

LB 초박막을 이용한 전기전자 공업용 MIM 소자의 온도변화에 의한 발생전압 특성

(Characteristics of Generated Voltage by Temperature Change of Electrical, Electronic and Industrial MIM Element Using LB Ultra Thin Film)

金炳仁* · 鞠相勳**

(Byung-In Kim · Sang-Hoon Kook)

요 약

Polyimide LB膜의 시료 Al/Al₂O₃/PI(nL)/Au와 Al/Al₂O₃/C₁₅ TCNQ(10L)/Al에 대해 발생 전압의 온도특성 실험에서 상부전극과 하부전극간에 일함수차를 발견하였다. Polyimide LB膜은 Z형으로 누적하거나 imide화하면 막에 분극이 발생하지 않았다.

또 C₁₅ TCNQ LB막 시료 Al/Al₂O₃/C₁₅ TCNQ(10L)/Al은 상,하부 전극이 같아 일함수차가 없었으며 막에 분극이 발생하였다. LB 초박막 MIM 소자를 시료로 하여 실험한 결과 수백mV 이상의 직류가 발생하였으므로 전기·전자및 정보통신 분야의 산업용 전원으로 이용할 수 있다고 생각한다.

Abstract

As a result of experimenting the temperature characteristics of origination voltage in Al/Al₂O₃/PI (nL)/Au, the sample of polyimide LB film and Al/Al₂O₃/C₁₅ TCNQ(10L)/Al, the difference of work function is found between upper and lower electrodes. If polyimide LB film is accumulated with Z type or becomes imide, the polarization of the film is not made. And Al/Al₂O₃/C₁₅ TCNQ(10L)/Al which is the C15 TCNQ LB film sample doesn't show the difference of work function because it has the same upper and lower electrode and the polarization is found on the film.

As a result of experiment with MIM element of LB ultra thin film, Direct current more than hundreds of mV is generated and it can be used for industrial power resources in the area of electricity, electronics and information communication.

*正會員 : 송원전문대학 전기과 전임강사
接受日字 : 1996年 10月 25日

**正會員 : 조선대 전기공학과 명예교수

1. 서 론

최근 반도체 산업은 다른 분야에 비해 매우 높은 성장율을 보이고 있는데 이 성장률은 1960년대에서 1980년대 까지 실리콘 사이클에 의한 저 성장율을 나타 낼 때도 있었으나 매년 평균 20[%] 가까이 계속되고 있다.

그 원인은 반도체 산업의 성장성, 기술혁신에 기인한다. 여기에 기술혁신의 속도가 빠른 것은 반도체의 고 성장율의 요인중 하나이다. 집적도의 향상을 나타내는 칩 당의 트랜지스터수가 일관되게 향상되고 메모리의 집적도 향상을 실현하는 프로세스는 로직의 집적도 향상에도 적용되어 32비트 마이크로 프로세스에 40만 이상의 소자가 1칩에 탑재되고 있다. 반도체의 주력인 LSI나 VLSI는 μ 단위지만 분자 electronics 영역은 Å 단위의 order이다.

전기, 전자 및 정보통신 산업에 전자device로서 분자 electronics라는 유기 분자집합체에 전자device 기능을 갖게하는 초박막 형성 기술의 하나로 LB막을 이용한다. LB막 MIM 소자를 시료로 하여 전압, 전류 및 전하 발생 특성을 검토 하였는데 $1\mu F/[cm^2]$ 에 미치는 용량을 가지며 $10^6[V/cm]$ 의 높은 바이어스 전계(전압으로 10[V] 정도)에 견디며 $200[^\circ C]$ 이상의 내열성이 있다.¹⁾ polyimide LB 초박막 condenser 제작²⁾ 이 연구가 계속되고 있으며 이 초박막 콘덴서 발생전압 원도 내장되어 용량, 전압발생 소자로 된다.

LB법(Langmuir Blodgett 法)⁴⁾은 水面上에 형성된 有機單分子層을 고체 기판상에 한층씩 이동시켜 박막을 만드는 방법으로 분자 배열의 제어가 가능한 특징을 가지며 분자 order막 구축이 가능하다. 또 그 누적 원리로 보아 成膜 분자의 양단 親水性基와 疎水性基로 구분되고 이때 분자는 필연적으로 영구 쌍극자 moment를 갖게 된다. 또 LB법에 의해 제작된 초박막에 금속을 전극으로 한 MIM 소자는 수백 [mV]의 직류전압이 발생하는 것으로 알려져 있다.^{5, 6)} 이 전압 발생 원인은 정확하지 않아 본 연구에서 Al/Al₂O₃/PI(nL)/Au와 Al/Al₂O₃/C₁₅ TCNQ(10L)/Al의 발생 전압의 온도특성을 검토하였다. 따라서 이

온도특성은 두 전극의 일 함수와 밀접한 관계가 있고 이때 소자는 등가회로를 구성할 수 있으며 여기에 분극이 존재하면 전압발생이 가능하였다.

