

## LB 초박막 커패시터의 제작 및 특성 (II)

# Fabrication and Characteristics of LB Ultra-thin Film Capacitor (II)

유 승엽, 박 재철\*, 권 영수

동아대학교 공과대학 전기공학과  
\*영진전문대학 전자과

Seung-Yeop Yoo, Jae-Chul Park\*, Young-Soo Kwon

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

### Abstract

We had experiment using LB method that can fabricate molecular order ultra-thin film below 100Å. LB method has known as main technology of information society in 21C, because it is not only free orientation and alignment of molecular but also ability of thickness control as molecular order. In this paper, the fabricated condition and physical properties of functional ultra-thin film of molecular order was investigated and highly efficient ultra-thin film capacitor was fabricated by using ultra-thin LB film for application as electronic device. Possibility of ultra-thin film capacitor was researched by analyzing and measuring electrical properties. Polyimide ultra-thin LB film capacitor was fabricated, ensured theoretically and experimentally its possibility in range of 10Hz~1MHz through its frequency characteristics.

### 1. 서 론

유기초박막의 제작기술 가운데 100Å 이하의 분자단위의 초박막이 제작 가능한 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다. LB법은 유기분자의 배향·배열이 자유로울 뿐만 아니라 분자 order로서 두께의 제어가 가능하여 21세기 정보화 사회의 중심 기술로 알려져 있다.<sup>1-3)</sup>

필자들은 분자 order의 기능성 유기 초박막의 제작 기술을 확립하기 위하여 LB법에 의하여 초박막을 제작하며, 제작된 LB초박막을 전자소자로서 활용하기 위하여 에너지 절약이 가능한 고효율형 초박막

커패시터 개발에 대한 연구를 추진하고 있다. 전보<sup>4)</sup>에서는 LB법으로 제작된 초박막 커패시터에 대한 주파수 특성을 측정 분석하여 초박막 커패시터의 가능성을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 LB막 내부에 흐르는 전류는 터널 전류가 지배적이기 때문에 유전손실이 크게 되어 커패시터로서 실용성에 문제가 있다는 점에 중점을 두어 유전손실을 개선시키는 방법으로 헤테로 LB막 커패시터를 제작하여 유전성 및 전기특성을 조사하였다.

### 2. 시료 및 실험방법

본 연구에서는 polyimide LB막을 시료로하여 LB막을 제작하여 실험하였으며, 사용한 기판은 현미경용 slide glass를 사용하였으며 기판은 유기물을 깨끗히 청소한 다음 기판을 친수성으로 화학처리한 후 증류수로서 초음파 청소하여 실험하였다.

하부전극은 알루미늄(Al>99.99%)을 진공증착( $2 \times 10^{-5}$ Torr)하여 사용하였는데, 이때 glass 기판 위에는  $Al_2O_3$ 의 자연산화막이 형성되게 된다. 따라서 본 연구에서 제작한 소자의 구조는  $M/I_1/I_2/M$ 의 평행평판 커패시터이다. 여기서,  $I_1$ 은  $Al_2O_3$ 이며,  $I_2$ 는 polyimide LB막이다. Polyimide LB막의 누적은 보통 사용되고 있는 수직부착법에 의해서 Z형의 LB막을 1층~10층까지 누적하였다.

한편, 본 연구에서는 유전손실의 개선 방법으로서  $Al/Al_2O_3/PI/Al/Al_2O_3/PI/Al$ 구조의 헤테로 LB 초박막 커패시터를 제작하였다. 이것은  $Al/Al_2O_3/PI/Al$ 구조

를 2층 적층한 것과 같은 구조이다. 제작한 소자는 상부전극과 하부전극사이에 중간전극을 만들어서 3단자 구조의 소자를 제작하였다. 측정방법은 하부전극-중간전극, 중간전극-상부전극, 하부전극-상부전극사이에 대해서 각각 실험하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 용량과 단분자층수의 관계를 나타내었다. 각 주파수 특성은 직선적으로 변화하는데<sup>5,6)</sup>,  $C_1$ (polyimide LB막의 용량)과  $C_2$ (자연산화막의 용량)로서 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{dn}{S\epsilon_r\epsilon_0} + \frac{1}{C_2} \quad (1)$$

여기서 S는 전극면적, d는 LB막의 두께,  $\epsilon_r$ 은 비유전율,  $\epsilon_0$ 은 진공 유전율이다. 그림에서 직선의 기울기를 구하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{C_{1n}} = \frac{d}{S\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2)$$

여기서  $S=20 \text{ mm}^2$ ,  $d=4\text{\AA}$ 를 각각 식 (10)에 대입하면  $\epsilon_r = 5.3$  정도가 얻어진다.

