커짐에 따라 담글 때 그리고 뺄 때의 평균 이전비는 모두 감소하였다. 이전압력이 증가됨에 따라 조밀도 또한 증가하므로 조밀도는 이와 같은 결과의 해석에 적합하지 않다. *a*-와 *s*-PMMA의 경우  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 이전된 막은 이전비의 감소에도 불구하고 육안으로 관찰했을 때 균일하였으며, 두께 측정시 측정 위치에 따른 편차가 1% 미만이었다. 또한 단일층 두께는  $10 \text{ mNm}^{-1}$ 일 때와 거의 차이가 없었다. 특히 *i*-PMMA의 경우 이전압력  $20 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 측정된 단일층의 두께는  $11.4 \text{ \AA}$ 으로 이전비의 감소에도 불구하고  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 측정된 값  $9.9 \text{ \AA}$ 보다 약간 컸다. 이러한 결과로부터 기판을 담글 때 그리고 뺄 때 모두 평균 이전비가 감소하는 영역에서의 단일층 분자 배열을 유추해 볼 수 있는데 첫번째로 루프(loop) 등의 형성을 가정할 수 있다. 루프가 형성되면 이전될 때 기판 표면에서의 표면압력은 단일층에 비해 낮아질 수 있기 때문에 루프의 형태로 이전되지 않고 펼쳐져서 이전되어 막의 두께에 있어서 차이가 없을 수 있다. 두번째로는 사슬이 서로 겹쳐져서 두꺼운 단일층이 이전된 경우를 가정할 수 있는데, 이 경우 이전비는 적지만 막이 두껍기 때문에 측정된 두께에 있어서 차이가 없을 수 있다. 하지만 이전비와 두께 측정 결과만으로 이들을 구분하는 것은 어렵다고 여겨진다.

Al이나 Cr과 같이 친수성을 지닌 기판의 경우 뺄 때 이전된 첫 층을 열처리함으로써 열처리가 필요하지 않은 Au나 Si와 같은 소수성 기판과 이전압력에 따른 이전 특성에 있어서 차이가 없었는데, 이는 이전된 첫 층과 기판사이에 물이 존재하지 않는 경우 이전 특성은 단일층의 조밀함 또는 분자 배열 상태에만 좌우됨을 의미한다.

## 5. 결 론

이전압력에 따른 모든 입체규칙성 PMMA의 이전 특

성은 전체적으로 유사한 경향을 보였다. *a*-와 *s*-PMMA의 경우  $1 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA의 경우  $5 \text{ mNm}^{-1}$  이하의 이전압력에서 Z-형 Langmuir-Blodgett(LB)막이 형성되었다. 이전압력이 이러한 압력보다 커짐에 따라 기판을 담글 때의 평균 이전비는 증가하여 *a*-와 *s*-PMMA는  $10 \text{ mNm}^{-1}$  그리고 *i*-PMMA는  $15 \text{ mNm}^{-1}$ 에서 각각 Y-형 LB막으로 이전되었다. 조밀도와 함께 단일층의 겹보기 쌍극자 모멘트로부터 유추된 단일층의 분자 배열을 통한 이전 특성의 정성적인 해석은 표면압력에 따라 Z-형 또는 Y-형 LB막으로 이전된 입체규칙성 PMMA 단일층의 이전 특성을 설명하는데 있어서 합리성을 알 수 있었다. 이전된 첫번째 층을 열처리한 경우 이전 특성은 유리 기판을 제외하고는 기판 종류에 따라 큰 차이가 없었다.

## 감 사

본 연구의 수행에 있어서 재정적인 도움을 준 한국통신과 기관의 접촉각을 측정해 준 화학연구소의 박인준씨께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Blodgett, K. B.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007(1935).
2. Roberts, G. G., in Roberts, G. G.(Editor): "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York (1990).
3. 김장주: 대한화학회 1993년도 특별강연회 논문집, p. 48(1993).
4. Han, R. A., in Roberts, G. G.(Editor): "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York(1990).
5. Hodge, P., Khoshdel, E., Tredgold, R. H., Vickers, A. J. and Winter, C. S.: *Br. Polym. J.*, **17**, 368(1985).
6. Kuan, S. W. J., Frank, C. W., Fu, C. C., Allee, D. R., Maccagno, P. and Pease, R. F. W.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 2274(1988).
7. Kuan, S. W. J., Frank, C. W., Yen Lee, Y. H., Eimori, T., Allee, D. R., Pease, R. F. W. and Browning, R.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 1745(1989).
8. Stroeve, P., Srinivasan, M. P., Higgins, B. G. and Kowel, S. T.: *Thin Solid Films*, **146**, 209(1987).
9. Hayden, L. M., Kowel, S. T. and Srinivasan, M. P.: *Optics Communications*, **61**, 351(1987).
10. Bowden, M. J. in Bowden, M. J. and Turner, S. R. (Editors): "Electronic and Photonic Applications of Polymers", ACS, Chap. 1(1988).
11. Petty, M. C. and Barlow, W. A. in Roberts, G. G.



- (Editor): "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York(1990).
12. Alger, M. S. M.: "Polymer Science Dictionary", Elsevier App. Sci.(1989).
  13. Beredjick, N., Ahlbeck, R. A., Kwei, T. K. and Ries, H. E. Jr.: *J. Polym. Sci.*, **46**, 268(1960).
  14. Brinkhuis, R. H. G. and Schouten, A. J.: *Macromolecules*, **24**, 1487(1991).
  15. Brinkhuis, R. H. G. and Schouten, A. J.: *Macromolecules*, **24**, 1496(1991).
  16. Kim, J.-J., Jung, S.-D., Roh, H.-S. and Ha, J.-S.: *Thin Solid Films*, **244**, 700(1994).
  17. Jhon, E.: Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology(1989).
  18. 정상돈, 김장주, 박신종 : 화학공학, **32**(3), 325(1994).
  19. Adamson, A. W.: "Physical Chemistry of Surfaces", Wiley, 4th Ed.(1982).
  20. Gaines, G. L. Jr.: "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", John Wiley & Sons(1986).
  21. Binks, B. P., Fletcher, P. D. I. and Price, A.: *Thin Solid Films*, **207**, 273(1992).
  22. Tredgold, R. H., Vickers, A. J., Hoorfar, A. and Khoshdel, E.: *J. Phys. D.*, **18**, 1139(1985).
  23. Kawaguchi, M., Toyama, M. and Takahashi, A.: *Langmuir*, **4**, 411(1988).
  24. Gaines, G. L. Jr.: *Langmuir*, **7**, 834(1991).
  25. Clint, J. H. and Walker, T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 321(1989).
  26. Tadokoro, H., Tai, K., Yokoyama, M. and Kobayashi, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 825(1973).
  27. Vacatello, M. and Flory, P. J.: *Macromolecules*, **19**, 405(1986).