한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집 1997.

Polyamic Acid Alkylamine Salts(PAAS) Langmuir-Blodgett(LB) Films의 광학적 및 전기적 특성

이 승 엽, 강 도 열, 김 태 완

홍익대학교 서울시 마포구 상수동 72-1

Abstract

It is important to investigate the molecular arrangement and the orientational distribution in the study of LB films. Polarized UV/visible absorption spectra make it possible to reveal the molecular arrangement and the orientational distribution. It is clarified that the PAAS LB films have specific directions in the molecular arrangement and the orientational distribution, which are different in intensity corresponding to the surface pressure. Unpolarized UV/visible absorption spectra reveal that the surface pressure is proportional to the film thickness and is related to the molecular orientation. Current-Voltage(I-V) measurements provide that the current decreases as the surface pressure increases and there are certain phenomena called switching phenomena. Switching effect indicates that the current flows in high conductivity during on-state and suddenly decreases into low conductivity during off-state.

1. Introduction

근래들어 Langmuir-Blodgett(LB)법은 초박막을 제작하는데 있어서 매우 유용한 방법으로 각광받고 있다.[1] LB법은 화학적 증착법(CVD) 물리적 증착법(PVD)등과 같은 다른 여러 방법들에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있는데, 이중에서 가장 큰 장점은 막을 형성하는 분자들의 배향·배열 분포를 실험자의 의지대로 조절하는 것이 어느정도 가능하다는 것이다. 그 결과로 LB막의 성막 분자들은 특정한 방향으로 분포하게 된다. 본 논문에서 PAAS 분자들은 두 개의 일정한 방향으로 정렬되는데 이는 polarized UV/visible 흡광도 측정을 통해 확인되었다. 서로 다른 표면압에서 누적된 LB막은 흡광 피크의 위치와 모양은 같지만 크기에서 차이가 난다. 또한 PAAS LB막에서는 스위칭 효과라는 독특한 현상이 발생하는데[2] 이는 PAAS 분자 구조 내의 공액성 결합에서 전자들이 이동하며 일으키는 현상으로 생각된다.[3]

2. 실험 장비

실험에 사용된 성막 물질은 polyimide의 전구체인 PAAS를 사용하였는데 분자 구조는 그림 1에 나타내었다. 막 제작과 π-A 등온선 측정은 NLE사의 LB trough(NL-LB140S-MWC)를 사용하였다. 흡광도 측정을 위해서는 HP 8452A diode array type spectrophotometer가 사용되었고, 편광된 빛을 얻기 위해서는 Melles-Griot/Glan-Thompson polarizer가 사용되었다. 전기적

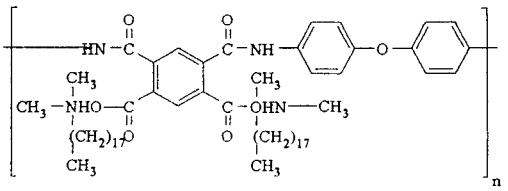
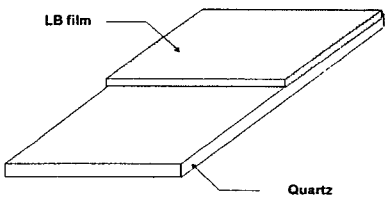
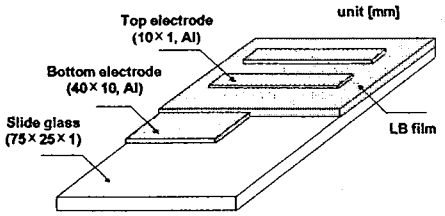


그림 1. PAAS의 분자구조

인 실험을 위해서 사용된 장비는 programmable Keithley 238이다. UV/visible 흡광도 측정을 위해 사용된 기판은 석영(quartz)을 사용하였고(그림 2a) I-V 특성 측정에 사용된 기판은 유리 기판 위에 알루미늄을 막의 상하부에 진공하에서($\sim 10^{-5}$ Torr) 증착하여 사용하였다.(그림 2b) 실험에 사용된 LB막은 Y-형태로 20층을 누적하여 사용하였다.



(a) 광학적 실험에 사용된 시편 구조.



(b) 전기적 실험에 사용된 시편 구조.

그림 2. 실험에 사용된 시편 구조.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. π-A 등온선

수면상에 형성된 단분자막의 분자 하나가 받는 표면압(π)과 이때의 분자가 차지하고 있는 점유 면적(A)과 의 관계를 π-A 등온선이라 하는데 그림 3에 나타내었다.

