

LB법을 이용한 polyimide 초박막의 제작

⁰김재환*, 유덕선**, 김영관*, 손병철*, 강도열*

* 홍익대 화학공학과, ** 홍익대 과학기술연구소, # 홍익대 전기제어공학과

Fabrication of Ultrathin Polyimide Films by LB Technique.

⁰J. H. Kim*, D. S. Yoo**, Y. K. Kim*, B. C. Shon*, D. Y. Kang*

* Dept. of Chemical Eng., Hong-Ik Univ.

** Reseach Inst. of Sci. & Tech., Hong-Ik Univ.

Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-Ik Univ.

Abstract - The polyimide films were prepared by imidizing the polyamic acid long-chain alkylamine (dimethylhexadecylamine) salt films with a thermal and chemical treatment, where the polyamic acid alkylamine salt film were formed on various substrates by using Langmuir-Blodgett (LB) method. The imidization of polyamic acid alkylamine salt films with various thickness were identified with FT-IR and UV-visible absorption spectroscopies. Atomic Force Microscopy (AFM) have been used to investigate the surface morphology of polyamic acid alkylamine salt and imidized films.

1. 서 론

무기물을 기본으로 하는 마이크로 전자 소자의 제작 기술은 1984년 트랜지스터가 발명된 이래 소형화, 집적화, 신뢰성에 있어 지속적인 향상을 이루어 왔다. 현재의 가공 기술은 실리콘 웨이퍼에 10^6 개/ m^2 의 소자를 제작할 수 있는 수준에 이르고 있으며, 원자 단위를 제어할 수 있는 나노미터 단위의 초미세화 가공 기술인 나노 기술로 급격히 발전해 가고 있다.

그러나 최근의 과학계에서는 이러한 무기물 전자 소자를 유기물로 대체 또는 보완하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹ 이와 같이 유기물을 이용하여 분자 수준의 전자 소자를 제작하려는 생각은 분자 하나가 제어 단위로 작용할 수 있기 때문에 소자의 크기를 줄이는 데는 유용하다. 하지만 현재의 연구 수준은 벌크(bulk) 상태의 초박막 분자 집합체를 제작하여 기초적인 전기, 전자적 물성을 연구하고 있는 상태이다.

Polyimide는 열적, 화학적 안정성이 크고 기계적 성질이 좋으며, 유전 특성이 뛰어나 전자 산업에 광범위하게 사용되는 유전 재료이다.^{2,3} 최근에는 초박막 MIM tunnel junction

및 반도체 소자의 lithography 기술 등에 응용하려는 연구도 진행되고 있다. 그러나 이같은 고성능 마이크로 전자 소자의 제작에 polyimide를 응용하려면 초박막으로 제작하는 것이 필요하다.^{4,5} Polyimide 초박막의 제작은 분자 수준으로 유기물의 두께를 제어할 수 있는 LB법을 이용할 수 있다. 일본의 Hino등은 LB법을 이용하여 단분자 두께인 0.4nm의 polyimide 박막을 제작한 바 있다.⁶

고성능 마이크로 전자 소자에 polyimide를 응용할 때, 소자의 성능을 효과적으로 제어하려면 박막의 표면 특성이 좋아야 한다. 즉 균질한 표면을 갖는 박막을 제작하는 것이 중요하다. 특히 최근에는 AFM(Atomic Force Microscopy) 및 X-ray scattering 등의 기술을 이용하여 단분자 polyimide 박막의 분자 구조의 이론적 모델링에 대한 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되고 있다.⁷

본 연구자들은 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 oxydianiline(ODA)로 구성된 polyamic acid alkylamine salt를 합성하였다. 또한 LB막을 여러 종류의 기판에 제작하여 imide화 시킨 후 자외선 흡수 스펙트럼 및 적외선 투과 스펙트럼을 이용하여 막의 누적 및 imide화를 확인하였다. 그리고 AFM을 이용하여 polyimide 박막의 표면 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

