

Langumir-Blodgett법으로 제작된 polyimide超薄膜의 電氣的特性

A study on the Electric Characteristics of Polyimide Ultra Thin through LB-Method

박상현*	조선대학교 대학원
윤성도	조선대학교 대학원
정학수	조선대학교 대학원
국상훈	조선대학교

Sang-Hyun Park* Dept. of Electrical Eng. Grad. School, Chosun Univ.
 Sung-Do Yun Dept. of Electrical Eng. Grad. School, Chosun Univ.
 Hak -Su Cheong Dept. of Electrical Eng. Grad. School, Chosun Univ.
 Sang-Hoon Kook Dept. of Electrical Eng. Chosun Univ.

< A B S T R A C T >

Using an aromatic system, we made a ultra thin insulator through LB-method. We measured and wrote down alternating current characteristics of ultraviolet rays extinguishing - spectrum and I.R extinguishing-spectrum. We surveyed the thickness of a film through X-ray diffracting method and certified about 4Å by the layer.

Measuring the characteristics of direct current voltage and electric current with this sample, we produced its conductivity and discovered that this sample had a good insulating performance.

Addition to this, we measured the characteristics of voltage and electric current, and the temperature dependency of conductivity in a high voltage system and with these results tried to interpret a mechanism of conduction.

1. 緒 論

최근 유기 분자의 기능성을 전자 device들에 응용하려고 하는 分子 electronics에 관한 기술을 개발하는 과정에서 分子-電子 device의 構築(구축)기술의 하나인 Langumir-Blodgett膜(L. B膜)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 기계적 안정성이나 내열성, 전기적 절연면에서 우수한 유기절연재료로 알려진 全芳香族系 polyimide의 초박막 절연체를 LB法으로 만들어 polyimide LB막의 累積상태를 판단하기 위하여 UV흡수 spectrum, IR흡수 spectrum측정, X線 회절을 이용한 막두께측정을 하였으며 polyimide LB막의 절연성능을 평가하기 위하여 직류전압-電流특성의 측정으로 도전율을 산출하고 이것에 의해서 평가를 하였다. 이들의 측정에서는 LB법으로 만들어진 polyimide초박막이 高集積化되어가고 있는 半導體 素子를 위시한 electronics부품에 사용가능한 高精度의 절연막으로서의 사용 가능성을 검토하였다.

2. Polyimide LB 막의 제작

2-1 LB막 제작장치 및 제작

LB막을 제작의 핵심은 단분자막에 대해서 상시 일정한 表面壓을 유지하는것이다.

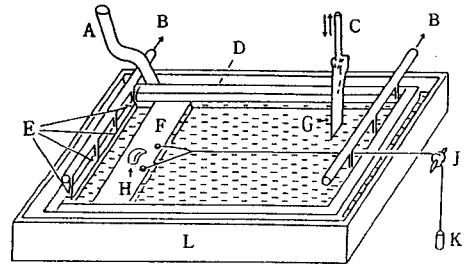


Fig. 1 Manufacture device of LB film

본연구에서는 그림 1과 같은 H.Kuhn group에 의해서 개발된 장치를 이용하여 수조(L)에 poly propylene(PP)제의 테두리(D)를 수평하게 놓고 Float에는 자석(B)과 추(K)를 달아 그 중력을 이용하여 잡아 당길 수도 있게 하였다.

2-2 膜의 評價

(a) 자외선 흡수 spectrum

막이 규칙적으로 누적되어 있는가 조사하기 위하여 石英기판에 누적을 하여 imide化 전후의 자외선 흡수 spectrum을 측정하여 그림 2에 표시하였다.

(b) 透過型 赤外線 吸收(IR) spectrum

Imide화가 잘되어 있는가를 조사하기 위하여 imide化 전후의 투과 적외선 spectrum을 측정한 결과를 그림 3에 표시하였다.

(c) 막두께 형성

100층 누적량의 X線회절을 하여 410 Å를 얻었으며 또 100층의 시료를 高精傳導膜印差測定器로 막두께를 측정하여 420 Å를 얻어 1층당 약 4Å정도의 polyimide LB막이 형성된 것을 확인하였다.

