

페놀계 고분자 LB막의 가교화에 따른 전기적 특성

김 경환, 정 상범, 이 준호, 박 재철*, 권 영수
 동아대학교 전기공학과, *영진전문대 전자과

Electrical Properties for Crosslinking of Phenolic Polymer LB Films

Kyoung-Hwan Kim, Sang-Burm Jung, Jun-Ho Lee, Jea-Chul Park*, Young-Soo Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, *Dept. of Electronic, Youngjin Junior College

Abstract - Crosslinked LB films of p-HP (p-hexadecoxyphenol) were produced to insulation layers of electronic devices. The fabrication and the electrical properties of LB films according to crosslinking have investigated respectively to Brewster angle microscopy (BAM), Scanning Maxwell-stress microscopy (SMM), current-voltage (I-V) properties and frequency-capacitance (C-F) characteristics.

According to crosslinking, conductivity of p-HP LB films have improved and relative dielectric constant have reduced.

1. 서 론

최근 전기·전자회로가 복잡해지고 집적도가 계속해서 증가되고 있다. 전기·전자소자의 고밀도화와 함께 회로의 속도는 소자상의 저항과 캐패시턴스에 의한 시간 지연에 의해 결정되기 때문에 고속의 전기·전자회로를 개발하기 위해서는 저항이 작은 도체와 유전율이 낮은 초박막형 절연막의 개발이 필요하다. 따라서, 분자 단위에서 다층 집합구조를 조절할 수 있는 특성을 갖는 유기 초박막 형성법의 하나인 LB법을[1] 이용하면, 다양한 전기·전자소자의 특성에 맞도록 절연막의 두께를 분자 단위에서 조절하는 것이 가능하다. 또한, 이들 분자막의 새로운 소재 및 분자막 제조 기술은 다가오는 나노테크놀로지 시대의 분자전자소자를 위한 핵심 기술이 될 것이다.[2]

LB법으로 초박막을 제작하기 위해서는 다음과 같은 특성을 필요로 한다.[3] LB막이 형성되기 위해서는 먼저 수면 위에서 안정한 단분자막이 형성되어야 한다. 따라서, 분자 내에 적절한 친수부와 소수부를 갖는 양친매성 구조를 가져야 한다. 그러나, LB막은 기계적, 열적으로 약하다는 단점이 있으나, 가교화를 통한 기계적, 열적 안정성을 확보할 수 있다. 이를 위해서는 고분자 단분자막을 가교화시킬 수 있는 작용기를 가지는 화학적 구조를 가져야 한다.

본 논문은 페놀(phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어짐에[4] 착안하여 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-HP(p-hexadecoxyphenol)를 이용하였다. 분자막의 안정성 및 표면구조는 π -A곡선, Brewster angle microscopy(BAM), Scanning Maxwell-stress Microscopy(SMM)을 이용하여 확인하였고, 초박막의 가교화에 따른 영향을 전기적 특성으로 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

본 실험에서는 그림 1과 같은 분자 구조를 가지는 가교화가 가능한 시료인 양친매성 분자 p-HP를 시료로 하여 LB막을 제작하였다.

π -A곡선과 LB막의 제작은 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하여, z-type으로 유리기판 위에 누적하였다. 또한, 공기-물 계면에서 단분자막의 변화를 관찰하기 위해서 BAM은 Nanofilm Technologie GmbH.사의 Mini BAM을 사용하였다.

박막의 표면구조는 막의 표면형상과 표면전위를 동시에 관측할 수 있는 SMM을 사용하였다.

박막의 전기적 특성조사를 위해서 NLE사의 진공증착기를 사용하여 6×10^{-6} (Torr)의 진공도에서 유리기판 위에 상부와 하부 전극으로 알루미늄(Al)을 증착하여 Metal/Insulator/Metal(MIM)소자를 제작하였다.

