

## 폴리이미드 유기초박막의 전기적 특성에 관한 연구

정순욱 · 임현성 · 윤동한\* · 전윤한\*\*

금오공과대학교 신소재시스템공학부

\*금오공과대학교 전자공학부

\*\*금오공과대학교 자연과학부

(2002년 1월 28일 접수 ; 2002년 3월 13일 채택)

### A Study on the Electrical Properties of Organic Ultra Thin Films with Polyimide

Soon-Wook Jeong · Hyun-Sung Lim · Dong-Han Yoon\* · Yoon-Han Jeon\*\*

*School of Advanced Materials & Systems Engineering,*

*Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea*

*\*School of Electronic Engineering, Kumoh National University of Technology,*

*Kumi, 730-701, Korea*

*\*\*School of Natural Sciences, Kumoh National University of Technology,*

*Kumi, 730-701, Korea*

*(Received January 28, 2002 ; Accepted March 13, 2002)*

**Abstract :** The polyimide(PI) Langmuir-Blodgett(LB) ultra thin films were prepared by imidizing the PAAS LB films of PMDA and benzidine system with a thermal treatment at 250°C for 30min, where the PAAS LB films were formed on substrates by using LB technique. The thicknesses of one layer of PAAS and PI LB film that deposited at the surface pressure of 27mN/m were 20.9 and 4Å, respectively. At low electric field, ohmic conduction( $I \propto V$ ) was observed and the calculated electrical conductivity was about  $4.23 \times 10^{-15} \sim 9.81 \times 10^{-15}$ S/cm. The dielectric constant of LB film was about 7.0.

**Keywords :** Langmuir-Blodgett film, polyimide, benzidine, imidization, conductivity.

### 1. 서 론

최근 전자 산업은 새로운 소자 개발을 위한 연구 노력으로 질적·양적으로 매우 우수한 기능을 가진 소자가 개발되고 있으며, 이러한 소자는 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있어 과거에 생각조차 할 수 없었던 기술적 진보가 가속화되고 있다. 특히 반도체 소자에 있어 실리콘과 같은 무기물을 주 소재로 한 집적 회로 소자의 응용이 보편화됨에 따라 이와 관련된

미세 회로 집적 기술 또한 많은 발전을 거듭하고 있다. 그러나 실리콘과 같은 무기물을 주 소재로 한 집적 회로의 극소 제작에는 현재 그 한계점이 인식되고 있어 미세화와 집적화의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되는 유기물 소자의 제작에 국내외적으로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다[1-6]. 즉 지금까지의 반도체 소자에서 실리콘들이 행하던 일을 몇 개 또는 단 한 개의 분자에게 그 기능을 부여함으로써 소자의 초고밀도화를 실현하고자 하는 것이다. 이와 같

은 기술 발전의 추세에 따라 전기·전자 분야의 연구자들도 폭 넓은 소재 및 기초 기반 물성에 대한 연구 활동을 전개하고 있으며 21세기에는 현재의 소자 제작 기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어질 것이라는 기대가 점점 확산되고 있다. 이러한 기대에 부응하여 새로이 출현한 것이 분자 전자 공학(Molecular Electronics)이다[7,8]. 분자 전자 공학은 소형화, 고밀도화, 고속화, 신뢰성, 및 경제성 등의 문제를 해결할 수 있는 신 개념으로서 종래의 기술 한계를 초월할 것으로 기대되고 있으며 현재 많은 분야에서 연구가 진행되고 있다. 유기물 박막 재료 또는 유기 초박막에 관한 연구는 궁극적으로 한 개의 분자 단위에서 기능을 갖는 분자 전자 소자의 개발을 목적으로 하고 있다. 그러나 현재의 분자 제어 기술 수준으로는 분자 한 개의 기능을 이용한 분자 전자 소자의 개발보다는 분자 집합체로서의 기능을 응용하는데 머무르고 있다. 이러한 응용 연구에 있어서 유기 재료는 그 종류가 매우 다양하고 특히 박막으로 제작하였을 경우 그 특성 또한 매우 다양하기 때문에 현재, 분자 집합체로서의 유기물 박막을 이용한 응용 소자에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 이에 대한 세부적인 연구로는 분자 단위의 소자를 개발하기 위한 분자 다이오드, 전자 터널 스위치, 분자 트랜지스터, 전계 효과 트랜지스터 및 생체 센서 등에 대한 연구가 시도되고 있다. 본 연구에서는 전보에 이어[9], Langmuir-Blodgett법(LB법)을 이용하여 내열성과 화학적 안정성등이 뛰어난 pyromellitic dianhydride(PMDA)과 benzidine계 polyimide(PI)초박막을 제작한 후[10], 이의 전기적 특성을 측정하여 분자전자소자로서의 응용성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험기기

