

Langmuir-Blodgett(LB) 유기 초박막의 전기적 특성에 관한 연구

^a이 호 식^u, ^a이 승 엽, ^b이 원 재, ^c김 태 완, ^a강 도 열

a : 홍익대학교 전기제어공학과 b : 경원전문대 전자과 c : 홍익대학교 물리학과 d : LG 전선

Electrical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Organic Ultrathin Films

^aHo Sik Lee,^u ^aSeung Yop Lee, ^bWon Jae Lee, ^cTae Wan Kim, and ^aDou Yol Kang

a : Dept. of Electrical & Control Eng., Hongik University

b : Dept. of Electronics, Kyungwon University

c : Dept. of Physics, Hongik University

d : LG Cable Co.

Abstract - This paper describes the thermally stimulated current(TSC) measurements arachidic acid(AA) and polyamic acid alkylamine salts(PAAS) LB film, which is a precursor of polyimide(PI). The measurements were performed from room temperature to about 250°C and the temperature was increased at a rate of 0.02 °C/s linearly[4]. It shows that peaks of TSC are observed at about 80°C in the arachidic acid and about 80°C, 160°C in the PAAS LB films. The DSC and TGA of PAAS, arachidic acid are measure. Monolayer phases on the water subphase such as Langmuir(L) films and the phase transitions from gas phase to solid phase via liquid phase are observed using Brewster angle microscopy(BAM). BAM is also used to observe the Langmuir-Blodgett(LB) films.

따라 유기 분자막의 구조와 상태가 변화한다는 것을 연구하고자, 대표적 측정 방법인 열자극 전류(Thermally stimulated current : TSC) 측정 방법을 수행하였다. 또한 물질의 morphology를 알아보기 위하여 Brewster Angle Microscopy(BAM)을 이용하여 수면 상에 형성된 단분자막의 상태 변화를 기체 상태에서 액체 상태를 거쳐 고체 상태에 이르기까지를 관찰하였다[3]. 또한 BAM을 이용하여 Langmuir-Blodgett(LB)막도 관찰하였다. 본 연구에 사용된 시료는 열적, 화학적 그리고 기계적으로 안정한 polyimide의 전구체로서 imide화전의 온도에 관한 연구를 수행하고자 상온에서부터 약 250°C까지 온도를 0.02 °C/s 으로 상승시키면서 실험을 하였으며 또한 이 시료와 비교하기 위하여 arachidic acid도 또한 TSC를 수행하였다[1]. 그리고 각 시료의 온도에 대한 정보를 얻기 위하여 열시차 분석(Differential scanning calorimetry : DSC), 열중량 분석(Thermogravimetric : TGA)을 측정하여 TSC 실험과 비교하였다[2].

1. 서 론

반도체의 발명으로 인하여 발전을 거듭한 현대 산업은 최근 초소형화, 고집적화에 노력을 집중하고 있으며, 또한 이를 위한 연구가 계속되고 있다. 이의 한가지 방법이 유기 분자 전자 소자의 개발이다. 따라서 유기 분자를 이용한 분자 전자소자의 제작과 제작된 분자전자소자의 물성 평가는 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재 유기 분자를 이용한 분자전자소자 제작 방법의 하나로 널리 알려진 분자 단위의 제어 및 두께 제어가 간단하고 또한 분자 배향 등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있다[1].

본 연구에는 polyimide(PI)의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS)와 arachidic acid(AA)를 LB법을 사용하여 제작하여 LB막의 외부에서 자극(열)을 가할 때 막 구성 분자의 동적 거동에

2. 본 론

2.1 실험 방법

Polyimide(PI)의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS) LB 박막을 제작하기 위해서 PAAS를 benzene과 DMAc(N-N Dimethylacetamide)를 1:1(체적비)로 혼합한 solvent에 녹여서 10⁻³ mol/l로 만들어 사용하였다. 또한 arachidic acid도 클로로포름(CHCl₃)에 녹여 역시 10⁻³ mol/l로 만들었다. 그림 1은 본 실험에서 사용한 PAAS의 성막 분자의 구조를 나타낸 것이다. LB막의 누적과 π-A 등온선 측정에 사용된 장비는 NL-LB-140S-MWC를 사용하였고, 표면 특성 측정을 위한 BAM은 EMM(NL-EMM 633S)를 사용하였다. 위의 두 장비를 각각 컴퓨터에 연결시켜 독립적으로

동작하게 하였다. 두께 측정을 위한 장비로는 Ellipsometer(Plasmos SD2100)를 사용하여 막의 두께를 층수별로 측정하였다.

