

상반된 이온 사이의 인력에 의한 자기조립법을 기초하여 제작한 다층 초박막 재료에 관한 연구동향

홍 종 달

1. 서 론

유기 초박막 재료는 다양한 첨단재료, 즉 integrated circuit, 광정보 수록매체, 센서 등에 광범위하게 이용되고 있다. 반도체 칩을 생산하기 위하여 일반적으로 활용되고 있는 스핀-코팅법은 유기 필름의 두께를 최대 0.1 마이크로미터 범위 정도까지 조절할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 21세기에는 두께가 50-1000 앙스트롬 범위의 초박막 재료가 분자 수준의 정보 수록, 정밀한 센서 등과 같은 첨단 소자의 개발에 중요한 기여를 하게 될 것으로 예상된다. 그러한 초박막을 제작하기 위하여 가장 오랫동안 활용되고 있는 방법은 Langmuir-Blodgett (LB) 방법이다.^{1,2} 이 방법은 양쪽 친매성 분자 단분자막을 공기/물 계면에 형성시키고, 이를 고체 기판의 표면으로 전달하여 다층 초박막을 형성시키게 된다. LB 필름의 안정도와 제작방법을 개선할 목적으로 80년대 초반에 새롭게 소개되어진 또 다른 방법은 고체의 표면에 화학적 반응으로 단분자 및 다층 초박막을 형성시키는 방법이다.³⁻⁵ 1991-1993년 사이에 새롭게 소개되어진 유기 초박막 제작법은 상반된 전하들 사이의 정전기적 인력을 기초하고 있는 일종의 분자 자기조립법(molecular self-assembly method)이다.⁶⁻⁸ LB방법이나 화학적 자기조립법은 분자의 특별한 구조적 조건이나 제작조건이 까다로운 반면에 정전기적 자기조립법은 다양한 분자에 광범위하게 이용할 수 있는 장점을 지니고 있다. 특히 이 방법은 폴리 전해질을 이용한 폴리머 다층 초박막

을 제작하는 데 가장 널리 이용되고 있다. 미국 MIT의 Hammond 교수는 최근 C&EN에서 이 방법이 가까운 장래에 소자를 도포하기 위한 목적으로 산업체에서 활용될 수 있는 기술로 전환될 수 있는 가능성이 매우 높음을 보고하고 있다.⁹ 아래의 그림 1은 초박막 재료의 다양한 제작방법들을 분자 배향도와 안정도에 미치는 정도에 관한 관점에서 서로 비교하고 있다. 필름의 분자 배향도와 안정도의 최적화가 초박막 재료의 기술적 응용에 중요한 기준이 될 것이다. Free-standing 액정필름의 경우에 분자 배향성은 매우 우수하나 필름의 안정도가 좋지 않은 단점을 지니고 있으며, LB-필름에서 안정도가 다소 개선될 수 있으나 만족할 만한 수준은 아니다. 화학적 분자 자기조립 필름에서 안정도는 대단히 개선된 반면에 분자 배향성은 다소 좋지 않는 경향을 보여주고 있다. 현재 기업체에서 각종 소자의 생산, 특히 반도체 칩의 생산에 광범위하게 이용되고 있는 spin-coating법에 의하여 제작되어진 필름의 경우에 안정도는 대단히 좋은 반면에 분자 배향성은 대단히



홍종달

- 1985 독일 Johannes-Gutenberg Univ. Mainz 화학과(학사)
- 1988 독일 Johannes-Gutenberg Univ. Mainz 화학과(석사)
- 1992 독일 Johannes-Gutenberg Univ. Mainz 화학과(박사)
- 1992 일본 신기술사업단 Kunitake 교수의 "Molecular Architecture Project"(객원연구원)
- 1993~ 현재 인천대학교 화학과 부교수

Research Trends of Multilayered Ultrathin Films by Self-Assembly Method Based on Electrostatic Attraction Between Opposite Ions

인천대학교 화학과(Jong-Dal Hong, Department of Chemistry, Inchon University, 177 Dohwa-dong, Nam-ku, Inchon 402-749, Korea)

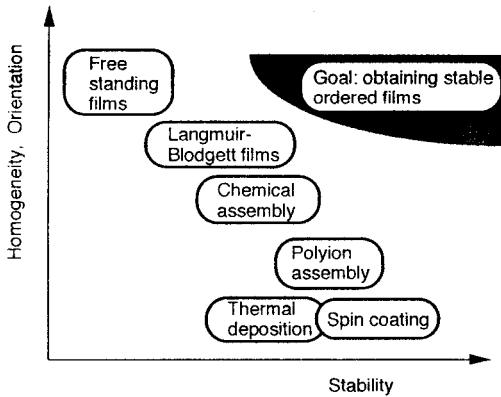


그림 1. 제작 방법에 따른 유기 초박막 두께의 균일성, 분자 배향성 및 안정도에 관한 상대적 상관관계도.¹⁰

좋지 않음을 알 수 있다. 따라서 필름의 안정도 향상과 분자 배향성이 우수한 필름을 제작할 수 있는 새로운 제작방법의 확립은 이 분야의 연구에 중요한 목표가 될 수 있음을 알 수 있다.

2. 자기조립 초박막

2.1 초박막 제작 원리 및 방법

상반된 전하를 띤 이온들 사이의 정전기적 인력을 기초한 자기조립 법에 의한 고분자 다층 초박막의 제작은 여러 문헌에서 기술되어 있다. 고분자 다층 초박막을 제작하는 과정을 상징적인 분자모델⁷ 이용하여 그림 2에서 설명하고 있다. 우선 초박막의 제작은 고체 기판 상에서 이루어지게 된다. 이 기판은 화학적 표면처리방법에 의하여 직접 전하를 지닌 표면으로의 전환이 가능하거나, 또는 특정 화합물과의 반응을 통하여 이온을 지닌 표면으로 전환이 가능해야 하는 전제 조건을 만족시켜야 한다. 일반적으로 기판은 유리, 석영, 규소판, 마이카 등과 같이 알코올기를 지니고 있거나, 알루미늄, 금, 은, ITO 등의 금속 표면에서도 가능하다. 금과 은의 표면은 2-aminoethyl thiol과 같은 알킬 티올 유도체를 이용하여 전하를 지니게 할 수 있다. 또한, 실리콘 표면은 그림 2에서 나타낸 바와 같이 3-aminopropyl silane과 반응시키고, HCl로 암모니움염을 형성시켜 양이온을 지닌 표면을 얻을 수 있다. 이러한 전하를 띤 표면에 다층 초박막을 제작하기 위하여 층을 구성하는 분자의 구조적 요건은 우선 분자의 양끝에 두 전하를 지니는 이극성 양쪽친매성분자(bipolar

