(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B05D 1/20

(45) 공고일자 2001년02월01일
(11) 등록번호 10-0279216
(24) 등록일자 2000년10월30일

(21) 출원번호 10-1993-0016349
(22) 출원일자 1993년08월19일
(65) 공개번호 특1994-0003621
(43) 공개일자 1994년03월12일
(30) 우선권주장 P4227380.3 1992년08월19일 독일(DE)

(73) 특허권자 훽스트 악티엔게젤샤프트 벡커, 바인
독일연방공화국 데-65926 프랑크프루트 암 마인
(72) 발명자 권터 아펠
독일연방공화국 데-65795 핫터스하임 플뢰르스하이머슈트라쎄 1
재클린 바우어
독일연방공화국 데-65824 슈발바흐 복켄하이머 슈트라쎄 10
베르너 힉켈
독일연방공화국 데-67061 루드비히샤펜 팔쯔그라펜슈트라쎄 65
도날드 루포
독일연방공화국 데-65817 엡슈타인 암 홀더부슈 28
베르너 프라쓰
독일연방공화국 데-55128 마인쯔 반슈트라쎄 19
우데 쇼이네만
독일연방공화국 데-65835 리더바흐 펠트베르크슈트라쎄 12
(74) 대리인 이병호

심사관 : 허수준

(54) 초박층 및 초박층 소자를 제조하기 위한 방법 및 장치

요약

본 발명은 양친매성 분자의 정렬된 초박층을 극성 액체표면에서 연속적으로 제조하기 위해, 표면에 용해되거나 용해되지 않은 양친매성 분자를 전개 형태로 포함하는 송수관내에서 극성 액체 직류를 형성시키는 방법에 관한 것이다.

송수관에는, 송수관 저부에 배열되어 극성 액체에 의해 세척되는 램프를 포함하며 표면에서 유속이 비교적 큰 송수관 영역이 제공된다. 이에 이어서 유량이 장애물에 의해 시간이 경과함에 따라 일정한 액체 레벨로 감소되어 양친매성 분자의 정렬된 초박층이 유동 압착에 의해 당해 송수관 영역내 극성 액상/기상 경계면에서 연속적으로 형성되는, 표면에서 유속이 비교적 낮은 송수관 영역이 후속된다. 세척된 램프는 이동가능하다.

대표도

도1a

명세서

[발명의 명칭]

초박층 및 초박층 소자를 제조하기 위한 방법 및 장치

[도면의 간단한 설명]

제1(a)도 내지 제4(b)도는 본 발명에 따르는 초박층을 제조하기 위한 장치를 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 극성 액체 표면, 특히 수 표면에 양친매성 화합물의 초박층을 제조하기 위한 방법 및 장치와 당해 초박층을 기재로 이동시켜 초박층 소자를 형성시키기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 액체 표면에 초박층을 제조하는 방법에 있어서, 경계층을 액체로부터 산포하거나 흡착시켜 액체/기체 경계면, 특히 수/공기 경계면에 제조하며 액체를 하나 이상의 유동 송수관을 통해 유동시켜 압착시킨다. 이들 경계층은 랭뮈어-블로젯(Langmuir-Blodgett)법에 의해 고체 기재로 이동시킬 수 있다. 초박층은 30nm보다 더 얇다. 양친매성 화합물이 중합체를 구성하지 않는 경우, 층은 단일 분자층이다.

단일 분자층을 제조 및 이동시키는 한 가지 방법(랭뮈어-블로젯 방법)은 Langmuir에 의해 문헌에 기술되어 있다[참조: J. Am. Chem. Soc. 57(1935) 1007-1010]. 이러한 층을 제조하는 통상적인 방법에 있어서,

수 불용성 양친매성 분자는 랭뮈어 트로(Langmuir trough)로 명명되는 수 표면 위에 용액 형태로 산포된다. 용매를 증발시킨 후, 수 불용성 양친매성 분자에 이용가능한 수 표면적을 감소시켜 압착 상태가 막 이동에 적합하도록 함으로써 수 불용성 양친매성 분자를 파단되지 않은 막에 압착시킨다. 표면적 감소는 고체 차단막을 이동시키거나, 양친매성 분자를 둘러싸고 있는 한 조각의 굴곡성 밴드를 수 표면 위에서 대체시킴으로써 수행한다. 기재를 막으로 피복시킨 수 표면을 통해 함침시키거나 흡인시킴으로써 막을 수 표면으로부터 기재로 이동시킨다. 특히, 함침 공정을 반복함으로써 다층 이동이 가능하다. 이러한 다층은 현재 각종 적용분야, 예를 들면 감지, 광학 및 전자 분야에 있어서 상당히 중요하다.

그러나, 비교적 큰 기재를 다층으로 피복시키는 경우, 층 제조의 통상적인 방법은 매우 복잡하다. 수 표면에서 사용가능한 막이 수회의 막 싸이클 후 완전히 소모되어 버린다는 사실 때문에, 기재를 계속 피복시키기 위해 앞에서 기술한 막 산포, 용매 증발 및 막 압착에 의한 함침 공정을 반복해야 한다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, 수 표면에 막을 연속적으로 제조하는 다수의 방법이 문헌에 기술되어 있다. Barraud 등에 의해 문헌[참조: Thin Solid Films 99 (1983) 221]에는 막을 회전 로울러를 사용하여 압착시키는 연속 기술이 기술되어 있다. 이러한 방법의 단점은 압축된 막의 구조가 로울러 근처, 특히 로울러의 가장자리 부근에서 전단 이동에 의해 손상된다는 점이다.

USP 4,722,856에는 물을 경사로를 통해 트로의 상부 영역으로부터 하부 영역으로 유동시킴으로써 산포시킨 분자를 압착시키는 방법이 기술되어 있다. 물이 경사면을 따라 하부로 유동됨에 따라 양친매성 분자는 물과 함께 수 표면에서 유동하고 트로 하부 영역에서 감속되어 압착된 막을 제공한다. 경사면 가장자리에서의 막의 전단 이동은 막의 품질을 손상시킬 수 있다. 이는 트로의 한가지 유형에 있어서, 경사면이 하부 영역 전체를 둘러쌀 수 있도록 하기 위해 하부대를 원 형태로 설계하여 가장자리가 존재하지 않는 이유이다.

수 표면에 압착된 막을 연속적으로 제조하는 추가의 방법은 EP 0,433,325에 기술되어 있다. 이 방법에 있어서, 횡단면적을 감소시키고 유속을 증가시키기 위해 물을 송수관 내에서 유동시켜 막을 수평으로 배열된 위어(weir)에서 압착시키며, 송수관 저부에 램프(ramp)를 설치할 수 있다. 막 압착에 필요한 힘은 물의 마찰력으로서 막에 가해지며, 막은 유동 송수관의 액체를 피복시킨다. 막 압착력의 강도는 송수관의 형상 및 길이, 단위시간당 송수관을 통해 유동하는 물의 양 및 유속에 의해 영향을 받는, 송수관 압착 영역의 수량에 의해 결정된다. 이러한 상호작용은 압착 상태의 조정 및 조절을 어렵게 한다.

