

LB 絶緣薄膜을 사용한 電氣電子産業用 MIM素子の 發生起電力

(Generated Electromotive Force of MIM Element for Electrical
and Electronics Industrial using LB Insulating Thin Film)

鞠相勳* · 徐將守** · 日野太郎**

(Sang-Hoon Kook · Jang-Su Seo · Taro Hino)

요 약

電氣電子産業에 有機分子集合體에 대한 電子device의 기능을 갖게하는 超薄膜形成기술의 하나로서 LB 膜이 이용되게 된다. 10여년전에 만들어 대기중에 방치되었던 Langmuir Blodgett(LB)超薄膜시료에 대해서 MIM構造素子에 電荷가 발생하는 특성을 검토하였다.

그 결과 LB膜이 無極性일때는 上下部電極을 동일 금속으로 하면 電壓이 발생하지 않고, 서로 다른 금속전극으로 할때는 전압이 발생하였는데 兩전극금속의 일함수값의 차가 클수록 발생전압이 높았고 LB 膜이 有極性일때는 동일 전극이라도 전압이 발생하였다.

따라서 LB超薄膜의 MIM 素子에서 발생하는 電荷는 단순한 化學作用에 의한것이 아니고 兩電極금속의 일함수와 極성에 관계가 있다고 생각된다.

Abstract

LB film used as ultra thin film formation technology which is organic molecular polymer in the electrical and electronics industry having a function of electronic device.

This study examines the characteristics of the generated electric charge in MIM structure element of Langmuir-Blodgett(LB) ultra thin film sample which was made ten years ago and left in the atmospheric space.

As a result, in the case that LB film had no polarity, the voltage was not generated when upper-lower electrodes were same metals where as the voltage was generated when upper-lower electrodes were different metals each other.

By the way, the larger the difference of the work function of both electrodes showed the higher value of the generated voltage.

*正會員: 조선대학교 공과대학 전기공학과 · 工博

**正會員: 송원전문대학 전기과

***正會員: 神奈川大學 工學部 電氣工學科 · 工博

接受日字: 1993年 2月15日

And further, in the case that LB film had a polarity, the voltage was generated even at the same metallic electrodes.

Accordingly, the electric charge generated at MIM element of LB ultra thin film was not affected simply by chemical action but is related to work function and polarity of the both electrode metals.

1. 序 論

電氣電子産業에 불가결한 電子device에서 새로운 기술로 등장한 分子electronics라는 개념이 有機分子集合體에 電子device기능을 갖게하는 超薄膜形成技術의 하나로서 LB膜이 이용된다.

LB(Langmuir-Blodgett) 초박막을 금속전극으로 Sandwich한 MIM소자에 전압이 발생하는 현상은 20여년 전에 검토되어 보고 되었으며¹⁻²⁾ 그 값이 수백 mV에 미치는데 이것이 LB膜 自體 혹은 주위의 금속류 등과 LB막의 화학작용에 의한 것이라 생각해 왔다. 저자들도 10여년 전부터 이 현상을 연구해 왔으나³⁻⁵⁾ 전압 뿐만 아니라 전류도 발생하는데 이들이 상기 화학작용에 의한 것이라고 생각하기는 어렵다. 그러므로 이번에 저자들이 공동으로 연구를 하여 그 결과를 다음과 같은 보고로 정리하였다. 즉 거의 10년전의 1983~1987년에 만들어진 LB막 MIM 素子を 試料로 하여 전압, 전류, 전하 등의 발생특성을 검토하였다. 이와같이 오래된 시료는 대기중에 방치되어 있던 것으로 化學反應이 생겼어도 이미 충분히 끝났을 것으로 생각되며 다음에 말하는 전압, 전류, 전하 등의 발생은 화학반응에 의한것은 아니라고 보아도 좋을 것이다. 또 다른 어떤 원인에 의한것이라 생각되지만 이와같은 電壓이 상당히 긴 시간에 걸쳐 발생하는 것은 LB 超薄膜의 연구에 영향이 크리라 생각되며 그 원인은 아직 명확하지 않지만 본 연구에서는 주로 시료에서 발생하는 전하 문제를 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

시료는 glass기판위에 만들어진 MIM 구조의 소자이다. 그 개략도를 그림 1에 표시하였다. 하

부전극은 현미경 Slide glass기판 표면에 증착된 Al膜 혹은 glass 표면의 SiO₂膜(透明電極)이다. 그 위에 Polyimide LB膜(PI)을 累積시킨위에 Au를 증착해서 상부 전극을 만들었다.