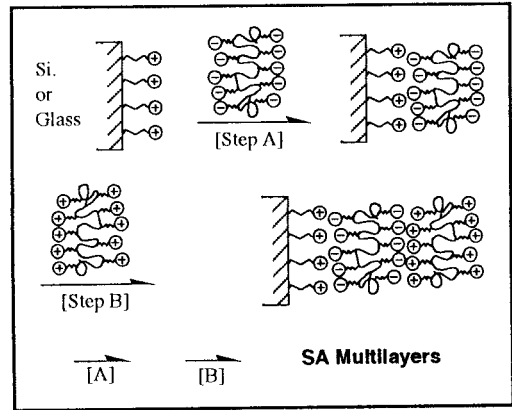
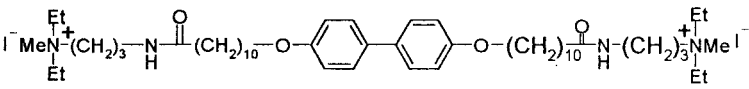
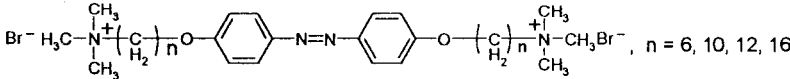
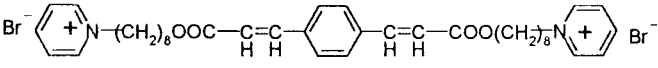
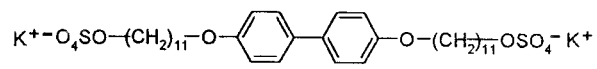
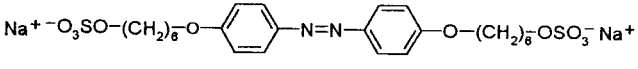
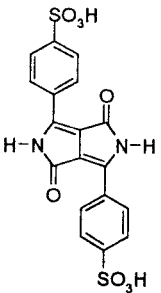
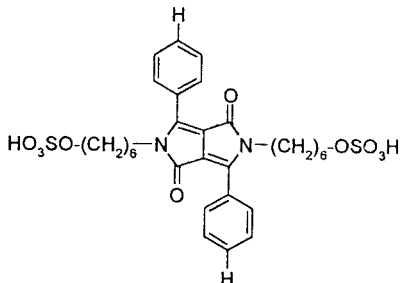
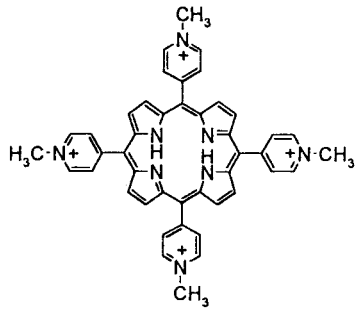
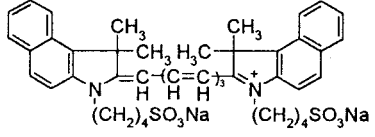


그림 2. 폴리전해질의 다층 초박막의 단계적 제작 방법.

amphiphile 혹은 bolaamphiphile) 또는 다극성 분자(multipolar molecule), 즉 폴리전해질로 크게 구분해 볼 수 있다. 먼저 폴리전해질을 이용한 다층 초박막 제작 원리와 단계적 과정에 대하여 문헌을 참고하여 기술해보면 다음과 같다.⁸ 양이온을 지닌 표면의 기판을 음이온 폴리전해질 수용액에 담그면, 폴리이온이 표면으로 흡착되면서 단분자막을 형성하고, 폴리전해질 잉여 이온들은 표면의 전하를 양에서 음으로 전환하는 데 기여하게 된다(Step A). 이어서 기판을 삼차 중류수 내에 담가 두면 이온결합으로 안정화되어진 폴리이온 단분자막 이외에 다른 폴리머는 표면으로부터 용액으로 용해되어 분리되게 된다. 이 과정을 반복하여 표면의 전하 전이와 함께 정확하게 정의되어진 폴리머 단분자막을 형성시킬 수 있다. 이렇게 표면 전하의 전이는 폴리이온 용액의 농도와 밀접한 관계가 있음을 원자 반발력(atomic repulsion force)의 측정을 통하여 확인한 바 있다(PSS의 경우 0.5 mg/mL 이상).¹¹ 다음으로 이 기판을 양이온 폴리이온 수용액에 담그면, 폴리이온이 동일한 원리에 의하여 표면으로 흡착되면서 단분자막이 형성되고, 다시 표면의 전하는 음에서 처음의 상태인 양으로 전환하게 된다(Step B). 이어서 Step A에서와 동일하게 세척과정을 통하여 단분자막의 형성이 완성된다. 다층 초박막을 제작하기 위하여 상기 Step A와 Step B 과정을 반복하게 된다. 그리고 표 1에서 지금까지 문헌상에서 보고되어진 층 구성요소인 이극성 양쪽친매성 분자, 다극성 분자, 폴리전해질을 종합하여 수록하였다.

