

폴리이미드 전구체 초박막의 분자배향과 표면상태에 관한 연구

정 순 옥[†]

금오공과대학교 신소재시스템공학부
(2005년 3월 31일 접수 ; 2005년 6월 22일 채택)

A Study on the Molecular Orientation and the Surface Morphology of polyimide precursor ultrathin film

Soon-Wook Jeong[†]

*School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kumoh National Institute of
Technology, Gumi 730-701, Korea*

(Received March 31, 2005 ; Accepted June 22, 2005)

Abstract : Langmuir-Blodgett(LB) technique can speak the best candidate of the future molecular electronic devices. But, precursor as molecular ultrathin film devices require the bulk property that are influenced by the molecular orientation. So, this device is one of current interest in molecular electronic device development of new materials. In this study, quantitative evaluation of molecular orientation in LB films of polyamic acid alkylamine salt was performed analysis experiment comparing the absorption or transmission intensity of the FT-IR spectrometer and reflection or absorption spectra with UV-visible absorption spectra. It could find that the polar angle(θ) of the dipole moment appears in about 68° and the tilting angle of the alkyl chain is about 11.5° .

Keywords : Langmuir-Blodgett(LB), molecular orientation, PAAS, polar angle.

1. 서론

최근 첨단기술 분야에서는 새로운 재료에 대한 요구가 점점 고도화, 극소화되고 있어, 종래의 방법으로는 대응이 곤란하다. 따라서 마이크로 세계를 지배할 수 있는 원자·분자를 일정한 형태로 배열함으로써 원하는 기능을 가진 소자를 만들 수 있는 분자 기능 설계의 방법 즉, A

-크기를 갖는 규모의 제조방법이 필요하게 되었다. 그러나 현재 우리 주변의 기술로서는 분자소자의 실현이 불가능한 실정이지만, 분자 집합체로 유기분자를 이용한다면, 분자가 가진 분자 자체의 기능을 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 생각되어 진다[1-3]. 유기 초박막을 제작하는 방법에는 여러 가지가 있으며, 그 중에서 Langmuir-Blodgett (LB)법은 수면상의 흡착현상을 이용한 것으로 진공 증착법 등과 비교해서 에너지가 현저하게 적게 들어 결함이 적은 막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실

[†] 주저자 (e-mail : swjeong@kumoh.ac.kr)

험기술로 분자의 배열, 충전 및 분자간의 상호 작용 등 많은 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다[4-8]. 그러나 저차원의 유기물질을 이용한 성막분자의 LB막의 경우 기계적, 열적 특성이 매우 약하기 때문에 이를 해결하기 위해 최근 고분자 물질의 초박막화가 활발히 연구되고 있으며, 특히 기능성 고분자 물질인 폴리이미드의 경우 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라, 기계적 특성, 전기 절연성 및 유전적 특성이 우수하고 가공성도 뛰어나, 현재 전자재료로 광범위하게 응용되고 있다[9-11]. 따라서 본 연구는 pyromellitic dianhydride(PMDA)-benzidine계 polyimide의 전구체인 polyamic acid(PAA)를 합성하고, 알킬아민을 알킬기로 도입한 polyamic acid alkylamine salt (PAAS)의 초박막을 LB법에 의해 제작한 후, 그의 분자 배향과 표면 상태에 관하여 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 실험장치

본 연구에 사용된 성막물질인 PAAS는 분산용매로 DMAc-benzene(1:1,v/v)을 사용하였으며, subphase로는 초순수(18M Ω -cm)를 사용하였다. LB막의 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B 제작 장치를 사용하였으며, 기판의 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab의 UV-O₃ cleaner를 사용하였다. LB막의 흡광도 측정에는 ATI Unicam사의 UV-2 300 Spectrometer를, 분자 배향 확인에는 Perkin

Elmer사 Paragon-1000, FT-IR spectrometer를 사용하였다. 한편, 표면 상태의 측정에는 Hitachi사의 Scanning Electron Microscope (SEM)와 PCI사의 Atomic Force Microscope (AFM)를 이용하였다.

2.2. 초박막의 제작

본 연구에 사용된 유리기판과 석영기판을 Table 1에 나타낸 방법으로 처리하여, 5시간 건조시킨 후 UV-O₃ cleaner로 30분간 세척을 행하였다. 이와 같이 세척된 기판에 PAAS 초박막을 LB법에 의해 Z-type으로 30층을 누적하였으며, 이 때, 누적 상태는 매우 양호하였다 [12].

