

AFM을 이용한 Silsesquioxane based polymer의 LB막 모폴로지 관찰

이지윤¹, 양창현¹, 김정균², 박재철³, 권영수^{1,*}

¹동아대학교 전기공학과, ²동아대학교 화학과, ³영진전문대 인터넷전자정보계열

Study on morphology of silsesquioxane based polymer LB films by using AFM

Ji-Yoon Lee¹, Chang-Heon Yang¹, Chungkyun Kim², Jae-Chul Park³, Young-Soo Kwon^{1,*}

¹Dept. of Electrical Engineering, Dong-A University, ²Dept. of Chemistry, Donga-A University

³Internet & Electronic Info-Communication, Yeungin College

Abstract - The Langmuir-Blodgett (LB) method has been one of the most suitable techniques for fabricating organic thin films with well-controlled structures, compositions and thickness at the molecular level. We investigated the surface activity of dendrimer films at air-water interface by π -A isotherm. Also, we attempted to fabricate a 1G(4,3)-chloride dendrimer LB films. And their surface morphologies were observed by atomic force microscopy (AFM).

막의 누적은 Two compartment trough type 장치 (NIMA, Type 610, England)를 이용하여 Y-type으로 3층으로 누적하였다.

AFM 장비는 프로브 탐침의 끝을 샘플 표면에 근접시켰을 때 끌어당기는 또는 밀어 내는 힘을 이용하여 측정하는 것이다. 샘플표면의 원자와 탐침 끝의 원자 사이에 작용하는 힘에 의해 캔틸레버의 휨이 발생하고 이 힘이 일정하게 유지되도록 하면서 샘플표면의 이미지를 얻을 수 있는 것이다. 이러한 AFM 장비를 이용하여 LB막의 표면 이미지를 관찰하였고 분자의 배향·배열 특성 및 누적여부를 확인하였다.

1. 서 론

최근 전기전자재료 연구에서는 유기물이 가지고 있는 기능성을 이용한 유기 박막의 연구가 증가하고 있다 [1]. 유기박막의 제작방법에는 Langmuir-Blodgett (LB법), 진공증착법, CVD법, PVD법, 플라즈마 중합법 등 다양한 방법이 제시되고 있다 [2,3]. 이 중 LB법은 수면상에 단분자막을 형성시킨 후 일정한 표면 압력을 가하면서 형성된 단분자막을 고체 기판위에 누적하는 기술로서, 널리 알려진 박막제작 기술 중에서 가장 손쉽게 일정한 균일막을 제작할 수 있는 방법이다 [4].

덴드리머는 가지들이 만들어내는 가장 효과적인 공간구조를 하고 있으며, 말단에 많은 작용기를 갖고 있다. 또한 분자량 분포가 매우 좁고, 세대(generation)라고 표현되는 잘 조절된 층 구조를 하고 있으며, 사슬이 서로 엉켜있는 선형 고분자와는 달리 고유 점도가 낮고 용해 및 혼합도가 높은 특성을 갖고 있다 [5].

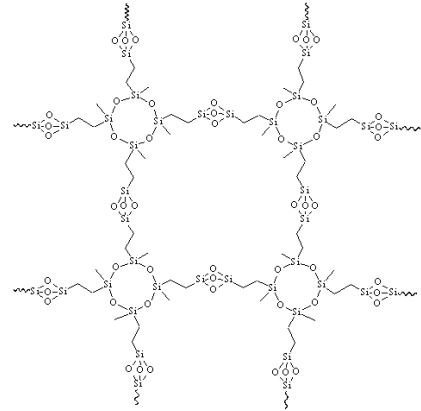
즉, 덴드리머는 소량 다품종화 되어 가는 첨단 화학 산업의 요구를 잘 수용할 수 있는 재료로서 연구실 단위에서도 산업적 용도의 생산과 공급이 가능한 기술이며, 첨단 정밀화학기술의 한가지로 다양한 용도와 응용성을 가진 화합물이라고 할 수 있다. 특히, 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 보유할 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 기대되고 있다 [6].

본 논문에서는 덴드리머 물질로서 말단에 12개의 Cl 분자가 있는 silsesquioxane based polymer 1G(4,3)-chloride를 사용하였다. LB막 제작을 위해서는 표면압-면적 (π -A) 등온선을 이용하여 공기-물 계면에서의 상전이 현상을 조사하였으며, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)에 박막을 누적하였다. 또한 AFM (Atomic Force Microscopy) 장비를 이용하여 모폴로지를 관찰, 분석하였다.

2. 실험

본 논문에 응용되는 물질은 유기규소 덴드리머(Organosilicone dendrimer)의 한 모델로서 가장 작은 세대에 해당되는 1G(4,3)-chloride는 그림 1로서 12개의 chloride를 가수분해 시켜 형성된 silsesquioxane형 고분자의 networking을 이용하는 연구에 해당된다. Silsesquioxane은 매우 자유롭고 규칙적인 성질을 가지며 생성된 고분자의 규칙적인 구조는 가수분해 되었을 때 일정한 크기의 hole을 가지게 되어 이곳에 유기 용매에 용해되며 또 전기적 특성을 가지는 기능기 혹은 발광성기능기를 첨가시킬 수 있어 다기능성 화합물이라고 할 수 있다. 따라서 이 고분자는 고유하게 가지고 있던 부모체로서의 특성이 여러 다른 성능을 가지는 고분자 소재로 이용될 수 있다.

