

# PAAS LB 박막의 열자격 변위 전류에 관한 연구

## A study on the thermally-stimulated displacement current(TSDC) of the PAAS Langmuir-Blodgett(LB) films

이호식<sup>a</sup>, 김상걸<sup>b</sup>, 송민종<sup>c</sup>, 최명규<sup>d</sup>, 이원재<sup>e</sup>, 김태완<sup>f</sup>, 강도열<sup>a</sup>

(Ho-Sik Lee<sup>a</sup>, Sang-Keol Kim<sup>b</sup>, Min-Jong Song<sup>c</sup>, Myung-Kyue Choi<sup>d</sup>, Won Jae Lee<sup>e</sup>, Tae Wan Kim<sup>f</sup>,  
and Dou-Yol Kang<sup>a</sup>)

<sup>a</sup> Dept. of Electrical and Control Engineering, Hongik University

<sup>b</sup> Dept. of Electrical Engineering, Kwangwoon University

<sup>c</sup> Dept. of Medical Engineering, Kwangju College

<sup>d</sup> Dept. of Electrosity, Kyungwon College

<sup>e</sup> Dept. of Electronics, Kyungwon College

<sup>f</sup> Dept. of Physics, Hongik University

### Abstract

This paper describes a thermally stimulated displacement current(TSDC) of polyamic acid alkylamine salts(PAAS) Langmuir-Blodgett(LB) films, which is a precursor of polyimide(PI). The TSDC measurements of PAAS LB film were performed from room temperature to about 250°C and the temperature was increased at a rate of 0.2°C/s. This show that this is 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 this 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 PAAS LB film out of the TSDC curves. It shows that 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

### 1. 서 론

반도체 소자의 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 소자의 제작과 제작한 분자 소자의 물성 평가는 매우 중요하다 할 수 있다. 현재 유기 분자를 이용한 분자 소자 제작 방법의 하나로서 분자 제어와 두께 제

어가 간단하고 또한 분자 배향 등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있다[1]. LB법이란 수면 상에 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분자막을 한 층씩 누적하는 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 열자격 변위 전류(Thermally stimulated displacement currents: TSDC) 실험을 수행하였다. TSDC는 외부 열 자극에 의한 분자의 거동으로부터 물성을 알아내는 실험 방법이다. 이를 위하여 대표적 측정 방법인 열자격 전류 측정 방법을 이용하였다[2].

## 2. 실험 방법

### 2.1. 성막 분자

본 실험에 사용한 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 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.

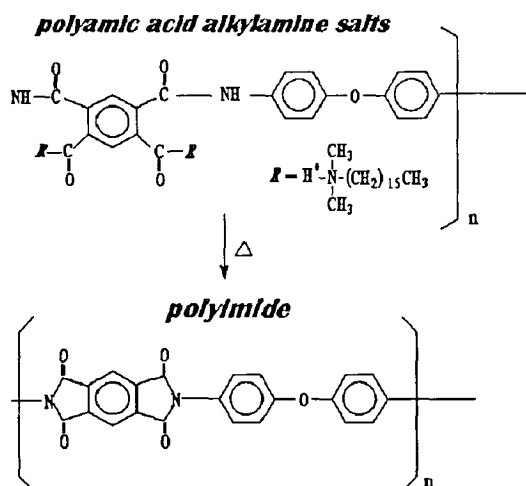


그림 1. PAAS의 분자 구조.

또한 TSDC 실험은 자체 제작한 장비를 사용하였으며, 측정 챔버 내의 진공도는 약  $10^{-5}$  Torr를 유지하였다.

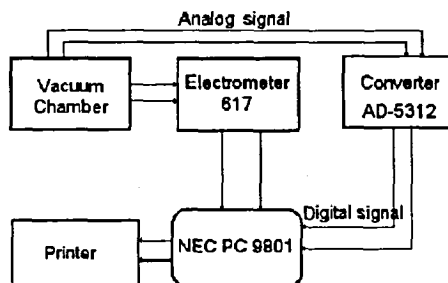


그림 2. 열자격 변위 전류 측정 장비의 블록 선도.

