

## 페놀계 고분자를 이용한 절연막의 제작과 MIM구조에서의 전기적 특성

### Fabrication of insulating films using phenolic polymer and electrical properties in MIM structure

김 경환, 유승엽, 정상범, 박재철\*, 권 영수

Kyoung-Hwan Kim, Seung-Yeop Yoo, Sang-Burm Jung, Jea-Chul Park\*, Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과, \*영진전문대 전자과

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, \*Dept. of Electronic, Youngjin Junior College

#### Abstract

We have fabricated insulating thin films using p-hexadecoxyphenol(p-Hp) that was formed phenol-formaldehyde resin of crosslinked structure from reaction with formaldehyde by LB technique. For fabricated MIM device, the possibility for insulating layers of electronic were investigated by electrical properties of their LB films according to crosslinking of LB films current-voltage (I-V) properties and frequency-capacitance (C-F) characteristics. We have provided evidence for the high insulating performance of phenol-formaldehyde thin films by the LB method. Conductivity of their LB films was as follows: pure water > 1 % aq. Formaldehyde > heat treatment, in the current-voltage (I-V) characteristics. It is demonstrated that insulation properties of crosslinked p-HP LB films were improved. In capacitance-frequency properties, the heat-treated p-HP LB films for crosslinking showed a low relative dielectric constant.

**Key Words(중요용어)** : Langmuir-Blodgett method (LB법), Crosslink (가교화), Heat treatment (열처리)  
Conductivity (전기전도도), Relative dielectric constant (비유전율)

#### 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<sub>2</sub>를 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 논문은 페놀(phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어짐

에 착안하여5) 가교화가 가능한 양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol (p-HP)를 합성하였으며, 이를 가교화된 p-HP LB막을 제작하여, 가교화에 따른 영향을 전기적 특성으로 조사하였다.

#### 2. 시료 및 실험방법

양친매성 분자 p-hexadecoxyphenol (p-HP)의 합성은 이미 보고한 것과 같은 방법으로 합성하였으며 그 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.

LB막의 제작은 moving wall type 장치(NL-LB200-MWC)를 이용하였으며, z-type으로 slide glass위에 누적하였다. 박막의 전기적 특성 조사를 위해 상, 하부 전극에 Al을  $6 \times 10^{-5}$  Torr의 진공에서 증착하여 Metal /Insulator/Metal (MIM)소

자를 제작하였다.7) 전압-전류특성은 Keithley 6517 전압-전류계를 이용하여 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 2분 후의 안정한 전류값을 조사하였으며, 유전특성은 HP4294A Impedance Analyzer를 이용하여 주파수(40Hz~110zMHz) 변화에 대한 복소유전율을 측정하였다.

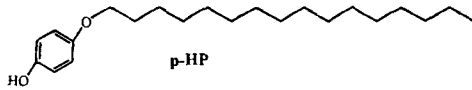


그림 1. p-HP 고분자의 분자구조도.  
Fig. 1. Molecular structure of p-HP polymer.

### 3. 실험결과 및 검토

그림 2는 하층액이 순수한 물과 1% 포름알데히드 수용액일 때, 그리고, 1% 포름알데히드 수용액에서 누적 후 진공 중에서 100[°C]로 24시간 동안 열처리한 2층 LB막을 MIM소자로 제작하여 전압-전류 특성을 측정된 것이다. 1% 포름알데히드 수용액에서 누적인 LB막을 열처리하는 이유는 본 연구의 목적인 가교화 고분자 소재인 LB 절연막을 제작하기 위해서이다. 열처리에 의해 페놀과 포름알데히드가 반응하여 가교화된 페놀수지가 만들어진다.

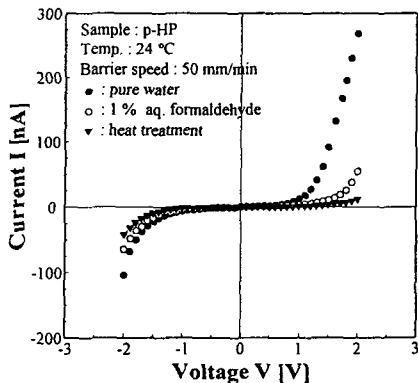


그림 2. p-HP LB막의 전압-전류 특성.  
Fig. 2. I-V characteristics of p-HP LB films.

그림 2에서 보는 바와 같이 동일한 전압에서의 전류는 순수한 물>1% 포름알데히드 수용액>열처리한 LB막의 순으로 된다. 옴 영역에서의 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], 열처리LB막  $3.76 \times 10^{-15} \sim 4.76 \times 10^{-15}$ [S/cm] 정도로(순수) > 1% 포름알데히드) 열처리) LB막이 가교화를 통해서 절연성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것은 1% 포름알데히드 수용액에서 누적인 LB막이 열처리에 의해 절연성이 향상

된 가교화된 페놀수지의 절연막이 되는 것을 의미한다.