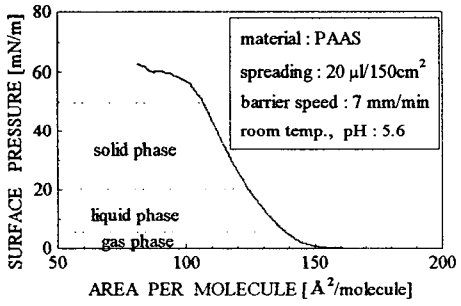


그림 3. PAAS의 π-A 등온선.

일반적으로 π-A 등온선은 기울기에 따라 기체 상태, 액체 상태 그리고 고체 상태의 세부분으로 나눌 수 있다. 이러한 상태의 사이에는 중간 상태가 존재하여 이전 상태에서 다음 상태로 넘어가는 단계의 매개체가 된다. PAAS의 경우 각 상태들을 그림 3에 구분하여 영역을 표시하였다. 각각의 상태를 대표하는 LB막은 기체 상태의 경우 표면압이 2 mN/m에서, 액체 상태의 경우 표면압이 10 mN/m에서, 고체 상태의 경우 표면압이 35 mN/m에서 각각 누적되었다.

3.2. UV/visible 흡광도 측정

흡광도에 관한 일반적인 식으로 Beer-Lambert의 법칙을 들 수 있는데 이 식은 다음과 같이 표현된다.[4] ;

$$A = abc \quad \text{---------- (1)}$$

A : 흡광도, a : 흡수 계수
b: 광의 경로, c: 농도

본 실험에서는 흡광 계수와 농도가 일정하게 고정되어 있으므로 흡광도에 관계되는 물리량은 광의 경로 뿐이다. 이는 막의 두께에 비례하므로 흡광도는 막의 두께에 비례한다고 할 수 있다. 그림 4는 기체 상태에서 액체 상태를 거쳐 고체 상태로 갈수록 흡광도가 증가함을 나타내는데 이는 막의 두께가 증가함을 의미한다.

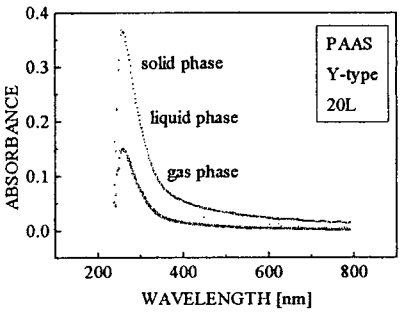


그림 4. PAAS LB films의 UV/visible 흡광도.

즉 막의 두께는 기체 상태에서 액체 상태를 거쳐 고체 상태로 갈수록 두꺼워짐을 의미한다.I

3.3. Polarized UV/visible 흡광도 측정

polarized UV/visible 흡광도는 성막 분자들의 배향·배열 분포를 나타낸다. 편광자를 이용하여 편광된 빛은 그림 5와 같이 편광각 α의 각을 가지고 기판에 수직하게 입사된다.

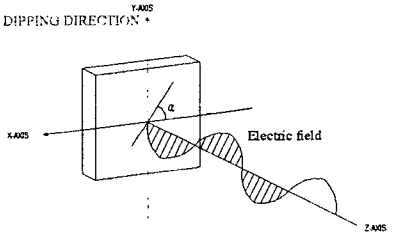
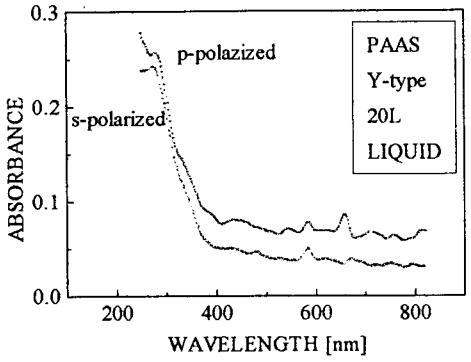
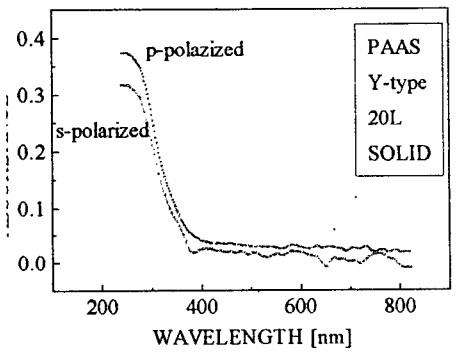


그림 5. 편광각 α로 입사된 빛.