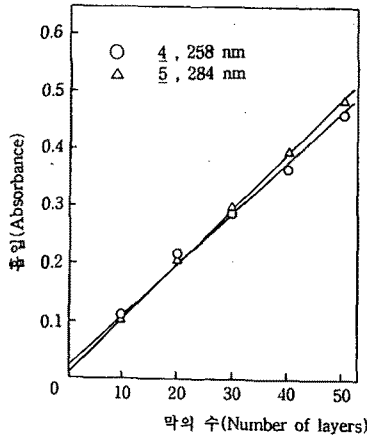


Fig. 2 Ultraviolet rays spectrum

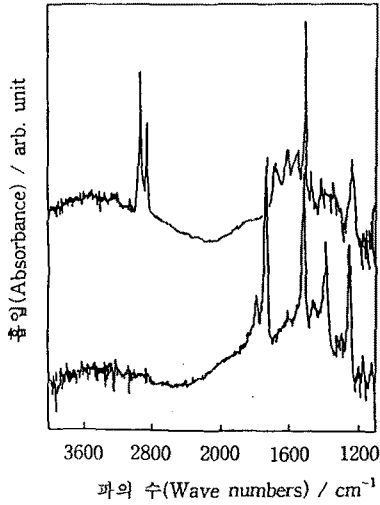


Fig. 3 Infrared ray spectrum

3. 電流-電壓特性

본장에서는 polyimide LB막이 각층수 시료의 전류-전압특성을 측정하여 절연성능을 조사하고 그 도전기구 해석의 검토를 시도하였다.

3-1 측정회로 및 측정방법

그림 4에 측정계를 표시하면 시료는 N₂가스를 채운 shield Box 내에 장치되어 측정된다. 시료에는 전압원에서 stap전압이 인가되며 과도응답도 포함되며 X-Y Recorder에 의해서 기록된다.

3-2 측정 결과

시료측정은 먼저 저전계의 특성을 측정하여 도전율을 조사한 후에 고전계특성을 측정하여 도전기구를 해석하였다.

3-2-1 산화막 영향의 평가

전극표면의 ALD영향을 판단하기 위하여 하부전극을 증착한후 상부전극을 증착한 시료를 이용하여 전류-전압특성을 조사하여 산화막의 영향을 평가 하였는데 그 결과를 그림 5에 표시하였다.

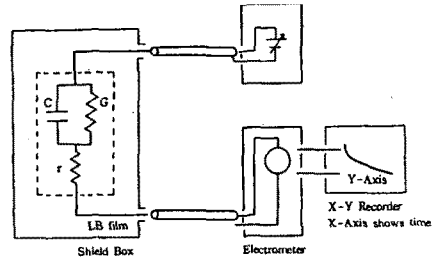


Fig. 4 Current-voltage measurement circuit

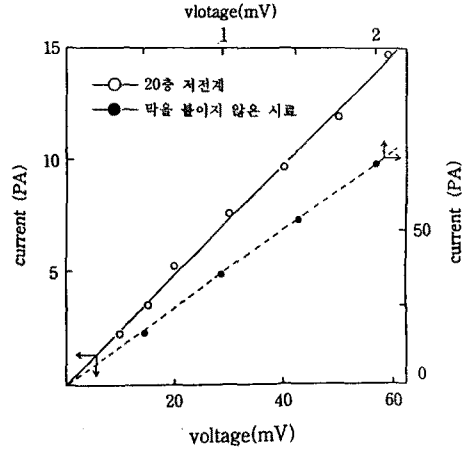


Fig. 5 Current-voltage characteristic

3-2-2 低電界特性

도전율을 평가하기 위하여 저전계 ($< 10^5$ V/cm)에서 전류-전압 특성을 조사하였는데 각층수에서 관계는 ohmic특성이 되며 시료의 전 저항은 산화막에 의한 저항값보다 상당히 크다.

3-2-3 고전계 특성

각층 시료에 대해서 고전계영역까지 전류-전압특성을 측정하였는데 전류와 전압간에 성형관계가 부러졌다. 이 결과중 5층과 30층을 그림 6에 표시하였으며 다음과 같은 전도기구를 고찰하였다.

(a) 공간전하 제한전류

고전계에서 흐르는 전류이므로 전류와 전압간에는

$$I = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad - 1 -$$

따라서 $I \propto V^2$ 이며 $\log(I) - \log(V)$ 의 경사가 고전계영역에서 2로 될때에 도전기구는 공간전하제한전류일 가능성이 있다.