양전하와 음전하를 지닌 두 종류의 이극성 양쪽친매성 분자를 이용하여 LB 초박막과 유사한 구조를

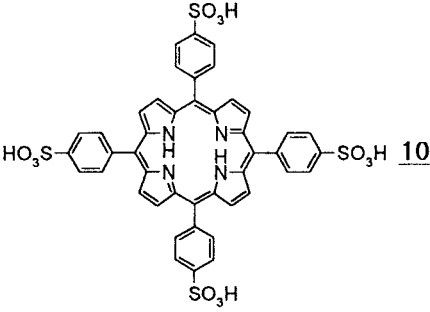
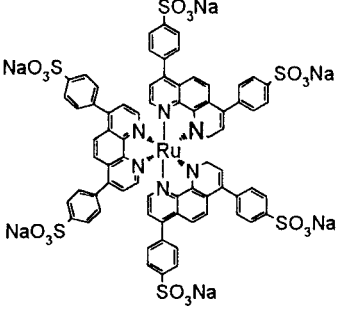
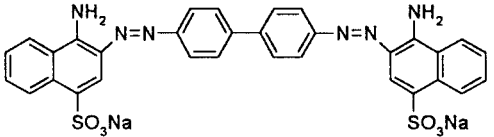
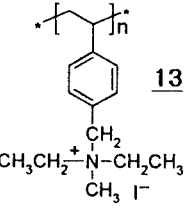
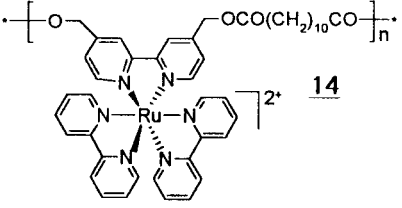
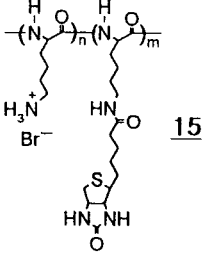
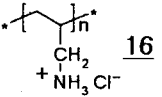
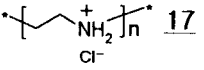
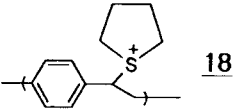
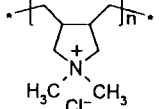
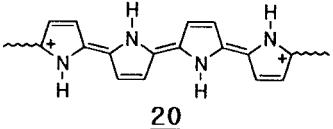
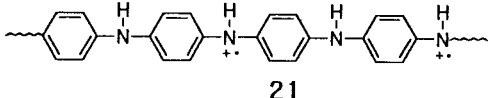
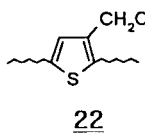
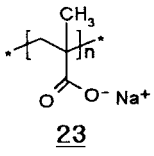
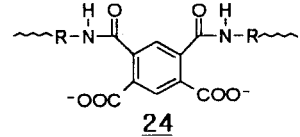
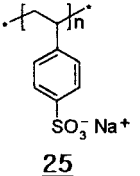
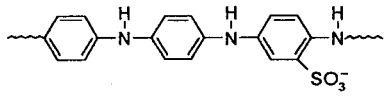
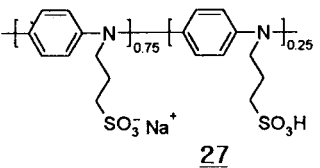
표 1. 자기조립 다층 초박막의 제작에 이용된 양이온, 음이온 층 구성요소인 이극성 양쪽친매성 분자, 다극성 분자 및 폴리전해질의 분자구조

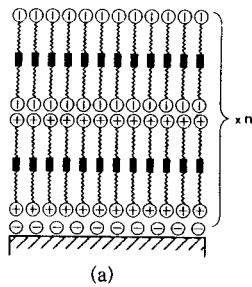
이극성 양쪽친매성 분자 (Bolaamphiphiles)	양이온형 (cationic type)			
			<u>1</u>	
			<u>2</u>	
			<u>3</u>	
	음이온형 (anionic type)			
			<u>4</u>	
			<u>5</u>	
		<u>6</u>		<u>7</u>
다극성 분자 (Multicharged Molecules)	양이온형 (cationic type)			
		<u>8</u>		<u>9</u>

지닌 다층 초박막(그림 3(a))을 형성할 수 있는 가능성을 조사하였다.⁷ 단분자 층의 적층이 UV/Vis-

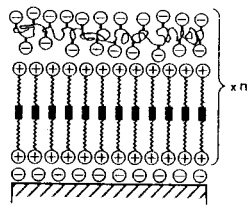
spectrometer를 이용하여 biphenyl의 특정 흡수강도를 측정하여 규칙적으로 일어나고 있음을 확인할

<표 1 계속>

<p>다극성 분자 (Multicharged Molecules)</p>	<p>음이온형 (anionic type)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>10</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>11</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; margin-top: 20px;">  <p>12</p> </div>
<p>폴리 전해질 (Polyelectrolytes)</p>	<p>양이온형 (cationic type)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>13</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>14</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>15</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>16</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>17</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>18</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>19</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>20</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>21</p> </div> </div> <p>음이온형 (anionic type)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>22</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>23</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>24</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>25</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>26</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>27</p> </div> </div>



(a)



(b)

그림 3. 이극성 양쪽친매성 분자로 구성된 다층 초박막 (A) 과 이극성 양쪽친매성 분자-폴리전해질의 반복적 다층 초박막 (B) 의 구조.

수 있었다. 또한 Mao 등은 이극성 양쪽친매성 분자 phenylene diacrylic acid의 결사슬 길이의 변화와 counterion의 교환을 통하여 보다 밀집하여 잘 배열되어진 단분자막을 형성시킬 수 있음을 보고하고 있다.¹² 상기 폴리전해질 초박막과 이극성 양쪽친매성 분자의 초박막 제작 원리를 응용하여 폴리전해질-이극성 양쪽친매성 분자의 반복적 다층 초박막(그림 3(b))을 형성시킬 수 있다.^{6,13} 음이온형의 이극성 양쪽친매성 분자 4, $K^+O_3SO-(CH_2)_{11}-O-Ph-Ph-O-(CH_2)_{11}-OSO_3^-K^+$ 와 양이온형의 poly-4-vinylbenzyl-(N,N-diethyl methyl)ammonium ioide 13으로 구성되어진 39층 필름의 전체 두께는 X-선 산란 분석법에 의하여 총 151 nm이었고, 이로부터 이극성 양쪽친매성 분자의 이론적 길이를 4.46 nm로 가정하면 폴리전해질 한 층의 두께는 3.31 nm로 계산되어진다. 이는 문헌상에 보고되어진 표면에 흡착되어진 폴리전해질 단분자막의 두께와 개략적으로 일치한다.^{14,15}

다층 초박막의 제작과정에서 폴리전해질 단분자막의 형성은 발색단을 포함하고 있는 물질의 경우 UV/visible spectrometer를 이용한 그 발색단의 최고 흡수강도, 혹은 FT-IR를 이용한 특정 흡수 시그널의 강도를 중심으로 흡착되어진 물질의 양을 확인하는 것이 가장 광범위하게 활용되어지고 있다. 또한,

QCM(quartz crystal microbalance) 방법을 이용하여 흡착되어진 물질의 무게를 측정하여 확인하는 것도 가능하다. 또 다른 방법은 고체 기판을 용액에 담근 회수를 적층되어진 폴리전해질 단분자층의 수로 가정하고 ellipsometer나 small angle X-ray scattering (SAXS) 등의 방법으로 초박막의 두께를 확인하여 규칙적인 적층과정을 간접적으로 확인할 수 있다.

