

# LB막 누적을 위한 장치 제작과 Monomer 합성에 관한 연구

논문  
12-9-6

## A Study on the Equipment Fabrication and Synthesis of Monomer for LB Thin Film Accumulation

박상현\*, 김종빈\*\*

(Sang-Hyun Park\*, Jong-Bin Kim\*\*)

### Abstract

Polyimides have so superior qualities as to replace the valuable materials in the field of high polymers, blend system or composite. In this paper, we synthesized PAA(polyamic acid), after stirring BTDA(3,3', 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride) and 4,4'-ODA(4,4'-oxydianiline) by using NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone). PAA powders were formed by drying in a vacuum oven at the reduced pressure. PAAD(polyamic acid-dimethyl hexadecylamine acid) which is precursor of PI(polyimide) was made by synthesizing the PAA solutions(NMP:benzene = 1:1) and the C<sub>16</sub>DMA(N,N-dimethyl-n-hexadecylamine) solutions at the mole rate of 1:2. We developed hand-made film balance device controlled by PC in our laboratory to substitute for increasing imports. By using LB method, polyimide ultra-thin film insulators were made from the synthesized PAAD. SEM photos of the ultra-thin films were taken to find the possibility as a high pure insulator which can be applied to electronic engineering devices was investigated by microstructure.

Key Words(중요어) : Hydrophilic radical(친수기), Hydrophobic radical(소수기), Molecular devices(분자소자), PAA(폴리아미산)

### 1. 서 론

전기, 전자, 자동차, 우주항공등의 첨단산업에서 뛰어난 기계적 특성과 우수한 열 안정성, 산화 안정성 등으로 금속과 유리를 대신 할 수 있는 폴리이미드(PI)는 유기 용매에 녹기 어려운 제한성에도 불구하고 고분자 블렌드계(blend system)나 합성(composite) 분야에서 각광 받는 재료이다[1, 2, 3, 9].

유기 고분자의 우수한 기능성을 전자디바이스에 응용하려는 기술로서 분자-전자 디바이스의 구축 기술인 LB법은, 1919년 Langmuir가 친수기(hydrophilic radical)와 소수기(hydrophobic radical)를 갖는 유기분자가 물-공기 계면위에서 단

분자층을 형성하는 현상을 처음으로 발견하였다. 그 후 Blodgett에 의해 수면상에 형성된 단분자층을 1 분자층씩 적층하는 것으로 발전하여 생물, 화학등의 분야에서는 상당히 오래 전부터 연구되고 있으며 전자공학에 응용하여 반도체 소자의 층간 절연막등에 폭넓게 이용되고 있다[4~7].

본 연구에서는 해마다 수요가 증가함에도 전량 수입에 의존하는 LB장치의 국산화를 위해 Kuhn에 의해 제안된 수면막 배향 방법을 기본으로 컴퓨터에 의해 제어되는 단분자막 부착장치를 자체 기술로 제작하였다. PAA용액은 용매 DMF(N,N-dimethyl formamide, 26 ml)에 방향족 diamine(단량체 4,4'-ODA(4,4'-Oxydianiline))와 방향족 dianhydride(단량체 BTDA(3,3', 4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride))를 교반시켜 합성하였다[6].

PAA용액은 진공오븐에서 감압건조하여 파우더(powder) 형태로 만들어 보관하는데 PAA(0.02 mmol)를 용액(NMP:benzene = 1:1)에 5시간 교반하고 다른 반응기에서 C<sub>16</sub>DMA(0.04 mmol)를 용

\* : 동아인제대학 전기전자계열  
(전남 영암군 학산면 득천리 산 22-1, Tel : 0693-470-1754 E-mail : PSH@www.dongac.ac.kr)

\*\* : 조선대학교 전자정보통신공학부  
1999년 4월 12일 접수, 1999년 8월 3일 심사완료

액(NMP:benzene = 1:1)에 5시간 교반한 후, 친수기(hydrophilic radical)와 소수기(hydrophobic radical)를 물비 1:2로 혼합하여 19시간 교반하여 폴리이미드의 전도체인 PAAD(polyamic acid-dimethyl hexadecylamine acid)를 합성하였다.

