'96 대한전기학회 하계학술대회 논문집 (1996. 7. 22~24)

말레에이트계 공중합체 LB막의 전기적 특성

°유 승엽, 정 상범, 박 재철', 권 영수

동아대학교 전기공학과
'영진전문대학 전자과

Electrical Characteristics of Maleate Copolymer LB Films

°Seung-Yeop Yoo, Sang-Bum Jung, Jae-Chul Park', Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University
'Dept. of Electronics, Yeungjin Junior College

Abstract

Langmuir-Blodgett (LB) method have been used by many researcher because of its facility to control the thickness of film as molecular order and orientation of molecular. We fabricated MIM device using copolymer LB films of $2C_{18}MA\text{-}VE_2$ and electrical conduction mechanism in ultra-thin LB film were investigated. In our experimental results, the maleate copolymer LB film have the properity of insulator like organic ultra-thin film. Its dielectric constant was about 3.5 and its voltage generation about 0.1 Volt. And Schottky current was apeared as electrical conduction current and Schottky barrier was about 0.9(eV).

1. 서론

최근 유기분자가 가진 분자고유의 기능을 디바이스로 활용하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. 분자고유기능을 전자디바이스로 응용하기 위해서는 초박막의 제작 기술이 매우 중요하다.[1]

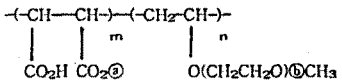
유기초박막의 제작에는 여러방법들이 연구되고 있지만, 분자 크기로써 두께의 제어가 용이하며 분자의 배향, 배열이 자유로운 Langmuir - Blodgett(LB)법이 많은 연구자들에 의해 관심이 되고 있다.[2]

필자들은 LB법에 의해 초박막을 제작한 후, 제작된 LB 초박막의 기초적인 전기물성을 조사하여 초박막 특유의 새로운 전기 현상을 확인 할 수 있었다.[3]

본 연구에서는 말레에이트계 공중합체 LB막 소자에 대한 전기적 성질 및 유전성을 조사하였다.

2. 시료및 실험방법

본 연구에서는 LB막의 안정성 및 기계적 강도 등을 고려하여 말레에이트계 고분자인 $2C_{18}MA\text{-}VE_2$를 시료로 하여 LB초박막을 제작하였다.[4] 분자 구조도는 그림 1과 같다.



$C_{18}MA\text{-}VE_2$ ⓐ = $(CH_2)_{18}H$ ⓑ = 2

Fig. 1 Molecular structure of maleate copolymers

LB막의 제작은 Moving Wall Type장치을 이용하여 표 1과 같은 누적조건에서 2~10층을 수직 부착법에 의해 누적하였다. LB막의 누적을 위해 현미경용 slide glass를 아세톤 및 초음파로 깨끗하게 세척하여 상부 및 하부 전극으로 Al을 각각 5×10^{-6}Torr의 진공도에서 진공증착하였다. 이때 하부전극 위에는 자연산화막 Al_2O_3가 형성하게 된다. 따라서, 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Al / Al_2O_3 / LB Films / Al 로서 그림 2에 나타내었다.

Table.1 Deposition condition of $2C_{18}MA\text{-}VE_2$

Spreading quant.	25 [μl]
barrier speed	50 [mm/min]
수면의 온도	25 [℃]
Surface pressure	25 [mN/m]
기판의 누적속도	하강시 : 50 [mm/min] 상승시 : 30 [mm/min]
pH	5.4

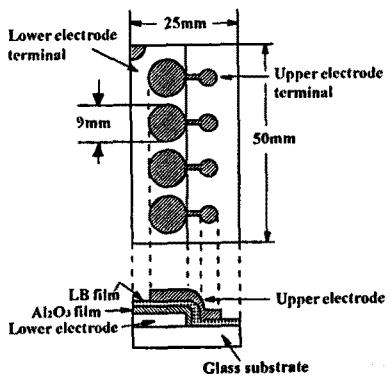


Fig. 2 Schematic diagram of Metal/Insulator/Metal device

한편, 전기적 성질을 조사하기위해 그림 3과 같은 회로로써 전류-전압 특성을 조사하였다. 또한 유전특성을 조사하기위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)를 사용하였다. 이때 전극면적은 0.6cm^{2}으로 하여 실험하였다.

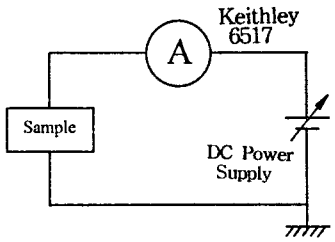


Fig. 3 Schematic diagram of I - V measurement circuit.

