

# Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 폴리이미드 초박막의 제작

김 영 관

홍익대학교 공과대학 화학공학과

## Preparation of Ultra-Thin Polyimide Film by Using Langmuir-Blodgett(LB) Method

Kim, Yong-Kwan

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Sep. 13, 1994)

### ABSTRACT

Polyamic acid alkylamine (N, N-dimethylhexadecylamine)(PAAS)염을 합성하여 그 합성여부를 확인하였으며 PAAS염의 Langmuir막의  $\pi$ -A 등온선 및 표면 전위 특성 등을 조사하였다. Langmuir-Blodgett법에 의하여 PAAS염의 LB막을 여러종류의 기판에 누적하였으며 누적여부를 자외선 흡수 스펙트럼 및 적외선 투과 스펙트럼을 이용하여 조사하였다. 그리고 PAAS LB막을 열처리에 의하여 이미드(imide)화시켜 폴리이미드 LB막을 제조하였으며 그 이미드화 여부를 자외선 및 적외선 스펙트럼을 이용하여 조사하였다.

### I. 서 론

마이크로 전자산업에서는 더욱 더 뛰어난 성능을 지니며 고도로 집적된 마이크로 전자소자를 연구 개발하고 있으나, 현재 사용되는 무기물 소재의 집적화의 한계때문에 최근 과학계에서는 이의 극복을 위해 다방면의 연구를 진행하고 있다. 그의 한 분야로 고분자를 포함한 유기물 전자소자로 무기물 전자 소자를 대체하려는 연구도 진행되고 있다. 기능성 유기물은 무기물들과 달리 다양한 전기적 특성을 지닐 수 있게 합성되어질 수 있으며 분자하나가 제어 단위로 작용할 수 있기 때문에 분자의 크기를 줄이는데는 효과적이다. 하지만 현재의 연구수준은 벌크(bulk) 상태의 분자 집합체를 제작하여 기초적인 전기적 물성 특성 등을 연구하고 있는 상태이다.

기능성 고분자인 폴리이미드(Polyimide)는 뛰어난

열적 그리고 화학적 안정성을 가질 뿐 아니라 기계적 특성, 전기 절연성 및 유전 특성이 우수하며 가공성도 뛰어나 현재 전자산업에서 반도체 봉지재 및 콘덴서 등의 전기, 전자 재료로써 광범위하게 응용되고 있다.

최근에는 초박막 MIM tunnel junction 및 반도체 소자의 lithography 기술 등에 응용하려는 연구도 진행되고 있다. 그러나 이같은 고성능 마이크로 전자 소자의 제작에 폴리이미드를 응용하려면 초박막으로 제작하는 것이 필요하다. 폴리이미드 초박막의 제작은 분자 수준으로 유기물의 두께를 제어할 수 있는 LB법을 이용할 수 있다. 일본의 Hino등은 LB법을 이용하여 단분자 두께인  $0.4\text{\AA}$ 의 폴리이미드 박막을 제작한 바 있다.

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride(이하 PMDA)와 oxydianiline(이하 ODA)로 구성된 polyamic acid alkylamine salt(이하 PAAS)를 합성하

고, LB막 제작을 위해 수면상의 분산된 PAAS의 분자거동을  $\pi$ -A 등온실험 및 표면전위 측정으로 조사하였으며, polyamic acid salt LB막 및 열처리에 의한 polyimide LB막을 여러 종류의 기판에 제작하고 자외선 흡수 스펙트럼 및 적외선 투과 스펙트럼을 이용하여 막의 누적을 확인하였다.

