

폴리이미드 유기박막의 전기적 특성

논문
12-3-12

Electrical Properties of Polyimide Organic Thin Films

전동규*, 이경섭**

(Dong-Kyu Chon*, Kyung-Sup Lee**)

Abstract

We give pressure stimulation into organic thin films and detect the induced displacement current, then manufacture a device under the accumulation condition that the state surface pressure is 15[mN/m]. In processing of a device manufacture, we can see the process is good from the change of a surface pressure for organic thin films and transfer ratio of area per molecule.

The structure of manufactured device is Au/Polyimide(PI)/Au, the number of accumulated layers are 31, 35 and 41. The I-V characteristic of the device is measured from 0 to +5[V]. The maximum value of measured current is increased as the number of accumulated layers are decreased. The resistance for the number of accumulated layers and the energy density for an input voltage show desired results, and the insulation properties of a thin film is better as the distance between electrodes is larger.

Key Words(중요용어) : Polyimide(폴리이미드), Organic thin films(유기박막), LB(Langmuir-Blodgett), Displacement current(변위전류)

1. 서 론

최근 전기전자산업분야에서 전기전자 부품 및 기기들에 적용된 재료들은 대부분 고분자 재료 및 무기 재료 등이며 이들이 광범위하게 사용되고 있지만 전기전자부품 및 기기들의 미세화, 초고속화, 컴팩트화 및 고효율화를 위한 유기 재료의 이용기술이 새롭게 제안되어 오고 있다^[1-3].

유기재료를 이용한 유기박막은 분자 레벨의 기능성 소자로서 여러 전력 기기 제작 등에 응용할 수 있으며 박막의 형태는 초박막으로 박막을 구성하고 있는 분자들을 전기적인 제어에 의해 규칙적으로 배열, 배향 할 수 있다고 하는 장점이 있다^[4-6].

LB장치를 이용한 유기박막을 제작하기 위하여

유기 단분자를 수면에 전개시키면 분자 두께의 단분자층이 형성된다. 이것을 1층 또는 다층으로 기판의 표면에 분자를 샌드위치 형태로 다양하게 누적시켜 디바이스 등에 응용할 수 있다고 생각한다^[7].

따라서, 본 연구에서는 유기절연재료인 폴리이미드(PI)를 수면에 전개시켜 분자들의 운동상태를 평가하였고, 디바이스를 제작하기 위한 박막의 성막조건을 결정하였으며 결정된 성막조건에 의하여 Au/PI/Au구조의 디바이스를 제작하여 전기적인 특성을 측정하였다.

2. 이 론

유기단분자막의 동적 이동에 따른 변위전류를 검출할 수 있는 전극계는 평행 평판 전극으로 구성할 수 있으며 상부전극 아래에 존재하는 분자들의 동적인 거동에 따라 유기된 전하량 Q[C]는 식 (1)과 같다^[8-10].

$$Q = -N \frac{\mu_z}{d} + \frac{\epsilon_r \epsilon_0 (V - \phi_s) S}{d} \quad (1)$$

* : 동신대학교 대학원 전기전자공학과

** : 동신대학교 공과대학 전기전자공학과

(전남 나주시 대호동 252번지, Fax : 0613-330-2909

E-mail : kslee@dongshinu.ac.kr)

1999년 1월 25일 접수, 1999년 2월 5일 심사완료

여기서,

- N : 상부전극 아래에 있는 분자수[개]
- d : 상부전극과 수면과의 거리[m]
- μ_2 : 쌍극자모멘트의 크기[D]
- ϵ_r : 비유전상수
- ϵ_0 : 진공 유전율(8.854×10^{-12})
- V : 전위차[V]
- ϕ_s : 수면의 전위[V]
- S : 상부전극의 면적[m²]이다.

