

Langmuir-Blodgett(LB) 박막의 열자격 전류 연구
[A study on the Thermally stimulated current(TSC) of the
Langmuir-Blodgett(LB) films]

이호식*, 이원재[§], 김태완[&], 강도열*

* 홍익대학교 전기제어공학과

§ 경원전문대학교 전자과

& 홍익대학교 물리학과

Abstract

This paper describes the thermally stimulated current (TSC) measurements of arachidic acid and polyamic acid alkylamine salt(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 K/s linearly. 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. Results of these measurements indicate that one peak at 80°C is resulted from alkyl group; the other peak at 160°C is due to alkyl and C-O group of PAAS. Additional large peak at about 160°C is due to dipole moments in the PAAS films. The DSC of PAAS, arachidic acid and octadecylamine are measured. Thermal imidization was performed at 300°C for 1 hour by our pre study.

1. 서론

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 개발이며, 이러한 방법의 하나로 널리 알려진 분자 단위의 제어 및 두께 제어가 간단하고 또한 분자 배향등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있으며, 또한 이를 위한 연구의 기초가 되는 박막의 제조 방법인 spin-coating법이 있다.

본 연구에는 polyimide(PI)의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS)와 arachidic acid(AA)를 LB법을 사용하여 제작하여 온도에 대한 물성적 특성을 연구하고, 대표적 측정 방법인 열자격 전류(Thermally stimulated current, TSC) 측정 방법을 수행하였다. 본 연구에 사용된 시료는 열적, 화학적 그리고 기계적으로 안정한 polyimide의 전구체로서 imide화 전의 온도에

관한 연구를 수행하고자 상온에서부터 약 250°C 까지 온도를 0.02 K/s 으로 상승시키면서 실험을 하였으며, 또한 이 시료와 비교하기 위하여 arachidic acid도 또한 TSC를 수행하였다. 그리고 각 시료의 온도에 대한 정보를 얻기 위하여 DSC, TGA를 측정하여 TSC 실험과 비교하였다.

2. 실험 방법

1) 성막 분자의 구조

polyimide(PI)의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS) LB 박막을 제작하기 위하여 PAAS를 benzene과 DMAc(N-NDimethylacetamide)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 실험에 사용된 PAAS의 성막 분자의 구조를 나타낸 것이다.

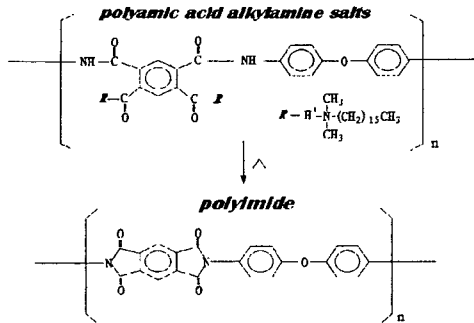


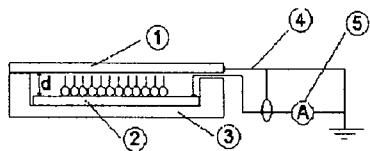
그림 1. 성막 분자의 구조.

2) 실험 장비 및 조건

LB 박막을 제작하기 위한 누적 장비로는 NLE 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 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.

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 μ m정도 간격을 두고 위치하며, 여기서 유도되는 전류를 외부 회로를 통해 측정하였다. 그림 2는 TSC 실험의 상하부 전극의 모양을 확대해서 보여주는 것이다.



① 상부 전극 ② 하부 전극
③ BN block ④ 금 선 ⑤ 전류계
그림 2. TSC 실험 시편의 구조.

3. 실험 결과 및 고찰

1) AA 및 PAAS의 π -A isotherm

LB막 누적을 위한 최적 조건을 찾아보기 위하여 π -A isotherm을 실험하였다. 그림 3와 4에서 보듯이 고체막을 형성하는 구간은 AA의 경우에는 20 ~ 45mN/m까지의 구간으로 측정되고 있으며, PAAS의 경우에는 20 ~ 35mN/m까지의 구간을 보이고 있다. 따라서 두 시료 모두 35mN/m에서 막을 누적하였다.

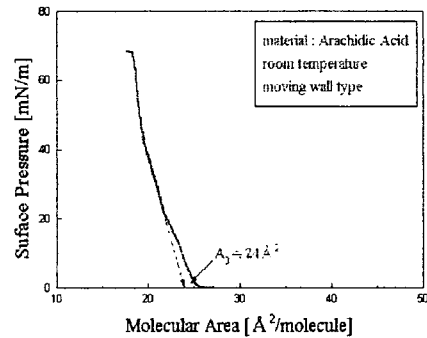


그림 3. Arachidic acid(AA)의 π -A isotherm.