LB초박막의 제작을 위하여 subphase로 사용된 초순수(비저항:18M.Ω-cm)의 제조는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을, LB 초박막의 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였으며, 기판의 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab.사의 UV - O<sub>3</sub> cleaner를 사용하였다. PI LB 초박막의

흡광도 측정과 누적 상태의 확인에는 ATI UNICAM사의 UV - 2 300 Spectrometer를, PAAS LB초박막의 이미드화 측정에는 PERKIN ELMER사의 Paragon-1000 FT-IR Spectrometer를 이용하였다. 또한, LB 초박막의 두께를 측정하기 위해서 PLASMOS사의 He-Ne laser (632.8nm)를 광원으로 하는 Rudolph SD2100 Ellipsometer를 사용하였으며, PI LB초박막의 비유전율과 capacitance를 측정하기 위해서 ED La.사의 Digital LCR meter를 사용하였고, LB초박막의 전극 제작은 JBS international사의 SWMC-320A Evaporating apparatus를, 전류-전압 특성 등 전기적 측정에는 KEITHLEY사의 236 Source measure unit을 사용하였다.

### 2.2. LB초박막의 제작

PMDA-benzidine계 PI의 LB초박막을 제작하기 위한 polyamic acid(PAA)합성과 PAAS LB 초박막의 제작은 전보[9]와 같은 방법으로 행하여 각각 10, 15, 30 및 40층을 누적하였고, 이와 같이 제작한 PAAS LB초박막은 250℃에서 30분간 이미드화[11-12]를 행하였으며, 이 때 이미드화율은 거의 100%였다[B]. 이미드화율을 측정하기 위해 제작된 시편의 구조를 Fig. 1에 나타내었으며, 이미드화율은 다음 식[13]을 이용하여 계산하였다.

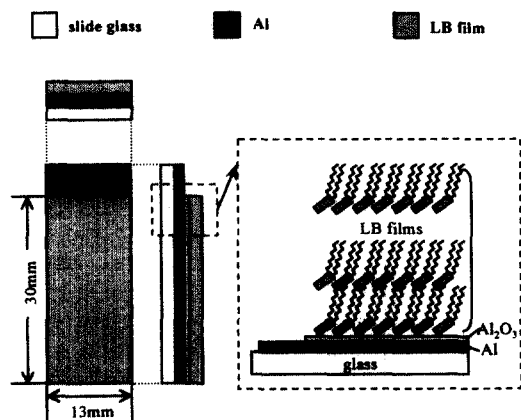


Fig. 1. Schematic representation of the device geometries.

$$\%imidization = \frac{\frac{A(1)}{A(2)} [t] - \frac{A(1)}{A(2)} [t=0]}{\frac{A(1)}{A(2)} [t=\infty] - \frac{A(1)}{A(2)} [t=0]}$$

단, A(1)은 1733 또는 726cm<sup>-1</sup>에서의 이미드 피크의 흡광도이고, A(2)는 1007cm<sup>-1</sup>에서 기준 방향환 피크의 흡광도이며, t=∞는 이미드 피크의 흡광도 변화가 없을 때까지의 시간을 나타낸 것이다. 본 연구의 경우 1733과 726cm<sup>-1</sup>에서의 이미드화율 거의 100%로서 그 값이 서로 같았다.

