

통신용 부품제조를 위한 유기초박막의 전자특성에 관한 연구

송진원*, 조수영**, 김영근***, 김형곤****, 이경섭*****

*동신대학교 대학원 전기전자공학과의, **성화대학 전기과, ***광주보건대학 방사선과

****조선이공대학 전기과, *****동신대학교 전기공학과

Photo Displacement Properties of Nano structure Organic Ultra Thin Films

Jin-Won Song*, Su-Young Cho**, Young-Gun Kim***, Hyung-Gon Kim****, Kyung-Sup Lee*****

*Dept. of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University. grad.

**Dept. of Electrical, Sunghwa Collage

***Dept. of Radiotechnology, Kwang-ju Health Collage

****Dept. of Electrical, Chosun College of Science & Technology

*****Dept. of Electrical Eng., Dongshin University

Abstract

Maxwell displacement current (MDC) measurement has been employed to study the dielectric property of Langmuir-films. MDC flowing across monolayers is analyzed using a rod-like molecular model. A method for determining the dielectric relaxation time τ of floating monolayers on the water surface is presented. MDC flowing across monolayers is analyzed using a rod-like molecular model. It is revealed that the dielectric relaxation time τ of monolayers in the isotropic polar orientational phase is determined using a liner relationship between the monolayer compression speed a and the molecular area A_m . Compression speed a was about 30, 40, 50mm/min.

LB layers of Arachidic acid deposited by LB method were deposited onto slide glass as Y-type film. The physicochemical properties of the LB films were examined by UV absorption spectrum, SEM and AFM.

The structure of manufactured device is Au/Arachidic acid/Al, the number of accumulated layers are 3~9. Also, we then examined of the MIM device by means of I-V. The I-V characteristic of the device is measured from -3 to +3[V]. The insulation property of a thin film is better as the distance between electrodes is larger.

Key Words : Maxwell displacement current (MDC), MIM device

1. 서 론

최근 산업전기전자 분야에서 처리해야할 정보의 질이 격변하고 양이 급증하면서 관련 전기전자기술이 급속하게 발달하고 있으며, 특히 소자의 대용량화, 고집적화, 박막화를 목표로 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 유기재료를 이용한 기능성 소자의 발현은 초박막화를 통한 단분자막과 규칙적으로 배열, 배향되어진 적층막을 통해 가능하게 된

다.^{[1]-[4]}

초박막 형성기술로서는 Langmuir-Blodgett(LB)법에 의한 누적배향막 형성, 팡 CVD(chemical vapor deposition)법에 의한 박막형성, 플라즈마 반응 이용의 박막 형성, 진공증착에 의한 박막형성, 이온빔을 이용한 박막형성 등이 있다. 유기초박막 형성기술중 LB법을 이용한 누적배향막은 유기 다바이스 제작을 위한 초박막을 수 Å에서 수십 Å

의 두께로 형성시키기가 용이하고 다층의 유기초박막을 누적하는데 가장 유리한 방법이라고 알려져 있다. LB법을 이용하면 분자의 배향이 수직방향으로 제어된 층상구조의 초박막을 제작할 수 있으며 결함이 적은 단분자 단위로 막 두께를 제어할 수 있다. 수면위 단분자막(L막)은, 두께가 분자 한층 정도의 2차원계의 성질이고, 그 계면물질과 2차원계 시스템에 대해서 조사하는 것이 가능하다. L막을 압축 또는 확장하면, 막을 구성하는 분자가 영구쌍극자 능력을 가지기 때문에, 분자가 배향하는 과정에서 맥스웰 변위전류(MDC)가 흐른다. MDC는 전속밀도의 변화에 기인해서 흐르므로 MDC를 측정하는 것에 의해 분자의 동적 거동 관찰할 수 있다.^{[5]-[9]}

본 연구에서는, 이 MDC 측정 시스템을 이용해서 수면위 유기단분자막의 상전이현상 등의 기초물성에 대하여 연구하였으며, LB법을 이용하여 MIM소자를 제작하고 전기특성을 관측하여 기능성 소자의 응용가능성을 확인한 결과, 변위전류에 의한 상전이 현상을 확인할 수 있었으며 이는 BAM image를 통한 수면위 단분자상의 관측과 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 제작된 소자의 전기적 특성으로 전기전도와 절연성을 확인할 수 있었다.