Polyimide 수지의 비유전율은 3~4로 알려져 있기 때문에 본 실험에서 측정된 LB막의 비유전율의 값이 조금 크게 관측되었다. 이것은 LB막의 경우에는 분자가 규칙적으로 패킹(packings)되어 있기 때문으로 생각된다. 또한, 그림 1에서  $1/C$ 의 절편 1은 주파수가 낮으면 점점 작아지고 있음을 알 수 있다.

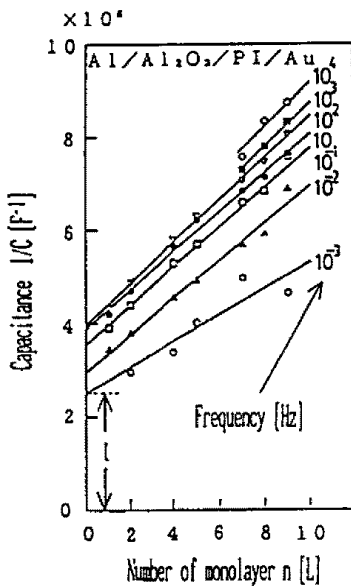


Fig. 1. Characteristics of capacitance and deposition layer.

이와 같은 현상은 식 (1)에서 절편이  $1/C_2$ 의 값을 나타내는 것에 상당하기 때문에,  $C_2$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 용량)의 값이 주파수가 낮아지면 증가하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 두께가 상대적으로 감소하고 있기 때문으로 생각된다. 그림 2에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 용량-주파수 관계를 나타내었다. 그림 2는 그림 1에서 절편을 기준으로 하여 다시 표시한 것으로서  $C_2$ 의 값이 주파수가 증가하면 감소하여 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉,  $C_2$ (그림에서  $C_{ox}$ )가 일정한 값에서는 주파수 의존성이 없음을 말하는 것이다. 한편,  $C_1$ (polyimide의 용량)의 경우에는 식 (1) 및 그림 1에서 알 수 있듯이 주파수 의존성이 거의 없음을 알 수 있다.

그림 3은 polyimide LB막 2층의 MIM 소자에 대한 Fowler-Nordheim Plot를 표시한 것이다. B 구간의 직선관계는 Tunnel 전도를 나타내고 있는 것으로 생각되며, 저전계 A구간은 삽입도에 나타낸 것처럼 지수함수의 관계로서 A구간 역시 저전계 Tunnel 전도를 나타내고 있다.

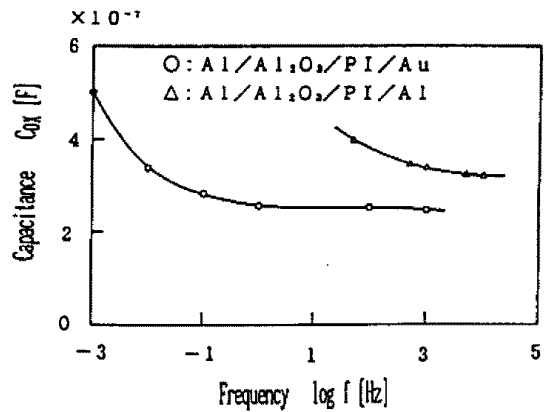


Fig. 2. Capacitance and frequency characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

