

유기박막의 전기적 특성 연구

A Study on Electrical Characteristics of Organic Thin Film

최용성^{1,a}, 송진원², 문종대¹, 이경섭¹

(Yong-Sung Choi^{1,a}, Jin-Won Song², Jong-Dae Moon¹, and Kyung-Sup Lee¹)

Abstract

Langmuir-Blodgett(LB)layers of Arachidic acid deposited by LB method were deposited onto slide glass as Y-type film. The structure of manufactured device is Au/arachidic acid/Al, the number of accumulated layers are 9~21. Also, we then examined of the Metal-Insulator-Metal(MIM) device by means of I-V. The I-V characteristics of the device are measured from -3 to +3 V. The insulation property of a thin film is better as the distance between electrodes is larger.

Key Words : Langmuir-Blodgett films, Arachidic acid, Stearic acid, MIM device, I-V Characteristics

1. 서론

유기나노박막은 기존의 무기물을 재료로 하는 소자에 비해서 여러 가지 장점을 가지고 있으며 도전성, 광도전성, 절연성, 그 밖에도 많은 기능성에 대한 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 이미 여러 가지 단백질이나 효소, 인지질, 지방산 등은 합성이 가능하며, 이중 인지질은 기본 구조가 지방산과 비슷한 소수기 알킬체인과 친수기인 카르복실기로 결합된 형태로 인지질과 지방산의 차이점은 친수기에 인산이 연결되어 있다는 점이다. 생체막의 전기적 특성에 대하여 발표된 연구는 지방산을 절연체로 이용한 캐패시터에 대한 결과가 있는데 소수기 알킬체인의 수가 많을수록 내열성과 강도가 커지며 좋은 전기적 특성을 가질 수 있음을 알 수 있다[4-10].

대표적인 절연재료는 Polyimide를 들 수 있는데, 1983년 Batey는 MIM (Metal-Insulator-Metal) 구조에서 단위면적당 캐패시턴스의 역수는 단분자층의 수에 비례함을 보여주었으며 이 결과를 이용하여 자연산화막 등의 미지의 수를 계산하여 추측할 수 있는 계기가 되었다[11]. 또한 유기나노박막을 유전체로 사용할 경우에 두께가 작기 때문에 큰

정전용량을 가질 수 있으며, 이러한 유기나노박막은 높은 유전성을 나타내어 압전효과의 가능성을 보여주고 있다[12].

유기재료의 기능성을 소자로 응용하기 위해서는 유기재료의 박막화가 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나 분자의 배향·배열 제어와 박막의 두께 조절이 쉽고, 성막에 필요한 에너지가 작은 LB (Langmuir-Blodgett)법이 많은 연구자들에 의해 유기초박막 기술로 이용되고 있다[4,5]. LB막의 응용 분야는 절연재료와 센서재료 및 분자 Level의 전기·전자 소자 제작이라는 점에서 국내의 연구자들에 의하여 활발한 연구가 진행되어지고 있다. 유기디바이스 구현을 위한 유기재료의 합성과 LB막의 물성연구, 유기재료를 이용한 분자전자소자의 관점에서 변위전류법을 이용한 수면위에서 L막의 동적인 거동과 외부자력에 의한 분자막의 전자이동 등 기초 물성연구와 함께 광·변위전류변환형 기록소자의 제작 등 기능성 소자의 실용화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[10-12].

따라서, 본 논문에서는 나노박막의 절연소자로서의 가능성을 알아보기 위하여 지방산계 유기재료인 arachidic acid와 stearic acid를 이용하여 유기나노박막의 누적 층수에 따른 MIM(Metal-Insulation-Metal) 구조의 디바이스를 제작하여 전압-전류 특성을 조사하였고, AFM을 통한 누적 특성 및 표면 구조의 관찰하였다. 또한, 기존 유기나노박막의 미약한 전기적 신호의 단점을 개선하고

1. 동신대학교 전기공학과
(전남 나주시 대호동 252)