LB막의 복소유전율(complex dielectric constant)은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 유전율  $\epsilon'$  및 유전손실  $\epsilon''$ 은 콘덕턴스 G와 서셉턴스 B에 의해 각각 식 (2)와 (3)로 나타낼 수 있다.8)

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left( \frac{d_{LB}}{S_0} \right) B \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left( \frac{d_{LB}}{S_0} \right) G \quad (3)$$

그림 3은 주파수에 따른 유전현상을 알아보기 위해 하층액이 순수, 1% 포름알데히드, 열처리했을 때의 p-HP LB막을 Impedance Analyze (HP4294A)을 이용하여 주파수(40[Hz]~110[MHz])에 대한 콘덕턴스 G 및 서셉턴스 B를 측정하여 식 (2), (3)에 의하여 실온에서 주파수에 따른 3층 LB막의 비유전율( $\epsilon'$ )과 유전손실( $\epsilon''$ )의 변화를 plot한 것이다.

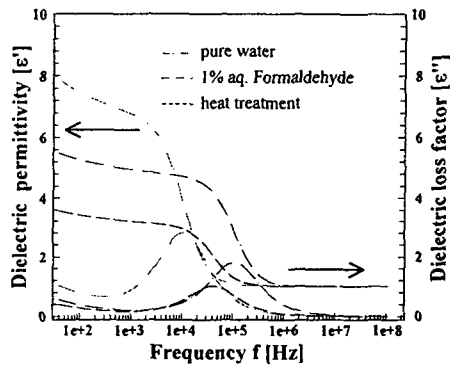


그림 3. p-HP LB막의 유전분산 및 흡수  
Fig. 3. Dielectric dispersion and absorption of p-HP LB films.

그림 3에서 비유전율( $\epsilon'$ )은, 순수일 때 6.76~7.84, 1% 포름알데히드일 때 4.94~5.48, 열처리 LB막일 때 2.97~3.25 정도로 하층액이 순수와 1% 포름알데히드 수용액에서 누적인 것과 비교할 때 열처리에 의해 가교화된 LB막이 낮은 비유전율을 나타내었다. 또한, 유전손실( $\epsilon''$ )을 비교해 보면 순수 > 1% 포름알데히드 > 열처리한 LB막 순으로 감소하였다. 이와 같이 순수, 1% 포름알데히드 수용액, 열처리한 LB막에서 차이를 나타내는 것은 전계 물질인 p-HP가 하층액인 포름알데히드와 반응하여 메틸을 구조를 형성하여 분자의 구조가 변화되고, 열처리에 의해 분자간에 가교화 반응이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

그림 4는 그림 3의 복소유전율을 이용하여 실수부 유전율( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계를 나타

낸 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( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계에 의해 시료 내부의 전기적인 등가회로를 추정할 수 있는데, 일반적으로 실수부 유전율( $\epsilon'$ )과 허수부 유전율( $\epsilon''$ )의 관계가 반원의 형태로 나타나는 것은 저항과 커패시턴스의 병렬로 연결된 등가회로로 생각할 수 있다.9)

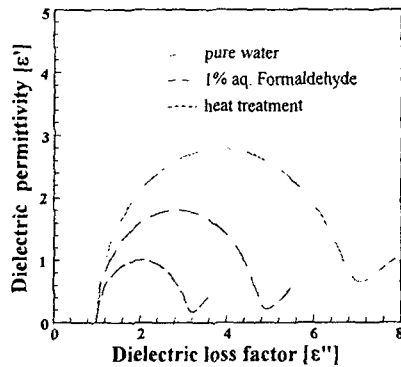


그림 4. p-HP LB막의 Cole-Cole plot  
Fig. 4. Cole-Cole plot of p-HP LB films.

#### 4. 결 론

본 연구는 페놀과 포름알데히드가 반응하여 가교화된 페놀수지를 제작하기 위해 양친매성 분자 p-hexadecyloxyphenol(p-HP)를 LB법으로 초박막형 절연막을 제작하였다. 또한 제작된 LB막을 MIM소자로 제작하고, 가교화에 따른 영향을 전기적 특성 및 유전 특성으로 조사하였다.

전압-전류 특성에서 동일한 전압에서의 전류는 순수>1% 포름알데히드 수용액>열처리한 LB막의 순으로 1% 포름알데히드 수용액에서 누적한 LB막이 열처리에 의해 절연성이 향상되었다.

주파수 변화에 의한 복소유전율에서 비유전율의 값은 순수>1% 포름알데히드 수용액>열처리한 LB막 순으로 감소하였다.

이와 같이 순수, 1% 포름알데히드 수용액, 열처리한 LB막에서 차이를 나타내는 것은 전개물질인 p-HP가 하층액인 포름알데히드와 반응하여 메틸을 구조를 형성하여 분자의 구조가 변화되고, 열처리에 의해 분자간에 가교화 반응이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

- [1] S. Mikoshiba and S. hayase, "Preparation of low density poly(methylsilsequioxane)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-dimensional network of phenol-formaldehyde monolayers by the Langmuir-Blodgett technique", Thin Solid Films, Vol. 327-329, pp.486-490, 1998.
- [7] 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, "LB초박막의 누적 기술과 이방성 전기 전도", 대한전기학회 논문지, 제40권, 제1호, pp.82-90, 1991.
- [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.
- [9] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "말레레이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 전기학회논문지, 제46권 8호, pp.1184-1188, 1997.