2.2 고분자 초박막의 두께 조절, 구조 및 특성

다층 초박막의 구조분석에서 층상구조, 단분자막 두께, 발색단 및 사슬의 배향성 등에 관한 정보를 얻기 위하여 SAXS, ellipsometry, AFM(atomic force microscope), 편광 FTIR, UV/vis-spectroscopy 방법 등이 각각 응용되어지고 있다.

SAXS 분석방법은 자기조립 초박막의 구조 분석에 가장 광범위하게 활용되어졌으며, 이를 통하여 초박막의 전체 두께, 층상구조, 표면조도 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그 전형적인 좋은 예로써 아래의 그림 4에서 음이온 폴리전해질 PSS와 양이온 폴리전해질 poly(allylamine hydrochloride) (PAH)로 구성된 다층 초박막의 두께 변화와 함께 진동 파장이 감소하는 현상을 수반하는 반사 x-선 간섭곡선, 일명 Kissig-fringes을¹⁶ 관측할 수 있다. 이는 기판과 필름, 필름과 공기의 계면으로부터 각각 반사되어진 x-선의 간섭에 의하여 형성된 것이다. 또한 이러한 간섭곡선의 관측은 계면의 조도가 대체로 균일함을 시사하고 있다. 이 실험에서 PSS/PAH 이중층 막의 두께는 22.7 Å임을 확인할 수 있었다. 단, PSS 수용액(pH₂)의 이온강도는 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 으로 1.0 M으로 조절되어졌다.⁸ 흡착되어진 폴리전해질 단분자막의 두께는 폴리전해질의 종류, 즉 화학적 구조와 용매에 의존하는 폴리머 사슬의 삼차원적 부피, 흡착조건(용액의 산도, 이온농도) 등과 상관관계를 지니고 있으며, 단분자막의 두께 조절에 관한 부분에서 자세하게 기술되어질 것이다.

상기 방법을 이용한 연구결과를 살펴보면 poly(vinylsulfate, potassium salt) PVS와 PAH의 경우에 전체 두께가 단분자막 층수의 증가와 함께 선형으로 증가하는 것을 확인하였으며, 이는 단분자막의 형성이 규칙적으로 이루어지고 있음을 시사하고 있다. 이때 PVS/PAH 이중층막의 두께는 13.4 ± 0.3 Å임을 확인할 수 있었다.¹⁷ Poly(styrenesulfonate) PSS와 PAH의 경우에는 이중층막의 두께는 10.9 Å이었고, 표면의 조도는 X-선 반사율을 fitting하여

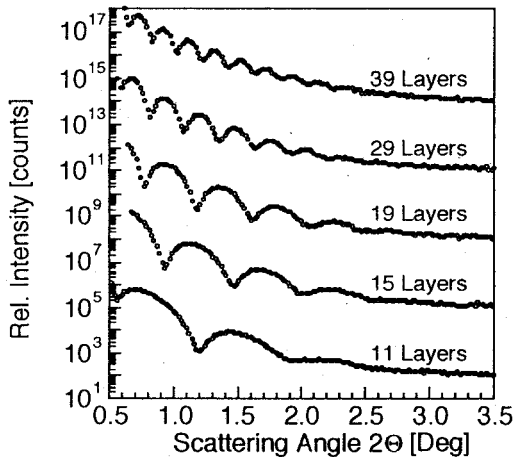


그림 4. PSS와 PAH의 다층 초박막의 층수의 증가에 따른 반사 x-선 간섭곡선의 변화.

계산하였으며 대체로 6-7 Å 정도 되는 것으로 확인되어졌다. 일반적으로 폴리 전해질 다층 박막의 low-angle reflectivity로부터 내부 층구조를 확인할 수 있는 Bragg 반사는 관측되지 않는다. 그 중요한 이유는 층과 층 사이의 전자밀도 차이가 적어 구별되지 않기 때문으로 설명될 수 있다. 그러나 수소를 중수소로 치환한 PSS-d₆와 같은 폴리 전해질로 구성된 다층 초박막의 경우에는 층상 내부구조를 neutron reflectivity 방법을 활용하여 확인할 수 있다. 이온세기(ionic strength)가 2 M NaCl로 조정되어진 수용액으로부터 흡착되어진 PSS-d₆와 PAH 단분자막의 두께는 각각 35 Å와 20 Å이었으며, 층과 층 사이에 ~12 Å 정도의 엇임(interdigitation)이 발생함을 확인할 수 있었다.¹⁸

흡착되어진 폴리 전해질 단분자막의 두께는 조절될 수 있으며, 가장 많이 연구되어진 방법은 폴리 전해질 수용액의 이온세기 변화에 따른 폴리머 사슬의 부피변화를 이용하는 것이다. 문헌에¹⁹ 의하면 용액에서 Gaussian 폴리 전해질의 gyration 반경은 용액의 이온세기의 제곱근에 비례하여 증가한다. PSS/PAH 계의 경우, PSS 용액에 2 M NaCl이 포함될 경우 두께는 10.9 Å에서 25 Å으로 증가하였으며, 표면의 조도는 거의 변하지 않았다. 이때 일가 금속 이온염이나 이가 금속이온염(NaCl, KCl, BaCl₂, 그리고 MnCl₂) 사이의 차이는 발견되지 않았다.²⁰ 폴리 전해질 용액의 이온세기가 증가할수록 더 두터운 두께를 지닌 단분자막이 흡착되는 이유는 폴리 전해질 상의 이온들 사이의 반발력이 저분자 이온들에

의하여 상쇄됨으로서 경직성 폴리머 사슬에서 유연성 코일로의 전환으로 부피가 증가되면서 흡착되기 때문인 것으로 설명되어진다.

