

페놀계 고분자의 LB막의 전기적 특성

Electrical Properties in LB Films of Phenolic Polymer

김 경환, 신 훈규, 이 범종*, 권 영수

Kyoung-Hwan Kim, Hoon-Kyu Shin, Burm-Jong Lee*, Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과, *인제대학교 화학과

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, *Dept. of Chemistry, Inje University

Abstract

Langmuir-Blodgett (LB) method has a unique characteristic of making molecularly multilayered aggregation structures. LB method makes the thickness of organic insulation layer controllable at molecular scale in various electronic devices. In this study, the organic materials applicable to crosslinked LB insulation layers of electronic devices have developed and the electrical properties of their LB films have examined such as Brewster angle microscopy(BAM), Scanning Maxwell-stress microscopy(SMM), and Current-voltage(I-V) properties.

Key Words(중요용어) : Langmuir-Blodgett method(LB법), Phenolic polymer(페놀계 고분자), Spontaneous increase (자발 증가), Crosslink (가교화), Heat treatment (열처리)

1. 서론

유기 초박막 형성법의 하나인 Langmuir-Blodgett(LB)법은 분자 단위에서 다층 집합 구조를 조절할 수 있는 특성을 갖는다.1) 이러한 LB법을 이용하면 다양한 전자소자의 특성에 맞도록 절연막의 두께를 분자 단위에서 조절하는 것이 가능하다. 이들 분자막은 기존의 벌크 박막과는 다른 자기적, 전기적, 광학적 특성을 나타내며, 새로운 분자막 소재 및 분자막 제조 기술은 다가오는 나노테크놀로지 시대의 분자전자소자를 위한 핵심 기술이 될 것이다.2)

본 연구에서는 전자소자의 LB 절연막으로 사용하기 위한 가교화 고분자 소재를 개발하고 이들 LB막의 물리, 화학, 전기적 특성을 연구하고자 한다. 이들 소재는 다음의 특성을 필요로 한다.3) LB막이 형성되기 위해서는 먼저 수면위에서 안정한 일분자막이 형성되어야 하며, 이것을 위해서는 분자내에 적절한 친수부와 소수부를 갖는 양친매성 구조를 가져야 한다. 또한, 고분자 일분자막을 가교화 시킬

수 있는 작용기를 가져야 한다. 그리고, 전기적, 기계적, 그리고 열적으로 안정한 화학 구조를 가져야 한다.

본 연구는 phenol과 formaldehyde가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어짐에4) 착안하여 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol (p-HP)를 합성하였다. 이들 분자막의 안정성은 π -A곡선, Brewster angle microscopy(BAM) 등을 통하여 확인하였으며, 박막의 표면구조는 표면분석장치인 SMM을 이용하여 확인하였다. 또한, 다양한 작용기를 갖는 다층구조의 제작이 가능한 장점을 이용하여 초박막의 가교화에 따른 영향을 전기적 특성으로 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol(p-HP)의 합성은 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 먼저 플라스크에 hydroxyphenol과 1-iodohexadecane을 2 : 1의 몰비로 넣고 여기에 용매로 DMF를 20ml 첨가한다. 그런 다음 NaOH를 가하여 80°C에서 4시

간 동안 반응시킨다. 그리고 나서 이 반응 혼합물을 분액 깔대기를 이용하여 수층과 에테르층으로 분리하여 수층은 버리고 에테르층은 따로 모은다. 에테르층은 용매를 제거한 후 최소량의 디클로로메탄에 녹여 실리카겔(particle size, 0.063 -0.200mm) 관 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 화합물은 백색의 고체로 얻어졌다. P-HP의 분자 구조도는 그림 1과 같다.5)

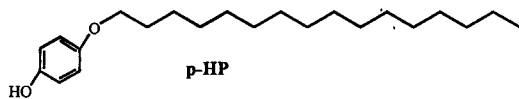


그림 1. p-HP 고분자의 분자구조도.
Fig. 1. Molecular structure of p-HP polymer.