이와 같이 합성된 PAAD성막물질을 LB법을 이용하여 전방향계족 폴리이미드 초박막절연체로 만들고, SEM 사진을 이용하여 내부 미세구조와 막의 구성요소등을 조사하였으며, 전자공학부품에 사용 가능한 고정도의 절연막으로서의 이용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. LB막 장치 제작

LB막 제작 장치는 수평부착법, 경사누적법, 회전원통법, 수직 부착법 등의 누적 방법에 의해 구분하는 방법과 Kuhn형, Film Balance형, Belt형, Moving Wall형, Convection형 등의 수조의 형태에 의해 구분하는 방법 등이 있는데 LB막을 누적할 때 가장 중요시되는 것은 얼마나 균일한 막을 제작하느냐 하는 것이다. LB막의 제작에 있어 LB막을 형성하는 분자들의 배열과 배향의 정도 즉, 막의 균일성과 균질성은 LB막의 실용화에 있어서 가장 중요한 재연성과 관계가 된다. 따라서 LB막의 누적장치는 이와 같은 문제를 해결할 수 있는 요건을 갖추어야 한다. 제작 장치는 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 먼저 수면상에 유기물질(성막물질)을 전개, 압축하여 고체 상태의 단분자층을 형성하는 수조(trough)부분과 수면상에 전개된 고체 상태의 단분자층을 고체 기판위에 이전하여 누적시키는 누적제어장치(deposition control apparatus) 부분으로 구성된다. 누적장치는 최근에 일반화되고 있는 수직부착법 형태의 Kuhn형을 기초로 하여 컴퓨터 시스템을 부착한 형태인 Film Balance형태의 장치를 제작하였다. 동력부분에 컴퓨터(IBM-PC)의 IO채널(channel) 슬롯(slot)을 이용하여 240h~243h 사이의 어드레스 디코딩회로로 데이터를 전송하였다. 스테핑모타의 구동은 Tr D688을 이용한 쌍극성 여자방식을 채택하였다. 감속 및 동력증대를 위하여 20 pit의 기어와 40 pit의 기어를 6개 사용하였다. 기어 사이의 정확한 동력 전달을 위하여 MXL 타이밍 벨트로 연결하여 7.6 degree의 스테핑모타를 사용하여 780번의 회전시 회전 스크루봉이 최종 1회전을 발생하도록 설계하였다. 2 mm 강철심을 커넥터와 수직, 수평축간에 삽입하여 동력전달시 발생하는 진동과 모타 충격

을 흡수하도록 하였다. 커넥터에서 전달받은 동력은 타겟(유리기판, 실리콘웨이퍼)의 하강, 상승을 위하여 2개의 외경 12 mm, 길이 200 mm의 원통형스텐봉을 내경 12 mm의 마운트(mount)를 이용하여 120 mm 간격으로 고정하였으며, 그 사이에 외경 10 mm, 길이 220 mm의 1 pit 0.9 mm의 스크루봉을 내경 16 mm 마운트 속에 삽입된 내경 10 mm의 베어링에 고정하였다. 전달된 회전 동력을 직선 운동으로 변환하기 위하여 13 mm LM case unit(Samick사)속에 황동으로 제작된 원형 너트를 삽입하여 회전운동을 직선 운동으로 변환하도록 제작하였다.

그림 1. 제작된 LB 장치  
Fig. 1. Fabricated LB device

LB장치의 구동용 드라이버는 Turbo C 프로그램을 이용하여 각각의 X값, Y값, 구동방향을 지정하면 모니터에 구동점을 표시하며 동작하도록 프로그래밍하였다. 이와 같은 제작공정에 따른 완성된 LB막 제작장치는 그림 1과 같다.