폴리 전해질의 농도와 흡착된 단분자막의 두께에 대한 의존도는 다소 일정하지 않다. 예로서 PSS (0.5M MnCl₂)/PAH(2M NaBr)의 경우 PSS의 농도를 각각 0.1, 0.02, 0.004 mol/L으로 변화시켰을 때 농도변화에 무관하게 이중층막의 두께는 약 50 Å으로 일정함을 확인할 수 있었으며, 또한 0.001 M 이하에서는 전혀 흡착되지 않았다.²¹ 그에 반하여 MIT의 Rubner교수는 poly(thiophene-3-acetate acid) (PTAA)와 PAH의 경우 PTAA의 농도를 0.0005-0.007 M으로 변화시키면서 이중층막의 두께가 10 Å에서 19 Å으로 점차 증가함을 ellipsometer로 확인한 결과를 보고하고 있다.²²

이러한 다층 초박막 내에 수분이 포함되어 있는가 하는 질문은 학회 발표장에서 자주 접하는 질문 중에 하나이다. 자기조립막이 수용액에서 제작됨에도 불구하고 건조 후에도 두께는 6-10% 정도만 감소한다.¹⁷ PVS/PAH으로 구성되어진 다층 초박막 필름의 경우에 전체 두께는 30-120 °C 범위에서 약 6% 정도 감소하였으며 이는 포함되어 있는 물과 상관관계를 지니고 있는 것으로 예측된다. 이 필름의 두께는 실온으로 냉각하여 일주일 후에는 다시 서서히 증가하여 거의 초기와 유사한 상태로 회복됨을 알 수 있다.

2.3 초박막의 응용연구 분야

2.3.1 광학적 및 전기적 필름

일반적으로 산업체들에서 첨단소자에 활용되고 있는 초박막 재료들은 spin-coating 기술에 의하여 제작되고 있다. 그러나 재료의 광학적 전기적 성질을 더욱 정확하게 이해하기 위하여 분자의 배열 및 거대분자 집합체 형성과정이 보다 정확하게 조절되어진 재료들의 필요성이 증대하고 있다. 정전기적 인력을 기초한 자기조립법을 전기발광 소자개발 연구에 가장 자주 사용되었던 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)의 필름을 전극 상에 제작하는 데 응용되어졌다. 양전하를 지닌 PPV precursor **18**을 그림 5에서와 같이 음전하를 지닌 폴리 전해질 PSS와 반복적으로 흡착시켜 다층 초박막을 제작한 후에 이를 열적 처리하게 되면, 공액성 폴리머 PPV로 전환되면서 필름이 형성되게 된다. 이때 공액 길이(conjugation length)는 흡착되어진 PSS 양에 의존하는 관계를 보여주며, 이때 일반적으로 알려진 PPV의

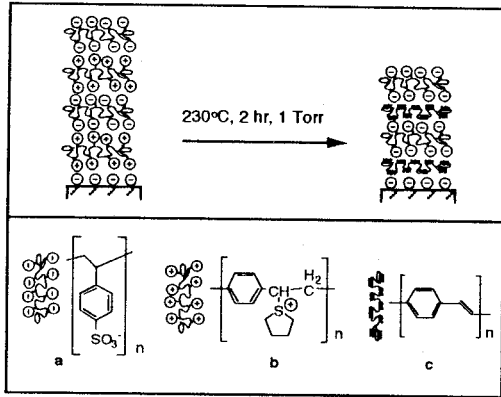


그림 5. 양이온과 음이온 폴리이온의 자기조립 다층 초박막 내에서 공액 PPV 필름이 형성되는 과정을 보여주는 도표. a, PPV precursor ; b, poly (styrene sulfonate) ; c, PPV.

최대 발광파장 551 nm(녹색)가 476 nm(청색)으로 이동하는 현상을 관측할 수 있었다.²³ 이러한 새로운 방법은 분자의 화학적 구조의 변화없이 에너지 band width를 조절할 수 있고, 또한 불용성 PPV와 같은 유기물질의 필름제작을 용이하게 해주는 장점을 지니고 있다.

또한 Rubner 교수와 동료들은 음이온 폴리 전해질을 PSS와 polymethacrylic acid(PMA)를 사용하여 각각 ITO 전극상에 PSS/PPV, PMA/PPV 다층막을 형성시키고, 이 발광소자들의 특성 비교를 통하여 양극(ITO)상의 PSS/PPV가 뛰어난 정공(hole) 이동특성을 지니고 있음을 입증하고 있다.²⁴ 또 다른 하나의 유사한 예는 공액 공중합체와 절연층 두께의 조절을 통하여 이 유기화합물의 양자우물(quantum well)의 PL 특성이 조절될 수 있다는 것을 보여주고 있다.²⁵ 이 논문에서는 절연층 두께가 7 Å인 다층 초박막의 경우 자기조립체막 두께를 감소시킬 때 blue shift함이 관측되어졌다. 그리고 최근에는 폴리머 자기조립법을 활용하여 전극과 발광층 사이의 계면을 개선하는 실험결과를 보고하고 있다.²⁶ 지금까지 발표되어진 논문에서는 음극과 발광층 사이의 계면을 스핀 코팅법과 LB 방법을 이용하여 수백 앙스트롬 두께의 정공 수송층,²⁷ 전자 수송층,²⁸ 전도성 고분자층,^{29,30} 절연체층을³¹ 각각 형성시키고, 이러한 계면이 폴리머 전극발광 소자의 전하 주입(charge injection) 특성에 어떤 영향을 미치는가에 대하여 조사하였다. 반면에 이 논문에서는 양극과 발광층 계면을 전도성 폴리머, 반도체 폴리머,

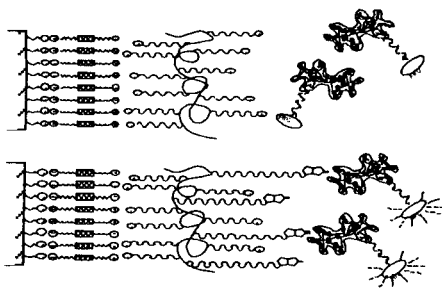
절연성 폴리머 층으로 변화시켜 그 소자의 전기발광 특성을 조사하여 보고하고 있다. 흥미롭게도 이 실험에서 세 경우 모두 양자효율, 발광효율 면에서 현저한 향상을 보여주고 있다.