2. 한국기계연구원

a. Corresponding Author : yschoi67@dsu.ac.kr

접수일자 : 2006. 8. 14

심사완료 : 2006. 8. 23

유기나노박막을 이용한 소자의 상용화 가능성을 알아보기 위하여 array type으로 소자의 제작하고 이의 전기적 특성을 연구하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2.1 시 약

Arachidic acid와 stearic acid는 극히 얇은 절연막으로서 응용이 기대되는 재료로서 소수기 알킬체인의 수가 많을수록 절연성과 강도가 커지며 좋은 전기적 특성을 갖고 있는 것으로 확인되고 있다. arachidic acid와 stearic acid를 각각 클로로포름을 용매로 하여 0.2 *mmol/l*의 농도로 조성하여 순수(pH6)에 전개하였다. 시료의 분자구조는 그림 1(a)와 (b)에 각각 나타내었다.

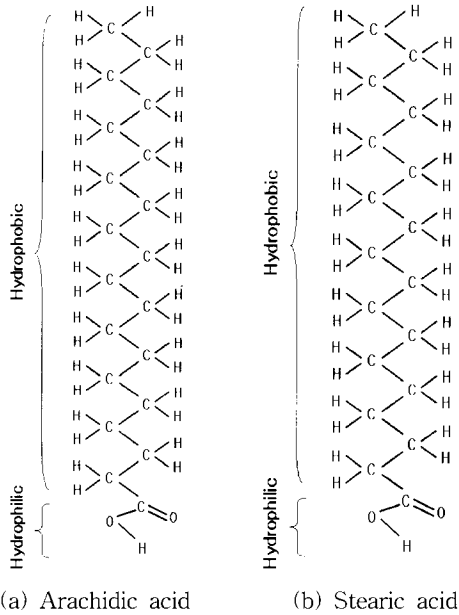


그림 1. 분자 구조.

Fig. 1. Molecule structures.

2.2 측정 장치

수면위 유기단분자막의 표면압 및 변위전류와 쌍극자 모멘트 측정 시스템으로 LB 수조, LB 제작장치, 전압-전류계, LCR 미터, 순수장치, 온도제어기 및 컴퓨터 등으로 구성되어 있다. 측정된 전류는 미소전류이므로 전압-전류계는 고감도전류계(Keithley617)를 사용하였다. 수조는 한 개의 가동

베리어에 의해서 유효면적을 바꿀 수 있으며, 수조 전체를 알루미늄 금속으로 덮어 전기적으로 차폐하였다. 전류가 흐르는 방향은 상부전극에서 하부전극으로 흐르는 방향을 양(+)으로 하였다.

전류계(Keithley-6517)에서 측정된 변위전류는 GPIB를 통하여 컴퓨터에 전송된다. 표면압의 변화는 LB수조의 controller에서 컴퓨터에 전송되고 베리어의 동작방향과 속도의 제어 정보는 컴퓨터에서 LB 수조 controller로 전송되며 LB 수조 controller는 베리어용 모터를 구동시킨다. 전류계에서 측정된 변위전류는 컴퓨터 내에 time count에 따른 시간으로 적분하여 유기전하량 및 데이터로 기록된다.

2.3 MIM 구조

그림 2는 본 논문에서 제작한 MIM(Metal-Insulation-Metal) 구조의 디바이스이다. 사용된 기판은 유리기판(13×38×1 mm)이며, Cr과 Au를 하부전극으로 2.1×10⁻⁵ torr에서 증착한 후 친수처리를 하였고 수면위에 시료를 전개한 후 약 10분 정도의 안정시간을 유지한 후 베리어 속도 20 mm/min, dipper speed up - 5 mm/min, down - 8 mm/min의 속도로 압축하여 제작하였으며 상부전극으로는 Au를 2.3×10⁻⁵ torr에서 진공 증착하였다.

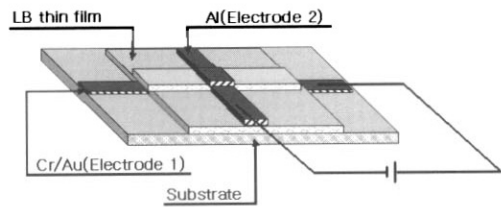


그림 2. MIM 구조.

