論 文
51C-7-2

p-HP 고분자 LB초박막의 제작과 전기적 특성

Electrical Properties and Fabrication of Ultra-thin Films using p-HP Polymer

劉 承 燁* · 鄭 湘 釩** · 朴 在 哲*** · 權 寧 守§
(Seung-Yeop Yoo · Sang-Burm Jung · Jae-Chul Park · Young-Soo Kwon)

Abstract - We fabricated the crosslinked films using p-hexadecoxyphenol (p-HP), which is amphiphilic phenol and can form polyion complexes with formaldehyde at the air-water interface. The behavior of polyion complexation at the air-water interface and the surface structure of LB films was investigated by Brewster angle microscope (BAM) and scanning Maxwell-stress microscope (SMM), respectively. Also, the electrical properties for crosslinking in phenol-formaldehyde LB films were investigated by measuring conductivity and dielectric constant. The conductivities of p-HP LB films are as follows: heat-treatment of 1% formaldehyde subphase(3.76×10^{-15}~4.76×10^{-15}[S/cm])<1% formaldehyde subphase(7.36×10^{-15}~8.34×10^{-15} [S/cm])<pure water (1.33×10^{-14}~1.74×10^{-14} [S/cm]). Also, relative dielectric constants of p-HP LB films were reduced from 6.76~7.84 (pure water) to 2.97~3.25 (heat-treatment of 1% formaldehyde subphase)

Key Words : Langmuir-Blodgett films, BAM, SMM, Conductivity, Dielectric constant

1. 서 론

최근 전기·전자소자의 소형화 및 회로밀도 증가는 RC time delay에 의한 회로의 속도 저하, 소자상의 저항과 커패시턴스에 의한 전력소모 증가를 초래 하게되었다.[1] 즉, 소형화 및 회로밀도 증가에 따라 신호선 간의 정전용량과 소자의 저항이 소자의 성능에 큰 영향으로 작용하기 때문에, 고속의 고밀도 전기·전자소자를 개발하기 위해서는 저항이 작은 도체와 유전율이 낮은 초박막형 절연막의 개발이 필요하다.[2]

현재 도체는 알루미늄을 구리가 대체하고 있으며, 절연물로는 현재 사용되고 있는 SiO_2를 대체할 새로운 물질의 개발이 필요한 실정이다.[3] 도체로 사용되는 금속을 알루미늄에서 구리로 바꾸면 약 50 % 정도 device 성능이 향상되지만, 적절한 절연체를 찾을 경우 400 % 이상 device 성능이 향상될 것으로 예측하고 있다.[4]

본 논문에서는 페놀(phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어진다는 것에[5] 착안하여 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol (p-HP)를 합성하여 Langmuir-Blodgett (LB)법으로 초박막을 제작하였다. 그리고, 막의 전기적 특성 및 유전특성 등의 변화를 관측하여 초박막형 절연막으로의 활용 가능성을 고찰하였다.

* 正 會 員 : 東亞大學校 電氣工學科 博士課程
** 正 會 員 : 東亞大學校 電氣工學科 博士課程
*** 正 會 員 : 永進專門大學 電子情報系列 敎授 · 工博
§ 正 會 員 : 東亞大學校 電氣工學科 敎授 · 工博
接受日字 : 2002年 2月 7日
最終完了 : 2002年 4月 23日

LB막의 제작 및 평가에서 분자막의 안정성은 π-A곡선, BAM(Brewster angle microscopy)등을 통하여 분석하였으며, 박막의 표면구조는 표면분석장치인 SMM(Scanning Maxwell-stress Microscopy)을 이용하여 확인하였다. 또한, 제작된 LB 초박막을 Metal/ Insulator/Metal(MIM)구조의 소자로 제작하여 전압-전류 특성, 전류-온도 특성을 측정하였으며, 유전 특성을 조사하기 위해 주파수에 대한 복소유전율 등을 측정하였다. 그리고, 전기적·유전 특성으로부터 측정된 전기전도도 및 활성화에너지, 비유전율의 비교를 통해서 하층액의 변화 및 열처리에 의한 초박막의 가교화에 따른 영향을 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

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 4시간 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.[6] 이를 Langmuir- Blodgett (LB)법에 의해 서로 다른 두 고분자가 계면에서 다중 이온 착체를 형성하게 한 후, 적절한 표면압력까지 단분자막을 압축한 상태에서 고체 기판에 누적한 다음, 열처리를 통하여 가교화된 LB막을 제작하였다.

