



# 기능성유기박막의 제조법에 관한 기술동향

박 구 범<sup>\*</sup>, 조기선<sup>\*</sup>, 허 창 수<sup>\*\*</sup>, 이 덕 출<sup>\*\*</sup>

(\*유한전문대학 전기과 교수, \*\*인하대 공대 전기공학과 교수)

## 1. 서 론

최근의 첨단과학기술의 발전에 따라 새로운 재료의 개발이 각방면에서 활발하게 진행되고 있다. 유기재료의 분야에 있어서도 새로운 기능을 부여한 각종 기능재료의 설계, 개발이 진행되어 새로운 디바이스와 센서등에의 응용이 실현되어 가고 있다. 유기박막의 실용예로서 레지스트, 액정배향막, 편광막, 전자사진감광체(OPC), 습도센서, 바이오센서, 분리막등이 있고 특히 유기비선형광학재료를 광전자디바이스로서의 이용과 유기반도체에 의한 전자디바이스로의 시도가 활발하여 앞으로 그 적용분야도 확대될 것으로 기대된다. 따라서 새로운 기능재료의 개발과 동시에 박막작성기술의 확립과 양질의 박막의 작성 및 유기분자의 배열을 제어하는 기술의 확립이 요구되고 있다.

두께가 1~1,000nm의 유기박막을 작성하는 방법에는 PVD(물리기상성장)법, CVD(화학기상성장)법과 같은 건식 공정과 LB(Langmuir Blodgett)법, 전해중합법과 같은 습식 공정으로 크게 나눌 수 있다. 표1에 유기박막의 제조법에 따른 적용재료를 기능에 따라 분류하여 나타내었다.

여기서는 기능성유기박막의 박막제조방법과 박막의 특성, 금후의 연구과제 등에 대해 기술하고자 한다.

## 2. P V D 법

PVD(Physical Vapour Deposition)법은 무기박막을 제조하는 수단으로 널리 보급되어 왔으나 최근 유기물에도 응용하는 연구가 행해지고 있다. PVD법은 기본적으로는 고진공하에서 분자를 증기화하여 그대로 기판에 부착시키는 방법으로 증기화의 방법, 진공도 등에 따라 매우 많은 방법이 개발되고 있다. 그 중 유기박막을 작성할 수 있는 방법으로서 (1)진공증착법 (2) Sputtering법 (3) Ion Beam법 (4) MBE법 (5) 진공증착중합법으로 구별할 수 있고 여기서는 진공증착중합법과 MBE법에 대해 기술하고자 한다.

표 1. 유기박막의 제작법과 적용재료

기능	PVD법	CVD법	LB법	전해 중합법
전자 기능	절연성 절연성	polyethylene polyimide	PPX polystyrene polyethylene PTFE PMMA	장쇄포화지방산 diacetylene polyimide
	장유전 성	PVDF		azo계 polybutadiene
	도전성 도전성	polyester+금속	polyacetylene	TCNQ계 TTF계 ferrocene류
	광도전 성	polycarbonate PVK	PPX PVK	merocyanine류
발광	anthracene		PPX	anthracene류
광학 기능	광전변 환	polyphenylene sulfide phthalocyanine 류 merocyanine squarylium색소	PVK	phthalocyanine류 porphyrin merocyanine류 viologen계
	광기록	polyimide+Tc		spiropyran계
비선형 광학	MNA	PMMA	azobenzene계 MNA polydiacetylene	
생 화학 기능	화학물 질검출	phthalocyanine 류		phthalocyanine류
	biomime tics			porphyrin류
	ion선택			phenol aniline
최저균일막 두께	100Å~	100Å~	수Å~	100Å~

PVD법의 재료로서 여러 유기재료가 사용되고 있지만 프로세스상 가열과정과 고에너지선의 조사과정이 있기 때문에 열안정성과 구조안정성이 높은 것이 좋다. 내열성이 낮은 것은 증기화의 과정에서 분해된다. 폴리머의 증착에서는 주체의 절단이 일어난다는 있다는 보고도 있다.

## 2.1 진공증착중합법

진공증착중합법은 최근 개발된 방법으로 축합중합성이 있는 여러 단량체를 증발시켜 기판상에 중합해서 부착시키는 방법이며 그 평가는 아직 분명하게 내려지지는 않고 있다. 종래의 폴리머 용액 도포법과 증착중합법을 비교하면 후자는 유기용매를 사용하지 않는 건식 프로세스를 이용한 일괄공정에 의해 박막을 형성하므로 제조공정을 단순화할 수 있어서 막형성효율이 높고 불순물의 혼입이 극히 적은 등의 장점이 있다. 또한 막 두께의 제어가 용이하고 분자구조의 고차구조를 제어할 수 있다.