Fig. 2. Structure of MIM.

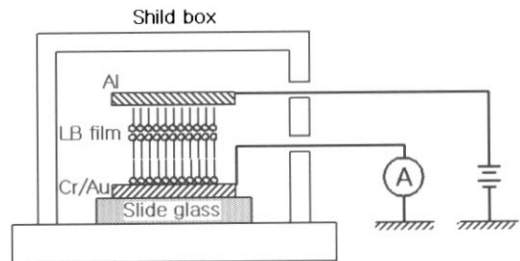


그림 3. I-V특성 측정계.

Fig. 3. Measuring system of I-V properties.

MIM 구조에서 단위면적당 캐패시턴스의 역수는 단분자층의 수에 비례하고 LB법으로 제작된 박막은 유전체로서 사용할 경우에 두께가 작기 때문에 큰 정전용량을 가질 수 있다.

본 그림 3은 제작된 MIM 구조 디바이스의 I-V 측정을 위한 시스템이다. MIM 구조의 디바이스를 알루미늄 실드박스에 장착하였으며 Electrometer (Keithley Instruments, Ins., model 6517)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기절연막의 표면구조

유기단분자층 절연성 재료로 알려진 arachidic acid와 stearic acid를 이용하여 알킬체인의 길이에 의한 누적특성과 표면구조를 AFM으로 관측하였다. LB막의 제작조건을 결정하기 위하여 수면위에 전개된 arachidic acid와 stearic acid의 유기단분자막의 압력자극에 의한 표면압의 변이 결과를 그림 4에 나타내었다. 각 분자의 점유면적을 $56 \text{ \AA}^2 \sim 18 \text{ \AA}^2$ 로 압축하였다. arachidic acid는 압축을 시작하여 약 23 \AA^2 까지는 기상상태, 19 \AA^2 까지는 액상상태, 18 \AA^2 까지는 고상상태이며 그 후 약 47 mN/m 에서 유기단분자막이 붕괴됨을 알 수 있었으며, stearic acid는 압축을 시작하여 약 22.5 \AA^2 까지는 기상상태, 19.5 \AA^2 까지는 액상상태, 19 \AA^2 까지는 고상상태이며 그 후 약 51 mN/m 에서 유기단분자막이 붕괴됨을 알 수 있다. 각각 30 mN/m , 38 mN/m 를 제작조건으로 결정하였다.

그림 5 및 6은 AFM을 이용한 유기단분자막의 상전이에 따른 표면구조 이미지이다. 수면위에 분

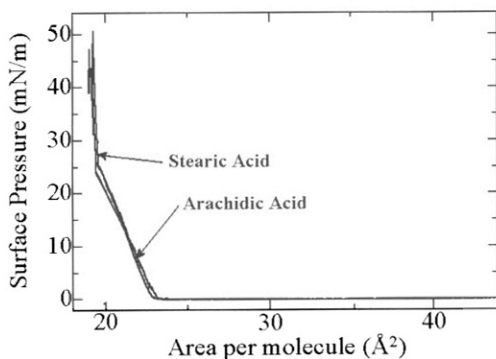
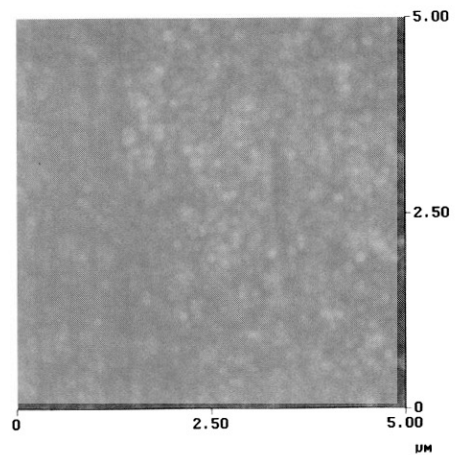
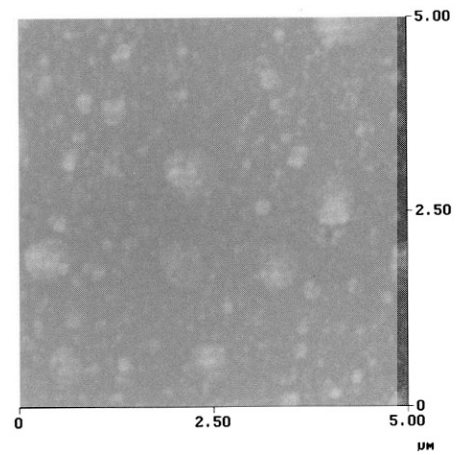


