

Maleate계 공중합체 LB막의 전기 및 유전 특성

Dielectric and Electric Properties of Maleate Copolymer LB Films

유 승엽*, 정 상범, †박 재철, 권 영수

동아대학교 전기공학과
영진전문대학 전자과†

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

We investigated electric and dielectric properties of MIM device using Maleate Copolymer LB films.

The thickness of maleate copolymer LB film by ellipsometry measurements and X-ray diffraction pattern was about 27~30[Å]. The maleate copolymer LB film have the property of insulator like organic ultra-thin film. The electric conduction was Schottky current measured by I-V characteristics, and the conductivity was $10^{-15} \sim 10^{-14}$ [S/cm]. Dielectric constant was about 5.0~6.0 by various measurement: I-V, frequency-dependent dielectric properties. Schottky barrier was about 0.9~1.0(eV). By relation between log I and 1/T, activation energy was 0.74(eV). Frequency-dependent dielectric properties was orientational polarization by the dipole

1. 서론

최근 '분자소자(Molecular Electronics)' 라고 하는 새로운 개념이 주목을 받고 있다. 이것은 유기 분자를 이용하여 분자 1개가 가진 기능을 전자 디바이스로서 활용하려고 하는 것이다. 이를 위해서는 유기 분자의 초박막 기술이 필요하다. 초박막 기술의 하나로서는 Langmuir-Blodgett(LB)법이 널리 알려져 있다.[1] LB법은 다른 초박막 기술과 비교하여 분자 order로서 제어, 배열, 배향등 많은 장점을 가지고 있다.[2]

본 연구에서는 말레에이트계 공중합체 C₁₈MA-VE₂를 시료로 하여 LB 초박막을 제작하여 Ellipsometry, X-ray 회절로 통해 두께를 확인하였다. 또한, Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 구

성하여, MIM소자에 대한 전압-전류 특성, 전류-온도 특성, 주파수 변화에 의한 유전 현상을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 말레에이트계 공중합체인 C₁₈MA-VE₂로서 분자 구조도는 그림 1과 같다.[3]

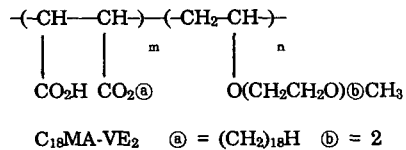


Fig. 1 Molecular structure of maleate copolymer

LB막의 제작은 Moving Wall Type장치(NL-LB200-MWC)을 이용하여 Y-Type으로 1, 3, 5, 7, 9층을 누적하였으며, 상·하부 전극은 Al을 6×10^{-6} Torr의 진공에서 증착하였다. 이때 하부전극 위에 자연산화막 Al₂O₃가 형성되므로 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Al / Al₂O₃ / LB Films / Al 로서 그림 2에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 검토

말레에이트계 공중합체(C₁₈MA-VE₂)의 π-A isotherms를 실험한 결과, 안정한 단분자막이 형성되는 것을 확인한 후, 현미경용 slide glass 기판 위에 LB막을 누적하였다. 이때 누적비는 0.9~1.1정도로서 LB막의 누적이 양호하였다.

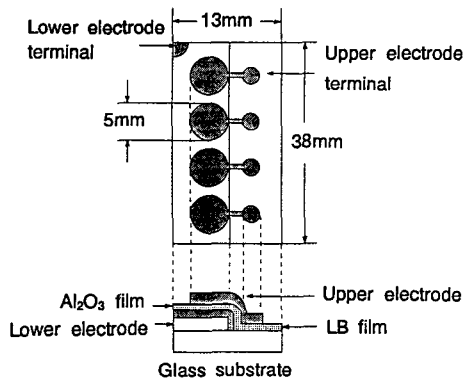


Fig. 2 Schematic diagram of MIM device

그림 3은 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 것이다. 그림 3의 결과는 1/C~N의 비례하는 특성을 나타내고 있으므로 LB막의 누적이 층수별로 잘 누적된 것을 나타내고 있다. 그림 3에서 Y축의 절편 ($1/C_{ox} = 2 \times 10^6 F^{-1}$)으로부터 Al전극에 형성된 자연 산화막의 두께 (d_{ox})를 계산할 수 있는데[4], 계산한 두께는 25~30 Å 이었다. 한편, LB 단분자막의 두께, 전극면적등을 사용하여 LB막의 비유전율은 5.0~6.0임을 알 수 있었다.