**2.3. LB초박막의 전기적 특성**

PMDA\_benzidine계 PI LB 초박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 Fig. 2와 같은 MIM 구조의 소자를 제작하였다. 먼저 친수성 처리된 광학 현미경용 유리 기판 위에 하부 전극으로 알루미늄(Al)을 진공(≈10<sup>-6</sup> torr) 증착 시키고 그 위에 PAAS LB 초박막을 Z-type으로 10, 15, 30 및 40층 누적한 다음, 다시 상부 전극으로 알루미늄(Al)을 증착 시켰다. 이와 같이 제작된 소자를 이미드화 처리 하여 PI LB 초박막을 제작한 다음 전류-전압 특성 등 기초적인 전기적 특성을 측정하였다.

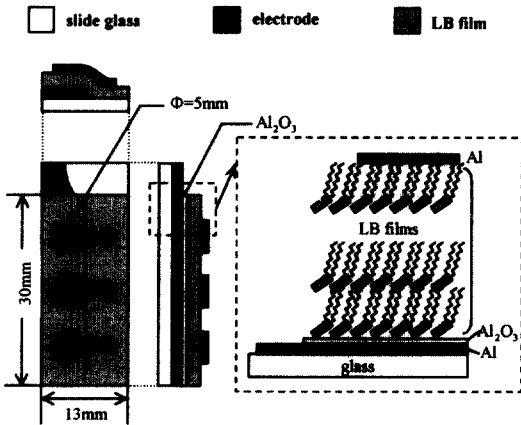


Fig. 2. Structure of the electrode for an electrical measurement.

PI LB 초박막의 층수 변화에 따른 capacitance 측정은 주파수 0.1kHz에서 전압을 인가하지 않은 상태로 행하였으며, 이로부터 하부 전극으로 사용한 Al의 자연 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의

두께와 PI LB초박막의 누적상태를 확인하였다. 또한 전류-전압 특성은 제작된 소자에 전압을 -1.6V~2.2V까지 인가하여 전류를 측정하였으며, 데이터의 신뢰성을 높이기 위해 전압 인가 시 측정 시간을 20초 간격으로 두어 10회 반복해서 측정을 하였다. 이와 같은 전기적 특성 측정에 사용된 회로를 Fig. 3에 나타내었으며, 외란을 방지하기 위해서 Al shield box를 사용하였다.

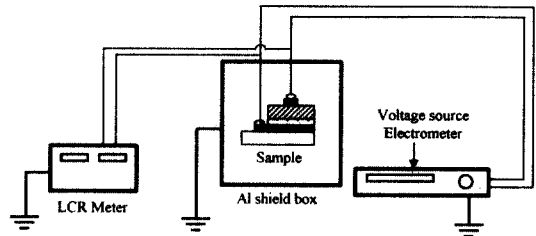


Fig. 3. Schematic diagram of the measuring circuit.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. LB초박막의 두께 측정**

Z-type으로 1, 2 및 3층 누적한 PAAS LB 초박막과 이를 250℃에서 30분간 이미드화한 PI LB 초박막의 두께를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

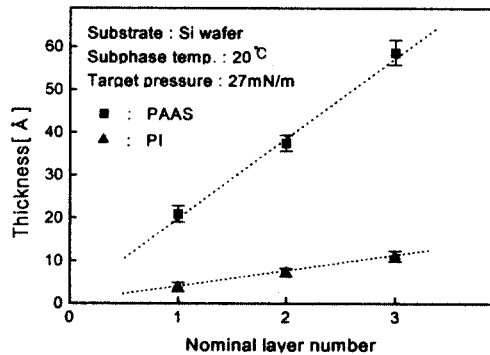


Fig. 4. Thickness of LB films vs. nominal layer number.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 층수에 따라 막의 두께가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 양호하게 이루어지고 있음을 알 수 있었으며, 이미드화한 후에도 PI LB 초박막이 안정하게 유지되고 있음을 확인하였다. 이 때 PAAS LB 초박막의 1층 당 두께는 약 20.9Å으로 측정되었으며, 이것은 1층 당 이론 두께인 약 27Å 보다는 작은 값으로, 이러한 결과는 PAAS 분자의 방향화에 대한 배향 특성에 기인한 것이라 생각된다. 또한 PI LB 초박막의 1층 당 두께는 약 4Å으로 측정되었으며, 이는 Kapton형의 polyimide와 같은 값으로 평가되었다.