## II. 실험

### 1. 성막분자의 합성

폴리이미드는 불용성이어서 전구체법(precursor method)에 의해 제작되는데, 여기에 초순수에 대한 부력을 키워주기 위해 소수성기인 alkylamine salt를

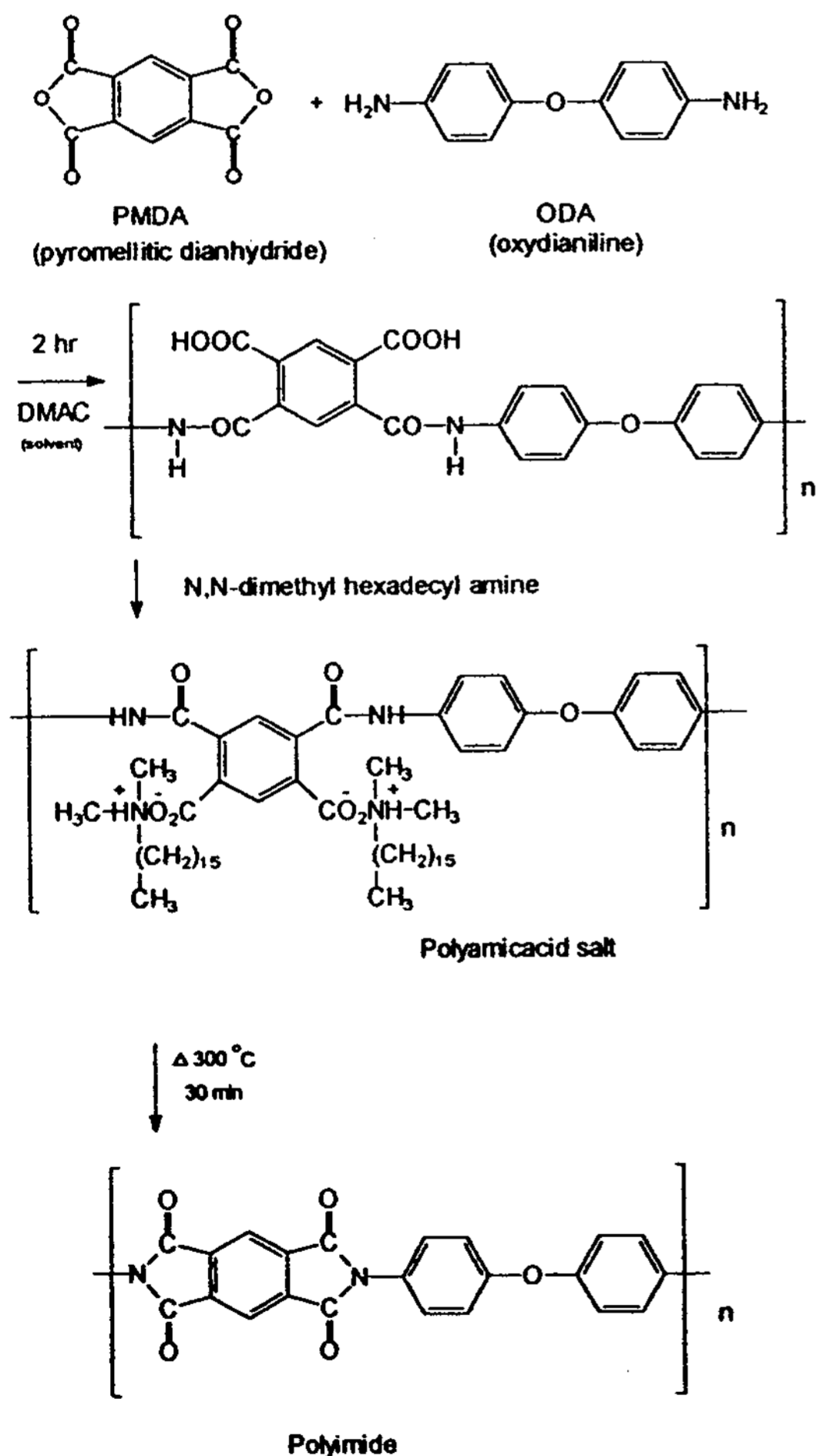


Fig. 1. 성막분자의 구조.