2.3. 초박막의 분자 배향 측정

누적된 PAAS 초박막의 분자 배향을 UV-vis. 편광 흡수 기법[13]과 transmission, reflection absorbance (RA) FT-IR 기법으로 확인하였다. UV-vis. 편광 특성은 s-편광(기판의 누적 방향에 수평인 방향)과 p-편광(기판의 누적 방향에 수직인 방향)된 빛을 막 표면에 대하여 입사각을 45°와 90°로 각각 변화시켜 측정하였다. Fig. 1은 기판의 막 표면에 입사되는 s-편광(a)과 p-편광(b)의 형태를 나타낸 것이다. 또한 LB막의 transmission FT-IR 스펙트럼 측정을 위해 유리 기판 위에 LB막을 30층 누적하였고, RA FT-IR 스펙트럼 측정을 위해서는 알루미늄을 진공 증착한 유리기판 위에 LB막을 30층 누적하였다. 이때 RA 측정은 grazing angle accessory를 이용하여 입사각 45°에서 측정하였다.

Table 1. Hydrophilic Treatment Procedure of the Glass and the Quartz 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	24hr
5	ultrapure water	washing	·
6	ultrapure water	ultrasonic	30min

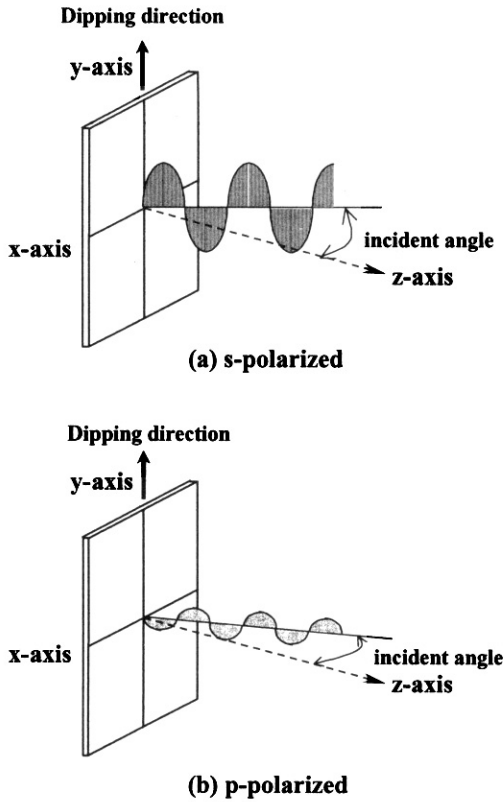


Fig. 1. Polarization type of irradiated polarized light.

2.4. 초박막의 표면 상태 측정

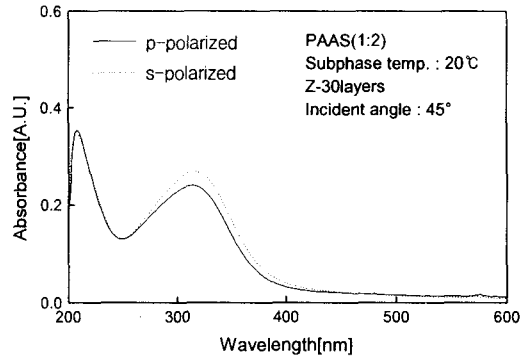
실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하여 PAAS 초박막을 Z-type으로 누적한 후 SEM과 AFM을 이용하여 표면 상태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

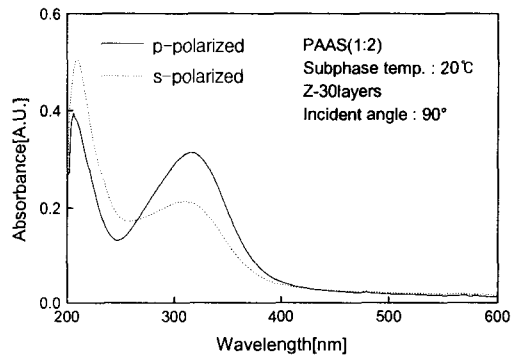
3.1. 편광 UV에 따른 분자 배향 평가

PAAS 초박막 중 주 쇄 방향환의 배향을 평가하기 위해 측정한 편광 흡수 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 최대 흡수 파장(λ_{max} , 208nm)에서의 흡광도를 각각 A_p 와 A_s 로 하여 이색성비(A_p/A_s)를 구한 후, PAAS LB막의 주 쇄 방향환의 배향을 평가하였다. 이때 입사각 90°와 45°에서의 이색성비인 D_{90} 와 D_{45} 는 각각 0.77과 0.98이었다. 이들 이색성비(D_{90} , D_{45})로부터 주 쇄의 방향 환 배향

