HWAHAK KONGHAK Vol. 39, No. 3, June, 2001, pp. 320-328
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

Cobalt Stearate 혼성막의 제조 및 후처리 과정에 관한 연구

배은주 · 차순우 · 이종협†

서울대학교 공과대학 응용화학부
(2001년 1월 3일 접수, 2001년 4월 13일 채택)

Preparation and Post-treatment of Cobalt Stearate Hybrid Films

Eunjoo Bae, Soonwoo Chah and Jongheop Yi†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
(Received 3 January 2001; accepted 13 April 2001)

요 약

코발트 이온과 stearic acid를 이용하여 랑뮤어-블라젯 혼성막($CoSt_2$막)을 제조한 후, UV 및 골격화(skeletonization)의 후처리 과정을 거쳐 유기물을 제거함으로써 플라즈마 처리 방법 혹은 H_2S 처리 방법과 같은 기존의 후처리 과정에 비해 조작이 용이하고 효율적인 후처리 방식을 제안하고자 하였다. 코발트 이온의 농도와 pH를 변화시키면서 상전이가 일어나지 않고 분자들이 고르게 배열하는 최적 조건을 찾아 $CoSt_2$ 막을 제조하였으며, 제조된 $CoSt_2$ 막을 UV 조사 및 골격화 과정을 통해 후처리하였다. UV 처리를 위해 정제수를 $CoSt_2$ 막에 첨가한 후 UV 램프를 약 12시간 정도 조사하였고, 약하게 교반하고 있는 벤젠에 $CoSt_2$ 막을 약 30분 동안 담금으로써 골격화를 수행하였다. 표면 분석 결과, 골격화를 우선 수행하거나 대기중에서 UV램프를 조사한 경우에는 유기물이 코발트 이온과 상대적으로 큰 입자를 형성하고 서로 엉겨 있는 형태로 있어 유기물의 제거가 어려움을 알 수 있었다. 그에 비해 정제수를 $CoSt_2$ 막에 첨가하여 UV를 조사한 후 골격화한 경우에는 10 nm이하의 미세입자가 고르게 분산되는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – Langmuir-Blodgett hybrid films ($CoSt_2$) were prepared with cobalt ion and stearic acid. We proposed a new post-treatment process which is easier and more efficient than the commonly used mehtods such as plasma treatment or H_2S gas treatment. LB films were prepared depending on concentrations, pHs of subphase solution and the dipping number. In this study, UV treatment in the presence of H_2O molecules sequencing skeletonization was proposed as a post-treatment technique; LB film is irradiated by UV lamp with water for 12 hours, followed by immersion of LB film into benzene stirred for 30 minutes. Analysis results of morphology for either skeletonization only or UV treatment showed that relatively large size particles (~50 nm) were formed, while UV treatment with water sequencing skeletonization showed that particle size formed on the substrate decreased up to 10 nm and cobalt molecules had regular electron pattern.

Key words: Langmuir-Blodgett Hybrid Film, Cobalt, Stearic Acid, UV Treatment, Skeletonization

1. 서 론

Langmuir-Blodgett 혼성막(LB 혼성막)은 유기물(특히 지방산)과 금속 이온으로 구성된 막이다. 이러한 LB 혼성막의 열적, 기계적 안정성을 향상시키기 위하여 유기물만을 선택적으로 제거하는 후처리 과정을 거치게 된다.

후처리 과정을 거쳐 제조된 LB 혼성막은 사용되는 금속의 종류에 따라 광학적, 전기화학적 및 촉매 특성을 지닌 물질을 나노 단위의 입자 크기로 분산시킬 수 있으며, 이들은 quantum dot effect를 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 대표적인 응용분야로서는 이온과 기체 센서, 막, 전기 장치 등이 있고 최근에는 광학 간섭 필터, 3차 비선형 광학, 광학상 센서, UV와 전자빔의 저항체, 액정의 감찰막(lubrication layer)과 조정막(alignment layer), 바이오막, 광학적 기록 장치 또는 촉매 분야 등에 응용되고 있다[2].

금속으로는 Ru, Ni, Pd, Pt, Cd, Hg, Ca, Ba 등이 사용되며 이러한 2가 전이 금속 이온(M^{2+})과 지방산과의 반응은 식 (1)과 같다[3].

$$2C_nH_{2n+1}COOH + M^{2+} = (C_nH_{2n+1}COO^-)_2M^{2+} + 2H^+ \quad (1)$$

결합구조는 상하 대칭적 이중막 형태 즉, 금속 이온이 가운데 위치하고 양쪽으로 팔을 벌린 것 같은 샌드위치 모양으로 형성된다고 알려져 있다[4]. 즉, 증착된 막은 tail-to-tail 형태이다.

LB 혼성막의 후처리 과정은 지금까지 여러 방법들이 제시되어져 왔다. 예를 들면 열처리, 플라즈마 처리, H_2S 처리, UVO 처리 또는 골격화(skeletonization) 등이 있다. 열처리하는 후처리 과정은 제조된 LB 혼성막을 가열로에서 열을 가하여 산화시키는 방법이다. 그러나 이는 거칠기와 입자의 크기나 배열 규칙면에서 효율이 낮다. 이 방법의 대안으

†E-mail: jyi@snu.ac.kr

로써 저온 plasma 처리법이 도입되었으며, Hessel 등[5]은 이 방법으로 막의 melting 현상이나 구조 규칙성을 어느 정도 향상시킬 수 있다고 발표하였다.

Yang 등[3]은 cadmium stearate($CdSt_2$) 막을 H_2S로 처리하였을 경우 반응시간이 늘어날수록 표면은 점점 더 균일성이 없어지고 입자들의 크기도 증가한다고 발표하였다. 즉, H_2S와의 반응 시간이 길어질수록 잘 배열된 $CdSt_2$ 막에서 CdS가 생성된 후 생성된 CdS끼리 서로 엉긴다는 것을 의미한다. LB 혼성막과 황화 수소의 반응은 다음 반응식 (2)와 같은 메커니즘을 거친다.

$$(C_nH_{2n+1}COO^-)_2M^{2+} + H_2S = 2C_nH_{2n+1}COOH + MS \quad (2)$$

UVO(Ultraviolet/ozone) 산화 공정은 Amm 등[6]에 의해 처음으로 제안되었다. 이는 자외선 유도 반응이 유기물을 분해할 수 있다는 아이디어에 착안을 하여 기존에 상용화된 UVO 살균기를 LB 막의 후처리 공정에 이용하였다. 이에 Voit 등[7]은 이를 변형하여 대기중에서 제조된 $CoSt_2$ 막에 UV를 조사한 후 열을 가함으로써 $CoSt_2$ 막에 있는 유기 물질을 깨끗이 제거할 수 있다고 보고하였다. 이 연구 결과 UV를 조사한 경우 $CoSt_2$ 막 표면 형상의 거칠기가 향상되었다고 하였다.

Schwatz 등[8]은 골격화에 대한 연구에서 벤젠용액에 필름을 1-2분 정도 담그는 경우에는 표면 형상의 변화가 거의 없이 약간의 "blob"형태를 이루며, 10-30분 정도 처리하면 유기물은 제거되고 표면 형상의 변화를 관찰할 수 있다고 하였다. 또한, pH에 따라 생성되는 $CoSt_2$ 막의 구조도 달라지며 pH가 높고 막이 세층(trilayer)인 경우 상전이가 충분히 일어나서 세 막층의 지방산이 모두 제거되며 낮은 pH의 경우에는 단지 위 층의 지방산만이 제거된다고 하였다.

