

지방산계 LB막의 유전 및 전기적 특성

최용선*, 김도균*, 장정수**, 권영수*
*동아대학교 전기공학과, **경일대학교 전기공학과

Dielectric and Electrical Characteristics of Fatty Acid LB films

Yong-Sung Choi*, Do-Kyun Kim*, Jeong-Soo Chang** and Young-Soo Kwon*
*Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., **Dept. of Electrical Eng., Kyung-II Univ.

Abstract - Arachidic acid(AA) was used as LB films and its dielectric and conduction characteristics were investigated. The relative dielectric constant(ϵ_{LB}) of AA LB films obtained from capacitance-frequency properties was about 3.5~4.1. And the conductivity(σ_{LB}) of AA LB films obtained from Current-Voltage characteristics was about 2.6×10^{-15} [S/cm]. Also, the conduction mechanism of current in LB films was dependant on Schottky type and the barrier height obtained from Schottky plot was about 1.4[eV].

Table 1. Deposition condition of LB Films.

Subphase	Pure water
Temperature	25[°C]
Surface Pressure	40[mN/m]
Barrier Speed	30[mm/min.]
Deposition Speed	5[mm/min.]
Deposition type	Z type
Substrate	slide-glass, quartz

1. 서 론

최근 '분자전자소자 (Molecular Electronic Devices)' 라고 하는 새로운 개념이 주목을 받고 있다[1]. 이것은 유기 분자를 이용하여 분자 1개가 가진 기능을 전자 디바이스로서 활용하려고 하는 것이다. 이를 위해서는 유기 분자를 초박막화할 필요가 있다. 초박막화 기술의 하나로써 Langmuir-Blodgett (LB)법이 널리 알려져 있다[2].

LB법은 분자 order로서 박막화가 가능하며, 분자의 배향·배열 등이 용이한 것이 장점이다. 따라서 최근에는 이 분야에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 새로운 기능을 가진 소자 제작을 위해서도 그 관심이 증대되고 있다[3].

지방산계, 지질 및 합성 고분자 물질은 LB막의 성막 재료로서 많이 사용되고 있다[4-6]. 그 중에서 장쇄 포화 지방산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$)은 메틸렌(CH_2)기의 수에 따라 chain 길이를 변경할 수 있다는 장점으로 LB막 재료의 기초적인 물성을 조사하는데 널리 사용되고 있다[7].

본 논문에서는 장쇄 포화 지방산계인 Arachidic acid(AA)를 사용하여 LB막을 제작하고 이들의 유전 특성 및 전기적 특성을 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시료

본 연구에서는 LB막의 누적이 용이한 것으로 알려져 있는 장쇄 포화 지방산계의 AA를 용매인 클로로포름 10[ml]에 녹여서 1[mmol/l]의 농도가 되도록 정제하였다.

2.2 실험 방법

LB막을 제작하기 위하여 moving wall type장치(NL-LB200-MWC)을 이용하여 π -A등온선을 측정하였으며, π -A등온선으로부터 LB막을 제작하기 위한 누적 조건은 표 1과 같다.

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 UV흡광도를 누적층수별로 측정하였다. 기판은 180~700[nm] 파장에 대하여 안정한 수정 기판으로서 초음파로 세척하여 사용하였으며, UV흡광도 측정 전에 수정셀로 기준선을 설정하여 오차를 보정한 후 각각의 누적층수에 대하여 UV흡광도를 측정하였다.

LB막의 유전 특성을 측정하기 위하여 6×10^{-6} [Torr]의 진공도에서 광학용 유리 기판위에 Al 전극을 증착하여 그림 1과 같은 MIM(Metal/Insulator/Metal) 구조로 소자를 제작하였으며, 전극의 면적은 0.2[cm²]이다. 그리고, Al 전극위에 LB막을 누적한 후 임피던스 분석기(HP 4192A LF)를 사용하여 1[Hz]~13[MHz]까지의 주파수 영역에서 LB막의 유전 특성을 측정하였다.

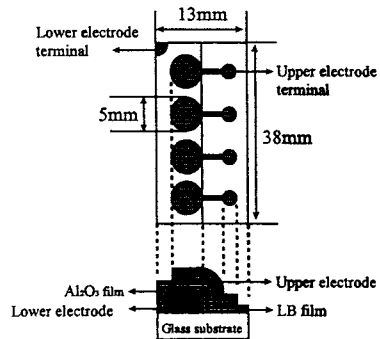


Fig. 1. Schematic diagram of sample.