(b) Schottky 傳道

흐르는 전류가 schottky 전류인 경우 전류와 전압간에는

$$I = AT^2 \exp[-(\phi_0 - \beta_0 E)/KT] \quad - 2 -$$

의 관계가 있으며 Pool-Fienkel 전류라면

$$I = BT^2 \exp[-(\phi_0 - \beta_{00} E)/KT] \quad - 3 -$$

로 되며 $\ln I - E$ 의 직선관계가 있다.

(c) Tunnel의 傳導

1층이 약 4Å정도이므로 Tunnel傳導가 일어날 가능성이 있다.

Fowler-Nordheim의 식

$$I = AE^2 \exp\left\{-\frac{(2m)^{3/2} \phi_0 - \phi_0}{AE^2}\right\} AE^2 \exp\left\{-\frac{1}{E^2}\right\} \quad - 4 -$$

로 되며 $\ln(I/E^2) \sim 1/E^2$ 관계가 있다.

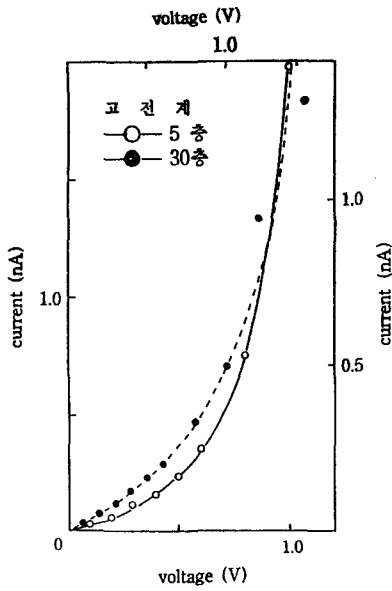


Fig. 6 Current-voltage characteristic at high electric field

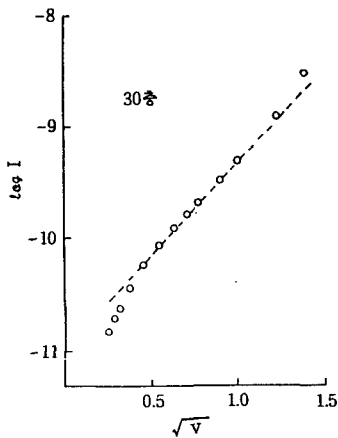


Fig. 7 Schottky plot

(d) Hopping 傳導

Polymide Film에서 지배적 전도기구는 이온캐리어라는 보고가 있다.¹³⁾ 따라서 Polymide LB막에서도 Hopping전도가 일어나고 있는 가능성은 충분히 생각할수있다. Hopping전도 경우는 $\ln I \propto E$ 의 직선관계가 있으며 이 경사에서 Hopping거리 a 를 구할수 있다.

시료의 도전기구가 단순한것이 아니고 여러가지의 도전기구가 혼재할 가능성이 있다.전극과 LB막간에 어느 정도의 blocking barrier가 형성되므로 소시료의 도전기구에 영향을 준다고 생각 된다.

4. 溫度 特性

절연체중의 도전기구를 해석하는 방법으로는 실온에서 전류-전압특성으로 판단하는 방법 외에 도전물의 온도의존성을 측정하는 방법이 있는데 온도 특성으로 도전기구를 해석한다.

4-1 測定 回路

그림 9의 온도 특성의 측정으로 도전기구를 해석하였다. 시료는 shield box내에 설치되며 Heater와 액체질소를 제어한다. 온도는 digital온도계로 측정하였다.

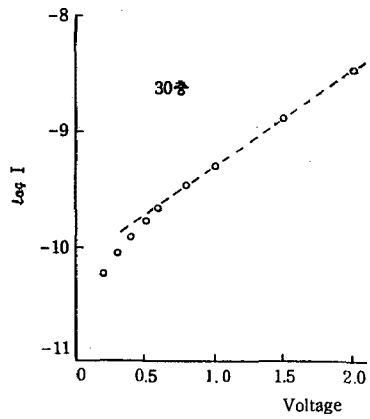


Fig. 8 ln I-V characteristic

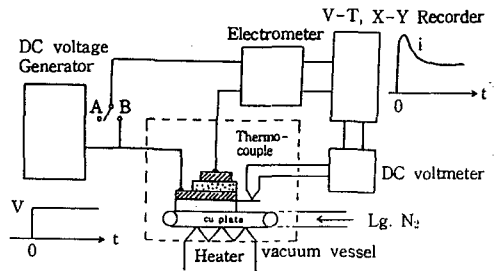


Fig. 9 Measurement circuit for thermal characteristic

4-2 측정 방법

측정은 고전계와 저전계에서 온도가 실온이상과 실온이하일때 로 구분하였다.

