

메틸렌기의 길이에 따른 지방산계 LB막의 유전 및 전기적 특성

Dielectric and Electrical Characteristics of Fatty Acid System LB Films According to Length of Methylene Group

김도균*, 강기호*, 최용성*, 권영수*
(Do-Kyun Kim*, Ki-Ho Kang*, Yong-Sung Choi*, Young-Soo Kwon*)

Abstract

We have investigated the dielectric and electrical characteristics of palmitic acid(PA), stearic acid(SA) and arachidic acid(AA) Langmuir-Blodgett(LB) films because these fatty acid systems have a same hydrophilic group and a different hydrophobic one(methylene group or alkyl chain length). The fatty acid systems were used as LB films and the status of the deposited films was confirmed by evaluating the transfer ratio, the UV absorption and the capacitance. The dielectric characteristics such as the frequency-capacitance characteristics and the dielectric dispersion and absorption characteristics of PA, SA and AA through-plane were measured. The relative dielectric constants of PA, SA and AA LB films were about 3.0~4.6, 2.7~3.2 and 2.4~3.0, respectively. That is, the relative dielectric constants were decreased in proportion to the chain length of methylene group. Also, the dielectric dispersion and absorption of each fatty acid LB films have arisen from spontaneous polarization of dipole polarization in the range of $10^4 \sim 10^5$ [Hz]. The conductivity of PA, SA and AA LB films obtained from I-V characteristics were about 9×10^{-14} , 3×10^{-14} and 5×10^{-15} [S/cm], respectively. These results have shown the insulating materials and could control the conductivity by changing the length of methylene group. Also, we have confirmed that the barrier height of fatty acid systems were about 1.32~1.39[eV] and the dielectric constant were about 2.9~4.2. These values were almost the same ones obtained from dielectric characteristics.

Key words(중요용어) : Fatty acid systems(지방산계), Schottky current(Schottky 전류), Conductivity(전기전도도), Barrier height(전위 장벽), Relative dielectric constant(비유전율)

1. 서 론

종래의 유기재료는 절연재료, 보호재료, 피복재료 등의 용도로 주로 사용되어 왔다. 그러나, 최근에는 전자소자, 광학소자 및 생화학소자 등 광범위한 분야에서 주목받고 있다[1].

한편, 유기재료가 갖는 기능을 소자로서 도출시키기 위해서는 이의 초박막화가 필요하다. 유기초박막은 소수의 유기분자집합체, 궁극적으로는 유기분자 1개로 기능을 갖출 수 있으며 이것을 집적화 할 경우 유리하다.

유기초박막의 분자배향과 배열제어가 가능한 기술로서는 physical vacuum deposition(PVD)법, organic molecular beam epitaxy(OMBE)법 등 여러 가지 방법이 있으나, 이 중에서 수면상의 물과 공기의 계면에 분자집합체로서 유기 단분자막을 형성시키고 이것을 고체 기판 상에 전이시켜 단분자막을 누적시킬 수 있는 Langmuir-Blodgett(LB)법이 주목받고 있다[2]. LB법에 의하여 제작된 LB막은 분자

* : 동아대학교 전기전자컴퓨터공학부
(부산광역시 사하구 하단2동 840번지,
Tel : 051-200-6742, FAX : 051-200-7743,
E-mail:yskwon@mail.donga.ac.kr)

1999년 7월 9일 접수, 2000년 2월 25일 심사완료

레벨의 두께[A]이며, 분자의 배향-배열을 고차구조로 제어할 수 있으므로, 유기분자의 기능성을 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

LB막의 성막 재료로서는 지방산계, 지질 및 합성고분자 물질 등 수없이 많다[3]~[5]. 그 중에서 장쇄포화지방산[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$]은 메틸렌(CH_2)기의 수에 따라 사슬의 길이를 변경할 수 있으므로, LB막 재료의 기초적인 물성을 조사하는데 널리 사용되고 있다[6].