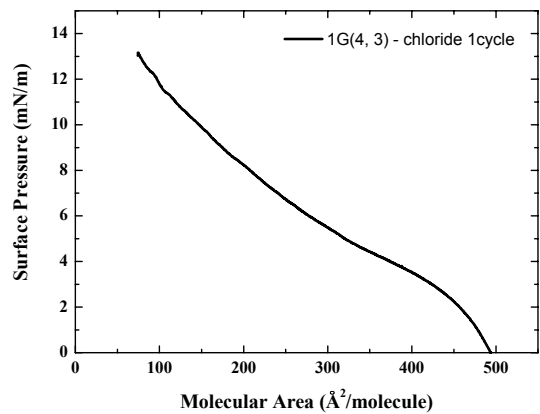
본 논문에서 subphase는 초순수를 사용하였고 1G(4,3)-chloride는 chloroform을 용매로 하여 3×10^{-4} mol/l 의 농도로 60 μ l 를 전개하였다. 30분 후 barrier speed를 30 cm/min 로 하여 5번 반복하여 π -A 등온선을 측정함으로써 상전이 현상을 관찰하였다. 또한, LB막의 제작에는 barrier speed를 30 cm/min 로 하여 압축과 팽창을 5번 반복한 후 표면압 6 mN/m 에서 누적을 시작하였다. 누적조건은 vertical dipping method 방법으로 dip 속도를 up : 30, down : 10 으로 누적이었다. LB



<그림 1> 가수분해 되기 전의 monomer 상태에서의 1G(4,3)-chloride의 구조.

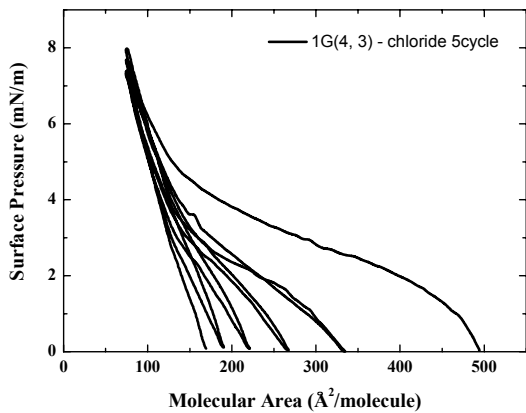
3. 결과 및 검토

수면 상에 양친매성 분자들이 분산되었을 때 표면 압력과 단일막의 한 분자가 점유하고 있는 면적간의 평형 관계를 나타내는 곡선을 표면압-면적 등온선 또는 π -A 등온선이라 부른다.



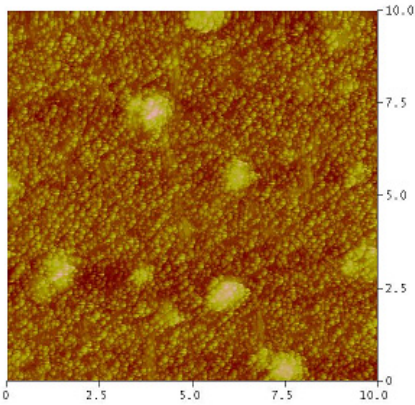
<그림 2> 1G(4,3)-chloride의 1cycle π -A 등온선.

그림 2는 누적 최적 압력을 구하기 위해 측정된 π -A 등온선이다. 분자당 단위면적이 줄어들수록 표면압이 단계적으로 증가하고 있으며 이를 통하여 분자들이 양호하게 배향·배열됨을 알 수 있었다. 실험 결과를 통해 barrier를 open 시켰을 때 표면압이 급격하게 떨어지지 않는 것을 확인하였다. 결과를 토대로 그림 3과 같이 5번 반복 실험하였다.

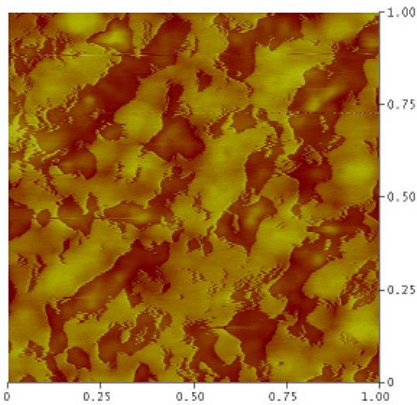


〈그림 3〉 1G(4,3)-chloride의 5cycle π -A 등온선.

