

Polyamic Acid 알킬아민 염의 랭뮤어-블로젯막 제작에 관한 연구

정순욱 · 임현성

금오공과대학교 신소재시스템공학부
(2000년 9월 14일 접수, 2000년 10월 15일 채택)

A Study on the Preparation of Polyamic Acid Alkylamine Salt Langmuir-Blodgett Films

Soon-Wook Jeong · Hyun-Sung Lim

*School of Advanced Materials & Systems Engineering,
Kum-oh National University of Technology, kumi, kyungbuk 730-701
(Received, September 14, 2000 ; Accepted October 15, 2000)*

Abstract : Polyimide is a well-known organic dielectric material, which has not only high chemical and thermal stability but also good electrical insulating and mechanical properties. In this research, we have synthesized a polyamic acid(PAA), which is a precursor of the polyimide. To obtain the optimum conditions of polyamic acid alkylamine salt(PAAS) Langmuir-Blodgett(LB) film deposition, the π -A isotherms were examined by varying subphase temperature, barrier moving speed and spreading amount of solution. Film formation was verified by measuring transfer ratio, absorption of UV/vis spectra and scanning electron microscope(SEM) images.

1. 서론

현대 전자산업은 보다 뛰어난 성능을 가지는 고 집적화 마이크로 전자소자를 개발하기 위해 다방면으로 연구를 진행하고 있으며, 산업사회의 핵이라 불리는 silicon technology의 기능을 훨씬 능가하는 차세대 소자를 개발하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 또한 무기물 소재의 미세화와 고집적화에 그 한계점이 인식되고 있어 이를 극복할 것으로 기대되는 유기물 소재에 대한 연구가 국내외적으로 많은 관심을 가지게 되었다[1-3]. 특히 분자 개념으로 한 개 또는 여러 개의 분자들이 가지는 고유 기능들에 대해 전자 디바이스로 이용하려는 연구 노력은 분자전자공학이라는 새로운 시각의 학문분야를 도입시켰고[4], 이러한 생각은 각각의 분자가 하나의 제어단위로 작용할 수 있기 때문에 소자의 크기를 줄이는 데는 매우 유용하리라 생각된다. 그러나 이러한 소자를 개발하기 위해서는 초박막 제작 기술이 선행되어야 하며, 기능성을 가진 분자 전자소자를 제작하기 위해서는 무엇보다도 재료에 대한 기초적인 물리적 성질을 알아내는 것이 중요하다. 유기 초박막을 제작하는 방법에는 여러 가지가

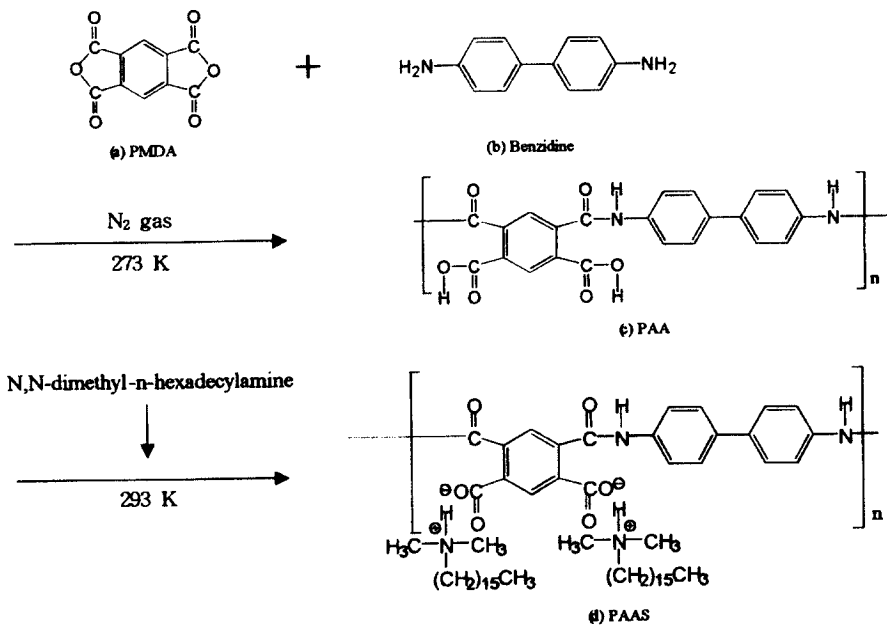
있으며, 그 중에서 Langmuir-Blodgett(LB)법은 수면상의 흡착현상을 이용한 것으로 진공 증착법 등과 비교해서 에너지가 현저하게 적게 들며 결함이 적은 막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실험기술로 분자의 배열, 충전 및 분자간의 상호작용 등의 많은 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다[5-6]. 그러나 유기 저차원 물질을 이용한 성막 분자의 LB막의 경우 기계적, 열적 특성이 매우 열하기 때문에 이를 해결하기 위해 최근 고분자 물질의 LB막화가 활발히 연구되고 있다. 특히, 기능성 고분자 물질인 polyimide(PI)의 경우 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 기계적 특성, 전기 절연성 및 유전 특성이 우수하고 가공성도 뛰어나 현재 전자산업에서 전자재료로 광범위하게 응용되고 있다[7-8].

