

폴리이미드 랭뮤어-블로젯막의 전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical Properties of Polyimide Langmuir-Blodgett Films

정순욱 · 임현성

(Soon-Wook Jeong · Hyun-Sung Lim)

금오공과대학교 신소재시스템공학부

Abstract

Polyimide is a well-known organic dielectric material, which has not only high chemical and thermal stability but also good electrical insulating and mechanical properties. In this research, the electrical properties of PI LB films were investigated at room temperature. At low electric field, ohmic conduction($I \propto V$) was observed and the calculated electrical conductivity was about $9.7 \times 10^{-15} \text{S/cm}$. At high electric field, ohmic conduction($I \propto V^2$) was observed and the conduction mechanism was explained by space charge limited region effect. The dielectric constant of LB film was about 7.5.

Key Words (주요 용어) : Langmuir-Blodgett, polyimide, π -A isotherms, capacitance, conductivity.

1. 서론

현대 전자산업은 보다 뛰어난 성능을 가지는 고집적화 마이크로 전자 소자를 개발하기 위해 다방면으로 많은 연구를 진행하고 있다[1-2]. 특히 분자 개념으로 한 개 또는 여러 개의 분자들이 가지는 고유 기능들에 대해 전자 디바이스로 이용하려는 연구 노력은 분자전자공학이라는 새로운 시각의 학문분야를 도입시켰고, 이러한 생각은 각각의 분자가 하나의 제어단위로 작용할 수 있기 때문에 소자의 크기를 줄이는 데는 매우 유용하리라 생각된다. 유기 초박막을 제작하는 방법 중 하나인 Langmuir-Blodgett(LB)법은 수면상의 흡착현상을 이용한 것으로 진공 증착법 등과 비교해서 에너지가 현저하게 적게 들어 결함이 적은 막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실험기술로 분자의 배열, 충전 및 분자간의 상호작용 등의 많은 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다[3]. 그러나 유기 저차원 물질을 이용한 성막분자의 LB막의 경우 기계적, 열적 특성이 매우 약하기 때문에 이를 해결하기 위해 최근 고분자 물질의 LB막화가 활발히 연구되고 있으며, 특히

기능성 고분자 물질인 폴리이미드의 경우 뛰어난 열적, 화학적 안정성을 가지고 있을 뿐만 아니라 기계적 특성, 전기 절연성 및 유전 특성이 우수하고 가공성도 뛰어나 현재 전자산업에서 전자재료로 광범위하게 응용되고 있다[4].

본 연구에서는 pyromellitic dianhydride(PMDA)-benzidine계 polyimide(PI) LB막의 전기적인 특성을 알아보기 위해 PAAS LB막의 상·하부에 Al 전극을 증착시킨 Metal/LB film(insulator)/Metal(MIM) 구조 시편을 제작하여 이미드화 시킨 후, 전류-전압 특성 등을 측정하여 PI LB막의 전기 전도 기구에 대해 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약과 기기

LB막의 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였고, subphase로 사용한 초순수는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을 이용하여 제조하였다. 또한 기판 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab.의 UV-O₃ Cleaner를 사용

하였으며, LB막의 누적 상태를 확인하기 위한 UV/vis. 흡광도 측정에는 ATI UNICAM사의 UV2-300 spectrometer를 사용하였고, 정전용량을 측정하기 위해 ED Lab.사의 EDC-1630 Digital LCR meter를 사용하였다. 전극 제작은 진공 증착기(JBS international사 SWMC-320A, evaporation)를 사용하였으며, 전류-전압 특성 등 전기적 측정에는 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 성막물질인 PAAS의 구조를 나타낸 것이다.

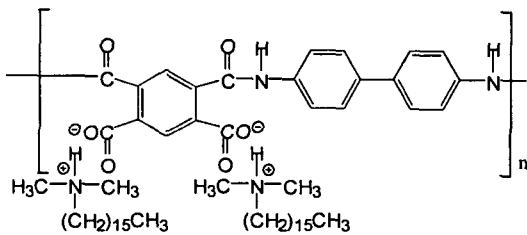


Fig. 1. Molecular structure of PAAS.

2-2. LB막의 제작

본 연구를 위하여 Z-type의 LB막을 각각 10, 20, 30 및 40층 누적하였으며, 누적은 매우 양호하였다 [5].