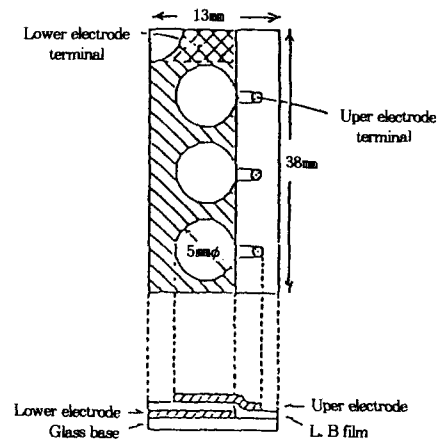
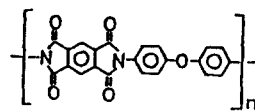
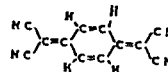


그림 1. 시료의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of Sample



Polyimide (PI) molecule



이와같은 전극으로 sandwich한 MIM素子 Aℓ/PI/Au와 Arachide acid(C₂₀)와 tetracyanoquinodimethane (TCNQ)의 LB막을 겹친 LB Hetero막을 Aℓ 전극으로 sandwich한 素子 Aℓ/C₂₀/TCNQ/Aℓ이다. 이들의 成膜分子의 구조를 그림 2에 표시하였다. 현미경 slide glass를 기판으로 하여 그 위에 먼저 Aℓ 전극을 그림 1과 같이 帶狀으로 증착하였다.

이 증착막위에 LB막을 기판전면(13mm×35mm)에 累積하였다. 다시 상부 전극으로 직경 5mm의 원형 부분을 3개 증착하였다.

2.2 測定方法

발생전압은 주로 Keithley 610 C 전자 전압계를 외부 회로에 삽입하여 측정하였으며 出力은 X-Y Recorder로 기록하였다. 측정회로를 그림 3에 표시하였으며 시료에 condenser C, 저항 R, 스위치 S를 접속하여 시료에서 발생하는 전압 V의 시간 변화를 측정하였다. 측정은 실온에서 이루어졌으며 시료를 밀폐용기에 넣어서 온도 특성을 측정하였다. 이 경우 C=0.1(μF), R=10¹¹, 10¹⁰, 10⁹, 10⁸, (Ω)가 사용되었다. 측정은 C, R, S 전부를 이용한 경우와 그 중 몇개를 사용한 경우가 있다.

2.3 시료의 靜電 容量

본 실험에 사용한 PI, C₂₀, TCNQ LB막의 두께는 1層당 각각

PI=4.2(Å), C₂₀=28(Å), TCNQ=38(Å)이다.³⁾

또 하부 전극 Aℓ의 표면에는 Aℓ₂O₃의 자연

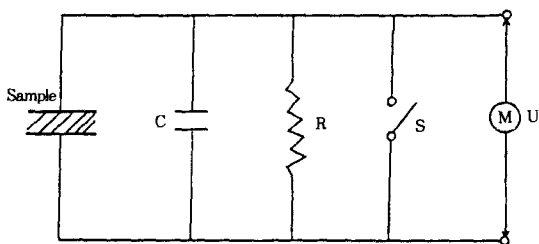


그림 3 측정 회로
Fig. 3. Measurement circuit

산화막이 되어 있어 그 두께는 40(Å)정도이고 非誘電率은 약 8이다. 이들의 수치를 이용하면 직경 5mm의 圓形면적을 갖는 本 MIM素子の 용량은 다음과 같이 계산된다.

[Aℓ/PI(7L)/Au 素子]

이 素子の 誘電體는 Aℓ₂O₃/PI(7L)의 2층이고 Aℓ₂O₃의 용량은 C_{ox}, PI(7L)의 용량을 C_p, 전체의 용량을 C라 하면

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_p} \quad (1)$$

C_{ox}=(ε_rε₀S/d)=0.345×10⁻⁶(F) S: 전극면적
d: 유전체 두께

$$C_p=0.210 \times 10^{-6} (F)$$

따라서

$$C=0.131 \times 10^{-6} (F) \quad (2)$$

이다.

[Aℓ/C₂₀(12L)/TCNQ(4L)/C₂₀(12L)/Aℓ 素子]

는 위와같이 계산하여

$$C=7.68 \times 10^{-12} (F) \quad (3)$$

이다.