LB막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 그림 2와 같은 측정회로를 구성하였으며, 하부전극은 공통으로 하였고 상부전극은 4개의 단자로 하여 데이터의 신뢰성을 높였다. 또한, 외부잡음을 제거하기 위하여 LB막을 Al 차폐함 내에 설치하였다.

전류계는 내부임피던스가 10^{15} [Ω]인 Keithley 6517 전압-전류계를 사용하였으며, LB막의 전압-전류 특성은 0.1[V]씩 전압을 인가하면서 약 1분 후의 안정한 전류값을 측정하였다.

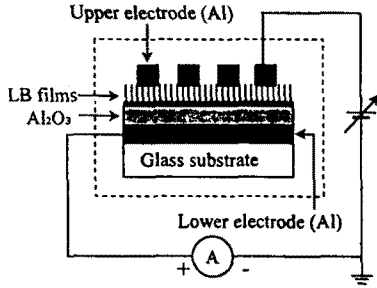


Fig. 2. Measurement circuit for I-V properties.

3. 결과 및 검토

그림 3은 LB막을 누적하기 위한 AA 단분자막의 π -A 등온선을 각각 나타낸다. 그림 3에서 구한 AA 단분자막의 극한 단면적은 각각 $20(\text{\AA}^2/\text{mole})$ 정도이었으며, G.L. Gain[8] 등이 측정 한 극한 단면적과 유사한 값이었다. 그리고, 단분자막의 고체상이 되는 표면압은 $25\sim 60(\text{mN/m})$ 정도이었다.

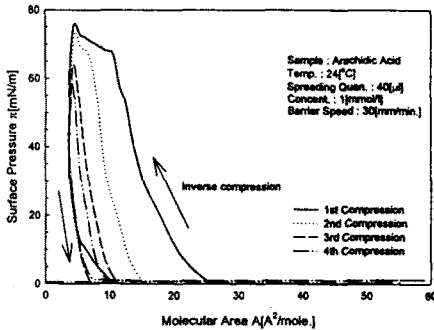


Fig. 3. π -A isotherms of fatty acid.

그림 4는 1~8층에 대한 UV흡광도 최대 흡수 피크치 및 누적비를 나타낸 것으로서, 그림 4에서 LB막의 누적층수가 증가할수록 UV흡광도와 누적비가 직선적으로 증가되므로 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있다.

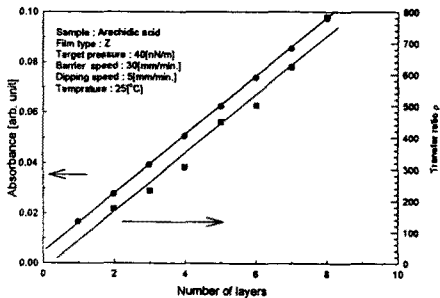


Fig. 4. UV-vis absorbance of fatty acid.

그림 5는 Z형으로 7층의 AA LB막을 누적한 후의 정전용량-주파수 특성을 나타낸 것으로서, 그림 5에서 주파수가 증가함에 따라 AA LB막의 정전용량은 $10^4(\text{Hz})$ 까지 서서히 감소하다가 $10^4\sim 10^5(\text{Hz})$ 부터 급격히 감소하였다.

한편, 그림 1과 같은 구조의 시료에서 전기적 동가화로는 LB막과 Al_2O_3 산화막이 직렬로 연결된 평행판

콘덴서와 같이 생각할 수 있으므로, 식 (1)에서 LB막의 비유전율(ϵ_{LB})을 구할 수 있다(9).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{LB}} \cdot N = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S_0} \left(\frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right) \quad (1)$$

여기서, ϵ_0 는 진공중의 유전율, S_0 는 전극면적($0.2(\text{cm}^2)$), d_{OX} 는 Al_2O_3 의 두께($30(\text{\AA})$), ϵ_{OX} 는 Al_2O_3 의 비유전율(8), d_{LB} 는 1층 LB막의 두께($27.6(\text{\AA})$), N 은 LB막의 누적층수이다. 식 (1)에 의하여 구한 LB막의 비유전율은 $3.5\sim 4.1$ 정도이었으며, M. Sugi가 얻은 값과 2.5 정도와는 약간의 차이를 나타내고 있다(7).