3. 실험 결과및 검토

말레에이트계 공중합체(2C$_{18}$MA-VE$_2$)의 π - A isotherms을 실험한 결과 안정한 단분자막이 형성되는 것을 확인한 후, 현미경용 slide glass 기판 위에 LB막을 누적하였다. 이때 누적비는 0.9~1 정도로서 LB막의 누적이 양호하였다.[4]

그림 4는 제작된 시료에 대한 정전용량(C)을 주파수 1(KHz)에서 각 층별로 측정하여 LB막의 누적층수(N)와 시료의 정전용량의 역수 (1/C)의 관계를 나타낸 것으로 1/C~N의 비례하는 특성을 나타내고 있다. 즉, 시료의 정전용량 C와 Al_2O_3의 정전용량을 C_{ox}, LB막의 정전용량을 C_{LB}라고 하면 소자의 용량은 다음과 같다.[5]

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{LB}} \cdot N \qquad (1)$$

그림 4는 식(1)을 만족하는 것으로써 LB막의 누적이 층수별로 잘 누적된 것을 나타내고 있다. 그림 4에서 Y축의 절편 ($\frac{1}{C_{ox}} = 0.7\times10^7 F^{-1}$)으로부터 Al전극에 형성된 자연 산화막의 두께(d_{ox})를 식(2)에 의해서 구할 수 있다.

$$\frac{1}{C_{ox}} = \frac{d_{ox}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{ox} \cdot S} \qquad (2)$$

식 (2)에서 Al_2O_3의 비유전율 (ε_{ox})을 8, 전극의 면적 (S=0.6cm^2)을 각각 대입하여 계산하면, 자연산화막의 두께 (d_{ox})는 약 30Å가 얻어진다. 한편, LB 단분자막의 두께, 전극면적 등을 사용하여 LB막의 비유전율 3.5를 구할 수 있었다.

그림 5는 전류-전압 특성으로서 그림 3의 측정회로를 이용하여 전압을 인가한후 2분후의 전류값을 polt한 것이다. 그림 5에서 알수 있듯이 동일한 전압인가에 대해 전류값은 누적층수가 증가할수록 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 절연성 LB막이 누적되어 누적층수가 증가할수록 저항이 증가하는 것을 의미하는 것으로 LB막의 누적이 양호하다는 것을 나타내고 있다.

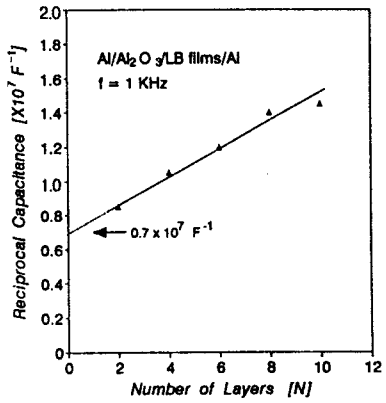


Fig. 4 Number of Layer vs. Reciprocal Capacitance of LB films.

그림 5에서 I-V특성의 기울기(R_N)으로부터 수직방향의 도전율(σ)을 다음과 같이 구할 수 있다.[6]

$$\sigma = \frac{d_{ox} + l \cdot N}{R_N \cdot S} \qquad (3)$$

여기서 l은 LB막 1층의 두께, R_N은 N층의 저항값, S는 전극면적이다. 식 (3)에 의해서 LB막소자의 도전율을 계산하면 8.9×10^{-12}[Scm^{-1}]정도이었다. 따라서 본 실험에서 제작된 LB막의 경우 절연성인 것으로 생각된다.

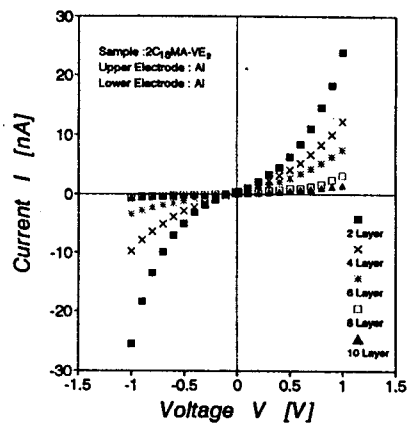


Fig. 5 I-V Characteristics of LB films.

한편, 그림 5의 I - V 특성에서 약 - 0.1volt 정도의 전압발생을 확인할 수 있다. 이와같은 전압발생현상은 LB막의 분극현상에 기인하는 것으로 LB막이 초박막이기 때문에 나타나는 현상으로 알려져 있다.[7] 전압발생 현상에 대해서는 다음기회에 보고하기로 하고 여기서는 생략하였다.

그림 6은 실온(20℃)에서의 ln I~$V^{1/2}$의 특성을 나타내는데 그림 5의 전류-전압특성 가운데 4층을 Schottky plot 한 것이다. Schottky 전류 I는 다음 식으로 나타낼 수 있다.[8]

$$I = AT^2 \cdot \exp[-(\phi_D - \beta_S E^{1/2}) / KT \quad (4)$$

여기서, $A = 4\pi mek^2/h^3$(*Richardson* 정수), ϕ_D는 장벽의 높이, $\beta_S = (e^3/4\pi\varepsilon)^{1/2}$이다.