진공증착 중합장치를 그림 1에 나타낸다. 진공증착중합의 구조 및 배향을 지배하는 주 변수에는 증착원온도, 증착속도, 진공도, 기판온도 및 기판상태(기판의 종류)가 있으며 재현성이 우수한 증착막을 얻을 수 있다.

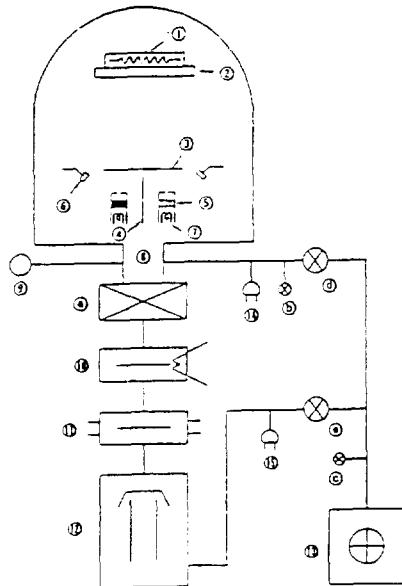


그림 1 진공증착중합장치의 개략도

①Heater, ②Substrate, ③Shutter, ④Partition, ⑤Monomer,  
⑥Thickness Monitor, ⑦Halogen Lamp, ⑧Gas outlet  
⑨Ion gauge, ⑩Cold trap, ⑪Water bath, ⑫Oil diffusion pump  
⑬Rotary pump, ⑭TC gauge 1, ⑮TC gauge 2, ⑯Main valve  
⑰Vent valve, ⑱Release valve, ⑲Roughing valve, ⑳Foreline valve,

## 2.2 MBE법에 의한 초박막

분자선에피택시(MBE:Molecular Beam Epitaxy)법은 초고 진공하에서 막을 성장시키기 때문에 잔류가스의 영향이 없고, 고순도로 결함이 없는 양질의 단결정박막을 얻을 수 있는 특징을 가지고 있다. 또한, 성장속도가 상당히 느려(1원 자층/초) 막두께의 제어가 우수하고, 헤테로접합(hetero junction)의 형성이 용이하다. 특히, 지금까지 불가능했던 얇은 층(수Å)을 주기적으로 성장시킬 수 있기 때문에 초격자구조를 갖는 소자와 다층박막레이저와 같이 새로운 소자의 실현이 가능한 방법이다. 지금까지는 III-V족 및 무기박막을 주된 대상으로 하고 있지만, 최근에는 유기분자에도 응용되고 있으나 현재는 성장막의 표면에 계란형의 결함이 생기기 쉽고, As와 같은 유해한 물질의 처리와 보존, 특히 장치가 고가인 문제점이 있다.

재료로서는 안정성이 우수한 프탈로시아닌계가 사용되고 있다. 얄어진 박막은 매우 평탄하고 높은 배향성을 나타내고 있다.

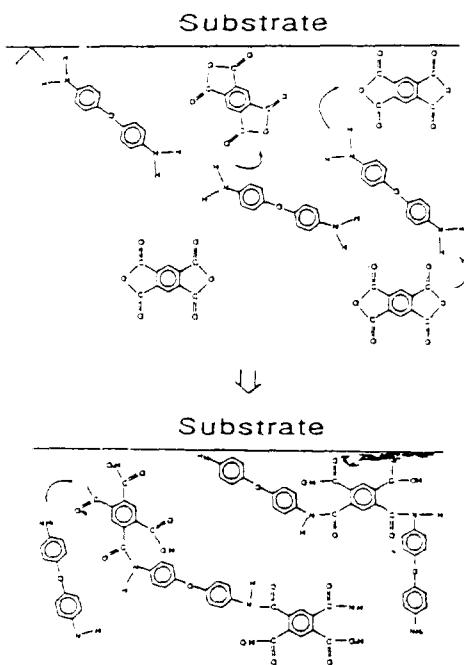


그림 2. 진공증착중합에 의한 polyimide합성기구

진공증착중합의 재료로서는 축중합성이 있는것에 한정되므로 방향족 폴리아미드, 방향족 폴리이미드, 폴리요소, 폴리우레тан등이 있다. 특히 실용성이 높은 방향족 폴리이미드는 액정배향막에의 응용등으로 연구가 활발히 진행되고 있다.

종래, 폴리이미드는 pyromellitic dianhydride(PMDA)와 4'-4' diamino diphenyl ether(DDE)를 특수한 극성용매(예를 들어 DMF, DMAc등)에서 용액중합을 행하여 얇은 amide 산 용액을 탈수개환시키는 것에 의해 제조되고 있는데, 최근 진공증착중합에 의해 polyimide박막을 제조하여 응용하고자 하는 연구가 주목되고 있다. 그림 2에 진공증착중합법에 의한 polyimide 중합의 모식도를 나타내었다.

