

지방산 할로겐화물 유기초박막의 외부자극에 의한 거동

이준호 · 김덕술* · 박근호†

창원대학교 화공시스템공학과

*동명대학교 의용공학과

(접수 2008년 12월 29일 ; 채택 2009년 3월 24일)

Behaviors of Externally-Stimulated Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid Halides

Jun-Ho Lee · Duck-Sool Kim* · Keun-Ho Park†

†Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
9 Sarim-dong, Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea

*Dept. of Biomedical Engineering, Tongmyong University,
179 Sinseseono, Nam-gu, Busan, 608-711, Korea

(Received December 29, 2008 ; Accepted March 24, 2009)

Abstract: Behaviors of saturated fatty acid halides (C14, C16, C18) were measured by LB method when the molecules were stimulated by pressure. The saturated fatty acid halides were deposited on the indium tin oxide(ITO) glass by the LB method. The average organic ultra thin film size and the surface roughness of the fatty acid halides thin films were investigated using AFM. It was found that AFM images show small surface roughness (2.5~5.0 nm) and the organic ultra thin film size of 2.5~12 nm. Both aggregations and pin-holes were also seen on the AFM images. However we found that the surface roughness. These effects seem to be reasonable to be related to the increase of the organic ultra thin film size of fatty acid halides.

Keywords : *fatty acid halides, LB method, surface roughness, organic ultra thin film, AFM image.*

1. 서론

최근 나노단위를 이용하는 다양한 분야에서 Langmuir-Blodgett(이하 LB라 칭한다)기법에 의해 제조된 막을 이용한 실험 및 연구가 활발히 진행되고 있으며[1-3], 유기초박막에 대한 제작하는 방법은 분자의 배향·배열 제어와 박

막의 두께 조절이 쉽고, 성막에 필요한 에너지가 작은 Langmuir-Blodgett(LB)법이 많은 연구자들에 의해 유기초박막 기술로 이용되고 있다[4-8]. LB 초박막은 분자 소자 등의 나노기술로서의 응용가능성이 확인되어지고 있고, LB 초박막의 연구 분야로는 절연체, 도체, 반도체, 초전도체, 감광계, 표시소자, 메모리 소자, 비선형 광학소자 및 센서 등을 들 수 있다[9-12].

또한 생물화학공학의 분야에서는 유기초박막

†주저자 (e-mail : khopark@changwon.ac.kr)

의 기본구조가 생체막과 유사하다는 것과 생체 물질과 같은 불안정한 물질도 LB법에 의해 비교적 용이하게 유기초박막으로 만들 수 있기 때문에 LB법은 생체 물질을 이용하거나 생체 기능을 모방하는 기술의 하나로 기대할 수 있다.

따라서 유기초박막은 전자공학 분야에 적용이 가능함으로서 새로운 전자재료로서 적용이 가능하다[13].

본 연구에 사용한 물질은 탄소수에 따른 제막조건 및 막의 표면 특성을 알아보기 위해 탄소수가 증가하는 알킬 할로젠화합물을 사용하여 표면압-분자면적 곡선으로부터 LB막을 제막할 수 있는 표면압을 측정하여 제막압을 산출하였다.

이 값들을 이용하여 각각의 물질들에 대한 적합한 제막압력을 찾고 LB법을 이용하여 Langmuir막을 성막한 후, LB 유기초박막을 제막하여 탄소수에 따른 LB초박막의 표면상태를 AFM 이미지를 사용하여 그 표면 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 수면상의 전개용 용액에 사용되던 시료로서 1-Bromotetradecane (C14), 1-Bromohexadecane(C16) 및 1-Bromooctadecane (C18) 일본 동경화성공업(주) 1급 시약을 사용하였으며, 용매로는 chloroform (대정화학(주))을 정제하여 사용하였다. 트러프 세척에 사용된 시약으로는 *N,N*-dimethylformamide(DMF, 동양화학, 1급 시약), 아세톤(덕산약품, 1급시약) 및 isopropyl alcohol(덕산약품, 1급시약)을 각각 사용하였다. 유기초박막(LB)막의 제막을 위해서는 ITO 유리기판에 친수성 처리하는데에 사용된 시약 및 초자류 세척용 Exran Ma 01 alkalisch 용액은 Merck사에서 제조한 것을 사용하였고, 그 외 친수처리에 사용된 1급 시약으로 acetone, ethanol 및 KOH는 덕산약품의 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 실험장치

