

# Langmuir-Blodgett(LB) 유기 초박막의 열자격 변위 전류에 관한 연구

논문  
11-8-1

## A Study on the Thermally-Stimulated Displacement Current(TSDC) of the Organic Ultra-Thin Langmuir-Blodgett(LB) Films

이호식\*, 이원재\*\*, 김태완\*\*\*, M. Iwamoto\*\*\*\*, 강도열\*

(Ho-Sik Lee, Won Jae Lee, Tae Wan Kim, M. Iwamoto, Dou-Yol Kang)

### Abstract

This paper describes a thermally stimulated displacement current(TSDC) of arachidic acid(AA) and polyamic acid alkylamine salts(PAAS) Langmuir-Blodgett(LB) films, which is a precursor of polyimide(PI). The TSDC measurements of AA LB film were performed from room temperature to about 110°C at a rate of 0.2°C/s inside a vacuum chamber for a reference. And the TSDC measurements of PAAS LB film were performed from room temperature to about 250°C and the temperature was increased at the same rate as that of AA LB film. They show that there are TSDC peaks at about 70°C in the arachidic acid LB films, and at about 70°C and 160°C in the PAAS LB films. Results of these measurements indicate that one small peak at 70°C is resulted from a softening of the alkyl group and the large peak at 160°C is possibly due to dipole moment of C-O group in the PAAS molecule. We have calculated the vertical component of dipole moment of the AA and PAAS LB film out of the TSDC curves. It shows that the dipole moment of the AA LB film is about -70mD at 70°C. And the dipole moment of PAAS LB film is about -40mD at 70°C and about 200mD at 160°C in the first measurement of TSDC. In the second measurement of TSDC of PAAS LB film after cooling down to room temperature, the TSDC peaks are almost disappeared.

**Key Words(중요 단어)** : Langmuir-Blodgett(LB) 박막, 열자격 변위 전류, polyamic acid alkylamine salts, arachidic acid

### 1. 서론

반도체 소자의 발명으로 인하여 발전을 거듭한 현대 산업은 최근 초소형화, 고집적화에 노력을 집

중하고 있으며, 또한 이를 위한 연구가 계속되고 있다. 이의 한가지 방법이 유기 분자 전자 소자의 개발이다. 따라서 유기 분자를 이용한 분자 소자의 제작과 제작한 분자 소자의 물성 평가는 매우 중요하다고 할 수 있다. 현재 유기 분자를 이용한 분자 소자 제작 방법의 하나로서 분자 제어와 두께 제어가 간단하고 또한 분자 배향 등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있다<sup>1)</sup>. LB법이란 수면 상에 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분자막을 한 층씩 누적

\* : 홍익대학교 전기제어공학과  
\*\* : 경원전문대 전자과  
\*\*\* : 홍익대학교 물리학과  
(서울시 마포구 상수동 72-1, Fax: 02-3142-0325  
E-mail : taekim@wow.hongik.ac.kr  
\*\*\*\* : 일본 동경공업대학교 전자물리과  
1997년 12월 27일 접수, 1998년 7월 9일 심사완료

하는 방법이다.

유기 절연체로 잘 알려진 polyimide(PI)는 화학적, 열적 안정성이 크고, 절연성 및 기계적 성질이 우수하며, 유전 특성이 뛰어나 전자 산업에 광범위하게 사용되는 유전 재료이다. 본 연구에서는 PI LB막의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS) LB 막을 누적하여 열자적 변위 전류(Thermally stimulated displacement currents:TSDC) 실험을 수행하였다. TSDC는 외부 열 자극에 의한 분자의 거동으로부터 물성을 알아내는 실험 방법이다. 또한 이와 비교를 하기 위하여 표준 시료로 arachidic acid(AA) LB 막을 제작하여 외부에서 자극(열)을 가할 때, 막 구성 분자의 동적 거동에 따른 유기 분자 막의 구조와 상태 변화를 연구하였다. 이를 위하여 대표적 측정 방법인 열자적 전류 측정 방법을 이용하였다<sup>2)~5)</sup>.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 성막 분자

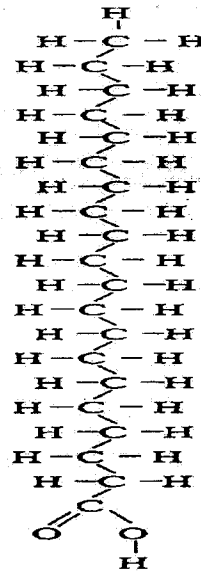
본 실험에 사용된 성막 분자는 PI의 전구체인 PAAS 시료이며, LB 박막을 제작하기 위해서 벤젠(benzene)과 DMAc(N-N Dimethylacetamide)를 1:1(체적비)로 혼합하여 용매에 녹여서  $10^{-3}$  mol/l로 만들었으며, 또한 AA도 클로로포름( $\text{CHCl}_3$ )에 녹여 또한  $10^{-3}$  mol/l로 만들어 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 사용한 시료의 구조이다.