실막분자의 합성

Polyimide LB막은 일반적으로 두 단계의 과정을 거쳐 제작할 수 있다. 먼저 수면상에 형성된 polyamic acid salt 단분자막을 기판 위에 누적하고, 누적된 막에 열 또는 화학적인 처리를 가하여 polyimide LB막으로 만든다. 본 연구에서는 PMDA와 ODA로 구성된 polyamic acid alkylamine salt를 사용했는데 이의 합성 과정은 다음과 같다. Fluka에서 구입

한 PMDA와 ODA를 진공 분위기에서 12시간 진공 건조하여 N, N-dimethylacetamide(DMAC)에서 2시간 중합시킨 후, N, N-dimethyl-n-hexadecylamine과 반응시켜 그림 1의 구조를 갖는 polyamic acid alkylamine salt를 합성하였다.

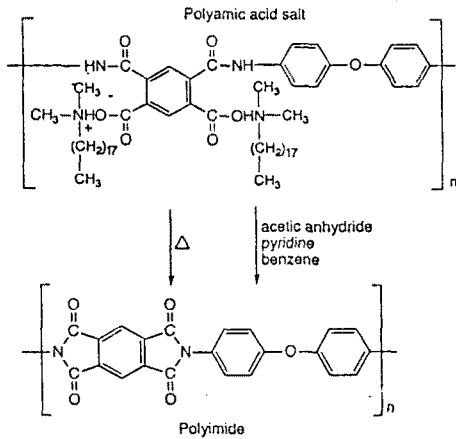


그림 1. 성막분자의 구조.

Polyimide LB막의 제작

Polyamic acid alkylamine salt LB막의 제작 및 π -A 등온선의 측정에는 Kuhn형의 KSV 3000 누적 장치를 이용하였다. 그리고 subphase는 Milli-Q Reagent Water System으로 제작한 2차 증류수를 사용하였다. 기판은 자외선 흡수 스펙트럼의 측정에는 quartz를 그리고 적외선 투과 스펙트럼을 측정하기 위한 기판은 p형의 silicon wafer (100)를 사용하였다. 또한 AFM 측정을 위한 기판은 mica를 사용하였다. Polyamic acid salt powder는 DMAC와 benzene을 1:1 (v/v) 비율로 혼합한 용매에 Immol/l로 만들어 사용하였다. π -A 실험 결과에 의하여 35mN/m의 표면압에서 Y형의 LB막을 누적했다. 이상과 같은 조건에서 누적한 polyamic acid salt LB막을 i) 300°C에서 30분간 가열 또는 ii) aceticanhydride, pyridine 및 benzene의 1:1:3 (v/v) 혼합 용액에 24시간 동안 침적하여 imide화 시켰다.

측 정

Polyamic acid salt 및 polyimide LB막의 적외선 흡수 스펙트럼 및 자외선 투과 스펙트럼은 각각 BIO-RAD의 FTS-10 spectrometer 및 HP의 8452A diode array type spectrometer를 사용하였다. 또한 표면 morphology를 측정하기 위한 AFM은 PSI의 Autoprobe LS로서 constant force imaging mode를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

LB막을 누적하기 위한 적절한 조건은 π -A 등온선으로부

터 구할 수 있다. 그림 2는 polyamic acid alkylamine salt의 일반적인 π -A 등온선이다. subphase의 온도, pH 및 barrier의 압축 속도 등 여러가지 변수를 변화시키면서 π -A 등온선을 측정 한 결과, polyamic acid salt를 누적하기 위한 적절한 조건은 표 1과 같음을 알 수 있었다.

