

Al/LB/Al, Au/LB/Au 전극 구조에서 Arachidic Acid LB막의 전기적 특성에 관한 비교 연구

論 文
44~10~12

A Comparative Study of Electrical Properties of Arachidic Acid LB Films in the Al/LB/Al and Au/LB/Au Electrode Structure

吳世仲*·金正洙**
(Se-Jung Oh · Jung-Soo Kim)

Abstract - The electrical properties of the Langmuir-Blodgett(LB) films layered with arachidic acid were studied at the room temperature. The sample was formed with 2 different structure ; One was Al/LB/Al and the other was Au/LB/Au. The precise structure of Al/LB/Al was considered as Al/Al₂O₃/LB/Al, because the natural oxide layer was formed on surface of lower Al electrode. The electrical conductivity of Al/Al₂O₃/LB/Al structure was determined the value of 3.5×10^{-14} S/cm from the measurement of current-voltage(I-V) characteristics. The sample with the structure of Au/LB/Au was made to eliminate the influence of oxide layer in the electrical properties of the LB films. The short circuit current was observed in this sample from the I-V characteristics. To verify the reason of short circuit current generation, copper decoration method was employed to the 15 layers of LB films deposited on the Al and Au electrode each. The defects were shown on the films deposited with Au electrode. This results means that the defects on the LB films which layered with the Au electrode were contributed to the short circuit current. Several films(15, 31, 51, 71L) were deposited on the Au electrode and measured the size of defects with the copper decoration method. The size of defects becomes smaller as the film layer was increased. We conclude that the existence of defects affects the short circuit current generation.

Key Words : Langmuir-Blodgett films(LB막), Copper Decoration Method(구리 도금법), I-V Characteristics(전류-전압 특성 곡선)

1. 서 론

유기물은 그 종류가 다양하고 박막으로 제작하였을 때, 그 특성 또한 다양하며 제작이 용이하기 때문에, 무기물 소자의 제작 한계 및 응용한계를 극복할 수 있다. Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 이러한 유기 초박막 제작 기술의 하나로써, 물리 증착법(PVD), 화학 증착법(CVD) 등과 같은 다른 기술에 비하여 분자막의 두께를 Å 단위로 조절할 수 있을 뿐만 아니라 분자배열의 질서도가 우수하다는 장점이 있다[1]. 이에 대한 기본 개념은 깨끗한 수면상에 친수성과 소수성이 적절한 균형을 이루는 유기분자를 유기 용매에 녹여 분산시킨 후 표면압-면적 등온선(π -A isotherm)에서 측정된 표면압으로 수면상의 분자들을 압축하여 단분자막을 형성한 다음 이 단분자막을 고체 기판 위에 원하는 배열상태로 누적시키는 기술이다. 그림 1은 일반적인 표면압-면적 등온선의 모습과 구간별로 수면상에 존재하는 분자들의 모습을 그린 그림이다. 그러나 전기적 측정 시 산화막이 형성되는 금속을 하부 전극으로 사용할 경우 산화막이 형성되어 순수한 유기물만의 특성을 측정하기 어렵다[2].

본 연구에서는 산화막이 형성되는 알루미늄 전극과 산화막이 형성되지 않는 금 전극을 이용하여 LB막의 전기적 특성에 대

해 산화막의 영향을 규명하고자 하였다. 그러나 산화막이 형성되지 않는 금 전극에서는 단락 전류로 인하여 전기적 특성을 측정할 수 없었다. 따라서 이 같은 단락 전류의 발생 원인을 구리 도금법으로 측정한 결과, 금 전극에서의 결함이 많이 나타났다으며 이러한 결함을 통하여 단락전류가 흐르는 것으로 생