π-A곡선의 측정과 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, Nanofilm Technologie Gmbh., Mini BAM)을 사용하였다.

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

LB막의 전기적 특성 조사를 위해 상, 하부 전극에 Al을 6 $\times 10^{-5}$[Torr]의 진공에서 증착하여 Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 제작하였으며, 이때의 전극면적은 0.2[cm^2]이였다.[7] LB막의 전압-전류특성은 Keithley 6517 Electrometer를 이용하여 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였으며, 유전특성은 HP4294A Impedance Analyzer를 이용하여 주파수(40Hz~11MHz) 변화에 대한 복소유전율을 측정하였다.[8] LB막의 온도특성은 30~90[°C]의 온도 영역에서 1[V]의 전압을 인가한 후의 10[°C] 간격으로 상승시키며 전류값을 측정하여 전기적 특성을 조사하였다.

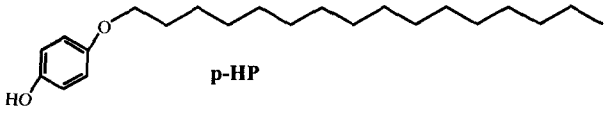

그림 1 p-HP 고분자의 분자구조도.
Fig. 1 Molecular structure of p-HP polymer.

3. 결과 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. 이것은 페놀 고리가 포름알데히드와 반응하면서 메틸올 구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

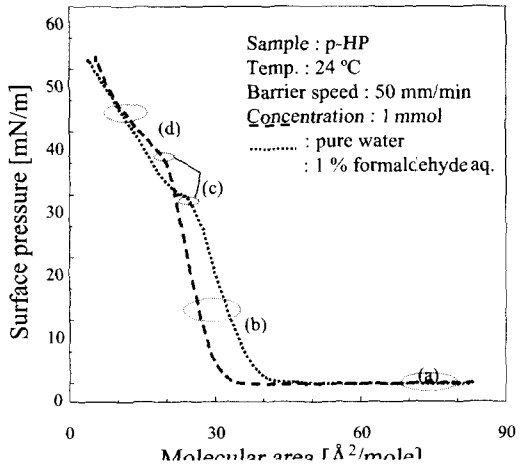

그림 2 p-HP고분자의 π-A 등온선.
Fig. 2 π-A isotherms of p-HP polymer.

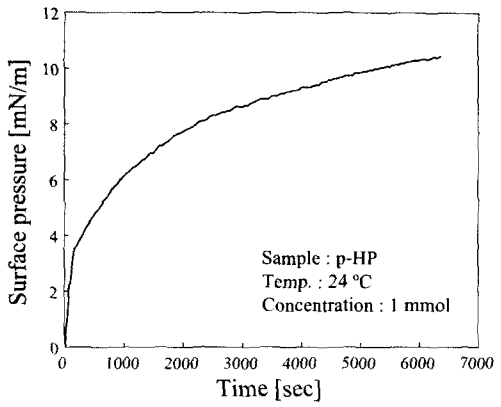

그림 3 시간에 대한 표면압력의 변화.
Fig. 3 The change of surface pressure for time.