LB제막장치는 England에서 제작된 NIMA Technology Langmuir-Blodgett Tough 611을 사용하였으며, 그 개략도는 Fig. 1에 나타나

었다.

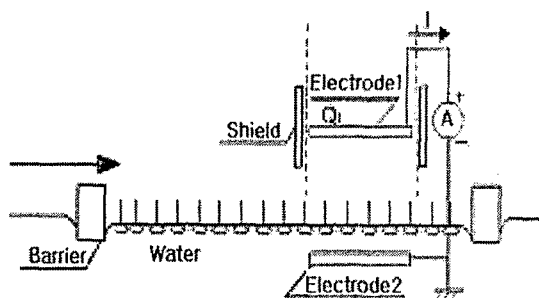


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup used for the present study.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 이 제막장치는 단일 베리어(Single barrier)를 갖춘 장치로서 제막이 용이하며 표면압 센서가 부착된 트러프에 초순수를 채운 후, 기수 계면에 시료를 전개시킨 후에 barrier를 60 m/min의 속도로 3회 압축 및 확장을 통하여 제막 압력을 결정한다. 본 제막 실험에서는 표면압력은 각각 중간 막 이상의 압력을 주고, dipper의 속도를 2mm/min으로 고정하였으며, 시료의 전개 후 용매가 모두 휘발되었으면, 적정 표면압력하에서 디퍼를 상승시켜 단층막을 제막한다. 이후, 막의 건조를 위하여 공기중에서 약 20분간 건조시켜 제막상태를 확인한 후, 외부 광 등의 물리적 또는 화학적 자극에서 보호하기 위하여 갈색병에 넣어 진공데시케이트에 보관하였다.

2.3. AFM(Atomic Force Microscope)의 측정

AFM은 곡률반경이 적은 팁(tip)을 가진 탄성 캔틸레버(spring cantilever)의 진동을 측정하는 것으로, tip-시료간의 표면에 작용하는 이 국소적인 힘(-10^{-10} N)을 검출하고, 시료 표면의 힘을 이용하여 2차원적인 정보를 이미지화 한 것이다. ITO와 대기하의 실내온도(20°C)에서 제막된 유기초박막의 표면배향 및 morphology의 측정은 non-contact mode로 기록하였다[14].