따라서, 본 논문에서는 장쇄 포화 지방산계 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$] 중 메틸렌기의 길이가 다른 palmitic acid(PA, $n=16$) 및 stearic acid(SA, $n=18$), arachidic acid(AA, $n=20$)를 시료로 하여 LB막을 제작하였다. 그리고, 누적비(transfer ratio) 및 UV 흡광도, 정전용량을 측정하여 각 지방산계 LB막의 누적상태를 확인하였다. 또한, 수직 방향에 대한 각 지방산계 물질의 주파수-정전용량(C-F) 특성 및 유전분산·흡수(dielectric dispersion and absorption) 특성, 전기전도 특성 등 유전 및 전기적 특성을 측정하였다. 그 결과, 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 PA, SA 및 AA LB막에 대하여 각각 3.0~4.6, 2.7~4.1 및 2.4~3.8 정도로서 지방산계 LB막의 비유전율이 감소하였다. 그리고, 각 지방산계 LB막의 유전분산 및 흡수는 $10^4 \sim 10^6$ [Hz] 사이의 주파수에서 발생하였으며, 이것은 LB막의 자발적인 분극인 쌍극자 분극에 의한 것으로 생각되었다. 한편, 지방산계 LB막의 수직 방향에 대한 전기적 특성을 측정하여, 각 지방산계 물질의 전기전도도가 약 $10^{-13} \sim 10^{-15}$ [S/cm]로서 절연성을 확인하였다. 또한, Schottky 특성으로부터 얻은 전위장벽은 약 1.32~1.40[eV]이고, 비유전율은 3.0~4.2 정도로 유전 특성에 의해 구한 값과 유사하였다.

2. 실험방법

2.1 LB막의 누적 및 확인

본 실험에서는 장쇄 포화 지방산계 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$] 중 메틸렌기의 길이가 다른 palmitic acid(PA, $n=16$) 및 stearic acid(SA, $n=18$), arachidic acid(AA, $n=20$)를 시료로 사용하였으며, 클로로포름을 용매로 하여 1[mmol/l]의 농도가 되도록 하였다. LB막 누적 장치는 일본 NLE사의 moving wall type (NL-LB200-MWC)의 trough를 사용하여 물/공기 계면에 형성된 단분자막을 수직부착법으로 기판에 누적하였다. 이 때 π -A 등온선에 의해 구한 각 지

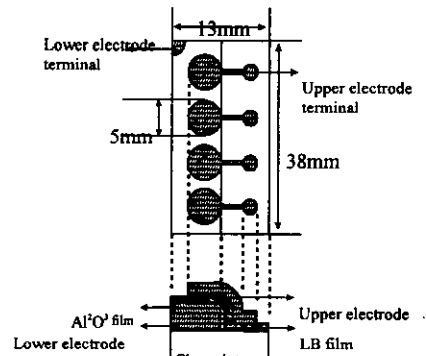
방산의 적정 표면압은 25~35[mN/m]이었고, 분자 하나가 점유하는 극한 단면적은 18~32[$\text{Å}^2/\text{mole}$]이었다. Subphase는 pH 5.6이 증류수(Pure water)가 사용되었고, LB막의 누적속도는 상승·하강시 각각 5[mm/min]으로 하였으며 누적 온도는 20~25[$^{\circ}\text{C}$]의 실온에서 누적하였다. 기판은 현미경용 slide-glass를 초음파 세척한 후 친수성 처리하여 사용하였다.

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 LB막의 누적층수별로 UV흡광도와 정전용량을 측정하였다. 본 연구에 사용된 기판은 180~700[nm] 파장에 대하여 안정한 수정 기판으로서 초음파로 세척하여 사용하였다. 그리고, UV흡광도 측정전에 수정셀로 기준선을 설정하여 오차를 보정한 후 각각의 LB막 누적층수에 대하여 UV흡광도를 측정하였다.

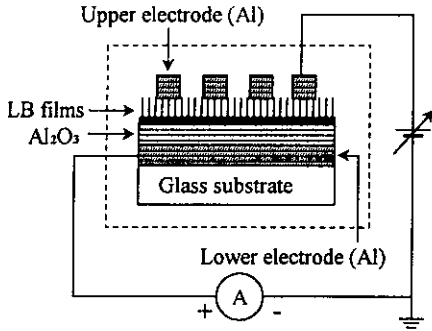
2.2 전기적 특성

LB막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 NLE사의 진공증착기를 사용하였으며, 6×10^{-5} [Torr]의 진공도에서 광학용 유리 기판위에 Al 전극을 증착하여 그림 1 (a)와 같은 MIM 구조로 소자를 제작하였다. 이때, Al 전극의 면적은 0.2[cm^2]이었다. 그리고, Al 전극위에 LB막을 누적한 후 임피던스 분석기(HP 4192A LF)를 사용하여 5[Hz]~13[MHz]까지의 주파수 영역에서 LB막의 유전적 특성을 측정하였다.

