

# Spin coating한 polyamic acid alkylamine salt(PAAS)

## 박막의 열자극 전류 특성

### Properties of thermally stimulated current of

### PAAS thin film using spin coating method

이호식<sup>0</sup>, 이승엽<sup>0</sup>, 이원재<sup>\*</sup>, 김태완<sup>#</sup>, 강도열<sup>0</sup>

0 홍익대학교 전기제어공학과

# 홍익대학교 물리학과

\* 경원전문대학교 전자과

S. H. Lee<sup>0</sup>, Y. S. Lee<sup>0</sup>, J. W. Lee<sup>\*</sup>, T. W. Kim<sup>#</sup>, Y. D. Kang<sup>0</sup>

0 Dept. of Electrical and Control Engineering, Hong-ik Univ.

# Dept. of Physics, Hong-ik Uni

\* Dept. of Electronics, Kyungwon Technical Univ.

#### Abstract

This paper describes the thermally stimulated current(TSC) of PAAS spin coated film and the electrical properties of pre TSC measurement and after TSC test specimens. The TSC measurement were performed from room temperature to about 280°C and the temperature was increased by 5°C/min automatically. It shows that two peaks of TSC are observed at about 50°C and about 160°C. Result of this measurement indicate that one peak; 50°C is from alkyl group; other peak at 160°C is due to alkyl and C-O group of PAAS. Addition to larger peak at about 160°C is due to dipolemoment of PAAS film. This result is proved by DSC measurement of PAAS film. The electrical properties of pre and after TSC were measured by current-voltage(I-V) characteristics. The current-voltage characteristics after TSC specimens are increased the conductivity. The electrical properties of pre-after TSC measurement specimen is in the middle of imidization of PAAS. Because of this result a thermal imidization was performed at 300°C for 1 hour.

#### 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 배향 등의 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)를 이용하여 온도에 대한 물성적 특성을 연구하고자, spin-coating법을 사용하여, 대표적 측정 방법인 열자극 전류(Thermally stimulated current, TSC)측정 방법을 수행하였다. 본 연구에 사용된 시료는 열적, 화학적 그리고 기계적으로 안정한 polyimide의 전구체로서 imide화 전의 온도에 관한 연구를 수행 하고자 상온에서부터 약 280°C까지 온도를 5°C/min으로 상승시키면서 실험을 하였으며, 또한 이 실험을 수행한 시료를 가지고 전류-전압 관계를 측정 비교하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 1) 성막 분자의 구조

polyimide(PI)의 전구체인 polyamic acid alkylamine salt(PAAS) spin coating시료를 제작하기 위해서는 먼저 PAAS를 benzene 과 DMAc(N-N Dimethylacetamide)를 1:1로 혼합한 solvent에 10<sup>-2</sup> mol/l 로 녹여서 spin-coating기를 이용하여 약 1000 Å ~ 1500 Å의 두께로 제작하여 실험을 수행하였다.

본 연구에 사용된 시료인 PAAS는 PMDA(pyromellitic dianhydrid)와 ODA(oxydianiline)로 구성되어 있다.

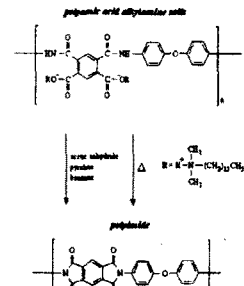


그림 1. 성막 분자(PAAS)의 구조

##### 2) 실험 장비 및 조건

TSC 실험을 위한 장비는 electret thermal analyzer(Toyoseki, 일본)를 사용하였으며, 전류의 측정은 Keithley 617 electrometer를 사용하였다. 전류-전압 관계를 측정하기 위해서는 Keithley 238 electrometer를 이용하여 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. subtract는 slide glass(20 × 20 × 1 mm)를 친수 처리하고, 고온 진공에서 건조하여 제작하였다.

또한 측정용 시료는 약 1000 rpm의 속도에서 1분간 회전시켜 시료를 만들어 실험을 수행하였다.

본 연구에 사용된 시료인 PAAS는 PMDA(pyromellitic dianhydrid)와 ODA(oxydianiline)로 구성되어 있다.

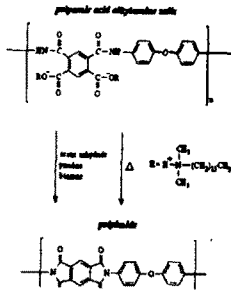


그림 1. 성막 분자(PAAS)의 구조

2) 실험 장비 및 조건

TSC 실험을 위한 장비는 electret thermal analyzer(Toyoseki, 일본)를 사용하였으며, 전류의 측정은 Keithley 617 electrometer를 사용하였다. 전류-전압 관계를 측정하기 위해서는 Keithley 238 electrometer를 이용하여 수직 방향으로 흐르는 전류를 측정하였다. subtract는 slide glass(20 × 20 × 1 mm)를 친수 처리하고, 고온 진공에서 건조하여 제작하였다. 또한 측정용 시료는 약 1000 rpm의 속도에서 1분간 회전시켜 시료를 만들어 실험을 수행하였다.