전압-전류 특성은 0.1(V)씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 Keithley 6517 전압-전류계를 사용하여 전류값을 측정하였다.[5] 정전용량-주파수 특성은 임피던스 분석기(HP 4192A)를 사용하여 5(Hz)~10(MHz)까지의 주파수 영역에서 측정하였다.

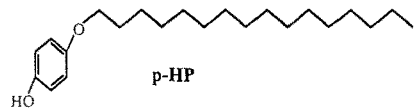


그림 1. p-HP 고분자의 분자구조도.

3. 결과 및 검토

그림 2는 하층액이 순수하고 1% 포름알데히드 수용액 일 때의 π -A 곡선을 나타낸다. 1% 포름알데히드 수용액에서의 π -A 곡선은 순수에서의 경향과 거의 유사하지만, 분자면적이 약간 증가되었다. 이것은 페놀 고리가 포름알데히드와 반응하면서 메틸을 구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

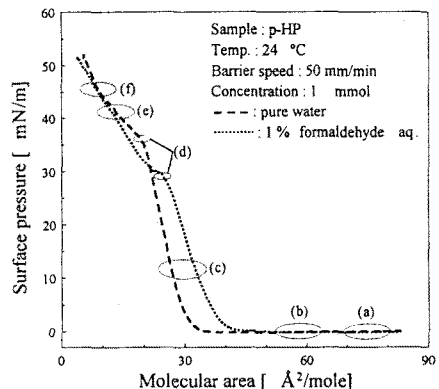


그림 2. p-HP고분자의 π -A 곡선.

그림 3은 1% 포름알데히드 수용액 상에 양친매성 분자(p-HP)를 전개하여 공기-물 계면에서 하층액과 전개 물질 사이에 반응이 진행 되도록 하기 위하여 약 3시간 정도 방치하여 가교화가 진행되고 있는 시간에 대한 표면압력을 나타낸 것이다.

하층액이 1% 포름알데히드 수용액 일 때 barrier를 이동하여 일분자막을 압축하지 않았음에도 불구하고 표면압력이 자발적으로 증가하고 있음을 보여준다. 이와 같은 현상은 p-HP의 패닐기가 하층액인 포름알데히드와 공기-물 계면에서 반응을 하고 있는 것으로 예상할 수 있다.

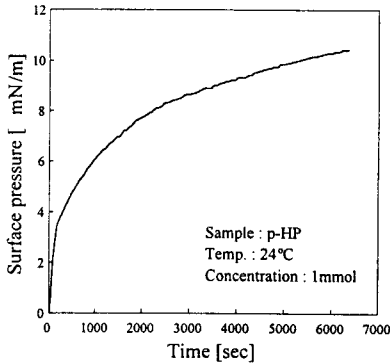
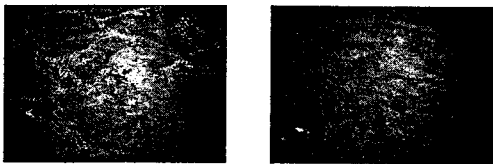
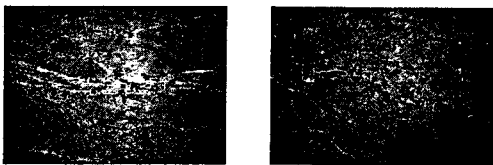


그림 3. 시간에 대한 표면압력의 변화.

그림 4는 하층액이 순수한 물과 1% 포름알데히드 수용액 일 때의 붕괴압 이상에서의 다층막 형성 구간에서 찍은 BAM 이미지로서, 그림 2의 π -A 곡선에서 타원으로 표시된 지점의 (e), (f) 구간을 나타낸다.



(a) 순수일 때 π -A 곡선에서의 (e) 구간 BAM 이미지 (b) 1% 포름알데히드일 때 π -A 곡선에서의 (f) 구간 BAM 이미지



(c) 순수일 때 π -A 곡선에서의 (e) 구간 BAM 이미지 (d) 1% 포름알데히드일 때 π -A 곡선에서의 (f) 구간 BAM 이미지

그림 4. 다층막 형성구간에서의 BAM 이미지.