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

그림 4는 하층액이 순수일때의 단분자막을 압축하면서 찍은 BAM 이미지이다. π-A 등온선에 타원으로 표시된 지점이 BAM 이미지를 본 곳이다. 공기-물 계면에 p-HP를 전개하면 조각섬 모양으로 일분자막이 형성된다.(그림4(a)) 섬모양의 일분자막은 barrier의 압축에 의해 없어지면서 균일하게 변한다.(그림4(b)) 하지만 붕괴압력 이상에서는 일분자막이 깨어지면서 다층막으로 변해간다.(그림4(c)) 붕괴압력은 약 35-38mN/m이다. 이 때 다층막으로 변화하는 과정이 현미경으로 본 섬유질과 같은 형태를 보여준다.(그림4(d))

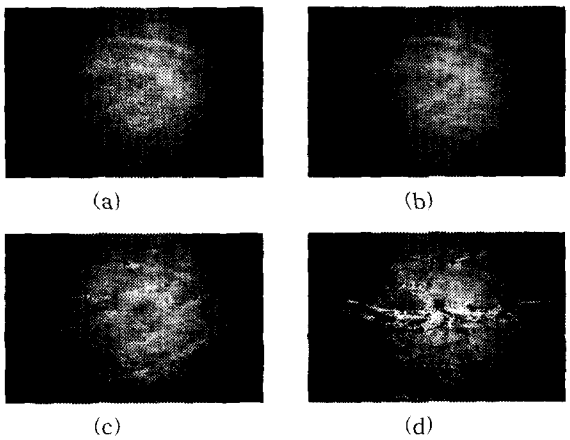

그림 4 순수일때의 BAM 이미지.
Fig. 4 BAM images on a pure water

그림 5는 1% 포름알데히드 수용액을 하층액으로 한 공기-물 계면에 p-HP를 전개하여 얻은 BAM 이미지이다. 순수를 하층액으로 했을 때와 비슷한 모양으로 얻어졌다.(그림5(a), (b)) 하지만 붕괴압력 이상에서 형성되는 다층막의 형태는 순수일 때와는 달랐다.(그림5(c), (d)) 이러한 차이는 전개 분자들과 포름알데히드의 반응에 의해 분자 구조가 변화하면서 일어난 것으로 생각된다.

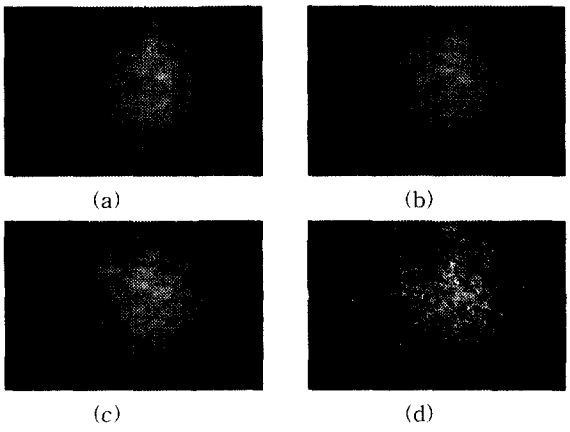

그림 5 1% 포름알데히드 수용액일때의 BAM 이미지.
Fig. 5 BAM images on 1% aq. formaldehyde.

그림 6은 1% 포름알데히드 수용액을 하층액으로한 조건에서 얻어진 p-HP LB막의 SMM 이미지를 관찰한 것이다. 전개 분자들과 포름알데히드의 반응에 의해 분자 구조가 변화한 것은 앞의 몇가지 조사에서도 그 영향이 확인되었다. 따라서, SMM의 표면형상과 표면전위(surface potential) 이미지에서도 이들의 변화가 확인가능할 것으로 생각되었다.

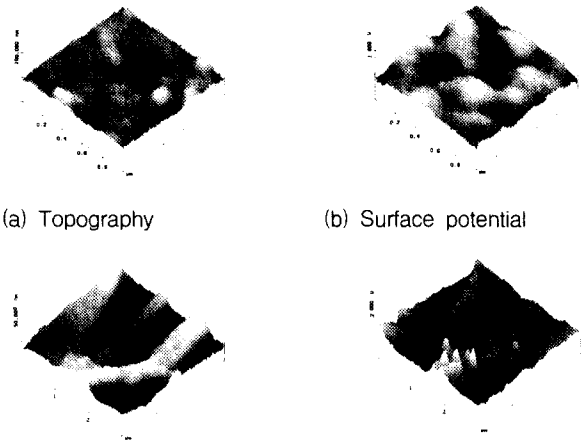

그림 6 SMM에 의한 형상 및 표면전위 이미지.
Fig. 6 Topography and surface potential image by SMM. (pure water : (a), (b), 1% formaldehyde : (c),(d)).