의 평가에는 Yoneyama 등에 의해 제안된 간단한 모형을 이용하여 평가하였다[14]. 즉 벤젠골격인 방향 환을 단순한 원반으로 생각하여, 원반이 기판에 대하여 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 (θ , ϕ)의 각도로 배향한다면, 이때 다음 식을 이용하여 방향 환의 배향을 평가할 수 있다.



(a) incident angle : 45°



(b) incident angle : 90°

Fig. 2. Polarized UV-vis absorbance spectra of PAAS LB film at 20°C.

단, $\langle \rangle$ 는 통계적 평균을 나타내고 있으며, β 는 38°[4]이다. 또한 P_x 는 면내에서의 분포 이방성을 나타내는 지표로, $0 < P_x < 1$ 의 값을 나타내며, $P_x < 0.5$ 인 경우에는 방향환 평면이 Y축 방향으로 향하고 있는 경향을 나타내며, $P_x > 0.5$ 일 때는 X축 방향으로 방향 환 평면이 향한 경향을 나타낸다[15].

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\frac{1}{D_{90}} - \left(\frac{1}{D_{45}} + \frac{\sin^2\beta}{D_{45}D_{90}}\right)}{\left(\frac{1-2\sin^2\beta}{D_{45}}\right) - \left(\frac{1}{D_{90}} + \frac{\sin^2\beta}{D_{45}D_{90}}\right)} \quad \text{-----(1)}$$

$$\langle \sin^2\theta \cos^2\varnothing \rangle = \frac{\frac{1}{D_{90}} - \langle \cos^2\theta \rangle}{1 + \frac{1}{D_{90}}} \quad \text{-----(2)}$$

$$P_x = \frac{\langle \sin^2\theta \cos^2\varnothing \rangle}{1 - \langle \cos^2\theta \rangle} \quad \text{-----(3)}$$

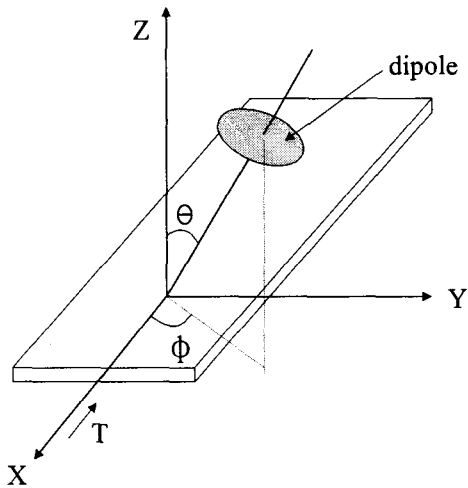


Fig. 3. Orientation model of aromatic chain.

Table 2. Parameter of Orientation for Aromatic Chain of PAAS LB film

Orientation angle	208nm(λ_{max})
$\langle \cos^2\theta \rangle$	0.142
θ	68°
$\langle \sin^2\theta \cos^2\varnothing \rangle$	0.51
P_x	0.59

또한 P_x 가 각각 0과 1에 가까울수록 그러한 경향은 크게 나타났다. 위와 같이 PAAS 초박막의 방향 환 배향에 대하여 평가한 결과를 Table 2에 나타내었다.

3.2. Alkyl chain의 배향

Fig. 4는 PAAS LB막의 FT-IR 스펙트럼의 일부를 나타낸 것이다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 -CH₂기의 asymmetric(2925cm⁻¹)과 symmetric(2854cm⁻¹) stretching의 세기가 RA 스펙트럼보다 transmission 스펙트럼에서 현저하게 컸다. 이러한 차이는 alkyl chain이 기관 표면에 대하여 법선 방향으로 배향되어 있을 때 나타난다. 따라서 본 연구에서 제작한 Z-type LB막의 경우 alkyl chain이 기관 표면에 대하여 법선 방향으로 정확히 배향하고 있는지를 다음 식을 이용하여 알아보았다[16].