아조벤젠의 광변색적 특성은 polarization holography,³² 광정보수복매체³³⁻³⁵ 및 광학적 스위치에의^{36,37} 응용 가능성으로 최근 활발하게 연구되어지고 있다. 아조벤젠을 포함하는 이극성 양쪽친매성 분자 Bola 2와 폴리 전해질의 다층 초박막을 제작하여 폴리 전해질 층 사이에 샌드위치 형태로 위치한 아조벤젠 Bola 층에서의 광변색적 특성을 조사하였다.^{38,39} 이때 두 폴리 전해질 층 사이의 Bola2 층의 두께는 16.8 Å으로 ellipsometry 방법으로 확인하였다. 반면에 0.1 M NaCl 수용액에서 흡착되어진 Bola2 층의 두께는 46.4 Å으로 molecular modelling에 의한 이론적 분자 길이 46.2 Å과 일치하며, 이때 Bola/PAH의 10층 이중층 막으로 구성되어진 초박막으로부터 order parameter도 0.033에서 0.103으로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 참고적으로 order parameter는 복굴절 크기와 상응하며 $S = (Abs_{\perp} - Abs_{\parallel}) / (Abs_{\parallel} + 2 Abs_{\perp})$ 와 같이 정의되어졌다. 이때 Abs_{\perp} 와 Abs_{\parallel} 는 필름에 조사한 편광 방향에 수직 또한 평행되는 방향으로의 흡수강도를 각각 나타낸다. 이 값은 아조벤젠을 포함하는 1 mm 두께의 벌크 폴리머 필름에서 얻어지는 값보다도⁴⁰ 16배 더 큰 값이다. 또한 Tieke와 Saremi는 폴리 전해질 층에 의하여 상하에서 샌드위치되어진 아조벤젠 이극성 양쪽친매성 분자(5) 층을 구성하는 분자의 결사슬 길이가 $n=12$ 일 경우에 $n=6$ 에 비하여 분자막이 조밀하게 배열하고 정돈되어 아조벤젠의 광이성체 형성과정을 대단히 제한하고 있음을 보여 주고 있다.⁴¹

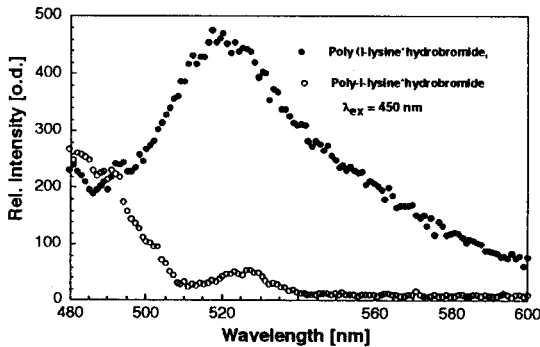
상기 방법은 또한 전도성 초박막을 제작하는 데도 활용되어졌다. Fou와 Rubner는 p-doped 전도성 고분자 polypyrrole과 polyaniline의 다층 초박막을 형성시키고, 이로부터 20-80 S/cm 범위의 전도도를 지니는 전도성 필름을 제작하였음을 보고하고 있다.⁴²

2.3.2 생물학적 고분자 필름

다양한 생화학적 고분자물질들도 물에 용해하여 이온을 지닌 폴리 전해질 형태로 존재한다. 따라서 단백질, DNA와 같은 고분자는 정전기적 인력을 기초한 분자 자기조립법의 층 구성요소로 활용할 수 있다. 가장 처음 소개된 예는 그림 6(a)에서 도시한 바와 같이 결사슬에 biotine이 결합된 poly-*L*-ly-



(a)



(b)

그림 6. Poly(L-lysine*hydrobromide)와 공중합체 poly(L-lysine*hydrobromide, biotinyl-L-lysine)로 처리된 표면에 대한 형광분자로 라벨된 streptavidin의 선택적 흡착 성질을 나타내는 비교 도기도 (a). 두 계면에 대하여 선택적으로 흡착되어진 형광분자로 라벨된 streptavidin의 형광 스펙트럼 (b).

sine 유도체가 흡착되어진 표면과 poly-L-lysine 표면에 대하여 단백질의 일종인 streptavidin이 선택적 상호작용을 보여주는 지에 대한 실험을 도시적으로 나타내고 있다. **그림 6(b)**에서 biotinyne 표면에 흡착되어진 형광분자로 라벨된 streptavidin의 강한 형광 스펙트럼을 통하여 선택적 흡착을 확인할 수 있다. 우리는 이 모델 시스템을 생화학적 센서의 개발에 활용할 수 있음을 보여주었다.⁴³

표면 처리 기술은 산업체에서 대단히 중요한 역할을 하고 있는 분야이다. 표면의 개질을 통하여 접착성, 친수성, 생체와의 양립성, 기계 투과성 등의 성질을 조절할 수 있다. 그 한 예로 DNA 분자들은 강한 음이온 폴리 전해질로서 층 구성요소로 활용하여 표면의 생체 양립성을 개선할 수 있을 것으로 추측할 수 있다. Lvov 등은 음전하를 띠고 있는 DNA와 양전하를 띠고 있는 PAH로 다층 초박막을 제작하여 구조분석한 논문을 소개하였다.⁴⁴ DNA/

PAH 다층 필름에서 이중층 막의 두께는 40 Å씩 증가함을 알 수 있었고, 그리고 DNA와 PAH의 한 층의 두께는 각각 33 Å 그리고 7 Å으로 확인되었다. 문헌에 보고된 이중나선형(double-helix) DNA 분자의 직경 19 Å과 대단히 유사한 범위에 있음을 확인할 수 있다. 그리고 Lvov 등은 수용성 단백질 cytochrome c, myoglobin, lysozyme, histone, hemoglobin, glucoamylase, glucose oxidase의 복합적 반복적 다층 초박막의 제작을 통하여 복합 효소반응을 하나의 시스템 내에서 관측할 수 있는 가능성을 시사하였다.⁴⁵