순수한 물위에 전개된 유기 단분자막에 외부자극으로 압력을 인가시켰을 경우 유기 단분자들의 동적인 거동에 따른 변위전류 I[A]는 식 (1)로부터 식 (2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$I = -\frac{dQ}{dt} = \left(\frac{\mu_2}{d}\right) \frac{dN}{dt} + \left(\frac{N}{d}\right) \frac{d\mu_2}{dt} + \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d}\right) \frac{d\phi_s}{dt} \quad (2)$$

여기서, 변위전류 I[A]는 다음과 같이 3개의 항으로 구성되어 있으며 1항은 시간에 따라 변화된 분자밀도(상부전극 아래의 분자수가 변화할 때)이고, 2항은 시간에 따른 쌍극자모멘트의 변화율이며, 3항은 수면의 계면전위가 변화하는 경우이다.

두 도체사이에 유전체를 두면 유전체의 축적 전하량은 두 전극 사이의 전압 차에 비례하고 전극 면적 S와 상부전극과 하부전극 사이의 거리 d, 유전체의 성질에 의존하게 되며 식 (3)과 같이 된다.

$$C = \epsilon_0 \frac{\epsilon_r S}{d} \quad (3)$$

여기서 ϵ_0 는 진공유전율이고, ϵ_r 은 비유전상수이다.

커패시터 C가 충전될 때 외부 전원에 의한 에너지 U는 커패시터에 충전된 에너지로 표시되며 식 (4)과 같다.

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (4)$$

이 때, 유전체 내부에 축적된 에너지 밀도 u는 식 (5)과 같다.

$$u = \epsilon_0 \frac{\epsilon_r V^2}{2d^2} \quad (5)$$

커패시터가 충전된 후 흐르는 전류는 누설전류이

며 누설전류는 일정한 시간 동안 직류전압을 인가하여 측정함으로써 얻을 수 있다. 누설 전류는 전압과 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하고 시험 전압에서 누설전류로부터 커패시터의 저항을 계산할 수 있으며 커패시턴스의 절연저항 $R_{leakage}$ 는 식 (6)과 같다.

$$R_{leakage} = \frac{V_{test}}{I_{leakage}} \times C \quad (6)$$

3. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 내열성, 내약품성, 절연성이 우수하다고 알려진 폴리이미드로서 Kapton과 C₁₈DMA(N, N-Dimetylnocadecylamine)를 1:2의 체적비로 혼합하여 사용하였다. Benzene을 용매로 하여 0.333[mmol/l]의 농도로 조성하였으며 화학적으로 이미드화 한 시료의 단분자구조는 그림 1과 같다^[11].

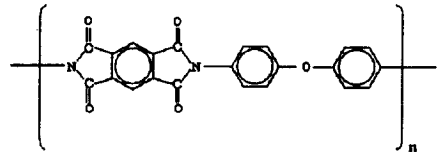


그림 1. 폴리이미드 단량체의 구조
Fig. 1. Structure of polyimide monomer

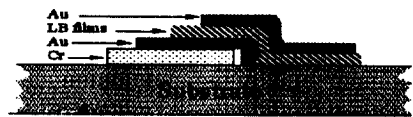
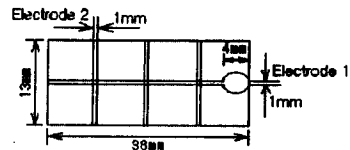


그림 2. Au/PI/Au구조
Fig. 2. Structure of Au/PI/Au

그림 2는 Au/PI/Au구조의 디바이스이며, 실험에 사용된 기판은 slide glass(13×38×1mm)로서 친수처리하였으며, 하부전극은 Cr과 Au를 증착한 후 LB제작장치에서 Y-type으로 각각 31, 35, 41층 제작하여 상부전극으로 Au를 증착시켰다.

그림 3은 I-V특성을 측정하기 위한 측정장치로서 제작된 Au/PI/Au구조의 디바이스를 알루미늄 실드 박스에 장착하였으며, 전류는 electrometer(Keithley Instruments, Inc. 제작, model 6517)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 인가전압은 DC power supply를 사용하여 0~+5[V] 범위에서 0.5V씩 승압 및 감압하였다.