첨가시켜 polyamic acid alkylamine salts를 합성한다. 이 합성된 물질을 이용하여 polyimide LB막을 제작하게 되는데, polyimide LB막의 제작은 일반적으로 두 단계의 과정을 거쳐 제작된다. 먼저 수면상에 형성된 PAAS 단분자막을 기판 위에 누적하고, 누적된 막에 열 또는 화학 처리를 통하여 polyimide LB막으로 만든다. 본 연구에서는 PMDA와 ODA로 구성된 PAAS를 사용했는데 이의 합성 과정은 다음과 같다.

PMDA를 승화시켜 정제하고 ODA와 함께 12시간 진공 건조한 후, 30ml의 N, N-dimethylacetamide (이하 DMAc)에 PMDA와 ODA 순으로 각각 0.005 mol을 가하고 질소 가스하에서 20°C를 유지시켜주면서 2시간 중합시키면 Polyamic acid가 생성된다. 여기에 소수성기인 N, N-dimethyl-n-hexadecylamine을 1:2 몰비로 첨가하여 Fig. 1의 구조를 갖는 polyamic acid alkylamine salts(PAAS)를 합성하였다. 이것을 toluene 1000ml에 소량씩 분산시켜 두 번 재결정함으로써 powder를 얻어 내었고 실온에서 진공 건조시켰다. Fig. 2는 PAAS powder의 적외선 투과 스펙트럼이다.

### 2. $\pi$ -A 등온실험 및 표면 전위 측정

$\pi$ -A 등온실험 및 표면 전위(surface potential) 측정을 위해 subphase는 Milli-Q Reagent Water System으로 제작된 2차 증류수(17~18M $\Omega$ )를 사용하였고, subphase에 분산된 PAAS는 DMAc와