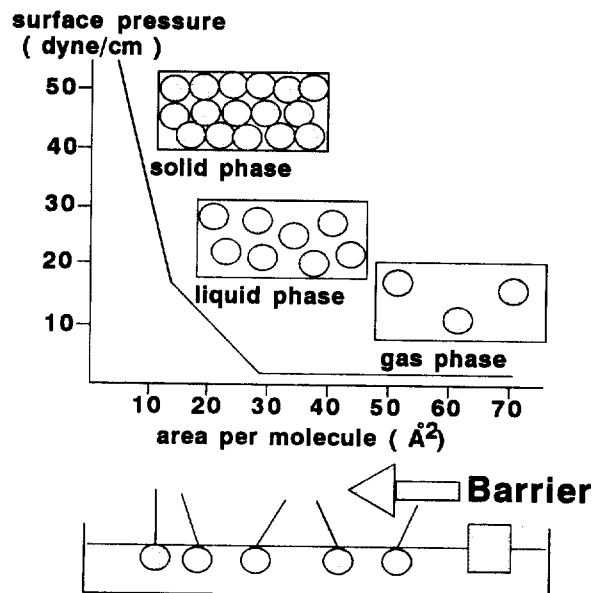


그림 1 일반적인 π -A 등온선
Fig. 1 Typical π -A isotherm

* 正 會 員 : 現代電子 半導體 第2半導體 研究所 研究員

** 正 會 員 : 弘益大 工大 電氣制御工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1994年 11月 7日

1 次修正 : 1995年 3月 7日

2 次修正 : 1995年 6月 10日

3 次修正 : 1995年 6月 29日

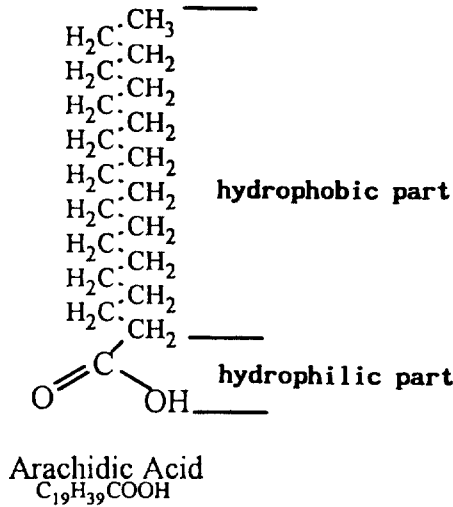


그림 2 Arachidic acid의 분자 구조
Fig. 2 Molecular structure of the arachidic acid

각되었다. 또한 결합의 크기는 막의 누적 층수가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있었다. 그러나 결합이 존재하는 한 단락 전류가 나타남을 알 수 있었다.

2. 실험방법

2.1 성막 물질과 표면압-면적 등온선(π -A isotherm)

LB박막을 만들기 위한 시료는 물에 뜰 수 있도록 소수기(hydrophobic part)와 친수기(hydrophilic part)가 적절히 균형을 이루고 있는 양친매성 분자이어야 한다. 본 실험에서는 양호한 전기 절연성을 가지고 있으며 서브페이스(subphase) 위에 성막이 잘되는 arachidic acid를 사용하였으며 분자의 화학적 구조는 그림 2와 같다[3]. LB막을 누적하기 위한 최적 조건은 표면압 π 와 수면위에서 단분자가 점유하는 유효면적 A 의 관계(π -A isotherm)를 통하여 알아낼 수 있다. 본 연구에서 표면압-면적 등온선 측정은 수조(trough)의 면적이 약 150 cm²인 NLE사의 무빙 월(moving wall) 형 누적장치(모델명 : NL-LB-240S-MWA)를 사용하였다.

또한 기판 처리는 알루미늄 전극인 경우 광학용 유리 기판(slide-glass)를 표 1 (a)와 같이 세척한 후 그 위에 알루미늄을 증착하고 별도의 처리없이 막을 누적하였다. 이는 알루미늄 위에 형성되는 자연 산화막이 친수성이기 때문이다. 그러나 금 전극에서는 금이 소수성이므로 광학용 유리 기판을 표 1 (b)에서 1, 2, 3의 차례로 세척하고 금을 증착한 후 친수 처리 과정인 4, 5의 과정을 거쳐 막을 누적하였다.

2.2 막의 누적

arachidic acid를 분산시키기 위한 분산용액은 chloroform을 사용하여 10⁻³ mol/l의 농도로 하였다. 시편의 구조는 그림 3과 같이 정전 용량 측정, 전압-전류 특성 실험은 친수 처리된 유리 기판 위에 알루미늄을 10⁻⁶ Torr의 진공도에서 진공 증착하여 사용하였고, UV/visible 흡광도 관측은 석영기판, 그리고 구리 도금법 실험을 위한 시편은 친수 처리된 유리 기판 위에