2-3. LB막의 전기적 특성

LB막의 전기적 특성 측정을 위해 Fig. 2와 같이 수직전극 구조(MIM)를 가진 시편을 제작하였다. 유

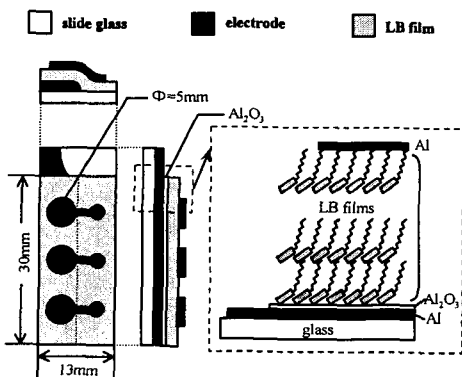


Fig. 2. Structure of electrode for an electrical measurement.

리 기관 위에 알루미늄(Al)을 진공 증착시켜 하부 전극을 만들고 그 위에 PAAS LB막을 누적한 다음, 다시 알루미늄을 진공 증착시켜 여러 개의 상부 전극을 만들었다. 이렇게 제작된 시편을 250°C에서 30분간 이미드화 처리를 하여 PI LB막을 만든 후[6], capacitance, 전류-전압 특성 등을 측정하여 PI LB막이 가지는 비유전율과 전기 전도도 및 전기전도 기구에 대해 알아 보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LB막의 비유전율 측정.

Fig. 3은 누적 층수에 따라 PI LB막이 가지는 정전용량의 역수(1/C)값을 plot한 것이다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 누적 층수에 따라 1/C값이 선형적으로 나타나는 것으로 보아 막 두께 제어가 잘 이루어졌음을 알 수 있었고, 이 때 PI LB막의 정전 용량은 주어진 식으로 나타낼 수 있다. 이 식을 이용하면 PI LB막이 가지는 비유전율과 자연 산화막(Al₂O₃)의 두께를 계산할 수가 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{N}{C_{LB}} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S} \left(\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} N \right)$$

단, ϵ_0 :진공 유전율

S :전극면적

d_{ox} :산화막의 두께

d_{LB} :LB막의 두께

ϵ_{ox} :Al₂O₃의 비유전율

ϵ_{LB} :LB막의 비유전율

N :막의 누적 층수

즉, 최소자승오차법을 이용해서 y축 절편값인 1/C_{ox}를 구하고 이를 이용해서 산화막의 두께를 계산할 수 있

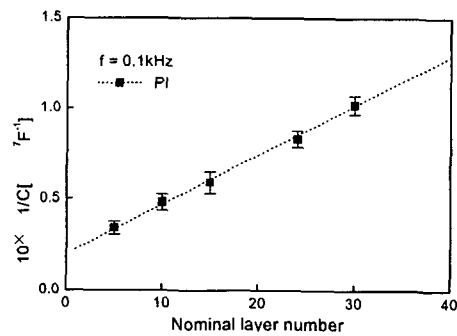


Fig. 3. Number of layers vs. Reciprocal capacitance of LB films.

으며, 이때 계산된 기울기 값을 이용해서 PI LB막이 가지는 비유전율을 계산하였다. 산화막의 두께는 약 35Å 정도로 다른 연구자들이 발표한 값과 거의 일치하였으며, PMDA-benzidine계 PI LB막의 비유전율은 약 7.5였다. 이 값은 Kapton형 PI 보다 높은 값 [7]으로 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3-2. LB막의 전기적 특성

PI LB막(30층)의 수직방향에 대한 I-V특성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 약 1.5V 이하에서는 ohmic 특성이, 그 이후에는 nonohmic 특성이 나타나 비교적 전압이 낮은 저전계 영역에서는 전류-전압의 관계가 ohmic하게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 ohmic 영역에서의 기울기로부터 수직방향의 저항을 구할 수 있으므로 다음 식을 이용하면 PI LB막의 수직방향에 대한 전기 전도도를 구할 수 있다.

$$\sigma_{\perp} = \frac{d_{ox} + nl}{R_{\perp} \cdot S} = \frac{L}{R_{\perp} \cdot S} [S/cm]$$

S : 유효전극면적 L : 전극간 거리

위 식을 이용하여 구한 ohmic 영역에서의 수직방향에 대한 전기 전도도는 $9.7 \times 10^{-15} [S/cm]$ 정도로 좋은 절연성을 나타내고 있다

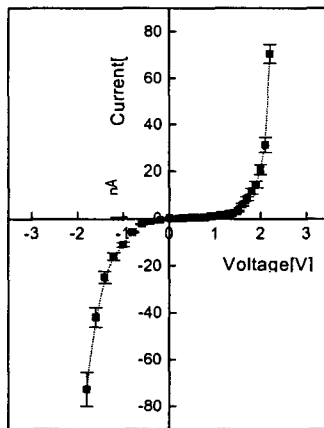


Fig. 6. I-V characteristics of PI LB films.