$$\frac{A_T}{A_R} = \frac{\sin^2\phi}{2m_z \cos^2\phi + m_x \sin^2\phi} \quad \text{-----(4)}$$

단,

A_T : transmission 스펙트럼의 absorbance

A_R : 반사 스펙트럼의 absorbance

\varnothing : 기관 표면으로부터 법선 방향에 대한 배향 각

m_x, m_z : -CH₂의 신축진동의 x, z성분의 강도

위 식(4)를 이용하여 alkyl chain의 배향 각을 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Orientation angle(ϕ) of the alkyl chain

surface pressure	-CH ₂ position (cm ⁻¹)	A_T/A_R	ϕ
27mNm ⁻¹	2925 (asymmetric)	1.88	81.9±0.03
	2854 (symmetric)	1.75	81.9±0.02

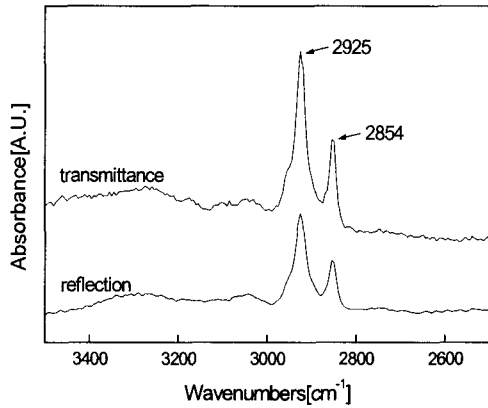


Fig. 4. Absorbances FT-IR spectra of PAAS LB film.

한편, Fig. 1에 나타난 z축에서의 alkyl chain의 경사각(γ)은 -CH₂ stretching에 대한 배향각으로부터 다음 식(5)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad \text{----(5)}$$

단, α 는 -CH₂기의 asymmetric stretching에서의 배향 각이며, β 는 symmetric stretching에서의 배향 각이다. 위 식으로부터 구한 alkyl chain의 z축에서의 경사각(γ)은 약 11.5°였다.

3.3. 표면 상태

실리콘 웨이퍼 기판 위에 Z-type으로 누적된 PAAS 초박막의 표면 상태를 확인하기 위해 SEM과 AFM를 이용하여 표면 상태를 관찰하였다. PAAS 초박막의 표면 상태에 대한 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었으며, Fig. 5에 나타난 바와 같이 표면 상태가 매우 평탄한 것으로 보아 LB 초박막이 양호하게 누적되었음을 알 수 있었다. 또한 PAAS 초박막의 표면 상태에 대한 AFM 이미지를 Fig. 6에 나타내었으며, 이것은 초박막의 표면 평탄도를 2차원과 3차원으로 나타낸 것으로, PAAS 초박막의 rms(root mean square) 거칠기와 평균 거칠기가 각각 7.8Å과 6.6Å으로 매우 평탄한 것으로 나타나 막의 누적이 양호하게 이루어졌음을 알 수 있었다.

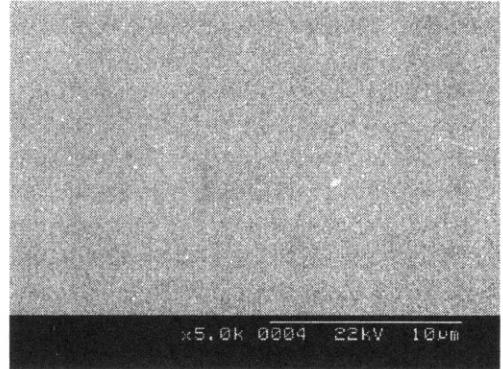


Fig. 5. Scanning electron micrographs of PAAS film.

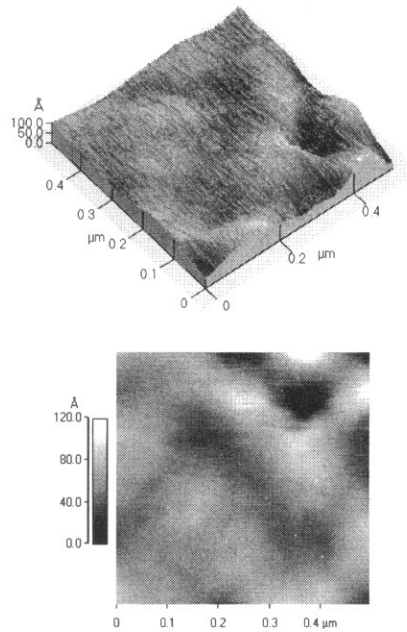


Fig. 6. AFM images of PAAS films.