3.2. LB 초박막의 전기적 특성

PI LB 초박막의 누적 층수와 capacitance와의 관계는 다음 식[14]으로 나타낼 수 있다.

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

- 단,  $\epsilon_0$  :진공 유전율
- $S$  :전극면적
- $d_{\alpha}$  :산화막의 두께
- $d_{LB}$  :LB막의 두께
- $\epsilon_{\alpha}$  :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비유전율
- $\epsilon_{LB}$  :LB막의 비유전율
- $N$  :막의 누적 층수

이 식을 이용하면 PI LB 초박막의 비유전율과 Al의 자연 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 두께를 계산할 수가 있으며, LB 초박막의 누적 상태를 확인할 수 있다. 이와 같이 PI LB 초박막의 비유전율과 하부 전극으로 사용한 Al의 자연 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 두께를 측정하기 위해 주파수 0.1kHz에서 전압을 인가하지 않은 상태로 누적 층수에 따른 capacitance를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 PI LB 초박막의 누적 층수에 따른 1/C값이 직선적으로 변하고 있어 막의 누적이 매우 양호함을 알 수 있었다. 또한, 최소자승오차법을 이용해서 Fig. 5에 나타낸 직선으로부터 계산된 기울기 값을 이용하여 PI LB 초박막의 비유전율을 계산한 결과

PMDA-benzidine계 PI LB 초박막의 비유전율은 약 7.0으로 Kapton형 PI의 값보다 높게 나타났으며, 직선의 절편으로부터 하부 전극에 생성된 자연 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 두께를 계산한 결과 약 33Å으로 이는 다른 연구자들이 발표한 값과 거의 비슷한 결과이다.

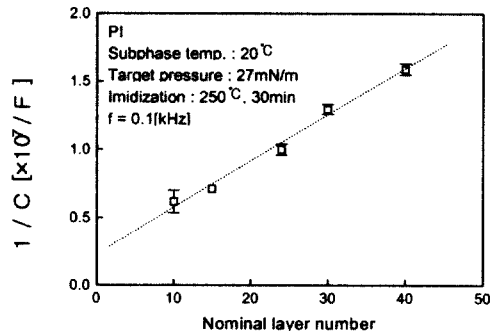


Fig. 5. Number of layers vs. Reciprocal capacitance of PI LB films.

Fig. 6은 Z-type으로 누적된 PI LB 초박막의 수직 방향에 대한 I-V특성을 나타낸 것이다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 약 1.2V이하에서는 ohmic 특성이, 그 이후에는 nonohmic 특성이 나타나 비교적 전압이 낮은 저전계 영역에서는 전류-전압의 관계가 ohmic하게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 ohmic 영역에서의 기울기로부터 수직 방향의 저항을 구하여 다음 식을 이용해 PI LB 초박막의 수직 방향에 대한 전기 전도도를 계산하였다.

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

- 단,  $S$  :유효전극면적  $L$  :전극간 거리

Ohmic 영역에서 PI LB 초박막의 수직 방향에 대한 전기 전도도를 측정된 결과 Table 1에 나타낸 바와 같이 전기 전도도는 약  $4.23 \times 10^{-15} \sim 9.81 \times 10^{-15}$  [S/cm]로 좋은 절연성을 나타냈으며, Fig. 7에 나타낸 것처럼 층수 변화에 따른 전기 전도도가 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 보아 막의 누적이 매우 양호하게 이루어지고 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Table 1. Conductivities of PI LB Films

