

Polyimide LB막의 전기적 특성

The electrical properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Film

*박준수°	o : 홍익대학교 전기제어공학과
이호식°	o : 홍익대학교 전기제어공학과
김태완**	** : 홍익대학교 물리학과
손병청&	& : 홍익대학교 화학공학과
강도열°	o : 홍익대학교 전기제어공학과

J.S. Park°	o : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.
H.S. Lee°	o : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.
T.W. Kim**	** : Dept. of Physics, Hong-ik Univ.
B.C. Sohn&	& : Dept. of Chemical Eng., Hong-ik Univ.
D.Y. Kang°	o : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.

Abstract

This paper describes the imidization of PAAS (polyamic acid alkylamine salts) Langmuir-Blodgett(LB) films and the electrical properties of PAAS and polyimide(PI) LB films. The imidization conditions were investigated by TGA(Thermal Gravitational Analysis), FT-IR, and UV/visible absorption spectra.

A thermal imidization was performed at 300°C for 1 hour. The electrical properties of the PAAS and polyimide LB films were measured by current-voltage (I-V) characteristics. It shows that the electrical conductivity of PI LB films is about 10^{-15} S/cm, which is two orders of magnitude lower than that of the PAAS LB films. A Schottky effect was also observed in both films.

1. 서론

반도체의 발명으로 인하여 발전을 거듭한 현대 산업은 최근 초소형화, 고집적화 등에서 한계에 부딪히고 있다. 이를 극복하기 위해 여러 방향으로 연구가 계속되고 있으며, 이의 한가지 방법이 유기 분자 전자 소자의 개발이다.[1] Langmuir-Blodgett(LB)법은 이러한 유기 분자 전자 소자 개발을 위한 유력한 방법으로 각광을 받고 있다.[2] LB법이란 수면 상에 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분

자막을 한 층씩 누적하는 방법이다. LB법은 막 제작이 용이하며, 두께 제어가 간단하고, 분자 배향 등의 조절이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이번 연구에 이용한 Polyimide는 화학적, 열적 안정성이 크고, 절연성 및 기계적 성질이 좋으며, 유전 특성이 뛰어나 전자 산업에 광범위하게 사용되는 유전 재료이다.[3][4] 위의 특성을 이용하여 최근에는 초박막 MIM(metal-insulator-metal) tunnel junction 및 반도체 소자의 lithography, 고성능 축전지 등에 이용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이를 응용하려면 Polyimide를 초박막으로 제작하는 것이 필요하다.[5]

본 연구에서는 좋은 특성의 polyimide LB 초박막 제작을 위해, 이의 전구체인 PAAS(polyamic acid alkylamine salts)의 π -A 등온선을 관찰하여 적절한 누적 조건을 찾아내고, FT-IR (Fourier transformed infrared) 투과 스펙트럼 및 UV/visible absorbance를 이용하여 막의 imide화 및 누적을 확인하였다. 또한 imide화 전후의 전기적 특성을 전류-전압 관계를 측정하여 비교하였다.

2. 실험 방법

1) 성막 분자의 구조

Polyimide LB막을 제작하기 위해서는 먼저 수면 상에 형성된 PAAS LB막을 기판 위에 누적하고, 누적된 막에 열적인 처리를 하여 polyimide LB막으로 변형시

1과 같이 PMDA(pyromellitic dianhydride)와 ODA(oxydianiline)로 구성되어 있으며, 이를 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 polyimide로 변형시켰다.

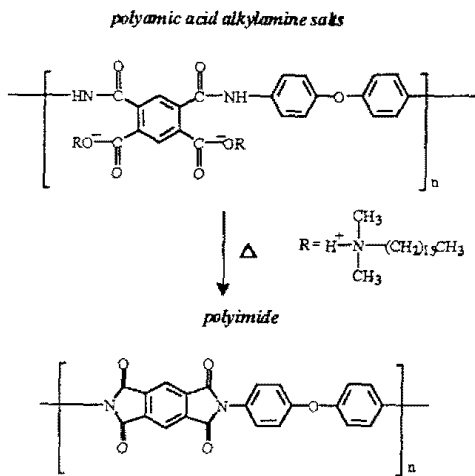


그림 1. 성막 분자(PAAS)의 구조.