본 연구에서는 LB법을 이용하여 pyromellitic dianhydride(PMDA)-benzidine계 PI 유기초박막을 제작하기 위하여 우선 PI의 전구체인 polyamic acid(PAA)를 합성하고, PAA에 알킬기를 도입한 polyamic acid alkylamine 염(PAAS)의 LB막 제작에 필요한 최적 누적 조건과 이로부터 제작된 PAAS LB막의 누적 상태를 확인하고자 하였다.

2. 실험

LB막의 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였고, subphase로 사용한 초순수는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을 이용하여 제조하였다. 또한 기판 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab.의 UV-O₃ Cleaner를 사용하였고, PAA의 정성 분석에는 PERKIN ELMER사의 Paragon-1000 FT-IR spectrometer를 사용하였으며, Langmuir(L)막의 분자 거동을 확인하기 위해 Nanofilm Technologie GmbH사의 Brewster Angle

다시 DMAc 4g을 더 첨가하여 PAA를 합성하였다. 이와 같이 합성된 PAA의 고유점도는 DMAc를 용매로 사용(0.4g/dl)하여 30°C에서 Ubbelohde 점도계로 측정하였다. 그리고 성막물질인 PAAS용액(10⁻³M)은 DMAc-benzene(1:1,v/v)을 용매로 사용하여 PAA용액(10⁻³M)과 N,N-dimethyl-n-hexadecylamine용액(10⁻³M)을 각각 준비한 후, subphase에 분산하기 직전 PAA용액과 N,N-dimethyl-n-hexadecylamine용액을 1:2로 혼합하여 제조하였다. Scheme I에 성막물질인 PAAS의 합성 과정을 나타내었으며, Fig. 1에는 PAAS의 분자



Scheme I

Microscope(BAM)를 사용하였다. LB막의 누적 상태를 확인하기 위한 UV/vis.의 흡광도 측정에는 ATI UNICAM사의 UV2-300 spectrometer를 사용하였고, LB막 표면상태를 확인하기 위해 HITACHI사의 S-2400 Scanning Electron Microscope(SEM)를 사용하였다.

Table 1에는 본 연구에서 사용된 시약들을 나타내었다.

2.1. 성막물질의 합성

Polyimide의 전구체인 PAA를 합성하기 위해 질소 분위기 속에서 benzidine 0.55g(0.003mol)을 N,N-dimethylacetamide(DMAc) 7g에 용해시킨 후 0°C에서 PMDA 0.654g(0.003mol)을 소량씩 첨가하였으며,

구조를 나타내었다.