Fig. 7은 저전계와 고전계 영역에서 PI LB막의 수직방향에 대한 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 전압

이 상승하여 고전계 영역에 도달하게 되면 전류는 비선형적으로 증가하게 된다. 고전계 영역에서 유전체 내부를 흐르는 전류의 경우 유전체 내에서 생성된 전류가 전극에서 주입된 전류보다 작아 유전체 내의 전자가 공간 전하를 형성하여 전류를 제한하는 현상이 나타나는데 이를 공간 전하 제한 전류라 하며 다음과 같이 주어진다.

$$I = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \mu V^2}{d^3}, \quad I \propto V^2$$

이러한 영역은 본 실험에서 ohmic 영역 다음에 나타났으며, 약 1.8V 근처에서 공간 전하 제한 전류를 관찰할 수 있었다.

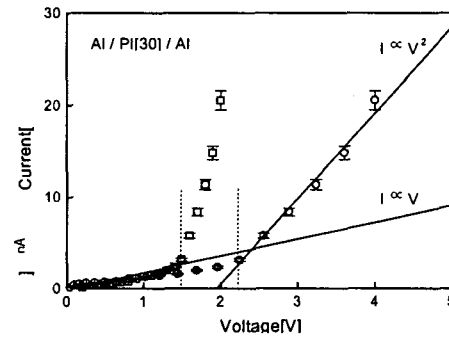


Fig. 7. I-V characteristics of PI LB films; $I \propto V$, $I \propto V^2$.

Fig. 8는 전류-전압 특성을 Schottky plot한 것으로 Schottky 전류 I를 식으로 나타내면 다음과 같다.

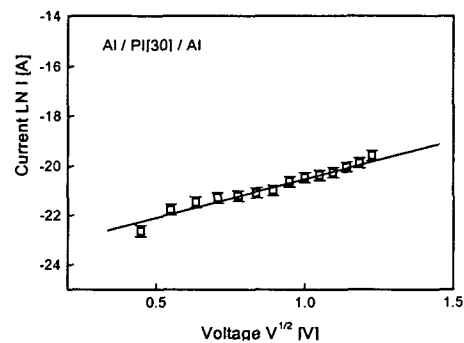


Fig. 8. Schottky plot for I-V characteristics.

참고문헌

$$I = A T^2 \exp\left[\frac{-\left(\Phi_D - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}}\right)}{kT} \right]$$

$$\ln I \propto E^{\frac{1}{2}}$$

Schottky 전류는 금속과 유전체의 계면에 생기는 전위 장벽에 의한 것으로 전류 $\ln I$ 가 전압 $V^{1/2}$ 에 비례하여 증가한다. 따라서 0.2~1.5V 사이에서 쇼트키 효과에 의한 전기 전도가 일어남을 알 수 있었다.

4. 결 론

LB법을 이용하여 PMDA-benzidine계 PI LB막을 제작하여 전기적인 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 이미드화된 PI LB막의 수직방향에 대한 전기적인 특성을 측정한 결과 PI LB막의 비유전율이 약 7.5로 비교적 높게 나타났으며, 수직방향에 대한 전류-전압 특성은 약 1.5V이하에서는 ohmic 특성이, 그 이후에는 nonohmic 특성이 나타나 비교적 전압이 낮은 저전계 영역에서는 전류-전압의 관계가 ohmic하게 나타남을 확인할 수 있었고, 이 때 전기 전도도는 약 $9.7 \times 10^{-15} \text{S/cm}$ 로 좋은 절연체성을 나타내었다. 뿐만 아니라, 1.8V 근처의 고전계 영역에서는 공간 전하 제한 전류가 관찰되었으며, 0.2~1.5V 사이에 쇼트키 효과에 의한 전기전도가 일어남을 알 수 있었다.

- [1] M.P. Srinivasan, K.K.S. Lau, Thin Solid Films, Vol.307, pp.266, 1997
- [2] R. Casalini, L.M. Goldenberg, C. Pearson, M.R. Bryce, and M.C. Petty, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.30, pp.2928, 1997
- [3] K. Itadera, K. Kudo, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, Synthetic Metals, Vol.86, pp.2261, 1997
- [4] H.L. Tyan, Y.C. Liu, K.H. Wei, Polymer, Vol.40, pp.4877, 1999
- [5] 정순옥, 임현성, "Polyamic acid alkylamine salt (PAAS) 랭뮤어-블로젯막의 누적 조건 및 누적 확인에 관한 연구", 추계한국재료학회 논문개요집, pp191, 1999
- [6] 정순옥, 임현성, "Polyamic acid alkylamine salt (PAAS) 랭뮤어-블로젯막의 이미드화에 관한 연구", 춘계한국재료학회 논문개요집, pp167, 2000
- [7] M. Suzuki, Ph. D. Dissertation, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan(1986)