표 1 전극에 따른 기판 처리 (a) 알루미늄 전극 (b) 금 전극

Table 1 Substrate treatments of the (a) aluminium (b) gold electrodes

차례	세척용액	세척방법	세척시간
1	아세톤(acetone)	초음파	30분
2	중류수(1회)	세척	
3	중류수(1회)	초음파	30분×1
4	중크롬산 칼륨 (saturated potassium dichromate)	침적	12 시간
5	중류수(1회)	세척	
6	중류수(5회)	초음파	30분×5

(a)

차례	세척 용액	세척 방법	세척 시간
1	아세톤(acetone)	초음파	30분
2	중류수(1회)	세척	
3	중류수(1회)	초음파	30분×1
4	KOH포화 용액	침적	14 시간
5	중류수(1회)	세척	

(b)

크롬을 증착하고 그 위에 각각 알루미늄과 금을 증착하여 사용하였다.

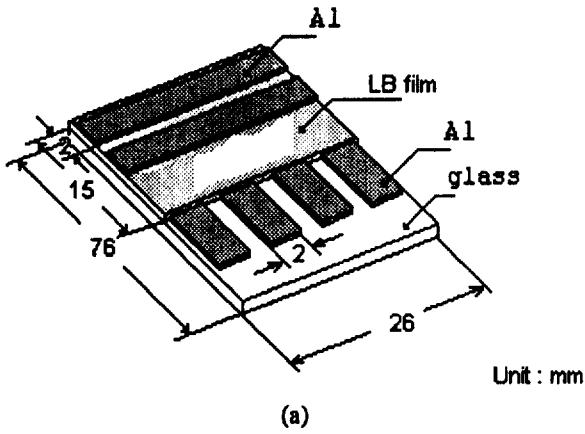
막의 누적 방법은 Y-type으로 하였으며, 표면압은 면적에 따른 분자당 면적 변화 곡선 실험(π -A isotherm)을 이용하여 가장 적절한 표면압인 35 dyne/cm에서 누적하였다.

2.3 측정

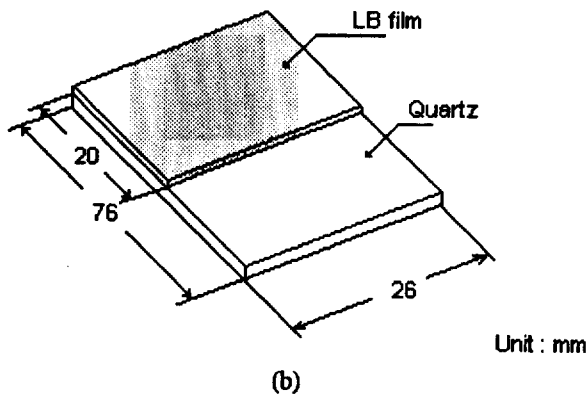
UV/visible 흡광도는 석영기판위에 막을 누적한 후 spectrophotometer(모델명 : HP 8452 diode array spectrophotometer)로 220nm에서 820nm까지의 빛을 조사하여 층수에 따른 흡광도를 관측하였다. 정전 용량은 친수 처리된 유리 기판위에 알루미늄으로 하부 전극을 제작하고, 그 위에 막을 누적한 후 다시 알루미늄으로 상부 전극을 제작하여 LCR meter(모델명 : ED C-1620)를 이용하여 층수에 따라 측정하였다. 또한 구리 도금법과 전기적 측정은 Electrometer (모델명 : Keithley 238)을 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

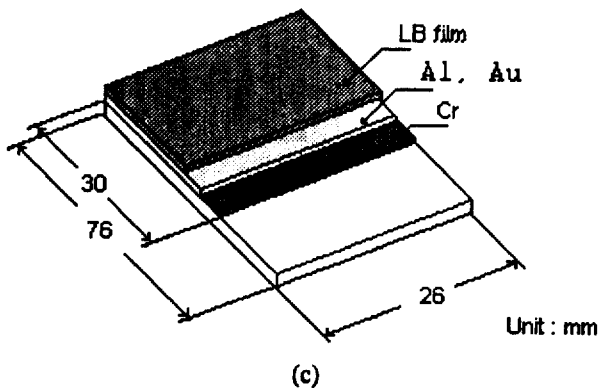
일반적으로 표면압-면적 등온선을 이용하여 LB막을 누적하기 위한 최적의 조건을 구할 수 있다. 그림 4는 arachidic acid의 전형적인 π -A 등온선이며 이로부터 알 수 있는 분자당 극