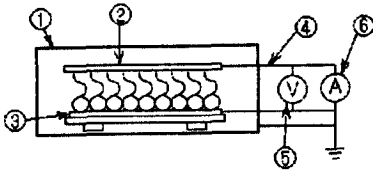


그림 3. I-V특성 측정계
Fig. 3. Measuring system of I-V properties
① shield box ②,③ electrode 1,2
④ gold wire ⑤ DC power supply
⑥ electrometer

4. 실험결과 및 고찰

유기단분자를 수면에 전개시켜 단분자막을 형성한 후 압력자극을 인가했을 때 분자의 점유면적에 대한 표면압, 변위전류 및 쌍극자모멘트의 변화 결과를 각각 그림 4와 5에 나타냈다. 그림 4는 폴리이미드의 비교적 넓은 범위에서 검출한 수면 위의 표면압과 쌍극자모멘트, 변위전류의 변이관계를 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 a부분은 단분자막이 압축되어지는 과정에서 볼 수 있는 기상상태로 판단되어지며 b부분의 변위전류 최대값과 쌍극자모멘트의 최대값 및 변이 형태가 잘 일치함을 알 수 있었다. 이는 trough에 전개된 분자수가 좁은 면적에서의 분자수에 비하여 비교적 적기 때문에 분자의 운동량이 많아서 발생되어진 최대값이라고 생각된다. cqnqnsdptj 표면압 등의 변이형태는 유기단분자막의 붕괴직전인 액상상태로 보여진다.

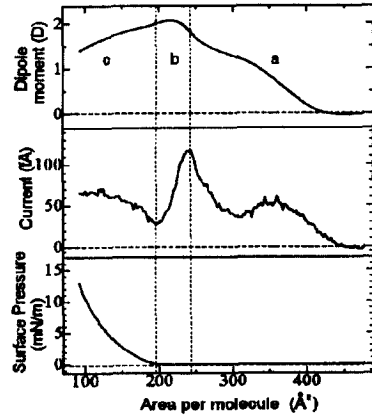


그림 4. 넓은 면적에서의 결과
Fig. 4. Result of wide area

그림 5는 폴리이미드의 비교적 좁은 범위에서 표면압과 쌍극자모멘트, 변위전류의 관계를 나타낸 결과이다. 310[Å²]부근의 면적에서 분자들의 운동이 시작되어 b의 쌍극자모멘트 최대값과 변위전류 최대값 부근에서 분자의 운동이 가장 활발하게 진행되었다고 생각되며 d의 70[Å²]부근에서 막의 1차붕괴가 일어남을 알 수 있었고 막의 최대응축상태는 15[mN/m]임을 알 수 있었다.

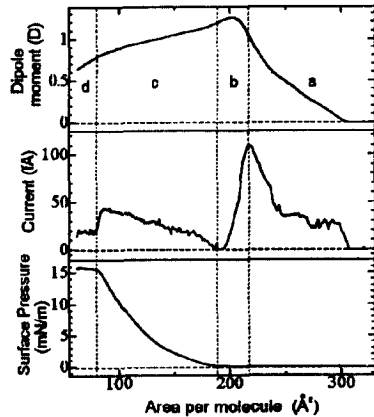


그림 5. 좁은 면적에서의 결과
Fig. 5. Result of narrow area

그림 6은 LB막 누적을 위하여 성막조건을 결정

하기 위한 표면압-면적(π -A)곡선의 실험 결과이다. 분자의 점유면적이 약 $53[\text{\AA}^2]$ 에서 표면압의 변화가 시작하였으며 이는 기상상태에서 기상/액상상태로의 상전이 현상으로 생각되어지며 표면압이 급증했던 부분은 액체상태막으로부터 유기단분자막의 최대응축상태인 고체막으로 형성되어지는 과정이라 생각되어진다^[12]. 고체막을 형성하는 범위는 약 $12 \sim 22[\text{mN/m}]$ 까지로 보여지며 본 연구에서는 $15[\text{mN/m}]$ 을 누적조건으로 결정하였다.