2. 시료의 제작 및 실험방법

2.1 LB막 제작장치

본 연구의 LB막 제작 장치와 LB법의 개략도를 그림 1 (a), (b)에 나타냈다. 이 장치는 수면상에 형성된 單分子膜에 나타난 표면압을 추에 의해 가하면 고체막이 규칙으로 배열되는데 여기에 기판을 직각으로 올렸다 내렸다 하며 막을 누적하는 것이다.

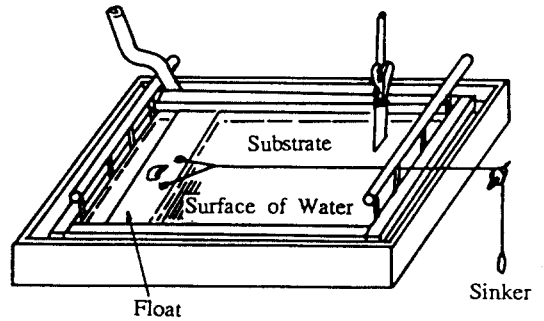
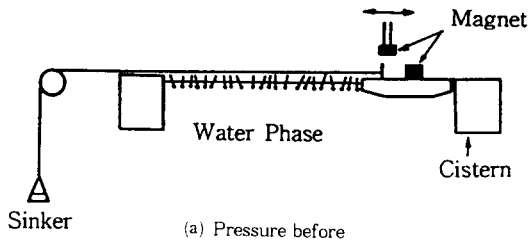


그림 1. (a) LB막 누적장치
Fig. 1. (a) Apparatus Cumulate of LB Film

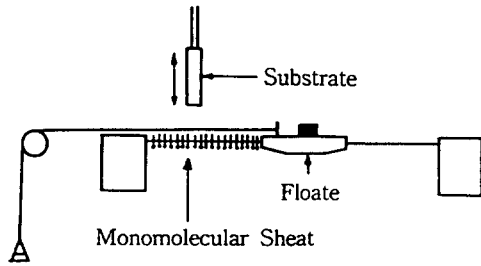
그리고 얇은 수조에는 polypropylene으로 만든 hoop가 있고 hoop내에 float를 띄운다. 그리고 float의 움직임을 원활하게 하기 위하여 단분자막이 빠져나가지 않을 정도로 float와 hoop의 간격이 약 0.5[mm]를 유지하고 있다. float에는 滑車를 통해서 추가 달려 있으며 추의 무게에 의해서 임의의 표면압을 유지하고 있다. 수면 청소는 흡수 nozzle에 의해 행해지며 기판 위, 아래로 움직이는 장치는 직류 motor에 의해 8~50[mm/min]의 속도 제어가 가능하다.

(1) Polyimide막의 累積

成膜 분자는 1mol/ℓ의 Polyamide酸(PAA)의 (DMAC용액 : Benzene=1 : 1)용액과 長鎖 alkylamine(N, N-dimethyl-n-haxadecyl-amine, C₁₅, DMA)의 DMAC 용액 1mol/ℓ을 수면상에 展開하기 전에 혼합(PAA : C₁₅, DMA=1 : 2)하



(a) Pressure before



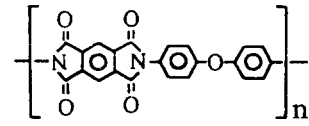
(b) Pressure after

그림 1. (b) LB법의 개략
Fig. 1. (b) Outline of LB Method

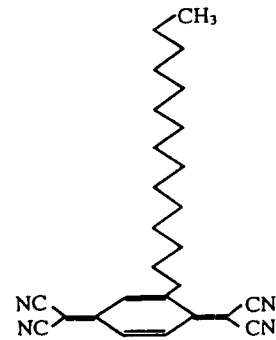
여 사용하였다. 혼합후에 이 분자는 Polyamide 酸長壁 alkylamine(PAAD)으로 되었다. 기판상에 형성된 것은 PAAD이다. glass 기판상에 누적된 PAAD LB막을 polyimide LB막⁷⁾로 만들기 위해 화학적 imide화 처리를 하는데, 이것 (無水醋酸 : pyridine : benzene = 1 : 1 : 3 용적비)의 용액에 PAAD를 누적한 glass 기판을 12 시간 이상 담근다. 이 결과 PAAD LB막의 側鎖가 없어져 polyimide LB막으로 된다. 이것의 분자 구조를 그림 2에 표시하였다.