전하를 지니고 있는 바이러스도 다층 초박막 내에 제작될 수 있음은 음전하를 띠고 있는 구형 Carnation Mottle Virus(CMV)를 이용한 실험에서 확인되어졌다.⁴⁶ 바이러스의 구조는 러시아의 한 연구소(Institute of Crystallography of the Russian Academy of Science)의 단백질 실험실에서 분석 결과에 의하면 pH 6에서 직경이 340 Å인 구형임을 보고한 바 있는데, 본 흡착실험을 통하여 직경이 400 Å 정도임을 확인할 수 있었다. 두 실험의 결과는 서로 대단히 유사함을 알 수 있다.

2.3.3 나노복합재료와 마이크로 패턴

상기 분자 자기조립법을 활용하여 유기 고분자와 무기 분자로 구성되는 분자배열이 정확하게 반복적으로 조절되어진 나노복합재료를 제작할 수 있는 예들이 소개되었다. 먼저 우리 실험실에서는 양이온 양쪽친매성 분자 Bola1과 음이온 무기분자 α -zirconium phosphate(ZrP)로 아래의 도표와 같은 다층 초박막을 형성시킬 수 있었다.⁴⁷ 여기서 Bola 1/ZrP의 두께는 11.5 Å, 그리고 Bola1 수용액의 염 농도를 0.1 M, 0.5 M NaCl로 변화시킬 때, 15.3, 18.3 Å으로 각각 확인되어졌다. 따라서, ZrP 결정체의 X-선 결정분석 자료에⁴⁸ 의하면 층상간격이 7.6 Å이다. 이를 기초로 Bola1 단분자층의 두께는 3.9 Å에서 NaCl 농도를 증가시키면 7.7, 10.7 Å으로 증가됨을 확인할 수 있었다(**그림 7**).

또 다른 나노복합재료에 관한 예는 montmorillonite clay(Mont)와 poly(ethyleneimine)(PEI)으로 구성되어진 세라믹/폴리머 다층 초박막을 들 수 있다.⁴⁹ Mont/PEI 이중층막 두께는 3.3 nm임을 X-선 반사법을 사용하여 확인하였다.

Chen 등은 fullerene(C₆₀)이 양전하를 띤 NH기를 지닌 표면에 C₆₀이 단분자층을 형성한다는 것을 보고하였다.⁵⁰ 이러한 성질을 이용하여 C₆₀/PEI 다

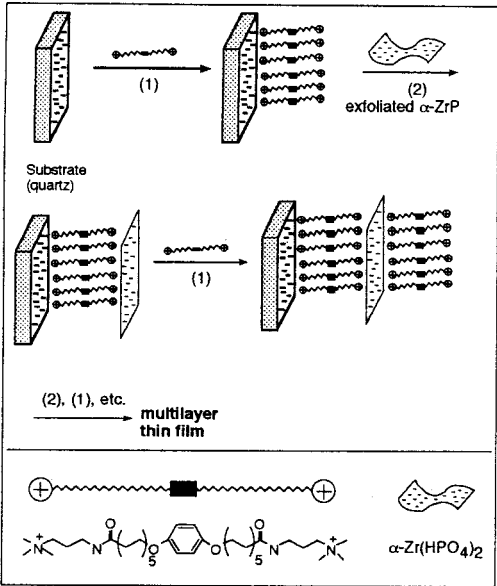


그림 7. Bola1과 α -zirconium phosphate (ZrP) 로 구성되 어진 반복적 유기 및 무기 다층 초박막의 형성을 나타내 는 도식도.

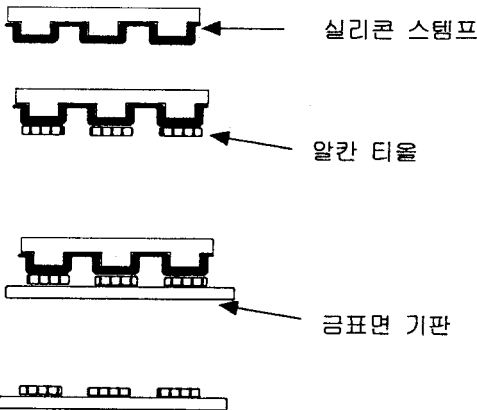


그림 8. Schematic view of the microcontact printing method (drawn from Lit. 52).

층 초박막을 성공적으로 제작한 예를 보고하고 있 다.⁵¹ C_{60} /PEI 이중층의 두께는 $d=21 \text{ \AA}$ 씩 증가하 였고, fullerene의 흡착으로 필름의 두께가 $9 \pm 1 \text{ \AA}$ 증가하였으며, 이 값은 C_{60} 분자의 지름과 일치한다.

Hammond 등은 최근 마이크로 해상도를 지닌 이 온성 자기조립 초박막을 패턴할 수 있는 새로운 방 법을 소개하였다.⁵² 그 방법을 그림 8에서 도시적 으로 소개하였다. 그 과정은 다음과 같다: 먼저 패턴 된 실리콘 스탬프에 티올화합물 $HS(CH_2)_{15}COOH$

용액을 적시어 금 표면 기판상에 이온기 $-COOH$ 의 패턴을 형성시키고, 앞에서 자세히 기술한 바와 같이 이 위에 양이온, 음이온 폴리 전해질로 다층 초 박막을 형성시키는 방법이다.