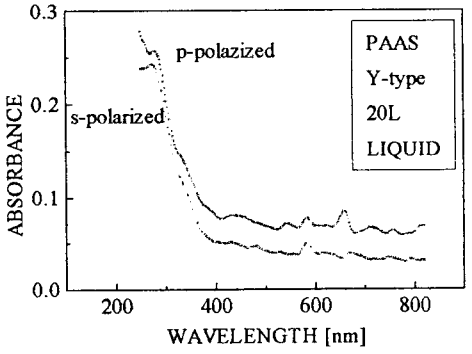
편광각 α가 0° 일 때의 빛을 p-편광파라 하고 α가 90° 일 때의 빛을 s-편광파라 한다. 편광된 빛이 입사되었을 때 분자들의 배향·배열 분포가 빛의 편광된 방향과 같으면 흡수가 크게 일어나고 빛의 편광된 방향과 수직하면 흡수가 작게 일어난다.



6. 기체 상태 LB막의 p- / s-편광파에 의한 흡수도.



7. 액체 상태 LB막의 p- / s-편광파에 의한 흡수도.



8. 고체 상태 LB막의 p- / s-편광파에 의한 흡수도.

6, 7, 8은 각각 기체 상태, 액체 상태, 고체 상태의 LB막의 p-편광파와 s-편광파의 흡광도를 비교한 ㄹ, p-편광파에 의한 흡수가 s-편광파에 의한 흡수보게 나타나는 것으로부터 성막 분자들이 p-편광파의 방향과 평행한 방향으로 분포하고 있음을 알 수 있 l욱 자세한 연구를 위해 편광각 α를 -90° 에서 9 지 10° 의 간격으로 변화시켜가며 흡수 피크의 최 λ_{max})을 나타내었다. 그림 9는 분자들이 일정한 방

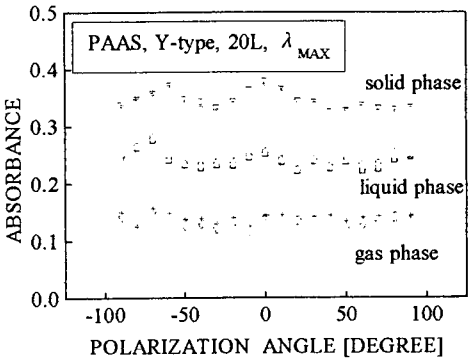


그림 9. 흡수치의 최대값(λ_{max}).

향, 즉 0° 와 60° 의 방향으로 분포하고 있음을 나타낸다. 기체 상태에서는 λ_{max}값이 무질서하고 특정한 경향을 보이지 않는데 반해 액체 상태와 고체 상태로 갈수록 -60° 와 0° 에서 뚜렷한 피크를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이러한 사실은 성막 분자들이 LB막을 형성할 때 그림 10과 같이 배열하고 있음을 나타낸다.

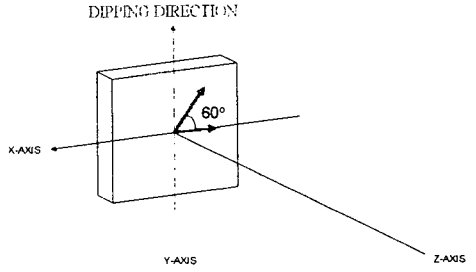


그림 10. 주요한 두 배열 방향.

3.4. I-V 특성

그림 11, 12, 13은 각각 기체 상태, 액체 상태, 고체 상태 PAAS LB막의 수직 방향의 전류-전압(I-V) 특성을 나타낸 것이다. 세가지 경우 모두 다음과 같은 특징을 관찰할 수 있다[5] ; 저전계 영역에서는 전류가 전압에 비례하여 흐르는데 이러한 구간을 오옴성 영역이라 한다. 고전계 영역에서는 전류가 전압의 제곱에 비례하여 흐르는데 이러한 구간을 공간 전하 제한 영역이라하며 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.[6] ;

$$I \propto V^2 \quad \text{----------} \quad (2)$$

또한 액체 상태의 약 0.07 V 부근과 고체 상태의 약 0.5 V 부근에서 전류값이 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 감소하기 이전에 전류가 잘흐르는 상태를 on-상태라 하고 감소 이후의 상태를 off-상태라 한다.

이러한 현상을 스위칭 현상이라 하는데 PAAS의 독특한 특성이다.