(a)



(b)



(c)

그림 3 시편의 구조

- (a) 전압-전류 측정용
- (b) UV/visible 흡광도 측정용
- (c) 구리 도금용

Fig. 3 Structure of samples for

- (a) voltage-current test
- (b) UV/visible absorption
- (c) copper decoration method

한 면적은 약 25\AA^2 으로 이는 다른 논문의 결과와 유사하다[2, 4]. 또한 3 dyne/cm까지 기체막을, 21 dyne/cm까지 액체막을 21dyne/cm에서 55dyne/cm까지 고체막을 형성하고, 55dyne/cm

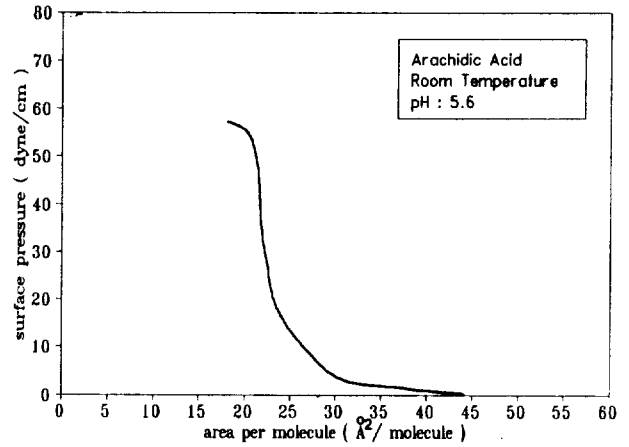


그림 4 arachidic acid의 표면압-면적 등온선

Fig. 4 π -A isotherms of the arachidic acid

표 2 arachidic acid의 누적 조건

Table 2 Deposition conditions of arachidic acid

surfactant	arachidic acid
subphase	pH 5.6(pure water)
solvent	chloroform(CHCl_3)
temperature	room temperature 25°C
dipping speed	7 mm/min
substrate	slide glass, quartz
surface pressure	35 dyne/cm
apparatus	NLE(moving wall type)

이상에서 붕괴가 발생하는 것을 관측할 수 있었다. 이를 바탕으로 적절한 막 누적 조건을 나타내면 표 2와 같다.

3.1 막의 누적 확인

막을 누적시키는 고체기판의 면적과 수면위에 형성된 고체 단분자막(Langmuir막, L막)에서 감소되어지는 면적의 비로서 막이 누적되고 있음을 확인할 수 있다. 이를 전이비라 하고 수식으로 나타내면 전이비 η 는 식 (1)과 같다[5~6].

$$\eta = \frac{K_L}{K_{LB}} \quad (1)$$

여기서, K_L 는 수면상에 형성된 고체 단분자막에서 감소되어진 면적, K_{LB} 는 막을 누적시키는 고체 기판의 면적을 나타낸다. 즉 수면상의 단분자막이 고체 기판에 얼마나 잘 전이 되었나를 나타내는 식으로 1에 가까울 수록 막이 잘 누적되고 있음을 확인할 수 있다. 그림 5는 금 전극과 알루미늄 전극 위에 arachidic acid를 15층 누적하였을때 전이비로서 이상치(ideal line, 전이비 1)에 근접한 것으로 보아 수면상의 L막이 알루미늄 전극과 금 전극 위로 잘 전이 되었음을 알 수 있었다. 한편 UV/visible 흡광도는 조사된 빛의 양과 투과되어 나온 빛의 양의 비율로서 막이 두꺼울수록 빛의 흡수량이 많아지게 된다. 이를

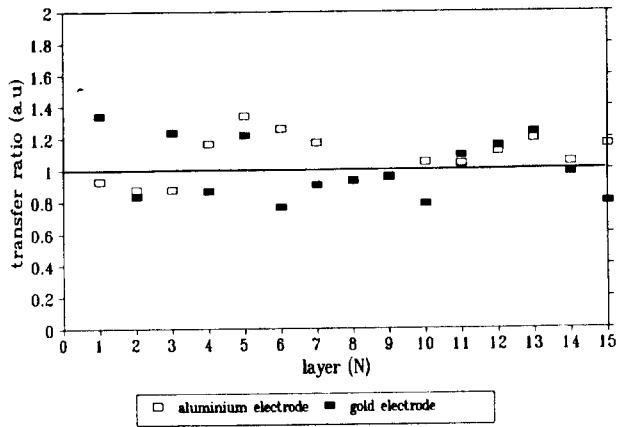


그림 5 금 전극과 알루미늄 전극의 전이비
Fig. 5 Transfer ratio of Al/LB/Al and Au/LB/Au. electrodes