### 2-2. 시료의 합성 및 제조[1~5]

반응기에 질소를 주입하면서 용매 DMF(N,N-dimethylformamide, 26 ml)와 단량체 4,4'

ODA(4,4'-Oxydianiline, 1.25 mmol)를 교반기 (magnetic stirrer)를 이용하여 용해시킨 다음 단량체 BTDA(3,3', 4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 1.25 mmol)을 넣어 7시간 교반시켜 PAA용액을 합성하였다. 합성된 PAA용액은 보관하기에 편리하게 하고 용매의 완전한 제거를 위하여 증류수에 4번, 메탄올에 4번 세척한 후, 노란색 침전물을 열평판(hot plate)위에서 각각 실온과 42℃로 12시간 건조하여 2가지의 PAA분말로 만들었다. PAA 분말은 처리(curing)시 외부 영향을 받지 않도록 하기 위하여 진공 오븐내에서 170℃로 2시간 열처리하여 이미드화 시킨 후 폴리이미드를 합성하였으며 공정은 그림 2와 같다.

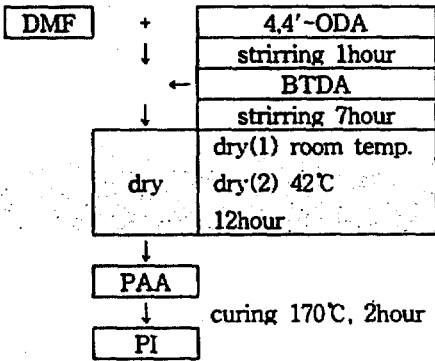


그림 2. 폴리이미드 합성 공정  
Fig. 2. Synthetic process of PI

일반적으로 LB막에 이용되는 성막 분자에는  $CH_3(CH_2)_n-COOH$ 로 표시되는 직쇄지방산이 이용되는데 지방산등의 유기 저분자에 의한 LB막은 열적, 기계적으로 약하기 때문에 고분자를 직접 LB막으로 누적하는 방법이 사용된다. 장쇄알킬기를 누적 후 제거하는 방법으로 친수기와 소수기를 공유하는 양친매성(amphiphilic) 성막물질로 친수기 PAA와 소수기  $C_{16}DMA(N,N$ -dimethyl-n-hexadecylamine)을 각각 NMP, 벤젠의 1:1 혼합용매로 1 ml/ml로 용해시킨 후 교반기에 NMP 20 ml, 벤젠 20 ml,  $C_{16}DMA$  0.04 mmol을 넣어 실온에서 9시간 교반시켰다. 그리고 다른 교반기에 NMP 10 ml를 넣고 샘플 PAA 0.02 mmol을 넣어 실온에서 5시간 동안 교반한 후 벤젠 10 ml를 첨가하여 5시간 교반시켰다. 친수성 PAA용액과 소수성  $C_{16}DMA$ 를 물비

1:2로 실온에서 18시간 교반시켜 PAAD(polyamic acid-dimethyl hexadecylamine acid)를 합성하였으며 공정은 그림 3과 같다.

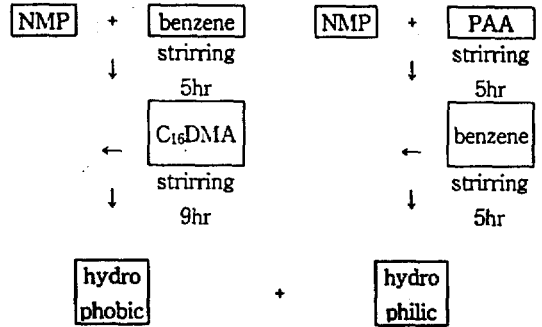


그림 3. PAAD합성 과정  
Fig. 3. Synthetic process of PAAD

LB막은 그 두께가 A단위인 초박막이므로 먼지등 불순물에 의한 오염은 LB막 제작에 커다란 장애가 된다. 따라서 LB막 제작을 위한 기판은 아세톤에서 20분, 증류수에서 20분 세척하고, 다시 아세톤에 2시간 세척후 초음파세척기로 2시간 세척하였다. 제작한 LB막은 Y형으로서 수면에 수직으로 유리기판을 담근 후, 합성된 PAAD 성막분자 100 μl을 20×28 cm되는 수면 위에 전개하였다. X축을 이동하여 배리

