

Stearic acid와 PDA LB막의 특성 분석과 막 형성 조건에 관한 연구

전 응주[#], 권 오대[#], 정 상돈^{*}, 정 철형^{*}, 김 장주^{*}

[#]: 포항 공과 대학 전자.전기공학과

^{*}: 한국 전자통신 연구소

A study on the characterization of stearic acid and PDA LB films
and the optimum conditions for the stable films on the water

Yongjoo Jeon[#], O'Dae Kwon[#], Sangdon Jeong^{*}, Cheolhyeong Jeong^{*}, Jangjoo Kim^{*}

[#]: Dep. of Electronic Eng. in Pohang Institute of Science and Technology

^{*}: Korea Electronics and Telecommunications Research Institute

ABSTRACT

The characteristics of stearic acid and PDA (PentacosadiyonicAcid) LB films were studied using the XRD spectra for regularity of layers and ellipsometer for the total thickness of multilayer films. From the experiments of varying the PH and temperature, it was found that the stability of monolayer on the water subphase was very sensitive to its PH and temperature. The optimum condition of PH for the stable stearic acid LB film was 6 ~ 6.5. The PDA LB films were stable at the lower temperature than room temperature: we obtained very uniform PDA LB films at 12°C.

1 서론

오늘날 세계 각지의 다양한 분야에서 빠질 수 없는 한 부분으로써 매우 요긴하게 쓰이는 computer는 보다 빠르고 많은 정보 처리를 위해 계속적인 개선이 이루어져왔다. 이러한 발전이 가능하게 된 것은 Si를 위주로 하는 반도체를 재료로 하여 만들어지는 집적 회로의 집적도와 속도의 증가 때문이다. 하지만 현재에 이르러 이러한 집적도와 속도도 한계에 부딪히게 되었고 그에 따른 대체품의 개발에 대한 연구가 필요하게 되었다. 그 연구 대상의 하나가 분자 전자 소자의 개발로써¹ 현대의 유전 공학이나 정밀 화학의 발달에 힘입어 점차로 실현 가능성이 높아져 가고 있으며 실현된다면 차세대 소자으로써 수천, 수만배의 집적도의 증가와 정보 처리 속도의 개선이 이루어지게 되고² 더욱 나아가 사람과 같이 생각할 수 있는 bio computer의 부품인 bio chip을 제작할 수 있게 될 것이다.

분자 전자 소자의 단위가 하나의 분자 혹은 여러개의 분자가 모여서 특정 기능을 나타내는 것이기 때문에 다루기가 힘들어 아직은 만족스러운 결과를 얻지 못하고 있지만 현재까지 연구된 가장 쉬운 접근 방법중의 하나가 Langmuir-Blodgett (LB) 막이다.³ 이는 수면에 단분자 층을 이루며 형성된 유기 박막을 기판에 옮겨 단층 혹은 다층막을 얻는 방법으로써 사용된 분자의

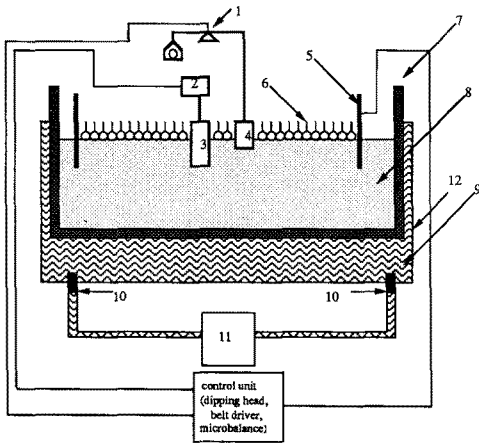
크기에 따라 수 Å~수십 Å의 균일한 단분자층을 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 막은 아직은 분자 단위의 성질로 이용되지는 않지만 막의 거시적 성질 즉, 절연막, sensor, photoresist 등의 연구가 진행되고 있으며 비선형 광학 성질을 나타내기도 하여 전자, 광학적 소자 개발에 이용하려는 연구도 활발히 진행되고 있다.⁴