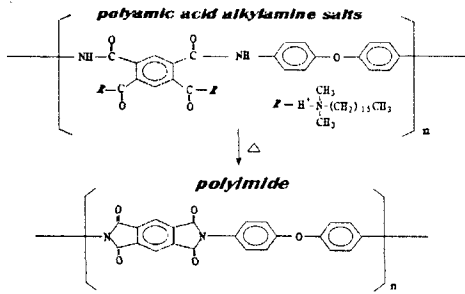


그림 1. 성막 분자의 구조.

2.2 실험 장비 및 조건

LB 박막을 제작하기 위한 누적 장비로는 NL-LB-140S-MWC moving wall type을 사용하여 Z-type 1층의 막을 제작하였으며, 이 때의 기판으로는 slide glass(26 × 75 × 1 mm)를 친수 처리하여 고온 진공 상태에서 건조하고 이에 금을 전극으로 진공 증착하여 준비하였다. 또한 TSC 실험을 위한 장비는 자체 제작한 장비를 사용하였으며, 측정 챔버 내의 진공도는 약 10^{-5} torr이었다. 측정 전류는 Keithley 617 electrometer를 사용하였으며, 모든 TSC 실험은 PC(NEC 9801 EX)를 사용하여 수행하였다.

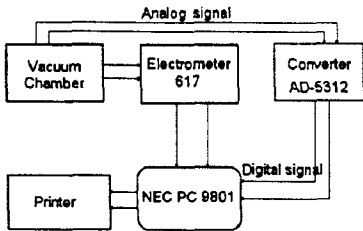
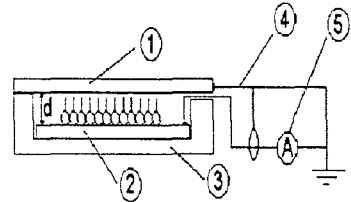


그림 2. 열자력 전류 측정 장비의 블록 선도.

그림 2는 TSC 측정 장치의 블록 선도를 나타낸 것으로서 각각의 장비에는 모두 GP-IB가 장착되어 있다. Converter(AD-5312)는 측정된 온도를 아날로그에서 디지털 신호로 바꾸어서 PC에 보내주는 장치이다

2.3 시편의 구조

진공 건조된 유리 기판 위에 금을 증착한 하부 전극 위에 LB법으로 Z-type으로 막을 1층 누적하였다. 이에 상부 전극은 역시 금을 증착한 유리 기판을 약 $200\mu\text{m}$ 정도 간격을 두고 위치하였다. 그림 3은 TSC 실험의 상하부 전극의 모양을 확대해서 보여주는 것이다.



① 상부 전극 ② 하부 전극 ③ BN block
④ 금 선 ⑤ 전류계

그림 3. TSC 실험 시편의 구조.

3. 결 론

3.1 PAAS의 π -A isotherm

LB막 누적을 위한 최적 조건을 찾아보기 위하여 π -A isotherm을 실험하였다. 그림 4에서 보듯이 PAAS의 경우에는 적정 누적 표면압이 20 ~ 35mN/m 까지의 구간을 보이고 있다.

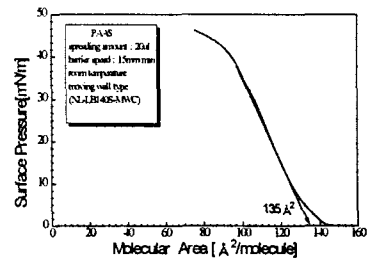


그림 4. PAAS의 π -A isotherm.

3.2 PAAS의 열자력 전류 측정

그림 5는 polyimide의 전구체인 PAAS의 열자력 전류 측정의 결과를 보인 것으로서 상온에서 약 250°C까지 1차 승온한 것이다. 그림에서 보면, 1차 승온 시에는 상온에서 약 80°C와 160°C에서 피크를 보이고 있다. 그림 6에서 PAAS의 DSC와 TAG의 측정 결과로서 그림에서 보면 약 80°C와 약 160°C에서 많은 변화를 보이는 것을 볼 수 있다.