(2) C₁₅·TCNQ LB막의 累積

C₁₅·TCNQ의 成膜分子의 구조와 시료를 그림 2(b) 및 3에 표시하였다. Polyimide LB막은 기판으로는 slide glass(Micro slide glass) 크기를 13 × 38(mm)로 절단하여 깨끗이 세척한 후 하부전극은 Al을 진공증착(진공도 10⁻⁶Torr)하였다. 이때 하부전극에 Al₂O₃의 자연산화막이 생기게 되는데 그 위에 單分子막을 누적하여 imide화 한 후 상부전극 Au를 진공증착 하였다. 특히 C₁₅·TCNQ LB막은 열에 약하기 때문에 상부전극을



(a) 폴리이미드의 구조
(a) Structure of Polyimide



(b) C₁₅·TCNQ LB 성막분자의 구조
(b) Structure of C₁₅·TCNQ LAMinated Molecule

그림 2. 폴리이미드와 C₁₅·TCNQ 성막분자의 구조
Fig. 2. Structure of C₁₅·TCNQ Laminated Molecule and Polyimide

증착할때 시간을 짧게 수 차례 증착하여 막에 손상을 방지 하였다. 시료는 polyimide때와 같은 방법으로 Al을 하부전극으로 진공증착하고 그위에 C₁₅·TCNQ LB막을 10층 누적 한 후에 상부전극으로 Al을 증착하였다.

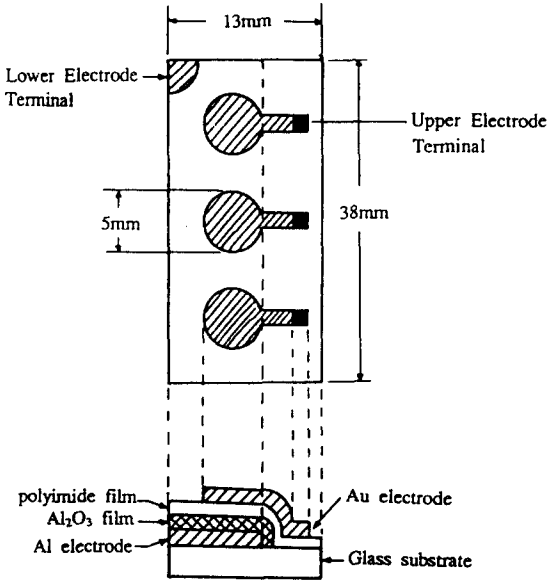
2.2 Polyimide LB막의 온도특성 실험

시료는 Al/Al₂O₃/PI(nL)/Au를 이용 하였으며 전극면적을 0.2(cm²)로 증착하고 누적층을 각각 5층과 10층으로 하였다. 실험회로의 개략도를 그림 4에 표시하였으며 시료를 임의의 일정온도로 유지하고 발생 전압이 일정해 질 때 까지 측정하였다. 또 단락전류에 대해서도 똑같은 방법으로 측정하였다.