π -A 곡선과 LB막의 제작은 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하였으며, z-type으로 slide glass위에 누적하였다. 또한, 공기-물 계면에서 단분자막의 변화를 관찰하기 위해서 Brewster angle microscopy(BAM)는 Nanofilm Technologie GmbH.사의 Mini BAM을 사용하였다.

박막의 표면구조는 AFM(NanoscopeIII, DI, Santa Babara, CA) 장치를 사용하였다. 이 AFM장치에 교류 전압과 진동력 신호 검출을 위한 Double lock-in Amp와 피에조(Piezo controller)를 부착하였다. 외부 회로에는 발진기, 공진기, 신호 검출 회로로 구성되어 있다. SMM 데이터는 XY 스캔과 동시에 각 지점에서 측정되어진다. 이 결과 SMM의 화상, 표면형상과 표면 전위가 동시에 얻어진다.

박막의 전기적 특성은 상, 하부 전극으로 Al을 6×10^{-5} Torr의 진공에서 증착하여 제작한 Metal/Insulator/Metal(MIM)소자로서 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 Keithley 6517 전압-전류계를 사용하여 전류값을 측정하였다.6)

3. 실험결과 및 검토

그림 2는 하층액이 순수일 경우와 1% 포름알데히드 수용액에서의 π -A 등온선이다. 1% 포름알데히드 수용액에서의 π -A 등온선은 순수에서의 경향과 거의 유사하다. 다만 분자면적이 약간 증가되었을 뿐이다. 또한 하층액이 1% 포름알데히드 수용액일 때 표면압력의 자발적인 증가가 발견되었다. 이

것은 페놀 고리가 포름알데히드와 반응하면서 메틸올 구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

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

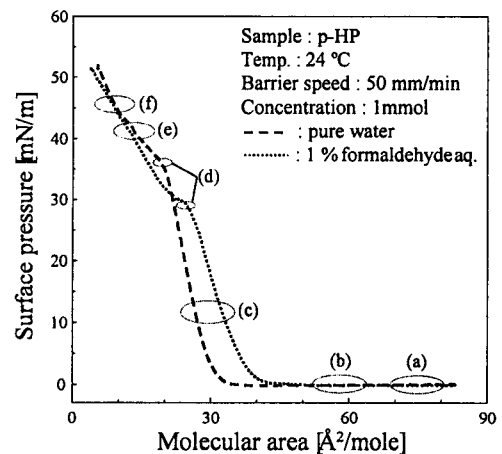


그림 2. p-HP고분자의 π -A 등온선.
Fig. 2. π -A isotherms of p-HP polymer.

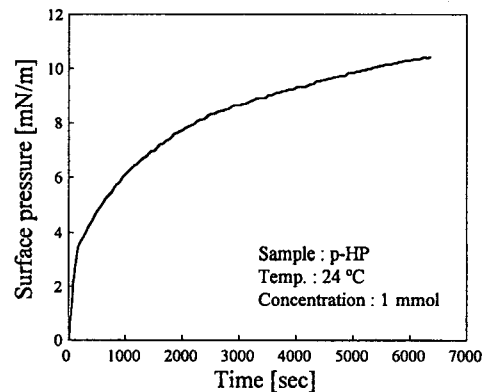


그림 3. 시간에 대한 표면압력의 변화.
Fig. 3. The change of surface pressure for time.

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

그림 4는 하층액이 순수일때의 단분자막을 압축 하면서 찍은 BAM 이미지이다. π -A 등온선에 타 원으로 표시된 지점이 BAM 이미지를 본 곳이다. 공기-물 계면에 p-HP를 전개하면 조각섬 모양으로 일분자막이 형성된다. 섬모양의 일분자막은 barrier의 압축에 의해 없어지면서 균일하게 변한다. 하지만 붕괴압력 이상에서는 일분자막이 깨어지면서 다층막으로 변해간다. 붕괴압력은 약 35-38mN/m이다. 이 때 다층막으로 변화는 과정이 현미경으로 본 섬유질과 같은 형태를 보여준다.