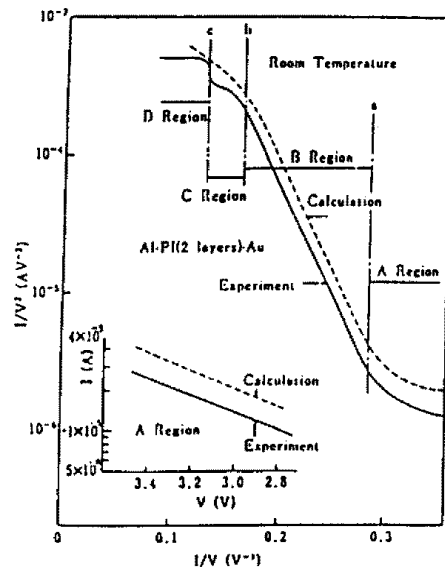


Fig. 3. Fowler-Nordheim Plot

한편, C구간에서의 갑작스러운 전류의 증가는 polyimide LB막의 절연 파괴를 나타내는 것으로 생각된다. 상기의 절연파괴 전압은 약 8 Volt이며 이 정도의 파괴전계가 된다면 흐르는 전류는 크게 될 것으로 예상된다. 한편 3 Volt 정도의 전압 인가에서 이 소자의 저항율은  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  정도로서 상당한 절연성을 가지고 있다는 것이 확인되었다. 또한 이 소자에는 30Å 정도의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  절연막이 포함되어 있으므로 polyimide LB막의 두께가 약 8Å이므로 단순히 38Å 정도의 절연막으로 생각할 수 있다. 따라서 38Å 두께의 절연파괴 전압을 나누어서 절연파괴 전계를 계산하여도  $2 \times 10^7 \text{ Volt/cm}$  정도로 대단히 높은 전계가 된다.

유기박막의 절연파괴 전계는  $10^6 \text{ Volt/cm}$  정도의 order이며 진공중 극 저온에서 측정하였을 경우  $10^7 \text{ volt/cm}$  정도로 알려져 있다. 본시료의 경우에는 실온 대기중에서 측정한 것으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$  막과 polyimide LB막에 균일하게 인가되어 졌다고 하여도  $2 \times 10^7 \text{ Volt/cm}$ 의 절연파괴 전계를 나타내는 것이다. 특히  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 은 비유전율이 8로서 크며 저항율도  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  정도로서 polyimide 수지의  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 비교하면  $10^5$  정도 작은 저항율이기 때문에 전압은 주로 polyimide LB막만 인가되어 LB막의 경우에는 파괴 전계가  $10^8 \text{ Volt/cm}$ 에 이른다고 생각 되었다.

그림 2에서 알 수 있듯이 그림 1의 결과에서는 주파수 변화에 대해  $1/C$ 과 누적층수  $n$ 의 관계는 직선적으로 변화하고 있는데, 이때 직선의 기울기는 거의 변화하지 않고 있다. 이것은 단분자층수에 따라서 용량의 변화가 관측되지 않고 있음을 말하는 것이다. 그러나, 절편 1 즉,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 용량  $C_{ox}$ 는 주파수가 작을 수록 증가하였다. 이와 같이 주파수 변화에 대해 시료의 용량이 증대하는 것은 LB막과 직렬로 연결된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 용량이 증가하기 때문이라는 것을 알 수 있다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  자연 산화막은 polyimide막에 비해 저항이 매우 작으며 캐리어가 교류 전압의 인가에 의해  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막내에 출입하지만, 주파수가 낮으면 Al전극으로 부터  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막으로 캐리어가 침입하게 된다. 이때 캐리어 침입으로 인해 전극이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막내에 들어간 상태가 되어 상대적으로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막이 얇게 되어 용량이 증가하게 되는 것이다.

그림 4은 용량역수  $1/C$ 과 LB막의 누적층수  $n$ 의 관계이다. LB막의 누적층수는 하부-중간 전극 및 중간-상부전극사이에 각각 4, 7, 8층을 누적하였으며, 하부-상부전극사이에 2배의 8, 14, 16층을 각각 누적하였다. 그림 4은 식 (1)을 만족시키는 직선관계를 나타내고 있다. 그림 중에 표시한 것처럼 하부-중간과 중간-상부전극 사이에 형성되어 있는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 두께는 53.1Å이었으며, LB막의 비유전율은 1.9이었다.