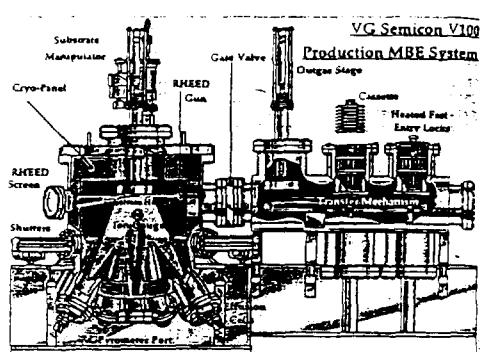


그림 3. MBE장치의 개략도

### 3. C V D 법

CVD(Chemical Vapour Deposition)법은 1962년 Blocher와 Oxley 등에 의해 제안되었으며 중합된 모노머(단량체)가스를 반응기내에 도입하고 열, 플라즈마, 광등의 에너지를 이용해서 활성화하고 기판상에 박막을 형성하는 것으로 모노머를 활성시키는 방법에 의해 열CVD, 플라즈마CVD 및 광CVD로 나뉜다. 이들 방법의 특징을 요약하면 표 2와 같다.

표 2. CVD법에 의한 유기박막의 작성

	여기 에너지	온도	재료의 다양성	결합, 손상	반응의 선택성	제어성
열CVD	열	고	×	소	—	△
프라즈마CVD	방전	저	○	다	×	×
광CVD	광	저	△	소	○	○

#### 3.1 열CVD법

열CVD법은 전기로등에 의해 고온장을 실현하고 열에너지를 이용해서 원료가스를 활성화하고 기판상에 중합시키는 방법으로 플라즈마법이나 레이저법등에 비하여 장치가 비교적 간단하다. 이 방법의 대표적인 예로서 poly p-Xylene (PPX)박막의 작성이 있다. PPX박막의 작성법을 그림 4에 나타낸다. 120~130°C에서 승화된 다이머는 650°C의 고온에서 열분해하고 양단에 라디칼을 가지는 활성인 모노머로 된다. 이 활성모노머는 기판상(실온)에서 중합하고 PPX박막을 형성한다. 이와같이해서 얻어진 PPX는 가교가 없는 쇄상고분자로 무색투명이고 융점도 400°C 이상으로 높다. 박두께의 제어도 간단해서 20nm~100μm의 광범위에 걸쳐서 편홀이 없는 양질의 박막이 얻어지지만 이 방법이 적용되는 유기재료는 한정되어 있다. 기판은 금속, 반도체 및 절연체의 어느것도 좋으며 복잡한 형상을 한 물체의 표면에도 박막형성이 가능하다.

이 방법이 적용되는 유기재료에는 PPX와 PCPX(Poly-mon-chloro-p-xylene), PDPCPX (poly-dichloro-p-xylene), PTFPX (poly-tetrafluoro-p-xylene) 등이 있다.

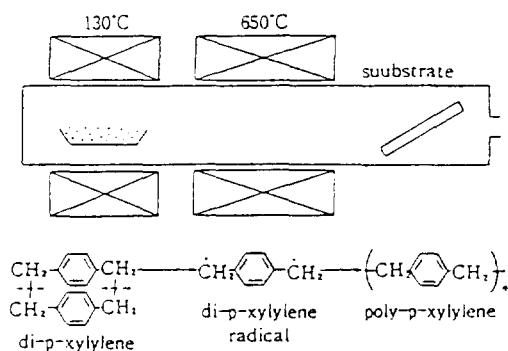


그림 4. 열CVD법에 의한 PPX막의 작성

#### 3.2 플라즈마CVD법

플라즈마CVD법은 저기압의 원료가스 또는 캐리어가스 (Ar, H<sub>2</sub> 등)에서 글로우방전(저온플라즈마)을 일으키고 그것에 의해 원료가스의 여기(이온화와 여기)를 이용해서 박막을 작성하는 방법이다. 플라즈마CVD법은 아몰퍼스반도체(a-Si) 막과 Si산화막, Si질화막등의 Passivation막등의 무기박막의 작성뿐아니라 유기박막의 작성에도 널리 이용되고 있다. 유기박막작성의 경우는 플라즈마중합법이라 불리운다. 플라즈마상태는 전자온도가 약 10,000K, 이온온도가 수백K 정도의 비평형인 저온플라즈마이다. 특히 유기가스의 경우에는 500K 이상의 고온에서는 중합반응보다도 분해반응이 우세하기 때문에 가스온도를 낮게 설정할 필요가 있다.