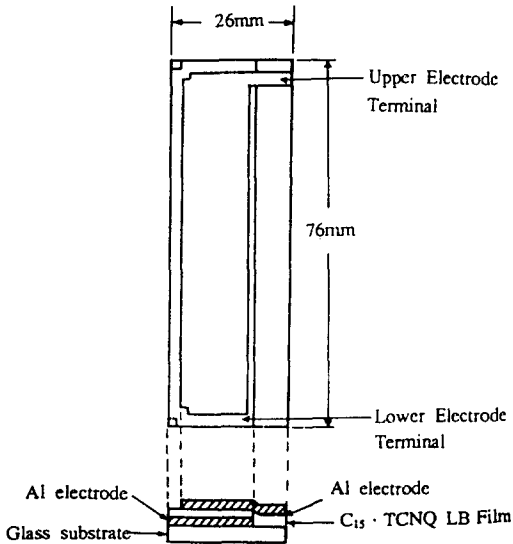
2.3 C₁₅·TCNQ LB막의 온도특성 실험

시료는 Al/Al₂O₃/C₁₅·TCNQ(10L)/Al이고 실험회로는 polyimide와 마찬가지로 그림 4를 이

용하였다. 시료 온도를 올리기 위하여 시료를 금속제 상자로 싸워 하부에서 전열기로 온도를 상



(a) polyimide막 시료
(a) polyimide Film Sample



(b) C₁₅·TCNQ LB막 시료
(b) C₁₅·TCNQ LB Film Sample

그림 3. LB막 시료의 개략도
Fig. 3. Outline of LB Film Sample

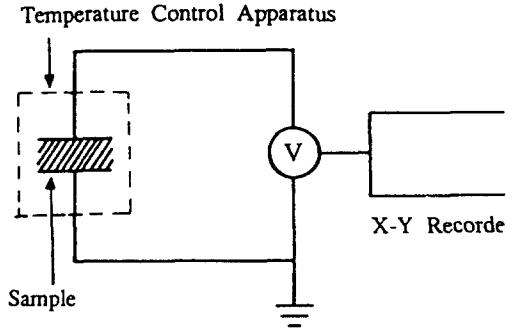
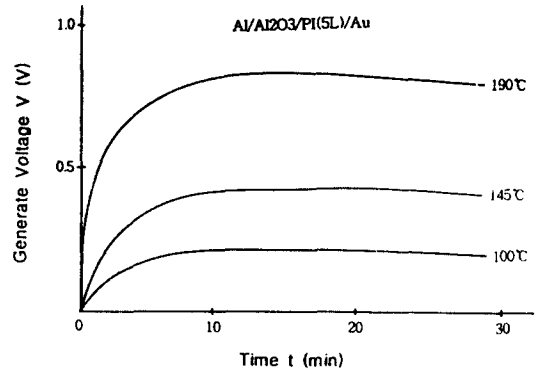
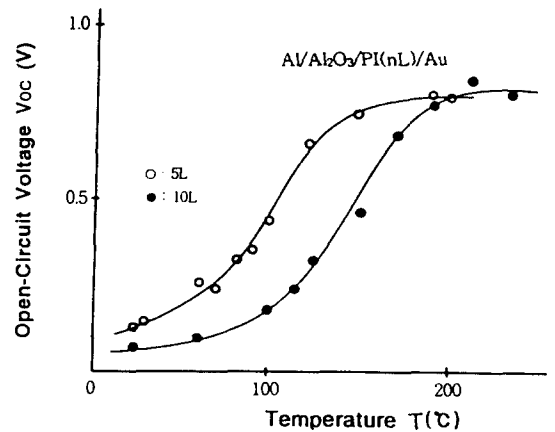


그림 4. 실험회로
Fig. 4. Experiment Circuit



(a) 발생전압의 온도특성
(a) Temperature Characteristics of Generate Voltage



(b) 개방전압의 온도특성
(b) Temperature Characteristics of Open Circuit Voltage

그림 5. 발생전압과 개방전압의 온도특성
Fig. 5. Temperature Characteristics of Generate Voltage and Open Circuit Voltage.

승시켰다⁸⁾. 또 금속제 상자속에 태프론 분할함을 만들어 시료가 금속에 닿지 않도록 하였고 시료가 급격한 온도 변화를 일으키지 않도록 하였다. 시료의 하부전극 Al은 접지되고 상부전극 Al의 전위는 전압계를 연결하여 X-Y Recorder를 이용하여 기록하였다. 측정방법은 상온에서 발생전압을 일정한 값으로 안정 될 때까지 유지시킨 후 온도를 조금씩 상승시켰다. C₁₅·TCNQ LB막은 polyimide LB 막에 비해서 열에 약하기 때문에 온도상승은 75[°C]정도까지만 하였다. 온도를 상승 시킨후 시료를 싸고 있는 덮개를 제거하고 자연 방치하여 상온으로 되게 한 후 다시 필요 온도까지 상승시켰다.