2. 이 론

2개의 측정 전극으로 구성된 수면위에 고유 쌍극자 모멘트 μ 를 갖는 유기단분자를 전개하였을 때, 상부전극 아래에 존재하는 단분자의 수와 수면에 수직으로 대항하는 쌍극자 모멘트 요소는 매우 작으나, 베리어의 압축에 의해 N개의 분자를 상부전극을 향하여 모이게 하면 쌍극자 모멘트의 수직성분은 $\mu \uparrow$ 까지 증가한다.

유기 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 박막의 상태와 구조가 변화되며, 분자수 N과 쌍극자모멘트 μ 의 변화에 전극의 전하Q를 유기하고, 변위전류 I가 발생한다.

분자로부터 유기된 전하량 q_1 은 식 (1)과 같다.

$$q_1 = -\frac{E_1}{(V-\phi_s'')} m_z^i - C\phi_s'' \quad (1)$$

ϕ_s' : 수면위에서 전하량이 없을 때 전위

ϕ_s'' : 분자가 수면위에서 위치할 때 수면에서의 전위

C : 수면과 전극 1사이의 정전용량

E_1 : 전계의 수직성분

여기서 유기된 전하량 q_1 은 식 (2)와 같다.

$$Q = -\sum_{i=0}^N N m_z^i \frac{1}{d} - C\phi_s \quad (2)$$

N : 전극 1의 하부에 존재하는 분자수

m_z^i : 단분자의 수직방향 쌍극자 모멘트

d : 상부전극과 수면과의 거리

ϕ_s : 수면의 전위

여기서 C는 식 (3)과 같다.

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d} \quad (3)$$

ϵ : 공기의 비유전율

ϵ_0 : 진공의 유전율

지질 단분자막의 외부에서 압력을 가하면 막의 상태와 구조가 변화되므로 이때 전극사이의 분자가 전속밀도가 변화할 때 변위전류는 흐르게 된다.

즉, 외부회로를 통하여 흐르는 변위전류 I는 유기된 전하량이 시간에 의존하여 변화할 때 흐른다.
[1],[2],[6],[8]-[10]

$$\begin{aligned} I &= -\frac{dQ}{dt} \\ &= \sum_{i=0}^N \left(\frac{m_z^i}{d} \right) \frac{dN}{dt} + \sum_{i=0}^N \left(\frac{N}{d} \frac{dm_z^i}{dt} + C \frac{d\phi_s}{dt} \right) \\ &= \frac{m_z^i}{d} \frac{dN}{dt} + \frac{N}{d} \frac{dm_z^i}{dt} + \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d} \frac{d\phi_s}{dt} \end{aligned} \quad (4)$$

3. 실험

그림 1은 본 연구에 사용된 Arachidic acid의 구조이다. Arachidic acid는 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}$ 의 소수기와

COOH의 친수기를 갖는 양친매성 물질로서, chloroform을 용매로 하여 0.5mmol/l로 조성하였고, pH 6.0인 20℃의 순수한 물(18.2MΩcm)에 전개하였다.

그림 2는 본 연구에 사용된 BAM장치이다. TM-편광의 경우 굴절율이 다른 두 매질의 경계에 빛이 입사되면 반사계수가 "0"이 되는 특수한 입사

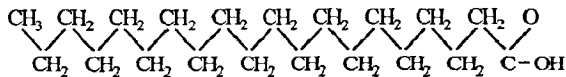


그림 1. Arachidic acid의 분자구조

Fig. 1. Molecule structures of Arachidic acid

각이 존재하는데 이 각을 Polarizing angle 또는 Brewster angle이라 한다. 본 연구에서는 Brewster각을 이용한 BAM image를 통하여 분자의 배향과 배열을 관찰하고 단분자막의 상전이와 동적거동을 변위전류법, 표면압-분자점유면적 등온선과 함께 측정하였다.^[5]