지금 현재 상용화되어 사용되고 있는 photolithography의 한계가 광원의 파장에 관계하므로 보다 짧은 파장을 가진 excimer (KrF:254nm, ArF:195nm) laser, E-beam, X-ray 등에 의해 중합 반응을 일으키는 물질로 LB 막을 입혀 매우 얇고 균일도가 높으며 pin hole density가 낮은 photoresist 막을 얻는 연구가 진행되고 있으며,⁵ 유기 박막은 고온에서 잘 견디지 못하기 때문에 중합 반응에 의해 열적, 기계적 강도를 높인다면 좋은 절연막으로도 사용이 가능할 것이다.⁶

본 연구는 분자 전자 소자 개발을 전제로한 기초 단계로써 LB 막에 대한 연구이며 그 첫 단계로 막 형성 기술과 입혀진 막의 성질 분석, 그리고 좀더 나아가 절연막이나 photoresist 개발을 위한 기초 연구를 수행하였다. 막 형성에 관한 기초 기술 습득을 위해서는 stearic acid를 사용하였고 광중합 반응을 일으키는⁷ 물질로써 diacetylene 유도체의 하나인 pentacosadiyonic acid(PDA)를 사용하여 막을 입혔다. 양질의 막을 얻을 수 있는 조건을 찾기 위해 subphase의 PH, 온도를 변화시키며 실험하였으며 입혀진 막의 성질 분석을 위해 ellipsometer, XRD, Normarsky 현미경등이 사용되었다.

2 실험 재료 및 장비

막 형성 기술을 습득하기 위해 비교적 안정된 막을 형성하는 것으로 알려진 stearic acid(C₁₇H₃₅COOH)를 Sigma사에서 구입하여 사용하였고 photoresist 연구용인 PDA(C₁₂H₂₅C≡C-C≡CC₈H₁₆COOH)는 Wako chemical에서 구입하였다. 유기 용매는 MOS급의 chloroform을 사용하였고 실험에 사용된 용기나 부품들은 acetone, methanol로 세척하였다. 또한 기판으로 사용된 Si wafer의 native oxide를 제거하기 위해 BOE(Buffered Oxide Etch:40%



1: microbalance, 2: dipping head, 3: substrate, 4: filter paper, 5: barrier
6: organic molecule, 7: teflon trough, 8: subphase, 9: ethylene glycole
10: inlet and outlet valve, 11: temperature bath, 12: aluminum bath

그림 1: 실험에 사용된 Langmuir trough IV system

ammoniumfluorid:hydrofluoric acid=7:1) 용액을 사용하였다. Subphase 로 사용된 물은 역삼투 filter와 이온 제거 filter를 동시에 사용한 Milli-Q system에서 얻은 18M Ω cm의 순수한 물로써 유기물 없이 표면압을 가하여 표면에 떠있는 입자가 거의 없음을 확인하였다. 실험에 사용된 위의 시약들은 구입후 추가 정제없이 그대로 사용하였다.

본 실험에 사용된 trough는 영국 Joyce-Loebl사의 Langmuir trough IV로써 한 종류의 분자막만 입힐 수있게 되어있다. (그림 1) 그리고, PDA 실험을 위해 온도 조절이 가능하도록 항온조를 이용하여 ethylene-glycole을 순환시킬 수있게 장치를 구성하였다. Ellipsometer는 NII의 EL101로써 막의 두께 측정에 이용되었고, XRD는 Rigaku(Cu-K)로써 층의 규칙성과 한층의 두께를 산출하기 위해 사용되었으며, 표면의 상태를 보기위해 Normarsky 현미경을 사용하였다.

3. 실험 과정

Stearic acid를 chloroform에 1:3(mg:ml)의 비율로 녹인다음 250 μ l의 용액을 3.5l의 subphase 위에 spreading하였다. 첨가된 금속염의 농도는 3X10⁻³M이며 용매의 증발을 위해 spreading 한 후에 약 20분간 방치하였다. 기판으로 사용된 Si wafer는 4-5 inch wafer를 적당한 크기로 잘라 사용하였고 BOE 용액에 약 1분간 담근 후 DI water로 세척하고 질소 gas로 불어 말렸다. 수면에 퍼져있는 막을 고체 상태의 단분자막으로 만들기 위해 30cm²/min의 속도로 압축하여 60 dyn/cm의 압력을 유지한다음 기판을 수직으로 dipping하여 막을 입혔다. Dipping 속도는 2-4 cm/min였다. Subphase의 PH에 따른 막의 성질을 알아보기 위해 PH를 조절하며 실험하였다. PDA의 경우에는 PDA:chloroform=1:2(mg:ml)의 비율로 용액을 만들었으며 첨가된 BaCl₂·2H₂O의 농도는 5X10⁻⁴이었다. 온도 변화에 따른 특성을 알아보기위해 subphase의 온도가