2) 실험 장비 및 조건

PAAS LB막의 제작 및 π -A 등온선의 측정을 위해 KSV 3000 (Kuhn 형) 누적 장치를 이용하였으며(150mm × 505mm, 75750 mm³), Subphase는 2차 증류수(18M Ω ·cm)를 사용하였다. FT-IR 투과 스펙트럼 측정을 위한 기판은 친수 처리된 Si-wafer (40 × 20 × 0.6 mm)와 흡광도 측정을 위해서는 친수 처리된 수정 기판(50 × 50 × 2 mm)을 사용하였고, 전기적 실험을 위한 기판은 친수 처리된 유리 기판을 사용하였다(38 × 13 × 1 mm). 용매는 DMAc(N-N Dimethylacetamide)와 benzene을 1:1 (v/v) 비로 사용하였다. HP 8452A UV/visible spectrophotometer를 이용하여 흡광도를, BIO-RAD FTS-10 spectrometer를 이용하여 FT-IR 투과 스펙트럼을 측정하였다. 전기적 실험은 Keithley 238 electrometer를 이용하여 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다.

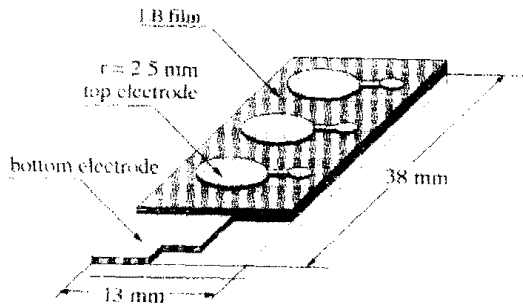


그림 2. 전기적 실험을 위한 시편의 구조.

3) 시편의 구조

전기적 실험에 이용한 시편의 구조는 그림 2에 나타내었다. 친수 처리한 유리 기판 위에 10⁻⁵Torr의 압력 하에서 Al을 진공 증착한 하부 전극 위에 LB막을 누적한 후, 다시 그 위에 Al을 상부 전극으로 진공 증착한 Al/LB film/Al 구조를 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) π -A 등온선 및 막 누적 조건

분산량, 온도, 압축 속도 등의 여러 조건에 따른 PAAS의 π -A 등온선 특성 실험의 결과를 토대로한 가장 안정된 형태는 그림 3과 같다. 여러 실험을 통하여 적정 누적 표면압은 25mN/m, 누적 속도는 10mm/min로 하여 Z-type의 막을 누적하였다.[6]

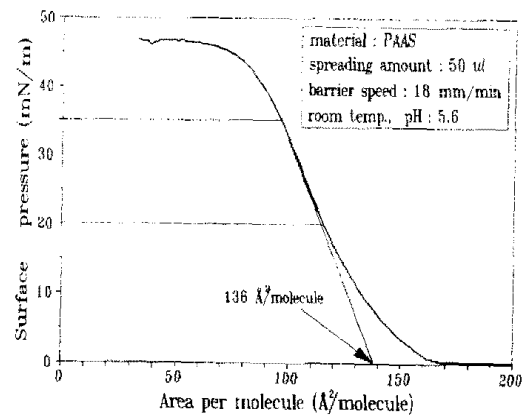


그림 3. PAAS의 π -A 등온선.

2) imide화 확인

2)-1. TGA(Thermal Gravitational Analysis)

20 ~ 900℃의 온도 범위에서 2℃/min, 6℃/min 및 8℃/min의 승온 속도로 증가시키면서 PAAS의 질량의 변화를 관찰한 것이 그림 4이다. 8℃/min의 승온 속도로 변화시킨 곡선을 보면 약 200℃에서 질량의 감소가 보이고, 약 600℃에서는 분해됨을 알 수 있다. 200℃부근에서의 질량 감소는 소수기인 alkyl chain이 떨어져 나가는 이미드화 반응에 의한 것으로 추정되어진다. 위의 분석을 바탕으로 하여 본 실험에서 사용한 polyimide LB막은 PAAS LB막을 300℃에서 1시간 동안 열처리하여 imide화 반응을 행하여서 제작하였다.

2)-2. FT-IR 투과 스펙트럼 측정

PAAS LB막과 polyimide LB막의 FT-IR 흡수 스펙트럼을 비교한 것이 그림 5이다. PAAS LB막의 스펙트럼에서 2875cm⁻¹ 및 2930cm⁻¹에서의 피크는 dimethylhexadecylamine에 의한 hydrocarbon group (CH₂)의

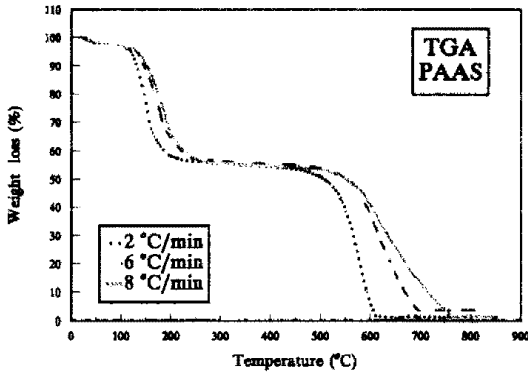


그림 4. PAAS의 TGA 측정.

