

N-octadecylacrylamide LB film의 제조와 자외선 조사에 의한 광중합에 관한 연구(II)

고춘원, 김영준, 박연홍
성균관대학교 섬유공학과

1. 서론

박막의 제조에는 여러 가지방법이 있지만, LB법에 의해 얻어지는 박막은 고도로 제어된 분자배열과 분자수준의 두께를 갖는 초박막을 얻을 수 있으며, 사용되는 막물질의 종류에 따라 특수한 성질을 갖는 박막을 얻을 수 있다는 점에서 소자의 극소화, 고기능화가 절실히 요구되는 분자전자소자에 있어서 주목의 대상이 되고 있다¹⁾.

LB법에 의한 초박막에는 사용되는 막물질의 종류에 따라 단분자(monomer)를 막물질로 사용하여 얻어지는 단분자 LB막과 고분자(polymer)를 막물질로 사용하여 얻어지는 고분자 LB막이 있다. 단분자 LB막의 경우 단분자라는 특성 때문에 기계적 성질, 열적 안정성이 부족하고 내용매성 등의 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 LB막의 고분자화가 요구되었다. 고분자 LB막의 제조에는 직접 고분자를 누적시키는 방법과 단분자를 수면상에 전개시킨 뒤 중합하여 제조하는 방법 및 단분자 LB막을 제조한 뒤 이를 중합하는 방법이 있다. 그러나 직접 고분자를 누적하기 위해서는 친수성 spacer등이 도입되어야 하며 등온곡선을 통한 명확한 누적조건을 확인하기 힘든 단점이 있으며, 수면상에서 단분자를 중합하는 방법은 개시제의 도입 및 공정상의 어려움이 수반되는 단점이 있다. 단분자 LB막의 고분자화에 관한 연구는 diacetylene에 대한 연구²⁾가 많이 진행되어 왔으며, 장쇄 알킬기가 존재하는 비닐화합물의 LB막을 γ -선, 전자선, 자외선 등을 이용하여 중합하는 방법이 보고되기도 하였다^{3~5)}. 이러한 광중합 방법을 이용하면, 반도체 제조공정에서 사용되는 광레지스트로의 응용도 가능하다. 그러나 광중합에 따른 단분자 LB막과 광중합된 고분자 LB막의 분자배열의 변화여부 및 광중합에 따른 단분자의 고분자로의 전환율등에 관한 연구는 미미한 상태에 있으며, 이러한 연구가 이루어져야 항상 균일한 특성을 갖는 고분자 LB 초박막을 얻을 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 N-octadecylacrylamide(이하 N-ODA) 단분자를 합성하여 기판상에 누적시켜 LB막을 제조하고, 이 단분자 LB막의 분자배열과 규칙성 등을 FT-IR spectrum의 curvefit을 통해 확인하였다. 이렇게 얻어진 단분자 LB막을 자외선 조사에 의해 광중합하고 광중합에 따른 알킬기등의 분자배향과 고분자로의 전환율을 FT-IR spectrum 통해 확인하였으며, 얻어진 단분자·고분자 LB막의 내용매성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 N-ODA의 합성 및 확인

양친매성의 막형성 물질인 N-ODA를 합성하기 위하여 DMF에 acrylamide와 1-bromooctadecane을 1:1의 몰비로 하여 KOH와 hydroquinone 존재하에 상온에서 3시간 반응시켰다. 반응용액을 증류수에 첨가하여 미반응 acrylamide를 제거, 건조시키고 이를 다시 hexane에 첨가하여 미반응 1-bromooctadecane을 제거하였다. 이를 2회 반복한 후, 상온에서 24시간 건조시켰다.

N-ODA의 합성을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 spectrum 2000 FT-IR spectrometer를 사용하였다. KBr법을 이용하였으며 4cm^{-1} 의 분해능으로 32회 scan하여 IR spectrum을 얻었다.

2.2 단분자막의 표면압-면적($\pi-A$) 등온곡선 측정

표면압-면적 등온곡선의 측정을 위해 moving wall식 LB장치를 사용하였으며, 일정한 온도에서 단분자막의 면적을 변화시켜 표면압을 분자당 점유면적에 대해 측정하였다. subphase는 증류수를 이온교환(Millipore사의 Milli-Q Plus)한 탈이온수를 사용하였다. 전 개용매는 benzene을 사용하였으며 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다. 막의 누적시 사용한 기판은 유리기판과 KRS-5 기판을 KOH/ethanol 포화용액에서 4시간 침지시킨 후 초음파 세정하여 자연건조시킨 친수처리 기판을 사용하였다.