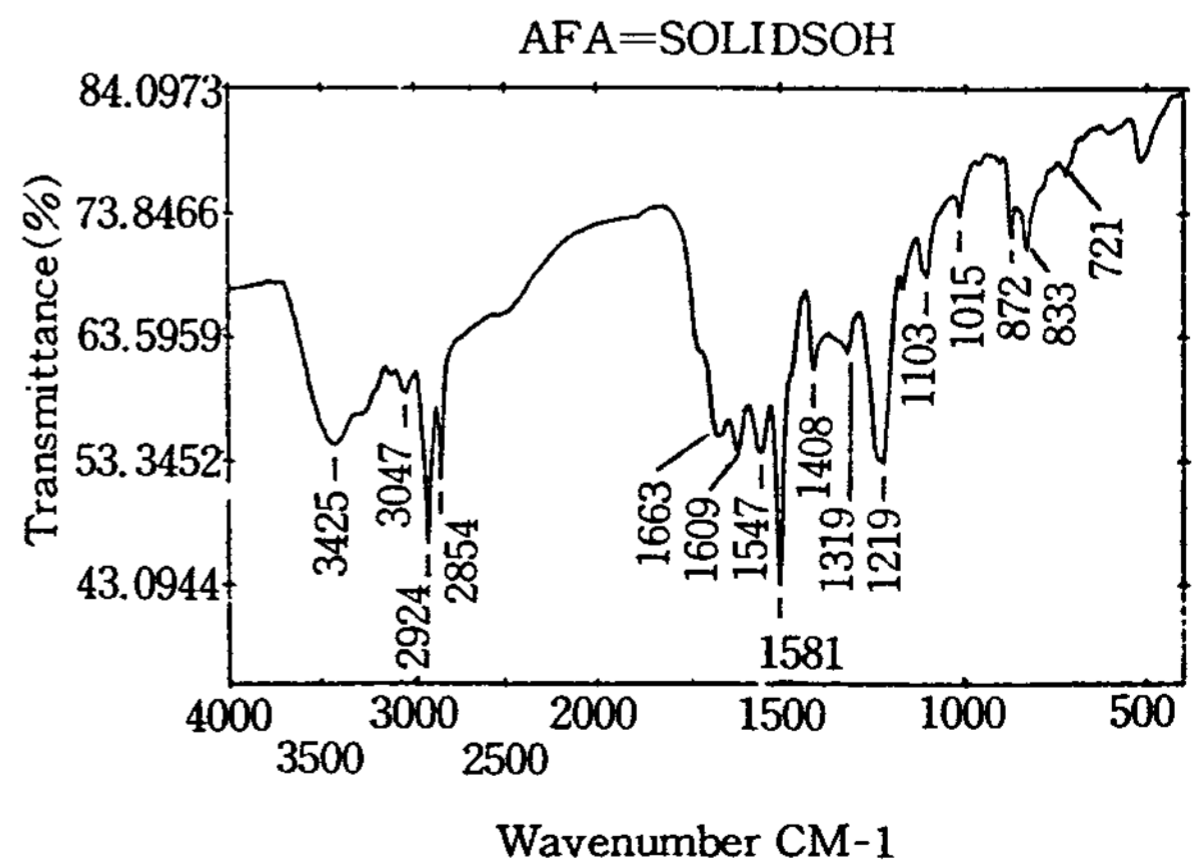


Fig. 2. PAAS의 FT-IR spectrum.

Benzene을 1:1(v/v) 비율로 혼합한 용매에 1mmol/l의 농도로 제작하여 사용하였다. 표면적의 변화를 위한 barrier 압축 속도는 18mm/min로 일정하게 유지시켰으며 이 때 subphase의 온도는 20℃로 유지시켰다.

3. Polyimide LB막의 제작

subphase와 PAAS의 농도는 위와 동일하게 해주었으며, LB막 누적을 위한 표면압은  $\pi$ -A 등온실험 결과에 의해 고체막을 형성하는 35mN/m로 하였다. 고체막을 형성하기 위한 barrier 압축 속도는 1mN/m/min으로 하였고 기관의 담금 속도는 5mm/min으로 유지시켜 주었으며 기관은 각 실험내용에 따라 적절한 기관을 사용하였다. 자외선·가시광선 흡수 스펙트럼의 측정에는 중크롬산칼륨 황산용액에서 친수성 처리된 수정(quartz)기관을 사용하였다. 그리고 적외선 투과 스펙트럼을 측정하기 위한 기관은 trichloroethylene, acetone, methanol순으로 세척한 P형의 silicon wafer(100)를 사용하였다. 막 제작 시 subphase의 온도는 20℃, 누적 형태는 Y형으로 하였다. 이상과 같은 조건에서 누적인 PAAS LB막을 머플전기로서 300℃로 30분간 가열함으로써 폴리이미드 LB막으로 전환시켰다.

4. 측 정

PAAS  $\pi$ -A 등온실험, 표면 전위 측정 및 LB막의 제작은 자동 제어되는 Kuhn형의 KSV 3000 누적 장치를 이용하였다. PAAS 및 polyimide LB막의 적외선 흡수 스펙트럼 및 자외선·가시광선 투과 스펙트럼은 각각 BI-RAD사의 FTS-10 spectrometer 및 HP사의 8452A diode array type spectrometer를 사용하여 막의 누적 확인 및 imide화 여부를 조사하였다.

III. 결과 및 검토

Subphase에서 PAAS 분자의 거동 및 LB막을 누적하기 위한 적절한 조건은  $\pi$ -A 등온선 및 표면 전위로부터 구할 수 있다. Fig. 3은 PAAS의 20℃에서의  $\pi$ -A 등온 및 표면 전위 곡선으로써 한 분자가 차지하는 극한 점유 면적은 135Å<sup>2</sup>이었고, 고체막을 형

성하는 표면압은 35mN/m이었다. 한편, 표면압이 증가함에 따라 표면 전위가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며 이것은 분자배열이 점차적으로 변화하는 것을 의미한다.