각종 양친매성 물질은 수 표면 위의 막으로서, 예를 들면. 22-트리코세노산의 경우와 같이, 현저한 시효 경화 작용을 나타낸다. 이는 막이 기재로 최적으로 이동하는 것이 특정 시효 경화 상태에서만 가능한 효과를 가질 수 있다. 통상의 배치 공정에 있어서, 일단 산포 또는 압착시켜 수득한 막의 정체 시간은, 제1층이 이동되자마자 압착된 막이 층을 이동시키는 데 필요한 시간 동안 추가로 시효 경화되기 때문에, 제1층을 이동시키기 전에 단지 특정 값으로만 고정시킬 수 있다. 반면, 연속 공정에 있어서, 상에서 수행된 후 막 정체 시간은 압착으로부터 이동까지 일정하게 유지되며, 이로써 균일하게 시효 경화된 막이 이동될 수 있다. 그러나 공지된 방법에 있어서, 정체 시간은 설계와 조정상의 어려움 때문에 상당히 고정적이다. 이를 조정하는 한 가지 방법은 이동 공정 외에 막 물질을 다른 방법, 예를 들면 흡인에 의해 수 표면으로부터 분리시키는 경우에 제공된다. 그러나 이는 물질 소모가 증가되고 추가의 조절 필요 조건을 수반하는 단점이 있다.

지금까지, 예를 들어 비선형 광학 또는 초전기 활성층과 같은 랭뮈어-블로켓층의 특정 적용분야는 다층 시스템 또는 교대층 시스템을 필요로 해왔다. 이들은, 예를 들면 기재를 함침시키면서 유형 A의 막, 흡인시키면서 유형 B의 막을 이동시키며 이러한 순서를 반복함으로써 교대 다층 시스템이 확립된, 연속적인 함침/흡인공정에 의해 층 물질이 이동된 다층 구조이다. 이러한 층을 제조할 수 있는 방법은 예를 들면 EP 0,183,426,A2 및 GB 2,165,471 A에 기술되어 있다.

교대층 시스템 제조방법은 차단막에 의한 막 압착의 통상적인 원리에 따라 수행한다. 이러한 방법에 있어서, 랭무어 트로에 2개의 막을 압착시키는 두 개의 장치를, 접합 수 상이 존재하며 피복시킬 기재를 막을 통해 물 속에 함침시키고, 수 표면 아래에 적합한 기계적 이동장치를 사용하여 나머지 막 아래의 위치로 이동시키고 나머지 층을 통해 다시 흡인되도록 결합한다. 수 표면 위에서 기재를 개시점으로 운반하고 피복 싸이클은 다시 개시한다. GB 2,165,471는 표면에 제1 및 제2 양친매성 화합물의 표면 단일 분자층이 제조된 하부 상을 포함하는 두 챔버가 적어도 액체 표면 위에서 하부 상을 분리시키고 기재에 대한 배출구를 포함하는 벽에 의해 분리되는 배열이 기술되어 있다.

또한, 교대 다층 시스템 제조의 공지된 방법은 앞에 기재한 바와 같이 피복시킬 기재 표면의 크기가 증가함에 따라, 물 위의 이용가능한 막 면적이 제한되기 때문에 층 제조가 점점 더 복잡해지는 단점을 갖는다. 반면, 층 제조의 공지된 연속 공정은 교대 다층, 특히 고품질의 층 제조에 적합하지 않다.

본 발명의 목적은 양친매성 물질로 이루어진 표면 막을 기재로 연속적으로 이동시키기 위해 수 표면 위에 연속적으로 압착시킬 수 있으며 이동에 최적인 압착상태를 재생가능한 방법으로 용이하게 조정할 수 있는 공정을 밝혀내기 위한 것이다. 이동시킨 층의 품질은 압착 공정에 의해 손상되지 않아야 한다. 추가로, 당해 공정에 의해 수 표면 위에서 압착된 막의 정체 시간을 상당히 광범위한 한계 내에서 조정할 수 있어야 한다. 추가의 목적은 기재 위에 다층 또는 교대 다층을 제조하기 위해, 하부 상에 양친매성 층을 표면 압착시키기 위한, 연속적으로 조작되는 2개의 유동 송수관을 하부 상 교환과 무관하게 필요 유압이 각각의 시스템 내에서 개별적으로 확립되도록 설계하는 것이다.

이러한 목적들은 본 발명에 의해 달성된다. 따라서, 표면에 용해되거나 용해되지 않은 상태의 양친매성 분자를 산포된 상태로 함유하는 극성 액체 직류, 송수관 저부에 배열되어 있고 극성 액체에 함침된 이동가능한 램프(ramp)를 포함하는 표면에서의 유속이 비교적 신속한 송수관 영역 및, 당해 송수관 영역에 이어서, 유속이 장애물 지점에서 시간에 따라 일정한 액체량으로 감속되는, 표면에서의 유속이 비교적 느린 송수관 영역을 송수관 내에 제공하여, 양친매성 분자의 정렬된 초박층을 당해 송수관 속에서 극성 액체상/공기 상 경계면에 연속적으로 형성시킴을 포함하여, 양친매성 분자의 정렬된 초박층을 극성 액체 표면에 연속적으로 제조하는 방법이 제공된다.

본 발명의 한 양태에 따르면, 램프를 유동 송수관을 따라 이동시킬 수 있다.

램프가 유동 장애물로부터 멀리 위치할수록 막이 압착에 의해 표면에 형성되는 시간이 길어진다. 이 송수관 영역의 횡단면적과 이에 따른 유속은 램프의 높이를 조정하여 변경시킬 수 있다. 유속이 클수록(횡단면적이 작을수록) 유동 장애물 앞에서의 양친매성 분자의 초박층 형성이 유리하다. 높이 조절은 상부로부터 송수관벽에서의 현탁에 의해 가장 용이하게 수행된다. 그러나, 램프가 저부에 밀착되고 극소량의 하부상, 바람직하게는 유량의 5% 미만만을 누출시키도록 해야 한다. 이를 확실히 하기 위한 한 가지 방법은, 램프에 연결된 높이 조절이 가능한 플레이트가 상부로부터 단단하게 영입되는 포켓을, 유동 방향을 횡단하는 저부의 상기 송수관 영역의 한 지점 이상에 제공하는 것이다. 또한, 저부와 이동가능한 램프에 각각 절반의 웨지를 부착시킬 수 있으며, 상기 송수관 영역을 가로질러 확정되며 외부로부터 강압적으로 조절되는 중간 웨지로 램프의 높이를 조절할 수 있다. 추가로, 높이 가능하도록 배열된 경질 램프는 송수관 저부에서 하나 이상의 굴곡성 뚜껑을 사용하여 밀폐시킬 수 있다. 예를 들면, 립 자체는 경질, 예를 들면 PTFE 또는 강철로부터 제조할 수 있으며, 한편으로는 송수관 저부에, 다른 한편으로는 램프에, 각각 굴곡성 플라스틱 밴드를 사용하여 연결시킬 수 있다. 또한, 립 자체를 고무-탄성 물질로 만들 수 있다. 바람직하게는, 램프의 최소 길이는 5㎝이다. 또한, 유리하게도 램프의 상부면이 편평한 경우, 램프의 경사를 조절할 수 있다.