본 연구에서는 기존의 UV 조사(irraidation) 및 골격화 공정을 응용하여 물속에서는 UV 처리한 후 골격화하는 새로운 LB 혼성막의 후처리 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 실험시약 및 장치

LB 혼성막 제조를 위하여 양쪽성 물질인 stearic acid($C_{18}H_{36}O_2$, Aldrich)와 금속 이온으로 cobalt nitrate[$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Jensei]를 사용하였다. Stearic acid과 코발트 이온에 대한 용매는 각각 메탄올(Aldrich, 99.93%)과 초극정제수(18MΩ cm, Barnstead Nanopure Base D8961)를 사용하였다. 또한 골격화 공정에는 유기용매로 벤젠(Merck)을 이용하였다.

LB 혼성막을 제조하기 위하여 KSV LB-5000 trough(KSV Instruments, Helsinki, Finland)을 사용하였고 금속 이온 수용액을 일정 온도로 유지하기 위해 항온조(JEIO TECH, VTRC-640)를 사용하였다. 표면압은 미세전자식(micro-electronic) 피드백 시스템에 연결된 Wilhelmy 판에 의해 측정되었고, 생성된 $CoSt_2$ 막을 입히는 기판(substrate)으로는 Wafer (SiO, Recticon, P-100 PRIME)을 사용하였다. 자외선/가시광선 분광 분석(UV/VIS spectroscopy, Hewlett-Packard 8453)을 위해서는 석영판을 사용하였으며, 플라즈마 방출분광(ICP, Shimadzu ICPQ 1000) 분석을 위하여 유리판을 사용하였다. 또한 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM 2000EXII) 분석을 위하여 200 mesh의 copper grid를 기판으로 사용하였다.

2-2. $CoSt_2$의 제조

$Co(NO_3)_26H_2O$를 이용하여 0.05 mM, 0.5 mM, 5 mM, 50 mM의 코발트 용액을 각각 pH 4, 6, 7, 8 및 9로 제조한 후 이 용액을 KSV LB-5,000 용액조(trough)에 채운다. 코발트 이온의 수용액은 항온조를 이용하여 20 °C로 유지하였고, 1 μmol/ml의 stearic acid 150 μl를 코발트 이온의 수용액 위에 고루 뿌린 후 산과 코발트 이온의 평형을 위해 약 1시간 동안 방치하였다. Barrier의 속도를 5 mm/min로 하여 π-A isotherm

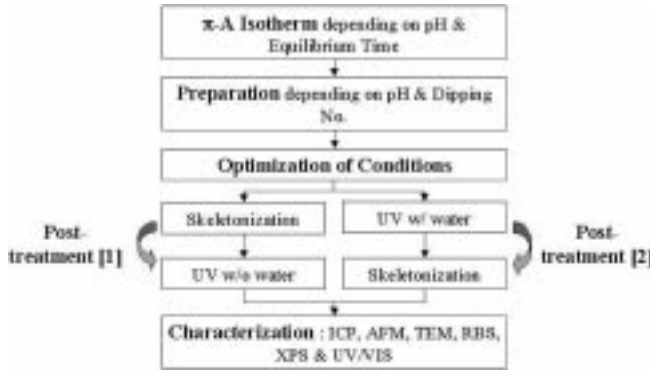

Fig. 1. Procedure for preparation and post-treatment of cobalt stearate films.

을 구하고, π-A isotherm 결과를 바탕으로 기판에 필름을 증착시킨다. 이때 기판이 움직이는 속도는 2 mm/min로 하였다.

코발트 이온과 stearic acid의 반응시간과 코발트 이온 하부층(subphase)의 온도 및 pH를 변화시키면서 $CoSt_2$ 막 제조의 최적 조건을 조사하였다. 또한, $CoSt_2$ 막의 특성을 조사하기 위하여 stearic acid의 농도와 하부층의 코발트 이온 농도와 pH 및 $CoSt_2$ 막 적층수를 변화시켰다.

$CoSt_2$ 막의 제조 과정은 다음과 같다. Wafer 기판이 용액에 잠긴 후 막이 올라감에 따라 첫번째 층의 막이 증착되고 두 번째 막은 기판을 다시 수용액 안으로 투입함으로써 증착된다. 벽은 압력을 일정하게 유지하기 위하여 미세 속도로 움직인다. 다층 막은 이러한 과정을 반복함으로써 만들어진다. 다층으로 막을 적층할 경우에는 막을 뜰 때마다 동일한 표면압을 유지하기 위하여 stearic acid를 주기적으로 보충하여 다층 LB 혼합막을 제조하였다.

최적 조건에서 제조된 $CoSt_2$ 막은 세 가지의 후처리 과정을 거친 후 그 특성을 분석하였다(Fig. 1).

2-3. $CoSt_2$의 후처리

2-3-1. 골격화 및 수분 첨가 없이 UV 처리

우선, 유기 용제를 이용한 골격화 방법을 통해 혼성막 내의 유기물을 제거하였고 UV 처리하여 $CoSt_2$ 막에 잔존하는 유기물을 제거하였다. 골격화 공정은 유기물을 유기용제에 용해시키는 과정이며, UV 처리는 UV에 의해 유기물을 활성화 상태로 만들거나 라디칼 이온과 결합하여 휘발하는 원리를 이용하여 $CoSt_2$ 막의 유기물을 제거하는 후처리 방법이다(Fig. 2). 골격화를 위해 100 rpm 이하의 교반 속도로 교반을 하는 벤젠 용기에 제조된 $CoSt_2$ 막을 약 30분간 담갔으며 UV 처리를 위하여 UV 램프(5 W, Oslam)를 약 10-12시간 동안 물의 첨가 없이 대기 중에서 샘플에 조사하였다.

2-3-1. 수분 첨가한 UV 처리 및 골격화

제조된 $CoSt_2$ 막을 UV 처리하여 유기물을 먼저 일부 제거하고 골격화 과정을 거쳐 잔존하는 유기물을 제거하였다. 본 연구에서는 두 가지 방법으로 UV 처리하였다. 첫번째는 UV 램프를 대기 중에서 $CoSt_2$ 막에 조사하여 공기 중의 수분과 산소를 이온화하여 생성되는 산소 라디칼을 이용하였고, 두번째는 정제수를 $CoSt_2$ 막에 50 μl 첨가하여 UV를 조사함으로써 그때 수중에 생성되는 OH 라디칼을 이용하였다. 두 과정 모두 약 10-12 시간동안 UV 램프를 조사하였다. 이후 앞 절에서 설명된 골격화 방법을 반복하였다.

2-4. 실험 분석

LB 혼성막의 특성을 분석하기 위하여 플라즈마 방출분광법(ICP, Shimadzu ICPQ 1000), 주사탐침현미경(AFM, Digital Instruments, Na-

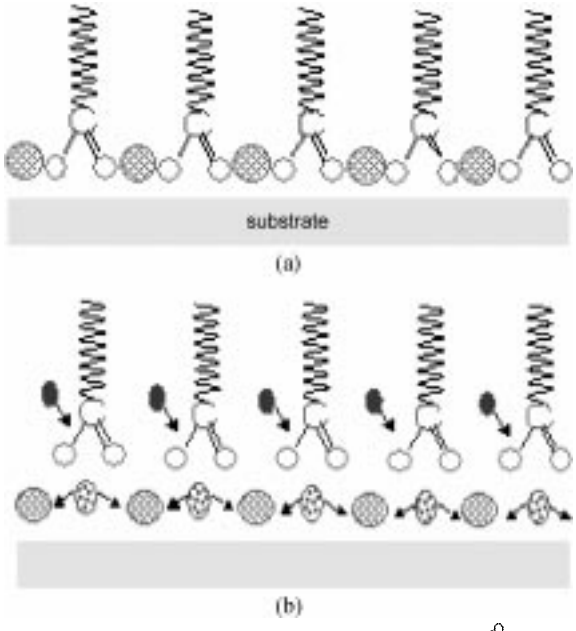

Fig. 2. Schematics of post-treatment of metal stearate film (a) metal stearate film, (b) carbon chains are excited by UV treatment.

noscope III), 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM 2000EXII), 러더퍼드 후방산란 측정법(RBS, NEC CE&A 3SDH) 및 자외선/가시광선 분광분석법(UV/VIS spectroscopy, Hewlett-Packard 8453) 등의 기법이 사용되었다. ICP를 이용하여 고주파 유도 결합 플라즈마를 광원으로 하여 들뜬 상태(E_1) 원자가 바닥 상태(E_0)로 이동할 때 방출되는 코발트 금속 이온을 관측함으로써 코발트 금속 이온의 양을 정량화하였다. 또한, AFM과 TEM으로 표면상의 입자배열 형상 및 표면의 특성을 관찰하였다. RBS는 고전압으로 가속된 알파입자를 시료에 입사시켜 후방 산란되는 알파입자의 에너지 분포를 측정함으로써 박막의 조성과 두께 등을 분석하였으며, UV를 이용하여 흡수도의 변화로부터 $CoSt_2$ 막의 두께를 조사하였다.