LB막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 그림 1 (b)와 같은 측정회로를 구성하였으며, 하부전극은 공통으로 하였고 상부전극은 4개의 단자로 하여 데이터의 신뢰성을 높였다. 또한, 외부잡음을 제거하기 위하여 LB막을 Al 차폐함내에 설치하였다. 전류계는 내부 임피던스가 10^{15} [Ω]인 Keithley 6517를 사용하였으며, 전압-전류 특성은 전압을 0.1[V]씩 인가하면서 전류가 안정된 약 1분후에 측정하였다.



(a) MIM device



(b) Measuring circuit

그림 1. 측정 소자 개략도
Fig. 1. Schematic of measuring device

3. 결과 및 검토

3.1 LB막의 누적 확인

그림 2 (a)는 1~8층 LB막에 대한 UV흡광도 피크 및 누적비를 나타낸 것으로서, LB막의 누적층수가 증가할 수록 UV흡광도와 누적비가 직선적으로 증가되므로 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있었다. 한편, 그림 1과 같은 구조의 시료에서 전기적 등가회로는 LB막과 Al₂O₃ 자연산화막이 직렬로 연결된 평행평판 콘덴서와 같이 생각할 수 있으므로, LB막의 누적층수 N과 정전용량의 역수 1/C 사이에는 식 (1)과 같은 관계가 있다[7].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{LB}} \cdot N$$

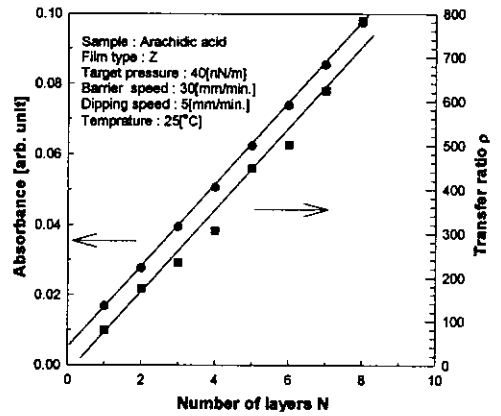
$$= \frac{1}{\epsilon_o \cdot S_o} \left(\frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right) \quad (1)$$

여기서, ϵ_o 는 진공중의 유전율(8.854×10^{-14} [F/cm]), S_o 는 전극면적(0.2 [cm²]), d_{OX} 는 Al₂O₃의 두께(30 [Å]), ϵ_{OX} 는 Al₂O₃ 자연산화막의 비유전율(8), d_{LB} 는 1층 LB막의 두께, ϵ_{LB} 는 LB막의 비유전율 그리고 N은 LB막의 누적층수이다.

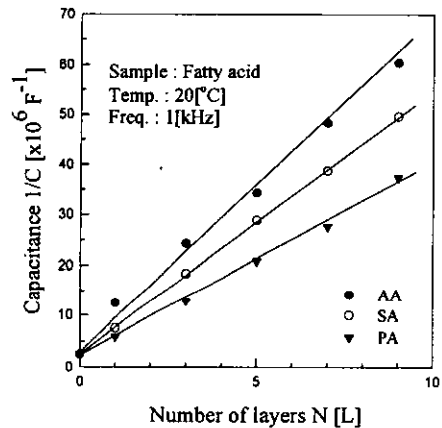
그림 2 (b)는 PA, SA 및 AA LB막의 누적층수에 따른 정전용량의 역수를 1[kHz]에서 측정하여 나타낸 것으로서, 누적층수가 증가함에 따라 정전용량의 역수가 증가하고 있다. 또한, 동일 누적층수에

대해서 메틸렌기의 길이가 짧을 수록 정전용량의 역수가 크다. 이것은 식 (1)을 만족하는 결과로서, LB막의 누적이 양호함을 알 수 있다.

한편, LB막이 누적되어 있지 않을 때 정전용량의 역수는 2×10^6 [F⁻¹] 정도를 나타내고 있는데, 이것은 Al₂O₃ 자연산화막에 의한 것으로 생각된다. 그리고, 식 (1)에 의하여 구한 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 3.0~3.6, 2.7~3.2 및 2.4~3.0 정도이며, M. Sugii[6]가 얻은 값인 2.9, 2.6 및 2.5 정도와 유사한 값을 나타내었고, 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 비유전율이 감소하였다.