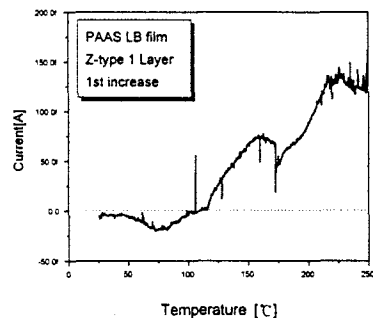


그림 5. PAAS LB 박막의 열자력 전류 측정.

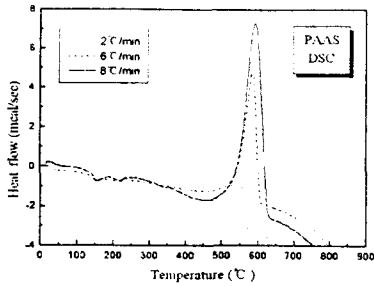


그림 6. PAAS의 DSC 측정.

3.3. PAAS L막의 BAM 영상

그림 7은 표면압의 변화에 따른 PAAS L막의 BAM 영상을 나타낸 것이다.

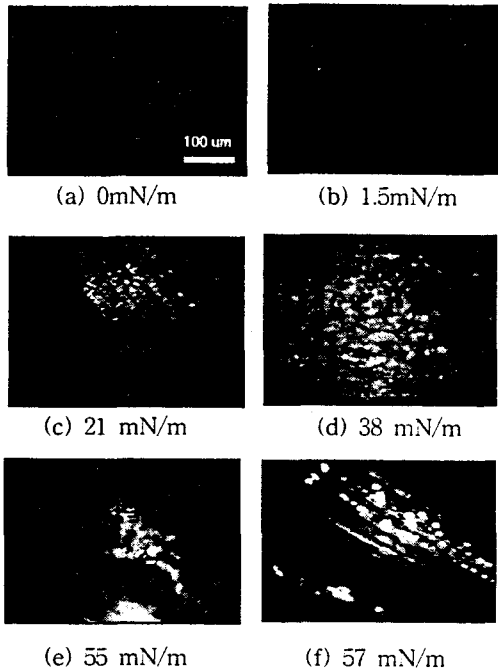
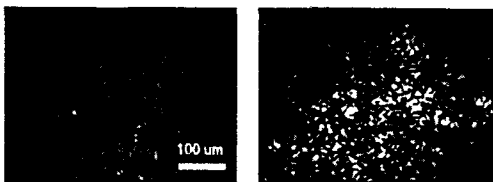


그림 7. PAAS L막의 BAM 영상.

3.4. PAAS LB막의 BAM 영상

그림 8은 유리 기관 위에 Y-type으로 20층을 누적한 PAAS LB막의 기체, 액체, 고체 상태의 BAM 영상을 나타낸다.



(a) 2mN/m (b) 10mN/m



(c) 30 mN/m (d) 50 mN/m

그림 8. PAAS LB막의 BAM 영상.

4. 결론

Polyimide(PI)의 전구체인 PAAS의 시료를 LB박막으로 제작하여 열자극 전류를 상온에서 250°C까지 측정한 결과는 다음과 같다.

- i) AA의 경우 약 80°C에서 TSC 피크를 얻었다.
- ii) PAAS의 경우에는 약 80°C와 160°C부근에서 두 개의 TSC 피크를 얻었다.

이는 alkyl기에 의한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 PAAS와 AA의 DSC 측정의 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

또한 PAAS의 L막과 LB막의 BAM의 결과는

- i) π -A 등온선 실험으로 각 상태가 존재함을 밝혔다.
- ii) 각 상태의 전이와 각 상태별 막의 상태를 관찰하였다.

Acknowledgment

This research was supported by NON DIRECTED RESEARCH FUND, Korea Research Foundation, 1996.

[참고문헌]

- [1] A. Ulman, "An introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 1991.
- [2] I. Bessonov et al., "Polyimide - Thermally Stable Polymers", Plenum Publishing Corp, New York, 1987.
- [3] R. Jensen & J. Lai, "In polymer for electronic Applications", edited by J. Lai, CRC press, 1989.
- [4] Kubota, Takahashi, and Iwamoto, "Study of the thermally stimulated discharge in single monolayers and heterostructured films", Thin Solid Films, vol. 243, pp. 493-496, 1995.