3. 결 과

3-1. π-A 등온선

코발트 이온을 포함한 하부층의 온도, pH 및 stearic acid와 코발트 이온 수용액의 반응 시간을 변수로 하여 Langmuir 막을 제조하였다. π-A 등온선 결과로부터 $CoSt_2$ 막 반응 시간이 10, 30, 60 min으로 증가됨에 따라 계면에서 코발트 이온과 stearic acid이 평형에 도달하며 $CoSt_2$ 막의 상전이가 일어나기 위해서는 30 min 이상의 시간이 필요함을 알 수 있었다(Fig. 3).

코발트 이온 수용액 온도를 15-30 °C까지 변화시켜 가면서 Langmuir 막을 제조한 결과 π-A 등온선은 변화가 없었다(그 결과는 여기서 나타내지 않았음). 그러나 하부층인 코발트 수용액의 pH를 변화시키는 경우 수용액 중에서 stearic acid와 코발트 이온은 반응 특성이 달라진다는 것을 알 수 있었다(Fig. 4). 여기서 반응성이란 stearic acid와 코발트 이온이 고상으로 상전이되는데 걸리는 상대적인 시간을 의미한다. 즉, 물리적인 분자간 조밀배열 현상이 두 물질의 평형상태에 영향을 받는다는 것을 의미한다. Fig. 4에서 분자 평균 면적당 표면압의 등온선(π-A 등온선)은 코발트 이온 수용액의 pH가 증가함에 따라 급격한 표면압 기울기 증가를 보이고 있다. 본 연구의 대상인 Langmuir 막은 기상과 액상을 거쳐 표면압이 40 mN/m 이상이 되어서 비로소 고상으로 전이 현상이 완성된다. 상전이 현상은 코발트 입자의 밀도 분포로도 해석될 수 있어 상전이

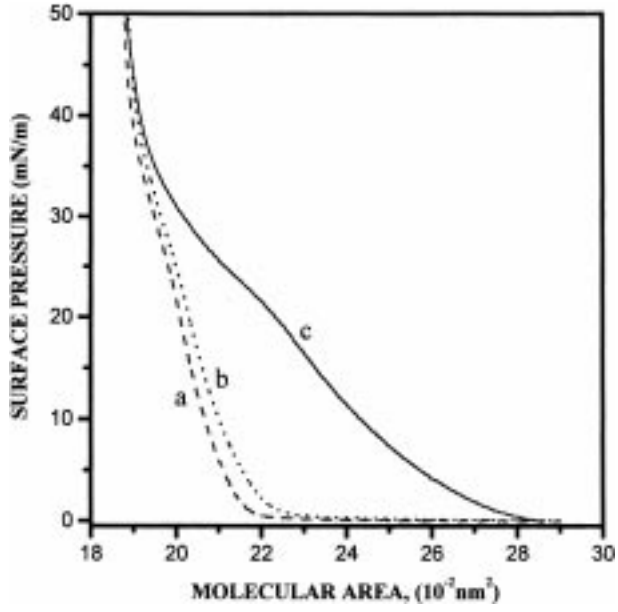

Fig. 3. π-A isotherm as the function of equilibrium time of stearic acid and cobalt ion (a) 60 min, (b) 30 min and (c) 10 min.

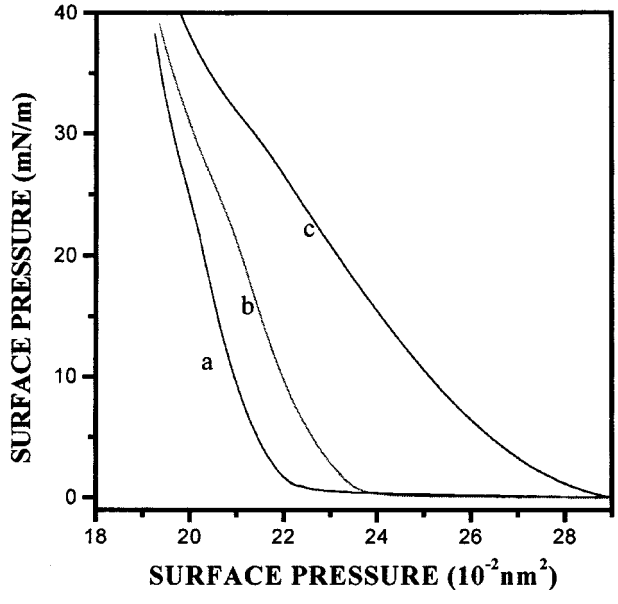

Fig. 4. π-A isotherm as the function of pH (a) 9.00, (b) 8.44 and (c) 6.44.

가 진행될수록 초기에 엉성하게 분포되었던 코발트 이온이 점차로 밀집하게 됨을 의미한다. pH가 낮은 경우 전이 현상이 상대적으로 더 긴 시간 동안 진행된다는 것은 반응성이 그만큼 더 낮다는 것을 의미한다.

따라서 $CoSt_2$ 막 제조의 최적 조건은 반응 시간이 최소 30 min이고, 하부층의 pH가 8이상인 경우이다.

3-2. $CoSt_2$막 제조

3-2-1. 코발트 이온 수용액의 농도

코발트 수용액의 농도를 변화시키면서 제조된 $CoSt_2$ 막을 이용하여 UV 분석을 수행하였다. Fig. 5는 stearic acid 0.1 μl를 넣은 하부층의 코발트 이온 수용액 농도를 각각 0.05 mM, 0.5 mM, 5 mM, 50 mM로 변화시키면서 실험한 결과를 나타내었다. 위의 Fig. 5(a), (b)의 결과와 비교해 보면 기존의 물질들이 가지고 있던 특징적인 피크는 나타나지 않

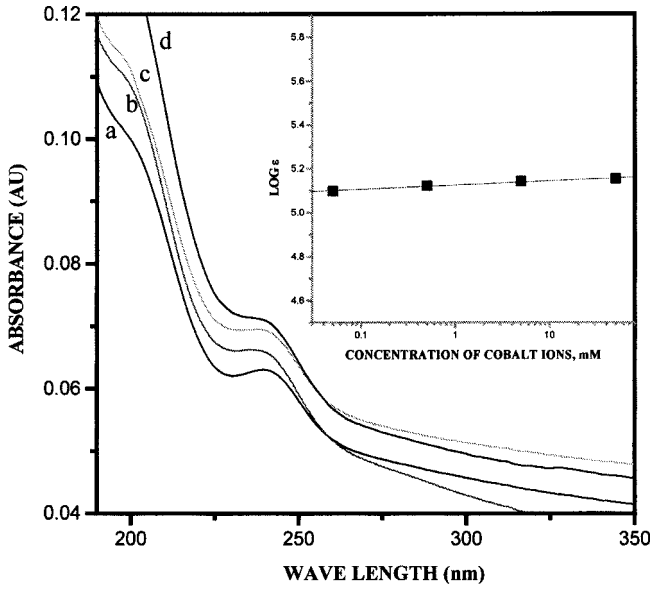

Fig. 5. UV analysis of cobalt stearate films depending on cobalt concentration (a) 0.05 mM, (b) 0.5 mM, (c) 5 mM and (d) 50 mM.