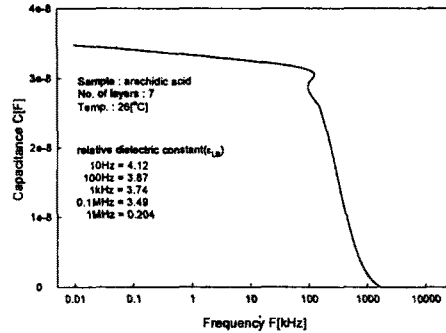


Fig. 5. Capacitance-frequency characteristics.

그림 6은 AA LB막의 전압-전류 특성을 나타낸 것으로서, 그림 2와 같이 LB막의 친수기 부분에 (+) 전압을 인가하면서 전류를 측정 한 것이다. 그림 6에서 LB막의 절연파괴가 발생하는 전계의 세기는 약 $5.2 \times 10^6(\text{V/cm})$ 이며, ohm 영역에서의 구한 전기전도도 σ_{LB} 는 $1.24 \times 10^{-15}(\text{S/cm})$ 정도로서 절연체성을 나타내었다. 그림 6의 삽입한 그림은 $-1.5\sim +1.5(\text{nA})$ 사이의 전류 부분을 확대한 것이다. 그림 6의 삽입 그림에서 + 방향으로 전압을 인가한 후 하강하여 전압이 $0(\text{V})$ 일 때 전류가 (-) 극성을 나타내며, 다시 (-) 방향으로 전압을 인가한 후 전압이 $0(\text{V})$ 가 될 때 전류가 (+) 극성을 나타낸다. 따라서, AA LB막의 친수기 부분이 (+) 극성을 그리고 소수기 부분이 (-) 극성을 나타내는 것으로 생각된다.

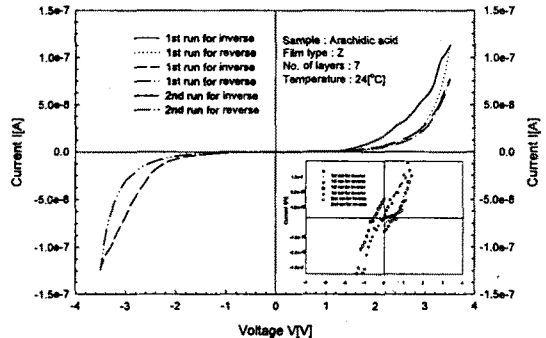


Fig. 6. I-V characteristics of AA LB films.

그림 7은 그림 6의 전압-전류 특성을 Schottky plot 한 것으로서, Y축 절편의 전류값(I_0)을 이용하여 Schottky 장벽의 크기를 식 (2)에 의하여 계산할 수 있다(10).

$$\phi_D = (kT \cdot \ln \frac{AT^2}{I_0 S_0}) / e \quad (2)$$

4. 결 론

여기서, A 는 $4\pi mek^2/h^3 = 1.2 \times 10^6 (\text{Am}^{-2}/\text{deg}^{-2})$ (Richards 정수), T 는 300[K], S_0 는 0.2[cm]이다. 식 (2)에 의하여 계산된 Schottky 장벽의 크기는 1.41[eV] 정도이었다.

Schottky 전류 I 는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다 (11).

$$I = AT^2 \exp[-(\phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_{LB} / kT})] \quad (3)$$

한편, Al_2O_3 산화막에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 E_{ox} , V_{ox} , ρ_{ox} 라고 하고, LB막에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 각각 E_{LB} , V_{LB} , ρ_{LB} 라고 하면, 식 (4), (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{ox} = V_{ox} / d_{ox} = I \cdot \rho_{ox} / S_0 \quad (4)$$

$$E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = I \cdot \rho_{LB} / S_0 \quad (5)$$