### 2.2. 실험 장비

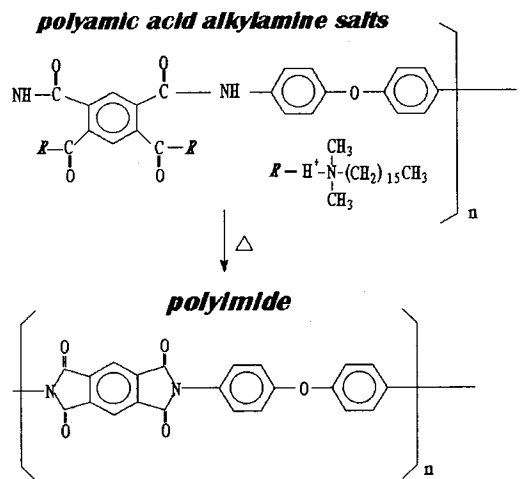
LB 박막을 제작하기 위한 누적 장비로는 moving wall type(NL-LB-140S-MWC)을 사용하여 Z-type 1층의 막을 제작하였다. 이 때의 기판으로는 유리 기판((slide glass)( $26 \times 75 \times 1$  mm))를 친수 처리하여 약  $180^\circ\text{C}$ 의 고온 진공 상태에서 건조하고, 이에 금 전극을 진공 증착하여 준비하였다.

또한 TSDC 실험은 자체 제작한 장비를 사용하였으며, 측정 챔버 내의 진공도는 약  $10^{-5}$  Torr를 유지하였다. 전류의 측정은 Keithley 617 전류계를 이용하였으며, 모든 TSDC 실험은 컴퓨터로 제어하여 측정하였다. 그림 2는 열자적 변위 전류 측정 장치의 블록 선도이다. 측정된 아날로그 신호는 컨버터(AD-5312)를 이용하여 디지털 신호로 바꿨으며 컴퓨터로 모든 측정을 제어하였다.

한편 시료의 용융 온도에 대한 정보를 얻기 위하여 열시차 분석(differential scanning calorimetry : DSC)과 열중량 분석(thermogravimetric analysis :



(a) AA



(b) PAAS

그림 1. (a) arachidic acid(AA)와 (b) polyamic acid alkylamine salts(PAAS)의 분자 구조.

Fig. 1. Molecular structures of (a) arachidic acid(AA), and (b) polyamic acid alkylamine salts(PAAS).

TGA)을 측정하여 TSDC 실험 결과와 비교 검토하였다. DSC 및 TGA 측정은 승온 속도를  $2^\circ\text{C}/\text{min}$

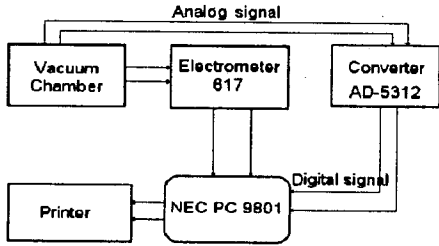


그림 2. 열자격 변위 전류 측정 장비의 블록 선도.  
Fig. 2. Block diagram of thermally stimulated displacement-current measuring equipment.

에서 8°C/min까지 변화를 주면서 상온에서부터 약 800°C까지의 범위에서 측정을 하였다.

2.3. 시편의 구조

하부 전극은 진공 건조시킨 유리 기판 위에 금을 진공 증착하였다. 그리고 상부 전극도 역시 금을 증착한 유리 기판을 사용하여 하부 전극과 일정한 간격을 유지하였다. 상부와 하부 전극 간의 거리는 식 (1)을 이용하여 구하였으며, 측정 결과 약 200µm 정도이었다.

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon_0 \frac{S}{d} \text{ ----- (1)}$$

여기서 C의 단위는 F(Farad)이며,  $\epsilon_0(=8.855 \times 10^{-12} \text{F/m})$ 는 진공 중에서의 유전율이고, S는 전극의 면적이다.