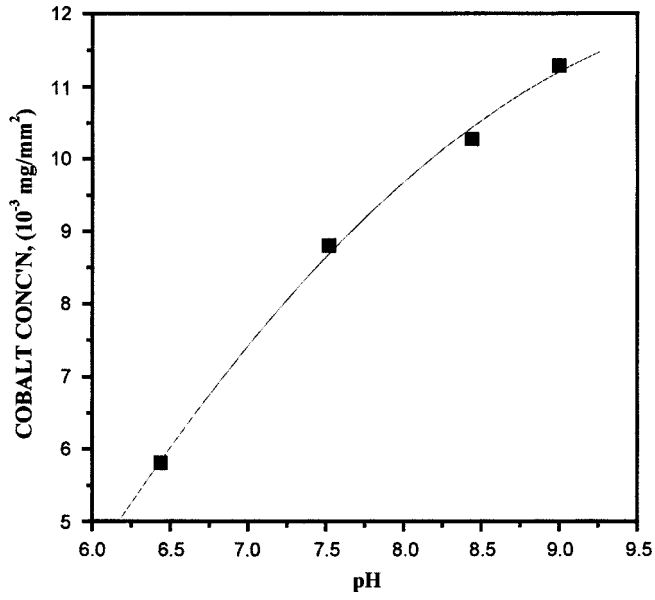

Fig. 7. Cobalt concentration as the function of pH.

고 237 nm에서 새로운 흡수 피크가 생겨나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 -COOH기와 코발트 이온 각각의 흡수 피크는 완전히 없어지고 새로운 결합 형태로 발색단을 구성하게 되었음을 의미한다. 또한, 막은 코발트 이온의 농도에 따라 237 nm흡수 피크가 증가하고 Beer-Lambert 법칙의 몰 흡광 계수(ε)는 일정하게 유지된다.

3-2-2. $CoSt_2$의 층 수

기판 위에 적층된 $CoSt_2$ 막의 층 수에 따른 막의 특성 변화를 관찰하고자 하였다. Fig. 6은 $CoSt_2$를 5, 11, 51, 101층으로 쌓은 후 UV/VIS 흡광 분석한 결과이다. Fig. 5에서 보여진 237 nm 특정 피크의 흡수도는 막 층의 수에 따라 선형적으로 증가하였다. 이는 $CoSt_2$ 막의 층이 증가함에 따라 단층이 일정한 높이로 쌓인다는 것을 보여주는 것이다.

3-2-3. 코발트 이온 수용액의 pH

코발트 이온 수용액의 pH에 따라 $CoSt_2$ 막을 제조한 후 막에 함유되어 있는 코발트의 양을 ICP를 이용하여 분석하였다. Fig. 7의 ICP 분석은 유리판 위에 만들어진 $CoSt_2$ 막을 불산으로 녹인 후 일정량을 채취하여 분석한 결과이다. pH가 증가함에 따라 $CoSt_2$ 막에 있는 코발트 이온의 양이 증가하였다. 이것은 Fig. 4의 π-A 등온선 그래프에서 하부층인 코발트 이온 수용액의 pH가 증가함에 따라서 기상에서 고상으로의 상전이 현상을 거치지 않고 표면압이 증가하는 경향성을 보여 주었던 결과와 일치한다. 즉, pH가 상대적으로 높은 경우 코발트 이온들은 더 높은 반응성을 나타내는데 그 이유는 수용액 속의 음이온의 농도가 증가하고 이들은 계면의 지방산인 stearic acid를 이온화시켜서 코발트 이온과 지방산과의 반응을 돕는 것으로 추정된다. 또한 수용액에서 음이온은 지방산과 코발트 이온 사이의 경쟁적 반응에서 pH가 증가함에 따라 음이온과 지방산과의 반응이 상대적으로 더 용이하게 일어난다. 즉,

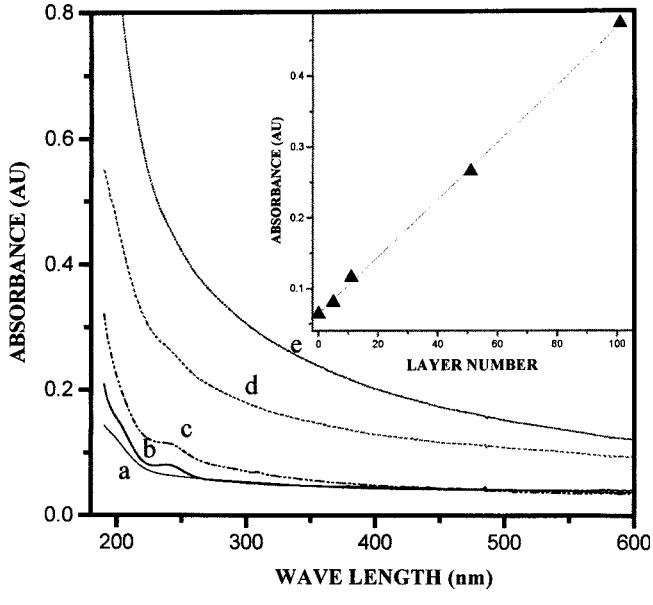

Fig. 6. UV analysis of cobalt stearate at pH 9 as the function of dipping no. of (a) 0, (b) 5, (c) 11, (d) 51 and (e) 101.

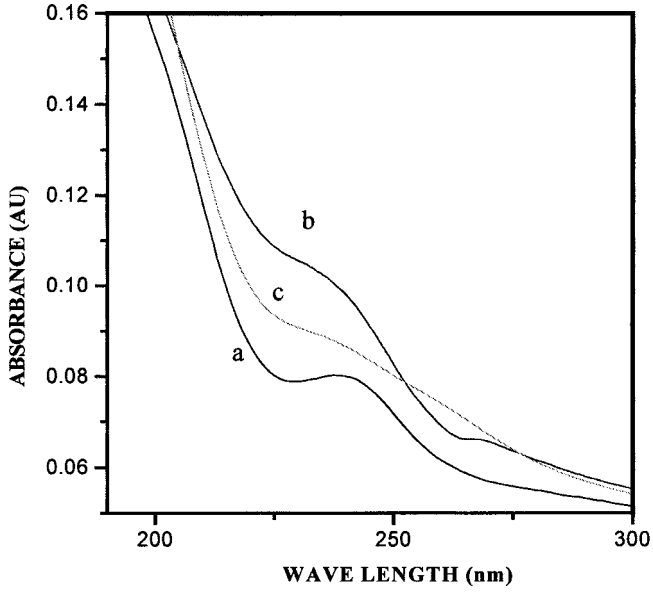

Fig. 8. UV analysis of skeletonization sequencing UV treatment of Cobalt stearate (a) cobalt stearate, (b) skeletonization and (c) UV treatment.

하부층의 pH가 높은 경우 계면에서의 지방산의 머리부분(-COOH)은 $-COO^-$와 H^+ 이온으로 이온화되는 경향이 커지고, 동시에 수용액 중 코발트 농도도 증가하게 되어 stearic acid와 Co이온과의 결합이 늘어나는 것으로 고려된다.

3-3. $CoSt_2$의 후처리

3-3-1. 골격화 및 수분 첨가 없이 UV 처리

$CoSt_2$의 후처리는 골격화(skeletonization)와 UV 처리 과정을 거쳤다. 이 과정의 최종 목적은 유기물인 stearic acid을 효과적으로 제거하여 $CoSt_2$ 막의 특성을 향상시키기 위한 것이다. 유기물을 제거하기 위해 1차적으로 골격화하였으며, $CoSt_2$ 막에 잔존하는 유기물들을 분해시키기 위하여 UV 처리를 수행하였다. 본 실험에서는 각 단계별로 $CoSt_2$ 막의 표면 변화 분석 및 정성 분석 등에 중점을 두었다.