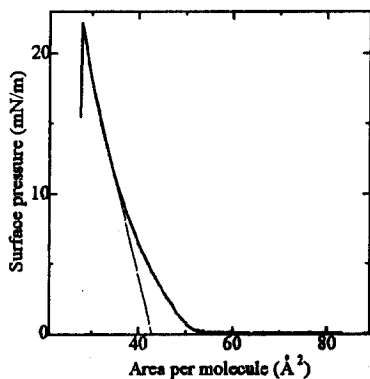
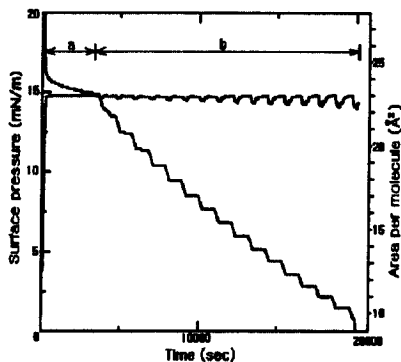


그림 6. 폴리이미드의 π -A 곡선
Fig. 6. π -A isotherm of polyimide

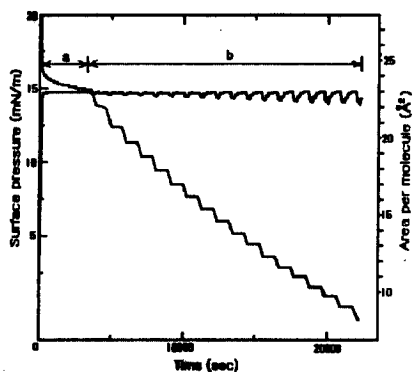
그림 7은 유기박막(PI) 누적막(31, 35, 41층)을 제작할 때 시간에 따른 표면압과 분자의 점유면적(π -A)의 관계를 나타냈다. 유기단분자막의 최대응축표면압인 $15[\text{mN/m}]$ (23\AA^2)에서 누적을 하였으며 a영역에서는 유기단분자막의 최대응축막이 안정성을 유지하도록 일정시간 대기한 상태이며 누적조건인 $15[\text{mN/m}]$ 의 상태로 정밀하게 조절되어 가는 과정이다. b영역은 dipper가 원하는 누적층수만큼 up, down stroke동작을 했던 결과이며 압력의 미소한 변이는 up과 down의 stroke동작시 나타나는 기관의 최상단과 하단부분에서 발생하는 변이라 여겨지며 분자들이 기관으로 전이되어 가는 과정에서 수면 위에 남아있는 분자수가 줄어드는 것을 의미하고 있다. 압축된 수면 위의 면적은 일정한 비율로 선형적인 감소형태로 나타내는 것으로 보아 유기단분자막이 준비된 기관으로 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

그림 8은 Y-type으로 각각 31층, 35층, 41층을 누적인 Au/PI/Au디바이스에 전압을 인가하여 검

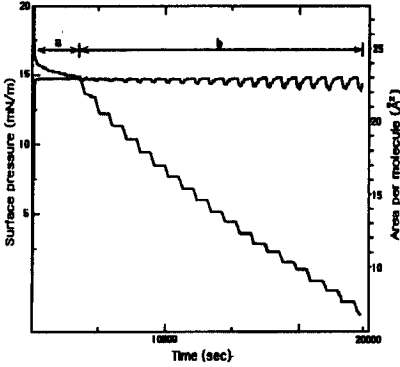
출된 I-V특성이다. 그림 3의 측정회로를 사용하여, 제작된 디바이스에 $0 \sim +5[\text{V}]$ 범위에서 $0.5[\text{V}]$ 씩 승압 및 감압 시켜 가면서 측정하였으며 전압의 인가시 전하의 축적에 기인한 누설전류 및 절연저항 등을 고려하여 1분 정도의 시간이 지난 후 전류를 측정하였다. 결과와 같이 인가전압에 따라서 전류는 비례하여 증가하였으며 누적층수가 많을수록, 전극과의 거리가 클수록 최대전류의 크기가 적게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 누적층수가 많을수록 절연저항이 크게되며 누적층수에 따라 전극사이의 거리가 증가되었기 때문이라 생각한다.^[13, 14]



(a) 31층(31 layers)



(b) 35층(35 layers)



(c) 41층(41 layers)

