

LB 초박막의 전압발생

권영수
동아대 교수

강도열
홍익대 교수

Generation of Open Circuit Voltage
in LB Ultra Thin Films

Young-Soo Kwon^o
Dept. of Electrical Eng., Dong A Univ.

Dou-Yol Kang
Dept. of Electrical Eng., Hong Ik Univ.

Abstract

Langmuir-Blodgett(LB) films of arachic acid and TCNQ(tetracyanoquinodimethane) were prepared in the sample of Al/LB film/Al type where Al are electrodes, and polarization in LB film and dipolar moment of molecules in the films were measured by thermally stimulated current(TSC).

It is ascertaind in our experiments that dipolar moment of C₁₂TCNQ molecule was about 13-15 debye and the moment was directed from the alkyle chain toward TCNQ.

Generation of the open circuit voltage was investigated on the z-type and Hetero structure of LB films.

1. 서론

Langmuir-Blodgett(LB)법은, 인공적으로 유기분자의 배열을 제어 가능함으로 분자고유의 성질을 나타낼 수 있는 방법으로써, 최근 분자 디바이스의 구축소재(構築素材)로서 가장 기대되고 있는 기술 중의 하나이다.

LB 초박막은 여러 기능이 기대되어 많은 연구가 행하여지고 있지만, 특히 초박막이라는 점에서 흥미가 있는 소재(素材)일 것으로 생각된다. 반도체·자성체에 있어서도 초박막화가 진행 중이지만 수 Å의 초박막을 제작하는데는 유전체인 LB 막이 가장 유력한 방법으로 그 Speed 또한 가장 빠르다고 생각된다.

필자들^{1),2)}은 LB 법 중에서 분자가 어느 한 방향으로 배열 가능한 Z형 막 혹은 Hetero 구조 LB 막을 제작하여 외부로 부딪히지 않는 전압이 없어도 LB 막 중에 대단히 큰 분극을 발생하여 LB 막 중에 내장전계를 형성하는 LB 막 특유의 새로운 현상이 있다는 사실을 제안하였으며 실험을 통하여 확인하였다.

LB 막의 경우, 양 전극 사이에 Sandwich 된 LB 막에 의한 원인 불명의 기전력이 발생하는 경우가 많고 발생기전력은 온도에 의해 변화하는 등 LB 막의 전기적 특성에 커다란 영향을 미치는 것이 예상되고 있다.

본 연구에서는 Z형 막 및 Hetero 구조의 LB 막을 제작하여 LB 막에서 발생하는 기전력(개방전압 혹은 발생전압)을 실험적으로 측정·검토하였다.

2. 시료제작

본 연구에서 사용한 시료는 arachic acid 및 장쇄 alkyl기를 붙인 TCNQ(C₁₂TCNQ)를 성막분자로 하는 2 종류의 LB 막이다. 이들의 분자구조는 그림 1과 같다. arachic acid는 말단기 -COOH 부분이 친수성이고 다른 부분이 소수성이다. C₁₂TCNQ에서는 장쇄 alkyl기(C₁₂)의 부분이 소수성이며, TCNQ 부분이 친수성으로 되어있다. 분자의 길이는 arachic acid 및 C₁₂TCNQ 가 약 27.5 Å 정도로서 LB 막으로 배열시킨 경우에도 이온치와 실속치가 잘 일치하고 있음을 이미 확인하였다.³⁾

LB 막의 누적은 통상의 방법으로 행하였으며 성막분자를 수면상에 전개하여 제작하였다.^{1),2)} 막 누적은 제 1층의 친수성 부분이 먼저 하부전극에 붙도록 누적하였다. 누적후 막을 잘 건조시켜서 직경 5mm의 원형 Al을 상부전극으로서 진공 증착하였다. 이때 하부전극은 현미경 Slide Glass 기판에 Al을 증착한것을 사용하였다. 따라서, 하부 Al 전극에는 LB 막을 누적하기전에 이미 자연 산화로 인해 Al₂O₃ 층이 형성되어 있으며 Al₂O₃ 산화막의 두께는 약 30 Å - 50 Å 정도이었다. 그림 2에 LB 막의 분자 배열을 나타내었다.