전류의 측정은 Keithley 617 전류계를 이용하였으며, 모든 TSDC 실험은 컴퓨터로 제어하여 측정하였다. 그림 2는 열자격 변위 전류 측정 장치의 블록 선도이다. 측정된 아날로그 신호는 컨버터(AD-5312)를 이용하여 디지털 신호로 바꿨으며 컴퓨터로 모든 측정을 제어하였다.

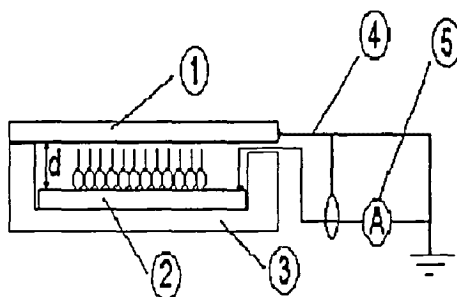


그림 3. 열자격 변위 전류 측정을 위한 시편의 구조. ① 상부 전극 ② 하부 전극 ③ BN 블록 ④ 금선 ⑤ 전류계

한편 시료의 용융 온도에 대한 정보를 얻기 위하여 열시차 분석(differential scanning calorimetry : DSC)과 열중량 분석(thermogravimetric analysis : TGA)을 측정하여 TSDC 실험 결과와 비교 검토하였다. DSC 및 TGA 측정은 승온 속도를  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 까지 변화를 주면서 상온에서부터 약  $800^{\circ}\text{C}$ 까지의 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 200 $\mu$ m 정도이었다.

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

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

온도를 약 0.2 $^{\circ}$ 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.

#### 2.4. 열자격 전류

본 실험은 상온에서부터 약 250 $^{\circ}$ C까지 온도를 0.2 $^{\circ}$ C/s의 속도로 상승시키면서 TSDC 실험을 하였다.

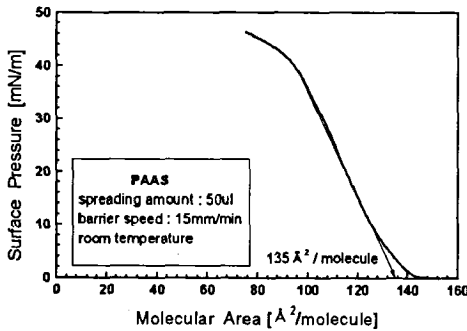


그림 4. PAAS의  $\pi$ -A 등온선.

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  $Q$ 가 유도되며, 그 값은 다음과 같다.

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

여기서  $N$ 은 하부 전극 위에 있는 분자 밀도,  $S$ 는 상·하부 전극이 겹쳐지는 면적이며, 본 실험에서는 6.25 $\text{cm}^2$ 이다. 한편  $Q$ 의 단위는 C(Coulomb)이다.  $\mu$ 는 단분자에서 쌍극자 모멘트의 수직 방향 평균

성분이며,  $d$ 는 전극간 거리이다. 열자격 변위 전류  $I$ 는 하부 전극 위에 누적되어 있는 단분자막이 열적으로 자극되어질 때 상부 전극에 유도된 전하가 외부 회로를 통하여 흐른다. 전류  $I$ 는 다음과 같이 주어진다[3].

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

여기서  $\beta$ 는 승온 속도이며,  $T$ 는 온도이다. 위의 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

PAAS의 성막 물질을 기판 위에 누적하는 것은 30mN/m로 하는 것이 적당하다고 판단된다.

##### 3.1. PAAS LB막의 열자격 변위 전류

그림 5는 PI의 전구체인 PAAS LB막 1층에서 얻은 열자격 변위 전류로서, 상온에서부터 약 250 $^{\circ}$ C까지 0.2 $^{\circ}$ C/s의 속도로 1차 승온을 한 것이다. 그림에서 보면, 1차 승온 시에는 약 70 $^{\circ}$ C와 160 $^{\circ}$ C에서 피크를 보이고 있다. PAAS 분말의 DSC와 TGA 측정 결과에 의하면, 약 110 $^{\circ}$ C 이상이 되면 알킬기는 서서히 용융이 되므로, 일반적으로 PAAS에서 PI로 변화하는 온도 범위는 약 150 $^{\circ}$ C 이상으로 판단된다(그림 6 참조). 따라서, 160 $^{\circ}$ C 부근에서 나타나는 변위 전류 피크는 이미드화 되면서 PAAS 내의 쌍극자인 C-O기에 의해 나타나는 것으로 추측된다.