온도를 약 0.2°C/s로 서서히 상승시키면서 외부 회로를 통해 열자격 전류를 측정하였다. 본 실험에서 사용한 측정 시편의 구조는 Au/LB film/air-gap/Au이며, 이의 구조는 그림 3과 같다. 그림에서 시편은 BN(boron nitride) 위에 놓여져 있으며, 이 BN은 열적 전도성이 우수하며, 열팽창 계수( $2.9 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )가 적으며, 또한 전기 절연성이 뛰어난 재료로서 전기 저항률이 약  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  이다.

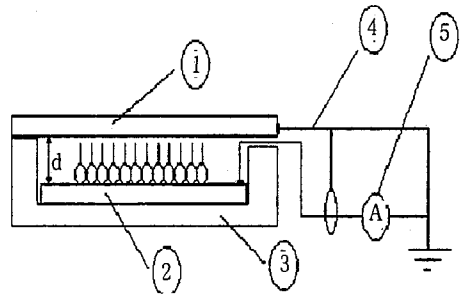


그림 3. 열자격 변위 전류 측정을 위한 시편의 구조. ① 상부 전극 ② 하부 전극 ③ BN 블록 ④ 금선 ⑤ 전류계

Fig. 3. Schematic picture of the specimen for TSDC measurement. ① top electrode ② bottom electrode ③ BN block ④ gold wire ⑤ ammeter

2.4. 열자격 전류

본 실험은 상온에서부터 약 250°C까지 온도를 0.2°C/s의 속도로 상승시키면서 TSDC 실험을 하였으며, AA LB 막도 상온에서부터 약 110°C까지 TSDC 측정을 수행하였다. 본 연구에서의 열자격 변위 전류 측정은 하부 전극 기판과 상부 전극 기판 사이에 간격을 두고 실행하였다. 하부 전극에 많은 극성 분자가 있을 때 상부 전극에 전하량 Q가 유도되며, 그 값은 다음과 같다.

$$Q = -\frac{NS}{d} \mu \text{ ----- (2)}$$

여기서 N은 하부 전극 위에 있는 분자 밀도, S는 상·하부 전극이 겹쳐지는 면적이며, 본 실험에서는  $6.25 \text{cm}^2$ 이다. 한편 Q의 단위는 C(Coulomb)이다.  $\mu$ 는 단분자에서 쌍극자 모멘트의 수직 방향 평균 성분이며, d는 전극간 거리이다. 열자격 변위 전류 I는 하부 전극 위에 누적되어 있는 단분자막이 열적으로 자극되어질 때 상부 전극에 유도된 전하가 외부 회로를 통하여 흐른다. 전류 I는 다음과 같이 주어진다<sup>6)</sup>.

$$I = \beta \left[ \frac{NS}{d} \frac{d}{dT} (\mu) + NS\mu \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{d} \right) + \frac{S\mu}{d} \frac{d}{dT} (NS) \right] \text{ ----- (3)}$$

여기서  $\beta$ 는 승온 속도이며,  $T$ 는 온도이다. 윗 식의 첫째 항은 분자 배향 변화에 의한 것이며, 둘째 항은 하부 전극 위에 누적된 LB막과 상부 전극 사이의 거리 변화에 따른 것이다. 실험에서  $d$ 는 일정하게 유지하였으므로, 둘째 항의 효과는 없다. 셋째 항은 단분자 밀도 변화에 의한 것이다. 일반적으로 전극 위에 LB막이 누적되어 있으므로, 밀도 변화에 의한 셋째 항은 열자격 변위 전류에 그다지 영향을 주지 못한다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. AA 및 PAAS의  $\pi$ -A 등온선(isotherm)