3. 결과 및 고찰

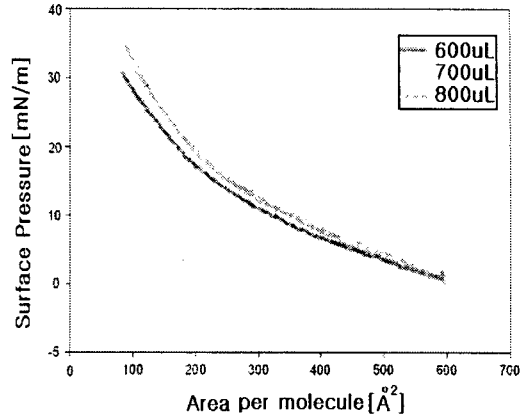
3.1. Π -A 등온선 및 제막 압력

Fig. 2(a)는 1-Bromotetradecane을 0.5 mol의

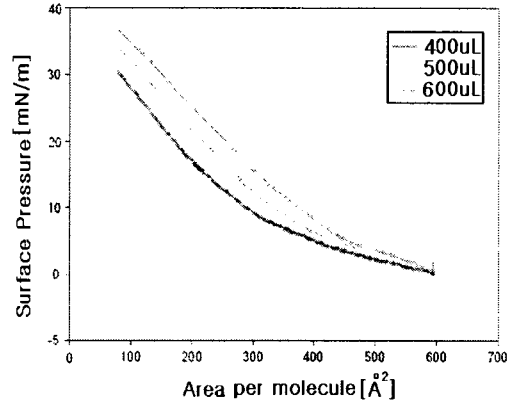
농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 각각 600, 700과 800 μ L로 전개시킨 후 표면압-면적 등온곡선을 나타낸 것이다. 세 곡선 모두가 큰 변화를 나타내지 않고 있으나 전개량 700 μ L와 800 μ L가 거의 유사하기 때문에 트러프에 전개할 시료의 양은 700 μ L, 제막 압력은 약 15- 35mN/m가 가능한 것으로 나타났기 때문에 비교적 소수기의 회합 가능성이 적은 낮은 범위의 18mN/m로 정하였다.

Fig. 2(b)는 1-bromohexadecane을 5.0×10^{-2} M 농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 각각 400, 500, 및 600 μ L로 전개시킨 후 표면압-면적 등온선을 나타낸 것이다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 1-bromohexadecane을 트러프에 전개한 시료의 양에 따라서 현저한 변화를 나타내고 있다. 전개량이 제일 적은 400 μ L를 전개했을 때는 약 $250 \sim 80 \text{ \AA}^2$, 500 μ L일 때는 350 \AA^2 에서 80 \AA^2 정도, 600 μ L를 전개했을 때는 400 \AA^2 에서 800 \AA^2 정도의 범위 내에서 LB막을 제막할 수 있는 고체막이 형성됨을 보여준다. 이 경우 제막 조건으로는 회합체가 가장 적게 나타날 수 있는 상태로서 트러프에 전개할 시료의 양은 400 μ L, 제막 압력은 중간 압력인 15mN/m로 하였다.

Fig. 3은 1-bromooctadecane을 5.0×10^{-4} M 농도로 chloroform 용액에 희석한 후 수면상에 각각 100, 300 및 500 μ L로 전개시킨 후 표면압-면적 등온선을 나타낸 것이다. 1-bromooctadecane은 Fig. 2(a)나 Fig. 2(b)에 비해 확연히 구분 할 수 있는 막 분자의 배열 상태를 보여준다. 곡선 (c)의 경우는 28 \AA^2 부근까지는 수면상에 막분자가 자유롭게 배치되어 있는 기체막 상태이고, 30 \AA^2 부터 20 \AA^2 부근까지가 액체막 상태이며, 20 \AA^2 부터 10 \AA^2 부근까지가 고체막임을 알 수 있다. 이때의 제막 조건으로 트러프에 전개할 시료의 양은 500 μ L, 제막 압력은 10mN/m로 하였다. 위 결과로부터 같은 물질을 가지고 있는 지방산 화합물의 경우에는 탄소 수에 따라 막의 형태나 제막을 위한 표면압 등이 변하였다. 같은 온도와 같은 조건 하에서는 탄소 분자를 많이 가진 물질일 수록 수면상에 전개하였을 때, Π -A 그래프를 통해 뚜렷한 막의 상(phase)변화를 관찰할 수 있었다.



(a) 1-bromotetradecane



(b) 1-bromohexadecane

Fig. 2. Π -A Isotherm curves of fatty acid halides.

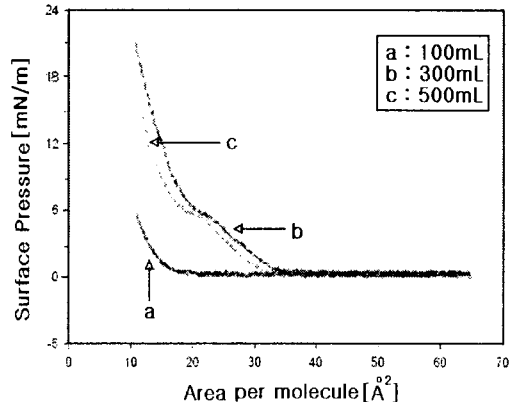


Fig. 3. Π -A Isotherm Curves of 1-Bromooctadecane.