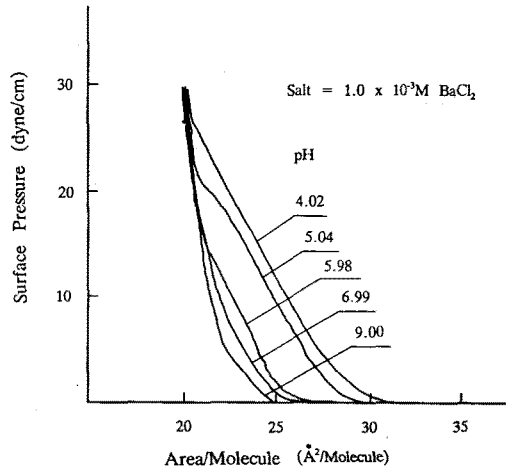


그림 2: Subphase의 PH에 따른 π -A curve 모양의 변화

12°C와 20°C에서 π -A curve를 그려보았다. 입혀진 막은 ellipsometer와 XRD를 사용하여 분석하였고 표면의 거칠기는 Normarsky 현미경으로 관찰하였다.

4. 실험 결과

막의 안정성은 subphase의 PH, 온도, 금속염의 농도등에 의해 쉽게 영향을 받기때문에 안정된 막을 얻기 위해서는 많은 실험을 통해 적정 조건을 찾는 것이 중요하다. 막의 상태를 쉽게 알아볼 수있는 방법의 하나가 π -A curve로 막이 깨지는 압력이나 액상의 존속 정도 또는 일정한 압력을 유지시키며 시간을 경과 시켰을 때 면적의 감소 여부등이 그 기준이 된다. 그림 2는 stearic acid를 spreading하여 subphase의 PH에 따라 π -A curve를 그린 것으로 PH가 낮을수록 액상을 나타내는 부분이 길어짐을 알 수있다. Dipping하여 막을 기판에 옮겨 본 결과 낮은 PH에서 아래와 같이 정의된 증착비가 1을 넘었는데 PH가 낮을수록 그 정도가 심했다.

$$\text{증착비} = \frac{\text{1회 dipping시 줄어든 막의 면적}}{\text{막이 입혀진 기판의 면적}}$$

이 사실들로부터 PH가 낮을수록 막이 연질이라는 것을 알 수있었다. 하지만 PH가 너무 높아도 막이 경화되어 기판에 입히는 과정에서 불안함을 보였다. 가장 안정된 특성을 보인 PH는 6-6.5 정도로 이 경우에는 Normarsky 현미경으로 보아서 거의 결함이 없음을 알 수있었다. 그림 3은 PH 5.98에서 입혀진 막에 대한 XRD 분석 결과이다. 이 그림으로부터 막이 층별로 규칙적인 층적이 되었음을 알 수있었고, 층간격이 24.3 Å으로 이론적인 stearic acid의 한 분자 길이(25 Å)와 거의 비슷함을 나타내었다.