그림 7. 시간에 따른 분자당 점유면적과 표면압의 관계

Fig. 7. A relation of area per molecule and surface pressure for time

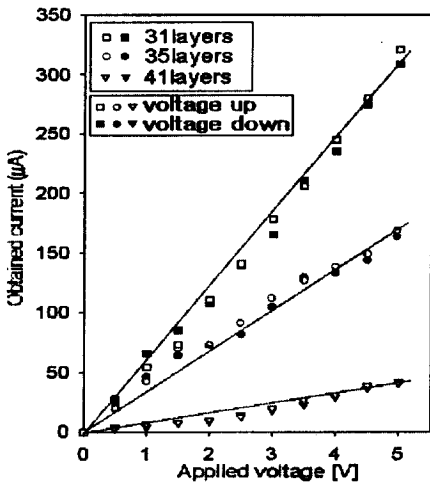


그림 8. Au/PI/Au구조의 I-V 특성 (Y-type, 31, 35, 41층)

Fig. 8. I-V characteristics of Au/PI/Au structure (Y-type, 31, 35, 41 layers)

그림 9는 누적된 유기박막의 누적층수에 따른 저항과의 관계를 나타낸 결과이다. 측정된 저항 R의 값은 약 1~17[kΩ]의 범위까지 넓게 나타내고 있으며 누적층수가 많을수록 저항 R의 값이 커지는 경향을 나타내고 있는데 이는 누적층수가 많을수록 박막의 절연저항이 크다는 것을 알 수 있었다. 또

한 계산값은 식 (6)의 계산식을 이용하여 계산하였으며 제작된 디바이스의 저항측정값과 계산값이 거의 일치함을 알 수 있었다.

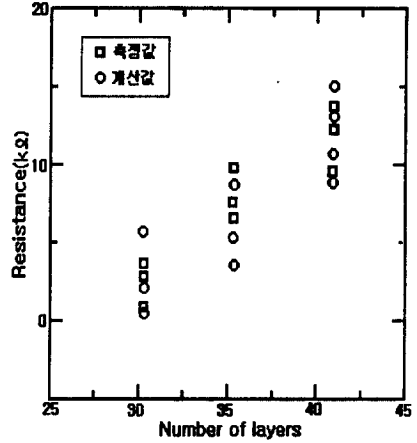


그림 9. Au/PI/Au구조의 누적층수에 따른 저항값
Fig. 9. Resistance value of Au/PI/Au structure for deposition layers

그림 10은 식 (4)과 (5)에 의하여 인가전압과 에너지 밀도와의 관계를 나타내었다. 누적층수에 따른 전극사이의 거리 d가 클수록 에너지 밀도의 값

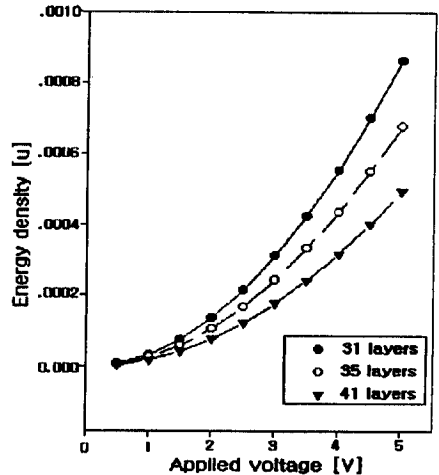


그림 10. 인가전압과 에너지 밀도와의 관계
Fig. 10. Relation of energy density and applied voltage

도 작아짐을 알 수 있다. 나타난 결과로 보아 누적 충수가 많을수록, 전극사이의 거리가 클수록 에너지 밀도의 크기는 반비례함을 알 수 있었다.

6. 결 론

본 논문에서는 폴리이미드 유기박막을 이용하여 수면 위에서 외부자적으로 압력을 인가하여 표면압의 변화와 쌍극자모멘트, 변위전류를 검출하였고, 성막조건을 결정하였으며 결정된 조건에 의하여 디바이스를 제작하여 I-V특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PI를 수면에 전개하여 외부자적으로서 압력자격을 인가시켜 인가 압력에 의한 표면압의 변화와 쌍극자모멘트, 변위전류를 검출해낼 수 있었으며 유기단분자들의 변이형태는 서로 잘 일치함을 알 수 있었고 특히 변위전류의 측정은 전극과 접촉시키지 않고 측정하였다.