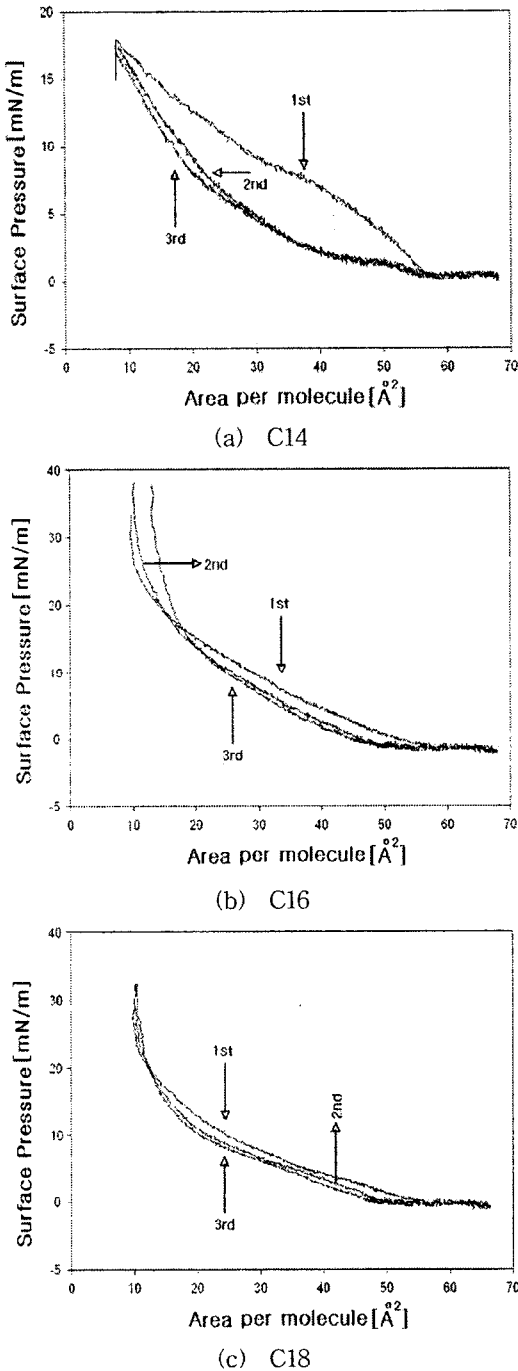


Fig. 4. Π -A Isotherm curves of fatty acid halides monolayer on the water surface by the application of the compression.

지방산 할로겐화물을 수면에 전개시켜 베리어를 압축시켰을 때, 즉 긴사슬 알킬 할로겐화물의 탄소수가 각각 C₁₄, C₁₆ 및 C₁₈을 400 μ L 전개했을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압의 변화 결과를 Fig. 4(a), (b), (c)에 나타내었다. 탄소수 C₁₄를 400 μ L 전개했을 때인 Fig. 4(a)를 보면 분자점유 면적을 68 \AA^2 부터 8.0 \AA^2 까지 압축시켰다. 1차 압축의 경우를 보면 압축이 처음 시작되었을 때는 기체 상태이나 약 55 \AA^2 부근에서 부터 35 \AA^2 부근에 이르기까지 액체막이 형성되는 것을 볼 수 있다.

