

BAM(Brewster angle microscopy)을 이용한
PAAS(Polyamic Acid Alkylamine Salts)의
Langmuir막과 Langmuir-Blodgett막의 특성 연구

A Study on the PAAS(Polyamic Acid Alkylamine Salts)
Langmuir Films and Langmuir-Blodgett Films
using BAM(Brewster angle microscopy)

이 승 열* : 홍익대학교 전기제어공학과
강 도 열 : 홍익대학교 전기제어공학과
김 태 완 : 홍익대학교 물리학과

Seung-Yop Lee* : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hongik Univ.
Dou-Yol Kang : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hongik Univ.
Tae Wan Kim : Dept. of Physics, Hongik Univ.

ABSTRACT

Brewster angle microscopy(BAM) makes it possible to observe the monolayer states on the water subphase and the phase transitions from a gaseous phase via a expanded phase to a condensed phase. Also BAM can be used to observe the films on the solid substrate such as Langmuir-Blodgett(LB) films. In this paper Polyamic Acid Alkylamine Salts(PAAS) was used for forming L films and LB films and π -A isotherm showed pressure of each phase. We obtained BAM images as surface pressure increased. Images of LB films were compared with data from ellipsometry which was used to measure the film thickness. Images of both L films and LB films were analyzed with computer in the point of brightness.

1. 서 론

20 세기 초에 진공관이 개발된 이래 오늘날에 이르기까지 전기 및 전자 공학 분야에서는 과거에 생각할 수 없었던 큰 변혁이 이루어지고 있다. 특히 실리콘을 주 소재로 한 IC, LSI, VLSI 등의 집적 회로 소자의 응용이 보편화됨에 따라 이와 관련된 미세 회로 집적 기술 또한 많은 발전을 거듭하고 있다. 그러나 실리콘과 같은 무기물을 주 소재로 한 집적 회로의 극소 제작은 현재 그 한계점이 인식되고 있다. 따라서 기존의 무기 재료로는 크기 및 가공 기술면에서 큰 어려움을 느끼게 되었고 그에 따라 새로운 형태의 재료 즉, 유기물을 재료로 하는 박막에 관한 연구가 시작되었다.

유기 초박막의 제작에는 여러 가지 방법이 있는데, 그 중에서도 Langmuir-Blodgett(LB) 법은 분자 전자 소자 개발을 위한 기초적 연구에 유력한 방법으로 각광받고 있으며, 본 연구에서도 이 방법을 이용하였다.

LB법이란 소수기와 친수기를 갖는 양친매성 분자의 성질을 이용하여 수면상의 유기 물질에 적당한 표면압을 가한 후 단분자층을 형성하여 고체 기판 위에 한 층씩 누적하는 방법이다. 이 때 무엇보다 중요한 것은 수면 상에 형성된 단분자막(L막)의 상태인데, 본 논문에서는 이러한 L막의 상태에 대해서 Brewster Angle Microscopy(BAM)을 사용하여 연구하였다.

2. 실험 방법

L막과 LB막을 제작하기 위한 성막 물질로는 화학적, 열적 안정성 뿐만 아니라 전기 절연성 및 기계적 성질이 우수한 유기 유전체인 polyimide의 전구체인 Polyamic Acid Alkylamine Salts(PAAS)를 사용하였다.¹⁾ π -A 등온선 측정과 L막을 형성하여 LB막을 제작하기 위한 누적 장치로는 trough의 실용 면적이 50mm×300mm인 moving wall형 LB 장치(NL-LB-140S-MWC)를 사용하였다. BAM 측정은 LB막 누적에 사용된 누적 장치와 한 쌍을 이루는 현미경인 NL-EMM633S를 사용하였고 CCD 카메라를 통해 받아들인 영상을 컴퓨터를 사용하여 그림 파일로 저장하여 처리하였다. LB막은 기체 상태, 액체 상태 그리고 고체 상태에서 각각 Y-형태로 20층씩을 제작하였고, 두께 측정을 위한 타원 해석기는 파장이 632.8 nm인 He-Ne laser를 광원으로 사용하는 Plasmos SD2100을 사용하였다.