3. 실험결과

3.1 Polyimide LB막 시료의 실험결과

그림 5(a)에 전압 발생 변화를 온도 Parameter로 표시하였다. 어떤 온도에서도 전극개방 후의 전압은 0에서 상승하여 곧 일정값으로 안정되지만 상승속도와 전압의 일정값은 고온이 될수록 커지는 것을 알 수 있다. 이렇게 일정값으로 된 개방전압 Voc의 온도특성을 그림 5(b)에

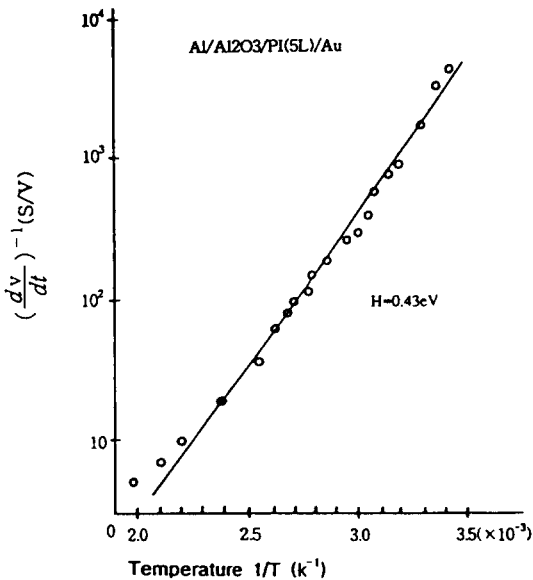
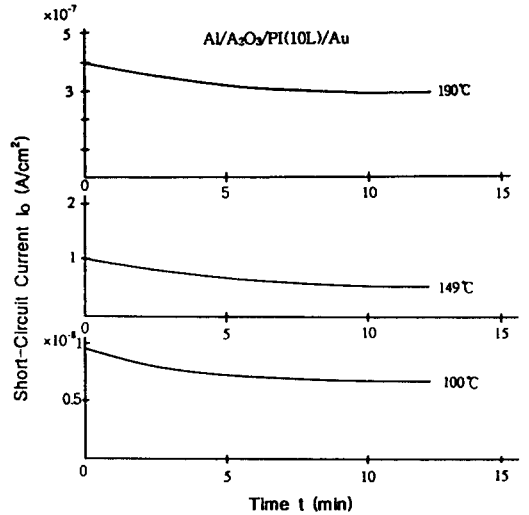
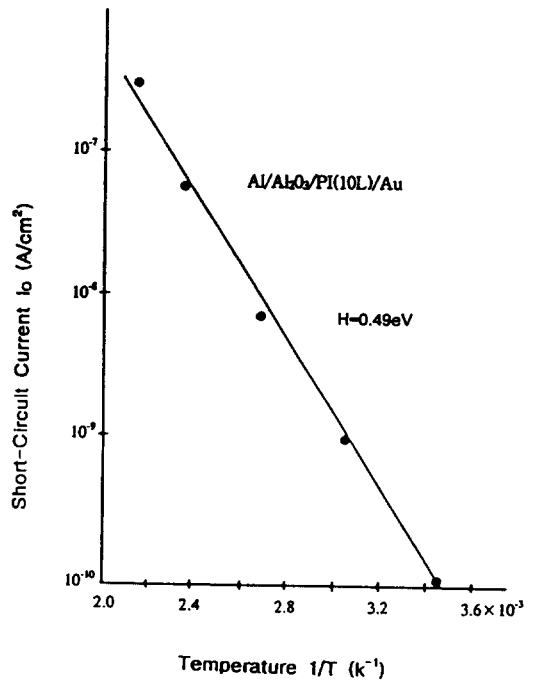


그림 6. 초기전압 발생속도의 온도특성
Fig. 6. Temperature Characteristics of Generate Velocity of Initial Voltage.

5L와 10L 시료에 대해 각각 표시 하였는데 두 시료 모두 온도상승과 함께 발생 전압이 증가하여 200[°C] 근처에서 1[V] 정도에서 포화하는



(a) 단락전류-시간특성
(a) Short Circuit Current-Time Characteristic



(b) 단락전류-온도특성
(b) Short Circuit Current-Temperature Characteristic

그림 7. 단락전류-시간 온도특성
Fig. 7. Short Circuit Current-Time Temperature Characteristics

경향을 보였다. 또 그림 5(a)의 원점에서 곡선경사 즉, 초기전압 상승속도 $(dv/dt)_0$ 의 역수 $[dv/dt]_{0-1}$ 와 온도관계는 그림 6에 나타난 것 처럼 $\log[(dv/dt)_{0-1} \sim 1/T]$ 의 직선 관계가 된다.

그리고 이 직선 경사에서 구해지는 활성화 에너지는 0.43eV로 나타났다.