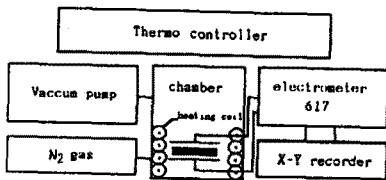


그림 2. 열자극 전류 측정 장비의 블록 선도

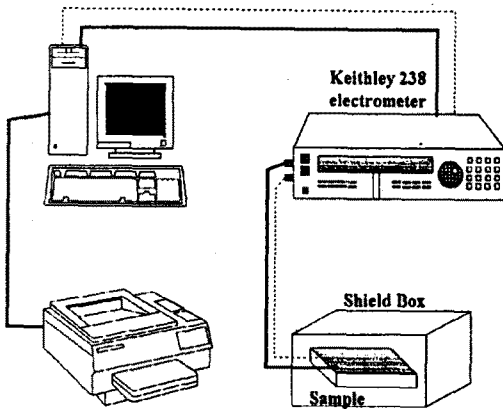


그림 3. 전류-전압 관계 측정 장치도

3) 시편의 구조

진공 건조된 유리기판 위에 10<sup>-5</sup> Torr의 압력 하에서 Si를 진공증착한 하부 전극 위에 PAAS시료를 spin-coating하여 그 위에 다시 Si를 상부로 진공 증착하여 Al/PAAS film/Al 구조를 이용하였다.

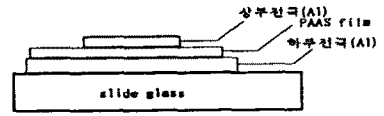


그림 4. TSC실험을 위한 시편의 구조

3. 실험 결과 및 고찰

1) 열자극 전류 측정

그림 5는 100μl을 분산하여 만든 시료의 PAAS의 열자극 전류를 측정한 것이다. 그림에서 보면, 약 50℃부근에서 하나의 피크가 관측되었고, 또한 약 160℃부근에서 또 하나의 피크가 관측되었다.

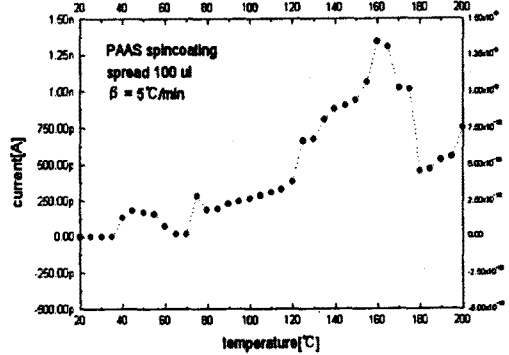


그림 5. PAAS spin coating 시료의 열자극 전류 측정(100 μl)

처음의 약 50℃에서의 피크는 alkyl기에 의한 것으로서, alkyl기의 melting point가 약 70℃이므로 이 피크는 alkyl기가 온도 상승에 의하여 서서히 배향하면서, 나타나는 것으로 생각할 수 있다.

또한 약 160℃ 부근에서의 큰 피크는 alkyl기가 완전히 녹은 후 어느 정도 imide화가 되어 가면서, 이에 의한 피크로 사료된다. 한편 PAAS의 열적 변화를 관측하기위한 또 하나의 방법으로서 TGA(thermal gravitational analysis)를 관측하여 보았다. 변곡점(전위온도)이 약 40℃, 160℃, 550℃ 그리고 약 650℃에서 나타나고 있다. 앞에서 측정한 TSC에서 나타난 약 40℃, 140℃ 부근에서 나타나고 있는 피크는 전위온도 부근에서 나타나는 것으로서, 비교하여보면 대체적으로 일치한다고 본다.

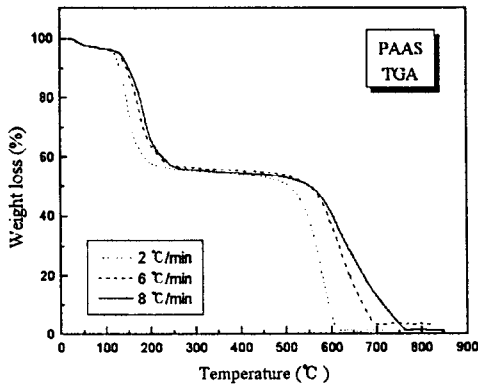


그림 6. PAAS의 TGA 측정

그리고, 약 50°C 부근에서부터 약 160°C까지 전체적으로 전류가 서서히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것도 또한 alkyl가 약 40°C 부근에서부터 서서히 움직이면서 녹기 시작하여 약 160°C 부근에서 완전히 녹아서 떨어져 나가기까지의 변화를 나타내는 것으로 사료된다.