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
N,N-dimethylacetamide	HPLC	Sigma-Aldrich Chemical Co.
Benzene	HPLC	Merck Co.
N,N-dimethyl-n-hexadecylamine	EP	TCI
Pyromellitic dianhydride	EP	Sigma-Aldrich Chemical Co.
Benzidine	EP	TCI

2.2. 표면압-면적 등온선(π -A isotherm) 측정

표면압-면적 등온선은 수면상에 양친매성 분자들을 분산시켰을 때 분산된 분자들이 차지하는 2차원적인 점유면적과 표면압 사이의 평형관계를 나타낸 곡선으로, 이를 통해 막 누적에 필요한 표면압과 수면상에서 일어나는 분자들의 상 변화, 운동상태 등을 예측할 수 있다. 본 연구에서는 표면압-면적

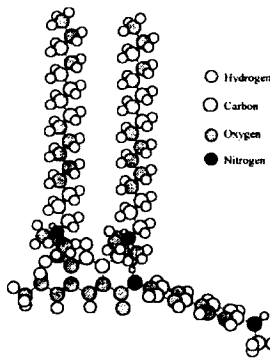
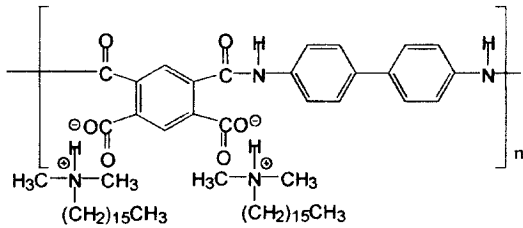


Fig. 1. Molecular structure of PAAS.

등온선을 측정하기 위해 성막물질로는 PAAS를, 분산용매로는 DMAc-benzene(1:1,v/v)을 사용하였으며, subphase로는 초순수(비저항:18 M Ω -cm)를 사용하였다. LB막의 제작에 필요한 적정 누적조건을 알아보기 위해 barrier 압축속도, 분산량 및 subphase 온도를 각각 변화시켜 표면압-면적 등온선을 측정하였으며, 각 표면압에서 분자들의 거동을 확인하기 위해 BAM를 이용하여 PAAS L막의 표면상태를 확인하였다.

2.3. 표면압-면적-시간 특성 측정

안정된 LB막을 제작하기 위해서는 subphase 위에 형성된 고체상태의 단분자막이 주어진 표면압에서 시간 변화에 따라 일정한 면적으로 유지되어야만 한다. 따라서, 고체상태의 막이 형성될 것으로 기대되는 일정 표면압을 L막에 가한 후 시간 변화에 따른 면적 변화를 측정하여 단분자막의 안정성을 확인하고, 이로부터 LB막으로의 누적 가능성을

알아보았다.

2.4. LB막의 제작

LB법은 깨끗한 수면상에 분산된 성막물질을 표면압-면적 등온선의 측정에서 결정된 표면압으로 압축시켜 이를 원하는 배열상태로 고체기판 위에 누적시키는 기술이다. 그러므로 막 누적에 있어 기판의 표면 청결상태는 매우 중요하다. 본 연구에서는 막 누적에 사용된 광학용 slide glass기판과 석영기판을 Table 2에 나타난 방법으로 처리하였으며, 5시간 정도 건조시킨 후 UV-O₃ cleaner로 30분간 세척을 행하였다. 그리고 LB막의 제작은 친수기가 모두 기판을 향하는 Z-type으로 누적하였다.

