

폴리이미드 LB막 제작을 위한 누적 조건 연구

박준수, 최종선*, 김영관**, 김태완[‡], 강도열*

* : 홍익대학교 전기제어공학과

** : 홍익대학교 화학공학과

‡ : 홍익대학교 물리학과

A Study on Deposition Conditions for a Manufacture of Polyimide LB Films

J.S. Park, J.S. Choi*, Y.K. Kim**, T.W. Kim[‡], D.Y. Kang*

* : Dept. of Elec. & Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.

** : Dept. of Chemical Eng., Hong-ik Univ.

‡ : Dept. of Physics, Hong-ik Univ.

Abstract

This paper describes the optimum conditions for depositing PAAS(polyamic acid alkylamine salts) Langmuir-Blodgett (LB) films, which are a precursor of polyimide LB films.

The optimum conditions were studied by π -A isotherms with a variation of temperatures, spreading amounts of solution, compression speeds, and etc. Transfer ratio was also measured depending on the type of LB films.

1. 서론

현대 반도체 제작 기술이 꾸준히 발전하여 오고 있으나 초소형화, 고집적화의 요구에 따른 한계에 부딪히고 있다. 이를 극복할 수 있는 한가지 방법이 유기 분자 전자 소자의 개발에 의한 초박막 제작 기술이다.[1] Langmuir-Blodgett (LB)법은 이러한 유기 분자 전자 소자 개발을 위한 유력한 방법으로 각광을 받고 있다.[2] LB법이란 소수기와 친수기를 갖는 양친매성 분자의 성질을 이용하여 수면상의 유기 단분자를 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분자막을 한 층씩 누적하는 방법이다. LB 막을 제작하기 위해서는 알맞은 표면압과 분위기 등의 조건이 필요하다. 이와 같은 조건들은 π -A isotherm을 통하여 구할 수 있다. Polyimide는 화학적, 열적 안정성이 크고, 절연성 및 기계적 성질이 좋으며, 유전 특성이 뛰어나 전자 산업에 광범위하게 사용되는 유전 재료이다.[3~4] 그러나 이와 같은 고성능 전자 소자의 제작에 polyimide를 응용하려면 초박막으로 제작하는 것이 필요하다.[5] 최근에는 초박막 MIM tunnel junction 및 반도체 소자의 lithography 기술 등에 응용하려는 연구는 진행되고 있다.

Polyimide의 precursor인 PAAS (polyamic acid alkylamine salts) LB막의 누적 조건을 일본의 Hino교수 등이 연구한 바 있으나 자세하게 보고하지는 않았다.[6] 본 연구에서는 전기적인 절연성이 우수한 polyimide LB 초박막 제작을 위해, 이의 전구체인 PAAS을 수면상의 온도, 압축 속도 및 분산량 등의 다양한 변화에 따라 달라지는 π -A isotherm을 관

찰하여 적절한 누적 조건을 찾고자 하였다. 또한, 전이비 및 UV/visible absorbance를 이용하여 간접적으로 누적을 확인하였다.

2. 실험 방법

(1) 성막 분자의 구조

Polyimide LB막을 제작하기 위해서는 먼저 수면상에 형성된 PAAS LB막을 기판 위에 누적하고, 누적된 막에 열 또는 화학적인 처리를 하여 polyimide LB막으로 변형시킨다. 본 연구에서 사용한 PAAS는 그림 1과 같이 PMDA(pyromellitic dianhydride)와 ODA(oxydianiline)로 구성되어 있다.

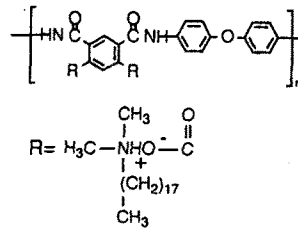


그림 1. 성막 분자(PAAS)의 구조.

(2) 실험 장비 및 조건

PAAS LB막의 제작 및 π -A 등온선의 측정을 위해 KSV 3000 (Kuhn형) 누적장치를 이용하였다.(150mm x 505mm, 75750 mm²) 이 누적장치는 센서 및 dipper가 가운데에 위치하고 barrier가 양쪽에서 등속으로 가운데를 향해 압축을 하는 장치이다. Subphase는 2차 증류수(18M Ω .cm)를, 전이비 측정을 위한 기판은 친수 처리된 유리 기판 (76 x 26 x 1 mm)과 흡광도 측정을 위해서는 친수 처리된 수정 기판(50 x 50 x 2 mm)을 사용하였다. 용매는 DMAc와 benzene을 1:1(v/v) 비로 사용하였고, HP 8452A UV-visible spectrophotometer

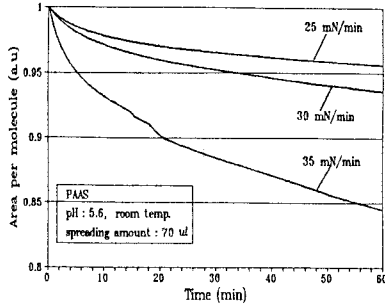


그림 6. 일정한 표면압 하에서 시간에 따른 분자당 면적의 변화.