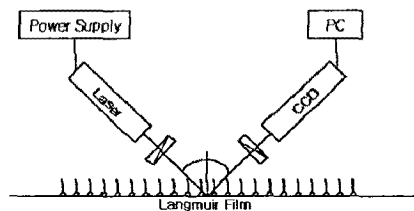


그림 2. BAM 측정원리

fig. 2. measurement principle of BAM

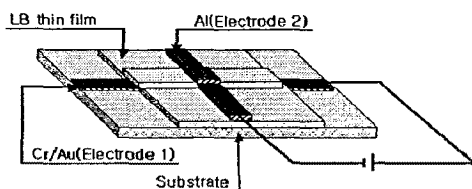


그림 3. MIM구조

Fig. 3. Structure of MIM

그림 3은 Au/Arachidic acid/Al의 MIM(Metal-Insulation-Metal)구조이다. 사용된 기판은 Slide

glass(13×38×1mm)로서 Cr과 Au를 하부전극으로 하였고, LB막을 Y-type으로 3, 6, 9층 제작하여 상부 전극으로 Al을 증착하였다. 제작된 MIM구조의 디바이스는 알루미늄 실드박스에 장착하였고, Keithley 2300 미소전류계를 사용하여 0~+2[V]범위에서 0.1[V]씩 승압시켜 가며 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 4는 상전이에 따른 수면 위 단분자막의 변화를 BAM으로 관측한 결과이다. (a)는 시료를 전개하여 압축을 시작한 지점인 기상상태로서 수면 위에 단분자막이 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. (b)는 변위전류가 발생하는 기/액상 상태로서 배리어의 압축에 의해 2차원의 도메인이 성장하여 뚜렷해 짐을 알 수 있었으며, (c)에서 압축에 의해 수면위에 누워있던 분자의 tilt각이 작아져 단분자막을 형성하는 것을 확인 할 수 있었다. 단분자막의 형성이후 tilt에 의해 밝은 영상을 보이다가 Brewster 조건이 깨어지는 막붕괴의 상을 나타내었다(d). BAM을 통한 이미지 관측으로 변위전류의 발생에 의한 상전이를. 이미지를 통해 확인할 수 있었다.

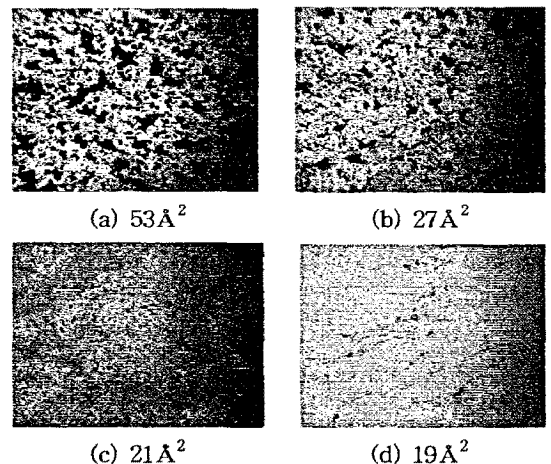


그림 4 BAM 이미지

fig. 4. BAM image

그림 5는 LB막 누적을 위한 성막조건을 결정하기 위하여 Arachidic acid 단분자를 수면위에 전개시켜 barrier를 압축시켰을 때 분자 점유면적에 대한 표면압의 변이결과이다.

분자의 점유면적을 $56\text{\AA}^2 \sim 19\text{\AA}^2$ 부근까지 압축하였으며, π -A 곡선에서 고체막을 형성하는 범위는 약 $25 \sim 49[\text{mN/m}]$ 으로 $30[\text{mN/m}]$ 를 제막조건으로 결정하여 제막하였다.

그림 6은 Y-type으로 9층을 제막하였을 때 시간에 따른 제막상태와 분자당 점유면적 및 표면압의

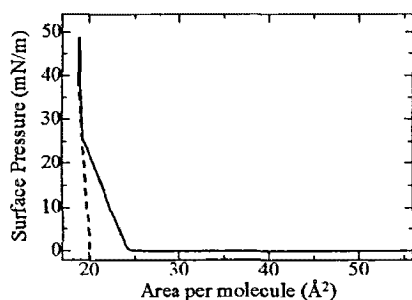


그림 5. 베리어 압축시 결과

Fig. 5. Result of barrier compress

변화를 관측한 것이다. 제막조건인 $30[\text{mN/m}]$ 까지 압축을 하였으며 표면압이 제막조건에 가까워지면서 정밀하게 조절되어 가는 과정을 거쳐 dipper가 up, down stroke 동작을 하면서 기관으로 분자들이 전이되는 것을 보여주고 있다. 수면 위의 분자당 점유면적이 일정한 비율로 선형적인 감소형태를 나타내는 것으로 보아 유기단분자막이 기관에 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

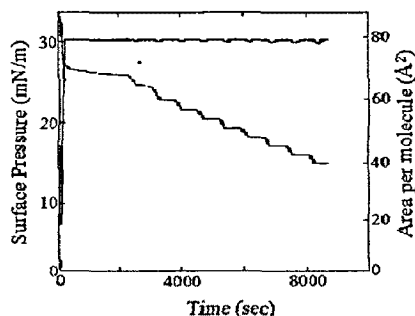


그림 6. 누적 전이비

Fig. 6. Deposition of transfer ratio

그림 7은 LB막이 양호하게 누적되었는가를 확인하기 위한 UV-VIS-NIR spectrophotometer로 측정한 Arachidic acid의 흡수율이다. $200 \sim 600\text{nm}$ 에

서 측정을 하였으며 누적층수가 증가함에 따라 흡수율이 일정하게 증가하는 것으로 보아 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있었다.