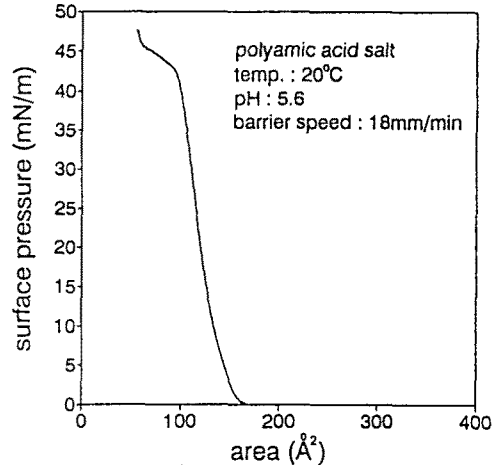


그림 2. Polyamic acid salt의 일반적인 π -A 등온선.

표 1. Polyamic acid salt의 누적 조건.

subphase의 온도	20 °C
barrier의 이동 속도	18 mm/min
기판의 담금 속도	5 mm/min
표면 압	35 mN/m
pH	5.6

그림 3은 polyamic acid salt LB막의 두께를 10, 14, 18, 22로 변화시키면서 측정 한 자외선 흡수 스펙트럼이다. 206nm 및 260nm의 흡수 피크가 누적 층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 분자 수준에서 polyamic acid salt LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 의미한다.

그림 4는 polyamic acid salt LB막을 polyimide LB막으로 변환한 후 측정 한 자외선 흡수 스펙트럼이다. 흡수 피크가 226nm 및 284nm의 위치로 바뀌어 polyamic acid salt가 polyimide로 변환되어 있음을 알 수 있다. 또한 누적 층수에 대한 흡광도가 비례적으로 증가하고 있어 막의 두께 제어가 잘 되고 있음을 알 수 있다.

그림 5는 102층 누적한 polyamic acid salt와 polyimide LB막의 적외선 투과 스펙트럼이다. Polyamic acid salt LB막의 스펙트럼에서 2875cm⁻¹ 및 2930cm⁻¹에 나타난 피크는 각각 dimethylhexadecylamine에 의한 hydrocarbon group(CH₂)의 symmetric, asymmetrical stretching vibration에 의한 것이다. Polyimide LB막의 스펙트럼에서는 2875cm⁻¹ 및 2930cm⁻¹의 피크가 사라진 반면, 1780cm⁻¹ 및

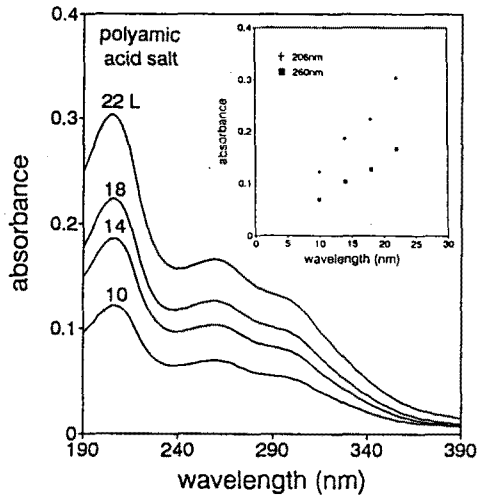


그림 3. Polyamic acid salt LB막의 자외선 흡수 스펙트럼.

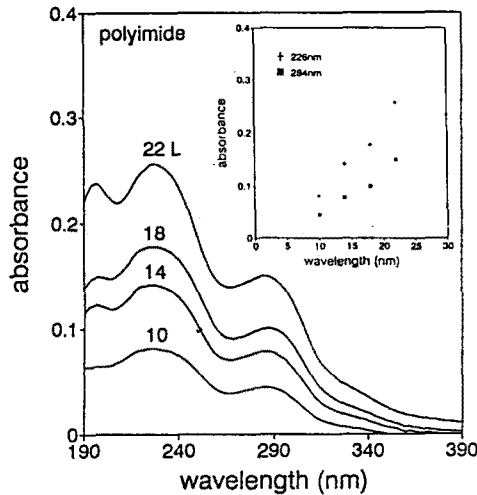


그림 4. Polyimide LB막의 자외선 흡수 스펙트럼.