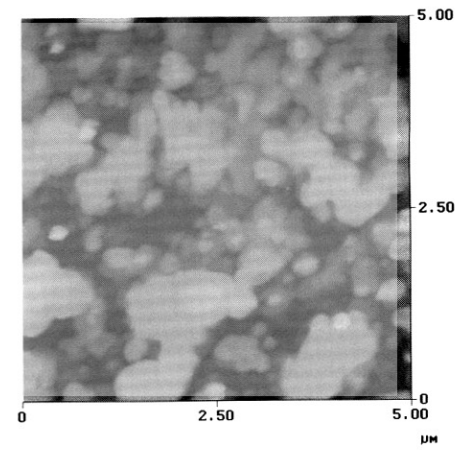
그림 4. π -A 곡선.
Fig. 4. π -A isotherms.



(a) Gas phase

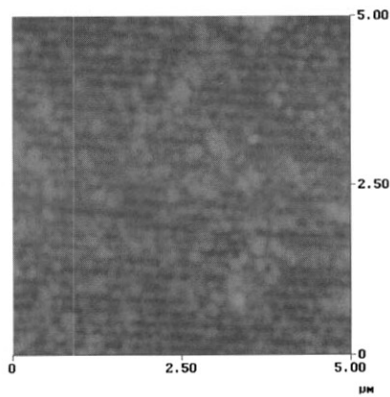


(b) Liquid phase

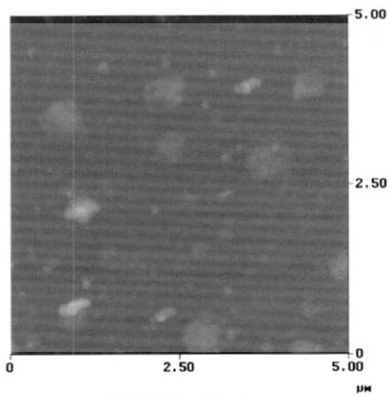


(c) Solid phase

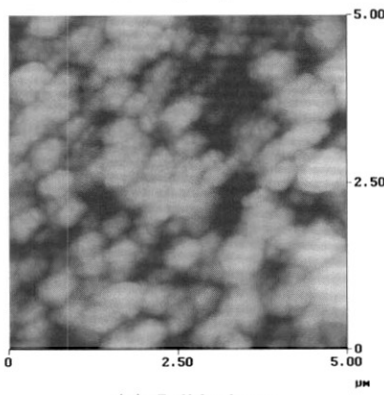
그림 5. 누적조건에 의한 AFM 사진(Arachidic acid).
Fig. 5. AFM micrograph by deposition condition (Arachidic acid).



(a) Gas phase



(b) Liquid phase

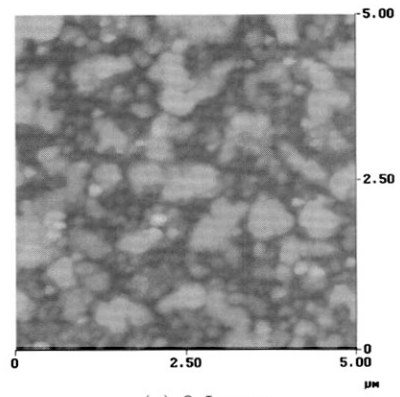


(c) Solid phase

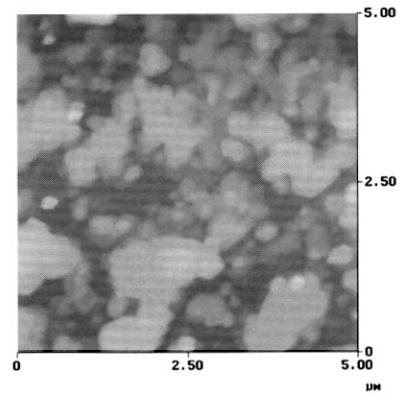
그림 6. 누적조건에 의한 AFM 사진 (Stearic acid).