2.3 단분자 및 고분자 LB막의 제조와 구조분석

N-ODA를 18°C , pH 4.7에서 $1\text{mm}/\text{sec}$ 의 속도로 누적하였으며 투과법에 의한 FT-IR 스펙트럼을 얻기 위해서 KRS-5를 기판으로 사용하였으며 분자배향을 확인하기 위해 얻어진 스펙트럼은 MIDAC GRAMS/386 프로그램을 이용하여 curvefit하였다. N-ODA 단분자 LB막의 광중합은 일본의 SEN 特殊光源(株)의 SUV-40UH를 이용하였으며, 자외선 조사시간에 따른 LB막의 전환율을 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면압-면적 등온곡선

Fig. 1(a)는 10°C 에서 22°C 까지 온도를 변화시켰을 때 각각의 온도에서 N-ODA의 표면압-면적 등온곡선을 나타낸 것이다. 10, 14, 18°C 의 경우 거의 유사한 등온곡선을 보이고 있으며, 극한점유면적은 약 26Å^2 의 값을 보이며 붕괴압도 $47\text{mN}/\text{m}$ 의 값을 갖지만 온도가 22°C 일 경우 약 32Å^2 의 극한점유면적을 보이고 붕괴압도 보다 낮은 값인 $40\text{mN}/\text{m}$ 의 값을 갖으며 낮은 표면압에서 분자들이 expanded되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 1(b)는 18°C 에서 subphase의 pH변화에 따른 표면압-면적 등온곡선을 나타낸 것으로 고체막 형성조건을 갖는 약 $20\sim 35\text{mN}/\text{m}$ 의 표면압에서의 분자점유면적을 보면, pH 4.7의 값에서 가장 작은 값을 갖으며, pH 3.0과 pH 10.0에서는 상대적으로 큰 점유면적값을 갖는다. 따라서 N-ODA 단분자의 LB막으로의 누적조건은 18°C , pH 4.7임을 확인하였다.

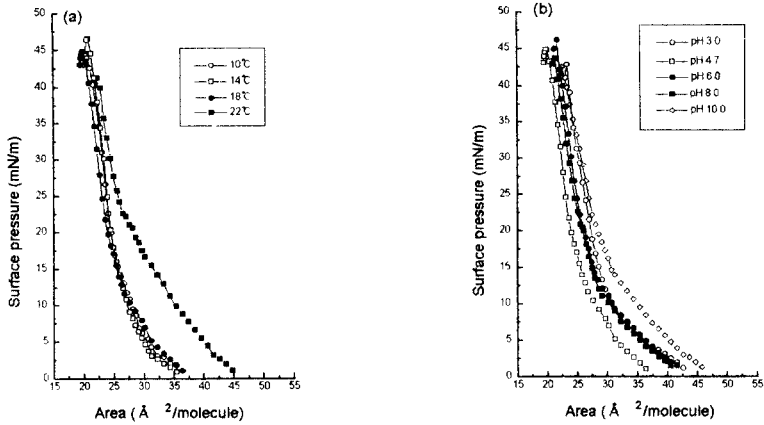


Fig. 1 π -A isotherms of N-ODA monolayers as a function of (a) temperature and (b) pH.

3.2 단분자 LB막의 구조분석

Fig. 2의 (a), (b)는 각각 벌크상태(KBr pellet법)와 LB막상태의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 3300cm^{-1} 에서 N-H의 신축진동, 2920cm^{-1} 과 2860cm^{-1} 에서 CH_2 의 신축진동에 의한 피크가 관측되었으며 1660cm^{-1} 에서 C=O 신축진동에 의한 피크, 1625cm^{-1} 에서 C=C 신축진동에 의한 피크가 관측되었다. 피크의 위치는 거의 같지만 N-H 신축진동에 의해 얻어지는 피크를 기준으로 알킬기의 intensity는 LB막의 경우가 상당히 크게 관측되었다. 적외선의 투과시 생기는 전기장은 기판에 평행하게 형성되며 기판상의 알킬기의 C-H 신축진동시 dipole moment가 기판에 평행하게 형성되기 때문에 이러한 결과를 보이며 따라서 LB막내의 C-H 결합이 기판에 평행하게 존재한다는 것을 의미한다. Table 1에 벌크상태와 LB막상태의 FT-IR 스펙트럼의 curvefit을 통해 얻어진 결과를 N-H에 대한 상대적 흡광도로 나타내었다.