Y, Z type 으로 10층씩 전이비를 측정하였다. X type의 경우, 전체적으로 전이가 일정하게 되지 않고 전이비가 0.5 정도의 낮은 경향을 나타냈다. Y type에서는 기관이 upstroke 할 때는 전이비가 약 1.1~0.8 정도로 전이가 잘 되고, 기관이 downstroke 할 때는 전이비가 약 0.8~0.3 정도로 전이가 잘되지 않는 경향을 보였다. 마지막으로 Z type의 경우에는 표면압이 높을수록 전이비가 커지는 경향을 나타냈으며 25 mN/m에서는 1에 근접하는 전이비를 나타내어서 LB막이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 그림 7은 누적 층수에 따른 Z type (25 mN/m)의 전이비를 측정된 것이다.

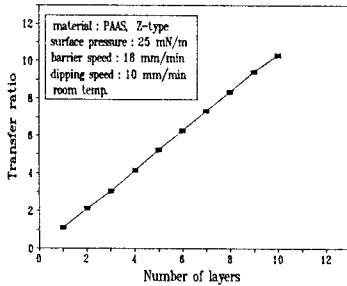


그림 7. 누적층수에 따른 Z type(25 mN/m)의 전이비 측정.

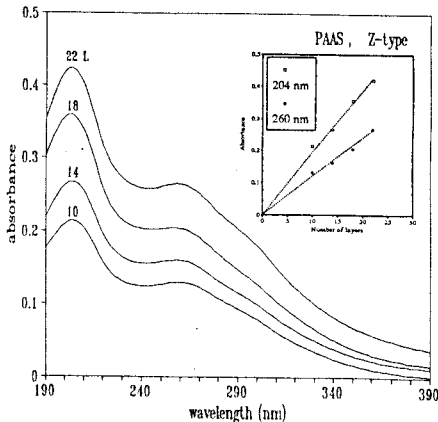


그림 8. PAAS LB막의 자외선 흡수 스펙트럼.

(3) 흡광도 측정

그림 8은 PAAS LB막의 두께를 10, 14, 18, 22층으로 변화시키면서 측정된 UV/visible 흡수 스펙트럼이다. 204nm 및 260nm에서 흡수 피크의 흡광도가 누적 층수의 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 LB막의 두께가 잘 이루어지고, 분자 수준에서 PAAS LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 PAAS LB막의 제작을 위한 적정 누적 조건을 찾기 위해 온도, 분산량, 압축 속도 등의 변화를 통한 π -A isotherm 실험과 누적 확인을 위한 전이비 실험 및 흡광도 측정을 하여 다음과 같은 적정 누적 조건을 얻었다.

Surfactant	polyamic acid alkylamine salts
Subphase	ultrapure water (18M Ω -cm)
Barrier speed	18 mm/min
Dipping speed	10 mm/min
Surface pressure	25 mN/m
Type	Z type
Temperature	20 $^{\circ}$ C ~ 30 $^{\circ}$ C
Spreading amount	30 ~ 70 μ l
Substrate	Quartz plate, glass plate

이의 누적 조건을 이용하여 polyimide LB막을 제작한 후 전기적인 특성을 앞으로 관찰하고자 한다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

- [1] H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 32, pp. 1335-1341, 1993.
- [2] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, 1991.
- [3] I. Bessonov et al, ed, *Polyimide-Thermally Stable Polymers*, Plenum Publishing Corp, New York, 1987.
- [4] R. Jensen & J. Lai, *In Polymers for Electronic Applications*, edited by J. Lai, CRC press, 1989, pp. 33~61.
- [5] M. Sekine, T. Kubota, M. Wada, M. Iwamoto, H. Noshiro, "Electrical transport properties of Josephson junctions with a Nb/Au/Pi (Pb-Bi) structure", Thin Solid Films, Vol 210/211, pp. 277~280, 1992.
- [6] T. Hino, M. Suzuki, T. Konishi, Y. Imal, M. Iwamoto, "Preparation of mono- and films of aromatic Polyimide using Langmuir-Blodgett technique", Chem. Lett, Vol 395, pp. 823~826, 1986.