Table 2. Hydrophilic Treatment Procedure of Substrate

Ord.	Washing solution	Treatment	Time
1	Acetone	Ultrasonic	30min
2	Distilled water	Washing	.
3	Distilled water	Ultrasonic	30min
4	Saturated potassium dichromate washing solution	Dipping	2/hr
5	Ultrapure water	Washing	.
6	Ultrapure water	Ultrasonic	30min

2.5. LB막의 누적상태 측정

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 친수성 처리된 기판 위에 LB막을 Z-type으로 각각 10, 20, 30 및 40층 누적시켜 막의 누적에 따른 전이비와 UV/vis. 최대 흡광도를 측정하였고, 표면상태를 SEM 이미지를 통해 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성막물질의 합성

용액 중합법으로 합성된 PAA용액의 고유점도를 측정한 결과 고유점도는 1.01이었으며, 측정된 고유점도를 이용하여 평균분자량을 계산한 결과 중량평균분자량(M_w)은 약 1.40×10^5 , 수평균분자량(M_n)은 약 7.02×10^4 이었다. 반복단위 당 PAA의 분자량은 402.36이고 이로부터 중합도를 계산한 결과 약 174

었다. PAA와 PAAS의 FT-IR spectra를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 PAA의 경우, 2500~3700 cm⁻¹의 넓은 영역에서 방향족에 결합되어 있는 카르복시산의 -OH기와 두 방향족에 결합되어

있는 -OH기의 흡수를 볼 수 있고, 1650 cm⁻¹에서는 아미드의 카르보닐(C=O)기에 의한 흡수를 관찰할 수 있었다. 한편 PAAS는 2920, 2850 cm⁻¹에서 알킬기에 의한 흡수가 관찰되어 PAA와 PAAS의 합성이 양호하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

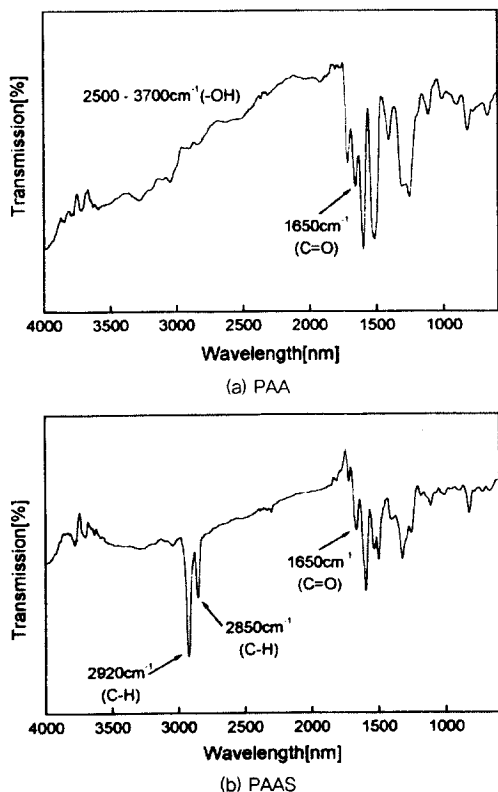


Fig. 2. FT-IR spectra of PAA and PAAS.

3.2. 표면압-면적 등온선(π -A isotherm) 측정

PAAS LB막을 안정하게 누적시키기 위한 최적 조건을 구하기 위해서 여러 가지 조건들에 따라 표면압-면적 등온선을 측정하였다. barrier 압축속도, subphase 온도 및 분산량 변화에 따른 표면압-면적 등온선을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 표면압-면적 등온선은 주어진 조건 변화에 관계없이 거의 일정하게 나타남을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 얻어진 PAAS LB막 제작을 위한 최적조건을 Table 3에 나타내었다. 또한, 표면압-면적 등온선에서 표면압의 변화에 따른 subphase 위에 형성된 단분자막의 거동을 BAM 이

Table 3. The Conditions for LB Film Deposition

Factor	Condition
Temperature	20℃
Surface pressure	27 mN/m
Barrier moving speed	40 cm ² /min
Amount of spreading	80 μ l
Dipping type	Z-type
Dipping speed	5 mm/min