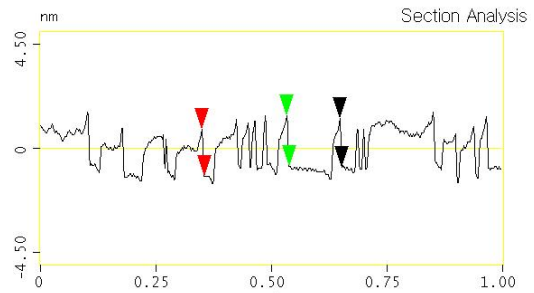
측정결과 공기-물 계면상에서의 1G(4,3)-chloride 덴드리머는 막의 붕괴 없이 안정한 LB막을 형성하고 반복횟수가 증가할수록 분자당 점유면적이 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 barrier를 open시켜도 덴드리머 분자간 결합이 끊어지지 않은 상태로 확산되었다가 압축을 반복할수록 결합이 강해지는 것으로 생각된다. 표면압은 많이 올라가지 않았지만 고체막 상태는 명확하게 나타난 것을 확인하였고 이 때의 극한 단면적은 약 250 Å/mol 인 것을 확인하였다. 또한 누적 최적 압력인 고체막 상태의 표면압은 5~7 mN/m 임을 확인하였다. 따라서 표면압이 6 mN/m 일 때 LB막을 누적하였다.



(a) LB 박막의 모폴로지 (Scan size : 10 μ m)



(b) LB 박막의 모폴로지 (Scan size : 1 μ m)



(c) section analysis

〈그림 4〉 HOPG에 누적시킨 1G(4,3)-chloride의 AFM 모폴로지 (a) 10 μ m, (b) 1 μ m, (c) 1 μ m의 section analysis.

압축과 팽창을 5번 반복하여 분자간 결합을 강하게 한 후 HOPG 기판에 3층으로 누적시켜 AFM 이미지를 측정하였다. 그림 4는 (a) 10 μ m, (b) 1 μ m의 scan size로 AFM tapping mode에서 촬영한 모폴로지이다. AFM 측정결과 (a)에서 동그란 모양이 불규칙적으로 나타나는 것으로 분자들이 누적되어 있는 것을 확인할 수 있다. (b)는 scan size를 1 μ m로 줄여서 측정한 것이다. (c)는 section analysis 분석 결과이다. 세 군데의 vertical distance를 측정하였다. 모폴로지 분석을 통한 분자의 vertical distance는 2 nm로 일정하다는 것을 확인하였다. 또한, horizon distance는 20~30 nm인 것을 확인하였다. 이것으로 결합된 분자의 크기를 알 수 있다. 또한 roughness는 0.819 nm이다. section analysis 분석 결과 균일한 박막이 제작되었다는 것을 확인하였다 [7].

4. 결 론

본 논문에서는 1G(4,3)-chloride의 π -A 등온선을 측정하였고 LB법을 이용하여 HOPG 기판 위에 1G(4,3)-chloride 덴드리머를 누적하였다. 또한 1G(4,3)-chloride LB막의 모폴로지 분석을 통해서 누적상태를 직접적으로 확인해 보았다. 모폴로지의 분석을 통해서 분자 배열이나 분자 모양을 확인할 수 있는 10 nm 이하까지 측정하지 못해서 분자 결합 형태는 정확하게 관찰할 수 없었다. 하지만 앞으로 1G(4,3)-chloride 덴드리머가 가지는 일정한 크기의 hole에 금속이온을 첨가하여 전기적·광학적 특성을 관찰한다면 향후 광메모리 및 디스플레이 분야의 분자전자소자 (molecular electronic devices) 연구를 위한 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] 이동윤, 박상현, 신희규, 박재철, 장정수, 권영수, "전해질 변화에 따른 Viologen 자기조립박막의 전하이동특성 연구", 전기전자재료학회 논문지, 17권, 12호, p.1337, 2004.
- [2] A. Furuya, M. Tagami, K. Shiba, K. Kikuta, Y. Hayashi, "Evaluation of CVD, PVD multilayered seed for electrochemical deposition of Cu-damascene interconnects", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.49, No.5, p.733, 2002.
- [3] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", Chem. Rev., Vol.96, p.1533, 1996.
- [4] S.-B. Jung, S.-Y. Yoo, Y.-S. Kwon, E. Park, C. Kim, "Electrical Properties and Fabrication of Dendrimer LB Films Containing 48 Pyridinealdoxime Functional End Groups", J. Korean Phys. Soc., Vol.40, No.1, p.132, 2002.
- [5] 박재철, 정상범, 권영수, "기능성 덴드리머 박막의 광학적 거동 및 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 52C권, 5호, p.201, 2003.
- [6] S.-B. Jung, S.-Y. Yoo, C. Kim, Y.-S. Kwon, "Fabrication and Electrical Properties of Dendrimer Langmuir-Blodgett Films Based on Metal Complex", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, No.4B, p.2434, 2003.
- [7] C.-H. Yang, W.-S. Choi, H.-K. Shin, Y.-S. Kwon, "Morphology Observation and J-Aggregation Characteristics of Merocyanine Dye with Arachidic Acid LB Films", Mol. Cryst. Liq. Cryst., In press.