먼저 벤젠을 이용하여 $CoSt_2$ 막을 골격화하였다. 무극성 용매인 벤젠은 $CoSt_2$ 막의 유기물을 용해시키는데 적당하다. 제조된 $CoSt_2$ 막을 이용하여 골격화 및 UV처리의 각 단계별로 분석하였다(Fig. 8). H_2S 처리 후 피크가 전이된다는 Yang 등[3]의 결과와 달리 $CoSt_2$ 막에 존재하는 245 nm의 특성 피크가 골격화와 UV 처리 과정을 거치면서 완만해지면서 피크가 사라져가는 경향성을 보이고 있다. 지방산의 카르복실기와 코발트 금속 이온의 결합을 나타내는 특성 피크는 이러한 일련의 처리 과정을 거치면서 다른 형태로 변화함을 알 수 있다.

또한, AFM을 이용하여 각 단계별로 $CoSt_2$ 막의 표면의 특성 변화를 분석하였다(Fig. 9). 하부층의 pH 8.44에서 제조된 $CoSt_2$ 막을 골격화하는 과정에서 $CoSt_2$ 막의 표면은 일정 방향으로의 일직선적인 모양에서

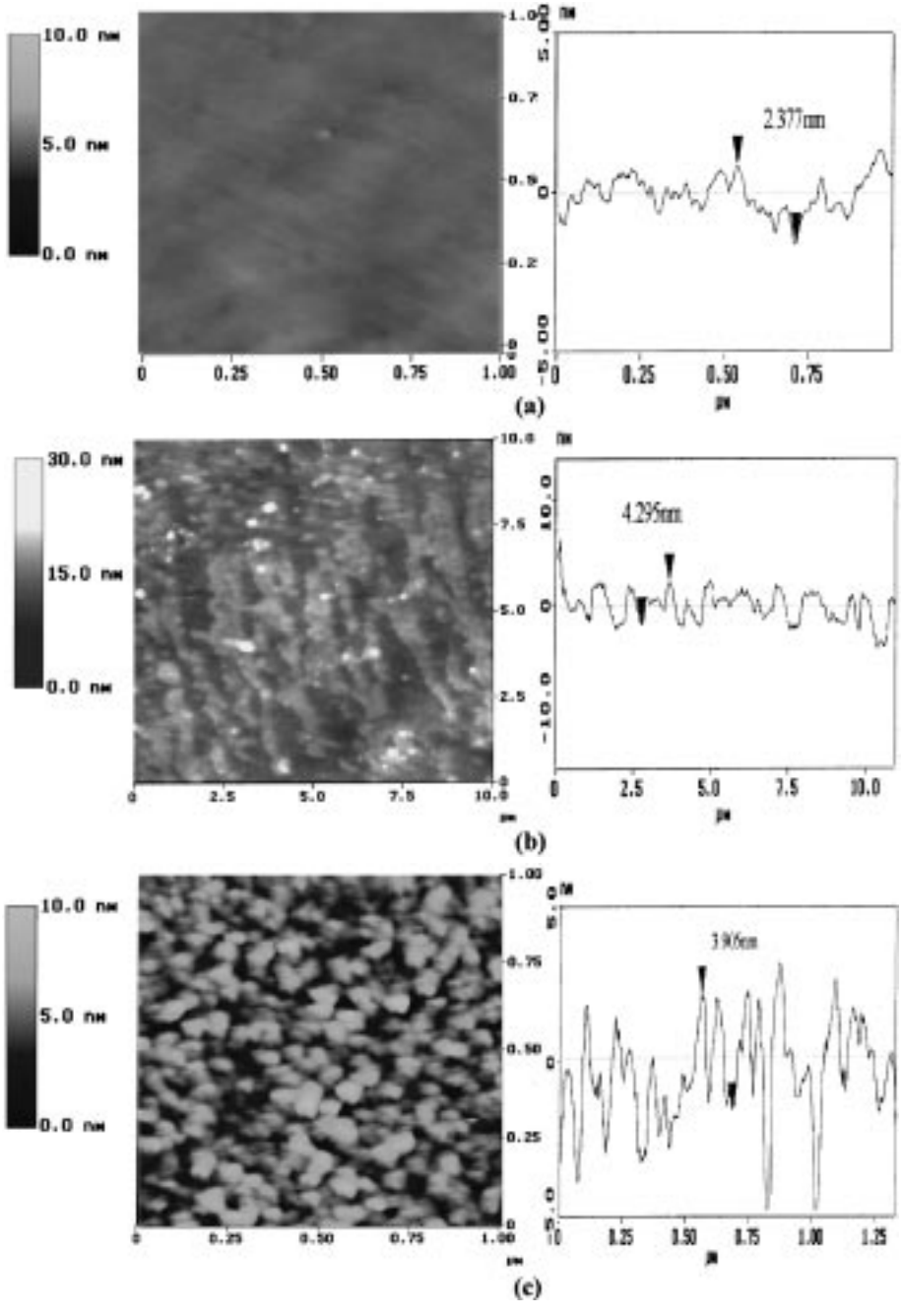

Fig. 9. AFM images; (a) $CoSt_2$ film; (b) skeletonized $CoSt_2$ film; (c) UV treated (b).

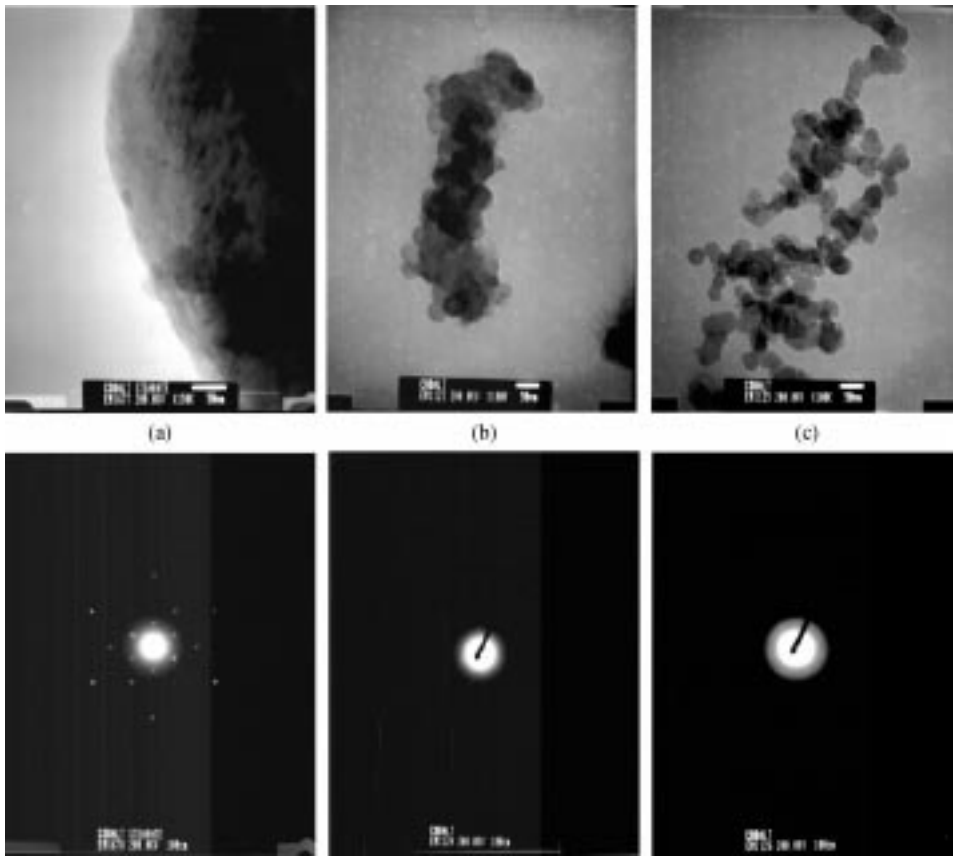

Fig. 10. TEM image and electron diffraction pattern of (a) $CoSt_2$ film; (b) skeletonized $CoSt_2$ film; (c) UV treated (b).