3. 實驗 結果

3.1 發生 電壓

그림 4는 R을 삽입하지 않은 회로이고 스위치 S를 1분 간격으로 약 1(sec) 닫은 경우의 저압 발생을 표시한 것이다. 1분간에 발생하는 전압의 크기는 시간의 경과와 더불어 감소해 가지만 곧 일정값으로 안정되어지는 경향을 나타낸다. 그 후 시료를 회로에서 떼어내어 몇시간 동안 방치하였다가 같은 측정을 반복하면 발생전압은 회복하여 원래대로 커지지만 시간의 경과와 더불어 전과같이 감소해진다. 이와같은 특성을 그림 5에 표시하였다. 방치 시간이 길수록 발생전압의 회복이 큰 경향을 보였다. 그림 6은 시료에 저항 R을 접속하여 스위치를 사용하지 않고 R에 흐르는 전류에 의해서 R의 양단에 발생하는 전압을 측정한 것이다. 측정에 앞서 시료의 兩전극을 1분간 전자전압계의 스위치로 단락시키고 (10⁸(Ω)로), 그후의 발생전압의 시간 변화를 측정하였다.

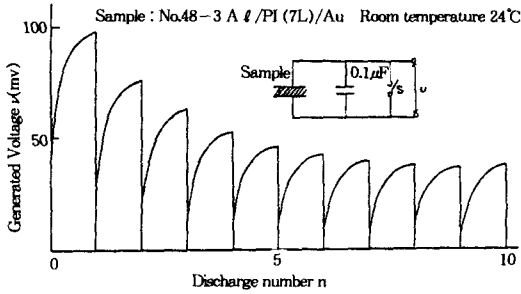


그림 4. 콘덴서 반복 충전 특성
Fig. 4. Charging characteristic in the repeated measurement of condenser

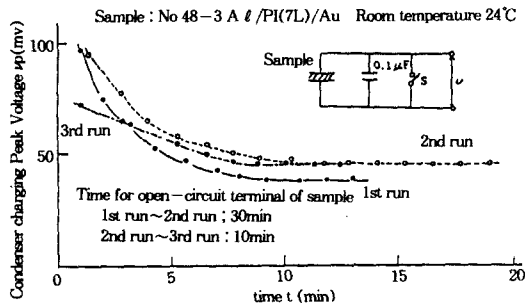


그림 5. 콘덴서 충전 피크 전압의 시간 의존성
Fig. 5. Time dependence of Condenser charging Peak Voltage

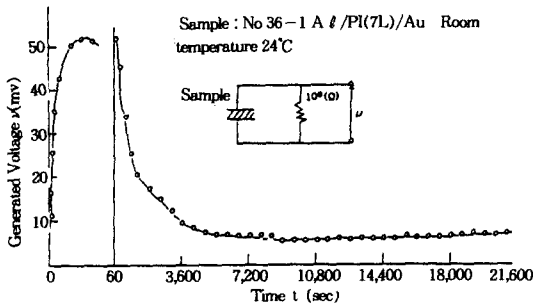


그림 6. 발생전압의 시간 의존성
Fig. 6. Time dependence for generated Voltage

그림의 특성을 보면 비교적 짧은 시간내에 전압 V는 최대값에 이르고 그 후 서서히 감소하여 거의 일정값에 가까워진다. 처음의 전압상승은 시료의 용량을 충전하기 위하여 생기는 현상이고 그 후의 감소는 그림 4, 5에 표시한 발생전압 자체가 시간 경과에 따라서 감소하여 가기 때문에 생긴 것이라고 생각된다. 회로에 삽입하는 저항 R값이 클수록 V가 최대로 되기까지 시간은 길어

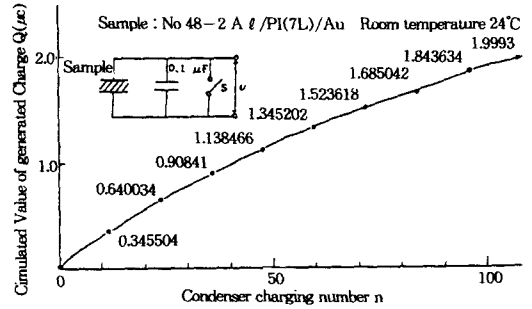


그림 7. 콘덴서 충전에서 구한 발생전하 적산치
Fig. 7. Cumulative Value of generated charge Calculated from condenser Charging