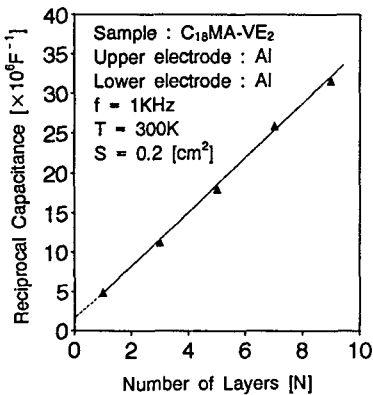


Fig. 3 Number of layer vs. reciprocal capacitance of LB films.

그림 4은 silicon wafer를 친수성으로 화학처리하여 표 1과 같은 누적조건에 의해 Y-type으로 1, 3, 5, 7층을 누적하여 Elipsometry(RUDOLPH RESEARCH, Auto ELII)로 측정된 두께값을 plot한 것이다. C₁₈MA-VE₂ LB막의 경우에 1층당 두께는 약 27~30[Å]이었다.

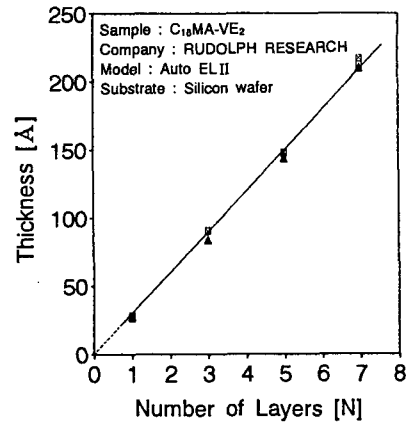


Fig. 4 Number of layer vs. thickness of LB films.

그림 5은 Elipsometry 측정 방법과 같은 조건으로 silicon wafer위에 13층을 누적한 LB막에 대한 X선 회절이다. 그림 5으로부터 Bragg 조건을 만족시키는 LB막의 수직방향에 대한 격자 간격을 계산하여[5] LB막의 두께를 얻은 결과는 27~30 Å이었다.

따라서, 그림 4 및 5에서 얻어진 LB막의 두께는 C₁₈MA-VE₂ 분자의 화학 구조로부터 계산한 이론값과 일치한 결과이다.

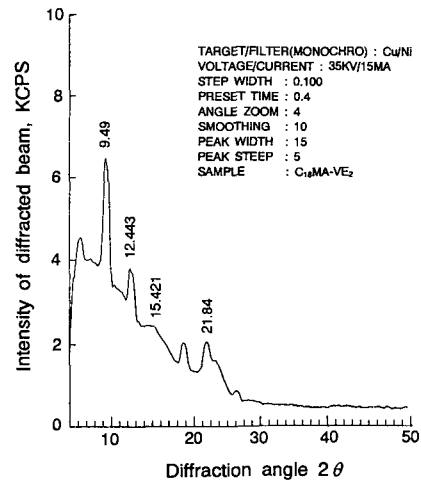


Fig. 5 X-ray diffraction of LB films.

그림 6는 전압-전류 특성으로서 전압을 인가한 후 2분후의 전류값을 plot한 것이다. 그림 6에서 I-V특성의 기울기로부터 수직방향 LB막소자의 도전율(σ)을 계산하면 $10^{-16} \sim 10^{-14} [S/cm]$ 정도 이었다. 따라서 본 실험에서 제작된 LB막의 경우 절연성 물질에 상당한 크기의 저항값을 가지는 것으로 생각된다.[6]

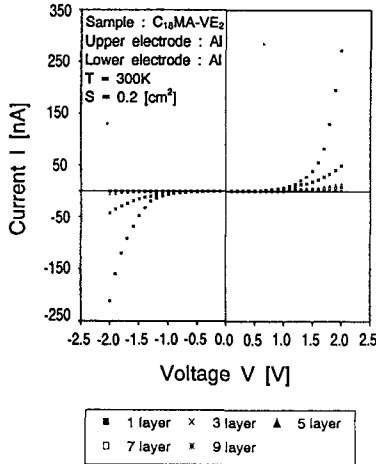


Fig. 6 I-V characteristics of LB films.