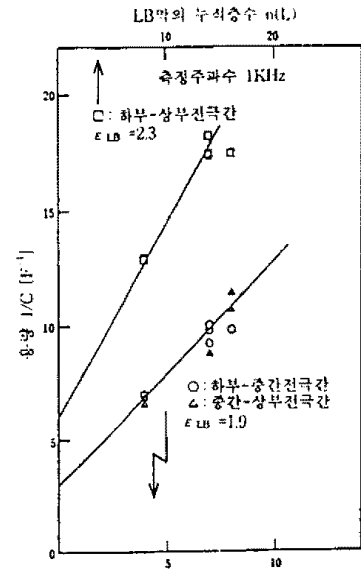


Fig. 4. Relation of deposition layers and capacitance

한편, 하부-상부전극사이의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 두께는 106Å, LB막의 비유전율은 2.2이었다. 이것은 하부-상부전극사이의 용량이 하부-중간전극과 중간-상부전극사이의 용량의 합성용량과 거의 같은 값이었다. 또한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 막의 두께 역시 거의 2배에 상당한 것을 나타내고 있다.

따라서, LB막이 하부-중간 전극사이와 중간-상부전극사이에 양호하게 누적된 것을 알 수 있다. 그림 5는 LB막 7층 시료에 대한 유전손실  $\tan \delta$ 의 Bias Voltage 특성을 나타낸 것이다. 측정방법은 하부-중간전극, 중간-상부전극, 하부-상부전극 사이에 대한 측정값으로서 오른쪽의 중간전극, 상부전극, 상부전극에 각각 +전압을 인가한 경우이다. 하부-중간전극사이와 중간-상부전극사이에 유전손실  $\tan \delta$ 는 약 0.1로서 상당히 큰 값이었다.

한편, 하부-상부전극 사이의  $\tan \delta$ 는 0.03정도로서 상당히 작은 값이었다.

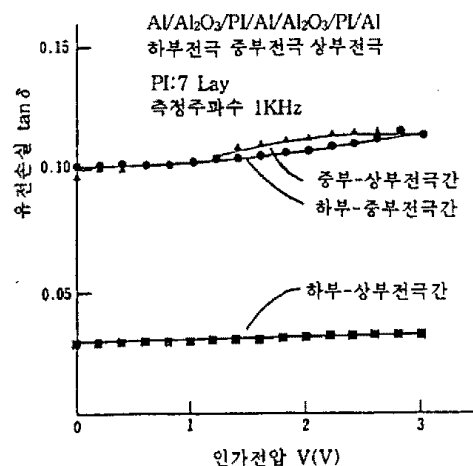


Fig. 5. Relation of bias voltage and dielectric loss

즉 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al구조로 커패시터를 제작함으로써 유전손실 tan δ가 상당히 개선되는 것을 알수있다. 현재 여러 종류의 시료에 대해서 실험을 진행하고 있는데 커패시터의 구조를 개선시킴으로서 약 2/3~1/10정도로 유전손실 tan δ가 개선될 것으로 예측이 된다. 본 연구에서는 LB막의 누적층수가 4층에서 8층으로 증가할수록 유전손실의 개선이 크게 측정되었는데 그 이유에 대해서는 아직 불명이다. 상기 실험 결과와 비교하기 위해서 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al구조의 소자를 각각 다른 기판상에 누적하여 커패시터를 제작하였다. 제작한 소자를 별도로 유전손실을 측정하였으며, 두개의 소자를 도선으로 직렬로 연결한 후 유전손실을 측정하여 서로 비교하였다. 측정결과, 커패시터 2개를 서로 직렬로 연결한 경우에는 유전손실이 개선되지 않았다. 즉, 커패시터의 구조를 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al구조로 한 경우에만 유전손실의 개선을 확인할 수 있었다.