표 1. LB막의 누적조건  
Table 1. Accumulation condition of LB thin films

성막물질	PAA+C <sub>16</sub> DMA
surface	pure water
온도	18℃
surface pH	5.5~5.6
solvent	NMP, benzene
surface pressure	30 dyne/cm
barrier speed	1.5mm/min
dipper speed	1.5mm/min
type	Y

어(barrier)를 1.5 mm/min의 속도로 유리기판에 접근시켜 고체막 상태에 이르면 누적속도(dipper speed) 1.5 mm/min의 속도로 유리기판을 서서히 상, 하로 이동시켜 원하는 층수의 막을 누적시켰다. 제작된 LB막은 acetic anhydride:pyridine:benzene = 1:1:3으로 혼합한 용액에 12시간 침전 후 혼합액으로부터 꺼내어 벤젠으로 세척후 감압 건조시켜서 건조기에 보관하였다. LB막의 누적 조건은 표 1과 같다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 미세구조[7~10]

그림 4와 5는 용매 DMF(N,N-dimethyl formamide, 26 ml), 방향족 diamine(단량체 4,4'-ODA(4,4'-Oxydianiline)), 방향족 dianhydride(단량체 BTDA (3,3', 4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride))를 실온에서 합성하여 실온에서 건조한 PAA와 폴리이미드의 SEM사진이다. 단분자 형성이 1  $\mu$ m이하의 크기로 일정하게 잘 이루어져 있으며 PAA와 폴리이미드의 결정모양과 크기 변화가 없음을 알 수 있었다.

그림 6과 7은 용매 DMF(N,N-dimethyl formamide, 26 ml), 방향족 diamine(단량체 4,4'-

ODA(4,4'-Oxydianiline)), 방향족 dianhydride(단량체 BTDA(3,3', 4,4'-Benzophenone tetra carboxylic dianhydride))를 실온에서 합성하여 42 °C에서 건조한 PAA와 폴리이미드의 SEM 사진이다. 단분자의 형성은 잘 이루어져 있지만 막을 누적하기에는 실온에서 건조한 PAA가 누적과정에서의 균일성과 부착성등에서 더 우수한 특성을 보여 본 연구에서는 실온에서 건조한 PAA를 이용하여 성막하도록 하였다.

### 3.2 누적 확인

그림 8은 실온에서 합성된 PAA를 자체 제작한 LB막 누적장치로 누적하는 과정을 나타낸 것이다. 수면 상에 형성된 성막물질위에 1 μ단위로 수회 전

개하여 불투명한 막을 분포시킨 후 배리어(1.5 mm/min)를 이동시켜 성막에 표면압을 가하면 분자들의 장력과 배리어의 영향에 의해 수면상에 형성된 성막은 형태를 유지하면서 유리기판에 누적된다. 그림 8(a)는 유리기판표면에 성막물질이 누적되는 사진으로 유리기판이 상승함에 따라 유리기판에 접촉된 성막물질이 타원 형태에서 반원 상태로 변화하며 유리기판에 누적되어 그림 8(b)와 같은 Y형 모형과 일치하는 형태를 이루어 성막물질의 누적이 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 그림 8의 c와 d는 유리기판에 누적되는 과정에서 수면상에서 형성되었던 성막의 형태가 유리기판 표면상에서도 변화 없이 누적되어 있어 자체 개발된 누적장치의 정속도 제어성이 우수함을 알 수 있었다.

그림 9(a)는 LB막의 평면 사진으로 6층의 층상 구

그림 8. 실온에서 합성된 PAA의 LB막 누적 과정

Fig. 8. LB thin films accumulation process of synthesized PAA at room temperature