symmetrical 및 asymmetrical stretching vibration에 의한 것이다. polyimide LB막의 스펙트럼에서는 2875 cm^{-1} 및 2930 cm^{-1} 에서의 피크가 사라지고, 1780 cm^{-1} 및 726 cm^{-1} 에서 polyimide의 carbonyl group(C=O)에 의한 symmetrical stretching vibration 및 bending vibration에 의한 피크와 1377 cm^{-1} 에서 C-N에 의한 stretching vibration이 나타나고 있다. 이는 PAAS의 alkyl chain이 제거되어 열처리에 따라서 polyimide LB막이 만들어졌음을 나타낸다.

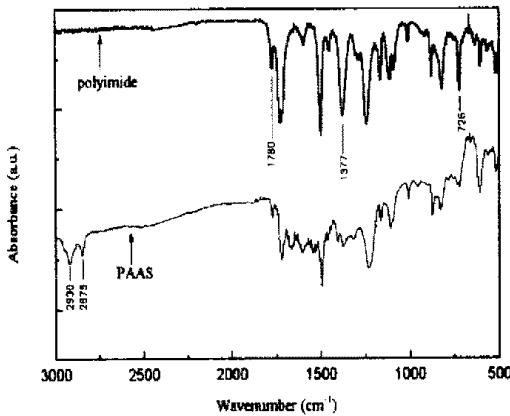


그림 5. PAAS 및 Polyimide LB막의 FT-IR 투과 스펙트럼.

2)-3. UV/visible 흡광도 측정

그림 6은 PAAS LB막의 두께를 10, 14, 18, 22층으로 누적한 후 열처리하여 polyimide LB막으로 변화시킨 후 측정된 UV/visible 흡수 스펙트럼이다. PAAS LB막에서는 206nm 및 260nm의 흡수 피크가 형성되고 polyimide LB막에서는 226nm와 284nm에서 흡수 피크가 형성됨을 알 수 있다. 이는 polyimide로 변환됨을 나타내는 것이다. 누적 층수에 대한 흡광도가 누적 층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있는 것을 그림 6의 안에 나타난 그림에서 관측할 수 있다. 이는 LB막의 누적이 잘되고, 분자 수준에서 polyimide LB막의

두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 의미한다.

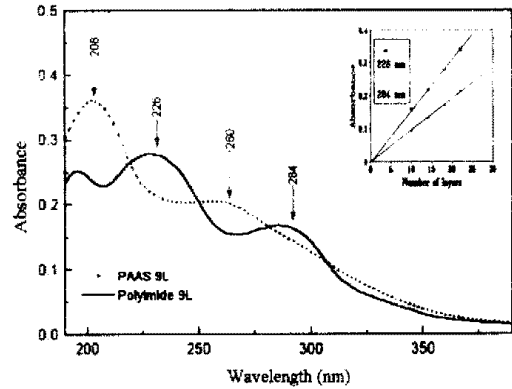


그림 6. Polyimide LB막의 UV/visible 자외선 흡수 스펙트럼.

3) 전기적 특성 측정

그림 7의 (a)는 PAAS LB막의 수직 방향에서 측정된 일반적인 전류-전압 곡선이다. 약 0.8V 이하의 영역에서는 옴(Ohmic) 특성이 나타나고, 그 이후에서는 비옴 특성이 나타남을 알 수 있다. 이 옴 구간의 기울기를 이용하여 구한 전기 전도도(σ)는 약 10^{13}S/cm 의 값을 나타내었다. 약 0.8V 이상의 비옴 구간에서는 다음 (1)의 식으로 표현되는 쇼트키(Schottky) 효과에 의한 전기 전도 특성이 나타나고 있다.

$$J = A T \exp \left\{ - \left(\phi_D - \left(e^3 E / 4 \pi \epsilon \right)^{1/2} \right) / k T \right\} \quad (1)$$

여기서, A: Richard-Dushman의 상수 [1.2×10^6 ($\text{A}/(\text{cm} \cdot \text{deg}^2)$)], T: 절대 온도 (K), e: 전자의 전하량 [1.602×10^{-19} (C)], E: 전기 (V/m), k: 볼츠만 상수 [1.38×10^{-23} (joule/K)], ϕ_D : 금속 전극의 에너지 장벽 (eV)이다. 이 때 다른 조건이 일정하다고 가정하면 수식 (1)을 다음과 같이 근사적으로 나타낼 수 있다.

$$\ln(I) \propto V^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)의 근사식을 만족하는 구간은 약 0.8 ~ 1.3V 구간임을 알았다. 이 쇼트키 효과의 원인은 금속 전극과 LB막의 계면에 생성되는 전위 장벽에 의한 것으로 추정된다.