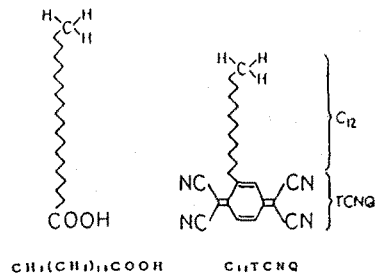
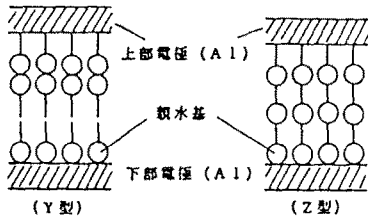


그림 1. LB막 성막분자의 구조



CH₃(CH₂)₁₁COOH LB膜 C₁₂TCNQ·LB膜

그림 2. LB막의 분자배열

3. LB 막의 쌍극자 농도와 분극

그림 3에 LB 막의 누적 층수와 용량 C의 역수 사이의 관계를 나타내었다. 용량 C의 역수와 누적 층수 n과의 직선관계로부터 양호한 막의 누적을 알 수 있으며 1/C 축의 절편이 Al₂O₃ 막의 용량에 의한 것으로서 Al₂O₃의 비유전율을 8로서 계산하면 Al₂O₃ 산화막의 두께가 35 Å 이 되는 것이 다른 실험에 의해서도 확인되었다.³⁾ 또한, arachic acid LB 막 시료 및 다른 Hetero 구조의 시료에 대해서도 그림 3과 같은 직선관계가 얻어지며 LB 막의 누적이 양호한 것을 확인할 수 있었다.³⁾

한편, LB 막의 상막 분자는 친수성 부분과 소수성 부분으로 되어있기 때문에 필연적으로 유극성 분자이기 마련이다. 더우기 2형 막으로 누적된 때에는 LB 막의 쌍극자 모멘트가 합쳐진 상태로 됨으로 LB 막은 대단히 큰 분극을 갖게 된다. C₁₂TCNQ 분자는 2형 LB 막으로 누적이므로 하부전극 Al의 자연산화막을 고려하면 결국 Al/Al₂O₃/C₁₂TCNQ/Al 소자가 된다. 이 소자에서 Al-Al의 양 전극을 단락시키면 그림 4와 같이 Hetero 막 내에 매우 큰 전계를 발생시킬 것으로 생각된다. 이 전계를 평가하기 위해 먼저 TSC에 의한 측정을 하였다. 그림 5는 TSC 측정결과로서 활성화 에너지가 0.4~0.5 eV 가 얻어졌다.

LB 막 내에서 TCNQ 상막 분자에 작용하는 전계를 E_s로 하여 분자의 쌍극자 모멘트를 μ_v라 하면, TSC의 활성화 에너지 H와의 사이에

$$H = 2 \mu_v E_s \quad (1)$$

의 관계가 성립하게 된다.¹⁾ E_s를 μ_v에 의해서만 들어진 Lorentz 전계로 보고 계산하면 μ_v = 13~15 debye 가 얻어진다. 또한 TCNQ는 친수성 부분이 정극(+)인 쌍극자이라는 것도 알 수 있었다. 따라서 분극 ±P는 그림 4와 같이 막 내에 생긴 전계 E, E'의 크기는 5 × 10⁶ V/cm 정도로 평가되었다.

이 전계는 이 소자의 Schottky 효과를 측정 하여도 평가할 수 있었다. Schottky 효과의 측정 결과, 측정 결과만을 이용 계산한 TCNQ의 비유전율은 표 1에 나타난 것 처럼 ε_r = 9~10 으로서 용량 측정 결과로부터 얻어진 비유전율보다 상당히 큰 값이었다. 그러나,

그림 4에 나타난 전계 E의 평가 값을 전압 V₀로 환산하여 ε_r을 구하면 ε_r = 4.0~4.5로서 용량 실험치와 비슷한 값을 얻을 수 있었다.