LB막 누적을 위한 최적 조건을 찾기 위하여 측정된 AA 및 PAAS의  $\pi$ -A 등온선(isotherm)이 그림

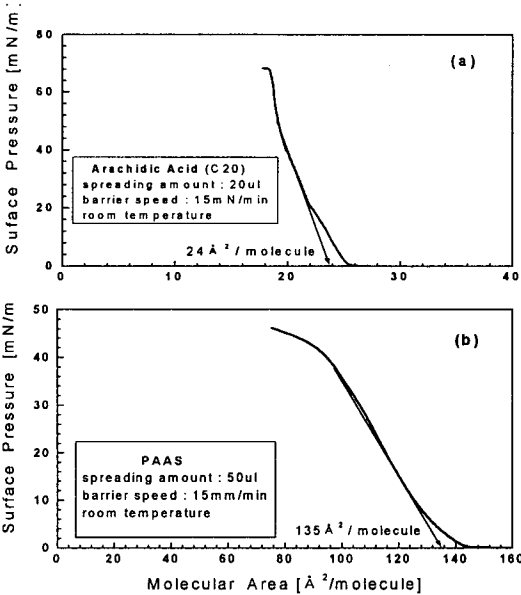


그림 4. (a) AA 및 (b) PAAS의  $\pi$ -A 등온선.  
Fig. 4.  $\pi$ -A isotherms of (a) AA and (b) PAAS.

4(a)와 (b)이다.

고체막을 형성하는 구간은 AA의 경우에는 20 ~ 45mN/m 이며, PAAS의 경우에는 20 ~ 35mN/m 이다. 따라서 두 가지 성막 물질을 기판 위에 누적하는 것은 30mN/m로 하는 것이 적당하다고 판단 된다.

3.2. AA LB막의 열자격 변위 전류

그림 5(a)는 금으로 증착한 하부 전극 위에 누적

한 AA LB막 1층에서 관측한 열자격 변위 전류이다. 측정 온도 범위는 20°C에서 110°C까지이며, 승온 속도는 0.2°C/s이었다. 그림 5(a)를 보면, 약 30°C에서부터 전류가 흐르기 시작하여, 약 70°C 부근에서 피크가 보이고 있다. 이는 알킬기가 무질서하게 변화하면서 생긴 변위 전류로 판단된다. 식 (3)의 열자격 변위 전류를 이용하여 분자 쌍극자 모멘트를 구할 수 있는데, 이를 그림 5(b)에 나타내었다.

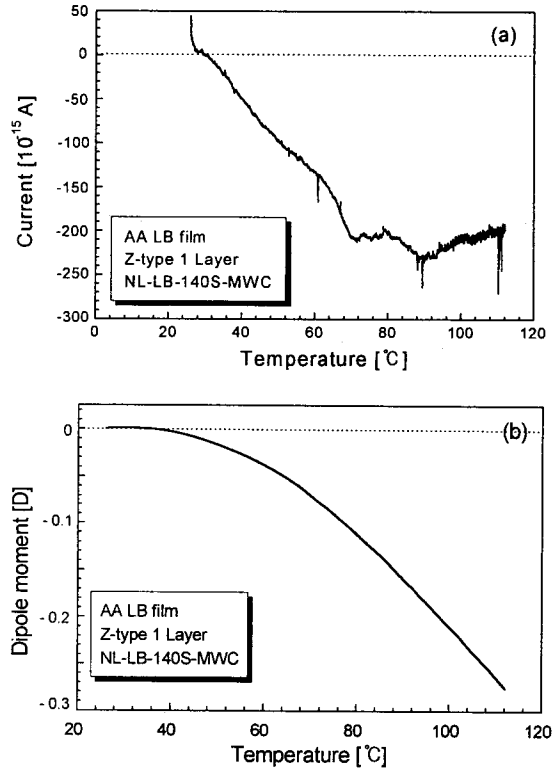


그림 5. Arachidic acid(AA) LB 박막의 (a) 열자격 변위 전류와 (b) 쌍극자 모멘트.

Fig. 5. (a) TSDC and (b) dipole moment of AA LB film.

쌍극자 모멘트를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\mu = \frac{d}{NS} \int I dt \text{ ----- (4)}$$

여기서,  $d$ 는 전극 간의 거리이며,  $S$ 는 전극 면적을 나타낸다. 측정 온도 범위에서 승온이 되는 동안

AA LB 막의 수직 성분의 쌍극자 모멘트 변화는 약 -250mD이었다. 한편, 그림 6은 AA의 분말로 열시차 분석(DSC)을 측정한 결과이다. 녹는점이 약 73°C인 것으로 나타나고 있다.

그림 5의 열자적 변위 전류에서 AA LB막의 경우 약 70 ~ 80°C에서의 피크는 온도 상승에 따라 AA LB 단분자막의 알킬기의 변위 즉 분자가 기판으로 누워지면서 전하가 상부 전극에 유도되어 흐른 결과라고 판단된다.