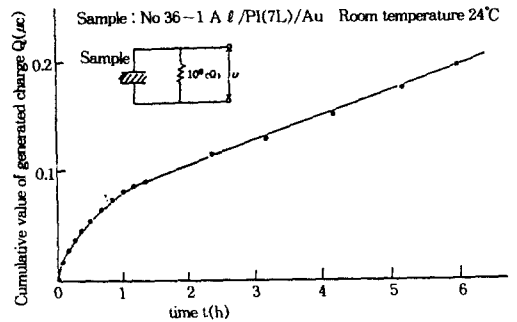


그림 8. 전류에서 구한 발생 전하 적산량
Fig. 8. Cumulative value of generated charge calculated from current

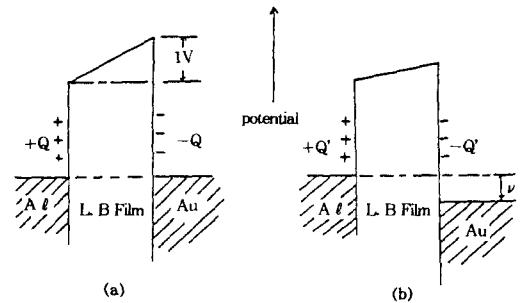


그림 9. 시료의 포텐셜도
Fig. 9. Potential diagram of Sample

지며 그 후의 전압 V의 감소는 적어지는 경향이 보였다.

3.2 發生 電荷

그림 7은 시료에서 발생한 전하량의 積算値를 표시한 것이다. 저항 R을 회로에 삽입하지 않고 스위치 S를 1분 간격으로 단락시켜 Condenser C에 충전된 전하를 반복하여 방전시키면서 측정한

것이다.

그림 8은 같은 전하량의 적산값을 표시한 측정이지만 스위치를 사용하지 않고 저항 R에 연속하여 흐르는 전류에서 전하량을 구한 것이다. 그림 7과 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 수 시간 경과해도 전하량은 零으로서는 되지 않고 거의 일정량의 전하발생이 계속하였다.

4. 檢討

4.1 發生電荷量

본 연구에서 이용한 A l /PI/Au의 素子を 검토해 보면 PI는 무극성의 LB막이라 생각되며⁷⁾ A l₂O₃막도 무극성으로서 PI와 A l₂O₃막을 함께 하여도 무극성의 절연막이라 생각된다. A l과 Au의 일함수의 차는 약 1 eV이므로 A l과 Au를 단락시켜 동전위로 한 경우 이 MIM素子の potential圖는 그림 9(a)와 같이 된다고 생각된다.

즉 절연막의 전도대 하단에는 전계가 발생되어 기울어지며 A l과 Au에 접하는 장벽의 높이는 그림과 같이 IV의 차가 발생하게 된다. 그리고 동시에 A l과 Au면에는 ±Q인 전하가 유기된다. 전압 V가 발생하면 potential圖는 그림 9(b)와 같이 되며 전하는 ±Q'로 변화한다. (Q-Q')인 전하가 외부에 방출되었다고 볼 수 있다. 이 (Q-Q')는 앞에서 계산한 시료의 용량 C와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$(Q-Q')=CV \quad (4)$$

이 (Q-Q') 및 Q

$$Q=C \quad (5)$$

와 그림 7, 8에 표시한 최종적산 전하량과를 비교하여 표 1에 표시하였다.

지금 식 (5)에서는 전압 V로서 A l과 Au의 일함수의 차인 1V를 이용하였다. 단 최종 적산 전하량을 구한 측정시간의 길이는 각각 다르다. 표 중에서 콘덴서 충전 전하로부터 구한것에는 콘덴서의 충전전류의 횡수를 나타내며 저항을 흐르는 전류에서 구한 측정에서는 측정시간을 열거하였다. 계산 전하중 일 함수에서 구한것은 최초에 兩 전극을 단락시켰을때에 시료 전극에 유기된 전하 즉 식 (5)의 Q이고 최종 전압에서 구한 값