Fig. 6. AFM micrograph by deposition condition (Stearic acid).

산된 분자들의 상태는 분자 간 상호 반발력의 분포 및 양과 분자 운동에 의해 일반적으로 기상, 액상, 고상, 붕괴의 4단계의 형태로 구분할 수 있다.



(a) 3 Layer



(b) 5 Layer

그림 7. 누적층수에 의한 AFM 사진 (Arachidic acid).

Fig. 7. AFM micrograph by deposition layer (Arachidic acid).

특히 LB법을 이용할 경우 단분자막이 계면에서 형성되는 구조는 박막을 제작하는 경우에 아주 중요한 조건이 된다. AFM은 팁이 시료의 표면에 접근하면 시료표면과 팁 끝의 원자 사이에 인력과 척력이 발생하여 cantilever가 휘어지고, 여기에 레이저 광선을 비추어 반사되는 각도를 계산하여 시료 표면의 굴곡을 측정하는 장치이다. 제작된 LB막의 거칠기를 관찰하기 위하여 Nano Scope III(Digital Instruments)를 사용하여 표면형상을 측정하였다. 시료는 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 범위에서 tapping 모드에서 측정하였다.

기상상태에서 유기단분자막은 고체기판위에 막은 형성되었으나 유기단분자들이 균일하게 분포되어 있지 못하고 액상상태에서 누적하였을 때는 기상상태에서 누적한 경우보다 유기단분자들의 밀도가 약간 증가함을 볼 수 있었으나 도메인의 구분

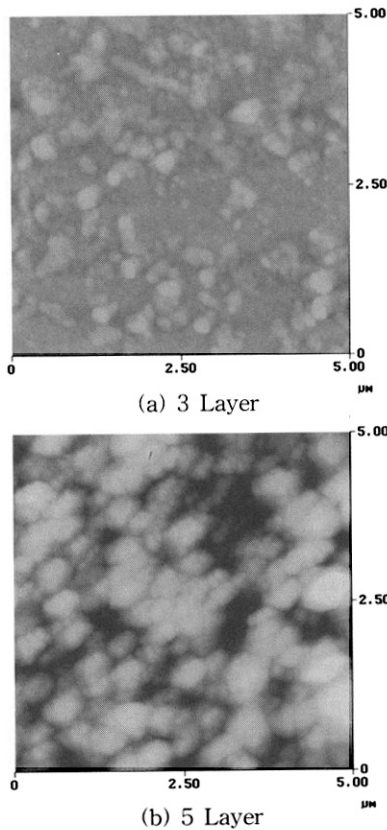


그림 8. 누적층수에 의한 AFM 사진(Stearic acid).
 Fig. 8. AFM micrograph by deposition layer (Stearic acid).

은 할 수 없었다. 고상상태에서 누적한 경우 도메인의 구분은 불명확하나 분자들의 밀도가 아주 증가함을 알 수 있었으며, 이는 LB막을 제작하는 경우에는 고상상태에서 누적하는 것이 더욱 균일하고 안정된 막을 형성하는 것을 확인할 수 있었고, 표면압이 단분자막의 구조형성에 영향이 큼을 알 수 있다.

그림 7 및 8은 다층막의 형태로 누적한 AFM 이미지이다. 이를 통하여 누적막의 구조적인 상태를 확인하는 것이 가능하였다. 그림에서 LB막은 공존형태의 도메인형성이 불명확하고 불규칙한 배열을 구성하며, 경계면의 구별이 뚜렷하지 않고 누적층수가 증가할수록 roughness가 많이 증가함을 알 수 있다[13].