심하게 주름진 모양으로 변화하였다. 이 결과는 Schwartz[8]의 보고 결과와 일치한다. 그러나 단층이고 pH가 높은 경우 $CoSt_2$ 막은 얼룩 모양과 주름 형태로 생성되며 $CoSt_2$ 막의 유기물이 어느 정도 용해되었는지는 정량화하기가 어려웠다. 이와 같이 생성된 $CoSt_2$ 막을 골격화함으로써 유기물이 완전히 제거되기보다는 코발트 금속이온과 유기물이 덩어리 형태 또는 주름진 상태로 존재함을 알 수 있다. 골격화 과정과 UV 처리 과정을 거친 후에 막은 입자 형태를 보인다. 이 결과에서 특징적인 것은 $CoSt_2$ 막의 두께는 후처리 전에는 약 3 nm 정도였으나 골격화 후 10 nm 정도로 증가한 뒤 UV 처리 후에도 약 10 nm로 일정하게 유지되고 있다. 즉, $CoSt_2$ 막은 초기 생성시 막의 대략적인 두께가 결정되고 골격화 과정과 UV 처리 과정을 거쳐 잔존 유기물이 제거된 후 코발트 입자들이 고르게 배열되는 것이 관찰되었다.

막의 결정성과 표면의 이미지를 관찰하기 위하여 TEM과 TED를 이용하여 $CoSt_2$ 막을 분석하였다(Fig. 10). 육각형 형태의 규칙적인 전자 패턴을 가지는 $CoSt_2$ 막은 골격화 된 후 덩어리 형태로 보이다가 UV 처리 후 입자 형태로 변화하였다. 이는 AFM 결과와 비슷한 양상을 보인다. 각 단계를 TED(Transmission Electron Diffraction)로 분석한 결과 처리단계에 따라 규칙적인 전자 패턴은 보이지 않았다. 이는 후처리 과정에서 코발트가 유기물과 덩어리로 뭉쳐 산란이 확연하게 보이지 않는 것이며 여러 개의 둥그란 산란띠를 가진다는 것은 무질서하지만 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있게 해 준다.

3-3-2. 수분 첨가한 UV 처리 및 골격화

생성된 $CoSt_2$ 막에 정제수 50 μl를 첨가하고 UV 램프로 조사하였다. UV 조사 후 유기물의 일부가 막에 잔존하고 있다고 추측되어 골격화 과정을 통하여 잔존하는 유기물을 제거하였다.

각 단계별로 UV/VIS 분광 분석을 한 결과 $CoSt_2$ 막에서 두드러지게

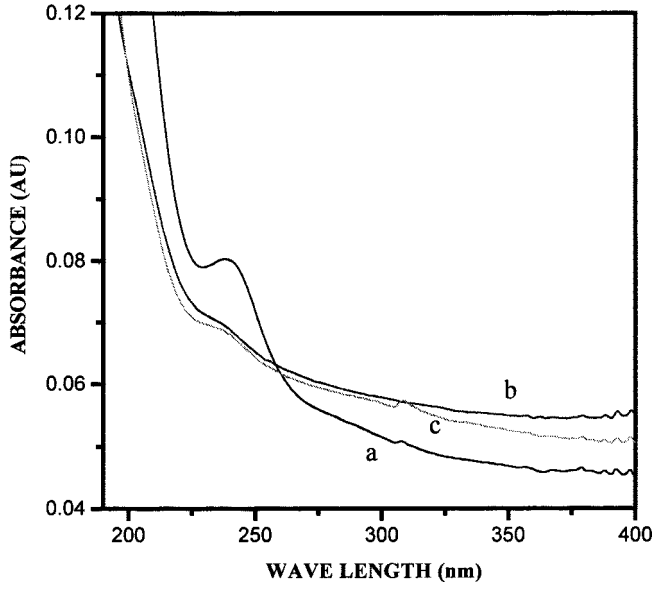

Fig. 11. UV analysis of monolayer of cobalt stearate; (a) $CoSt_2$ film; (b) UV treated $CoSt_2$ film with water; (c) skeletonized (b).

나타나던 245 nm 근처의 특성 피크는 UV 램프의 조사 과정을 거치면서 보이지 않았다(Fig. 11). 특히 250 nm 미만의 유기물에 의한 흡수도는 현저히 낮아지고 대신 금속 이온과 같은 색을 지니는 무기물에 의한 300 nm 이상의 흡수도는 UV 램프의 조사 과정 후 증가하다가 다시 골격화 후 줄어드는 경향을 보였다. 이는 UV 램프의 조사에 의하여 유기

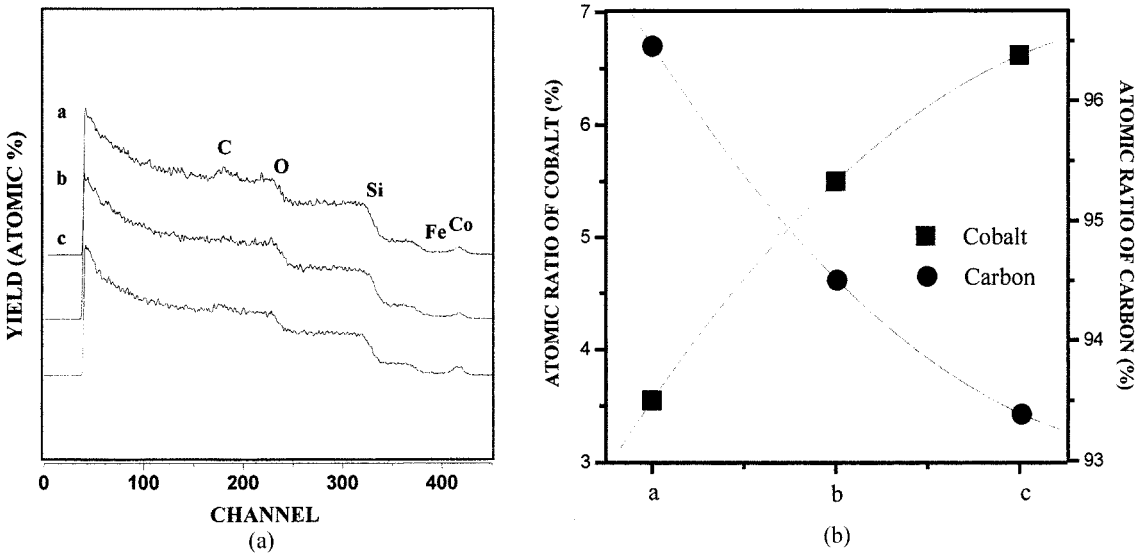

Fig. 12. RBS analysis of (a) yield of atoms and (b) atomic ratio of cobalt and carbon; a. $CoSt_2$ film, b. UV treated $CoSt_2$ film with water, c. skeletonized b.

물은 어느 정도 제거되고 코발트 이온 농도가 증가하였음을 나타낸다.

Fig. 12는 RBS 분석법을 통하여 각 단계별 유기물과 금속이온의 양을 각 원소별로 정량화한 결과(원소 함량비의 수율)를 보여준다. 가장 대표적인 원소는 산소, 탄소, 코발트이다. 산소는 기판에 함유하고 있는 것과 구분이 되지 않아 특성 피크로 정성, 정량화하기 힘들다. 막은 탄소와 코발트를 나타내는 피크가 존재하며[Fig. 12(a)] UV 조사에 의하여 탄소 피크는 없어지는 대신 코발트 피크는 증가하고 있다[Fig. 12(b)]. 즉, 탄소와 코발트는 각각 감소와 증가의 상반되는 경향성을 보여주고 있다. 이는 앞서 UV/VIS 분광 분석 결과와 일치하고 있다.