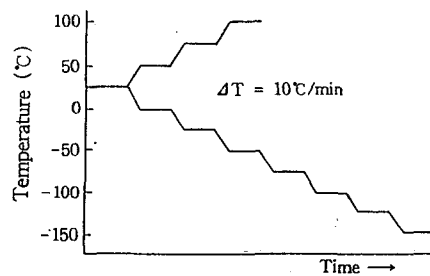


Fig. 10 Thermal change program

그 순서는 다음과 같다.

1. 시료의 전극을 개방하고 Heater와 액체질소에 의해서 시료 온도를 변화시킨다.
2. 일정 온도가 되면 5분이상 경과후 시료의 양전극을 단락시켜 0[V] 때의 전류값을 X-T Recorder에 기록한다.
3. 전압을 stop상으로 소정값까지 올려 5분후 전류값이 완회되면 전류값을 X-T Recorder에 기록한다.
4. 전압을 0[V]로 되돌리고 전류완화를 5분이상 갖은후 시료의 양전극을 개방한다.

4-3 測定 結果

5, 10, 30층에 대하여 측정하고 그림에 30층의 低電壓 온도특성을 표시하였으며 고온부의 활성화에너지와 저온부의 활성화에너지를 각층수의 것을 측정하여 표 1에 표시하였다.

표 1 각층수의 活性化 energy

층 수	전 계	활 성 화 에 너 지 eV	
		E_H	E_L
5	고	0.529	0.0074
5	저	0.536	0.0143
10	고	0.550	0.0108
10	저	0.632	0.0186
30	고	0.630	0.0152
30	저	0.626	0.0143

4-4 결과 및 溫度特性에 의한 導電機構의 評價

표 1에서 알수있는바와 같이 각층의 활성화 에너지 값은 고온부에서 0.5-0.6[eV]전후이고 저온부에서는 0.002 [eV]이하의 극히 적은 값이다. 이것은 고온부에서는 온도의존성이 강한 이온캐리어에 의한 전도가 지배적이고 온도가 내려감에 따라서 온도의존성이 낮은 電子性傳導機構가 지배적으로 되는것을 알수있다.

5. 結論

본연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 1층당의 막두께가 4Å이라는 극히 얇은 polyimide LB막이 제작 되었으며 UV吸收spectrum이나 IR吸收spectrum 으로 표시 되었다.
- 2) 전류-전압특성의 측정에 의해서 이 막이 절연체로서 우수한 절연성을 가지고 있음을 알았으며, polyimide LB막이 절연막으로서 사용가능할것이라고 생각된다.
- 3) 30층 시료에서 전도기구가 Scottky전도에 근사한것이 관측되었으며 저온 영역에서 도전기구를 해석하기 위하여 전류-전압특성 측정이 필요하게 될것이다.
- 4) 전극표면의 Alumina산화막의 영향평가도 필요하게 될것이다

본 연구에 의해서 얻어진 polyimide LB막은 얇은 막으로 그 응용범위는 대단히 넓다고 보아지며 이것을 사용한 새로운 electronics素子の 개발이 가능하다고 생각된다.

참고 문헌

1. 金城, 沼田, 横山: 플라스틱 34, 8, 81 (1983)
2. 金城, 横山, 沼田, 若島: 電氣學會絶緣材料研究資料 EIM-84-57 (1984)
3. 三田: 高分子學會 第 10 回 플라스틱 フィルム 研究會講座講演 要旨集 (1985)
4. T. C. May and M. H. woods: prioc. International (Relability Phys. Symp. pp.33 (1978)
5. 内藤, 角田, 和田: 昭和 59年度 電氣通信學會 總合全國大會 569 (1984)
6. 杉道夫, 齊藤允喜, 福井常勝, 飯島茂: 固體物理 17 744(1982)
7. 新澤敏化學講座. 18 界面とコロイド (丸善 1977)
8. 杉道夫, 電總研究報告 794, (1978)
9. A. K Jonscker: J. Non-crystal, Soloids, 8-10 293 (1972)
10. 日野太郎: 電氣材料物性工學 (朝倉書店, 1985)
11. 飯田, 中村, 家田, 澤: 電氣學會論文誌 103-A 111 1983