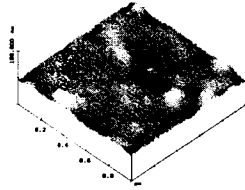
순수와 1% 포름알데히드 수용액을 하층액으로 했을 때 그림 2의 π -A 곡선에서 (a), (b), (c), (d)구간의 BAM 이미지는 비슷한 모양으로 얻어졌다. 하지만, 붕괴압력 이상에서 다층막이 형성되는 (e), (f)구간의 다층막의 형태는 그림 4에서와 같이 차이를 나타냈다. 이와 같은 차이는 전개 분자들과 하층액인 포름알데히드의 반응에 의해 분자 구조가 변화하면서 일어난 것으로 생각된다.

그림 5은 순수한 물과 1% 포름알데히드 수용액을 하층액

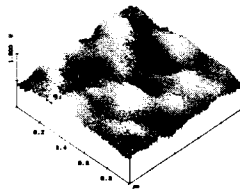
으로 했을 때 얻어진 p-HP LB막의 SMM 이미지를 관찰한 것이다.

그림 5의 표면형상과 표면전위 이미지에서 순수일 경우는 (a), (b)에서 같이 대체로 균일하고 평탄한 막이 형성된 것을 볼 수 있지만, 1% 포름알데히드 수용액일 경우는 (c), (d)에서 같이 분자간의 회합(aggregate)이 심하게 일어난 표면구조 및 전위를 나타내고 있다.

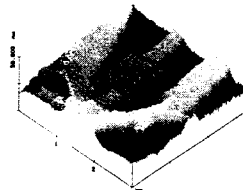
이것은 전개물질과 하층액 사이의 반응에 의해 가교화가 형성되었기 때문이라고 생각할 수 있다.



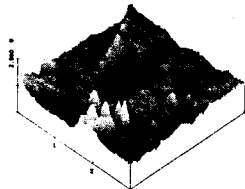
(a) 순수일 때의 표면형상



(b) 순수일 때의 표면전위



(c) 1% 포름알데히드일 때의 표면형상



(d) 1% 포름알데히드일 때의 표면전위

그림 5. 하층액에 따른 SMM의 표면형상 및 표면전위 이미지.

앞에서 조사된 결과를 통하여, 전개 분자들이 하층액인 포름알데히드와 반응하여 분자의 구조가 변화되고, 가교화 반응이 형성됨을 간접적으로 확인할 수 있었다.

그림 6은 하층액이 순수한 물과 1% 포름알데히드 수용액에서 2층으로 누적한 LB막을 MIM소자로 제작하여 측정된 전압-전류 특성과 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막을 진공 중에서 약 100°C로 24시간 동안 열처리하여 MIM소자로 제작하여 측정된 전압-전류 특성이다. 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막을 열처리하는 이유는 열처리를 시킨 이유는 가교화

4. 결 론

반응을 향상시켜, 본 논문의 목적인 가교화 고분자 소재의 LB 절연막을 제작하기 위해서이다.

동일한 전압에서의 전류값은 순수, 1% 포름알데히드, 열처리 순서로 작아지며, 이때의 전기전도도를 계산해 보면, 순수일 때 $1.33 \times 10^{-14} \sim 1.74 \times 10^{-14}$ [S/cm], 1% 포름알데히드 $7.36 \times 10^{-15} \sim 8.34 \times 10^{-15}$ [S/cm], 열처리 LB막 $3.76 \times 10^{-15} \sim 4.76 \times 10^{-15}$ [S/cm] 정도로 (순수) 1% 포름알데히드 > 열처리) LB막이 가교화를 통해서 절연성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

본 논문은 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-HP를 이용하여 LB막을 제작하였고, π -A 곡선, 시간에 대한 표면압력의 자발적인 증가, BAM과 SMM 이미지에서 다층막 형태의 차이와 하층액에 따른 누적막의 표면 구조 차이를 통해서 하층액에 따른 전개물질과 하층액 사이에 반응이 발생하며, 가교화된 막이 만들어짐을 확인하였다.