3.2 전기적 특성

그림 9는 유기절연막을 Y-type으로 각각 9층을

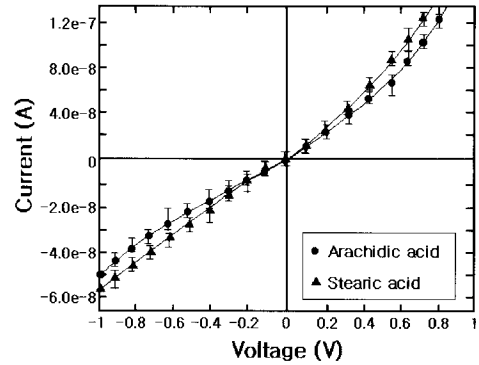


그림 9. 알킬체인에 따른 I-V특성.
 Fig. 9. I-V properties for alkyl chain.

제작한 MIM 디바이스 즉, Al/Arachidic acid/Au와 Al/Stearic acid/Au 디바이스에 ±1 V 범위에서 0.1 V씩 전압을 승압 및 감압하여 검출된 I-V특성이다. 제작된 디바이스에 전압 인가시 전하의 축적에 기인한 누설전류를 고려하여 1분 정도의 안정시간을 가진 후 전류를 측정하였다.

인가전압에 따른 발생전류는 비례함을 알 수 있었으며 arachidic acid가 stearic acid보다 동일한 인가전압에서 발생하는 전류의 크기가 최대 약 2.0×10^{-8} A 적게 나타났는데 이는 알킬체인(CH₂)이 두 개 더 긴 arachidic acid가 특성이 우수하며, LB막의 절연특성은 알킬체인의 길이에 비례함을 확인할 수 있었다[14].

3.3 array type 유기절연막의 I-V 특성

LB 유기초박막은 제작된 박막의 두께가 수 [Å]~수백[Å]으로 MIM 디바이스로 제작하여 전기적 특성을 측정하였을 때 발생되어지는 신호가 미약하다. 이러한 특성을 개선하기 위한 방법으로 외부회로를 삽입하는 방법[15,16]과 array type으로 소자를 연결하여 신호를 증대시키는 방법이 연구되어 지고 있다. 그림 10은 LB 유기초박막을 각종 소자에 응용하기 위하여 3층으로 제작한 arachidic acid의 MIM 디바이스를 array type으로 ±1 V 범위에서 0.1 V씩 전압을 승압 및 감압하여 검출된 I-V 특성이다.

인가전압에 따른 발생전류는 단일 MIM 소자와 유사하게 전압에 비례하여 증가함을 볼 수 있었으며 발생되어지는 전류의 크기는 1 V를 인가시 1.35×10^{-2} A로써 단일 MIM 디바이스보다 약 4배 정도 더 크게 나타남을 확인할 수 있었으며, 이는 유기박막의 단층 두께가 약 27.5 Å으로써 이를 다

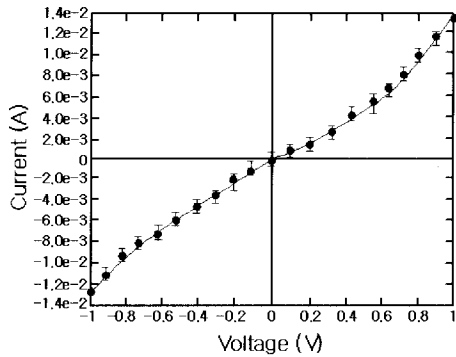


그림 10. Arachidic acid array type 디바이스의 I-V특성.

Fig. 10. I-V properties for arachidic acid array type device.