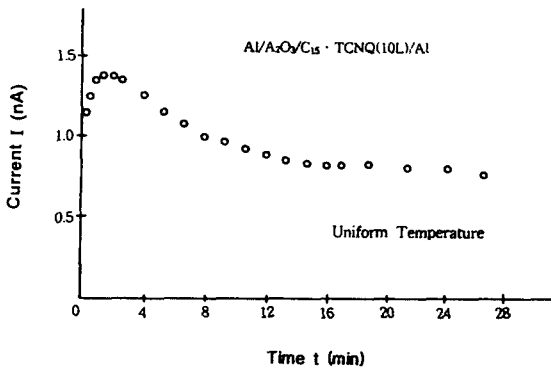
외부회로에 흐르는 전류도 온도상승과 함께 급속히 증가한다. 그림 7(a)는 외부회로를 단락한 경우 단락전류의 經時 변화를 표시한 것이다. 어느 온도대에서도 초기의 과도적인 변화를 경유하여 I_0 가 일정값으로 근접하는 경향이 있으나 약간의 감소가 장시간 계속된다. 그러나 10분 정도 경과 되었을때 전류값과 온도와의 관계를 그림 7(b)에 표시한 바와 같이 $\log I_0 \sim 1/T$ 의 직선으로 되었다. 그래서 이 직선의 경사에서 구해지는 활

성화 에너지 값은 0.49eV로 되어 그림 6에서 얻어진 값과 근사하다.

3.2 C_{15} · TCNQ LB막 시료의 실험결과

그림 8(a)와 (b)는 실험을 시작하기 전의 단락전류와 개방전압 관계를 상온에서 시간특성으로 나타낸것이다. 여기서 단락전류는 0.7[nA], 개방전압은 40[mV]로 나타나 거의 일정값으로 되어 있는 것을 알 수 있으며, 이 상태에서 시료에 온도를 상승시켜 측정한다.

그림 9(a)에 처음 온도를 올렸을 때 특성을 표시하였는데 그림과 같이 전압은 상당히 복잡하게 변화하고 있다. 그림 9(b)는 그림 9(a)에 계속하



(a) 단락전류-시간특성
(a) Short Circuit Current-Time Characteristic

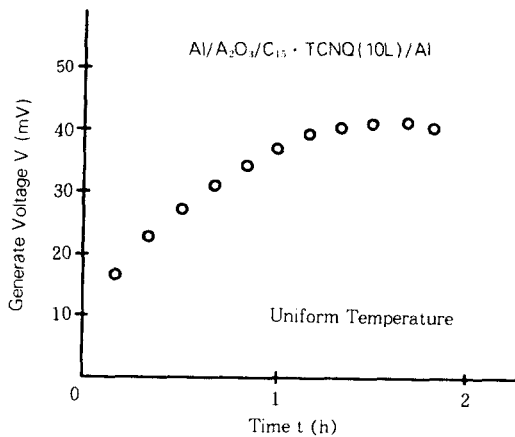
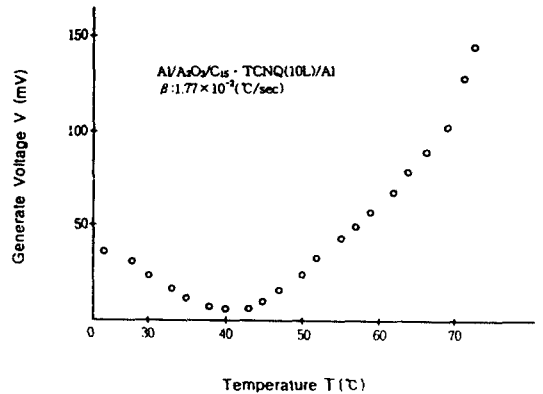
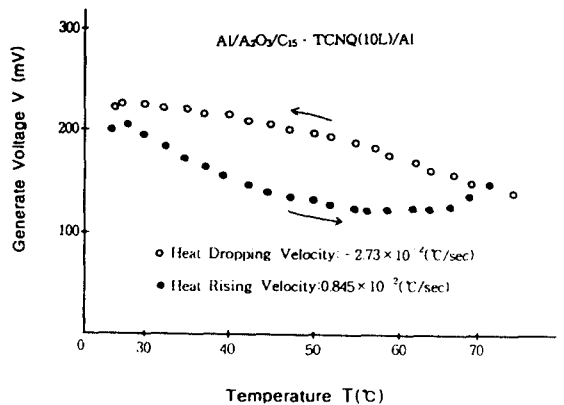


그림 8. 단락전류 개방전압 - 시간특성
Fig. 8. Short-Circuit Current, Open Circuit Voltage-Time Characteristics



(a) 발생전압-온도특성(첫번째 승온)
(a) Generate Voltage-Temperature Characteristic (First Heat Rising)



(b) 발생전압-온도특성(두번째 승온)
(b) Generate Voltage-Temperature Characteristic (Second Heat Rising)

그림 9. 발생전압 - 온도특성
Fig. 9. Generate Voltage-Temperature Characteristic

여 온도를 내리고 올린 경우의 결과인데 온도가 내려가면 전압이 높아지고 반대로 온도가 올라가면 전압이 감소하는 경향이 나타났다.