Number of layers	Conductivity[S/cm]
10	$6.15 \times 10^{-15}$
15	$9.81 \times 10^{-15}$
30	$7.93 \times 10^{-15}$
40	$4.23 \times 10^{-15}$

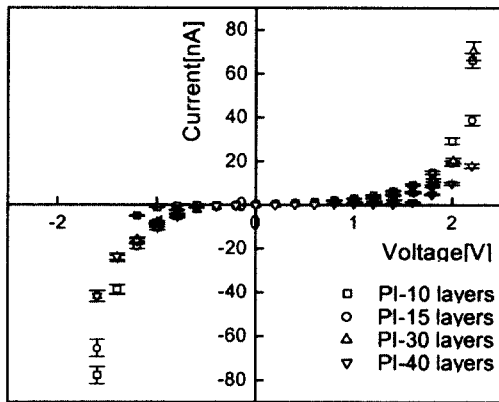


Fig. 6. I-V characteristics of PI LB films.

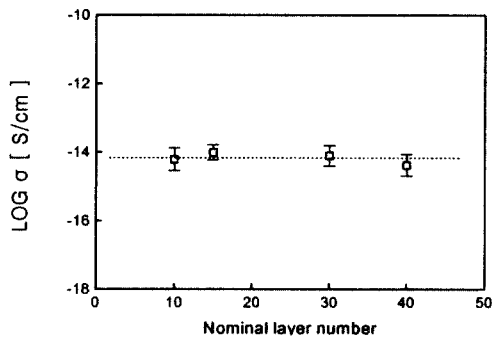


Fig. 7. Nominal layer number vs. conductivity of PI LB films.

#### 4. 결 론

분자 전자 소자의 개발을 위한 기초적 연구로서, 화학적·열적 안정성, 전기 절연성 및 기계

적 성질이 매우 우수한 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 benzidine계 polyimide LB초박막을 제작하여 전기적인 특성을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 제작된 PI LB막의 두께는 약 4Å으로 매우 안정하였으며, 비유전율은 약 7.0으로 비교적 높게 나타났다. PI LB초박막의 수직 방향에 대한 전류-전압 특성은 약 1.2V이하에서는 ohmic특성이 그 이상에서는 nonohmic특성이 나타나며, ohmic영역에서의 전기전도도는 약  $4.23 \times 10^{-15} \sim 9.81 \times 10^{-15}$  S/cm로 좋은 절연성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 금오공과대학교 학술비 지원에 의하여 연구된 논문입니다.

#### 참고문헌

1. T. W. Kim, J. S. Park, J. S. Choi, and D. Y. Kang, *Thin Solid Films*, **284-285**, 500 (1996).
2. M. P. Srinivasan and K. K. S. Lau, *Thin Solid Films*, **307**, 266 (1997).
3. R. Casalini, L. M. Goldenberg, C. Pearson, M. R. Bryce, and M. C. Petty, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 2928 (1997).
4. A. Ruauadel-Teixer, M. Vandevyver, and A. Barraud, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, 319 (1985).
5. 손병청, 황교현, 정순옥, *한국유화학회지*, **11**, 89 (1994).
6. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 101, (1991).
7. M. C. Petty and M. R. Bryce, "Introduction to Molecular Electronics", p. 1 Edward Arnold, London, (1995)
8. T. Hong, "Molecular Electronics", p. 1, Plenum, New York (1991).
9. 정순옥, 임현성, *한국유화학회지*, **17**, 226 (2000).
10. S. W. Jeong and H. S. Lim, *Synthetic Metals*, **123**, 183 (2001).

11. H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei, *Polymer*, **40**, 4877 (1999).
12. R. R. Cheng and S. L. Wunder, *J. Polym. Sci.(Part B)*, **34**, 435 (1996).
13. B. S. Lim, "Effect of Structure and Composition of Polyimide Films on Sorption and Dielectric Properties", p. 31, Columbia Univ., New York (1991).
14. E. Itoh and M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.*, **85**, 7239 (1999).