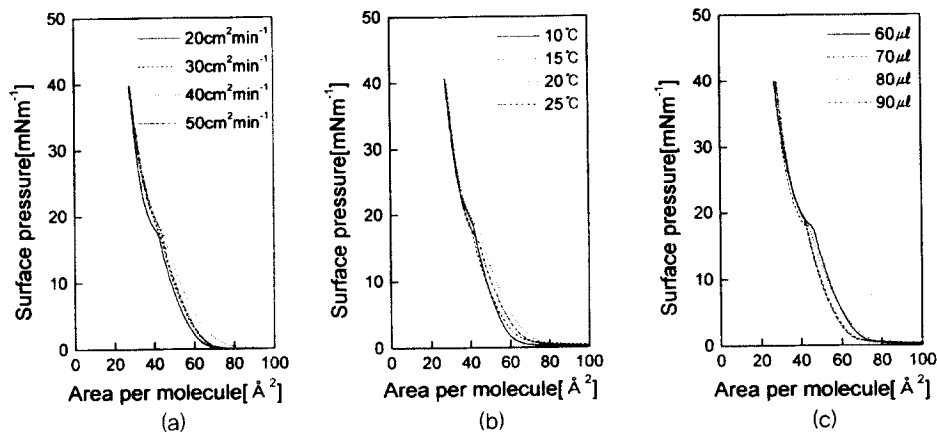


Fig. 3. π -A isotherms depending on (a) the barrier moving speed, (b) the temperature of subphase, and (c) the spreading amount of solution.

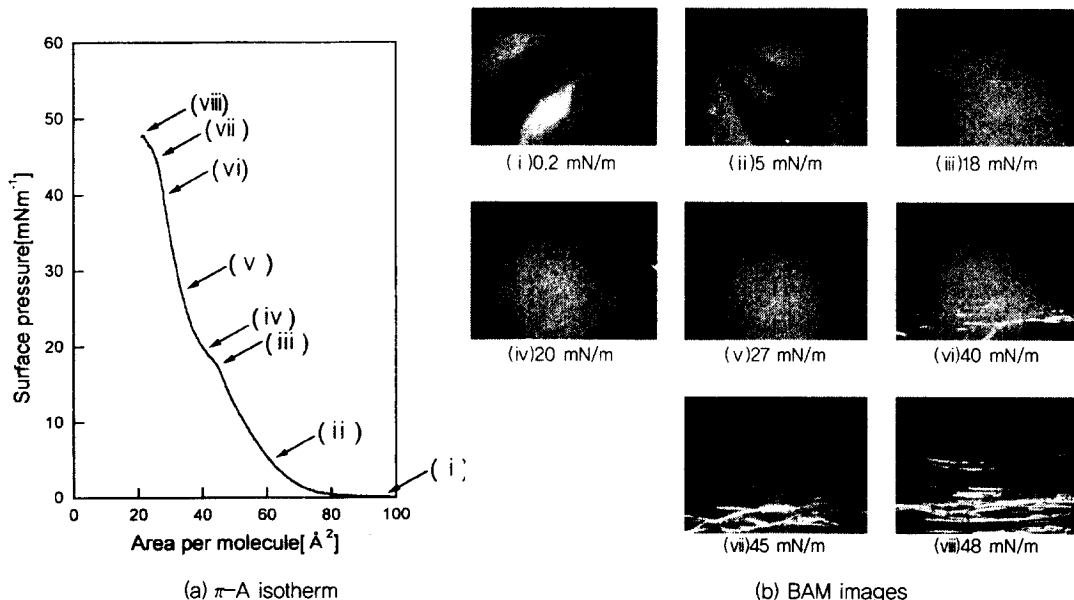


Fig. 4. BAM images of phase transfer in PAAS at 20°C.

미지를 통해 확인해 본 결과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 약 26 mN/m~30 mN/m사이에서 단분자막이 형성되고 있음을 확인할 수 있었으며, 그 중 27 mN/m 표면압에서 가장 안정된 단분자막이 형성됨을 알 수 있었다(Fig.4, v). 또한 표면압이 40 mN/m 이상이 되면 단분자막이 붕괴되는 것을 확인할 수 있었다(Fig.4,vi).