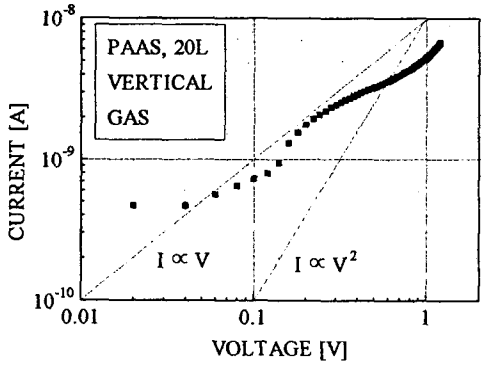


그림 11. 기체 상태 LB막의 I-V 특성.

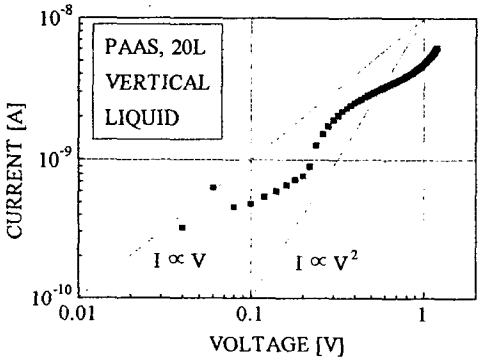


그림 12. 액체 상태 LB막의 I-V 특성.

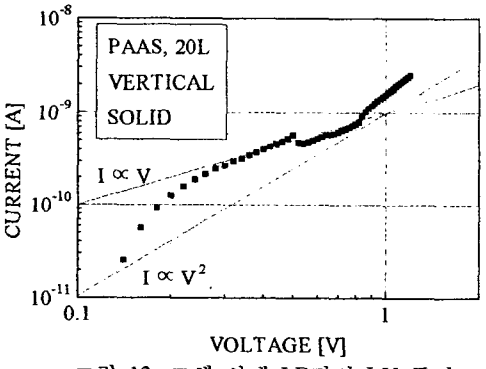


그림 13. 고체 상태 LB막의 I-V 특성.

이러한 스위칭 현상의 이유와 메카니즘에 대해서는 아직 확실하게 밝혀지지 않았지만 PAAS의 고유한 분자 구조에 기인하는 현상으로 보고되었다. 즉 분자 구조 내의 backbone에 존재하는 공액성 결합에서 전자들이 단결합과 이중 결합 사이를 이동할 때 분자 구조의 불규칙성 때문에 이러한 현상이 일어난다고 생각되어진다. 기체 상태 LB막에서는 분자들의 배향·배열이 불규칙하기 때문에 이러한 현상이 일어나지 않지만 액체 상태와 고체 상태에서는 분자들이 일정한 방향을 가지고 분포하기 때문에 전자들의 이동이 쉬워 스위칭 현상이 일어나기 쉽다. 이러한 원인으로 높은 표면압에서 누적한 LB막에서 스위칭 현상이 관찰되는 것이라 생각된다.

4. 결론

이상과 같은 실험 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

i) 막의 두께는 표면압에 비례한다.
ii) 분자들의 배향·배열 분포는 누적 방향과 수직한 방향에 대해 0° 와 60° 의 방향이다.
iii) 저전계 영역에서는 오옴성 영역이, 고전계 영역에서는 공간 전하 제한 영역이 존재한다.
iv) PAAS 분자 구조내에 존재하는 공액성 결합으로부터 기인하는 스위칭 현상이 존재한다.

이 논문은 1996년도 학술진흥재단의 국제협력과제 연구비에 의하여 연구 되었음

참고 문헌

[1] H. Kuhn ; **Present status and future prospects of Langmuir-Blodgett films research,** *Thin Solid Films*, **178**, *pp. 1-16,* (1989).
[2] K. Sakai, H. Matsuda, H. Kawada, K. Eguchi and T. Nakagiri ; **switching and Memory Phenomena in Langmuir-Blodgett Films,** *Appl. Phys. Lett.*, **53**, *14,* (1988).
[3] K. Sakai, H. Kawada, O. Takamatsu, H. Matsuda, K. Eguchi and T. Nakagiri ; **Electrical Memory switching in Langmuir-Blodgett Films,** *Thin Solid Films*, **179**, *pp. 137-142,* (1989).
[4] Paul Suppan ; **Chemistry and Light,** The Royal Society of Chemistry, *p. 51,* (1994).
[5] 犬石喜雄, 中島達二, 川近和夫, 家田正之 共著 ; **誘電體 現象論**, 日本電氣學會, *pp. 208-210,* (1985).
[6] 犬石喜雄, 中島達二, 川近和夫, 家田正之 共著 ; **誘電體 現象論**, 日本電氣學會, *pp. 226-228,* (1985).