그림 8는 LB막의 누적을 확인하기 위한 SEM 측정결과로서 Arachidic acid 유기단분자막의 길이는 약 27.5\AA 으로 알려져 있으며 9층으로 누적하였을 때 두께는 약 247.5\AA 이 되며 그림으로 보아 누적이 양호하게 되었음을 알 수 있었다.

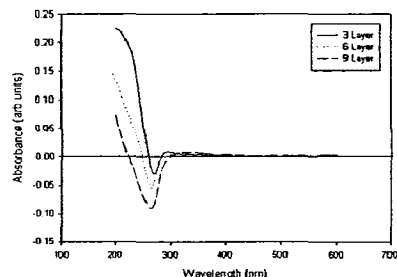


그림 7. Arachidic acid의 흡수율

Fig. 7. Absorption rate of Arachidic acid

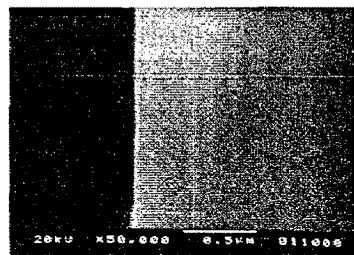
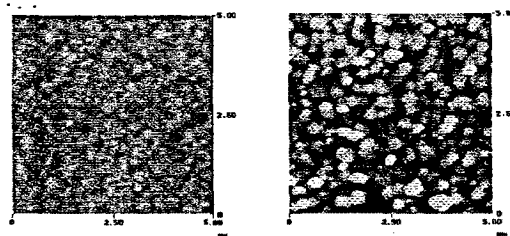


그림 8. LB막의 SEM 사진

Fig. 8. SEM micrograph of LB film



(a) Slide glass

(b) 3 Layer

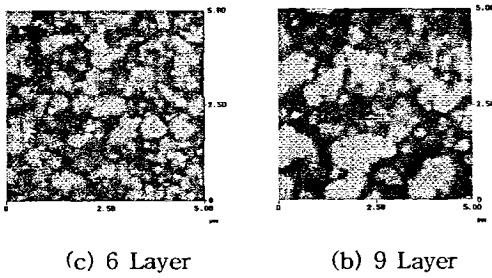


그림 9. LB막의 AFM 사진

Fig. 9. AFM micrograph of LB film

그림 9는 Arachidic acid LB막을 3, 6, 9층 제작하여 표면구조를 AFM으로 관찰한 결과이다. 다층막의 형태로 누적된 상태에서 이들의 이미지를 통하여 누적막의 구조적인 상태를 확인하는 것이 가능하였다. (a)는 slide glass이고 (b),(c),(d)는 각각 3, 6, 9층의 LB막이다. Arachidic acid LB막은 공존형태의 도메인(domain)의 형성이 불명확하고 경계면의 구별이 뚜렷하지 않고, 누적층수가 증가할수록 roughness가 많이 증가함을 알 수 있었다.

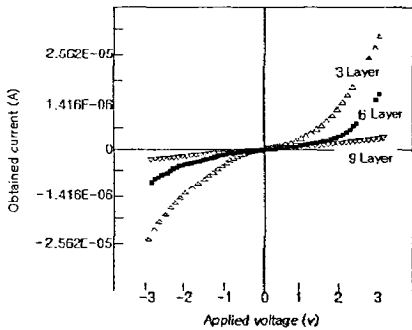


그림 11. I-V특성

Fig. 11. I-V characteristics

그림 11은 Y-type으로 각각 3층, 6층, 9층을 누적한 Cr/Au/Arachidic acid/Al 디바이스에 전압을 인가하여 검출된 I-V특성이다. 제작된 디바이스에 -3~+3[V] 범위에서 0.1[V]씩 승압, 감압하면서 측정하였으며, 전압의 인가시 전하의 축적에 기인한 누설전류 및 절연저항 등을 고려하여 1분 정도의 시간이 지난 후 전류를 측정하였다.

그림에서 인가전압에 대해 전류값은 누적층수가

많을수록 동일한 인가전압에서 발생하는 전류의 크기가 적게 나타남을 알 수 있었다. 또한 누적층수가 적을수록 지수함수적으로 전류가 증가하였으나 두께가 커지면 곡선은 직선적인 ohmic 특성을 나타내었다. 이는 LB막의 누적층수가 증가할수록 저항이 증가한다는 것을 나타내며 두께가 증가하여 전극간의 거리가 멀어질수록 더 높은 전계에서도 파괴되지 않는 절연특성을 나타내고 있다.