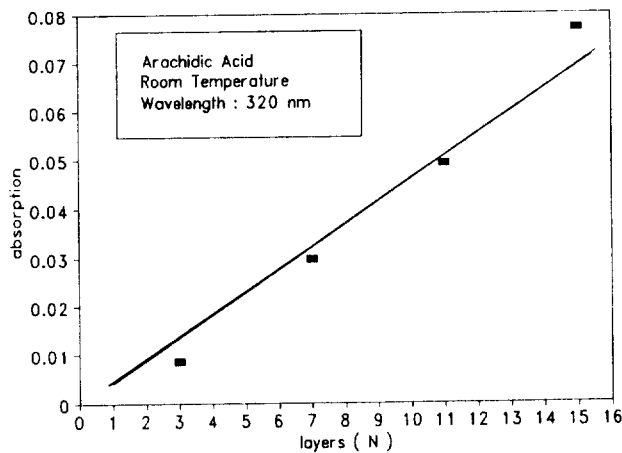


그림 6 누적 층수에 따른 LB막의 흡광도
Fig. 6 UV/visible absorption of LB films as a function of number of layers

수식으로 흡광도와 LB막의 두께와의 관계를 나타내면 식 (2)와 같다[7].

$$\ln(P/P_0) = -kdc\alpha A \quad (2)$$

여기서, P_0 는 흡수되기 전의 빛의 세기, P 는 흡수된 후의 빛의 세기, k 는 비례상수, c 는 농도, d 는 빛의 투과 길이(=막의 누적 층수), A 는 흡광도이다. 즉, 흡광도 A 는 빛의 투과길이 d 에 비례하고 이는 막이 두꺼울수록 흡광도가 많아짐을 의미한다. 그림 6은 석영 기판위에 arachidic acid를 3, 7, 11, 15층을 누적하고 UV/visible 흡광도를 측정하여 320nm 파장에서 각 층의 흡광도를 나타낸 것으로 층수가 증가함에 따라 흡광도가 선형적으로 증가하는 것으로 보아 막의 누적이 잘 되고 있음을 간접적으로 확인하였다.

본 실험에서 제작된 시편은 “금속/LB막/금속”의 구조를 갖는다. 따라서 LB막은 유전체이므로 정전용량의 측정으로부터 LB막의 누적을 확인할 수 있다. 알루미늄 전극인 경우, 전극 구조는 자연 산화막(Al_2O_3)이 형성되어 제작된 시료의 구조는

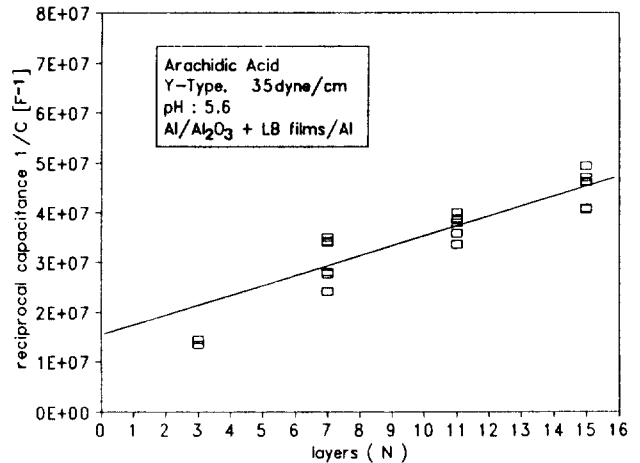


그림 7 자연 산화막시 Al/Al₂O₃ + LB/Al에서 누적 층수와 정전용량의 역수와의 관계

Fig. 7 Relation between a reciprocal capacitance and a number of layers in Al/Al₂O₃ + LB/Al films (Here Al₂O₃ is the one formed by natural oxidation)

Al/Al₂O₃ /LB/Al으로 되게된다 따라서 정전 용량은 식 (4)와 같다[2, 4].