PDA는 평상시 냉장고 속에 보관할 정도로 상온에서 불안정한 상태이므로 spreading하여 압력을 가하면 막의 성질은 더욱

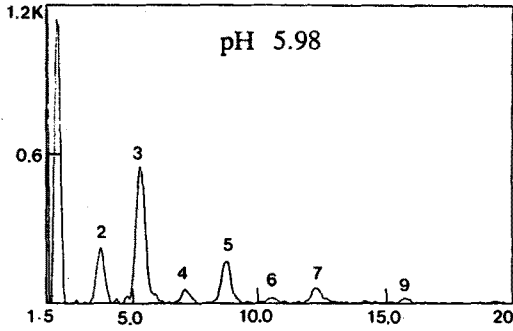


그림 3: 8 층의 stearic acid LB막의 XRD spectrum

불안해질 것이다. 따라서 상온보다 낮은 온도에서 막을 형성시킬 필요가 생겨 12°C에서 막을 입혔다. 더 이상의 낮은 온도는 막을 입히는 동안 기판에 이슬이 생겨 막에 결함을 초래하므로 채택하지 않았다. 그림 4는 상온과 12°C에서의 π -A curve를 나타내는 것으로 낮은 온도에서 막의 안정성이 크게 향상됨을 볼 수 있었다. 그리고 상온에서는 dipping 압력을 유지한 채로 시간을 경과시켰을 때 면적 감소 현상이 보였으나 12°C에서는 그런 현상을 볼 수 없었다. 그림 5는 stearic acid와 PDA를 여러 층 입힌 후 층수와 두께와의 관계를 ellipsometer로 측정한 결과로 stearic acid는 한 층의 평균 두께가 26.2Å으로 XRD 결과와 비슷하며 매우 선형적임을 알 수 있다. 하지만 PDA의 경우에는 초기에 몇층의 증착이 일어나지 않았음을 알 수 있었고 그 것을 감안했을 때 한 층의 두께는 32 Å이었다. 이는 이론적인 길이 37 Å보다 작은데 그원인은 막이 입혀지는 과정에서 분자들이 기울어지기 때문으로 생각되며 이 가정으로 경사각을 계산하면 30°이다. 이는 Tiede의⁸ 결과와 거의 일치한다. 또한 PDA로 10층의 막을 입힌 후 막 전체에 대한 균일도를 ellipsometer로 측정한 결과 315±10Å으로 균일도가 매우 좋음을 알 수 있었다.

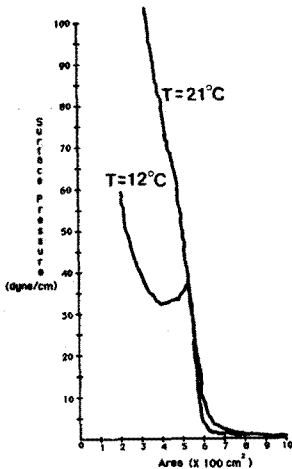


그림 4: 온도 변화에 따른 PDA LB막의 π -A 특성 곡선

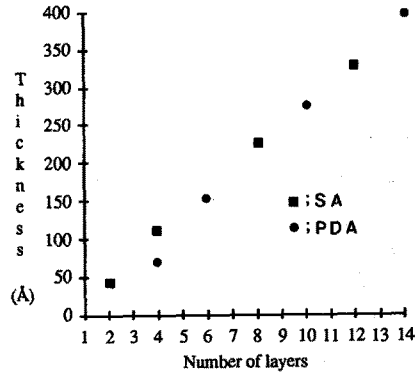


그림 5: Ellipsometer로 측정한 막의 층수와 두께와의 관계

5. 결론

LB막은 subphase의 상태에 매우 민감한데 PH, 온도를 변화시키며 행한 실험들로부터 확인 할 수 있었고 적절한 조건에서 입혀진 막의 성질에 대하여 정밀한 분석은 이루어지지 않았지만 XRD, ellipsometer, Normarsky 현미경으로 관찰한 결과 비교적 양호한 막을 얻을 수 있음을 알았다. 이러한 결과들을 토대로 PDA LB막을 이용한 절연막, photoresist pattern 형성 연구등이 계속 진행되어질 것이다.

6. 참고문헌

1. F. L. Carter (editor), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, 1982
2. M. Barissov (editor), *Molecular Electronics*, World Scientific, Singapore, 1987
3. G. G. Roberts, *Advances in Physics*, Vol. 34, No. 4, 475, 1985
4. *Thin Solid Films*, Vol. 99, 132-134, 159, 160
5. K. Ogawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. 5, 855, 1988
6. A. S. Dewa, et al. *Thin Solid Films*, Vol. 132, 27, 1985
7. H. Bassler, *Polydiacetylene*, Springer-Verlag, New York, 1, 1981
8. B. Tiede, G. Lieser, *Journal of Colloid and Interface science*, Vol. 88, No. 2, 1982