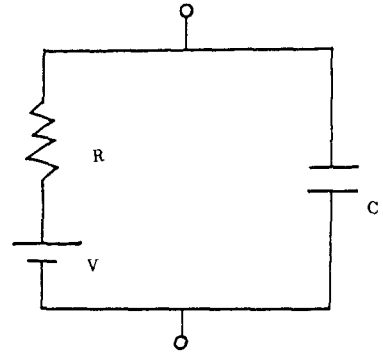


그림 10. 시료의 등가회로
Fig. 10. Equivalent circuit of Sample

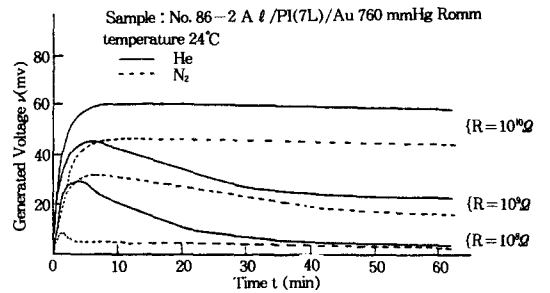


그림 11. 발생 전압의 외부저항 의존성
Fig. 11. External Resistance dependence of generated voltage

은 발생전압에 의해서 전극에서 소멸한 전하, 결국 식(4)의 (Q-Q')이다. 측정값과 계산값과의 비교에서는 일함수에서 구한 값 또는 최종전압에서 계산한 값이 측정값과 비교되어 있다.

측정전하량은 최종전압에서 구한값의 수백배 이상에 이르며 또 일함수에서 구한값보다 크고 십수배까지 이르렀다. 이와같은 결과에서 시료에서 발생한 전하가 시료내에 축적된 전하에 의한 것으로는 생각하기 어렵다.

또 H-4시료는 TCNQ와 C₂₀을 이용한 A l /C₂₀ /TCNQ/C₂₀/A l 와 같은 LB Hetero막 시료이고 兩전극이 同種의 금속 A l 이고 Hetero膜은 有極性(TCNQ)과 無極性(C₂₀) LB膜을 이용한 약간 복잡한 것이다. 이 시료에 대해서는 최종 電壓 V에 의해서 電荷 Q''

$$Q''=CV \quad (6)$$

를 計算値로서 취급하여 이것을 비교하였다. 다시 말하자면 無極性 LB膜을 이용한 시료에 대해

표 1. 發生 電荷

試料	測定時間		測定電荷		計算電荷		測定値의 計算值와의 比較	
	回數	컨덴서	抵抗	最著電壓에서	일함수에서	測定/計算電壓	測定/일함수	
48-2(PI)	115回	1.95 μ C		0.00734 μ C	0.136 μ C	265	14.3	
48-3(PI)	53回	0.6 μ C		0.00068 μ C	0.136 μ C	882	4.41	
86-1(PI)	112回	1.32 μ C		0.00272 μ C	0.136 μ C	482	9.63	
36-1(PI)	6時間		0.198 μ C	0.00095 μ C	0.136 μ C	208	1.46	
36-2(PI)	6時間		1.205 μ C	0.00088 μ C	0.136 μ C	232	1.51	
36-3(PI)	6時間		1.400 μ C	0.00122 μ C	0.136 μ C	327	2.5	
86-2(PI)	1.8時間		1.191 μ C	0.00408 μ C	0.136 μ C	46.8	1.4	
H4(TCNQ)	108回	0.337 μ C		2.15×10^{-7}	Q	157×10^7		

PI : A ℓ / PI(7L) / Au

TCNQ : A ℓ / C₂₀(12L) / TCNQ(4L) / C₂₀(12L) / A ℓ

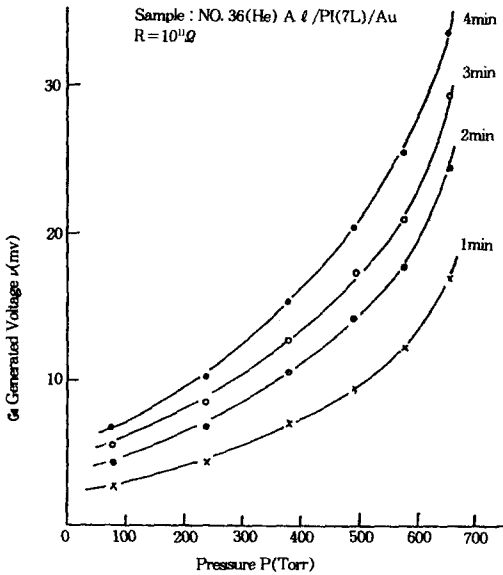


그림 12. 발생 전압의 시간 및 압력 의존성
Fig. 12. Time and Pressure dependence of generated voltage