본 논문에서 AA LB막의 측정 결과, ρ_{ox} 는 $10^8 (\Omega \cdot \text{cm})$, ρ_{LB} 는 $10^{14-15} (\Omega \cdot \text{cm})$, d_{ox} 는 25~30[Å], d_{LB} 는 25[Å]이어서 E_{ox} , V_{ox} 는 E_{LB} , V_{LB} 과 비교하면 매우 작으므로 무시할 수 있다. 따라서, E 를 E_{LB} . 인가전압 V 를 V_{LB} 로 생각할 수 있으므로 식 (6)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = V / d_{LB} \quad (6)$$

즉, 식 (6)을 고려하면 식 (3)은 $I \propto \exp V^{1/2}$ 이 되어 식 (7)과 같이 표시된다.

$$\ln I \sim V^{1/2} \quad (7)$$

그림 7은 식 (7)의 직선 관계를 만족시키고 있다. 또한, 그림 7의 직선의 기울기로부터 식 (8)에 의하여 LB막의 비유전율(ϵ_{LB})를 구할 수 있다.

$$\epsilon_{LB} = \frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 (kT \cdot \ln \frac{I}{AT^2 + \phi_D})^2} \quad (8)$$

식 (8)에 의하여 ϵ_{LB} 를 구하면 약 1.8이 된다. 이 값은 앞의 유전 특성에서 얻은 비유전율 3.5~4.1과는 다소의 차이가 있으나, M. Sugi가 얻은 값인 2.5 정도와는 근사한 값을 나타내고 있다(7). 따라서, 그림 7에서 측정된 전류는 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다.

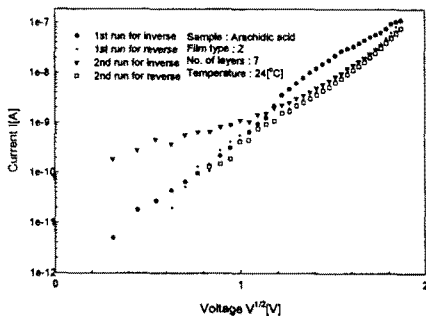


Fig. 7. Schottky plot of AA LB films.

본 논문에서는 AA를 시료로 하여 LB막을 제작하였으며, AA LB막의 유전 특성 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, π -A등온선으로부터 단분자막이 형성되는 표면 압은 25~60(mN/m) 정도이고, 극한단면적은 약 20 [$\text{Å}^2/\text{mole}$]임을 알았다.

둘째, LB막의 UV흡광도와 누적비에 의하여 LB막의 누적상태를 평가하여, 누적상태가 양호함을 알았다.

셋째, 정전용량-주파수 특성으로부터 AA LB막의 비유전율이 3.5~4.1 정도이었다.

넷째, AA LB막의 전기적 특성으로부터 AA LB막의 전기전도도는 $10^{-15} (\text{S/cm})$ 정도로서 절연체성이요, Schottky 장벽의 크기는 1.4[eV] 정도로서 전류의 전기전도기구는 Schottky성이 지배적이었다.

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

(참 고 문 헌)

- [1] G.J. Ashwell, "Molecular Electronics", John Wiley & Sons, New York, 1992. p.1.
- [2] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [3] R.F. Bunshah, "Handbook of Deposition Technologies for Film and Coating", Noyes Publication, 1994. pp.796-798.
- [4] Y.S. Kwon, et al. "A Study on the Application of LB Films Coated SAW Devices to the Odorant Sensor", Trans. KIEE, Vol.42, No.10, p.137, 1993.
- [5] Y.S. Kwon, et al., "Characteristics of Gas Sensitivity in Langmuir-Blodgett Ultra-thin Films", Trans. KIEE, Vol.42, No.8, p.124, 1993.
- [6] Y.S. Kwon, et al. "Ultrathin Polymer networks of Itaconic Acid Copolymers and Poly(allyamine) by the Langmuir-Blodgett Technique", Bull. Korean Chem. Soc., Vol.16, No.6, p.493, 1995.
- [7] 福田清成, 杉道夫, 雀部博之, "LB膜とエレクトロニクス", CMC System, 1986.
- [8] G.L. Gains, Jr., "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Intersci. Pub., New York, 1966.
- [9] Y.S. Kwon, et al. "The Electromotive Force Generation in Metal-Insulator-Metal Structure of Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films, 243, pp.487-500, 1994.
- [10] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York, 1981. p.280.
- [11] 大石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, "誘電體現象論", 전기학회대회장작, 전기학회, 1986. pp.231-234.