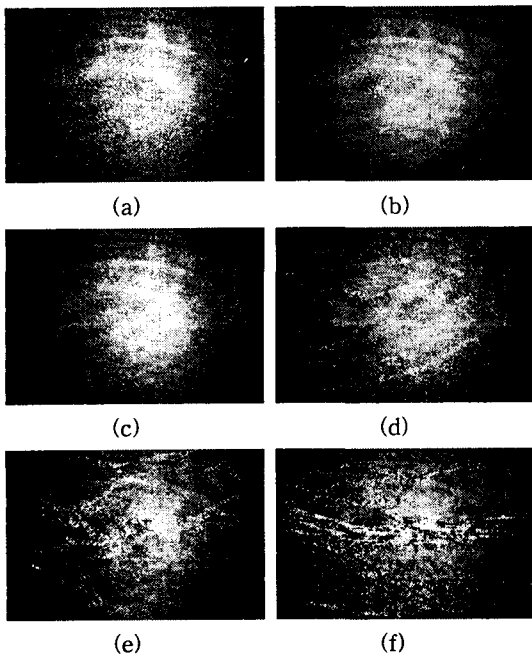


그림 4. 순수일때의 BAM 이미지.

Fig. 4. BAM images on a pure water

그림 5는 1% 포름알데히드 수용액을 하층액으로 한 공기-물 계면에 p-HP를 전개하여 얻은 BAM 이미지이다. 순수를 하층액으로 했을 때와 비슷한 모양으로 얻어졌다. 하지만 붕괴압력 이상에서 형성되는 다층막의 형태는 순수일 때와는 달랐다. 이러한 차이는 전개 분자들과 포름알데히드의 반응에 의해 분자 구조가 변화하면서 일어난 것으로 생각된다

그림 6은 1% 포름알데히드 수용액을 하층액으로 한 조건에서 얻어진 p-HP LB막의 SMM 이미지를 관찰한 것이다. 전개 분자들과 포름알데히드의 반응에 의해 분자 구조가 변화한 것은 앞의 몇가지 조

사에서도 그 영향이 확인되었다. 따라서, SMM의 표면형상과 표면전위(surface potential) 이미지에서도 이들의 변화가 확인가능할 것으로 생각되었다.

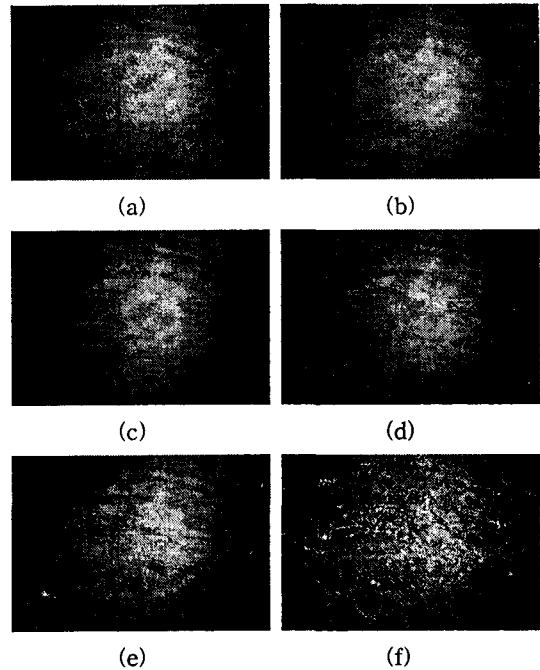
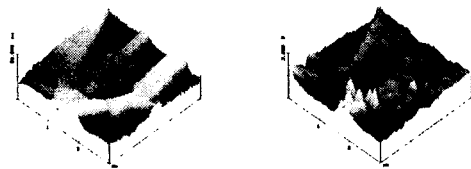


그림 5. 1% 포름알데히드 수용액일때의 BAM 이미지.
Fig. 5. BAM images on 1% aq. formaldehyde.



(a) topography

(b) surface potential

그림 6. SMM에 의한 형상 및 표면전위 이미지.