Al_2O_3에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 E_{OX}, V_{OX}, ρ_{OX}, LB막에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 E_{LB}, V_{LB}, ρ_{LB}라고 하면

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

$$E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = I \cdot \rho_{LB} / S \quad (6)$$

단, S는 전극면적(0.6cm^2)이다.

본 실험에서의 말레에이트계 LB막 소자의 측정결과, $\rho_{OX} = 10^8(\Omega \cdot cm)$, $\rho_{LB} = 10^{12\sim13}(\Omega \cdot cm)$, $d_{OX} \fallingdotseq 30$(Å), $d_{LB} \fallingdotseq 200$(Å)이므로 E_{OX}, V_{OX}는 E_{LB}, V_{LB}와 비교하면 매우 작으므로 무시하여도 좋을 것이다. 따라서, E를 E_{LB}, 인가전압 V를 V_{LB}로 생각할 수 있다.

$$E = E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = V/d_{LB} \quad (7)$$

즉 식(7)를 고려하면 식(4)는 $I \propto \exp V^{1/2}$이 되어 다음과 같이 표시된다.

$$\ln I \sim V^{1/2} \quad (8)$$

그림 6은 식 (8)의 직선관계를 잘 만족시키고 있다. 또한 그림 6의 직선의 기울기로 부터 LB막의 비유전율(ε_{LB})를 구할 수 있다.

$$\beta_s = (e^3/4\pi\varepsilon)^{1/2} = (e^3/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{LB})^{1/2} \quad (9)$$

식 (9)에서 ε_{LB}를 구하면 약 3.8정도가 된다. 이 값은 그림 4에서 구한 LB막의 유전율 3.5와 잘 일치한 크기이다.

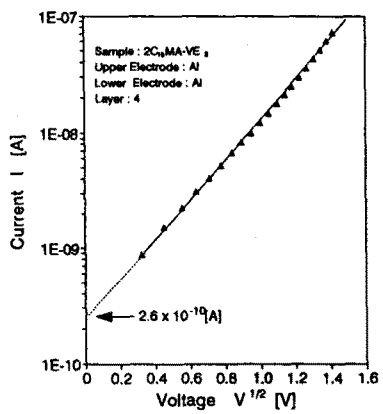


Fig. 6 Characteristics of Schottky current.

따라서, 그림 6에서 측정된 전류는 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다. 한편 Al전극과 Al_2O_3사이의 장벽은 1.5~2.0(eV)정도이며, Al전극과 LB초박막사이의 장벽의 높이는 1.2~1.3(eV)정도로 보고 되어있다.

그림 6에서의 Schottky plot의 Y축 절편의 전류값(I_0)을 이용하여 Schottky 장벽의 크기를 계산할 수 있다.

$$\phi_D = (KT \cdot \ln \frac{AT^2}{I_0 \cdot S}) / e \quad (10)$$

여기서 $A = 120\times10^4[Am^{-2}/\deg^{-2}]$, $T = 300K$, $I_0 = 2.6\times10^{-10}(A)$, $S = 0.6(cm^2)$를 각각 대입하면, $\phi_D \fallingdotseq 0.94(eV)$정도가 된다. 이 값은 TCNQ LB막에서의 장벽의 높이 1.3(eV)보다는 조금 작은 값을 나타내고 있다. 이와같이 ϕ_D의 크기와 분자의 고유 성질에 관한 특징에 대해서는 현재 검토중이다.

4. 결론

말레에이트계 LB막을 제작하여 전기적 성질 및 유전성을 조사하였다. 실험결과 말레에이트계 LB막은 절연성 물질로서 유기초박막이 가진 고유특성을 나타내었다. 즉, 3.5정도의 비유전율과 약 0.1Volt의 전압이 발생하였으며, Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 밝혀졌다. 이때 Schottky 장벽은 0.9(eV)정도이었다

본 연구에서 얻어진 전기적 성질은 장래 초박막 소자 및 분자 소자의 개발에 유용하게 이용될 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단연구비(과제번호:951-0911-004-2)의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

[1] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dakker, New York, 1982.
[2] 권 영수, "분자소자 " 전자공학회지 16권 5호, p.434, 1989.
[3] Y.S. Kwon and T. Hino, "Generation of Inner Electrical Field in Hetero Structure of LB Films", Trans. IEE. Jpn. 106-A, p.66, 1988.
[4] 권 영수, et al, "말레에이트계 LB막의 누적 특성", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회, pp.99~102, 1994.
[5] Y.S. Kwon, M. Kushina, and T. Hino, "Generation of Potential Well in LB Hetero films", Trans. IEE Jpn. 110-A, p.630, 1990.
[6] 권 영수, et al, " LB초박막의 누적기술과 이방성 전기전도 " 전기학회논문지, 40권 1호, pp.82~90, 1991.
[7] 권 영수 et al, " 기능성 초박막을 이용한 Electret 소자의 제작과 전기물성에 관한 연구 - LB초박막 TCNQ의 전기전도 특성 - " 전기학회논문지 40권 5호, pp.489~495, 1991.
[8] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John wiley & Sons, 1981, p.250.