유동 송수관 내의 유동에 대한 장애물은 송수관의 제한 말단면 벽, 송수관의 수 표면 위의 위어 또는 피복시킬 기재 그 자체일 수 있다. 기재의 경우, 기재의 폭이 송수관 폭과 동일한 것이 유리하다.

극성 액체 표면에 양친매성 분자의 초박층을 연속적으로 제조하기 위한 본 발명에 따르는 장치.

송수관 저부에 이동가능하도록 배열되어 있는 램프가 부착되어 있고 횡단면적이 비교적 작은 송수관 영역과, 당해 송수관 영역에 이어서 유동 방향으로, 장애물에 의해 유동 방향이 제한되는 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역을 포함하는, 하나 이상의 액체 수집용 유동 송수관(a), 유동 장애물 근처에서 유동 액체를 분리하기 위한 수단(b.1)과 액체 주입용 수단(b.2)을 포함하는 액체 유동 형성 장치(b) 및 양친매성 분자 주입 장치(c)를 포함한다.

이 장치는 송수관 저부에서 램프가 이동가능하도록 되어 있다. 바람직하게는, 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역과 횡단면적이 비교적 작은 송수관 영역의 횡단면적비가 1.1:1 이상, 바람직하게는 1.5:1 이상, 특히 5:1 이상이다. 불용성 및 난용성 양친매성 물질을 (극성) 액체의 적용점 부근에서 용해된 형태로 적용한다. 가용성 양친매성 물질의 경우, 첨가 지점은 중요하지 않다.

입착된 막은 랭뮈어와 블로젯에 의해 기술된 방법에 의해 공지되어 있는 그 자체의 방법으로 기재로 이동시킨다. 기재의 함침 및 흡인 공정을 반복함으로써 서로의 최상부에 다층을 제조할 수 있다. 그러나, 예를 들면, 편류 로울러에 의해 막을 통해 세로로 이동되는 예를 들면, 와이어 또는 밴드로의 연속 이동이 또한 가능하다.

막 형성 산포성 물질은 이온성 또는 비이온성 저분자량 양친매성 물질 또는 중합체로 이루어질 수 있다. 중합체의 경우, 적합한 중합체는 전형적인 양친매성 구조를 나타내지 않는 것을 포함한다. 순수한 화합물 또는 혼합물을 사용할 수 있다.

막 상부에 사용하는 기체 상은 불활성 기체 또는 막과 반응하는 기체 또는 기체 혼합물일 수 있다. 대부분의 경우, 공기를 사용할 수 있다. 일반적으로, 사용하는 극성 액체는 물이다. 그러나, 수용액, 글리세롤 또는 혼합물도 적합하다.

송수관 내의 유동은 층류 또는 난류일 수 있다. 그러나, 전단 이동에 의해 막의 구조 및 균일성을 손상시키지 않도록 하기 위해 가능한 한 거의 층류일 것이 바람직하다.

유동 송수관 내의 수량(극성 액체량)은 공급량과 방출량을 동일한 수준으로 유지시킴으로써 시간에 따라 일정하게 유지시킬 수 있다. 따라서, 공정이 연장되는 경우, 증발된 액체를 재공급해야 하며, 이 경우 액체량을 조절하는 것이 유리하다. 그러나, 보다 바람직하게는, 분출구(overflow)에 의해 액체량을 일정하게 유지시키며, 분출구에는 예를 들면, 배출구로서 최상부가 개방되어 있는 수직 튜브 또는 배출구가 벽 뒤에 위치하는 수직 벽이 포함될 수 있다. 배출구가 벽 뒤에 위치하는 수직 벽의 경우, 벽의 상부 가장자리에 의해 액체량이 결정된다.

이의 기본 설계에 있어서, 유동 송수관은 (유속을 증가시키기 위한) 수축(constriction)과 확장(widening)을 포함할 수 있다. 유리하게는, 송수관 폭은 산포 지점으로부터 막이 기재로 이동되는 지점까지 균일하다. 액체 주입구 근처에서, 송수관은 바람직하게는 비교적 깊어서(횡단면적이 커서) 이 영역 내에서 액체는 비교적 느리게 유동된다. 유사하게 송수관은 이 지점에서 편평하거나 또는 폭이 더 클 수 있다. 막 형성 물질은 이 영역에서 산포되며, 유동이 느린 것을 고려하면, 양친매성 분자가 용해되어 있는 용매는 증발 시간이 충분하다. 이 영역에 이어서 유속이 비교적 큰 영역(횡단면적이 편평함)이 이어진다. 이 영역에서는 이동가능하게 배열된 램프가 존재한다. 램프는 송수관 저부쪽으로 밀폐되어, 실제로 액체의 총 량이 램프 위쪽을 고속으로 유동하도록 되어 있다. 램프의 높이를 조정함으로써 다른 것에는 영향을 끼치지 않으면서 막 압착의 강도를 조정할 수 있다. 이 편평한 송수관 영역에 이어서 막 이동이 수행되는 보다 깊은 송수관 영역이 다시 이어진다. 여러 송수관 영역에서의 압착 상태는 윌헬미(Wilhelmy) 밸런스에 의해 측정할 수 있다.

극성 액체 표면 위에 막을 제조하기 위한 본 발명에 따르는 방법의 특정 양태에서, 표면 위에 압착시킨 막의 정체 시간과 이에 따르는 이의 시효 경화 시간을 보다 양호한 이동 특성을 위해 조정할 수 있다. 이 양태의 중요한 특징은 유동 장애물 앞에서 액체/공기 경계면에 형성되는 단일분자 막의 길이를 변화시킨다는 것이다. 이는, 예를 들면, 유동 방향으로 램프에 상향 또는 하향 경사를 제공함으로써 달성할 수 있다. 공정 동안 경사를 조정할 수 있는 것이 유리하다. 바람직한 경사각은 -20 내지 +20°이다. 이에 의해, 압착 상태의 상이한 프로파일을 편평한 송수관 영역에 따라 결정할 수 있다. 이러한 방법으로 압착된 막의 정체 시간을 광범위한 한계 내로 결정하고 정체 시간을 특정 막 형성 물질에 대한 최적의 시효경화 상태로 적용시킬 수 있는 효과를 가진다. 정체 시간을 결정하기 위한 또 다른 방법은 램프를 유동 방

향에 대해 수평으로 (정체 시간이 더 길어짐) 또는 유동방향으로(정체 시간이 더 짧아짐) 이동시키는 것이다.