Fig. 6. Topography and surface potential image by SMM.

일반적으로 공기-물 계면에서 하층액과 전개물질 사이에 반응이 진행되어 표면압 변화와 자발적인 표면압의 증가가 발생하면 상대적으로 막의 구조가 그 영향을 받는 것으로 생각된다. 관찰된 이미지는 전개 물질인 p-HP의 폐닐기가 하층액인 포름알데히드와 공기-물 계면에서 반응하여 불규칙한 형태의 구조를 가지고 있으며, 계면에서 형성된 단분자

막이 기관으로 전이되면서 고분자들간의 분자 상호작용에 의하여 균일막의 형성에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

그림 7은 하층액이 순수과 1% 포름알데히드 수용액에서 2층으로 누적한 LB막을 MIM소자로 제작하여 측정한 전압-전류 특성과 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막을 100°C에서 열처리하여 MIM소자로 제작하여 측정한 전압-전류 특성이다. 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막을 열처리하는 이유는 본 연구의 목적인 가교화 고분자 소재인 LB 절연막을 제작하기 위해서이다. 열처리에 의해 phenol과 formaldehyde가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어진다.

그림 7에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 전류는 순수 > 1% 포름알데히드 수용액 > 열처리한 LB막의 순으로 된다. 이것은 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막이 열처리에 의해 절연성이 뛰어난 가교화된 페놀수지로 되는 것을 의미한다.

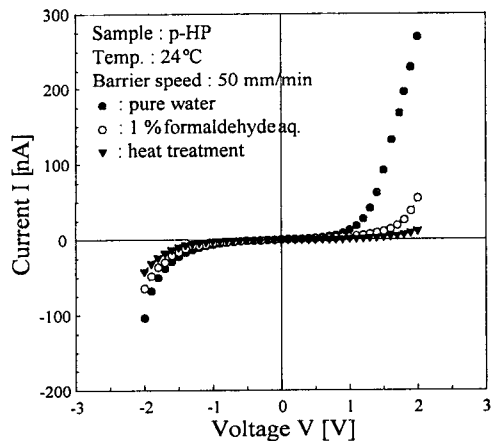


그림 7. p-HP LB막의 전압-전류 특성.
Fig. 7. I-V characteristics of p-HP LB films.

4. 결론

본 연구는 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol(p-HP)를 합성하였다. 이들 분자막의 안정성은 π -A곡선, Brewster angle microscopy(BAM) 등을 통하여 확인하였으며, 박막의 표면구조는 표면분석장치인 SMM을 이용하여 확인하였다. 또한, 가교화에 따른 영향을 전기적 특성으로 조사하였다.

하층액이 1% 포름알데히드 수용액 일 때 barrier를 이동하여 일분자막을 압축하지 않았음에도 불구하고 표면압력이 자발적으로 증가하였다. 이것은 p-HP의 페닐기가 하층액인 포름알데히드와 공기-물 계면에서 반응을 하는 것으로 예상할 수 있다.

p-HP의 페닐기가 하층액인 포름알데히드와 공기-물 계면에서 반응하여 불규칙한 형태의 구조를 가지고 있으며, 계면에서 형성된 단분자막이 기관으로 전이되면서 고분자들간의 분자 상호작용에 의하여 균일막의 형성에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

전압-전류 특성에서 동일한 전압에서의 전류는 순수 > 1% 포름알데히드 수용액 > 열처리한 LB막의 순으로 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막이 열처리에 의해 절연성이 뛰어난 가교화된 페놀수지로 되는 것을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 연구되었기에 감사드립니다.(97-01-01-07-01-5)

참고 문헌

- [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. Elaias, "Macromolecules 2", Plenum press, New york, 1977.
- [5] B. J. Lee, G. Choi and Y. S. Kwon, "Interactions between maleic acids copolymers and metal ions at the air-water interface and in the LB films", Thin Solid Films, Vol. 284-285, pp.564-567, 1997.
- [6] 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.