온도를 올린 속도를 처음과 두번째 각각 1.77×10^{-2} , 0.845×10^{-2} [$^{\circ}\text{C}/\text{sec}$]로 하고 온도를 내린 속도를 상온에서 2.73×10^{-2} [$^{\circ}\text{C}/\text{sec}$]로 하였으며, 종축에 $V_0 - V$ (V_0 : 일정값)의 대수를 취하고 절대온도의 역수를 횡축에 취한 것을 그림 10에 표시하였는데 이 경사에서 활성화 에너지 H 값은 0.40eV 였다.

그리고 똑같은 構成試料를 측정 한결과 첫번째 승온은 발생전압의 크기에 차가 나타났으며 40 [$^{\circ}\text{C}$] 부근 온도에서 골이 발생하여 그림 9(a)와 같은 형이 나타났으며 계속하여 온도를 내리고 올린것을 되풀이 한 경우는 그림 9(b)와 같은 경향이 보였다.

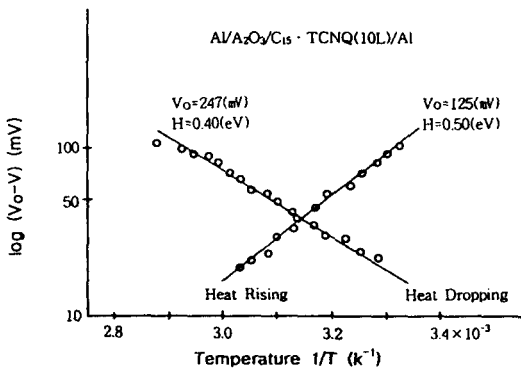


그림 10. 발생전압의 온도특성
Fig. 10. Temperature Characteristic of Generate Voltage

4. 검 토

LB막의 분극 유무와 상, 하부 전극의 일함수 차 유무에 대한 두가지 점에서 큰 차가 있는데 이것을 검토한 결과 polyimide LB막의 시료(Al/Al₂O₃/PI(nL)/Au)는 상부전극 Au과 하부전극 Al전극의 일함수에 차가 있고 polyimide LB막은 Z형으로 누적하거나 imide화에 의해서 막의 분극은 거의 발생하지 않았다.

C₁₅ · TCNQ LB막 시료(Al/Al₂O₃/C₁₅ · TCNQ(10L)/Al)는 상, 하부 전극 모두 Al이고 두 전극의 일함수는 차가 없다.⁹⁾ 또 C₁₅ · TCNQ LB막은

누적이 Z형 이므로 막에 분극이 존재한다. C₁₅ · TCNQ LB막의 成膜分子는 그 구조에서 보인 바와 같이 영구 쌍극자 moment를 갖고 있다. 이 영구 쌍극자는 Vander wals력에 의해서 일정 방향을 향하여 LB막을 만들고 있다. 따라서 LB막은 외부전계가 없어도 강유전체적인 배열을 하여 자발적으로 분극되어 있다고 할 수 있다. 분극의 크기는 열운동에 의해서 어느 정도 무질서화 된다. 즉 온도가 상승하면 분극은 감소 한다고 생각된다.

본 연구에서도 막의 분극 유무가 온도 특성에 큰영향을 미치고 있다고 판단된다. 분극이 클수록 발생전압이 큰점으로 보아 온도 상승에 의해서 분극이 작아지는 것이라 추측된다.

LB 초박막의 MIM 소자는 그림 11에 표시한 바와 같이 등가회로¹⁰⁾로 구성 할 수 있다. 이 등가회로에서 온도변화를 고려하면 온도의 영향이 가장 많이 받는것이 저항이다. 일반적으로 온도가 올라가면 저항도 커지므로 발생전압은 증가하는데 이것이 polyimide LB막의 경우라 생각된다.