기재를 산포성 화합물의 단층 또는 다층으로 피복시키기 위한 본 발명에 따른 장치는 아래의 필수 성분을 포함한다.

1. 극성 액체 직류를 위한 송수관. (여기서, 송수관 저부에 이동가능하게 부착된 램프, 예를 들면, 유속을 다양하게 증가시키고 표면 막의 압착 상태와 정체시간을 조정하기 위한, 높이 조정 및/또는 경사 조정 램프를 포함하는, 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역이 존재한다. 이 영역에 이어서 유동 방향으로, 장애물에 의해 유동 방향이 한정되는 횡단면적이 비교적 큰 송수관이 이어진다)

2. 액체 유동 장치.

3. 막 형성 물질을 산포하기 위한 장치.

4. 기재를 막으로 피복된 액체 표면을 통해 함침 및 흡인시켜 막을 기재로 이동시키는 장치.

당해 송수관은 구배를 갖고 있어 액체가 자체적으로 유동된다. 액체량을 일정하게 유지시키기 위해, 액체가 저장조로 유동되는 분출구가 송수관 근처에서 존재할 수 있다. 이 저장조로부터 액체를 펌프를 사용하여 송수관 유입구로 회수할 수 있다. 펌프와 유입구 사이에 액체의 온도 조절 및 순수 상태 유지를 위한 장치가 존재할 수 있다.

채널은 최소 길이를 가져야 하며 균일한 직류를 형성시켜야 한다. 송수관 표면은 좁은 영역 또는 넓은 영역을 포함할 수 있다. 그러나, 유리하게는, 송수관 표면은 폭이 균일하다. 램프 주위에서, 송수관은 바람직하게는 직각 횡단면적을 갖는다. 기타의 영역에서는 횡단면적 형태가 이와는 상이할 수 있다.

송수관 내 높이 조정 램프 말단의 형상은 액체가 램프 영역으로부터의 가능한 한 균일한 직류로 유입 및 방출되고, 유속은 송수관의 횡단면적에 가능한 한 최소로 변화되도록 한다. 예를 들면, 외부로부터 수직으로 이동할 수 있는 2개 이상의 스트랜드를 사용하여 램프를 지지함으로써 높이를 조정한다. 램프 아래에는, 송수관 저부에 대해 밀폐구간이 존재하여 램프 아래에서 액체의 유동을 방지한다.

막 형성 물질의 용액의 산포는 예를 들어, 주사기 또는 PTEE 모세관을 사용하여 수행할 수 있다. 폭이 넓은 유동 송수관의 경우, 빗모양으로 배열된 다수의 모세관 또는 주사기가 바람직하다. 또 다른 바람직한 장치는 용액을 좁은 개구부로부터 첨가할 수 있는 장치이다. 용액의 칭량 첨가는 수동으로 수행할 수 있으나, 자동 칭량 장치, 예를 들면 모터-가동 뷰렛으로 수행하는 것이 보다 양호하다.

랭뮈어-블로젯법에 의해 기재를 액체 속에 함침 및 흡인시키는 장치는 당해 기술 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다. 액체 표면을 통해 와이어 또는 벨트 형태의 기재를 연속적으로 함침, 흡인 또는 통과시키는 장치 또한 당해 분야의 숙련가들에게 공지되어 있다.

또한, 한 트로 내에서 2개 이상의 앞에서 기술한 유형의 유동 송수관을 접합극성 액체 상과 결합시키고 이를 교대 다층 시스템 제조에 사용할 수 있다. 송수관 내의 조정가능한 램프에 의해 서로 독립적으로 상이한 물질로부터 제조된 막의 압착 상태 및 정체 시간을 기타 막에 영향을 끼치지 않으면서 확립시킬 수 있다.

막을 배치식으로 경질의 편평한 기재로 이동시키는 경우, 유동 방향이 동일한, 평행으로 배열된 송수관이 바람직하다. 이러한 배열에 있어서, 피복시킬 기재를 유지하는 장치를 유도할 수 있는 배출구가 송수관의 측벽 내의 액체 표면의량에서 층 이동 지점 근처에 존재하며, 배출구 아래에는 차단 장치가 측벽 내에 존재하여, 기재를 함침시키는 경우 표면의 막을 혼합시키지 않으면서 또 다른 막 아래로 이동시킬 수 있다. 막으로 피복되지 않는 액체 표면대가 배출구 사이에 존재하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 방법에 있어서, 표면 막의 상호 혼합을 완전히 배제시킬 수 있다. 막으로 피복된 극성 액체 속에 함침시키고 이로부터 흡인시키는 동안, 피복시킬 기재의 표면은 바람직하게는 송수관 내 유동의 반대 방향으로 배열된다.

굴곡성 와이어 또는 벨트 모양의 기재를 연속적으로 피복시키는 경우, 표면에서 두 송수관 시스템을 분리시키는 벽 내에 배출구는 필요하지 않다. 이 경우, 와이어 또는 벨트는 표면 아래에 배치된 송수관 벽 내의 차단장치를 통해 유도되어 함침 및 흡인시 상이한 막 물질을 이동시킬 수 있다. 이러한 기재를 유도시키기 위해 액체 표면 위 또는 아래에 존재하는 로울러를 사용할 수 있다.

벨트를 두 가지 상이한 유형의 막으로 피복시키는 경우, 기재를 유도하기 위한 차단 장치가 송수관의 접합 전방 벽 내에 존재하고 두 송수관이 전방에 배열되는 것이 특히 바람직하다. 각각의 경우 피복시킬 벨트 표면은 유동 방향과 반대이다. 이로써 층 품질이 양호해진다.

본 발명의 한 양태는, 제1 양친매성 화화물 막을 제1 챔버에서 극성 액체/공기 경계면에서 산포 및 압착시켜 제조하고, 제2 양친매성 화합물 막을 제2 챔버에서 제조(여기서, 두 챔버의 극성 액체 상은 서로 교환되고, 배출구를 포함하는 하나 이상의 벽에 의해 표면에서 서로 분리된다)한 후, 기재를 제1 챔버의 표면에서 함침시켜 제1 양친매성 화합물 막으로 피복시키고, 기재를 함침시킨 상태에서 하나이상의 배출구를 통해 제2 챔버로 이동시키고, 여기서 기재를 흡인시켜 제2 양친매성 화합물 막으로 피복시킴을 포함하여, 경질 기재를 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 규칙적으로 배열되어 있는 초박막으로 연속적으로 피복시키는 방법을 제공한다. 당해 방법의 이러한 양태에 있어서, 제1 챔버 및 제2 챔버는 각각 전술한 바와 같은, 연속적으로 형성된 양친매성 분자의 초박층을 기재로 이동시키기 위한 장치이다. 또는 기재를 제1 챔버의 외부에서 함침시키고, 함침시킨 상태에서 하나 이상의 표면 배출구를 통해 제1 챔버로 이동시키고, 여기서 흡인시켜 제1 양친매성 화합물 막으로 피복시킨 후, 기재를 제2 챔버에서 함침시켜 제2 함침매성 화합물 막으로 피복시키고, 기재를 함침시킨 상태에서 하나 이상의 표면 배출구를 통해 제2 챔버로부터 회수시킴으로써 층을 이동시킬 수 있다.