플라즈마를 발생시키는 전원으로써는 라디오패(RF:13.56MHz), 마이크로파(2.45GHz), 상용주파 혹은 직류가 사용되고 있지만 13.56MHz의 RF파가 가장 널리 사용되고 있다. 그림 5에는 RF용 용량결합형의 예를 나타낸다.

플라즈마CVD법에서는 거의 모든 모노머가스로부터 중합막을 작성하는 것이 가능하고 통상의 중합법에서는 작성곤란한 물질과 복수분자의 혼합박막도 용이하게 얻어진다. 중합막의 성질을 좌우하는 플라즈마조건은 모노머가스압, 가스유량, 방전주파수, 방전전력, 전극배치등 많은 파라미터에 의해 좌우된다. 이들의 파라미터를 변화시키는것에 의해 플라즈마중합반응을 제어하는것은 이론적으로는 가능하지만 제어파라미터가 많고 실제의 중합박막의 성질을 제어하는 것은 용이하지 않다. 또 플라즈마중에서 전자의 에너지가 광범위하게 분포되어 있고 전자의 충돌에서 생기는 이온, 라디칼, 여기상태의 원자와 분자등 소위 활성종의 종류가 많고 중합에 관여하는 반응과정도 매우 복잡하다. 이 때문에 중합기구는 아직 충분히 해명되어 있지않다.

Yasuda는 90종류의 다른 모노머가스에 대해 플라즈마중합을 해서 다음과 같은 경향을 확인하고 있다. 방향족그룹, 질소(-NH, -NH<sub>2</sub>, -CN 등), Si 및 불포화 그룹을 포함한 모노머는 중합하기 쉽고 산소(-C=O, -O-, -OH 등), 염소, 지방족 및 치환식탄화수소는 분해되기 쉬운 경향이 있다. 탄화수소가스에 소량의 할로겐화물을 첨가하면 중합속도가 현저하게 증가하는 것이 보고되고 있다.

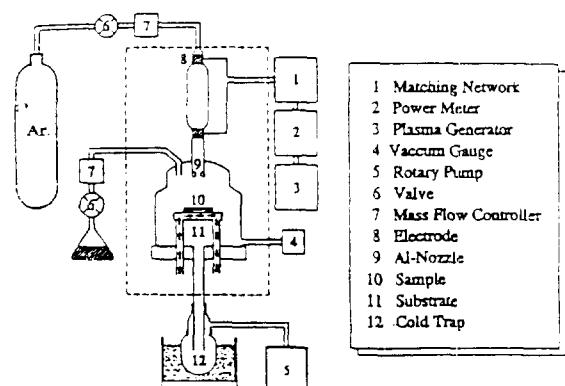


그림 5. 플라즈마중합장치

플라즈마CVD막중에는 잔존 프리라디칼이 많고 공기중의 산소와 수분등과 서서히 반응해서 카르보닐기와 수산기를 형성한다. 플라즈마CVD법으로 작성된 고분자박막은 일반적으로 고도로 가교된 망복상구조이고 내열성이 우수하다. 예를들어 화학증합폴리스티렌(PS)은 80°C에서 연화하지만 플라즈마증합PS는 200°C에서도 안정하고 내열성에 우수하다.

### 3.3 광CVD법

광CVD 법은 박막을 형성시킬 때 열에너지 뿐아니라 광에너지도 이용함으로서 성장속도를 크게 낮출 수 있으며, 플라즈마대신에 광의 에너지를 이용해서 모노머를 활성화시키고 중합막을 작성하므로 플라즈마증합법에 비해서 고에너지입자에 의한 손상과 결함은 작고 또 조사하는 광의 에너지를 선택할 수 있는 장점을 가지고 있다. 모노머분자를 직접여기하는 직접광CVD법과 Hg등의 증감제를 넣어서 모노머분자를 여기하는 증감CVD법으로 대별된다. 광CVD 법은 여기광원에 따라 램프CVD법과 레이저CVD법으로 분류되며 장치의 개략을 그림 6에 나타낸다. 마스크를 이용해서 광이 조사되고있는 부분에 선택적으로 박막을 성장시킬 수 있는 것 뿐만 아니라 조사하는 광의 파장에 의해 반응과정을 제어하는 이점이 있어서 제어성이 높은 막작성법으로써도 주목되고 있다.