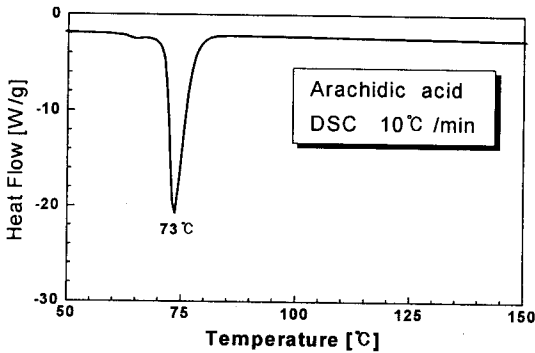


그림 6. Arachidic acid(AA) 분말의 DSC 곡선.  
Fig. 6. DSC curve of arachidic acid(AA) powder.

### 3.3. PAAS LB막의 열자적 변위 전류 측정

그림 7(a)는 PI의 전구체인 PAAS LB막 1층에서 얻은 열자적 변위 전류로서, 상온에서부터 약 250°C까지 0.2°C/s의 속도로 1차 승온을 한 것이다. 그림에서 보면, 1차 승온 시에는 약 70°C와 160°C에서 피크를 보이고 있다. 약 70°C 부근에서 나타난 피크는 AA LB막의 열자적 변위 전류에서 관측된 것과 거의 일치한다. 따라서 이는 PAAS에 있는 알킬기가 연화되는 과정에서 생긴 것으로 판단된다. PAAS 분말의 DSC와 TGA 측정 결과에 의하면, 약 110°C 이상이 되면 알킬기는 서서히 용융이 되므로, 일반적으로 PAAS에서 PI로 변화하는 온도 범위는 약 150°C 이상으로 판단된다 (그림 8 참조). 따라서, 160°C 부근에서 나타나는 변위 전류 피크는 이미드화 되면서 PAAS 내의 쌍극자인 C-O기에 의해 나타나는 것으로 추측된다.

또한 그림 7의 PAAS LB막의 열자적 변위 전류로부터 쌍극자 모멘트를 구하였다. 역시 승온이 되는 동안 약 110°C에서, 즉 열자적 변위 전류가 음(-) 방향에서 양(+) 방향으로 바뀌는 곳에서 쌍극자 모멘트 값이 약 -70 ~ -80mD의 크기로 나타났다.

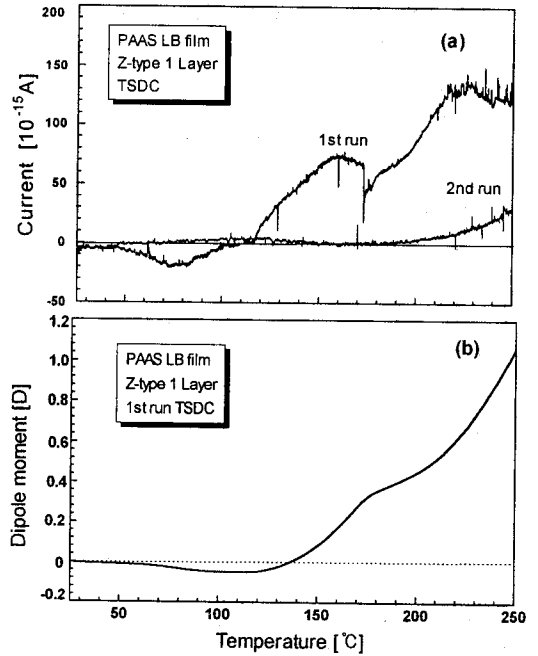


그림 7. PAAS LB 막막의 (a) 열자적 변위 전류와 (b) 쌍극자 모멘트.

Fig. 7. (a) TSDC and (b) dipole moment of PAAS LB film.

일반적으로 수면 상에서 나타난 단분자막의 알킬기의 쌍극자 모멘트가 약 250mD인 것과 비교하면, 약간 작은 값이다. LB 막에서 측정된 쌍극자 모멘트 값이 작게 나오는 것은 수면 상에서 단분자막의 움직임이 수월한 것에 비해, 기판 상에서의 움직임이 둔하기 때문으로 판단된다. 이에 대한 확인 실험이 차후에 필요하다고 생각한다. 그림 7(a)의 2차 승온에 따른 열자적 변위 전류를 보면, 1차 승온 시에 비해 전체적으로 낮은 전류값을 보이고 있다. 이는 1차 승온 시에 약 120°C 이상에서는 PAAS LB막의 알킬기가 연화되면서 약간의 이미드화가 되어 나타나는 결과라 생각된다.