(a) UV-vis absorbance and deposition ratio



(b) Relationship between capacitance and number of layers according to the chain length of fatty acid

그림 2. 지방산의 누적 확인
Fig. 2. Deposition verification of fatty acid

3.2 유전적 특성

시료의 복소유전율(complex dielectric constant)은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며, 유전율 ϵ' 및 유전흡수 ϵ'' 과 콘덕턴스 G 및 서셉턴스 B 사이에는 각각 식 (3)과 식 (4)와 같은 관계가 있다[8].

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2)$$

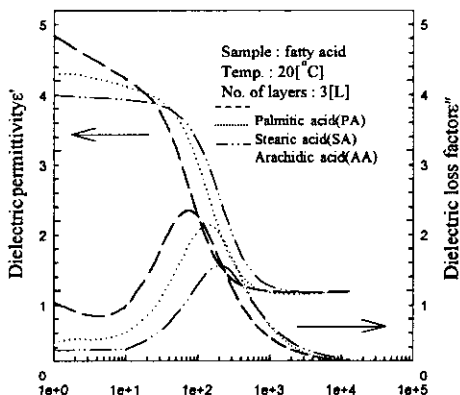
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d_{LB}}{S_0} \right) B \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d_{LB}}{S_0} \right) G \quad (4)$$

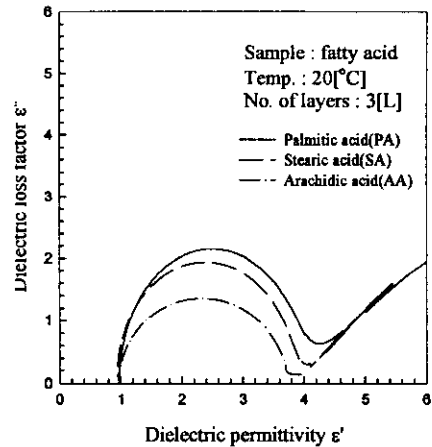
그림 3 (a)는 식 (3), (4)에 의하여 실온에서 주파수에 따른 3층 LB막의 유전율과 유전흡수의 변화를 측정한 것으로서 $10^4 \sim 10^5$ [Hz] 사이에서 유전분산 및 흡수가 발생하였으며, 이것은 LB막의 자발적인 분극인 쌍극자 분극에 의한 것으로 생각된다[7].

한편, 복소유전율로부터 구한 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 3.6~4.6, 3.4~4.1 및 3.2~3.8 정도이고, 정전용량 특성에서 구한 비유전율의 값과 유사한 결과이었다. 그림 3 (a)에서 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 비유전율이 감소하는데, 이것은 지방산계 LB막의 두께가 두꺼워짐에 따라 전기전도도가 감소하기 때문으로 생각된다.

그림 3 (b)는 그림 3 (a)에 나타난 복소유전율을 이용하여 유전율과 유전분산의 관계를 나타낸 Cole-Cole 원호측이다. 그림 3 (b)의 결과는 본 연구에서의 지방산계 LB막 소자의 경우 저항과 캐패시터가 병렬로 구성된 회로소자에 상당한 것으로 생각할 수 있다[9].



(a) Capacitance-frequency characteristics



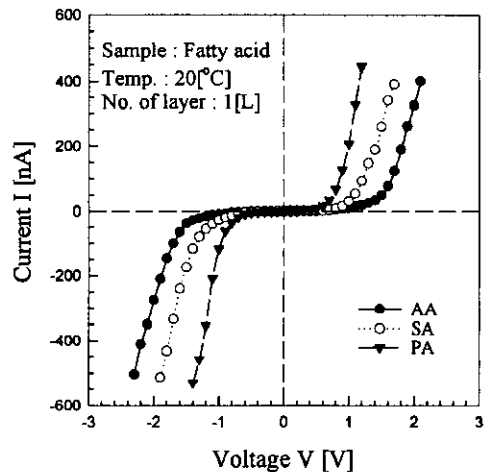
(b) Cole-Cole plot

그림 3. 지방산의 유전 특성

Fig. 3. Dielectric characteristics of fatty acid

3.3 전기적 특성

그림 4 (a)는 PA, SA 및 AA 1층 LB막의 전압-전류 특성을 나타낸 것으로서, 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 LB막의 저항이 증가하여 동일 전압에 대해서 전류가 낮아지고 있다. 그리고, LB막의 절연파괴가 발생하는 전계의 세기는 약 $3 \sim 5 \times 10^6$ [V/cm]이었다.