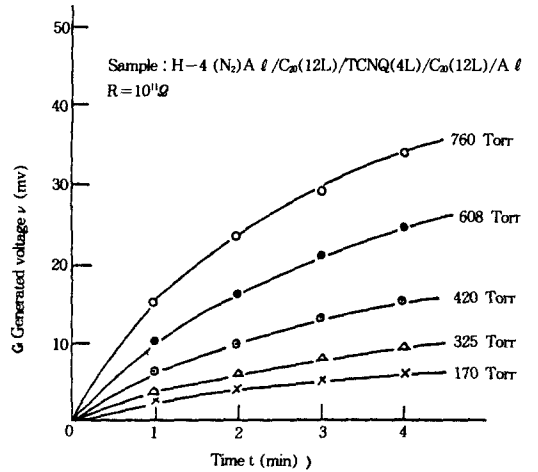
서 이전의 연구⁴⁾에 의하면

A ℓ / 無極性 LB膜 / Au

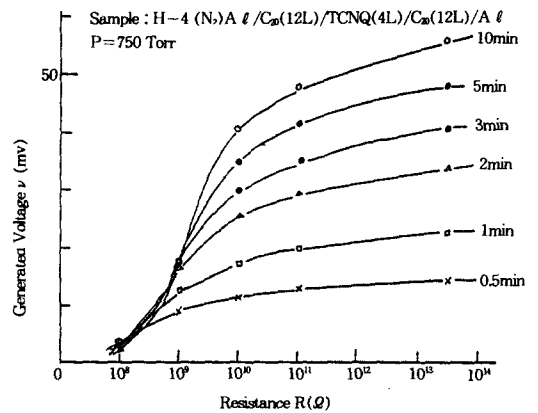
와 같이 兩電極의 금속종류가 다를때만 전압이 발생하고 일함수가 큰쪽의 전극이 正極으로 되었다.

4.2 試料의 內藏電壓, 内部抵抗

本 試料와 같은 LB膜 MIM素子の 발생전압은 이전부터 연구되었으⁵⁾ 이 시료가 電源, 容量을 포함한 素子라고 생각되는 실험결과를 보고하였



(a) Time dependence of generated of voltage



(b) Resistance dependence of generated voltage

그림 13. 발생 전압의 시간, 저항 의존성
Fig. 13. Resistance, Time dependence of generated voltage

다. 즉 시료의 等價回路는 그림 10과 같이 內藏電壓 V, 容量 C, 内部抵抗 R을 갖는 素子라고 생각된다.

여기서 C는 膜의 두께, 誘電率 및 電極面積에서 구해지는 前記의 容量值라 하여도 좋다. V, R는 다음에 표시하는 바와 같이 實測으로 구해진다고 생각된다.

그림 11은 1 氣壓의 He와 N₂ gas雰圍氣 중에서 이루어진 發生電壓의 시간변화를 나타내고 있다. 저항을 10¹⁰(Ω), 10⁹(Ω), 10⁸(Ω)로 변화시켰을 때의 특성을 표시하였는데 시간경과와 더불어 각각 대략 일정 값으로 안정되며 그 값은 He에서

는 58mV(R=10¹⁰Ω), 24mV(R=10⁹Ω), 3.7mV(R=10⁸Ω)이고 N₂에서는 44.2mV(R=10¹⁰Ω), 17.2mV(R=10⁹Ω), 2.8mV(R=10⁸Ω)이었다. 그림 12는 Aℓ/PI(7L)/Au 시료를 He 분위기속에서 외부저항을 일정히 하고 압력을 변화시켰을때 발생전압의 시간과 압력 의존성을 표시한 것인데 발생전압은 식간과 압력의 증가에 따라 증가하였다.

그림 13(a)는 Aℓ/C₂₀(12L)/TONQ(4L)/C₂₀(12L)/Aℓ 시료를 N₂ 분위기속에서 외부저항을 일정히 하고 압력과 시간을 변화시켰을때 발생전압의 시간과 압력의존성을 표시한 것이며 (b)는 분위기 압력을 일정히하고 시간과 저항을 변화시켰을때 발생전압의 시간 의존성을 표시한 것이다. 이 결과는 He분위기 때가 N₂ 분위기 때보다 발생전압이 약간 작지만 큰 차는 없었다. 이 초박막의 MIM素子は 電壓發生源이 내장되어 있으며 전압이 상승하여가는 과정은 電極을 단락에서 개방으로 했기 때문에 생기는 非平衡 상태가 시간과 더불어 平衡으로 이행하는 과정과 근사하다.