이러한 $CoSt_2$ 막의 표면 특성을 알아보고자 AFM 분석을 수행하였다.

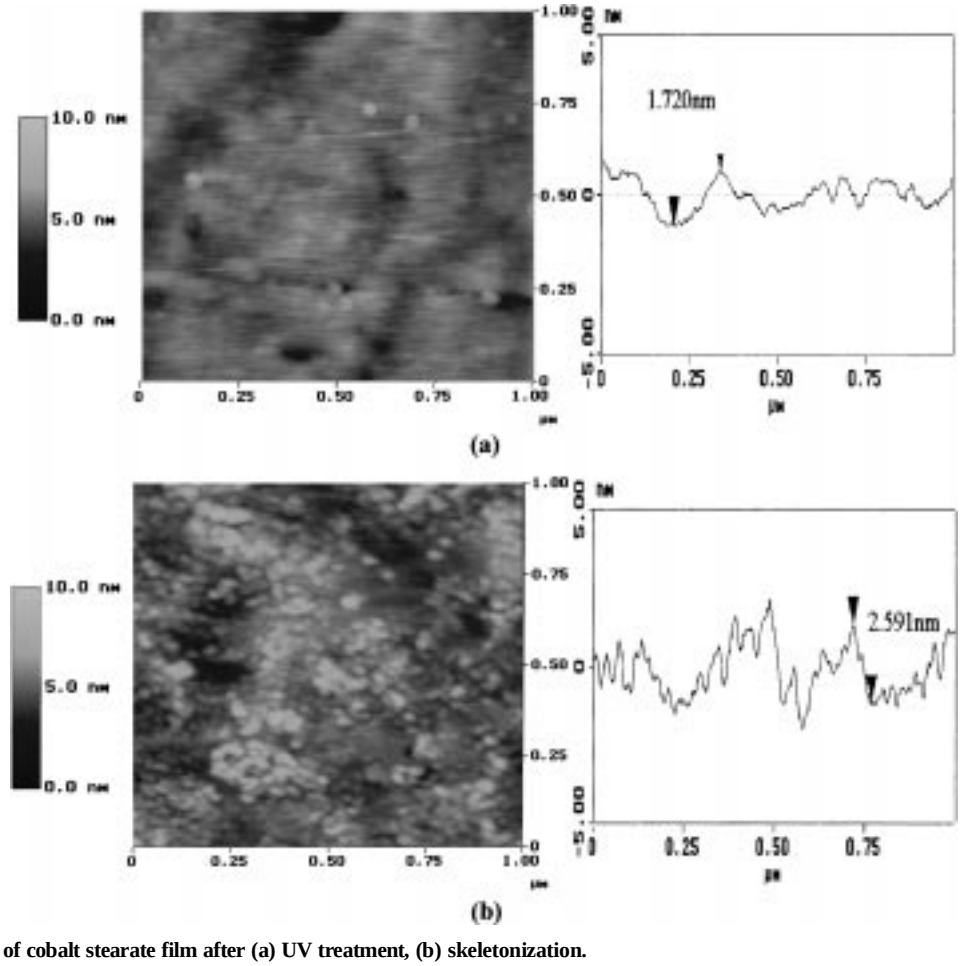

Fig. 13. AFM analysis of cobalt stearate film after (a) UV treatment, (b) skeletonization.

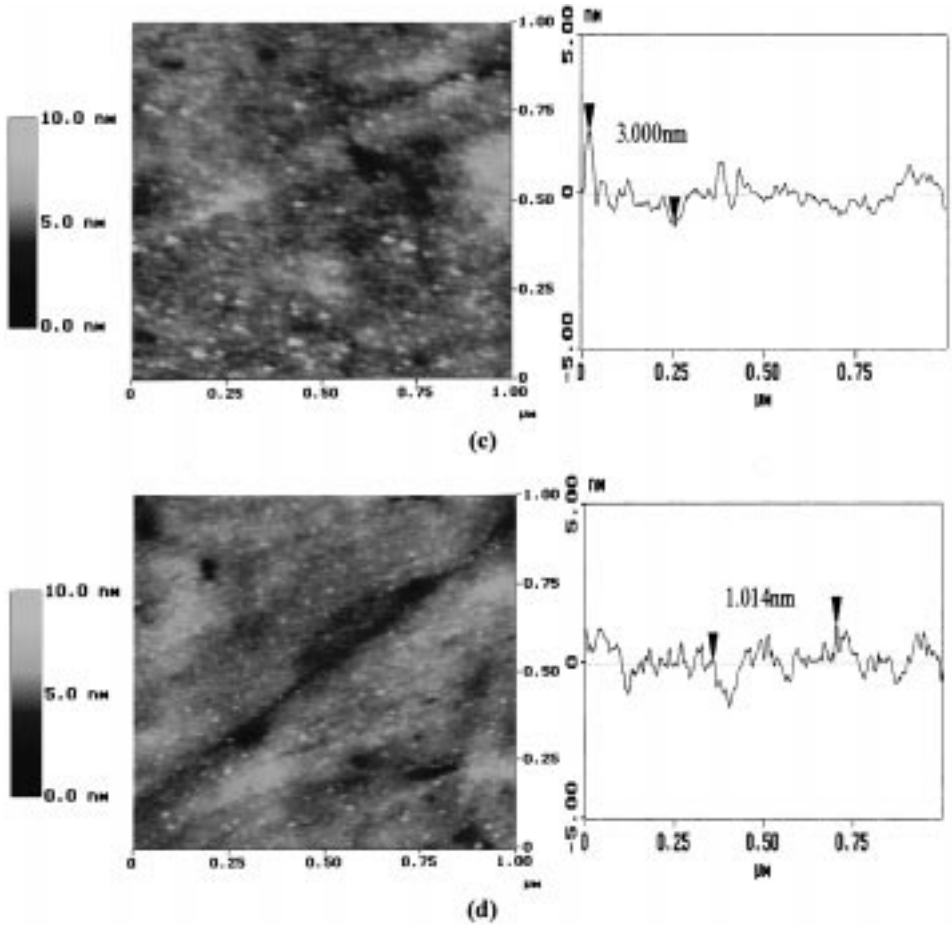

Fig. 13. AFM analysis of cobalt stearate film after (c) UV treatment with water and (d) skeletonization.

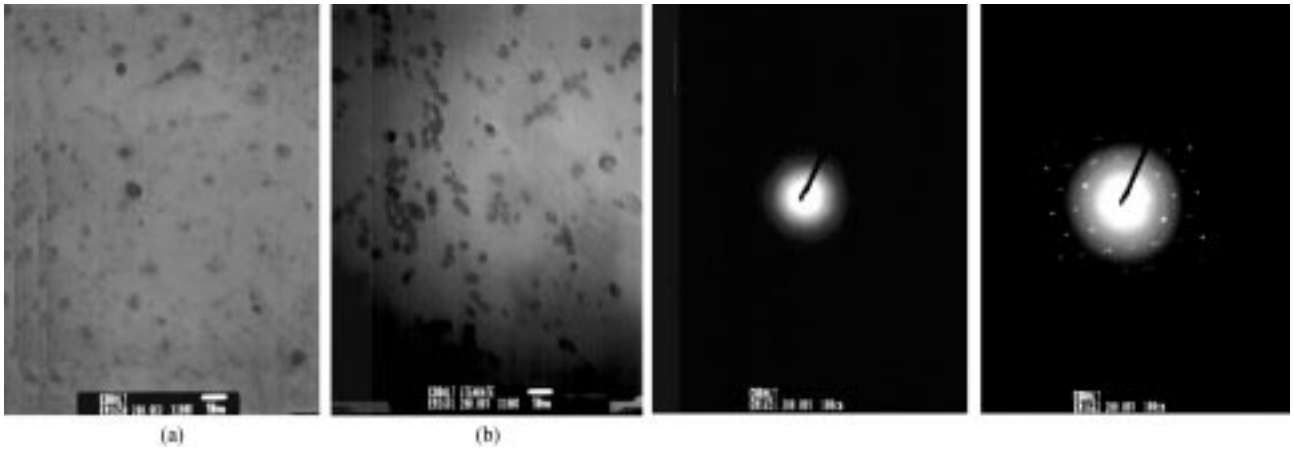

Fig. 14. TEM image and electron diffraction pattern of (a) UV treated $CoSt_2$ film with water during 12 hrs and (b) skeletonization of (a).