기재를 피복시키는 바람직한 장치는 제1(a)도 및 제1(b)도에 도시되어 있다. 유동 송수관(1)은 극성 액체의 직류 형성에 사용된다. 액체는 유입구(2a)를 통해 유동 송수관으로 유입되고 다시 (2b) 및 분출구(2c)를 통해 방출된다. 분출구는 송수관 내의 액체량을 일정하게 유지시키는 작용을 한다. 이어서, 액체는

완충 용기(도시되지 않음)로 유동되며, 여기서 다시 적합한 펌프(도시되지 않음)를 사용하여 필요한 경우, 완충 용기와 유입구(2a) 사이에 삽입된 필터 등과 같은 정제 장치를 통과시켜 유입구(2a)로 회수할 수 있다. 그러나, 이 액체는 새로운 액체를 (2a)에 도입하는 경우 폐기시킬 수도 있다. 램프(4)는 수직의 좁은 유동 송수관을 형성한다. 굴곡성 밀폐 구간(4b)에 의해 저부에 대해 램프를 밀폐시켜 액체가 높은 속도로 램프 위를 연속적으로 유동되도록 해야 한다. 램프의 높이를 현탁 장치(4a)로 조정하여, 송수관의 횡단면적과 이와 관련된 램프 위 액체의 유속을 광범위한 한계내에서 변화시킬 수 있다.

예를 들어 주사기 또는 PTFF 모세관일 수 있는 주입장치(3)에 의해, 적합한 산포성 용매 속의 막 형성 물질을 액체 표면 위에 위치시켜 산포시킨다. 램프 앞의 영역(9a)에서 상부 스트림을 서서히 유동시켜 용매가 증발되기에 충분한 시간을 제공한 후 산포 분자를 램프 개시점에 도달시킨다. 여기서, 유동이 빠르기 때문에 영역(9b)에서 램프에 유동 방향으로 힘이 가해져 막을 압착시켜 램프의 말단 직후에 막이 기재(6)으로 이동하는 지점[영역(9c)]에서 최적 이동에 필요한 압착 상태에 도달하게 된다. 바람직하게는, 영역(9a),(9b) 및 (9c) 각각의 길이가 5㎝ 이상이다. 막은 송수관의 오른쪽 제한벽(7)(전방벽)에서 막히게 된다. 압착 강도는 윌헬미 밸런스(5)에 의해 측정할 수 있다. 최적 압착 상태는 장치(4a)를 사용하여 램프(4)의 높이 조정에 의해 송수관 내의 액체량에 영향을 미치지 않으면서 정확하고 재생가능하게 조정할 수 있으며 이는 단위 시간당(2a)에서 유입되고 다시 (2b)에서 배출되는 유량일 수 있다. 기재(6)은 함침시키고 적합한 기계장치(막 리프트)를 사용하여 막을 통해 다시 흡인시킴으로써 막을 이동시키고 기재 상에 다층을 형성시킨다. 또한 송수관의 침강 구간(8)의 목적은 긴 고체 기재가 충분한 깊이로 함침되도록 하기 위한 것이다.

특정 설계의 경우, 유동 송수관은 제2도에 도시한 바와 같이 높이에 대해 조정할 수 있을 뿐만 아니라 수표면에 대해 유동 방향으로 경사지게 할 수 있다. 이는 피복공정 동안 막 압착이 가장 강하게 발생하는 지점 또는 유동 방향으로 압착된 막의 압착 프로파일을 변화시킬 수 있음을 의미한다. 제2도에 있어서, 액체유입구(2a)에 직면하는 램프의 면(4c)는 하강시키며 배출구에 직면하는 면(4d)는 상승시킨다. 이렇게 고정시키는 경우, 압착되는 막의 길이가 짧아져서 수평으로 고정시킬 때에 비해 정체 시간이 단기화된다. 반대로 정체 시간을 연장시킬 수도 있다. 이로써 수 표면 위에서의 막의 정체 시간을 특정 유형의 막의 필요 조건에 대해 개별적이고 최적으로 피복시키는 시간까지 적용시킬 수 있다. 이는 예를 들어 22-트리코세노산 막을 사용하는 경우에서와 같이 특정 시효 경화상 단계에서 특히 양호하거나 불량한 이동성을 나타내는 막에 있어서 중요하다.

이미 전술한 바와 같이, 지금까지 다층 또는 교대 다층을 제조하기에 특히 적합한 본 발명에 따르는 장치는 서로 연결된 적합 액체 상을 갖는 2개 이상의 유동 송수관을 포함한다.

상이한 두 기재를 포함하여, 경질 기재를 배치식으로 다층 피복시키기에 특히 적합한 당해 장치의 양태는 제3(a)도와 제3(b)도에 도시되어 있다. 제3(a)도는 평면도이고, 제3(b)도는 배열의 중심을 통과하는 수직의 세로 횡단면을 도시한다.

2개의 송수관(9) 및 (9′)은 평행으로 배열되어 있으며 전술한 바와 같이 액체 유입구(2a)(및 (2a′)), 램프(4)(및 (4′)), 높이 조정 장치(4a)(및 (4a′)) 및 램프(4)와 (4′)에 대한 밀폐 구간(4b) 및 (4b′)을 장착한다. 산포 부위는(9a)(및 (9a′))이며 기재의 함침 및 흡인 부위는 (9a)(및 9a′)이다. 함침 상태에서 한 수송관으로부터 나머지 한 송수관으로 기재를 이동시키기 위해, 송수관 영역(9c)의 내측벽(10)에 차단 장치(12)와 배출구(11)을 장착하며, 이를 통해 기재 또는 기재 유지 장치를 영역(9c)로부터 압착된 표면 막이 이탈되지 않는 상태에서 통과시킨다. 송수관 사이의 영역(16)은 분출구(14) 위에서 배출구(15)로 유동되는 극성 액체를 재순화시키는 작용을 한다. 송수관 사이의 이러한 영역의 또 다른 작용은 두 송수관 내에서 표면 막이 상호 혼합되는 것을 완전히 방지하는 것이다. 배출구를 통해 통과시키는 동안 이러한 영역으로 도입될 수 있는 소량의 물질은 수 유량과 함께 위어(17) 쪽으로 이동된다. 여기서 이들 물질은 장애되고 흡인에 의해 제거시킬 수 있다.