그림 9. 누적된 LB막 표면의 SEM사진  
Fig. 9. SEM photograph of accumulated LB film surface

조가 확인되었으며 발포 형태의 표면구조는 단분자가 누적 후 화학적 이미드 과정에서 수분과 용매가 제거되어 비정질의 미세구조가 형성된 것을 알 수 있었다. 그림 9(b)는 LB막의 누적 중 X축과 Y축의 속도 변화를 시도하여 X축은 가속하고 Y축은 감속하여 제작한 막을 관찰한 결과로서 막이 중복 적층되어 주름(화살표 부분)이 발생하는 것을 확인하였다. 이러한 실험을 반복하며 수행한 결과 균일한 막을 위해 LB막 누적 장치의 가장 중요한 조건은 정속과 진동, 청결이 가장 중요한 요소임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 단량체의 합성과 자체 제작한 LB막 누적장치로 LB막을 누적한 후 그 물성 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열적 안정성이 뛰어난 단분자의 합성은 용매 DMF(N, N-dimethylformamide, 26 ml)를 이용하여 실온에서 건조한 경우가 42℃에서 건조시킨 경우 보다 미세구조의 단분자를 형성하는 것으로 나타났다.
2. 실온과 42℃에서 건조시킨 두 가지 모두 PAA와 폴리이미드의 단분자구조의 변화가 없으므로 이는 열적 안정도에서 우수한 단량체임을 알 수 있었다.
3. PAAD성막물질을 이용한 LB막의 SEM사진으로 관찰된 LB막 표면 미세구조는 막의 누적후 화학적 이미드 과정에서 막에 포함되어 있던 수

분과 용매가 제거되면서, 공기층을 포함한 비정질특성의 다층막 그물구조를 가지고 있음이 관찰되었다.

4. 자체 제작된 LB막 장치는 막 누적 실험의 결과, 분당 2[mm]이하의 속도에서도 우수한 정속도를 유지하였으며, X축과 Y축의 일정한 속도 유지가 막의 제작에 중요한 요소임을 알 수 있었다.

단량체를 배향하는 기술로서 Langmuir-Blodgett에 의해 개발된 LB막 장치는 해마다 수요가 증가하고 있음에도 전량 수입에 의존하고 있는 현실로서[11], 자체 제작된 LB막 누적장치는 수입 대체 효과를 기대할 수 있으며, 실온에서 합성한 PAAD를 LB막으로 제작하는 과정에서 배리어의 영향과 수면상의 성막물질 분자간 응집력 등에 의해 유리기판에 밀려오는 성막을 유리기판 표면에 균일하게 적층하기 위해서는 추후 X축과 Y축간의 속도 관계 규명이 해결 된다면 상용화 할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참 고 문 헌

1. S. H. Park, "The Electrical Characteristics of Polyimide Ultra Thin Film Fabricated by L. B-Method", Cho sun Univ., pp. 4-12, 1993.
2. H. Kang, "Fabricating of Organic Ultra-Thin Films by Langmuir-Blodgett Technique and Its Anisotropy in Electrical Conduction Characteristics", Hong ik Univ., 1989.
3. S. H. Park, "A Study on the synthesis of

- polyimide and the measurement of matter properties of LB films for development of the molecular electronics device", ICCU, pp. 66-67, 1997.
4. Masaki TAKEUCHI, "Preparation of electrolytic polymerized heterofilms and the electrical properties", 電子情報通信學會 (JPN), pp. 1-6, 1995.
  5. K. H. Choi, "Molecular Orientation and Photoelectric Properties of N-Docosylquinolinium-TCNQ Ultra thin Organic Films", Hong ik Univ., 1992.
  6. P. J. Kim, "A Study on the Synthesis and the Properties of PI and LB films for the Optical Devices", Cho sun Univ., 1995.
  7. S. T. Kim, 「機器分析指針」, 標準科學研究所, pp. 370-371.
  8. S. H. Park, "Phenomena of Voltage Generation in Langmuir-Blodgett Ultra-Thin Films, 電氣電子材料學會誌", Vol. 6, No. 3, pp. 228-232, 1993.
  9. J. W. Kim, "Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Polyaniline Films with Adding Material", 電氣電子材料學會誌, Vol. 11, No. 1, pp. 1-6, 1998.
  10. Kazuhiro Saito, "Relation between complex refractive index and light absorption in organic thin films", 電子技術總合研究所 (JPN), pp. 29-34, 1995.
  11. Y. S. Kwan, "Research and Development of Molecular Device & Biosensors using Function Ultra-thin Films", Dong ah Univ., 1990.