(a) I-V characteristics

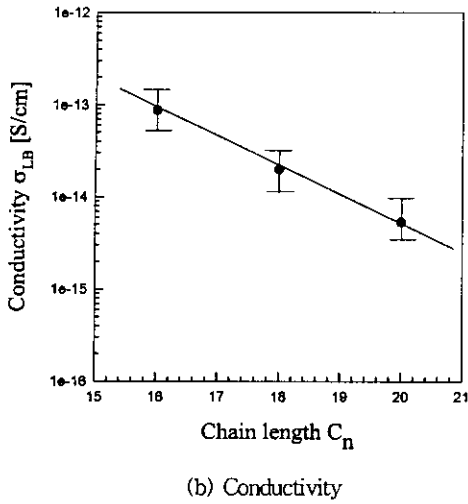


그림 4. 지방산 LB막의 전기적 특성

Fig. 4. Electrical characteristics of fatty acid LB films

한편, LB막의 전압-전류 특성으로부터 저항 R을 구하여 전기전도도 σ 를 계산하면 식 (5)와 같다[8].

$$\sigma = \frac{d_{ox} + d_{LB} \cdot N}{R \cdot S_0} \quad (5)$$

그림 4 (b)는 그림 3 (a)의 Ohm 영역에서 식 (4)에 의하여 구한 전기전도도 σ 를 나타낸 것이다. 그림 4 (b)에서 메틸렌기의 길이에 따라 PA, SA 및 AA LB막의 전기전도도는 각각 9×10^{-14} , 3×10^{-14} 및 5×10^{-15} [S/cm] 정도로서 절연체성을 나타내었다. 이 결과는 M. Sugi[6]가 Al 전극에 대하여 얻은 결과인 10^{-13} , 10^{-14} 및 $10^{-16} \sim 10^{-15}$ [S/cm]와 일치하는 결과이다.

또한, 그림 4 (b)에서 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하고 있다. 이것은 식 (5)에서 동일 전압 V와 S_0 , 누적층수 N에 대해 LB막 메틸렌기의 길이 d_{LB} 가 증가할수록 저항 R이 훨씬 커져 전기전도도가 작아지는 결과로부터 이해할 수 있다.

그림 5는 그림 4 (a)의 전압-전류 특성을 Schottky plot한 것으로서, Y축 절편의 전류값(I_0)을 이용하여 Schottky 장벽의 높이를 식 (6)에 의하여 계산할 수 있다[10].

$$\Phi_D = (kT \cdot \ln \frac{A T^2}{I_0 S_0}) / e \quad (6)$$

여기서, A는 Richards 정수, T는 300[K], S_0 는 0.2 [cm]이다. 식 (6)에 의하여 지방산계 사슬의 길이에 따라 계산된 PA, SA 및 AA LB막의 Schottky 장벽의 높이는 각각 1.32, 1.36 및 1.39[eV] 정도이었다. 이와 같이 메틸렌기의 길이가 길수록 Schottky 장벽의 높이가 큰 것은 저항이 증가하여 Schottky 장벽의 높이가 커진 것으로 생각된다.

한편, Schottky 전류 I는 식 (7)과 같다[10].

$$I = A T^2 \exp[-(\Phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_{LB} / kT})] \quad (7)$$

또한, 본 논문에서 LB막 소자의 측정 결과, Al_2O_3 산화막의 저항을 ρ_{ox} 은 LB막의 저항을 ρ_{LB} 과 비교하여 매우 작으므로 무시할 수 있다. 따라서, 전계 E를 인가전압 V로 생각할 수 있으므로 식 (7)은 (8)과 같이 나타낼 수 있다[7].

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

그림 5는 식 (8)의 직선 관계를 만족시키고 있다. 또한, 그림 5의 직선의 기울기로부터 식 (9)에 의하여 비유전율 ϵ_{LB} 를 구할 수 있다.

$$\epsilon_{LB} = \frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 (kT \cdot \ln \frac{I}{A T^2} + \Phi_D)^2} \quad (9)$$

식 (8)에 의하여 ϵ_{LB} 를 구하면 PA, SA 및 AA LB막에 대해서 각각 3.7~4.2, 3.2~3.8 및 2.9~3.5 정도가 된다. 이것은 정전용량으로부터 얻은 값과 유사한 결과이다. 따라서, 그림 4 (a)에서 측정된 전류는 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다.