광CVD(또는 광증합)법이 적용되는 재료는 감광성고분자와 광레지스트막의 분야에 많이 사용되며 methyl methacrylate(MMA), hexachlorobutadiene, phenylacetylene(PA)등의 광CVD막이 보고되고 있다. PA의 경우 PA의 3중결합부를 광으로 활성화시켜 중합시키면 공역이중결합계가 넓혀진 고분자막이 얻어진다. 이 막은 도핑에 의해 도전성이 현저하게 개선된다. 광CVD법은 제어성이 우수한 양질의 박막이 얻어지며 마스크를 이용해서 2차원의 패터닝도 가능하지만 성장속도가 둑은 결점이 있다.

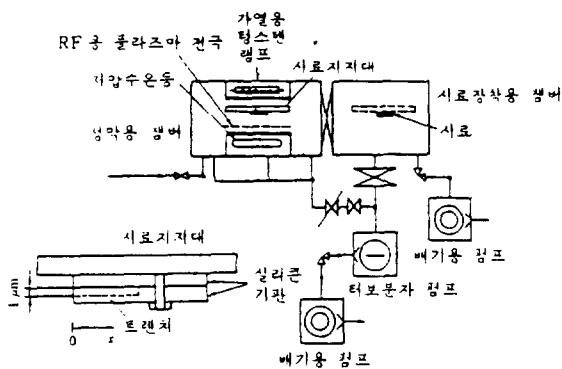


그림 6. 광 CVD장치의 개략도

현재 광CVD는 그 용용범위를 넓혀가고 있으나 다음과 같은 과제를 안고 있다.

- (1) 높은 발광효율과 강도를 갖고 대면적화에 대응할 수 있는 새로운 자외광원의 개발
- (2) 창의 흐려짐 방지대책
- (3) 저온, 저손상, 충돌힘의 양호성이라는 광CVD의 특성을 살린 고기능막의 개발

### 3.4 상압글로우플라즈마(APG:atmospheric pressure glow plasma)증합법

저온의 상압글로우플라즈마(APG:atmospheric pressure glow plasma)는 전극간에 과전압을 가한때 최종적으로 아크에 이행되기전에 일시적으로 존재하는 과도적 글로우상태를 프로세싱에 이용하는 것으로 전공이 불필요한 저비용화만이 아니라 미래의 기술로서 저압법에 없는 많은 장점이 기대되는 기술이다.

대기압부근에서 글로우방전을 유지 안정화하는 조건은 다음과 같다.

- (1) 대량의 헬륨(He)으로 회색된 시료기체를 사용한다.
- (2) 금속기판의 경우 상부전극표면에 그라스등의 유전체를 붙인 구조로 한다.
- (3) 1kHz이상의 교류전원을 사용한다.

He중에서 전자는 기체중에서 최대의 평균 자유행정과 최소의 방진파괴 전압을 가지기 때문에 미소한 전류로부터 방전을 안정하게 개시시킬 수 있다. 유전체판은 하전입자의 표면체적에 의한 역전위 효과로부터 방전의 진행을 초기에서 멈추게 하는 것과 함께 방전을 횡방향으로 확산시키는 작용을 한다. 즉, APG플라즈마는 고주파영역에서는 펄스방전에 가깝다고 보면 본질적으로 연속펄스방전이다. 사용전원 주파수는 시료기체의 해리의 용이성과, 처리시료의 방전장내에서의 허용온도범위로 결정한다. 일반적으로는 1kHz ~ 13.56MHz가 사용된다.

그림 7에 가장 간단한 글라스밸자형 방전관의 예를 나타낸다. 방전관 구조는 기본적으로는 저압법과 동일하다. 기체도입구는 기판표면에 균일하게 원료기체를 분사할 수 있도록 설치한다. 하부전극은 필요에 따라 가열 냉각이 가능하도록 한다. 방전관을 통과한 사용이 끝난 헬륨은 필터 및 흡착탑에 의해 정제해서 재순환시킨다.

그림 8은  $C_2H_4$ 를 APG플라즈마증합한 때의 FT-IR스펙트럼으로 저압플라즈마증합막의 스펙트럼과 유사한 것으로부터 가교가 많은 amorphous구조를 하고 있는 것이 추측된다. 주사전자현미경에 의하면 분말생성이 보이지 않고 완전히 굴곡이 없는 구리면상으로 되기때문에 APG플라즈마에서는 표면 균방에서 중합반응이 발생하고 있다고 생각할 수 있다.  $C_2H_4$  및  $C_2F_4$ 의 고주파에서의 중합막에서는 박표면의 H/C, F/C원자비는 거의 1.7, 1.8에 달하고 성장속도도  $C_2H_4$ 의 경우 저압법에 비해 최고 10~50배인 고속성막이 가능하다. APG플라즈마에서 저압법에 비해 성장속도가