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{\epsilon_0 S} \left[\frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right] \quad (3)$$

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{LB}} N \quad (4)$$

여기서, ϵ_0 는 진공의 유전율, d_{OX} 는 알루미늄 산화막의 두께, d_{LB} 는 LB막의 1층당 두께, ϵ_{OX} 는 알루미늄 산화막의 비유전율 ($\neq 8$), ϵ_{LB} 는 LB막의 비유전율, N 은 LB막의 누적 층수, S 는 전극 면적, C_T 는 총 정전용량, C_{OX} 는 산화막의 정전용량, C_{LB} 는 LB막 정전용량이다. 따라서 식 (4)는 다음과 같이 간략화시킬 수 있다.

$$\frac{1}{C_T} \propto N \quad (5)$$

즉, 정전 용량의 역수는 LB막의 누적 층수에 비례함을 알 수 있다. 또한 금전극일 경우에는 자연산화막이 형성되지 않으므로 식 (4)에서 $1/C_{OX}$ 이 없게 된다. 따라서 금 전극 역시 정전 용량의 역수는 누적층수와 비례하게 된다.

그림 7은 누적 층수에 따른 정전용량으로서 막의 누적 층수가 증가함에 따라 정전 용량의 역수 역시 증가하는 것으로 보아 알루미늄 기판위에 막의 누적이 잘 되고 있음을 나타낸다. 또한 수식 (3)에서 LB막의 유전율을 유도하면 식 (6)과 같다 [11~13].

$$\frac{1}{C_{LB}} = \frac{d_{LB}}{\epsilon_0 \times \epsilon_{LB} \times S} \quad (6)$$

여기서, C_{LB} 는 LB막의 정전용량, d_{LB} 는 LB막의 두께, ϵ_0 는 진

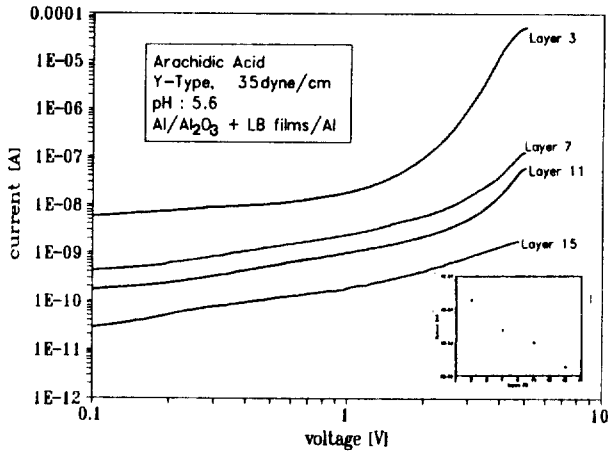


그림 8 누적 층수에 따른 전압-전류 특성
 Fig. 8 Voltage-current characteristics depending on a number of layers

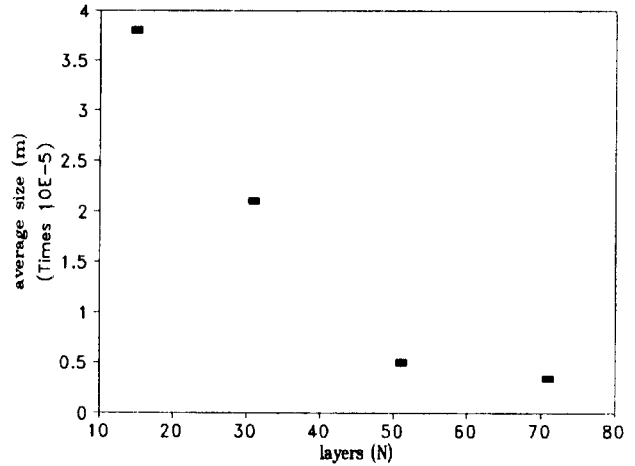


그림 10 금 전극에서의 누적 층수에 따른 결함의 크기
 Fig. 10 Defect size as a function of number of layers on gold electrode