3.3. 표면압-면적-시간 특성 측정

Fig. 5에는 subphase위에 분산되어 있는 성막물질 PAAS 단분자막의 시간 변화에 따른 표면압-면적 특성을 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 주어진 표면압(27 mN/m)에서 단분자막이 약 40분부터 120분 이상 붕괴 없이 매우 안정한 상태를 유지하고 있어, 표면압-면적 등온선으로부터 결정한 표면압 27 mN/m에서 연속적인 LB막의 누적이 가능함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 표면압에 대한 subphase 면적이 안정하게 유지되고 있는 50분 이후 부터 막의 누적을 행하였으며, 누적된 LB막의 건조는 각 층마다 막 누적이 완료된 후 20분씩 행하였다.

3.4. LB막의 누적 평가

LB막의 누적상태를 확인하기 위해 LB막을 Z-type으로 40층 누적할 때 각 누적 층수에 따른 전이비를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 전이비를 측

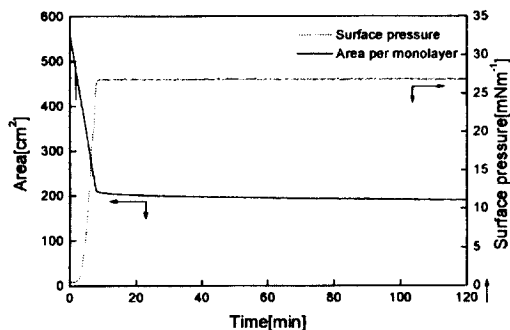


Fig. 5. Pressure-area-time curves of PAAS monolayer.

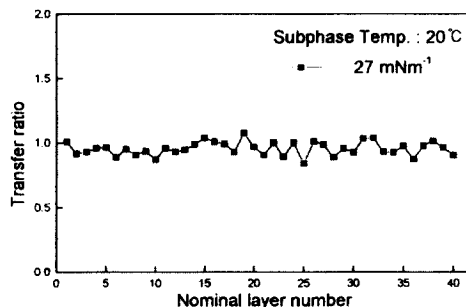


Fig. 6. Transfer ratio of PAAS monolayer at 20°C

정한 결과 전체적으로 약 0.88~1.04로 층수에 관계 없이 거의 1에 가깝게 나타났다. 이는 다른 많은 연

구자들의 실험결과와 비교해 볼 때 막의 누적상태가 매우 양호한 것이라 생각된다. 또한 누적 층수에 따른 UV/vis 흡광도 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 누적된 LB막의 흡광도 A와 LB막의 두께 d와의 관계를 살펴보면,

$$\ln(P/P_0) = -kdc \propto A$$

와 같이 나타낼 수 있다[9]. 여기서, P_0 는 흡수되기 전의 빛의 세기, c 는 밀도, P 는 흡수된 후의 빛의 세기, k 는 비례상수, d 는 빛의 투과 길이, A 는 흡광도이다. 즉 흡광도 A 는 빛의 투과 길이(즉 누적 층수) d 에 비례한다. 따라서 LB막의 UV/vis spectra 흡수파장의 최대 흡광도(λ_{max})가 누적 층수 증가에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막 누적이 균일하게 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한, PAAS LB막의 표면상태를 SEM을 이용해서 관찰한 결과 막 표면상태가 매우 균일함을 알 수 있었으며, Fig. 8에 이를 나타내었다.