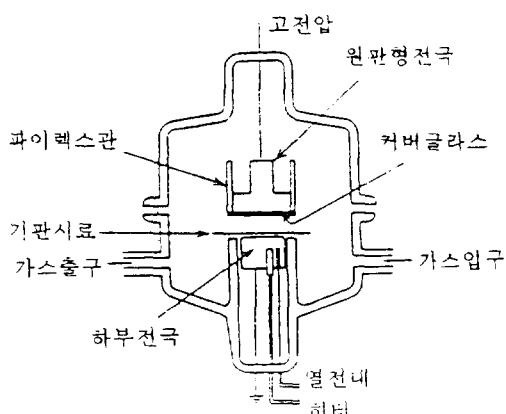
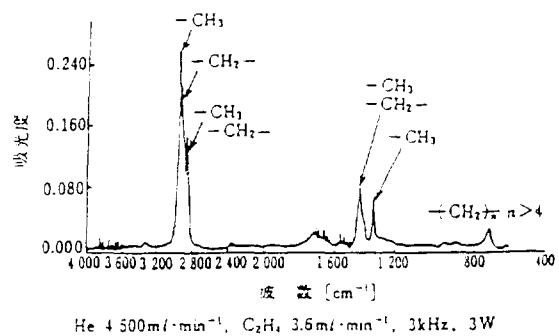


그림 7. APG 장치의 개략도

그림 8. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/He 혼합기체에 의한 APG 중합막의 FT-IR

높은것에도 불구하고 H/C, F/C의 원자비가 큰 이유로서 시료기체분자의 해리, 재결합식후의 분위기 He원자와의 급속한 에칭반응이 크게 관여하고 있기때문이라고 생각된다.

#### 4. LB법

LB법은 기본적으로는 수면상에 전개된 유기단분자층을 기판상으로 옮겨서 박막을 제조하는 법이다. LB법은 다양한 기능을 갖는 유기물 박막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며, 상온 상압의 조건에서 제작 가능하기 때문에 분자전자디바이스 (Molecular Electronic Devices, MED)의 구축기술로서 가장 기대가 되고 있다.

LB막은 누적의 방법으로부터 크게 2가지로 나뉘어 진다. 첫 번째 방법은 단량체분자의 단분자층을 공기/물의 계면에서 중합시킨 후 고체기판에 누적시키거나, 먼저 누적시킨 후에 고체기판위에서 중합시키는 것이다. 두 번째 방법은 미리 준비된 고분자 용액을 직접 공기/물 계면에 전개시켜서 단분자층을 만든 후 고체기판에 누적시킨 것이다. 그런데, 공기/물 계면 혹은 누적막에서의 중합에서는 고중합도의 고분자박막이 얻어지지 않는다는거나, 중합에 수반되어 막

이 수축함으로써 결함이 생기는 등의 문제점이 있다. 따라서, 두 번째의 방법처럼 고분자 물질을 직접 전개시켜 LB 막화하면 제막성이 좋고, 첫 번째 방법에서 일어나는 것과 같은 문제는 상당히 줄일 수 있다.

LB막의 누적방법은 수직침적법(vertical dipping method)과 수평부착법(horizontal lifting method)으로 나눌 수 있으며 누적막의 형태로서 수직침적법으로 막을 누적시킬 때 성막분자와 제작조건(pH, 수온, 누적속도등)의 차이에 의해 X, Y, Z형으로 분류된다. 일반적으로 Y형막은 안정성이 우수하고 X형 및 Z형막은 불안정한경우가 많다.

LB법에 의하여 누적한 막이 분자 order에서 누적이 되었는가 하는 것을 확인하는 방법으로서는 (1) 분자층의 누적(deposition)을 평가하는 방법으로서 Ellipsometry, X선 회절법, capacitance 측정법 등이 있으며, (2) 분자층이 분자배열(arrangement)을 평가하는 방법으로서 X선 회절법, IR, ATR, Raman의 분광법, 형광분광법 등이 있다. 최근에는 초박막(Å order)의 특성을 발휘시킬 수 있는 방법으로서 SOR, PIES, STM, ERS 및 수정진동자에 의한 측정법 등이 LB막의 평가 방법으로서 연구되고 있다.

LB법의 특징은 다음과 같다. 상온, 상압하에서의 제막방법으로 제조에 큰 에너지가 필요없다. 막두께의 제어가 용이하고 분자오더로의 제어가 가능하다. 구조질서성을 가진 막의 제조가 가능하다. hetero 구성구조를 가진 막, 인공격자의 제조도 가능하다. 막의 특성으로써 막두께가 균일하다. 편향이 적은 대면적의 막이 얻어진다. 기계적 및 열적강도가 약하지만 중합막의 형성, 고분자막의 누적에 의해 개량된다.