(2) 폴리이미드 유기 단분자막의 1차 붕괴는 70 [A²] 부근에서 발생하였으며 유기단분자막의 최대 응축막상태로부터 15[m N/m]의 성막조건을 얻을 수가 있었다.

(3) 성막조건으로 결정된 15[mN/m]로 기판 위에 Au/PI/Au형태를 31층, 35층, 41층으로 디바이스를 제작하였다. 제작된 디바이스의 I-V특성 실험 결과 인가전압에 따른 최대전류값은 31층 300[μ A], 35층 150[μ A], 41층 40[μ A]로서 전류의 최대값은 누적충수가 적을수록 크게 나타남을 알 수 있었으며 각 누적충수에 따른 저항값은 측정값과 계산값이 거의 일치함을 알 수 있었다.

(4) 인가전압에 따른 에너지밀도와와의 관계는 전극사이의 거리 d에 반비례함을 알 수 있었으며 유기박막으로서 폴리이미드는 비교적 양호한 전기절연 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음.

과제관리번호 : 97-021

참 고 문 헌

1. O. Albrecht, H. Gruler and E. Sackmann, "Polymorphism of Phospholipid Monolayers", vol. 39,

pp. 301~313, 1978.

2. A. Fischer, M. L. sche, H. M hwald and E. Sackmann, "On the Nature of Lipid Monolayer Phase Transition," J. Physique Lett., vol. 45, pp. 785~791, 1984.
3. A. Miller, C. A. Helm and H. M hwald, "The Colloidal Nature of Phospholipid Monolayers" , J. Physique, vol. 48, pp. 693~701, 1987.
4. T. Kubota and M. Iwamoto, "Measurement of displacement current across single monolayers with thermal stimulation", Rev. Sci. Instrumn, 64, pp. 2627~2631, 1993.
5. Y. Majima and M. Iwamoto, "A New Displacement urrent Measuring System Coupled with the Langmuir-Film Technique," Review of seientific instruments, AIP, vol. 62, No. 9, pp. 2228~2283, 1991.
6. Kyung-sup Lee, Mitsumasa Iwamoto, "Maxwell Displacement Current across Phospholipid Monolayers at the Air/Water Interface", Journal of Colloid and Interface Science, pp. 414~418, 1996.
7. 梶山千里, "水面上單分子膜の凝集構造の新しい分類", 膜, 17(5), pp. 333~343, 1992.
8. 岩本光正, "水面上のL- α -ジオレイルレシテン單分子膜の面積化により發生する位電流の檢出", 膜, 15(6), pp. 329~335, 1990.
9. Mitsumasa Iwamoto and Yuichiro Kanai, "Maxwell displacement current across monolayer polyimide Langmuir-Blodgett films with azobenzen by photoirradiation", J. Appl. Phys., 74(2), pp. 1131~1137, 1993.
10. Yutaka Maruhiko, Haruhiko Naruse and Mitsumasa Iwamoto "Detection of optical molecular switching in monolayers by displacement current measurement", Thin Solid Films, 210/211, pp. 82~85, 1992.
11. Mitumasa Iwamoto, Atsushi Fukuda

- and Eiji Itoh, "Spatial distribution of charges in ultrathin polyimide Langmuir-Blodgett films", J. Appl. Phys., vol. 75(3), pp. 1607~1610, 1994.
12. J. Xue, C. S. Jung and M. W. Kim, "Phase Transitions of Liquid-Crystal Films on an Air-Water Interface", Phy. Rev. Letters, vol. 69(3), pp. 474~477, 1992.
13. T. Kuboda, M. Iwamoto, H. Noshiro and M. Sekine, "Josephson Junction Using Polyimide Langmuir-Blodgett Films with a Nb/Au/PI/(Pb-Bi) Structure", Japaness J. of App. Phy., vol. 30(3A), pp. L393~L395, 1991.
14. T. W. Kim, D. Y. Kang, E. S. Hong, Y. S. Kwon, "I-V and π -A characteristics of ultrathin Langmuir-Blodgett films", Thin Solid Films, vol. 243, pp. 484~488, 1994.