를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

(1) π -A isotherm

Subphase의 온도변화에 따른 π -A isotherm

그림 2는 10°C에서 40°C까지 10°C간격으로 측정된 PAAS의 π -A isotherm이다. 온도가 증가함에 따라 극한면적이 약간씩 감소하는 경향을 보인다. 곡선의 기울기나 극한면적 등을 비교해서 보면 10°C ~ 40°C에서는 거의 단분자막이 형성되나 20°C, 30°C에서의 극한면적이 이론적인 극한면적 138 \AA^2 에 가까움을 알 수 있다.

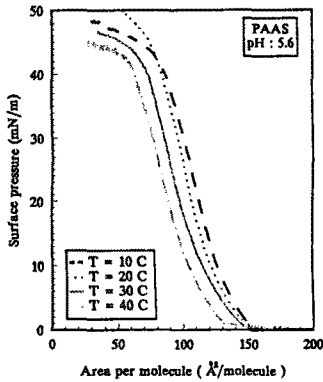


그림 2. Subphase의 온도 변화에 따른 π -A isotherm.

분산량 변화에 따른 π -A isotherm

그림 3은 75750 mm^2 의 subphase 위에 분산량을 변화시키면서 π -A isotherm을 측정하였는데, 분산량이 많을수록 초기 표면압이 증가하고, 분산량이 너무 적으면 단분자막이 형성되지 않음을 볼 수 있다. 위의 π -A isotherm의 특성으로 볼 때 30~70 μl 정도가 적정 분산량으로 관측된다.

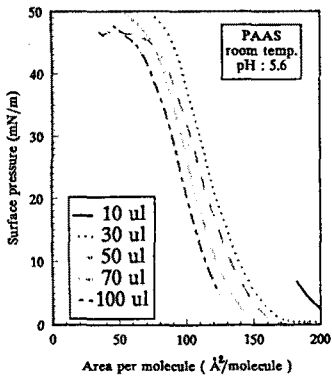


그림 3. 분산량 변화에 따른 π -A isotherm.

압축 속도에 따른 π -A isotherm

그림 4에 나타난 바와 같이 측정된 범위 (5~50 mm/min) 내에서는 미세한 극한 면적의 변화를 보이나 전체적인 경향은

거의 변함이 없이 나타나고 있다. 여기서 이론적인 극한 면적 138 \AA^2 에 가까운 극한 면적을 보이는 18 mm/min가 적정 압축 속도로 판단된다.

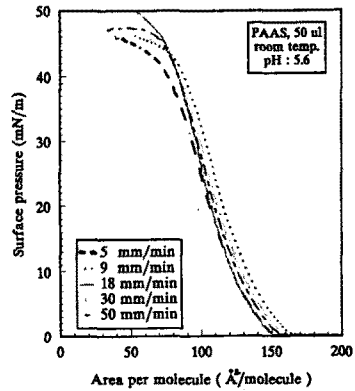


그림 4. 압축 속도에 따른 π -A isotherm.

앞의 여러 조건에 따른 π -A isotherm 특성 실험의 결과를 토대로한 가장 안정된 π -A isotherm을 나타낸 것이 그림 5이다. 그림에 나타난 것과 같이 분자당 극한 면적이 약 138 \AA^2 으로 이론치인 138 \AA^2 에 거의 일치하고 있다. 여기서 π -A isotherm의 기울기가 가파른 구간, 즉 고체막 상태에 가장 가까운 구간은 약 20~35 mN/m로 이 구간이 적정 LB막 두께 표면압으로 생각된다.

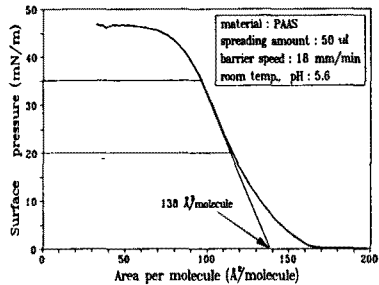


그림 5. PAAS의 π -A isotherm.

일정 표면압에서 시간에 따른 분자당 면적의 변화

그림 6은 적정 두께 표면압을 찾기 위해 일정 표면압 하에서 시간에 따른 한 분자당 면적의 변화를 살펴보았다. 시간이 흐름에 따라 전체적으로 면적이 감소하는 추세를 보인다. 이는 PAAS가 고분자이고 중합체이므로 안정된 배열을 이루는데 일정 시간이 필요함을 의미한다. 여기서 다른 표면압에 비하여 25 mN/m에서 가장 미세한 감소를 보이는 것을 관찰할 수 있다.

(2) 전이비 실험

위의 π -A isotherm 특성 실험을 기초로 하여 적정 두께 표면압 및 막의 두께 확인을 위해 전이비를 측정하여 보았다. 25~35 mN/m의 표면압 하에서 5 mN/m 간격으로 X,