이와 같은 온도에 대한 실험 결과를 확인하기 위하여 PAAS 분말의 열시차 분석(DSC)과 열중량 분석(TGA)을 측정하여 그림 8(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그림에서 보면, 약 150°C ~ 180°C의 부근에서 변화를 관찰할 수 있다. 또한 TGA, DSC와 열자적 변위 전류는 서로 상호 보완하는 관계를 갖고 있으며, 따라서 일반적으로 열자적 변위 전류 피크는 전이 온도 부근에서 피크가 발생한다고 보고

있다. 이러한 결과는 PAAS LB막의 열자격 변위 전류 측정 결과에서 나타난 피크의 온도와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

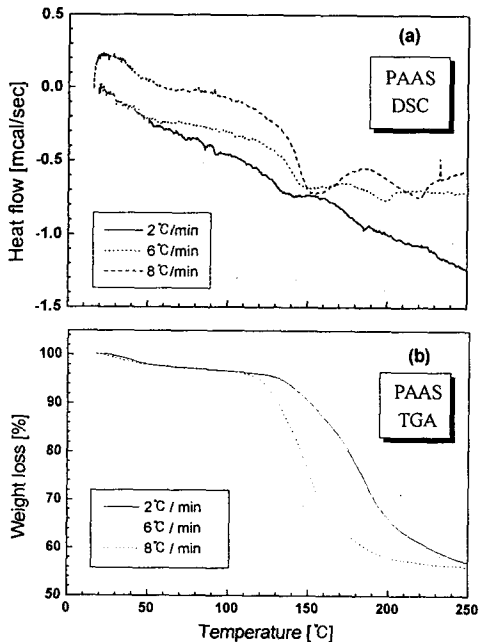


그림 8. PAAS의 (a) DSC 및 (b) TGA 곡선.  
Fig. 8. (a) DSC and (b) TGA of PAAS powder

#### 4. 결론

본 연구의 측정 결과는 다음과 같다.

첫째, arachidic acid LB 박막의 열자격 변위 전류 실험을 한 결과 약 70°C에서 하나의 피크를 얻었으며, 이는 DSC의 측정 결과 약 73°C에서 알킬기 체인의 연화에 의한 것으로 판단된다.

둘째, PAAS의 열자격 전류 측정 결과에서는 첫 번째 승온에서 약 70°C와 160°C 부근에서 두 개의 피크를 얻었다. 첫 번째 피크는 알킬기에 의한 영향으로 나타나는 것으로 생각되며, 두 번째 피크는 알킬기에 의한 영향보다는 PAAS가 이미드화되는

과정에서 나타나는 이온성 물질에 의해 나타나는 피크로 사료된다. 또한 두 번째 온도 상승에서는 약 70°C 부근에서 보이던 피크가 보이지 않으며, 약 160°C 부근의 피크도 매우 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 승온시에 PAAS가 어느 정도 이미드화가 되어서 나타나는 C-O기에 의한 현상으로 생각된다.

셋째, 열자격 변위 전류로부터 얻은 쌍극자 모멘트는 AA LB 막의 경우 70°C 부근의 온도에서 약 -70mD이며, PAAS LB막의 경우 70°C 부근에서 약 -40mD 그리고 160°C 부근에서 약 200mD의 값을 얻었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 핵심 전문 연구비(961-0915-073-1)의 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. A. Ulman, An introduction to Ultrathin Organic Films, Academic Press, Boston, pp. 101-102, 1991.
2. I. Bessonov et al., Polyimide-Thermally Stable Polymers, Plenum Publishing Corp, New York, 1987.
3. R. Jensen and J. Lai, In polymer for electronic Applications, edited by J. Lai, CRC press, 1989.
4. 오세중, Al/LB/Al, Au/LB/Au 전극 구조에서 Arachidic acid LB 막 누적 조건의 비교 연구, 홍익대학교 석사학위 논문, 1993.
5. 박준수, 이호식, 김태완, 손병청, 강도열, Polyimide LB 막의 전기적 특성, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, 1995.
6. T. Kubota and M. Iwamoto, "Study of the thermally stimulated discharge in single monolayers and heterostructured films", Thin Solid Films, 243, pp. 493-496, 1994.