이와 같이 LB 막 Hetero 구조에서는 상당히 깊은 Potential Well이 형성될 것으로 생각된다.³⁾

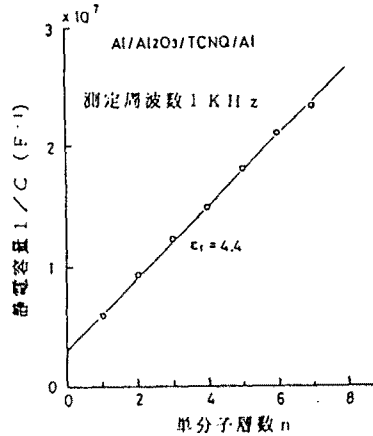


그림 3. LB막의 누적층수와 정전용량과의 관계

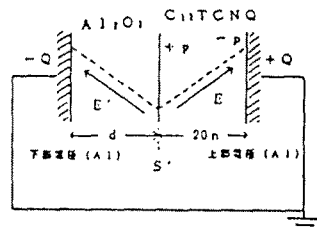


그림 4. LB막 내의 내장전계 발생

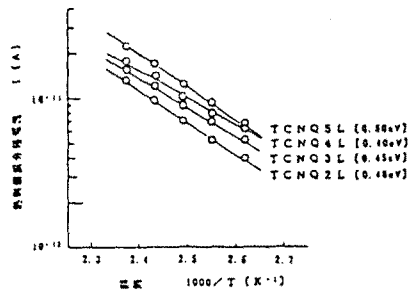


그림 5. Al/Al₂O₃/TCNQ/Al의 TSC

4. LB 막 MIM 소자의 발생전압

LB 막 MIM 소자에는 전압 발생 현상이 관측되어 많은 연구자는 화학 반응의 일종으로 생각하고 있다. 3), 4) 그러나, 필자 등의 측정 결과, 화학 반응으로는 설명이 곤란한 현상이 관측 되었다.

그림 6 은 약 2 년간 측정한 이 소자의 단락 전류와 발생 전압의 일례이다.

그림 7 은 Al 의 산화반응을 제거한 소자의 발생 전압을 표시 하였다. 그림 6 과 그림 7 의 결과는 화학 반응에 의한 것으로는 설명하기 곤란한 현상의 하나라고 생각된다. 상세한 것은 현재 검토 중이다.

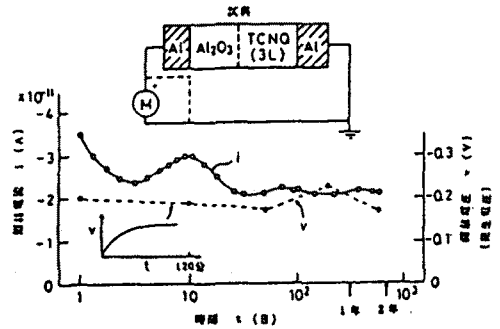


그림 6. 발생전압과 단락전류

5. 결 론

LB 막을 이용, 상막 분자의 쌍극자 농도와 본극을 TSC 로 평가 하였다. LB 막의 경우 전압이 발생하는 특이한 현상을 실험에 의해 확인 하였다.

참 고 문 헌

- 1) T.Hino, Y.S.Kwon & D.Y.Kang, "열자격 전류에 의한 LB 막의 본극 측정", 일본전기학회 논문 A 107, 407, (1987)
- 2) Y.S.Kwon & T.Hino, "LB 막 Hetero 구조에서 내장전계의 발생", 일본전기학회 논문 A 108, 66, (1988)
- 3) Y.S.Kwon, "Ph.D. dissertation", Tokyo Institute of Technology, JAPAN, (1987)
- 4) W.L.Procarione & J.W.Kauffman, " The Electrical Properties of Phospholipid Bilayer Langmuir Films", Chemistry and Physics of Lipids 12, 251, (1974)

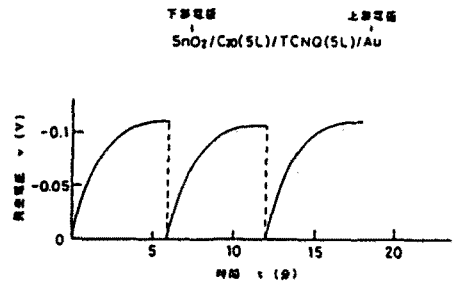


그림 7. 발생전압

표 1. 내장전계를 고려하여 Schottky Plot 로 부터 구한 비유전율

試料 LB 膜 層數 L	LB 膜 內藏電壓 v_0 (前報(1) 計算値)	比誘電率 ϵ_r ($V=v$ 時)	比誘電率 ϵ_r ($V=v+v_0$ 時)
2 L	1.96	9.9	4.4
3 L	1.86	9.6	4.3
4 L	1.76	10.3	4.5
5 L	2.0	9.8	4.0
6 L	2.16	9.6	4.2

(註) v_0 은 시료로 부터 구한 C_{12} TCNO 쌍극자 농도에 LB 막의 두께를 고려하여 구한 값이다.