전압-전류 특성에서 전기전도도가 [열처리 < 1% 포름알데히드 < 순수] 순서로 가교화된 LB막의 절연성이 향상된 것을 확인하였다.

정전용량-주파수 특성에서의 정전용량을 이용한 비유전율의 계산에서 열처리에 의해 가교화된 LB막이 낮은 비유전율을 나타내었다.

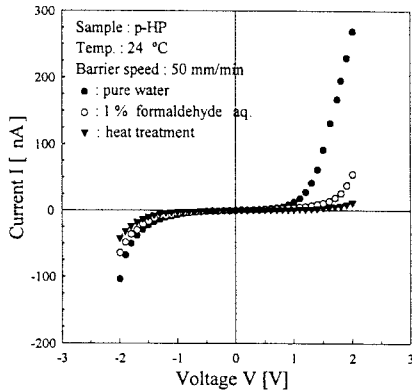


그림 6. p-HP LB막의 전압-전류 특성

그림 7은 하층액이 순수와 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 것과 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 후 열처리한 LB막의 정전용량-주파수 특성이다.

순수와 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 것과 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 후 열처리한 LB막을 비교해 보면, 순수와 1% 포름알데히드 수용액일 때의 곡선은 거의 유사한 경향을 나타내지만, 열처리 LB막과 상이한 차이를 보였다. 여기서, 1[kHz]에서의 정전용량 값을 이용하여 비유전율을 계산하여 [6], 순수일 때 5.76~8.23, 1% 포름알데히드일 때 8.36~9.05, 열처리 LB막일 때 2.47~2.73 정도로 하층액이 순수와 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 것과 비교할 때 열처리에 의해 가교화된 LB막이 낮은 비유전율을 나타내었다. 이것은 전개물질과 하층액 사이의 반응에 의한 분자구조 변화 및 가교화에 따른 LB막의 구조변화가 원인이라고 생각된다.

본 연구는 한국과학재단(과제번호 : 97-01-01-07-01-5) 연구비의 지원에 의해서 수행되었음

(참 고 문 헌)

- [1] M. C. Petty, "Langmuir-Blodgett Films : an introduction", Cambridge university press, New york, 1996.
- [2] A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, 1996.
- [3] J. U. Kim, B. J. Lee, and Y. S. Kwon, "A two-dimensional network of phenol- formaldehyde monolayers by the Langmuir- Blodgett technique", Thin Solid Films, Vol. 327-329, pp.486-490, 1998.
- [4] H. G. Elias, "Macromolecules 2", Plenum press, New york, 1977.
- [5] S. Y. Yoo, S. B. Jung, J. C. Park and Y. S. Kwon, "Dielectric Properties of Maleate Copolymer LB Films Using MIM Device", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 32, pp.S1087-S1088, 1998.
- [6] 유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수, "말레이에트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 8호, p. 1184, 1997.

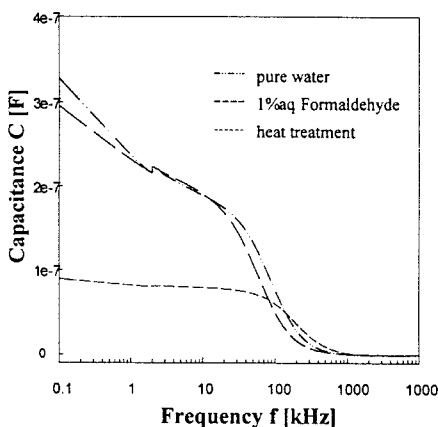


그림 7. p-HP LB막의 정전용량-주파수 특성