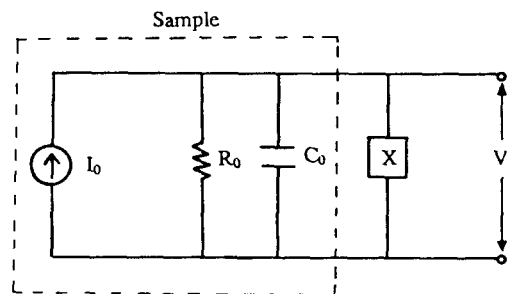


그림 11. 초박막 MIM 소자의 등가회로
Fig. 11. Equivalent Circuit of Super Thin Film MIM Element

C₁₅ · TCNQ LB막의 경우는 온도가 올라가면 저항율이 작아지는 반도체적인 특성이라 하면 발생전압에 대해서 설명이 되지만 명확한 것은 아니다.

발생전압과 전극 금속의 일함수에 대해서는 다음과 같이 설명할수 있다. 막에 분극이 없어도 양단 전극의 종류가 다르면 전압이 발생하며 발생전압의 극성은 일함수가 큰쪽의 전극이 양(+)극으로 된다. 즉, 兩電極 단락때에 전극에 축적되는 전하가 감소하는 방향이다. 양단 전극

이 같은 전극일때도 분극이 존재하면 전압이 발생하며 또한 막에 분극이 존재하지 않고 전극이 동종이면 전압발생은 나타나지 않았다.

7. 결 론

금속/ Al_2O_3 /무극성LB막/금속과 금속/ Al_2O_3 /유극성 LB막/금속의 두 종류 초박막 MIM 소자에 대해 전압발생과 온도특성에 대해 검토하였는데 전압발생의 원인은 아직 명확하게 알 수 없으나 실험결과로 보아 다음의 결과를 얻었다.

1. 兩 전극의 일함수와 그 대소가 전압의 발생과 관계가 있으며 막의 분극에도 관계가 있는 것을 알았다.
2. 소자에 여러가지 조건을 주어 실험한 결과 그 특성이 등가회로를 이용하면 설명할 수 있는 것을 알았다.
3. 전극 종류가 다를때는 막의 분극이 없어도 전압이 발생하였다.
4. 발생전압의 극성은 일함수가 큰 전극이 정(+)극이면 전극 단락때 전극에 축적되는 전하가 감쇠하는 방향에서 나타났다.
5. 兩 전극이 동종이라도 막에 분극이 생기면 전압이 발생하였다.

참 고 문 헌

- 1) 日野, 串田 : 「M/I1/I2/M 構造 超薄膜 ユンデサ」電子情報通信學會研資CPM-87-25, 1988.
- 2) 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」電氣學論誌 109-A-357, 1989.
- 3) 日野, 權 : 「LB膜ヘテロ構造における内蔵 電界の 發生」

電氣學論誌, 108-A-66, 1988.

- 4) K.B. Blodgett ; J. Am. chem. soc. Vol.57 pp.1007, 1935.
- 5) 日野, 串田 : 權「超薄膜 MIM의 發生電壓」電氣學論誌 109-A-7, 1989.
- 6) J.Batey, G.G.Roberts, M.C.Petty : Thin solid Films. Vol. 99, pp. 283, 1983.
- 7) P.J.Schubert, J.H.Neuin : IEEE Tran. Elec. Devices, ED Vol. 32, pp. 1220, 1985.
- 8) 藤原 茂史 : 「超薄膜 MIM의 電壓發生と 電極金屬의 仕事關數」電氣學論誌, 114-A-5, 1994.
- 9) S.K.Gupta, et. al. : "Thicknes ependence of internal voltage in metal-insulator-metel structure with dissimilar electrodes", J. Appl. Phys., Vol. 48, pp. 583, 1977.
- 10) 日野, 竹内 : 「LB ヘテロ膜 MIM의 發生電壓解析」電氣學論誌 114-A-392, 1994.

◇ 著 者 紹 介 ◇



김 병 인(金炳仁)

1951년 1월 5일생. 1979년 조선대 전기공학과 졸업. 1984년 조선대 산업대학원 전기공학과 졸업(석사). 1983~1991년 아시아자동차공업(주) 설비보전과장. 1995 조선대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1991~현재 송원전문대학 전기과 전임강사.



국 상 훈(鞠相勳)

1928년 3월 16일생. 1956년 조선대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1982년 동대학원 전기공학과 졸업(박사). 1983년 일본 동경대학 객원연구원. 조선대학교 공과대학 전기공학과 교수. 현재 동대학 전기공학과 명예교수.