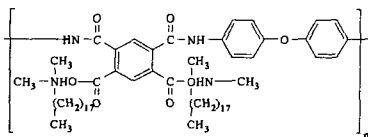


그림 1. PAAS의 분자 구조.

3. 관계 이론

BAM 측정에 사용되는 광원은 파장이

632.8 nm인 laser이다. 빛은 전자기파이므로 전기장 성분을 가진다. 일반적으로 빛이 진행할 때, 전기장 성분은 모든 방향으로 진동을 한다. 전기장 성분이 일정한 방향으로만 진동을 하는 경우 편광되었다고 하고, 이렇게 한쪽 방향으로만 진동하는 전기장 성분이 편광 평면에 평행하게 입사되는 빛을 p-편광파라고 한다.²⁾³⁾ p-편광된 빛이 특정한 각도로 입사하게 되면 매질의 표면에서 반사가 일어나지 않게 되는데, 이 때의 입사각을 브루스터각(Brewster angle)이라 한다.⁴⁾ p-편광파가 브루스터각으로 입사하게 되면 반사가 일어나지 않지만 매질의 표면에 굴절률이 다른 물질이 존재하게 되면 반사가 일어나게 된다. BAM은 이 때의 반사광을 이용하여 계면 상태에 존재하는 물질의 특성을 영상화하는 microscope로서 이러한 원리를 이용하면 수면 상에 형성된 단분자막의 상태를 직접적으로 확인할 수 있다.⁵⁾

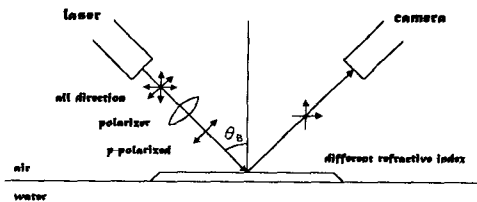


그림 2. BAM의 원리.

4. 실험 결과 및 검토

π -A 등온선 측정

수면 상에 형성된 단분자막의 상태를 알아보기 위하여 가장 널리 사용되는 방법은 수면 상에 분포하는 성막 분자들의 표면압과 점유 면적의 관계를 확인하는 것이다. 이를 π -A 등온선이라 하는데, PAAS의 π -A 등온선은 [그림 3]과 같다.

π -A 등온선으로부터 PAAS의 분자당 극한 면적은 약 135 Å²임을 알 수 있는데, 이는 이론적인 값과 거의 일치한다. 또한 π -A 등온선으로부터 수면 상에 형성된 단분자막(L

막)의 상태를 알 수 있는데, 각 상태에 따른 표면압을 [표 1]에 나타내었다.

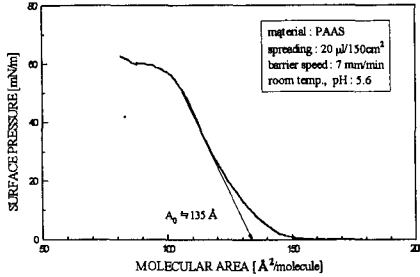


그림 3. PAAS의 π -A 등온선.

표 1. PAAS L막의 각 상태에 따른 표면압.

	표면 압
기체상태	0mN/m~2mN/m
기체상태+액체상태	2mN/m~4mN/m
액체상태	4mN/m~17mN/m
액체상태+고체상태	17mN/m~25mN/m
고체상태	25mN/m~50mN/m
붕괴상태	50mN/m 이상

PAAS L막의 BAM 측정

[그림 4]는 수면 상에 형성된 PAAS L막을 압축시켜 표면압의 변화에 따른 단분자막의 상태 변화를 BAM으로 측정된 영상이다. [그림 4(a)]는 성막 물질을 수면 위에 분산한 직후 분자들이 이루는 domain들이 물을 사이에 두고 나뉘어져 있는 상태로서 각 domain들은 기체 상태를 이루고 있다. 표면압이 증가함에 따라 기체 상태[그림 4(b)]와 기체 상태와 액체 상태가 공존하는 중간 상태[그림 4(c)]를 거쳐 액체 상태[그림 4(d)]에 도달하게 된다. 중간 상태에 존재하는 빛나는 점들은 기체 상태에서 부분적으로 정렬된 부분에 모여 있던 분자들이 구심점이 되어 부분적인 액체 상태를 형성하게 되고, 주변의 분자들을 흡수하여 그 크기가 점점 커져가는 현상을 보여준다.⁶⁾

이렇게 형성된 액체 상태에서 또 다시 부분적으로 고체 상태가 이루어져[그림 4(e)] 마침내 전반적인 고체 상태[그림 4(f)]로 진행된다. [그림 4(g)]는 고체 상태의 균일한 막이 붕괴되어 여러 개의 조각으로 분리된 모습을 보여주며 [그림 4(h)]는 이렇게 조각난 막의 집합체이다.