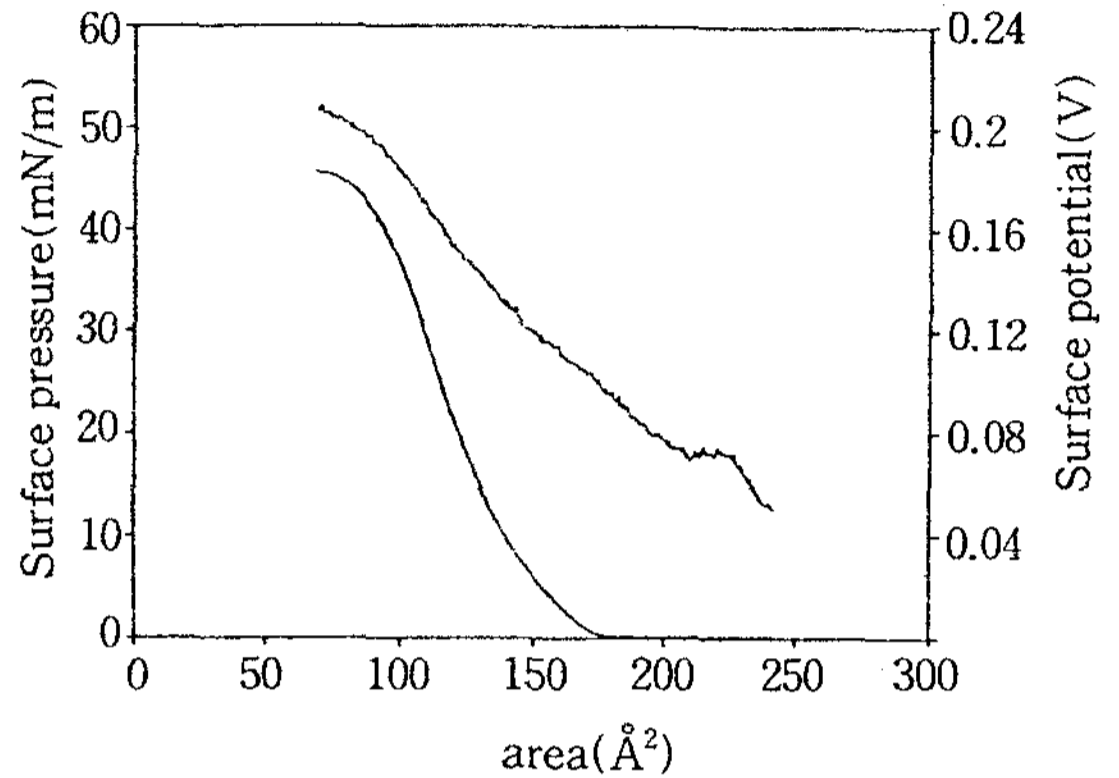


Fig. 3. PAAS의  $\pi$ -A 등온선 및 표면 전위 곡선.

누적 형태, subphase의 온도, pH 및 barrier의 압축 속도 등 여러가지 변수를 변화시키면서  $\pi$ -A 등온선을 측정한 결과 PAAS를 누적하기 위한 최적의 조건은 표 1과 같음을 알 수 있었다.

Table 1. PAAS의 LB막의 누적 조건

subphase의 온도	20℃
barrier의 이동 속도	1mN/m/min
기관의 담금 속도	5mm/min
표면압	35mN/m
pH	5.6
누적형태	Y형

Fig. 4는 이상과 같은 조건으로 누적이하여 PAAS LB막의 누적층수를 10, 14, 18, 22층으로 변화시키면서 측정한 자외선·가시광선 흡수 스펙트럼이다. 206nm 및 260nm의 흡수 피크가 누적 층수의 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있는 것을 보여 주는데, 이는 분자 수준으로 PAAS LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 의미한다.

Fig. 5는 PAAS LB막을 폴리이미드 LB막으로 변환한 후 측정한 자외선·가시광선 흡수 스펙트럼이다.