최근 고분자 LB막의 2차원 가교화에 의해 LB막을 안정화시키는 방법이 제시되고 있다. 즉, 서로 다른 두 고분자가 공기/물 계면에서 폴리이온 착체를 형성하게 한 후, 적절한 표면 압력까지 단분자층을 압축한 상태에서 기판에 누적한 다음, 열처리를 통해 이미드 가교화하는 것이다.

#### 5. 전해중합법

전해중합법은 전기화학적으로 전극표면상에서 단량체를 전해산화 혹은 환원해서 중합반응을 일으키고 고분자화합물을 합성하는 방법이다. 중합반응은 전극표면에서 일어나기 때문에 많은 경우 생성중합체는 전극표면에서 그대로 석출되고 박막의 형태로 얻어진다.

전해중합법의 순서는 다음과 같다. 단량체와 전해질을 적당한 용매에 녹이고 전해질용액을 제조한다. 다음에 전해질용액중에 전극을 삽입한다. 일반적으로는 3전극식(작용전극, 대극, 참조전극)으로 행한다. 그리고 작용전극과 대극의 사이에 중합전압을 인가한다. 생성된 중합막이 공기중의 산소등과 반응하는 경우가 가끔 있어서 일반적으로는 전해중합조전체를 건조상자에 넣고 N<sub>2</sub>와 Ar등의 불활성기체로 용존산소를 제거해서 전해를 행한다. 또 작용전극실과 대극실을 그라스필터로 막아서 생성물이 섞이지 않도록 한다.

사용되는 용매는 구핵성이 낮은 용매, 예를들면 acetonitrile 등이 잘 선택된다. acetonitrile은 수분의 함량이 중합속도와 함께 중합막의 특성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 전해질의 선택에 있어서는 용해성, 해리성, 구핵성이 중요하다.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 염은 용매에 난용이기 때문에 tetraalkylammonium염이 많이 사용된다. hydroxide, alcoxyde, cyanate, acetate등과 같은 구핵성이 강한 것이 사용되는 경우 좋은 성질을 가진막을 얻기 힘들다.

막막제조법으로써의 특징으로 다음과 같은 것이 있다.

- (1) 전해중합장치는 다른 박막제조장치에 비해 저가이고 박막제조가 비교적 용이하다.
- (2) 전해전기량, 전해전위등을 변화시키는것에 의해 막두께( $10^{-2} \sim 10^{-6}$ m)의 제어 및 막생성프로세스의 제어가 용이하다.
- (3) 막 성장속도가 비교적 빠르다.( $10^{-1} \sim 10^{-6}$ m/min)
- (4) 단량체의 종류, 전해조건(전극재료, 용매, 전해질, 단량체 농도, 용액의 pH, 전위, 전류밀도, 온도등), 전해모드를 변화시키는 것에 의해 구조와 특성이 다른 막이 얻어진다.

제조된 막의 특징은 다음과 같다. 막이 전극표면에 강하게 흡착하는 경우가 많다. 막은 공기중에서 비교적 안정하다. 가역적인 anion(혹은 cation)의 도핑, 탈도핑에 의해 막의 전기, 광학적특성을 용이하게 변화시킬 수 있다. 여러 복합형전해고분자막의 합성이 가능하다.(적층형, 범용고분자와의 복합화등) 막중에 각종화합물을 첨가하는 것이 가능하여 막에 여러 기능성을 부여할 수 있다.

전해중합에 사용되는 단량체로서는 용매와 전해질의 분해가 일어나지 않고 비교적 낮은 전위로 산화 혹은 환원되는 것과 라디칼 활성종이 어느정도 안정하게 존재하는 것이 조건이다. 비교적 안정한 라디칼활성종의 경우에는 전극표면으로부터 용이하게 확산해서 가용성 생성물로 된다. 한편, 불안정한 경우에는 반응성이 너무 높아서 전극표면근방에 있는 용매, 혹은 그 외의 구핵시제와 반응해서 중합생성반응을 억제해 버린다. 전해중합하는 단량체로는 amino 기와 hydroxyl기를 가지는 방향족화합물, 복소환식화합물, dibenzocrownether류, vinyl기를 가진 화합물, benzene 및 acetylene 유도체등이 있다.