그림 3에서 알수 있듯이 polyimide의 경우에 단분자층의 두께가 약 4.2Å 정도인 LB막을 몇층정도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막위에 누적함으로써 본 연구에서 제작한 커패시터소자의 저항값이 10<sup>2</sup>(Ω)정도에서 10<sup>7</sup>(Ω)까지 약 10<sup>5</sup>배 이상 상승시키는 현상이 있기 때문에 Hetero 구조의 초박막 커패시터의 실현이 가능한 것으로 생각된다. 그 이유로서는 polyimide LB막의 터널장벽의 potential으로써 설명이 가능하다. 즉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막의 저항이 polyimide 막의 저항에 비해 10<sup>5</sup>배 정도 작기 때문에 인가전압은 대부분이 polyimide LB막에 걸리게 됨으로 전류는 polyimide 막 만으로서 제어 되게 된다.

따라서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막은 전극과 동일한 역할만을 하게 된다. 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막의 전자밀도(페르미레벨 가까운 Trap전자)가 금속의 자유전자밀도보다 매우 작기 때문에 polyimide막을 통하여 흐르는 터널전류는 금속 전극의 경우보다 대단히 적게 된다.

따라서, polyimide LB막은 초박막이기 때문에 평균자유행정보다 더 얇을 것으로 생각되며 또한 전류도 매우 작기 때문에 LB막이 10<sup>8</sup>V/cm의 고전계에 견딜수 있는것이다. 한편 터널장벽의 두께 d는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$d = 3.05 \times 10^{-10} (\alpha^3 \beta)^{1/4} \quad (3)$$

여기서 α는 중전계에서의 I<sub>n</sub>(전류)와 전압의 기울기, β는 고전계에서의 I<sub>n</sub>(전류/전압<sup>3</sup>)과 1/전압의 기울기이다. 식 (3)에 의해서 본 연구에서 제작한 커패시터의 터널 장벽은 polyimide LB막의 두께에 상당한 것이 실험결과 확인되었다.

따라서, 본연구에서 제작한 커패시터의 경우에는

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막과 polyimide LB막의 Hetero구조로 구성되었기 때문에, 터널 전류가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막에 의해 충분히 제어될수 있었다. 또한, polyimide LB막의 경우 매우 얇은 초박막이기 때문에 polyimide LB막이 터널 장벽이 됨으로서 단위 면적당 1μF/cm<sup>2</sup>의 대용량 Capacitor가 될 수 있었다고 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 제작한 커패시터의 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막과 polyimide LB막의 Hetero구조로 구성되어 있기 때문에, 터널전류가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막에 의해 충분히 제어될 수 있었다. 또한 polyimide LB막이 초박막으로 매우 얇기 때문에 터널장벽으로서 단위면적당 1μF의 대용량의 커패시터가 될 수 있다고 생각된다.

LB 초박막 커패시터를 실용화 시키기 위해 유전손실 tan δ를 개선 시키는 연구를 시도하였다. 즉, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI/Al의 Hetero 구조로서 커패시터를 시작하여 실험함으로써 약 2/3~1/10정도 개선시키는 데 성공하였다. 따라서, Polyimide 초박막 커패시터의 실현이 가능한 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

본 연구는 한국전력공사의 기초전력공학공동연구소 (과제번호:94-033) 지원에 의해 수행되었음.

#### 참고문헌

- 1) 三浦近衛, "實用化へのシナリオできた「LB」膜", Nikkei New Materials, vol.10, pp.40-65, 1987.
- 2) 岩本光正, 森泉豊榮 外, "小特輯, 電氣電子材料からみた有機超薄膜の製造法と期待される應用分野", 日本電氣學會紙, 107卷 9號, pp.871-895, 1987.
- 3) 권 영수, Hino Taro, 강 도열, "Langmuir-Blodgett막과 미래의 Electronics 소자", 전기전자재료학회지, 2권, 1호, pp.1-13, 1989.
- 4) 최 용성, 신 훈규, 권 영수, "LB 초박막 커패시터의 제작 및 특성(I)", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp.277~280, 1995
- 5) G. Roberts et al, "AC and DC Conduction in Fatty Acid Langmuir Films", J. Phys., Vol. 11, pp.2077-2085, 1978
- 6) Michio et al, "Structure-Dependent Feature of Electron Transport in Langmuir Multilayer Assemblies" Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 50, pp.183-200, 1979