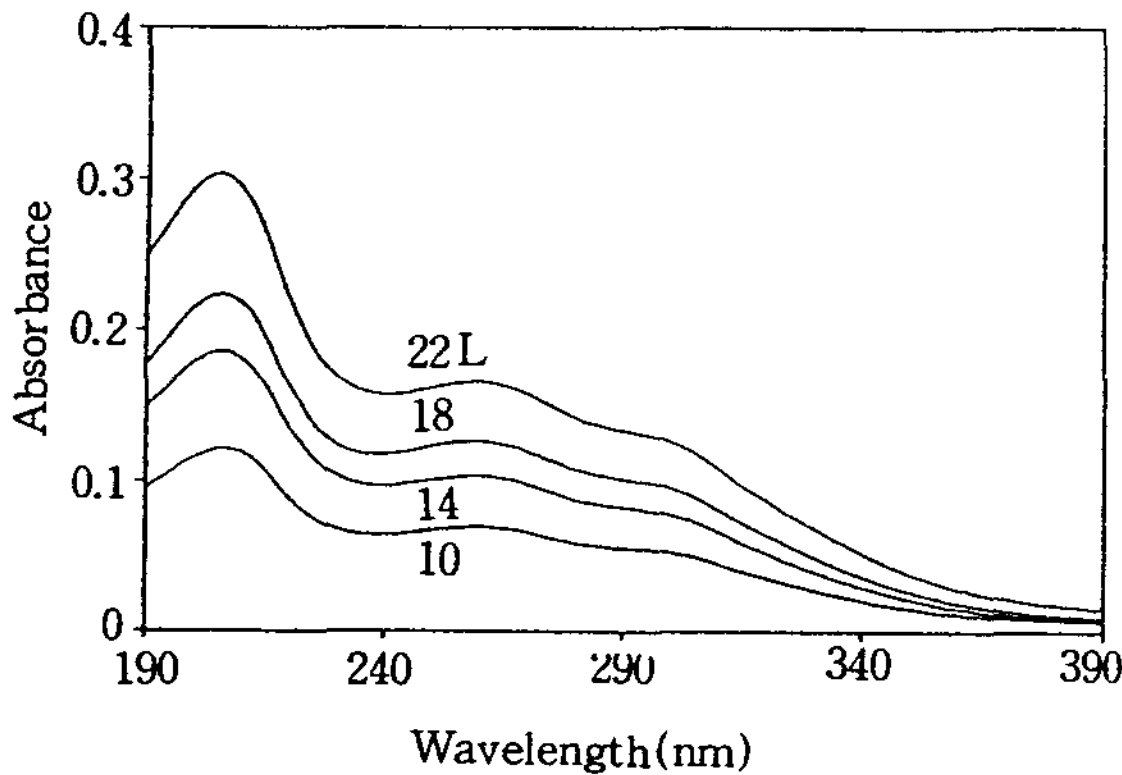


Fig. 4. PAAS LB막의 자외선 흡수 스펙트럼

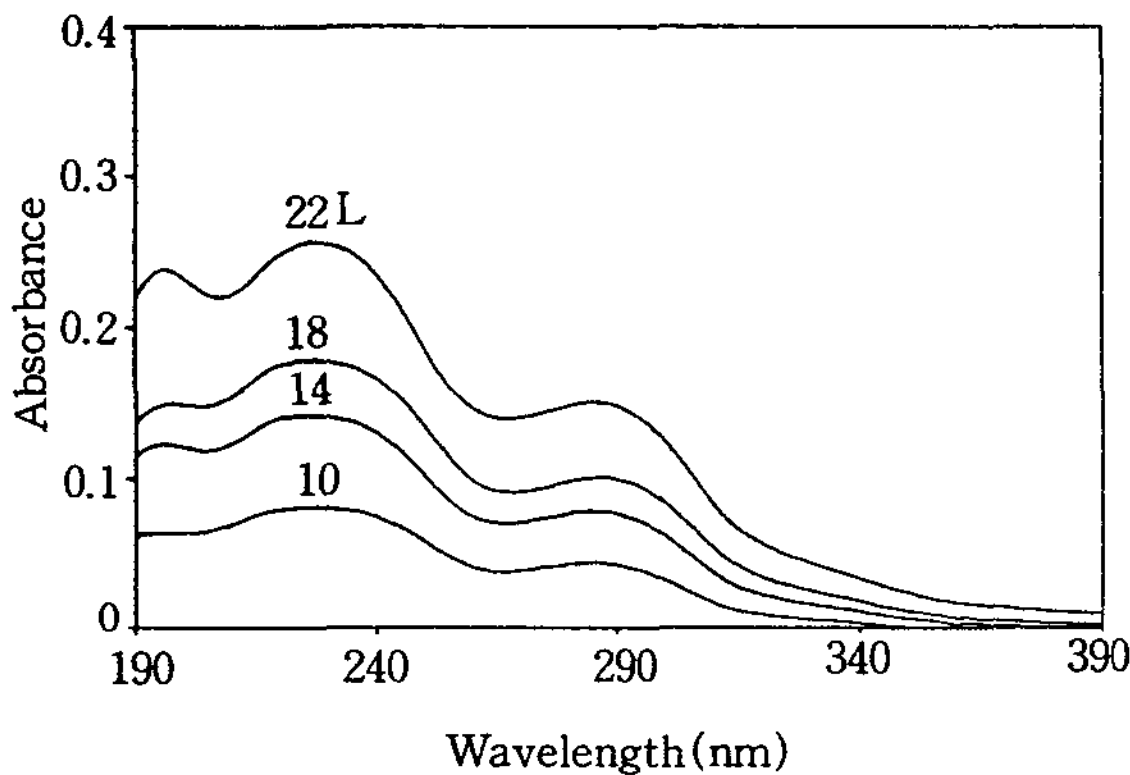


Fig. 5. Polyimide LB막의 자외선 흡수 스펙트럼

흡수 피크가 226nm 및 284nm의 위치로 이동되어 PAAS가 폴리이미드로 전환되어 있음을 알 수 있다. 또한 전환된 LB막도 누적 층수에 따른 흡광도가 선형적으로 증가하고 있어 막의 두께 제어가 열 처리 전후를 통해 모두 잘 되고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 102층 누적한 PAAS와 polyimide LB막의 적외선 투과 스펙트럼이다. PAAS LB막의 스펙트럼에서  $2875\text{cm}^{-1}$  및  $2950\text{cm}^{-1}$ 에 나타난 피크는 각각 N, N-dimethylhexadecylamine에 hydrocarbon group( $-\text{CH}_2-$ )의 symmetric, asymmetrical stretching vibration에 의한 것이다. Polyimide LB막의 스펙트럼에서는  $2875\text{cm}^{-1}$  및  $2930\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 사라진 반면,  $1780\text{cm}^{-1}$  및  $726\text{cm}^{-1}$ 에서 폴리이미드의 carbonyl group( $\text{C}=\text{O}$ )에 의한 symmetrical stretching vibration 및 bending vibration 그리고