3.3 고분자 LB막의 제조

N-ODA 단분자 LB막을 자외선 조사시켰을 때, 시간에 따른 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 약 220초 자외선을 조사시킬 경우 1625cm^{-1} 의 피크가 1650cm^{-1} 의 피크가 겹쳐져 사라지는 것이 관측되었다. 조사시간이 220초일 경우 N-ODA 단분자의 고분자로의 전환율은 스펙트럼의 curvefit을 통해 확인한 결과 약 91%정도인 것으로 확인되었다. 광중합이 완료된 후의 알킬기의 배향을 bulk 상태와 단분자 LB막 상태의 스펙트럼의 curvefit을 통해 확인한 결과 단분자 LB막 상태에 비해서는 규칙성이 떨어지지만 bulk상태에 비해서는 여전히 우수한 배향을 하고 있는 것으로 확인되었다.

Table 1 Wavenumber and absorbance of N-ODA in KBr pellets and LB films.

assignment	KBr pellets			monomer LB films			polymer LB films		
	wave-number	abs.	relative ratio	wave-number	abs.	relative ratio	wave-number	abs.	relative ratio
ν N-H	3299	0.255	1.00	3306	0.016	1.00	3306	0.015	1.00
ν CH ₃	2955	0.142	0.56	2956	0.013	0.78	2956	0.012	0.75
ν CH ₂	2918	0.812	3.18	2918	0.107	6.43	2918	0.078	5.07
ν C=O	2849	0.690	2.70	2850	0.076	4.54	2850	0.053	3.41
ν C=C	1657	0.348	1.36	1655	0.035	2.09	1655	0.015	0.96
	1625	0.272	1.07	1625	0.021	1.30	1624	0.002	0.14

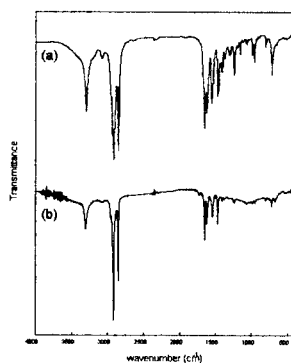


Fig. 2 FT-IR spectra of N-ODA in (a) KBr pellets and (b) LB films.

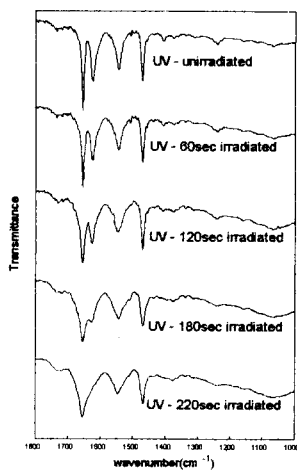


Fig. 3 Spectral change of N-ODA LB films with the UV-irradiation time.

4. 결론

합성된 N-octadecylacrylamide는 FT-IR 스펙트럼에 의해 부반응이나 불순물이 없이 합성되었음을 확인하였다. N-ODA의 수면상 거동은 온도와 pH의 변화에 따라 차이를 보였으며 18℃의 온도와 4.7의 pH에서 가장 밀집되고 안정된 단분자막이 형성됨을 확인할 수 있었다. FT-IR 스펙트럼과 이 스펙트럼의 curvefit을 통해 누적된 LB막은 기관상에 수직으로 배향하고 있음을 확인할 수 있었으며, 약 220초간 자외선을 조사했을 때 고분자로의 전환율은 90%정도임을 알 수 있었고 알킬기의 배향도 우수한 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007(1935).
2. H. Ringsdorf, *Macromolecules*, **21**, 1936(1988).
3. K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara, *Thin Solid Films*, **99**, 87(1983).
4. J. B. Lando, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1848(1977).
5. M. Hatada, M. Nishii, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 927(1977).