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

그림 6의 표면형상과 표면전위 이미지에서 초순수 증류수일 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 형성됨을 나타내었기 때문이다.

그림 7은 하층액이 순수한 물과 1% 포름알데히드 수용액일 때, 그리고, 1% 포름알데히드 수용액에서 누적 후 진공중에서 100[°C]로 24시간 동안 열처리한 이층 LB막을 MIM 소자로 제작하여 전압-전류 특성을 측정한 것이다. 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막을 열처리하는 이유는 본 연구의 목적인 가교화 고분자 소재인 LB 절연막을 제작하기 위해서이다. 열처리에 의해 페놀과 포름알데히드가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어진다. 그림 7에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 전류는 순수한 물>1% 포름알데히드 수용액>열처리한 LB막의 순으로 된다. 오믹(Ohmic)영역에서의 전기전도도를 계산해 보면, 순수일 때 1.33×10^{-14}~1.74×10^{-14}[S/cm], 1% 포름알데히드 7.36×10^{-15}~8.34×10^{-15}[S/cm], 열처리LB막 3.76×10^{-15}~4.76×10^{-15}[S/cm] 정도로(순수〉 1% 포름알데히드〉 열처리) LB막이 가교화를 통해서 절연성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것은 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막이 열처리에 의해 절연성이 향상되어 가교화된 페놀수지의 절연막이 되는 것을 의미한다.

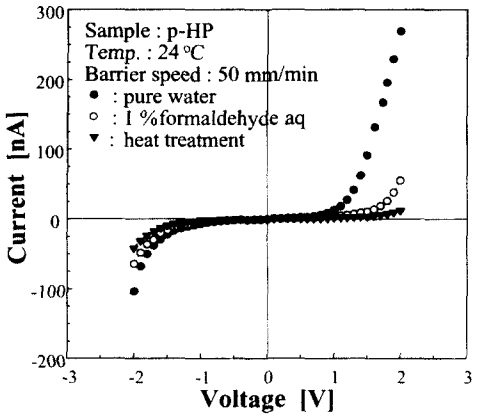

그림 7 p-HP LB막의 전압-전류 특성.
Fig. 7 I-V characteristics of p-HP LB films.

그림 8은 주파수에 따른 유전현상을 알아보기 위해 하층액이 순수, 1 % 포름알데히드, 열처리했을 때의 p-HP LB막을 Impedance Analyze(HP4294A)을 이용하여 실온에서의 주파수(40[Hz] ~ 110[MHz)] 변화에 따른 3층 LB막의 비유전율(ε')과 유전손실(ε'')의 변화를 plot한 것이다.

그림 8에서 비유전율(ε')은, 순수일 때 6.76~7.84, 1% 포름알데히드일 때 4.94~5.48, 열처리 LB막일 때 2.97~3.25 정

도로 하층액이 순수와 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 것과 비교할 때 열처리에 의해 가교화된 LB막이 낮은 비유전율을 나타내었다. 또한, 유전손실(ε'')을 비교해 보면 순수> 1 % 포름알데히드> 열처리한 LB막 순으로 감소하였다. 이와 같이 순수, 1% 포름알데히드 수용액, 열처리한 LB막에서 차이를 나타내는 것은 전개물질인 p-HP가 하층액인 포름알데히드와 반응하여 메틸올 구조를 형성하여 분자의 구조가 변화되고, 열처리에 의해 분자간에 가교화 반응이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

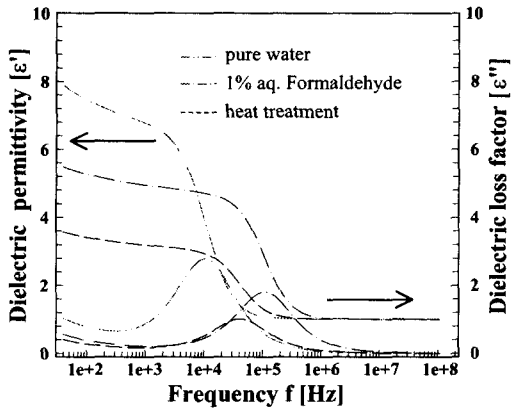

그림 8 p-HP LB막의 유전분산 및 흡수
Fig. 8 Dielectric dispersion and absorption of p-HP LB films.