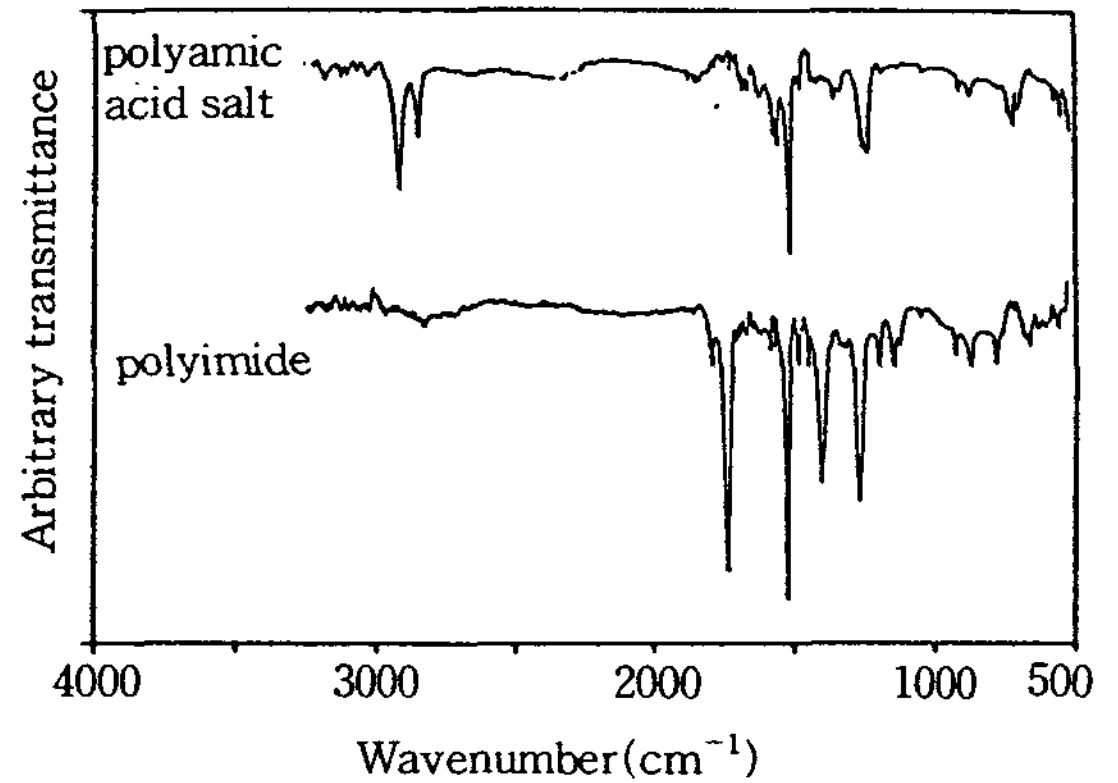


Fig. 6. PAAS 및 폴리이미드 LB막의 적외선 투과 스펙트럼

$1377\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N에 의한 stretching vibration이 나타나고 있어 열처리에 의해 소수성기인 N, N-dimethylhexadecylamine의 long-chain이 완전히 제거되고 축합반응에 의해 이미드화가 진행되어 폴리이미드 LB막으로 전환되었음을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

폴리이미드의 전구체인 polyamic acid alkylamine salts를 용매중합법으로 합성하였다. 그리고  $\pi$ -A 등은 실험 및 표면 전위 측정을 통해 LB막을 제작하였으며 이미드화시킨 후, 자외선 및 적외선 스펙트럼을 이용하여 누적 특성 및 이미드화 여부를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리이미드 LB막을 제작하기 위한 전구체인 PAAS는 용매중합법에 의해 합성되었다.

2) 여러 조건을 변화시키면서  $\pi$ -A 등은 실험을 실시한 결과 PAAS의 적절한 누적조건을 알 수 있었으며 고체막을 형성하는 표면압은  $35\text{mN/m}$ , 한 분자가 차지하는 극한 점유 면적은  $135\text{\AA}^2$ 이었다. 그리고 표면 전위를 측정된 결과 표면압이 증가함에 따라 표면 전위도 증가함을 확인하였다.

3) LB법에 의하여 PAAS LB막을 분자 수준에서 제어할 수 있었으며 또한 제작된 LB막을 열처리 또는 화학적 처리를 하였을 때 imide화가 됨을 확인하였다.

문헌

1. H. Rohrer, *Limit and Possibilities of Miniaturization*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp.1335~1341(1993)
2. I. Bessonov et al, ed., *Polyimide-Thermally Stable Polymers*, Plenum Publishing Corp, New York(1987).
3. R. Jensen & J. Lai, in *Polymers for Electronic Applications*, edited by J. Lai, pp.33~61, CRC Press(1989)
4. M. Sekine et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 393 (1991)
5. M. Sekine et al, *Thin Solid Films*, **210/211**, 227 (1992)
6. T. Hino et al, *Chem. Lett.*, 395(1986)
7. W. N. Unertl et al, in *Polyimide and Other High-Temperature Polymers*, p.427, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam(1991)