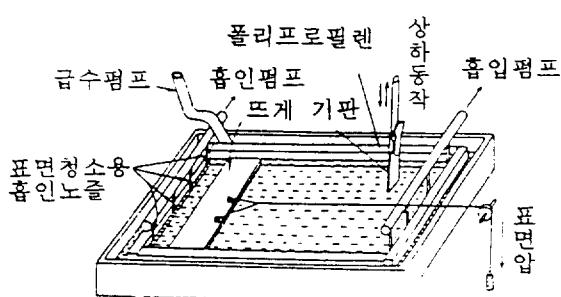


그림 9. LB법 장치의 개략도

## 6. 결 론

CVD법과 PVD법은 무기반도체와 절연체박막의 작성법으로써 널리 실용화 되고있지만 유기박막의 작성법으로서도 건식공정으로 비교적 간단하게 양질의 박막을 작성하는 방법으로 주목되고 있다. 또한 초박막제조법으로써의 LB법과 전해중합법도 이제는 광범위하게 연구가 행해지고있다. 새로운 기능성 유기재료의 개발을 위해서는 먼저 박막생성기구를 명확히해서 작성조건의 제어에 의한 최적의 박막을 작성하는 방법을 확립하여야 할 것이다.

새로운기능을 가지는 원자단의 조합, 복수모노머의 조합에 의한 복합화, 분자의 배열제어등에 의한 새로운 기능성박막의 개발은 유기박막의 새로운 용융분야의 개척에 필요불가결하다. 또한 배향막 작성기술의 확립을 통해 3차원적인 배치를 고려한 기능박막의 구축은 초박막을 얻기위한 연구와 함께 결정성과 배향성, 질서성이라고 하는 점에서 연구가 행해져야 할 것이다. 또한 분자레벨에서의 기능성의 발현, 전기적평가법의 확립등이 필요하리라 생각된다.

## 참 고 문 헌

- [1] E.Sroog, "POLYIMIDE : Fundamentals and Applications", Ed. Malay K. Chosh, Dekker, pp.1~5, 1995
- [2] 日本學術振興會, 薄膜131委員會, "Thin film handbook", Ohmsha, pp. 49~53, 1984
- [3] 南川, 柏澤編 "機能薄膜Process技術集成" Realize Inc. 第2章, 1985
- [4] K. Iida, T. Nohara, K. Totani, S. Nakamura and G. Sawa, "Molecular Orientation and photocurrent of Alkyl-Aromatic Polyimide Films Prepared by vapor Deposition polymerization", Jpn. J. Appl. phys., 28(12), pp. 2552~2555, 1989.
- [5] Kazuo Iida, Shuhei Nakamura and Goro Sawa, "Dielectric Breakdown and Molecular Orientation of Poly(4,4'-Oxydiphenylene Pyromellitimide)", Jpn.J. Appl. phys., 33~ 1011, pp. 6235~6239, 1994
- [6] D.Wilson, H.D.Stevenberger, P.M.Hergenrother, "POLYIMIDE : Thermally stable polymers", Plenum press, New York pp. 1~7, 1987
- [7] Y.S.Kwon, "The Developing Trend of Ultra Thin Films Technology and Sensor", T. KIMMEE, 6(4), p.290 1993
- [8] H.K.Shin, Y.S.Choi, B.J.Lee, Y.S.Kwon, "Deposition State Evaluation of Copolymer LB Films by Using Quartz Crystal Microbalance and Organic Gas Response Characteristics" KIMMEE, 44(12), p.1638 1995
- [9] K. Senda, G. K. Vinogradov, S. Morita " A Deposititon Model of Ultra Thin Plasma Polymerized Acetylene Filmas by Pulsed RF Discharge" T. IEE Japan, Vol. 116-A, No. 1, pp. 24~29(1996)
- [10] H. G. Kim, D. C. Lee " The Electrical Conduction Characteristics of Polyimide Thin Films Fabricated by Vapor Deposition Polymerization(VDP) Method based on PMDA and 4,4'-DDE monomer" KIEEME, Vol. 9, No. 8, pp776~782, 1996
- [11] 일본학술진흥회 "プラスマ 재료과학ハンドブック" pp. 677~679(1992)

## 저자 소개



이덕출(李德出)

1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 일본 나고야대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1970년~1978년 단국대 공대 전기공학과 부교수. 1981년~1982년 일본 나고야대 전기공학과 방문교수. 현재 인하대 공대 전기공학과 교수.



허창수(許昌洙)

1955년 1월 27일생. 1981년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1983년~1993년 한국전기연구소 근무(기능재료 실장). 현재 인하대 공대 전기공학과 조교수.



조기선(趙基善)

1950년 12월 14일생. 1973년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1976년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 중앙대 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1993년 9월~1994년 8월 일본 동경대 전기공학과 객원연구원. 현재 유한 전문대학 전기과 교수.



박구범(朴球範)

1962년 1월 19일생. 1984년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1995년 7월~1996년 6월 일본 북 해도대학 Post-Doc. 현재 유한전문대학 전기 과 조교수.