그림 9는 그림 8의 복소유전율을 이용하여 실수부 유전율(ε')과 허수부 유전율(ε'')의 관계를 나타낸 Cole-Cole plot로서 시료자체의 전기적 성질에 의하여 생기는 높은 주파수 영역의 배향분극에 의한 반원형 부분과 낮은 주파수 영역의 계면분극에 의한 직선형 부분으로 나누어진다. 한편, 실수부 유전율(ε')과 허수부 유전율(ε'')의 관계에 의해 시료 내부의 전기적인 등가회로를 추정할 수 있는데, 일반적으로 실수부 유전율(ε')과 허수부 유전율(ε'')의 관계가 반원의 형태로 나타나는 것은 저항과 커패시턴스의 병렬로 연결된 등가회로로 생각할 수 있다.

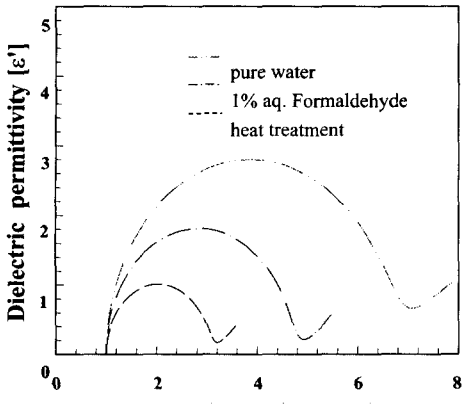

그림 9 p-HP LB막의 Cole-Cole plot
Fig. 9 Cole-Cole plot of p-HP LB films.

그림 10은 초순수 증류수와 1 % 포름알데히드, 그리고 1 % 포름알데히드에서 3층으로 누적한 후 진공 중에서 약 100 [°C]로 24시간 동안 열처리한 LB막에 대한 InI~1/T의 특성을 나타내는 것으로 1[V]의 전압을 인가한 후의 10[°C] 간격으로 전류값을 측정한 것이다. 그림 10에서 InI~1/T의 직선의 기울기로부터 LB막의 활성화 에너지를 구할 것이다. 이 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 초순수 증류수일 때는 0.495[eV], 1% 포름알데히드일 때는 0.367[eV], 열처리한 LB막일 때는 0.264[eV]정도였다.

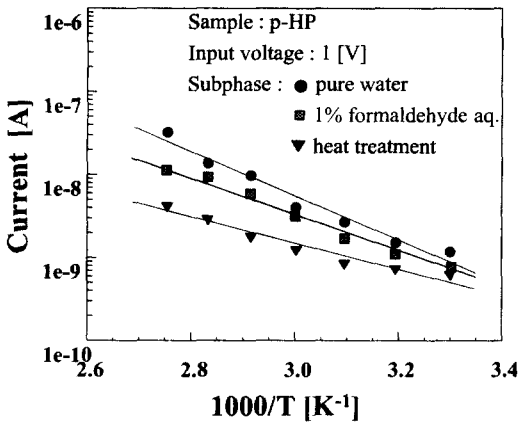

그림 10 p-HP LB막의 온도의존성
Fig. 10 Temperature dependence of p-HP LB films.

4. 결 론

본 연구는 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-hexadecoxy-phenol(p-HP)를 합성한 후, LB막으로 누적하였다. 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. 이것은p-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 기판으로 전이되면서 고분자들간의 분자 상호작용에 의하여 균일막의 형성에 영향을 주는 것으로 생각되었다.