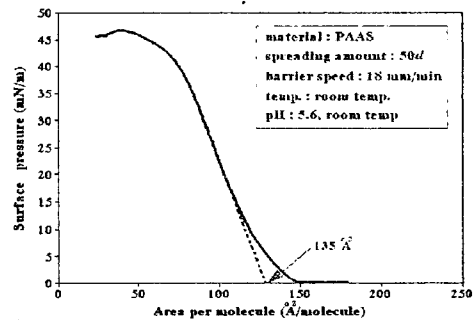


그림 4. PAAS의 π -A isotherm.

2) Arachidic acid(AA)의 열자력 전류 측정

그림 5는 LB막 Z-type 1층의 TSC의 측정 결과이다. 약 80 $^{\circ}$ C 부근에서 피크를 보이고 있다. 이는 AA의 녹는점이 약 77 $^{\circ}$ C인 것으로서 알 수 있으며, 이는 그림 7의 DSC 측정 결과를 통하여도 알 수 있다.

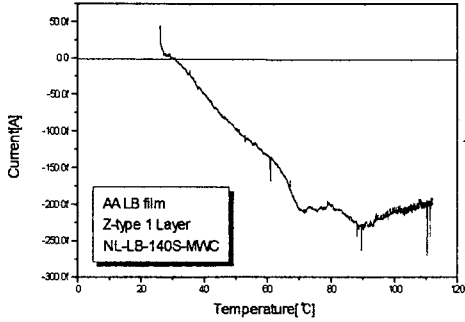


그림 5. Arachidic acid(AA) LB 박막의 열자적 전류 측정.

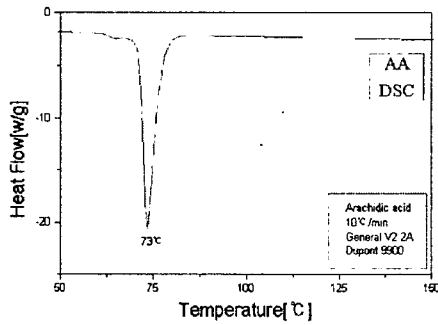


그림 6. Arachidic acid(AA)의 DSC 측정.

3) PAAS의 열자적 전류 측정

그림 7은 polyimide의 전구체인 PAAS의 열자적 전류 측정의 결과를 보인 것으로서 상온에서 약 250°C까지 1차 승온을 한 후에 다시 상온에서 2차로 약 250°C까지 승온한 것이다. 그림에서 보면, 1차 승온시에는 상온에서 약 80°C와 160°C에서 피크를 보이고 있다. 저온에서의 피크는 alkyl기에 의한 피크로 보이며, 이는 앞의 AA의 TSC의 측정과 비슷한 결과를 보이고 있다. 또한 고온 부분인 160°C에서의 피크는 역시 alkyl기가 거의 다 녹은 후 어느 정도 imide화가 되어서 나타나는 것으로 보이며, 더 높은 온도 부분의 피크는 alkyl기에 의한 것보다는 imide화에 의한 polyimide의 C-O 기에 의한 것으로 사료된다. 이 또한 PAAS의 DSC와 TGA의 측정으로부터 알 수 있다. 그림 8은 PAAS 박막의 2차 승온에 대한 열자적전류 측정을 보인 것이다. 그리고 2차 승온에서의 피크 양상을 보면, 1차 승온에서 보이던 피크가 상당히 약하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 역시 1차 승온에서 어느 정도

imide화가 일어나서 alkyl기에 의한 영향은 거의 사라지고 polyimide에 의한 영향만 보이는 것으로 생각된다. 이처럼 한 번의 온도 상승으로 어느 정도 imide화가 일어나는 것은 LB 박막의 두께가 매우 얇아서 한 번의 온도 상승으로도 시료가 충분한 열을 받아서 이같은 영향을 보이는 것 같으며, 또한 bulk 상태보다는 배열이 잘 되어 있는 LB박막이기 때문에 훨씬 쉽게 alkyl기가 녹는 것으로 생각된다.

그림 9는 PAAS의 DSC와 측정 결과로서 그림에서 보면 약 80°C와 약 160°C에서 많은 변화를 보이는 것을 볼 수 있다.

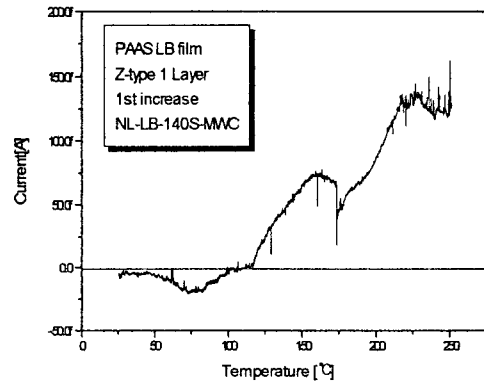


그림 7. PAAS LB 박막의 열자적 전류 측정 (1차 승온).