3. 결 론

정전기적 인력을 기초한 분자 자기조립법은 현재 까지 문헌상에서 보고되어진 다른 방법들과 비교하 여 많은 장점을 지니고 있는 것으로 알려지고 있다. 그 장점으로서는 규칙적인 다층 초박막을 형성시킬 수 있다는 것 이외에도 기판의 선택이 자유롭다는 것이 다. 모든 초박막 제작법이 정교하게 표면 처리된 평 면형 기판을 사용하고 있는 반면에 이 방법은 기판의 크기, 형태(topology), topography에 상관없이 응용 시킬 수 있다. 또한 많은 실험에서 흡착되어지는 폴리 전해질 양과 두께가 일시적으로 감소 또는 증가하 다가 다시 정상상태(steady state)로 회복되는 것을 관측할 수 있었다. 이는 초박막 제작과정에 화학 양론 적(stoichiometric) 조절이 필요하지 않으며, 따라서 일시적으로 발생한 표면결함이 계속해서 전달되지 않 는다는 대단히 중요한 의미를 지닌다. 이러한 다양한 장점들로 인하여 초박막 재료가 산업체에서 첨단소자 에 응용되고, 중요한 재료로 인식되는 시점에서는 정 전기적 분자 자기조립법이 활용될 가능성이 대단히 높음을 많은 전문가들은 예상하고 있다.

본 개설에서는 폴리머 초박막의 분자 자기조립법 이 1991년 처음으로 논문에 소개되어 8년 가까이 세계적으로 응용되어져 발표되어진 다양한 연구결과 들 중에서 중요한 자료들을 중심으로 종합하였다. 이 자료들에 따르면 이 방법은 저분자, 폴리머, 단백 질과 같은 천연 고분자 물질, 무기입자, 콜로이드 입 자, clay입자 등 다양한 물질들을 흡착하여 다층 초 박막을 제작할 수 있음이 입증되어졌다. 그 중에서 광학적, 전기적 특성을 지니는 폴리머 초박막 필름 의 제작과 특성 연구에 가장 활발하게 그리고 성공 적으로 응용되어졌다.

참 고 문 헌

1. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917).
2. K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
3. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).

4. R. G. Nuzzo and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4481 (1983).
5. H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618 (1988).
6. G. Decher and J.-D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **95**, 1430 (1991).
7. G. Decher and J.-D. Hong, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
8. G. Decher, J.-D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992).
9. M. Jacoby, *C&EN*, **Oct. 6**, 34 (1997).
10. G. Decher, J. Reible, A. Ditterich, H. Ringsdorf, H. Roths, and R. Zentel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **97**, 876 (1993).
11. P. Berndt, K. Kurihara, and T. Kunitake, *Langmuir*, **9**, 481 (1993).
12. G. Mao, Y. Tsao, M. Tirrell, H. T. Davis, V. Hessel, J. V. Esch, and H. Ringsdorf, *Langmuir*, **10**, 4174 (1994).
13. F. Saremi, G. Lange, and B. Tieke, *Adv. Mater.*, **8**, 923 (1996).
14. T. Cosgrove, T. M. Obey, and B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.*, **111**, 409 (1986).
15. K. Miyano, K. Asano, and M. Shimomura, *Langmuir*, **7**, 444 (1991).
16. H. Kiessig, *Ann. Phys.*, **10**, 769 (1931)
17. Y. Lvov, G. Decher, and H. Möhwald, *Langmuir*, **9**, 481 (1993).
18. J. Schmitt, T. Grunewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, and M. Lösche, *Macromolecules*, **26**, 7058 (1993).
19. F. Hesslink, "Adsorption from Solution at the Solid /Liquid Interface", eds. by G. Parfit and C. Rochest, p. 377, Academic, London, 1983.
20. C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", p. 488, Wiley, New York, 1964.
21. Y. M. Lvov and G. Decher, *Crystallography Reports*, **39**, 628 (1994).
22. M. Ferreira, J. Cheung, and M. Rubner, *Thin Solid Films*, **244**, 806 (1994).
23. J.-D. Hong, D. S. Kim, K. H. Char, and J. I. Jin, *Synth. Metals*, **84**, 815 (1997).
24. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7501 (1996)
25. H. Hong, M. Tarabia, H. Chayet, D. Davidov, E. Z. Faraggi, Y. Avny, R. Neumann, and S. Kirstein, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3082 (1996).
26. P. K. H. Ho, M. Granström, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *Adv. Mater.*, **10**, 769 (1998).
27. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. C. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
28. A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992).
29. Y. Yang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1245 (1994).
30. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **80**, 111 (1996).
31. Y. E. Kim, H. Park, and J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 599 (1996).
32. T. Todorov, L. Nicolova, and N. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**, 4308 (1984).
33. M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, and H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **8**, 59 (1987).
34. M. Eich and J. M. Wendorf, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **8**, 467 (1987).
35. A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie, *Macromolecules*, **25**, 2268 (1992).
36. K. Aoki, T. Tamaki, T. Seki, Y. Kawanishi, and K. Ichimura, *Langmuir*, **8**, 1014 (1992).
37. T. Seki, R. Fukuda, T. Tamaki, and K. Ichimura, *Thin Solid Films*, **243**, 675 (1994).
38. J.-D. Hong, E. S. Park, and A. L. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 1156 (1998).
39. J.-D. Hong, E. S. Park, and A. L. Park, *Langmuir*, 1999, in press.
40. Z. Sekkat and M. Dumont, *Synth. Metals*, **54**, 373 (1993).
41. F. Saremi and B. Tieke, *Adv. Mater.*, **10**, 388 (1998).
42. A. C. Fou and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **28**, 7115 (1995).
43. J.-D. Hong, K. Lowack, J. Schmitt, and G. Decher, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **93**, 160 (1993).
44. Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, and G. Sukhorukov, *Macromolecules*, **26**, 5396 (1993).
45. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, and T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6117 (1995).
46. Y. Lvov, H. Haas, G. Gero, H. Möhwald, A. Mikhailov, B. Mtchedlishvily, E. Morgunova, and B. Vainshtein, *Langmuir*, **10**, 4232 (1994).
47. J. S. Do, T. H. Ha, J.-D. Hong, and K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 257 (1998).
48. T. Troup and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **16**, 3311 (1977).
49. Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, and T. Kunitake, *Langmuir*, **12**, 3038 (1996).
50. K. Chen, W. Caldwell, and C. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1193 (1993).
51. Y. M. Lvov and G. Decher, *Crystallography Reports*, **39**, 628 (1994).
52. S. L. Clark, M. F. Montague, and P. T. Hammond, *Macromolecules*, **30**, 7237 (1997).