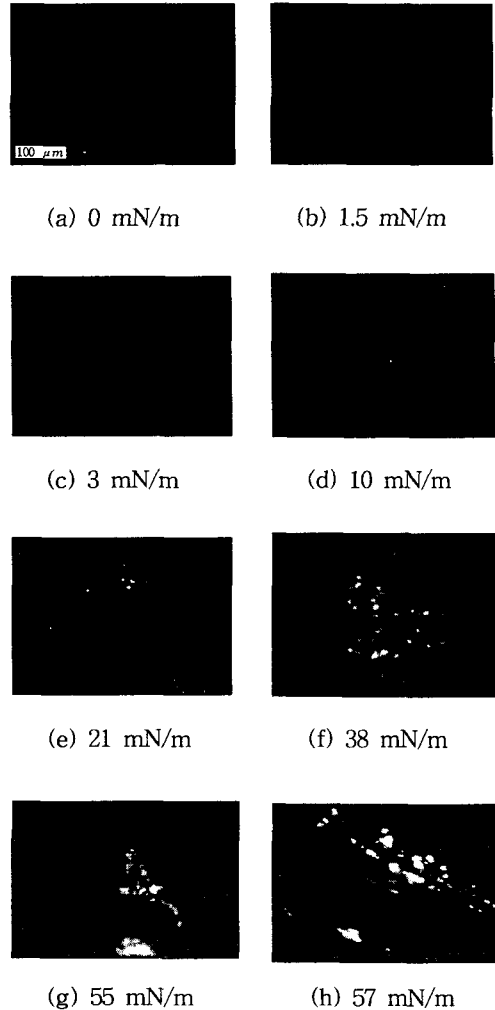


그림 4. PAAS L막의 BAM 영상.

PAAS LB막의 BAM 측정

[그림 5]는 기체 상태, 액체 상태 그리고 고체 상태에서 각각 고체 기판(유리)위에 LB막을 Y-형태로 20층씩 누적하여 막의 표면

상태를 BAM으로 측정된 영상이다. [그림 5(a)]는 기체 상태에서 누적된 LB막으로서 왼쪽에 밝게 빛나는 점은 크기가 약 $10\ \mu\text{m}$ 정도인데, PAAS 분자 수천 개가 뭉쳐 있는 상태라고 할 수 있다. 액체 상태 LB막[그림 5(b)]에서는 부분적으로 정렬된 분자군들을 볼 수 있는데, 이 때의 분자군 단위도 PAAS 분자 수천 개의 집합이며, 이는 고체 상태의 LB막[그림 5(c)]에서 크기가 더욱 증가하여 광범위하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 고체 상태의 LB막에서 분자군들은 크기뿐만 아니라 그 숫자도 훨씬 더 많아져서 전체적으로 균일한 분포를 이루어 양질의 막을 형성한다. [그림 5(d)]는 붕괴된 상태를 LB막으로 누적했을 때의 모습인데 막이 깨져서 주름이 진 것을 볼 수 있다.

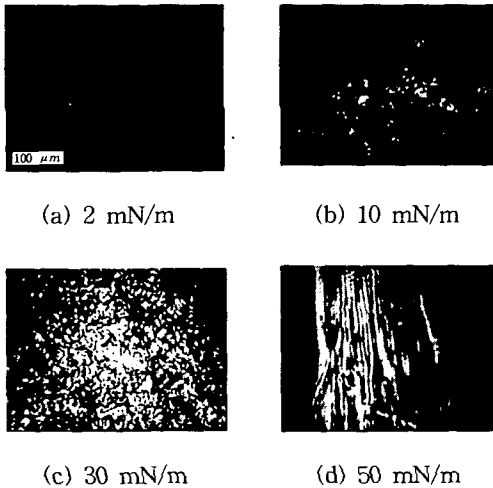


그림 5. PAAS LB막의 BAM 영상.