또한 초기의 약 50°C 부근에서의 피크보다 약 160°C 부근에서의 피크가 훨씬 크게 나타나는 것은 C-O기의 움직임으로 인한 피크로 보인다.

## 2) 전류-전압 관계 측정

다음은 열자극전류(TSC) 측정을 수행한 시료를 가지고 전류-전압 관계를 측정된 그림이다.

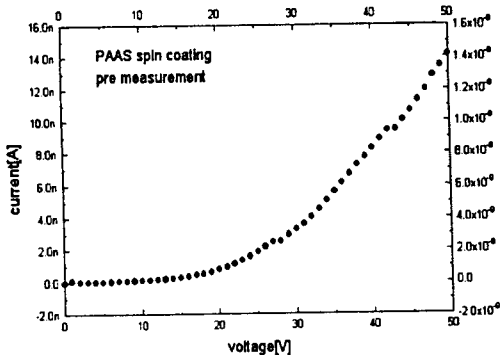


그림 7. TSC실험 전의 전류-전압 관계 측정

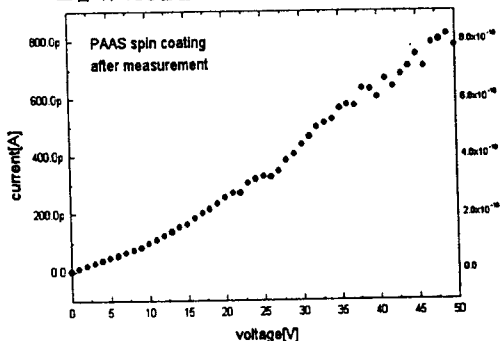


그림 8. TSC측정 후의 전류-전압 관계 측정

그림 7은 상온에서 열자극 전류 측정을 하기 전의 전류-전압 관계를 0V에서 50V까지 측정된 그림이며, 그림 8은 열자극 전류 측정을 한 후에 전류-전압 관계를 측정된 그림이다.

TSC측정 전보다 측정 후의 전류 값을 보면, 전기전도도가 상당히 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 TSC측정 시에 온도를 약 280°C까지 올리므로써 어느 정도 alkyl 기가 떨어져 나가고 이로 인하여 약간의 imide화가 이루어져서 전기 전도도가 증가한 것으로 보인다.

## 4. 결론

polyimide의 친구체인 PAAS(polyamic acid alkyamine salt)의 시료를  $10^{-2}$  mol/l로 솔벤트(benzene : DMAc = 1:1)에 녹인 후 spin coating 방법으로 시료를 제작하여 열자극 전류(thermally stimulated current, TSC) 측정을 상온에서 280°C까지 온도를 5°C/min의 속도로 상승시키면서 측정된 결과는 다음과 같다.

약 50°C 부근과 160°C 부근에서 두 개의 피크가 관측되었다. 첫 번째 피크는 alkyl기에 의한 피크로 생각되며, 두 번째 피크는 C-O기에 의해 생기는 피크로 간주된다. 이는 PAAS의 TGA의 측정 결과에서 볼 수 있다.

또한 열자극 전류를 측정된 시료와 측정 전의 시료를 전류-전압 관계 측정을 실험한 결과 열자극 전류 측정 전보다 약간의 전기 전도도가 상승하는 결과를 얻었다.

이는 열자극전류 측정을 하면서 약간의 imide화가 일어나면서 전기전도도가 상승한 것으로 생각된다.

## 5. 앞으로의 실험 계획

본 실험을 통하여 얻은 PAAS의 spin coating 법으로 제작한 시료의 열자극 전류의 측정값을 통하여, Langmuir-Blodgett 법으로 박막을 제작하여 PAAS의 열자극 전류 측정을 수행하고자 한다. 또한 PAAS를 imide화하여 polyimide를 제작하고 이를 열자극 전류 측정을 하여 분자 소자 개발에 조금더 가까이 가고자 한다.

본 연구는 한국 과학 재단(961-0915-073-1)의 지원에 의하여 수행되었음

## 6. 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 Corp, New York, 1987.
3. R. Jensen & J. Lai, "In polymer for electronic Applications", edited by J. Lai, CRC press, 1989.
4. 박준수, 이호식, 김태완, 손병철, 강도열, " Polyimide LB막의 전기적 특성", 한국 전기 전자 재료 학회 춘계학술대회 논문집, 1995.
5. 이원재, " 폴리이미드에서 열자극전류에 의한 쌍극자와 이온성 공간 전하의 평가", 홍익 대학교 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.