막 제조 및 이동용 장치의 또 다른 양태는 두 가지 상이한 표면 막을 와이어 또는 벨트 형태의 기재로 연속적으로 이동시키기에 적합하다. 이는 제4(a)도 및 제4(b)도에 도시되어 있다. 당해 장치에 있어서, 이 양태에 필요한 두 송수관은 헤드-투-헤드(head-to-head)로 배열한다. 당해 장치에도 유입구(2a)와 (2a′), 조정장치(4a)와 (4a′) 및 밀폐구간(4b)와 (4b′)을 포함하는 램프(4)와 (4′), 빗모양의 산포장치(3), 배출구(2b) 및 액체량을 일정하게 유지시키는 분출구(2c)를 장착한다. 두 표면 막은 액체 표면 위의 두 송수관 사이의 중앙에 위치하는 장벽(18)에 의해 서로 분리된다. 기재(20)은 함침 로울러(21)에 의해 유도되어 함침시키는 동안 표면(9c)에서 표면 막에 의해 피복된다.

본 발명에 따르는 방법에 의해 제조되는 층은 다수의 목적, 예를 들면, 파라미터 효과를 위한 비선형 광학 장치, 절연박층으로서의 전기 구성 기재 또는 바이오센서(biosensor)의 표면 고정 수용체 층으로서 사용할 수 있다. 이들은 또한 선택적 분리 박막에 사용할 수 있다.

본 발명을 아래의 실시예에 의해 보다 상세하게 설명한다.

[실시예 1]

제1도에 따르는 송수관을 포함하는 장치를 사용한다. 사용하는 극성 액체는 고 순도의 물(180MOhm)이다. 유속은 약 1.7ℓ/분이다. 송수관 폭은 120㎜이며, 램프의 길이는 약 250㎜이다. 중합체성 양친매성 물질 희석액(농도: 1g/ℓ)을 램프 전방에서 수상으로 산포시킨다. 트로 내의 수량은 윌헬미 밸런스로 측정한 막압력이 약 10mN/m가 되는 값으로 조정한다. 이어서, 조정 나사를 3회전시켜 램프를 상승시킴으로써 20mN/m의 막 압력을 수득한다. 이 압력에서, 정제된 규소 판을 막으로 피복시킴으로써 수 표면을 통해 함침시켜 막을 이동시킨다. 규소판으로의 이동은 접촉각 측정에 의해 입증할 수 있다. 샘플을 광학 현미경을 사용하여 결함에 대해 시험한다. 이들 시험에 의하면 결함이 없는 것으로 나타난다. 층 두께를 타원 측정에 의해 측정한 결과 단일층 당, 통상적으로 제조된 동일한 물질의 층에 대해 측정한 바와 동일한 층 두께가 수득된다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 장치를 사용한다. 22-트리코세노산 용액을 산포시킨다. 고정된 조건하에서, 수 표면 위에서의 막의 평균 정체 시간은 약 30분이다. 25mN/m의 막 압력에서 30개의 단일층을 규소 기재로 이동시킨다. 광학 현미경으로 관찰하면 샘플은 결함이 없는 것으로 나타난다. 트로 내의 수량을 증가시켜 램프경사가 가능하게 한다(제2도 참조). 뒤의 나사를 최저 위치에 도달할 때까지 회전시키고, 앞의 나사는 상향으로 약 4회전시킨다. 이러한 방법으로, 수평 위치의 램프에서와 동일한 압력을 램프 말단에 가한다. 수 표면 위에서의 막의 정체 시간은 약 15분이다. 규소 기재를 30층으로 피복시키고 현미경으로 관찰한 결과 결함이 나타나지 않는다.

[실시예 3]

제3도에 따른 2개의 평행한 송수관을 포함하는 전술한 장치를 사용한다. 단위 송수관에 대한 유속은 1.7ℓ/분이다. 각각의 송수관의 폭은 120mm이며 램프의 길이는 약 300mm이다. 한 송수관(A)에는 비선형의 광학적으로 활성인 양친매성 4-n-옥타데실옥시벤즈알데히드의 4-니트로페닐하이드라존(FA06)을, 나머지 한 송수관(B)에는 N-옥타데실아크릴아미드 OAA를 각각 농도가 1g/ℓ인 희석액으로서 산포시킨다. 동일한 높이로 위치시킨 두 램프를 사용하여, 송수관 A의 막 압력은 10mN/m에, 송수관 B의 막 압력은 14mN/m에 도달시킨다. 송수관 A의 나사는 2회전시키고, 송수관 B의 나사는 2.5회전시켜, 송수관 A에는 17mN/m의 압력을, 송수관 B에는 23mN/m의 압력을 제공한다. 이러한 조건하에서, 두 물질의 교대층을 이동시킨다. 사용하는 기재는 규소 기재와 유리 기재이다. AB층의 층 구조를 시험하기 위해, 타원측정 및 비선형 광학 시험을 수행한다. 이를 위해, 10, 20, 30 및 50AB층 서열을 규소 기재로 이동시킨다. 타원 측정기를 사용하여 층 두께를 측정하면 층 두께가 AB층 서열당 6.3nm인 것으로 나타난다. 비교를 위해, 각각 동일한 서열수를 가지며 FA06 또는 OAA만을 포함하는 층을 제조한다. 타원측정법으로 층 두께를 측정한 결과, OAA 및 FA06에 대한 단일층 두께는 각각 3nm 및 3.3nm이다. 따라서, AB 서열의 층 두께는 개별 층의 단일층 두께로 제공된다.

AB층 시스템의 제2 서열의 비선형 광학 특성의 측정에 의해 교대 다층 시스템의 FA06층의 배향을 측정하고 FA06 단일층의 배향과 비교할 수 있다. 측정은 메이커 프린지(Maker Fringe) 장치[참고: Maker et al., Phys. Rev. Lett. 8, 21(1962)] 내에서 10, 20, 30 및 50층 서열을 포함하는 FA06과, AB 단일층을 사용하여 수행한다. 측정 결과에 의하면 AB층 시스템의 FA06층이 단일층에서와 동일한 배향을 갖는 것으로 나타난다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

표면에 용해되거나 용해되지 않은 상태의 양친매성 분자를 산포된 상태로 함유하는 극성 액체 직류, 송수관 저부에 배열되어 있고 극성 액체에 함침된 이동가능한 램프(ramp)를 포함하는 표면에서의 유속이 비교적 신속한 송수관 영역 및, 당해 송수관 영역에 이어서, 유속이 장애물 지점에서 시간에 따라 일정한 액체량으로 감속되는, 표면에서의 유속이 비교적 느린 송수관 영역을 송수관 내에 제공하여, 양친매성 분자의 정렬된 초박층을 당해 송수관 속에서 극성 액체 상/공기 상경계면에 연속적으로 형성시킴을 포함하여, 양친매성 분자의 정렬된 초박층을 극성액체 표면에 연속적으로 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 램프의 높이가 조정가능한 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 램프가 송수관 방향으로 이동가능한 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 램프 상부면이 편평하며 램프 경사도가 조정가능한 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 램프의 길이가 5cm 이상인 방법.