5. 결 론

본 실험에서는 수면 위 단분자막의 압력자극에 의한 표면압을 검출하였고, BAM을 통해 상전이에 따른 수면위 단분자막의 변화를 관찰하였다. 또한 MIM소자를 제작하여 전기적 특성을 검출하였다. 베리어의 압축에 의해 분자당 점유면적이 낮은 기상상태로부터 막붕괴 상태까지 뚜렷한 상전이가 나타났으며, BAM image 관측에서 분자의 tilt각의 변화에 따른 도메인의 성장과 brewster 조건의 파괴에 따른 막붕괴를 관찰할 수 있었으며 변위전류에 의한 상전이 현상을 image를 통하여 관찰할 수 있었다.

LB법을 이용하여 Arachidic acid LB막을 제작하고 그 누적특성과 전기적 특성을 측정 한 결과는 다음과 같다. 수면위 유기 단분자막을 압축하여 slide glass에 3, 6, 9층의 LB막을 각각 누적하여 MIM소자를 제작하였다. 제작된 LB막은 광흡수율과 SEM 사진, AFM 사진으로 보아 누적이 양호하게 되었음을 확인할 수 있었다. 제작된 MIM소자의 I-V특성은 비교적 저전계영역에서는 ohmic특성이, 고전계영역에서는 nonohmic특성이 나타나고, 누적층수가 증가할수록 더 좋은 절연특성이 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구보고서는 정보통신부 정보통신연구진흥원에서 지원하고 있는 정보통신기초연구지원사업의 연구결과입니다.(과제번호 : 04-기초-030)

참고 문헌

- [1] Mitsumasa Iwamoto and Koji Ohnishi, "Investigation of the photoresponse of lipid

- monolayers containing azobenzene derivatives by a Maxwell - displacement-current-measuring technique", *Journal of Applied physics*, Vol. 76, No. 12, pp. 8121-8128, 15 December 1994
- [2] Mitsumasa Iwamoto, Koji Ohnishi and Xiaobin Xu, "Detection of Molecular Switching in Single Monolayers by Maxwell-displacement-current-measuring technique", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 34 (1995) Part 1 No. 7B, pp. 3814-3819, July 1995
- [3] Simon Berneche, Mafalda Nina, and Benoit Roux, " Molecular Dynamic Simulation of Melittin in a Dimyristoylphosphatidylcholine Bilayer Membrane", *Biophysical Journal*, Vol. 75, pp. 1603-1618, 1998
- [4] W. Xu, B. L. Blackford, J. G. Cordes, M. H. Jericho, D. A. Pink, V. G. Levadny, and T. Beveridge, "Atomic Force Microscope Measurement of Long-Range Forces Near Lipid-Coated Surfaces in Electrolytes", *Biophysical Journal*, Vol. 72, pp. 1404-1413, 1997
- [5] Mitsumasa Iwamoto and Tohru Kubota, Ou-Yang Zhong-can, "Maxwell-displacement-current across phospholipid monolayers due to phase transition", *The journal of chemical physics*, Vol. 104, No. 2, pp. 736-741, 1996
- [6] Mitsumasa Iwamoto, Yoshinobu Mizutani, Akihiko Sugimura, "Calculation of the dielectric constant of monolayer films on a material surface", *Phys. Rev., B* Vol 54, No 11, pp 8186-8190, 15 September 1996
- [7] Mitsumasa Iwamoto and Chen-Xu Wu, "Analysis of dielectric relaxation phenomena with molecular orientational ordering in monolayers at the liquid-air interface", *Phys. Rev., E* Vol 54, No 6, pp 6603-6608, December 1996
- [8] Chang-Hualn Hsieh and Wen-guey Wu, "Solvent Effect on Phosphatidylcholine Headgroup Dynamics as Revealed by the Energetics and Dynamics of Two Gel-State Bilayer Headgroup Structures at Subzero Temperatures", *Biophysical Journal*, Vol. 69, pp. 4-12, 1995
- [9] Keiji Ohara and Masaaki Nakajima, "Displacement current generated during compression of fatty acid and phospholipid monolayers at the water-air interface", *Thin Solid Films*, 226, pp. 164-172, 1993
- [10] Kyung-Sup Lee and Mitsumasa Iwamoto, "Maxwell Displacement Current across Phospholipid Monolayers at the Air/Water Interface", *Journal of colloid and interface science* 177, pp. 414-418, 1996