전압-전류 특성으로부터 LB막의 도전율(σ)을 비교해보면 하층액이 초순수 증류수일 때는 1.33×10^{-14}~1.74×10^{-14} [S/cm]이며. 1% 포름알데히드 일 때는 7.36×10^{-15}~8.34×10^{-15}[S/cm], 열처리한 LB막일 때는 3.76×10^{-15}~4.76×10^{-15}[S/cm]로 초순수 증류수일 때 보다 열처리한 LB막의 절연성이 향상되었음을 알 수 있다.

전류-온도 특성으로부터 막의 활성화 에너지를 구해보면, 하층액이 초순수 증류수일 때는 0.495[eV]이며, 1% 포름알데히드일 때는 0.367 [eV], 열처리한 LB막일 때는 0.264[eV]로

초순수 증류수일 때보다 열처리한 LB막이 온도에 따른 영향이 적음을 알 수 있다. 주파수변화에 의한 유전 특성으로부터 LB막의 비유전율(ε_r)을 비교해보면 초순수 증류수일 때는 6.76~7.84이며, 1% 포름알데히드 일 때는 4.94~5.48, 열처리한 LB막일 때는 2.97~3.25정도로 초순수 증류수일 때보다 열처리한 LB막의 비유전율이 작아짐을 알 수 있다.

이상의 결과에서, 절연성 향상, 활성화 에너지 및 낮은 비유전율 등을 고려할 때, 열처리한 p-HP LB막이 초박막형 절연막으로 응용가능성이 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1] S. Mikoshiba and S. hayase, "Preparation of low density poly(methylsilsesquioxane)s for LSI interlayer dielectrics with low dielectric constant. Fabrication of Ångstrom size pores prepared by baking trifluoropropylsilyl copolymers", J. Mater. Chem., Vol. 9, pp.591-598, 1999.

[2] K. Endo and T. Tatsumi, "Controlling fluorine concentration of fluorinated amorphous carbon thin films for low dielectric constant interlayer dielectric", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36 pp.L1531-L1533, 1997.

[3] D. T. Price, R. J. Gutmann and S. P. Murarka, "Damascene copper interconnects with polymer ILDs", Thin Solid Films, Vol. 308-309, pp.523-528, 1997

[4] S. P. Murarka, "Low dielectric constant materials for interlayer dielectric applications", Solid State Technology, Vol. 39, pp.83-90, 1996.

[5] H. G. Elaias, "Macromolecules 2", Plenum press, New york, 1977.

[6] J. U. Kim, B. J. Lee and Y. S. Kwon, "A two-dimentional network of phenol-formaldehyde monolayers by the Langmuir- Blodgett technique", Thin Solid Films, Vol. 327-329, pp.486-490, 1998.

[7] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레에이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제46권 8호, pp.1184-1188, 1997.

[8] 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.

저 자 소 개

유 승 엽 (劉 承 燁)

1970년 1월 28일 생. 1995년 동아대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정수료.

Tel : (051) 200-6742

Fax : (051) 200-7743

E-mail : ysyoo@smail.donga.ac.kr

정 상 범 (鄭 湘 帆)

1968년 10월 3일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정수료.

Tel : (051) 200-6742

Fax : (051) 200-7743

E-mail : sbjung68@hotmail.com

박 재 철 (朴 在 哲)

1950년 11월 20일 생. 1973년 영남대 공대 전자공학과 졸업. 1978년 동 대학원 전자공학과 졸업 (석사). 1995년 경남대 대학원 전기공학과 졸업 (공박). 현재 영진전문대학 전자정보계열 부교수.

Tel : (053) 940-5253

Fax : (053) 939-1050

E-mail : jcpark@yeungjin-c.ac.kr

권 영 수 (權 寧 守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학교 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 전자물리공학과 (공박). 1990년, 1992년, 1994년 동경공대 객원연구원. 현재 동아대학교 공대 전기전자컴퓨터 공학부 교수

Tel : (051) 200-7738

Fax : (051) 200-7743

E-mail : yskwon@mail.donga.ac.kr