또한 그림 5의 PAAS LB막의 열자격 변위 전류로부터 쌍극자 모멘트를 구하였다. 역시 승온이 되는 동안 약 110 $^{\circ}$ C에서, 즉 열자격 변위 전류가 음(-) 방향에서 양(+) 방향으로 바뀌는 곳에서 쌍극자 모멘트 값이 약 -70 ~ -80mD의 크기로 나타났다.

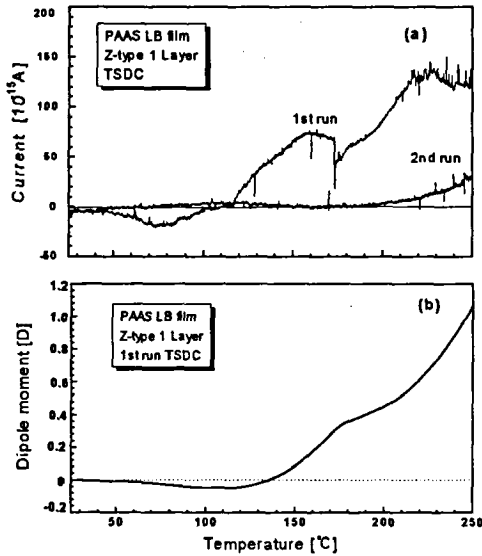


그림 5. PAAS LB 박막의 (a) 열자극 변위 전류와 (b) 쌍극자 모멘트.

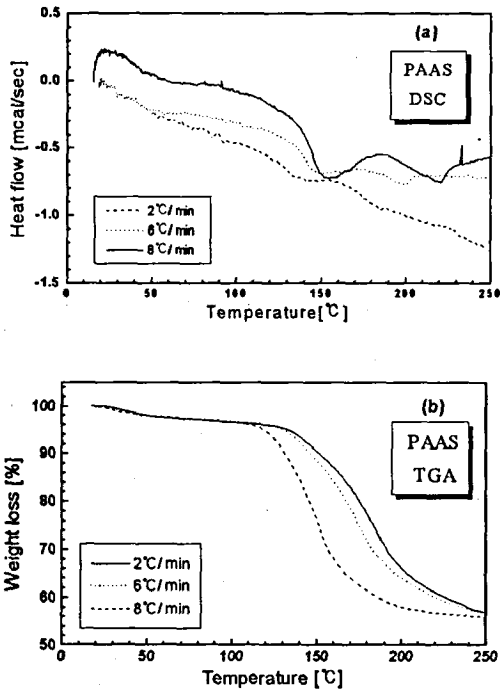


그림 6. PAAS의 (a) DSC 및 (b) TGA 곡선.

전반적으로 수면 상에서 나타난 단분자막의 알킬기의 쌍극자 모멘트가 약 250mD인 것과 비교하면, 약간 작은 값이다. 그림 5(a)의 2차 승온에 따른 열

자극 변위 전류를 보면, 1차 승온 시에 비해 전체적으로 낮은 전류값을 보이고 있다. 이는 1차 승온 시에 약 120 $^{\circ}$ 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 6(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 그림에서 보면, 약 150 $^{\circ}$ C ~ 180 $^{\circ}$ C의 부근에서 변화를 관찰할 수 있다.

#### 4. 결론

PAAS의 열자극 전류 측정 결과에서 첫 번째 승온에서 약 70 $^{\circ}$ C와 160 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C 부근에서 보이던 피크가 보이지 않으며, 약 160 $^{\circ}$ C 부근의 피크도 매우 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1차 승온시에 PAAS가 어느 정도 이미드화가 되어서 나타나는 C-O기에 의한 현상으로 생각된다.

#### 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. 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.