시료의 等價回路가 그림 10에 표시되어 있으며 一定電壓을 각각 V₁, V₂, V₃ 그때의 저항 R을 흐르는 電流를 i₁, i₂, i₃라 하면

$$V_1 = (R_0 + 10^{10}) \times i_1 \quad i_1 = (58 \times 10^{-3} / 10^{10})$$

$$V_2 = (R_0 + 10^9) \times i_2 \quad i_2 = (24 \times 10^{-3} / 10^9)$$

$$V_3 = (R_0 + 10^8) \times i_3 \quad i_3 = (3.7 \times 10^{-3} / 10^8)$$

의 식이 성립되며 이것을 풀어서 He의 경우는

$$R_0 = 1.74 \times 10^9 (\Omega) \quad V = 66.5mV$$

이고 마찬가지로 N₂의 경우는

$$R_0 = 1.72 \times 10^9 (\Omega) \quad V = 46.8mV$$

의 값이 얻어졌다. 이들 값은 He와 N₂의 雰圍氣 중의 것이며 분위기를 변화시키면 R나 V는 변화할 (V는 시간적으로도 변화한다) 가능성이 있다.

이 실험 결과에서 電壓發生은 兩電極 재료의 일함수와 그 大小 그 極性에 의존함을 알았으며 膜의 分極에도 관계가 있다고 생각된다. 따라서 電壓發生 原因은 膜의 極性에 관계가 있다고 보여지며, 일 함수에 의한 전압발생 기구와 分極에 의한 전압발생기구는 다르지만 전압발생 모양은 유사하다고 생각되며 단순한 화학반응이라고는 생각할 수 없다. 다음에 Q₂, 공기중 등에서 특성도 연구할 예정이다.

5. 結論

이번 연구에서는 약 10년전에 제작되어 그동안 大氣중에 방치되어있던 試料에 대해서 주로 超薄膜의 MIM 構造素子에서 발생하는 發生電荷로 검토하였다. 10년 가까이 대기중에 방치하였다는것은 이들의 試料에 化學變化가 발생하였다고 하더라도 현재는 이미 終了하였다고 보아도 좋을 것이다. 따라서 實驗結果로 表示한바와 같은 相當量의 電荷發生은 일반적으로 전해온 바와 같은 試料에 생긴 化學作用^{1)~2)}에 原因된다는 것으로 생각되지 않는다.

또 LB막이 無極性일때 상하부 동일금속 전극으로 하면 전압이 발생하지 않고 동일금속전극이 아닐때는 전압이 발생하며 양 전극금속의 일 함수의 값이 클수록 발생전압이 높았고 LB막이 有極性일때는 동일금속으로된 전극이라도 전압은 발생하였다.

본 연구에서 알 수 있는 바와 같이 試料내에 電荷는 長時間이 지나면 방출되는것은 아닌것 같다. 이것은 兩 전극의 일 함수와 그 大小가 전압 발생과 그 極性에 관계가 있다고 생각된다. 納得이 될만한 原因의 규명은 금후의 연구에 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) A. K. Kapil et al : "Temperature variation of The internal voltage in metal/insulator/metal structures with insulating films of barium stearate" J. Appl. Phys. Vol. 50, 6417 (1979)
- 2) W. L. Procarione et al : "The electrical properties of phospholipial bilyer Langmuir-Films" chem. Phys. Lipids, Vol. 12, 251(1974)
- 3) 日野 權 : 「LB 膜 ヘテロ 構造における 内藏電界의 發生」 電氣學會論文誌 A, Vol. 108-A 66(1988).
- 4) 日野, 串田, 權 : 「超薄膜 MIM素子の 發生電壓」 電氣學會論文誌 A, Vol. 109-A, 287(1989).
- 5) 日野, 串田 : 「ポリイミド LB 超薄膜 MIM素子の 容量電壓發生特性」 電氣學會論文誌 Vol. 109-A, 357(1989).
- 6) 串田, 日野 : 「ポリイミド LB 超薄膜 コンデンサ의 特性」 電氣學會論文誌 Vol. 109-A 515(1989)
- 7) Taro Hino : "Ultralow Resistivity in Langmuir-Blodgett Hetero fillms" Japan J. Appl. Phys. vol. 29 L486(1990)