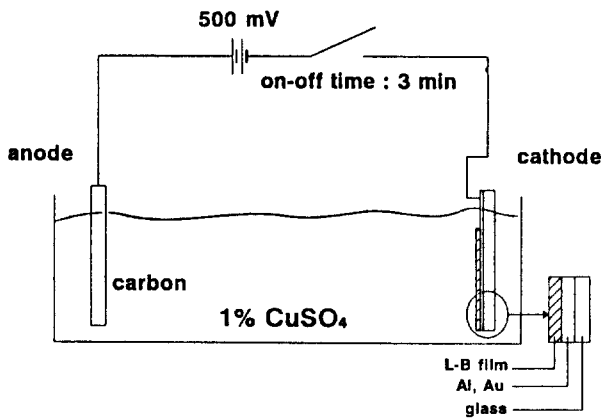


그림 9 구리 도금법
 Fig. 9 Copper decoration method

공의 유전율, S는 전극의 면적이다. 식 (6)에서 arachidic acid LB막의 유전율 계산하면 약 4 정도로서 이것은 절연물에 상당한 값이었다[10]. 그러나 금 전극에서는 단락 전류의 발생으로 정전용량이 측정되지 않았고, 또한 금전극과 알루미늄 전극을 제작하여 arachidic acid LB막의 수직 방향 전압전류 특성을 측정하였다. arachidic acid는 절연성 물질이므로 일정전압에 대하여 누적 층수가 많아질수록 흐르는 전류의 양은 감소하게 되고 이를 통하여 막의 누적을 간접적으로 확인할 수 있다. 그림 8은 알루미늄 기판위에 arachidic acid를 3, 7, 11, 15층을 누적하였을 때 수직방향으로 측정된 전압-전류 곡선이다. 같은 전압에서 층수가 증가함에 따라 흐르는 전류의 양이 감소하는 것으로부터 누적이 잘 되었음을 확인하였고, 측정된 수직 방향 도전율은 약 3.5×10^{-14} S/cm로 관측되었고 이는 다른 논문의 10^{-14} 승과 거의 유사한 값이다[4]. 그러나 금 기판위에는 arachidic acid를 3, 7, 11, 15, 31, 51, 71층까지 누적하여도 단락전류가 흐르는 것으로 측정되어 전기적 특성 실험을 진행할 수 없었다. 따라서 이와 같은 단락 전류의 원인을 구리 도금법을 이용하여 조사하였다.

3.2 결함의 관찰

구리도금법(Copper decoration)이란 1990년 Teiji Katro에 의하여 제안된 방법으로 LB막을 제작할 때 생기는 결함을 관찰하는 방법으로 수조안에 전해질 용액(CuSO₄)을 넣고 양극(anode)으로 탄소봉을 사용하고, 음극(cathode)은 LB막이 누적된 하부 전극을 그림 9와 같이 연결한다.

양극과 음극을 전원(power supply)에 연결하여 전압을 인가하면 전해질 용액은 식 (7)과 같이 해리가 된다.



해리된 구리(Cu) 이온은 음극 쪽으로 이동하게 되고, LB막에 결함이 없다면 LB막은 절연물로 LB막 아래의 하부 전극에 구리 이온이 붙지 않으나, 핀홀(pin hole)등의 결함이 있다면 구리 이온이 붙게 될 것이다. 이와같은 방법을 구리도금법이라 한다[8~9].