앞서 설명한 것과 같이 UV 조사는 유기물과 반응하는 라디칼의 종류에 따라서 그 방법이 달라질 수 있다. 우선 대기 중에서 UV를 조사한 경우의 $CoSt_2$ 막의 특성 변화는 Fig. 13(a), (b)와 같았다. UV 조사 후 $CoSt_2$ 막의 표면은 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나 골격화 과정을 거치면서 $CoSt_2$ 막은 조밀한 입자 형태로 변하였다. 입자의 크기는 대략적으로 50 nm이며 이는 코발트 이온과 유기물이 뭉쳐진 형태로 추측된다.

그러나 $CoSt_2$ 막에 H_2O를 첨가한 후 UV 조사를 한 결과는 Fig. 13(c), (d)와 같았다. Fig. 13(a)와는 달리 $CoSt_2$ 막 표면에서는 구분 가능한 입자들이 보이고 크기는 약 20 nm 내외였다. 이를 다시 골격화하면 입자의 크기는 더욱더 미세해져 10 nm이하로 줄어든다. 대기중에서 UV를 조사한 경우에 비해 유기물이 상대적으로 효율적으로 제거되어 코발트 입자의 크기는 줄어든 것으로 추측된다.

금속 입자 배열 특성을 알아보기 위하여 TEM/TED 분석을 하였다. Fig. 14는 단계별 $CoSt_2$ 막의 이미지와 금속 패턴을 보여준다. $CoSt_2$ 막은 이미 알려진 바와 같이 육각형 형태의 매우 규칙적인 패턴을 가지고 있다[10]. UV를 조사하면 $CoSt_2$ 막은 일부가 찢겨져 조각들로 나뉘어지고 또한 일부는 유기물의 휘발에 의해 형태가 불규칙적이고 전자

패턴도 규칙적이지 않게 되며 잔존하는 유기물과 엉겨 불분명한 전자패턴을 보인다. 그러나 골격화하면 잔존 유기물이 제거되어 $CoSt_2$ 막은 작은 반점형태로 조밀하게 배열되며 전자패턴은 다시 규칙적인 형태로 변한다. 이는 Fig. 10과 달리 코발트 이온의 고른 분산성을 보여주고 있다.

4. 결 론

코발트 이온과 stearic acid을 이용하여 LB 혼성막을 제조하였다. $CoSt_2$ 막의 후처리 방법으로 $CoSt_2$ 막에 물을 첨가하여 UV 램프를 조사한 후 골격화 과정을 거침으로써 플라즈마 처리 방법 또는 H_2S로 처리 방법 등의 기존 후처리 방법과 다른 새로운 방식을 제시하였다. 기존의 방법에 비해 간단해 조작이 용이한 장점이 있다.

코발트 이온 수용액의 농도와 pH를 실험 변수로 하였고, 또한 dipping 수에 따라서도 $CoSt_2$ 막을 제조하였다. 코발트 이온 수용액의 pH에 따라서 만들어진 $CoSt_2$ 막을 특성화한 후 최적 조건에서 UV와 골격화 등의 후처리 과정을 거쳤다. 본 실험에서는 후처리 과정을 변화시키면서 $CoSt_2$ 막의 특성을 연구하였다.

$CoSt_2$ 막 생성은 코발트 이온의 농도와 pH에 영향을 받았으며, 막층의 수에 따라서 특정 흡수 피크가 선형적으로 증가한다는 결과로부터 적층되는 층의 두께가 일정하다는 것을 예측할 수 있었다. 특히 코발트 이온 수용액의 pH에 따라 $CoSt_2$ 막에 포함된 중금속의 양이 증가하는 것으로 보아 지방산과의 반응에 주요한 변수임을 알 수 있었다.

제조된 $CoSt_2$ 막을 후처리 단계별로 정성, 정량 분석을 하였다. 후처리 순서에 있어 골격화를 우선 수행하거나 대기중에서 UV램프를 조사하는 경우의 $CoSt_2$ 막은 유기물이 코발트 이온과 상대적으로 큰 입자가 조밀하게 엉겨 있는 형태로 유기물의 제거가 어려움을 알 수 있었다. 그에 비해 정제수를 $CoSt_2$ 막에 첨가하여 UV를 조사한 후 골격화한 경우에는 10 nm이하의 미세입자가 고르게 분포된 막을 제조할 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학 기술부 국가 지정 연구실 사업과 교육부 두뇌 한국 21 사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Fan, C., Lu, T., Li, B. and Jiang, L.: *Thin Solid Films*, **286**, 37(1996).
2. Petty, M. C.: *Thin Solid Films*, **210/211**, 417(1992).
3. Yang, X. M., Wang, G. M. and Lu, Z. H.: *Supermolecular*, **5**, 549(1998).
4. Luo, X., Zhang, Z. and Liang, Y.: *Langmuir*, **10**, 3213(1994).
5. Hessel, V., Detemple, P., Geiger, J. F., Schafer, R., Festag, R. and Wendroff, J. H.: *Thin Solid Films*, **286**, 241(1996).
6. Amm, D. T., Johnson, D. J., Matsuura, N., Laursen, T. and Palmer, G.: *Thin Solid Films*, **242**, 74(1994).
7. Schurr, M., Seidl, M., Brugger, A. and Voit, H.: *Thin Solid Films*, **342**, 266(1999).
8. Kurnaz, M. L. and Schwartz, D. K.: *Langmuir*, **12**, 4971(1996).
9. Pavia, D. L., Lampman, G. M. and Kriz, G. S.: "Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry," Harcourt Brace College Publishers(1996).
10. Elliot, D. J., Furlong, D. N. and Grieser, F.: *Colloids and Surfaces A*, **155**, 101(1999).
11. Luo, X., Zhang, Z. and Liang, Y.: *Langmuir*, **10**, 3213(1995).
12. Roberts, G.: "Langmuir-Bodgett Films," Plenum press(1990).
13. Schwatrz, D. K.: *Surface Science Reports*, **27**, 241(1997).
14. Fendler, J. H.: *Chem. Mater.*, **8**, 1616(1998).
15. Zasadzinski, J. H., Viswanathan, R., Madsen, L., Garnaes, J. and Schwartz, D. K.: *Science*, **263**, 1726(1994).
16. Garnaes, J., Larsen, N. B., Bjorholm, T., Jorgensen, M., Kjaer, K., Als-Nielsen, J., Jorgensen, J. F. and Zasadzinski, J. A.: *Science*, **264**, 1301 (1994).
17. Petty, M. C.: "Langmuir-Blodgett Films," Cambridge University press (1996).
18. Suzuki, A., Ohkawa, K., Kanda, S., Emoto, M. and Watari, S.: *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **48**(10), 2634(1975).
19. Meldrum, F. C., Kotov, N. A. and Fendler, J. H.: *Chem, Mater.*, **7**, 1112(1995).
20. Tian, Y. and Fendler, J. H.: *Chem, Mater.*, **8**, 969(1996).
21. Dekany, I., Turi, L., Galbacs, G. and Fendler, J. H.: *J. of Colloid and Interface Science*, **195**, 3007(1997).