726cm⁻¹에서 polyimide의 carbonyl group(C=O)에 의한 symmetrical stretching vibration 및 bending vibration, 그리고 1377cm⁻¹에서 C-N에 의한 stretching vibration이 나타나고 있어 alkylamine의 long-chain이 완전히 제거되고 polyimide LB막으로 되었음을 알 수 있다.

그림 6은 polyamic acid alkylamine salt를 1층 누적한 후 열을 가하여 imide화 시킨 LB막의 AFM image (2500Å × 2500Å)이다. sub-micron order의 크기로 쌀알 모양을 한 grain들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 때 표면의 roughness는 대략 4Å이었다.

4. 결 론

Polyimide의 precursor인 polyamic acid alkylamine salt를 합성하여 LB막을 제작하고 imide화시킨 후, 자외선, 적외

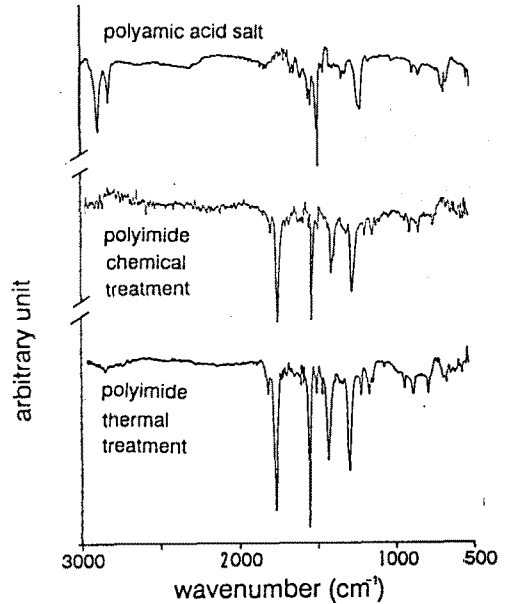


그림 5. Polyamic acid salt 및 polyimide LB막의 적외선 투과 스펙트럼.

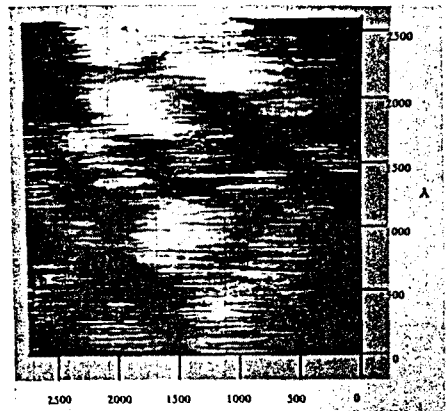


그림 6. Polyimide LB막의 AFM image.

선 스펙트럼을 이용하여 누적 특성 및 imide화 여부를 조사하였다. 또한 AFM으로 표면 morphology 측정을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 여러 조건을 변화시키면서 π -A 등온선 실험을 실시하여 polyamic acid alkylamine salt의 적절한 누적 조건을 알아 내었다.
- (2) LB법에 의하여 polyamic acid alkylamine salt LB 막을 분자 수준에서 제어할 수 있었으며 또한 제작된 LB 막을 열처리 또는 화학적 처리를 하였을 때 imide화가 됨을 확인하였다.
- (3) 열처리에 의한 imide화의 경우 단분자막 수준에서도 grain이 형성됨을 알 수 있었다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Rohrer, Limit and Possibilities of Miniaturization, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp.1335-1341 (1993)
2. I. Bessonov et al, ed, Polyimide-Thermally Stable Polymers, Plenum Publishing Corp, New York (1987)
3. R. Jensen & J. Lai, in Polymers for Electronic Applications, edited by J. Lai, pp.33-61, CRC Press (1989)
4. M. Sekine et al, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 393 (1991)
5. M. Sekine et al, Thin Solid Films, 210/211, 227 (1992)
6. T. Hino et al, Chem. Lett., 395 (1986)
7. W. N. Unertl et al, in Polyimide and Other High-Temperature Polymers, p.427, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1991)