이후 완만한 상승압을 발생하고 있다. 실제로 이지점부터는 분자가 조밀하기 시작하여 고체막을 형성함을 알 수 있으며, 이후 파괴압력 이전까지의 범위에서 통상 제막을 시도한다. 또한 2차와 3차 압축의 경우를 보면 분자점유면적이 약 55 \AA^2 지점부터 액체막을 형성하기 시작하여 약 30 \AA^2 부근까지 액체막을 이루고 있다. 이후 약 20 \AA^2 지점부터는 분자가 조밀하기 시작하여 고체막이 형성됨을 알 수 있으며, 파괴압력 이전까지의 범위에서 통상 제막을 시도한다. 1차 압축시는 Langmuir 막이 가장 불완전한 상태이므로 제막을 하지 않는 편이 좋으며, 제막시키는 Langmuir 막이 안정한 2, 3차 압축시 표면압의 안정성을 확인한 후 제막하였다.

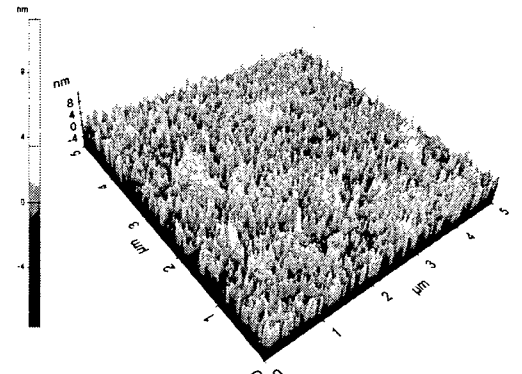
따라서 1차 압축과는 달리 2차 압축과 3차 압축시 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 적음을 볼 수 있으며, Fig. 4에서는 나타내지 않았지만 3차 압축 이후는 거의 변화가 없었다. 이와 같이 1차와 2차 및 3차 압축간의 표면압 등의 차가 발생하는 것은 압축시 전개된 지방산 할로겐화물의 일부가 초기에 트러프 벽면에 미량이 부착되거나, 압축시 분자 자체가 소량 회합체를 형성한 후 확장되지 않거나, 기계적인 결함으로 압축시 베리어 반대방향으로 극 소량의 누출이 발생하여 점유면적당 분자수가 감소함에 기인된 것이다.

Fig. 4(b)는 탄소수 C₁₆의 경우로서 역시 Fig. 4(a)와 같이 400 μ L 전개했을 때 분자점유 면적을 68 \AA^2 부터 10 \AA^2 까지 압축시켰다. 1차 압축의 경우를 보면 압축이 처음 시작되었을 때는 기체상태로 표면압의 변화는 나타나지 않았으나 약 57 \AA^2 부근에서 표면압 변화가 나타나기 시작하여 15 \AA^2 부근에 이르기까지 완만한 표면압 상승을 나타내고 있다. 또한 2차와 3차 압축의 경우를 보면 분자점유면적이 약 45 \AA^2 지

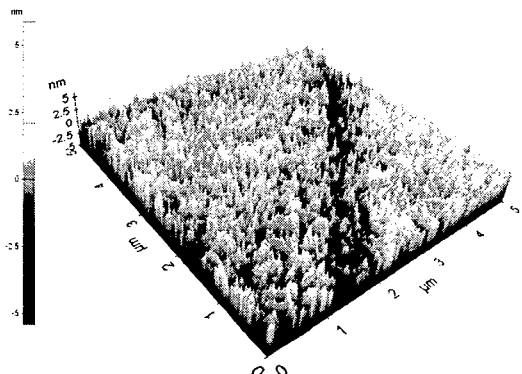
점부터 표면압 변화가 나타나서 18\AA^2 과 13\AA^2 부근에서 큰 표면압 변화가 나타났다. 표면압은 1차, 2차 및 3차 압축 순으로 증가하였으며 3차 압축의 경우가 가장 큼을 볼 수 있다. 따라서 1차, 2차 압축과 3차 압축의 경우 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 적음을 볼 수 있다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 1, 2, 3차 압축간의 표면압의 크기가 증가함을 볼 수 있는데, 이것은 압축시 전개된 지방산 할로겐화물 C16의 일부가 초기에 트러프 벽면에 미량이 부착되는 등 극 소량의 누출이 발생하여 점유면적당 분자수가 감소함에 기인될 수도 있으나 3차 압축 이후 큰 변화가 없는 것으로 보아 분자간의 자유공간 등이 완전히 채워진 것으로 생각되어진다.