4. 결론

폴리이미드 전구체인 PAAS 초박막의 분자 배열 및 배향을 UV-vis 흡수 스펙트럼과 FT-IR 투과/반사 스펙트럼을 이용하여 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PAAS의 방향 환 평면이 기관 면으로부터 일어서 있는 각도(θ)는 약 68° 였다.
2. alkyl chain은 기관 표면의 법선 방향으로부터 약 11.5° 경사진 상태로 배향하고 있음을 알 수 있었다.
3. 표면 상태는 rms 거칠기와 평균 거칠기가 각각 7.8\AA 과 6.6\AA 으로 매우 평탄한 것으로 나타나 막의 누적이 양호하게 이루어졌음을 알 수 있었다.

본 연구는 금오공과대학교 2004년도 교내 학술연구비에 의해 연구된 논문입니다

참고문헌

1. E. Itoh, M. Iwamoto, Interfacial electrostatic phenomena and capacitance-voltage characteristics of ultrathin polyimide Langmuir-Blodgett films, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7239 (1999).
2. S.W. Jeong, Fabrication of Organic Ultra Thin Films by Langmuir-Blodgett Technique and Molecular Electronics, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **7**(1), 1 (1990).
3. 福田清成, 石井淑夫, 加藤貞二, LB膜とエレクトロニクス, *シーエムシー*, **1** (1986).
4. E. Itoh, Y. Niwa, M. Iwamoto, Temperature dependence of electrostatic phenomena at the electrode-polyimide LB film interface before and after photoirradiation, *Thin Solid Films*, **284-285**, 545 (1996).
5. S.W. Jeong, K.H. Hwang, and B.C. Sohn, Fabrication of Ultra Thin Films with (3-Docosyl Benzimidazolium)-TCNQ(1:1) Complex by Langmuir-Blodgett(LB) Technique(1), *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **11**(2), 89 (1994).
6. S.W. Jeong, Y.K. Lee and B.C. Sohn, Stability to the Spreading Solvent of (N-Docosyl Quinolinium)-TCNQ(1:2) Complex by Langmuir-Blodgett Technique, *J. Kor. Oil. Chem. Soc.*, **11**(2), 93 (1994).
7. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", p. 101, Academic Press, Boston (1991).
8. S.W. Jeong, Deposition Condition and Confirmation of Organic Charge Transfer Complex Langmuir-Blodgett Film, *J. or. Oil. Chem. Soc.*, **14**(1), 89 (1997).
9. S.W. Jeong and H.S. Lim, A study on the preparation of aromatic polyimide Langmuir-Blodgett films, *Synthetic Metals*, **123**, 183 (2001).
10. H.L. Tyan, Y.C. Liu and K.H. Wei, Enhancement of imidization of poly(amic acid) through forming poly(amic acid)/organoclay nanocomposites, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
11. T.Miwa, Y. Okabe and M. Ishida, Effects of precursor structure and imidization process on the thermal expansion coefficient of polyimide(BPDA/PDA), *Polymer*, **38**(19), 4945 (1997).
12. S.W. Jeong and H.S. Lim, Deposition Condition and Confirmation of Polyamic Acid Alkylamine Salt(PAAS) Langmuir-Blodgett Film, *MRS-K Fall Meeting*, 191 (1999).
13. M.P. Srinivasan and Kenneth K.S. Lau, Molecular orientation in mixed LB films containing photochromic molecules, *Thin Solid Films*, **307**, 266 (1997).
14. M. Yoneyama, M. Sugi, M. Saito, K. Ikegami, S. Kuroda, S. Iijima, Photoelectric Properties of Copper Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 961 (1986).
15. M. Suzuki, LANGMUIR-BLODGETT法によるポリイミド超薄膜の作製に関する研究, *Ph. D. Dissertation*, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan (1986).
16. S. Yokohama, M.A. Kakimoto, Y. Imai, T. Yamada and K. Kajikawa, Surface structure and orientation of polyamic acid alkylamine salt Langmuir-Blodgett films having an azobenzene pendant unit, *Thin Solid Films*, **273**, 254 (1996).