청구항 6

송수관 저부에 이동가능하도록 배열되어 있는 램프가 부착되어 있고 횡단면적이 비교적 작은 송수관 영역과, 당해 송수관 영역에 이어서 유동 방향으로, 장애물에 의해 유동 방향이 제한되는 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역을 포함하는, 하나 이상의 액체 수집용 유동 송수관(1), 유동 장애물 근처에서 유동 액체를 분리하기 위한 수단(2.1)과 액체 주입용 수단(2.2)를 포함하는 액체 유동 형성 장치(2) 및 양친매성 분자 주입 장치(3)을 포함하는, 극성 액체 표면에 양친매성 단분자층을 연속적으로 제조하기 위한 장치.

청구항 7

제1항에 따르는 방법으로 양친매성 화합물의 초박층을 극성 액체 표면에 제조하고, 기재를 당해 초박층을 통해 극성 액체에 함침시키고/시키거나 당해 초박층을 통해 회수하여, 양친매성 화합물의 초박층 하나 이상을 기재로 이동시킴으로써 피복 기재를 제조하는 방법.

청구항 8

제1 양친매성 화합물 막을 제1 챔버에서 극성 액체/공기 경계면에서 산포 및 압착시켜 제조하고, 제2 양친매성 화합물 막을 제2 챔버에서 제조(여기서, 제1 챔버와 제2 챔버는 제6항에 따르는 장치의 일부이고 각각 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역이며, 두 챔버의 극성 액체 상은 서로 교환되고, 배출구를 포함하는 하나 이상의 벽에 의해 표면에서 서로 분리된다)한 후, 기재를 제1 챔버의 표면에서 함침시켜 제1 양

친매성 화합물 막으로 피복시키고, 기재를 함침시킨 상태에서 하나 이상의 배출구를 통해 제2 챔버로 이동시키고, 여기서 기재를 흡인시켜 제2 양친매성 화합물 막으로 피복시킴을 포함하여, 경질 기재를 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 규칙적으로 배열되어 있는 초박막으로 연속적으로 피복시키는 방법.

청구항 9

제1 양친매성 화합물 막을 제1 챔버에서 극성 액체/공기 경계면에서 산포 및 압착시켜 제조하고, 제2 양친매성 화합물 막을 제2 챔버에서 제조(여기서, 제1 챔버와 제2 챔버는 제6항에 따르는 장치의 일부이고 각각 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역이며, 두 챔버의 극성 액체 상은 서로 교환되고, 배출구를 포함하는 하나 이상의 벽에 의해 표면에서 서로 분리된다)한 후, 기재를 제1 챔버의 외부에서 함침시키고, 함침시킨 상태에서 하나 이상의 표면 배출구를 통해 제1 챔버로 이동시키고, 여기서 흡인시켜 제1 양친매성 화합물 막으로 피복시킨 후, 기재를 제2 챔버에서 함침시켜 제2 양친매성 화합물 막으로 피복시키고, 기재를 함침시킨 상태에서 하나 이상의 표면 배출구를 통해 제2 챔버로부터 회수함을 포함하여, 경질 기재를 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 규칙적으로 배열되어 있는 초박막으로 연속적으로 피복시키는 방법.

청구항 10

제1 양친매성 화합물 막을 제1 챔버에서 극성 액체/공기 경계면에서 산포 및 압착시켜 제조하고, 제2 양친매성 화합물 막을 제2 챔버에서 제조(여기서, 제1 챔버와 제2 챔버는 제6항에 따르는 장치의 일부이고 각각 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역이며, 두 챔버의 극성 액체 상은 서로 교환되고, 배출구를 포함하는 하나 이상의 벽에 의해 표면에서 서로 분리된다)한 후, 벨트 모양의 굴곡성 기재를 제1 챔버의 표면에서 함침시켜 제1 양친매성 화합물 막으로 피복시키고, 기재를 벽아래로 함침시킨 상태에서 제2 챔버로 이동시키고, 여기서 흡인시켜 제2 양친매성 화합물 막으로 피복시킴을 포함하여, 벨트 모양의 굴곡성 기재를 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 규칙적으로 배열되어 있는 초박막으로 피복시키는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 동일한 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 두 유동 송수관이 평행하게 배열되어 있는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 두 유동 송수관이 일렬로 배열되어 있으며, 두 유동송수관 중의 하나에서 극성 액체의 유동 방향이 나머지 송수관에서의 극성 액체의 유동 방향과 반대인 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 서로 통해 있고 횡단면적이 비교적 큰 두 챔버가 표면막이 없는 챔버에 의해 분리되는 방법.

청구항 15

송수관 저부에 이동가능하도록 배열되어 있는 램프가 부착되어 있고 횡단면적이 비교적 작은 송수관 영역과, 당해 송수관 영역에 이어서 유동 방향으로, 장애물에 의해 유동 방향이 제한되는 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역을 포함하는, 하나 이상의 액체 수집용 유동 송수관(1), 유동 장애물 근처에서 유동 액체를 분리하기 위한 수단(2.1)과 액체 주입용 수단(2.2)를 포함하는 액체 유동 형성 장치(2), 양친매성 분자를 액체 주입 지점 근처의 액체 표면으로 주입시키는 장치(3) 및 연속적으로 형성된 초박층을 횡단면적이 비교적 큰 송수관 영역에서, 초박층으로 커버링된 액체에 함침시키고/시키거나 이로부터 회수함으로써, 연속적으로 형성된 초박층을 기재로 이동시키는 수단(4)를 포함하는, 연속적으로 형성된 양친매성 분자의 초박층을 극성 액체 표면으로부터 기재로 이동시키기 위한 장치.

청구항 16

제9항에 있어서, 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 동일한 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 제1 양친매성 화합물과 제2 양친매성 화합물이 동일한 방법.

청구항 18

제9항에 있어서, 두 유동 송수관이 평행하게 배열되어 있는 방법.

청구항 19

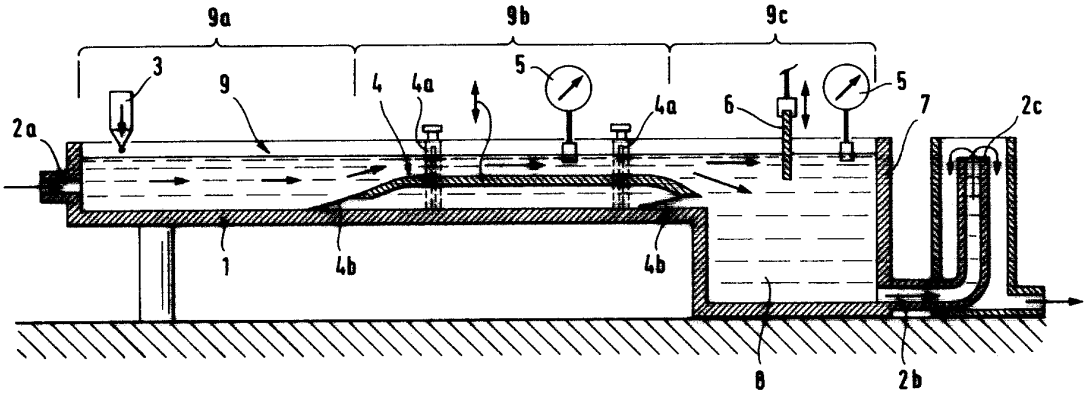
제9항에 있어서, 두 유동 송수관이 일렬로 배열되어 있으며, 두 유동송수관 중의 하나에서 극성 액체의 유동 방향인 나머지 송수관에서의 극성 액체의 유동 방향과 반대인 방법.