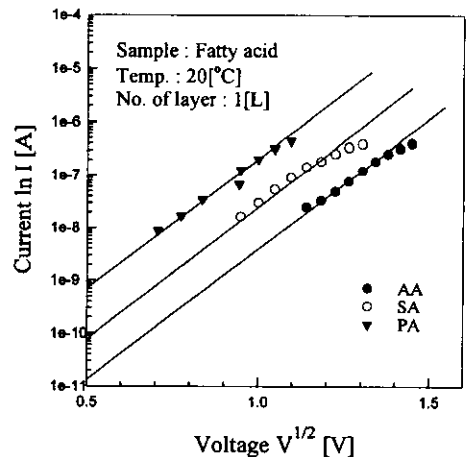


그림 5. I-V 특성에 의한 Schottky plot
Fig. 5. Schottky plot for I-V characteristics

4. 결 론

본 논문에서는 지방산계를 시료로 하여 LB막을 제작하였으며, 이의 유전 및 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, 지방산계 LB막의 누적층수에 따른 누적비 및 UV흡광도, 정전용량을 측정한 결과 누적층수가 증가함에 따라 누적비 및 UV흡광도, 정전용량의 역수가 선형적으로 증가하였다. 따라서 지방산계 LB막이 양호하게 누적되었음을 확인할 수 있었다. 한편, 정전용량으로부터 계산된 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 3.0~3.6, 2.7~3.2 및 2.4~3.0 정도로서, 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 비유전율이 감소하였다.

둘째, LB막의 유전분산 및 흡수 변화의 측정으로부터 LB막의 자발적인 분극인 쌍극자에 의해 분극이 발생됨을 알 수 있었다. 한편, 복소유전율의 Cole-Cole 원호측으로부터 지방산계 LB막 소자의 경우 저항과 캐패시터가 병렬로 구성된 회로소자에 상당한 것으로 생각할 수 있었다.

셋째, 지방산계 사슬의 길이에 따른 PA, SA 및 AA LB막의 전기전도도는 각각 9×10^{-14} , 3×10^{-14} 및 5×10^{-15} [S/cm] 정도로서 절연체성을 나타내었다. 이것은 M. Sugi가 Al 전극에 대하여 얻은 값과 일치하는 결과이었다.

넷째, 메틸렌기의 길이에 따라 계산된 PA, SA 및 AA LB막의 Schottky 장벽의 크기는 각각 1.32, 1.36 및 1.39[eV] 정도이었다. 한편, Schottky 전류식에서 ϵ_{LB} 를 구하면 PA, SA 및 AA LB막에 대해서 각각 3.7~4.2, 3.2~3.8 및 2.9~3.5 정도이며, 이것은 정전용량으로부터 얻은 결과와 유사한 값이었다.

참 고 문 헌

- [1] 岩本光正, 工藤一浩, 八瀬清志, 有機超薄膜エレクトロニクス, 培風館, 1993.
- [2] G.G. Roberts, Langmuir-Blodgett, Plenum press, New York, 1990.
- [3] Y.S. Kwon, S.M. Chang, J.S. Chang and J.H. Bae, "A Study on the Application of LB Films Coated SAW Devices to the Odorant Sensor", Trans. KIEE, Vol.42, No.10, p.137, 1993.
- [4] Y.S. Kwon, Y.S. Choi, J.S. Chang and J.H. Bae, "Characteristics of Gas Sensitivity in Langmuir-Blodgett Ultra-thin Films", Trans. KIEE, Vol.42, No.8, p.124, 1993.
- [5] G. Choi, B.J. Lee, S.M. Chang, and Y.S. Kwon, "Ultrathin Polymer Networks of Itaconic Acid Copolymers and Poly(allyamine) by the Langmuir-Blodgett Technique", Bull. Korean Chem. Soc., Vol.16, No.6, p.493, 1995.
- [6] 福田清成, 杉道夫, 雀部博之, LB膜とエレクトロニクス, CMC, pp.117~141, 1986.
- [7] 유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수, "말레이에 트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 8호, p. 1184, 1997.
- [8] 권 영수 외 4인, "LB초박막의 누적 기술과 이방성 전기 전도", 대한전기학회 논문지, 제40권, 제1호, pp.82~90, 1991.
- [9] B.K.P. Scaife, Principles of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, p.16, 1989.
- [10] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York, 1981.