Fig. 4(c)는 지방산 할로겐화물 C18의 경우로서 400 μL 전개했을 때 역시 분자점유 면적을 68\AA^2 부터 10\AA^2 까지 압축시켰다. 1차, 2차 및 3차 압축의 경우를 보면 모두 압축이 처음 시작되었을 때 표면압의 변화는 나타나지 않았으나 약 $48\text{-}55\text{\AA}^2$ 부근에서 변위 전류가 발생하기 시작하여 15\AA^2 부근에 이르러서 크게 상승하였다. 다만 Fig. 4(a), (b)와는 달리 표면압 변화 역시 1차, 2차, 3차 압축시 거의 비슷한 경향의 변화가 나타나서 1차, 2차 압축과 3차 압축시 표면압 등의 변화를 보면 그 차가 아주 적은 것을 알 수 있다. 이와 같이 1차와 2차 및 3차 압축간의 표면압의 변화가 C14 및 C16의 경우와는 다른 경향으로 나타남을 알 수 있으며, 이것은 압축시 탄소수가 증가함에 따라서 일반적으로 수면상에서 C18이 가장 안정한 상태를 이루는 것과 일치하는 것으로 생각된다[15].

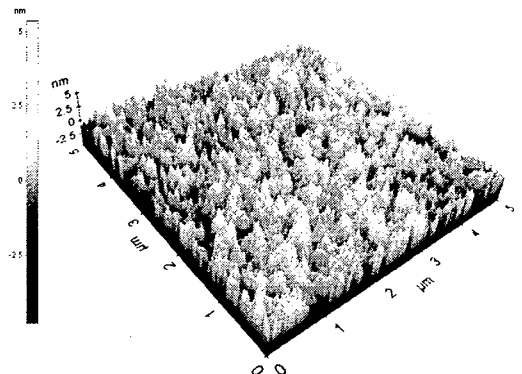
따라서 이와 같은 현상을 보다 정확히 관찰하기 위하여 1차 압축시 각 분자들에 대하여 분자점유면적에 따른 표면압의 변화를 Fig. 4에서 그 경향을 분석해보면 그림에서 보는바와 같이 표면압의 변화는 알킬 사슬 길이가 C18에 비해 C14 및 C16의 경우가 다소 불안정함을 알 수 있으며, 탄소사슬길이 가장 긴 C18이 가장 안정함을 볼 수 있다. 따라서 본 연구의 범위 내에서는 탄소사슬길이 C18이 제막하는데 있어서는 가장 적합한 것으로 생각되었다.



(a) 1-Bromotetradecane



(b) 1-Bromohexadecane



(c) 1-Bromooctadecane

Fig. 5. AFM image of LB film of halides (5 \times 5 μm).

3.2. AFM의 측정

Fig. 5는 친수 처리한 유리 기판에 세 가지의 시료들을 각각 전개하여 유기초박막으로 제막한 표면을 AFM으로 관찰한 것인데 Fig.5의 (a), (b), (c)의 같은 위치의 제막된 유기초박막의 표면을 보면 수직거리는 각각 4~5, 3~4, 2~2.5nm정도로 탄소 사슬의 길이가 짧을수록 제막을 하기 위해 전개되어지는 시료의 양이 많아지기 때문에 막의 응집이 더 많이 나타난 것으로 보인다. 이것은 시료의 제막 압력을 구하기 위해 isotherm을 시행하며 확인한 표면압-면적 곡선에서 나타난 것으로 확인 할 수 있다.