청구항 20

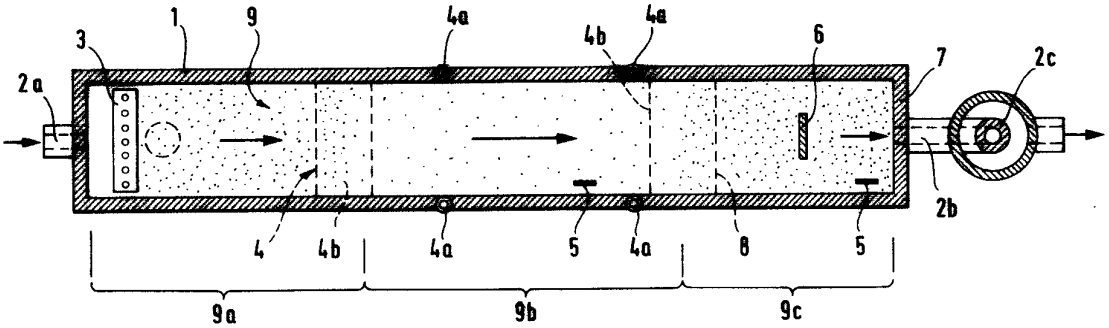
제9항에 있어서, 서로 통해 있고 횡단면적이 비교적 큰 두 챔버가 표면막이 없는 챔버에 의해 분리되는 방법.

도면

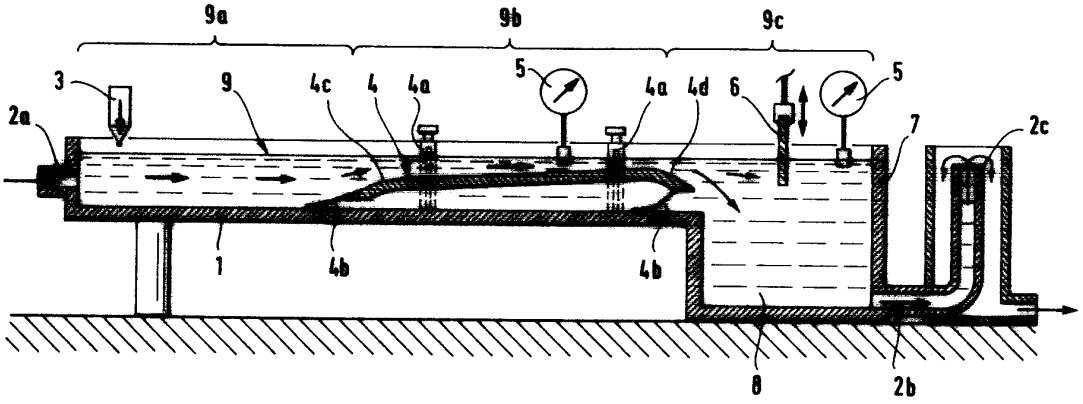
도면1a



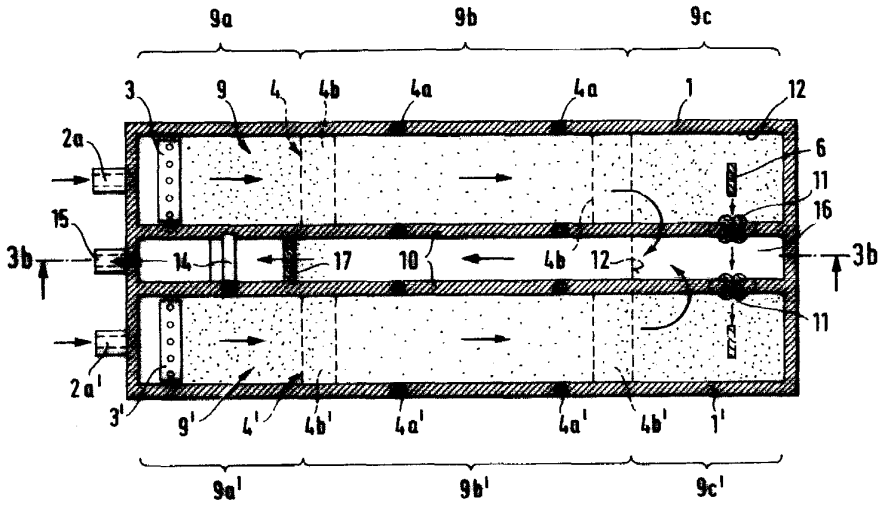
도면1b



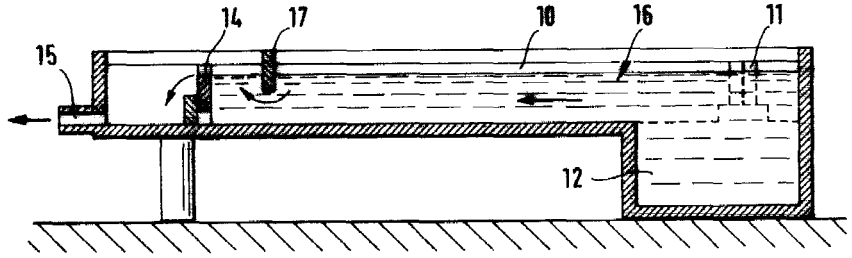
도면2



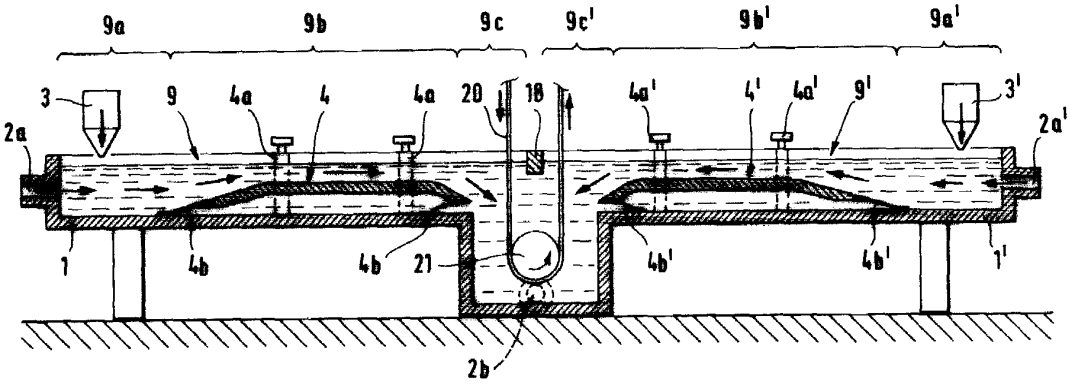
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