BAM 영상의 밝기에 따른 해석

BAM으로 측정된 영상에서의 밝기(intensity)는 막의 두께(height)에 따라 변하므로, 표면압에 따른 각 상태의 영상을 화소(pixel) 단위로 나누고 각 화소의 밝기를 256개로 세분화하면 상태에 따른 영상의 특성을 통계적으로 확인할 수 있다. [그림 6]과 [그림 7]은 각각 PAAS L막과 LB막의 기체 상태,

액체 상태 그리고 고체 상태의 밝기를 나타낸 것으로 기체 상태에서 액체 상태를 거쳐 고체 상태로 갈수록 영상이 밝아지는 것을 볼 수 있다.

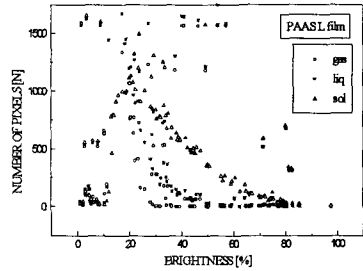


그림 6. PAAS L막의 밝기.

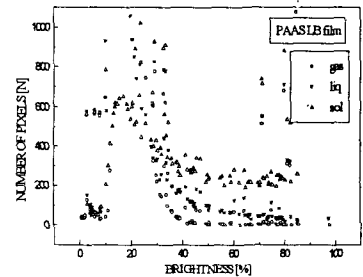
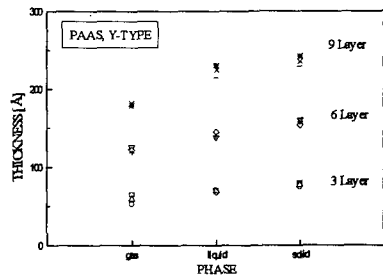


그림 7. PAAS LB막의 밝기.

타원 해석법에 의한 두께 측정

[그림 8]은 타원 해석기(ellipsometer)를 이용하여 LB막의 두께를 측정된 것이다. 고체 상태, 액체 상태, 기체 상태에서의 한층당 막의 두께는 각각 $26\ \text{\AA}$, $24\ \text{\AA}$, $20\ \text{\AA}$ 정도로 계산되었으며 세 경우 모두 누적 층수에 따라 선형적으로 두께가 증가하여 막의 누적 제어가 잘 이루어졌음을 보여준다.



150 그림 8. 타원 해석기를 이용한 LB막의 두께 측정.

5. 결 론

근래 들어 유전 재료로 각광받고 있는 polyimide의 전구체인 PAAS를 사용하여,

- i) π -A 등온선 실험으로부터 각 상태에 따른 표면압을 확인하였고,
- ii) BAM 측정으로부터 수면상의 L막이 표면압의 증가에 따라 어떠한 상태로 존재하는지와,
- iii) 각 상태에서 누적된 LB막의 표면 특성이 어떠한가를 확인하였으며,
- iv) 이 때 얻어진 BAM 영상을 밝기에 따라 구별하고,
- v) 타원 해석기 측정으로부터 막의 누적 제어와 한 층당 두께를 측정하였다.

참고 문헌

1. D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother, *POLYIMIDE*, Blackie, 1990, pp. 227-230.
2. R. M. A. Azzam, A. R. M. Zaghoul and N. M. Bashara, *J. Opt. Soc. Am.* 65, 252, 1975 ; 65, 1464, 1975.
3. M. Ruiz-Urbeita and E. M. Sparrow, *J. Opt. Soc. Am.* 62, 1188, 1972 ; 63, 194, 1973.
4. Michael C. Petty, *Langmuir-Blodgett films An Introduction*, p. 213, 1996.
5. Michael C. Petty, *Langmuir-Blodgett films An Introduction*, p. 23, 1996.
6. Michael C. Petty, *Langmuir-Blodgett films An Introduction*, pp. 17-30, 1996.