따라서 AFM이미지를 Fig. 5에서 보면 탄소수의 증가 순으로 C18 표면압의 경우와 같이 가장 잘 배열됨을 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 지방산 할로겐화물의 탄소사슬의 길이가 다른 각각의 세 물질들을 수면상에서 표면압을 측정하고 유기초박막의 표면 상태의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수면상에서 다른 시료들은 압축과정에서 확연히 눈에 두드러지는 변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있는 반면, 1-bromooctadecane은 압축 과정에서 확연하게 제막을 할수 있는 압력이 8~20mN/m을 알 수 있었다.
2. 표면압의 변화는 알킬 사슬 길이 C18에 비해 C14및 C16의 경우가 다소 불안정함을 알 수 있으며, 탄소사슬길이가 가장 긴 C18이 안정하여 실제 제막하는데 있어서는 가장 적합한 것으로 나타났다.
3. 각 시료들을 AFM으로 관찰한 결과 탄소화합물의 탄소사슬의 길이가 길어질수록 제막이 용이하며 막이 응집되는 현상도 감소하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. H. Park, and J. Y. Song, "A Study on the Displacement Current of Fatty Acid and Polymeric Acid Mixture, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 126 (2002).
2. W. S. Kim, K. I. Chung, C. Y. Kim, D. W. Park, and Y. K. Choi, Electrochemical Method for Determining the Kinetic Parameters of Rancidity in Linoleic Acid, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 614 (2004).
3. K. H. Park, and M. Iwamoto, Maxwell Displacement Current across Langmuir Phospholipid Monolayers Mixed with Azobenzene by Photoisomerization, *J. Colloid and Interface Sci.*, **193**, 71 (1997).
4. F. Yin, H. K. Shin, and Y. S. Kwon, A hydrogen peroxide biosensor based on Langmuir-Blodgett Technique : Direct Electron Transfer of Hemoglobin in Octadecylamine Layer, *Talanta*, **67**, 221 (2005)..
5. K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett (LB) Films Mixed with 4-Octyl-4'-(5-carboxy pentamethyleneoxy) azobenzene(8A5H) and Phospholipid, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 759 (2003).
6. G. Caminati, C. Focardi, and G. Gabrielli, Spectroscopic Investigation of Tetracycline Interaction with Phospholipid Langmuir-Blodgett Films, *Mat. Sci. Eng.*, **22**, 301 (2002).
7. T. Manaka, D. Shimur, and M. Iwamoto, Determination of Dipole Moment of Azobenzene Dendroimer by Maxwell Displacement Current Measurement for Langmuir Monolayer, *Chemical Physics Letters*, **355**, 164 (2002).
8. B. J. Lee, Preformed Polymer Langmuir-Blodgett Films. *Polymer Science and Technology*, **3**, 489 (1992).
9. X. Zhai and J. M. Kleijn, Molecular Structure of dipalmitoyl phosphatidylcholine Langmuir-Blodgett Monolayers studied by Atomic Force Microscopy, *Thin Solid Films*, **304**, 327 (1997)
10. X. B. Xu, Y. Majima, and M. Iwamoto, Molecular Switching in Phospholipid-azobenzene Mixed Monolayers by Photoisomerization, *Thin Solid Films*,

- 331, 239 (1998).
11. K. H. Park, K. J. Shim, and N. S. Kim, Photoisomerization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipid (DOPC), *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19(1)**, 43 (2002).
 12. S. H. Choi, T. C. Son, J. Y. Song, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 137 (2006).
 13. S. E. Gradwell, Surface Modification of Cellulose Fibers: Towards Wood Composites by Biomimetics, *C. R. Biologies*, **327**, 945 (2004).
 14. K. H. Park, and J. Y. Song, "A Study on the Oxidation-reduction Reaction of Organic Thin Films, *J. Kor. Electrical and Electronic Mat. Eng.* **19(8)**, 724 (2006).
 15. K. H. Park and D. S. Kim, A Study on the Displacement Current of Long Chain Alkylamines on the Water Surface for Preparation of Functional Polyimide Films. *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15(2)**, 33 (1998).