그림 7은 실온에서의 $\ln I \sim V^{1/2}$ 의 특성을 나타낸 것으로 그림 6의 전압-전류특성 가운데 1층을 Schottky plot한 것이다. Schottky 전류 I는 다음 식으로 나타낼 수 있다.[7]

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

여기서, $A = 4\pi meK^2/h^3$ (Richardson 정수), ϕ_D 는 장벽의 높이, $\beta_S = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이다.

한편, Al_2O_3 에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 E_{OX} , V_{OX} , ρ_{OX} , LB막에 걸리는 전계, 전압, 저항율을 E_{LB} , V_{LB} , ρ_{LB} 라고 하면

$$E_{OX} = V_{OX} / d_{OX} = I \cdot \rho_{OX} / S \quad (2)$$

$$E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = I \cdot \rho_{LB} / S \quad (3)$$

단, S는 전극면적($0.2cm^2$)이다.

본 실험에서의 말레에이트계 LB막 소자의 측정결과, $\rho_{OX} = 10^8 (\Omega \cdot cm)$, $\rho_{LB} = 10^{14-15} (\Omega \cdot cm)$, $d_{OX} = 25-30(A)$, $d_{LB} = 27-30(A)$ 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.

$$E = E_{LB} = V_{LB} / d_{LB} = V/d_{LB} \quad (4)$$

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

$$\ln I \sim V^{1/2} \quad (5)$$

그림 7은 식 (5)의 직선관계를 잘 만족시키고 있다. 또한 그림 7의 직선의 기울기로 부터 LB막의 비유전율 (ϵ_{LB})를 구할 수 있다.

$$\beta_S = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2} = (e^3/4\pi\epsilon_0\epsilon_{LB})^{1/2} \quad (6)$$

식 (6)에서 ϵ_{LB} 를 구하면 약 5.0~6.0가 된다. 이 값은 그림 3에서 구한 LB막의 유전율 5.0~6.0와 잘 일치한 크기이다. 따라서, 그림 7에서 측정된 전류는 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다.

그림 7에서의 Schottky plot의 Y축 절편의 전류값(I_0)을 이용하여 Schottky 장벽의 크기를 식 (7)에 의해서 계산할 수 있다.[8]

$$\phi_D = (KT \cdot \ln \frac{AT^2}{I_0 \cdot S}) / e \quad (7)$$

여기서 $A = 120 \times 10^4 [Am^{-2}/deg^{-2}]$, $T = 300K$, $I_0 = 9 \times 10^{-12}(A)$, $S = 0.2(cm^2)$ 를 각각 대입하면, $\phi_D \approx 0.9 \sim 1.0(eV)$ 가 된다.

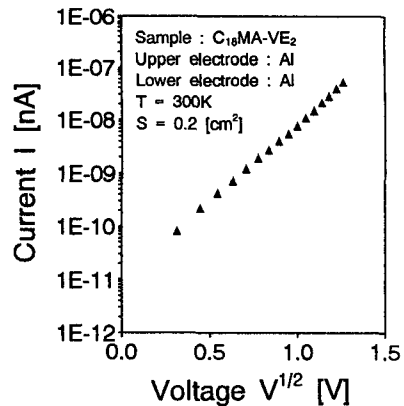


Fig. 7 Characteristics of Schottky current.

그림 8은 $\ln I \sim 1/T$ 의 특성을 나타내는 것으로 그림 6의 전압-전류 특성 가운데 7층을 $30 \sim 75^\circ C$ 의 온도 영역에서 전압별로 plot한 것이다. 전류의 온도 특성은 식 (8)과 같은 Arrhenius의 식으로 나타낼 수 있다.[9]

$$I = I_0 e^{-H/kT} \quad (8)$$

여기서 T는 절대온도, k는 볼츠만 상수, H는 전류의 활성화 에너지이다. $\ln I \sim 1/T$ 의 직선의 기울기로 부터 LB막의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 0.74(eV) 정도이었다.