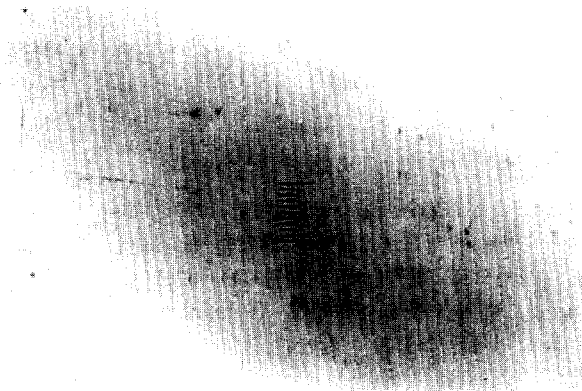
전이비의 결과로부터 서브 페이스의 arachidic acid막이 알루미늄 기판과 금 기판 위로 전이되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 정전용량과 전압-전류 특성 실험에서는 알루미늄 전극인 경우만 측정되고 금 전극에서는 71층까지 누적하여도 측정되지 않았다. 이것은 알루미늄 전극과 금 전극에 막을 누적하였을 때 막의 누적 상태가 다르기 때문이라 생각되어 구리도금법을 이용하여 알루미늄 전극과 금 전극에서의 누적상태를 비교하였다. 그림 11은 알루미늄 기판과 금 기판 위에 arachidic acid를 15층씩 누적한 후 100배 확대하여 찍은 사진으로서 1 cm는 100 μm를 나타내고 있다. 알루미늄 전극에서는 커런트 페이스(current path)가 되는 결함이 존재하지 않고, 금 전극에서는 결함이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 그리고 그림 10에 나타난 것과 같이 71층까지 누적하였을 때에도 커런트 페이스가 되는 결함은 계속 존재하고 이 때문에 단락 전류가 흐르는 것으로 생각되었다. 그리고 71층까지 누적하여 결함의 크기가 아주 작을 때도 단락전류가 측정된 것으로부터 결함의 크기가 작아지더라도 결함이 존재하는 한 이 결함을 통하여 이온이나 전자의 이동이 형성되어 단락전류가 측정된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] A. Ulman, **An Introduction to Ultrathin Organic Films**, Academic Press, Boston, 1991, p. 101.
- [2] Gareth Roberts et al, "AC and DC Conduction in Fatty Acid Langmuir Films", J. Phys., vol. 11, pp. 2077-2085, 1978.
- [3] Gareth Roberts, **Langmuir-Blodgett film**, New York, 1990, pp. 187-189.
- [4] Michio et al, "Structure-Dependant Feature of Electron Transport in Langmuir Multilayer Assembles", Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 50, pp. 183-200, 1979.
- [5] A. Ulman, **An Introduction to Ultrathin Organic Films**, Academic Press, Boston, 1991, p 124.
- [6] Gareth Roberts, **Langmuir-Blodgett film**, New York, 1990, p. 94.
- [7] Galen W. Ewing, **Instrumental Method of Chemical Analysis**, McGrawHill, 4th. Ed. New York, 1975, p 36.
- [8] Teiji Kato et al., "Defect-free LB Films by the 'Isobanic thermal treatment' of Barium Arachidate Monolayer", Jap. J. Appl. Phys., vol. 29, pp. L2102-L2104, 1990.
- [9] Norihisa et al., "The Films Characteristics of Fluorine-Substituted Monolayer Prepared by Chemical Adsorption from Solution", Thin Solid Films, vol. 203, pp. 209-216, 1993.
- [10] 岩本光正 et al. **有機 超薄膜 エレクトロニクス**, 東京, 1993, pp. 23-98.
- [11] 日本 化學 協會, **分子 集合體, 化學 總說**, No. 40, 1983, pp. 82-104.
- [12] 權寧守 博士學位 論文, "LB超薄膜의 へテロ構造의電荷現象と電導機構に關する研究", 日本東京工業大學, pp. 1-50, 1987.
- [13] M. J. Kelly et al., **The Physics and Fabrication of Microstructure and Microdevices**, Springer-Verlag, 1986, pp. 363-369.



(a)



(b)

그림 11 15층 누적시 결함 현미경 관찰

(a) Al/Al₂O₃+LB

(b) Au/LB

Fig. 11 Features of defects in

(a) Al/Al₂O₃+LB(15)

(b) Au/LB(15) observed by optical microscopy

4. 결 론

본 연구는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. arachidic acid를 LB법으로 알루미늄 전극과 금 전극위에 누적하였을 때 알루미늄 전극위에 누적이 잘됨을 확인하였다.
2. Al/LB/Al 전극에서의 측정된 수직 방향 도전율은 약 3.5×10^{14} S/cm로 관측되었고, 유전율은 약 4 정도로 arachidic acid는 절연체임을 확인하였다.
3. Au/LB/Au 전극에서 전압-전류 특성 측정의 결과, 금전극에서는 단락 전류를 관측할 수 있었다.
4. 이러한 단락 전류의 발생원인을 규명하기 위하여 구리도 금법으로 부터 금전극위에 형성된 막에는 결함이 발생함을 알 수 있었고 결함의 크기는 막의 누적층수가 증가함에 따라 감소하였다. 그러나 결함의 크기와는 상관없이 결함이 존재하는 한 단락전류가 나타남을 알 수 있었다.

저 자 소 개



오 세 중 (吳世仲)

1966년 8월 10일생. 1992년 홍익대학교 전기·제어공학과 졸업. 1994년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 현대전자 반도체 제2 반도체 연구소 연구원



김 정 수 (金正洙)

1936년 3월 28일생. 1960년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대학교 전기공학과 졸업(석사). 1985년 동대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1990년 일본 동경공업대학 객원교수. 현재 홍익대학교 전기·제어공학과 교수