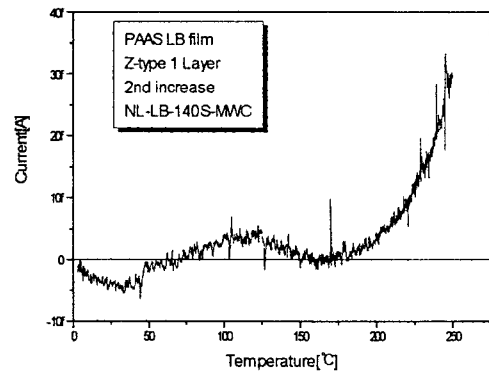


그림 8. PAAS박막의 열자적전류(2차 승온).

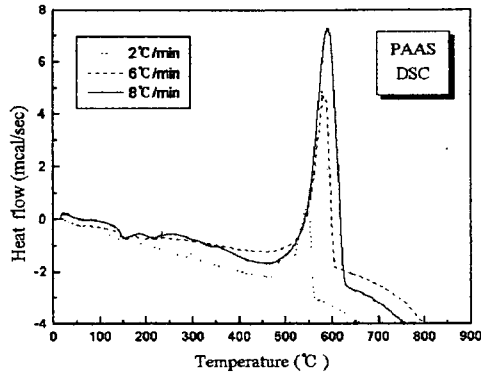


그림 9. PAAS의 DSC 측정.

4. Conclusions

polyimide(PI)의 전구체인 PAAS의 시료를 10^{-3} mol/l로 솔벤트(benzene : DMAc = 1:1)에 녹인 후 LB법으로 박막을 제작하여 열자격 전류(thermally stimulated current, TSC) 측정을 상온에서부터 250°C까지 온도를 0.02K/s의 속도로 상승시키면서 측정한 결과는 다음과 같다.

첫째, arachidic acid의 LB박막을 열자격전류 실험을 한 결과 약 80°C에서 하나의 피크를 얻으며, 이는 DSC의 측정과 비교하여 어느 정도 일치하는 것을 알 수 있었다.

둘째, polyimide(PI)의 전구체인 PAAS의 열자격 전류 측정 결과에서는 첫 번째 승온에서 약 80°C와 160°C에서의 두 개의 피크를 얻었다. 첫 번째 피크는 alkyl기에 의한 영향으로 나타나는 것으로 생각되며, 두 번째 피크는 alkyl기에 의한 영향보다는 polyimide 자체에 의한 영향에 의해 나타나는 피크로 사료된다. 이는 역시 PAAS의 DSC 및 TGA의 측정의 결과에서 볼 수 있다. 또한 두 번째 온도 상승에서는 약 80°C 부근에서 보이던 피크가 보이지 않으며, 약 160°C 부근의 피크도 매우 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 승온시에 PAAS가 어느 정도 imide화가 되어서 나타나는 현상으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단(961-0915-073-1)의 지원에 의하여 수행되었으며, 또한 본 실험에 많은 도움을 주신 동경공업대학의 Iwamoto교수님과 김우연 선생님께 감사드립니다.

Reference

1. A. Ulman, "An introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 1991.
2. I. Bessonov et al., "Polyimide - Thermally Stable Polymers", Plenum Publishing Co., New York, 1987.
3. R. Jensen & J. Lai, "In polymer for electronic Applications", edited by J. Lai, CRC press, 1989.
4. 박준수, 이호식, 김태완, 손병청, 강도열, "Polyimide LB막의 전기적 특성", 한국 전기 전자 재료학회 춘계학술대회 논문집, 1995.
5. 이원재, " 폴리이미드에서 열자격전류에 의한 쌍극자와 이온성 공간 전하의 평가", 홍익대학교 박사 학위 논문, 1988.
6. Kubota, Takahashi, Iwamoto, "Study of the thermally stimulated discharge in single monolayers and heterostructured films", Thin Solid Films, 243, PP. 493-496, 1994.
7. 오세중, " Al/LB/Al, Au/LB/Au 전극 구조에서 Arachidic acid LB막 누적 조건의 비교 연구" 홍익대학교 석사 학위 논문, 1993
8. Kubota, Takahashi, Iwamoto, "Measurement of displacement current across singlemonolayers with thermal stimulation" American Institute of Physics, Rev. Sci. Instrum. Vol. 64, No. 9, pp.2627-2631, 1993