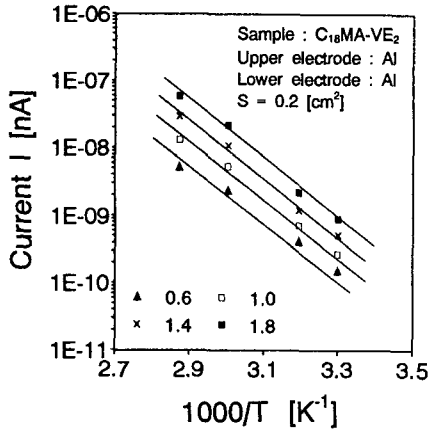


Fig. 8 Temperature dependence of current.

한편, 시료의 주파수에 따른 유전 현상을 알아보기 위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)로 주파수(5Hz~13MHz)에 대한 conductance G와 susceptance B를 측정하여 복소 유전율 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 을 계산하였다.[10]

그림 9는 실온에서의 주파수 변화에 따른 복소 유전율의 변화를 plot한 것이다. 실수부 유전율(ϵ')은 저주파수에서 5.6정도이었으나 주파수가 증가함에 따라 $\sim 10^4$ Hz까지 서서히 감소하다가 약 10^5 Hz부터 급격히 감소하여 유전 분산이 일어남을 알 수 있다. 또한, 허수부 유전율(ϵ'')은 유전 분산이 일어나는 10^5 Hz 대역에서 피크를 이루며 유전 흡수를 나타내고 있다. 따라서, LB막 소자에서의 유전 특성은 쌍극자에 의한 배향 분극에 기인하는 것으로 추정된다.[11]

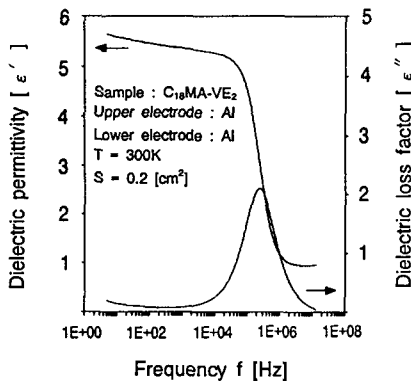


Fig. 9 Dielectric dispersion and absorbance

4. 결론

말레에이트계 공중합체($C_{18}MA - VE_2$) LB막의 MIM소자에 대한 전압-전류, 전류-온도 주파수 변화에 의한 유전 현상을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Elipsometry 및 X-ray 회절에 의해 측정된 LB막의 1층당 두께는 27~30 Å이었다.
2. LB막의 유전율은 5.0~6.0정도이었다.
3. 전압-전류 특성으로부터 LB막의 도전율(σ)은 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ [S/cm] 정도로 절연성이었다.
4. MIM소자에 대한 전기전도는 Schottky성의 전도가 지배적이었고 Schottky 장벽은 0.9~1.0(eV)이었다.
5. 전류-온도 특성으로부터 활성화 에너지는 0.74 (eV) 정도이었다.
6. 주파수 변화에 의한 유전 특성은 쌍극자에 의한 배향 분극에 기인함을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단연구비 (과제번호:951-0911-004-2) 및 동아대 교비 연구비의 지원에 의해 수행되었음

참고문헌

- [1] F.L. Carter, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [2] 권 영수, "분자소자" 전자공학회지 16권 5호, p.434, 1989.
- [3] Y.S. Kwon et al, "An imide cross-linking and concurrent skeletonization of Langmuir - Blodgett films composed of two oppositely charged polymers", Thin Solid Films, 244, pp.710~713, 1994.
- [4] 권 영수의 4명, "LB초박막의 누적기술과 이방성 전기 전도" 전기학회논문지, 40권 1호, pp.82~90, 1991.
- [5] William F. Smith, "Principles of Materials Science and Engineering", McGraw-Hill Book Company, p.98, 1986.
- [6] YASAKU WADA, "Electrical Properties of Polymers", SHOKABO, TOKYO, p.113, 1987.
- [7] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1981, p.403.
- [8] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, 1981, p.280.
- [9] 日野太郎, "電氣材料物性工學", 朝倉書店, 1985, p.129.
- [10] Y.S. Kwon et al, "Annealing Temperature-Dependent Dielectric Properties of C_{22} -Quinolinium(TCNQ)Langmuir-Blodgett Films" Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 267, pp.305~310, 1995.
- [11] 電氣學會大學講座, "誘電體現象論", 日本電氣學會, p.120, 1978.