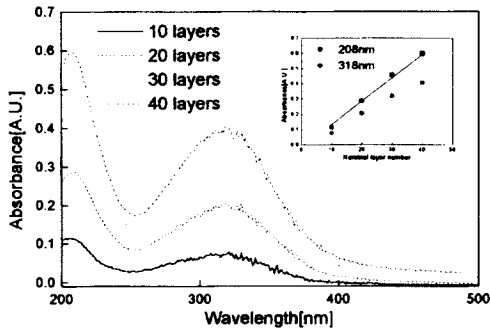
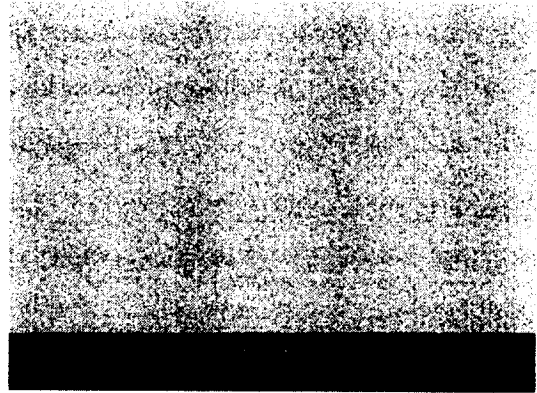


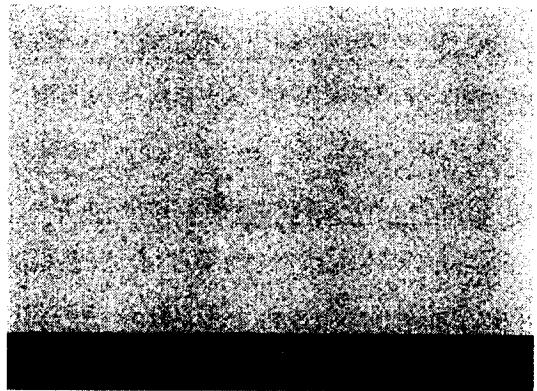
Fig. 7. Nominal layer number vs. absorbance of PAAS LB films.

4. 결론

Pyromellitic dianhydride(PMDA)와 benzidine 계 polyimide의 LB막을 제작하기 위하여 전구체인 PAA를 합성하고 PAAS LB막 제작에 필요한 최적 누적조건과 막의 누적 상태를 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 표면압-면적 등온선은 barrier 압축속도, subphase 온도 및 분산량 변화에 관계없이 거의 일정하였으며, 26~30 mN/m의 표면압에서 고체상태의 단분자막이 형성되었으나 BAM 이미지와 표면압-면적-시간 특성을 측정된 결과 27 mN/m에서 가장 안정한 단분자막이 형성되어짐을 확인할 수 있었다. 누적 층수에 따른 전



(a) x3.0k



(b) x5.0k

Fig. 8. Scanning electron micrographs of the PAAS LB film.

이비를 측정된 결과 약 0.88~1.04 사이로 층수에 관계없이 거의 1에 가깝게 나타나 Z-type LB막의 누적이 매우 양호하게 이루어졌음을 알 수 있었고, 단분자막을 기판 위에 누적한 후 UV/vis. spectrometer로 누적 상태를 확인한 결과 누적층수 증가에 따른 흡광도가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 PAAS LB막의 두께 제어가 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 또한, PAAS LB막의 표면상태에 대한 SEM이미지를 관찰한 결과 막 표면상태가 매우 균일하고 조밀하게 누적되어졌음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T. W. Kim, J. S. Park, J. S. Choi, and D. Y. Kang, *Thin Solid Films*, **284-285**, 500(1996).
2. M. P. Srinivasan and K. K. S. Lau, *Thin Solid*

- Films*, **307**, 266(1997).
3. R. Casalini, L. M. Goldenberg, C. Pearson, M. R. Bryce, and M. C. Petty, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **30**, 2928(1997).
 4. E. Itoh and M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7239(1999).
 5. K. Itadera, K. Kudo, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, *Synthetic Metals*. **86**, 2261(1997).
 6. E. Itoh, Y. Niwa, and M. Iwamoto, *Thin Solid Films*, **284-285**, 545(1996).
 7. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877(1999).
 8. R. R. Cheng and S. L. Wunder, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **34**, 435(1996).
 9. 오세중, 김정수, 전기학회논문집, **44**, 1311 (1995).