그림 7(b)는 Polyimide LB막의 일반적인 전기 특성을 나타내는 그림이다. 약 0.7V 이하의 영역에서는 옴 특성을 나타내며, 그 이후에서는 비옴 특성이 나타남을 알 수 있다. 이 옴 구간의 기울기를 이용하여 구한 polyimide의 전기 전도도(σ)는 약 10^{15}S/cm 의 값으로 우수한 전기 절연성을 나타내었다. 또한 비옴 구간 중에서 약 0.8 ~ 1.4V 영역에서 쇼트키 효과에 의한 전기 전도 특성을 나타내고 있음을 알았다.

위의 실험 상으로 PAAS LB막 및 polyimide LB막의 전류-전압 특성은 뚜렷한 차이점을 찾기는 힘들다, polyimide가 PAAS에 비해 보다 좋은 전기 절연성을 보이고 있다.

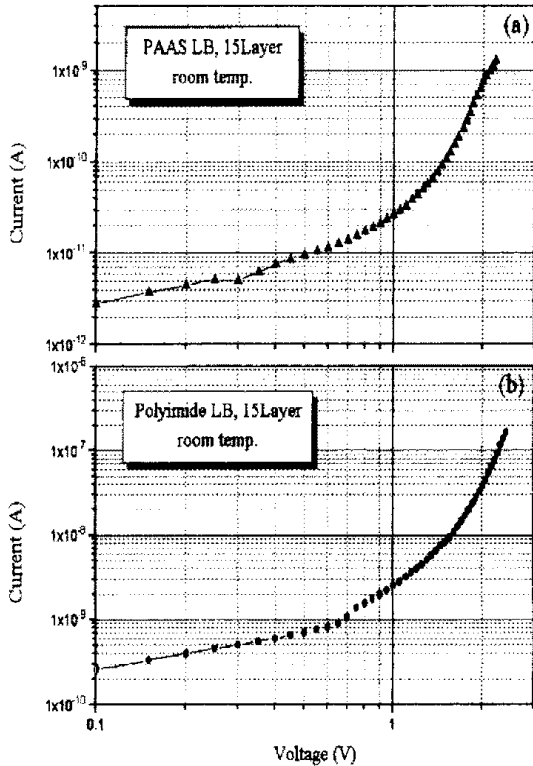


그림 7. (a) PAAS LB막의 전류-전압 특성과
(b) Polyimide LB막의 전류-전압 특성.

4. 결 론

본 연구에서는 polyimide LB막의 전구체인 PAAS LB막을 누적하여 이를 imide화시킨 후 UV/visible 흡수 스펙트럼, FT-IR 투과 스펙트럼을 이용하여 막 누적 특성 및 imide화 여부를 조사하고, 또한 imide화 전후의 전기적인 특성을 살펴보고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① TGA, UV/visible 흡수 스펙트럼 및 FT-IR 투과 스펙트럼 실험을 통하여 polyimide LB막의 열처리에 의한 imide화 조건은 300℃에서 1시간 동안이 적정함을 알았다. PAAS LB막이 polyimide LB막으로 형성됨을 확인하였고, 또한 막의 두께가 잘 제어됨을 알았다.

- ② Imide화 전후의 전기 전도 특성을 오믹, 쇼트키 효과 등으로 해석하였으며, polyimide의 전기 전도도가 10^{-15} S/cm 로 PAAS LB막에 비해 약 10^2 배 정도 전기 절연성이 우수함을 확인하였다.

또한 polyimide 특성에 관한 미진한 점을 보완하기 위해 유전 특성 및 열적 실험 등을 행할 예정이다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

References

- [1] H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 32, pp. 1335-1341, 1993.
- [2] A. Ulman, **An Introduction to Ultrathin Organic Films**, Academic Press, Boston, 1991.
- [3] I. Bessonov et al., ed, **Polyimide - Thermally Stable Polymers**, Plenum Publishing Corp, New York, 1987.
- [4] R. Jensen & J. Lai, In **Polymers for Electronic Applications**, edited by J. Lai, CRC press, 1989, pp. 33~61.
- [5] M. Sekine, T. Kubota, M. Wada, M. Iwamoto, H. Noshiro, "Electrical transport properties of Josephson junctions with a Nb/Au/Pi (Pb-Bi) structure", Thin Solid Films, Vol 210/211, pp. 277~280, 1992.
- [6] 박준수, 최종선, 김영관, 김태원, 강도열, "폴리이미드 LB막 제작을 위한 누적 조건 연구", 대한전기학회 추계종합학술대회 논문집, pp. 222~224, 1994.