층으로 누적하고 Array type으로 연결하였을 때 유기박막의 면적을 나노[nm^2] 단위까지 증대시킬 수 있으며 면적에 비례하여 절연특성이 개선되어짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 LB 유기초박막이 각종 전기전자 소자로써의 기능을 충분히 발휘할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 유기나노박막의 기초물성으로 지방산계 분자인 arachidic acid와 stearic acid의 유기나노박막을 이용한 전기-전자소자를 제작하기 위한 제작조건을 검출하였으며 제작된 MIM 소자의 전기적 특성을 측정하여 나노절연소자로서의 특성을 검토하였다. 본 논문을 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

첫째, 절연성 재료로 알려진 arachidic acid와 stearic acid 나노박막의 상전이에 따른 표면구조와 다층막 형태의 표면구조를 관측하기 위하여 AFM을 이용하여 이미지를 분석한 결과, 표면압이 단분자막의 구조형성에 큰 영향을 미치며, LB막은 공존형태의 도메인 형성이 불명확하고 불규칙한 배열을 구성하며, 경계면의 구별이 뚜렷하지 않고 누적 층수가 증가할수록 거칠기가 많이 증가함을 알 수 있었다.

둘째, 알킬체인에 의한 전기적 특성을 비교·분석하기 위하여 arachidic acid와 stearic acid를 각각 MIM 소자로 제작하여 전기적 특성을 측정한 결과, 알킬체인이 더 긴 arachidic acid가 절연특성이 우수함을 알 수 있었으며, LB막의 절연특성은 알킬체인의 길이에 비례하였다.

셋째, 유기 나노박막의 상용화 가능성을 알아보기 위하여 array type으로 MIM 소자를 제작하고 전기적 특성을 측정한 결과, 인가전압에 따른 발전류는 단일 MIM 소자와 유사하게 전압에 비례하여 증가함을 볼 수 있었으며 발생되어지는 전류의 크기는 1 V를 인가시 1.35×10^{-2} A로써 단일 MIM 디바이스보다 약 4배 정도 더 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 유기박막의 단층 두께가 약 27.5 Å으로써 이를 다층으로 누적하고 array type으로 연결하였을 때 유기박막의 면적을 나노[nm^2] 단위까지 증대시킬 수 있으며 면적에 비례하여 절연특성이 개선되어지며, 이러한 결과는 LB 유기초박막이 각종 전기전자 소자로써의 기능을 충분히 발휘할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] H. Kuhn, "Present status and future prospect of LB film research", 89 Fourth international conference on LB films, p. 2, 1989.
- [2] Fukuda A. and Iwamoto M., "Photoinduced displacement current in polyimide langmuir-blodgett films deposited on Au electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. L 622, 1992.
- [3] S. Carrara, A. Gussoni, V. Erokhin, and C. Nicolini, "On the degradation of conducting Langmuir Blodgett film", Journal of materials science materials in electronic, Vol. 6, p. 79, 1995.
- [4] J. Zhen, C. Lin, J. S. Men, T. L. Wei, and Y. Wei, "Surface state density distribution in band gap of metal/LB films/ semiconductor structure", 89 Fourth international conference on LB films, p. 388, 1989.
- [5] M. Iwamoto and A. Fukuda. "Charge storage phenomena and I-V characteristics observed in ultrathin polyimide Langmuir Blodgett films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, p. 1092, 1992.
- [6] M. Aizawa, K. Owacu, M. Matsuzawa, H. Shinohara, and Y. Ikariyama, "Molecular film technology for bio sensor", 89 Fourth international conference on LB films, p. 176, 1989.
- [7] M. K. Ram, R. Gowri, and B. D. Malhotra, "Electric properties of metal/Langmuir-Blodgett (Polymeraldine base)layer/metal

- device", *Journal of applied polymer science*, Vol. 63, p. 141, 1997.
- [8] M. Iwamoto and T. Sasaki, "Thermally stimulated discharge of Au/LB/Air-Gap/Au structures incorporating Cadmium Arachidate Langmuir Blodgett films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 29, p. 536, 1990.
- [9] M. Iwamoto, S. Shidoh, T. Kubota, and M. Sekine, "Electric properties of Langmuir Blodgett films sandwiched between Pb-Bi superconducting electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 27, p. 1825, 1988.
- [10] T. Kubota, M. Iwamoto, H. Noshiro, and M. Sekine, "Josephson junctions using polyimide Langmuir Blodgett films with a Nb/Au/PI/(Pb-Bi) structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, p. 393, 1991.
- [11] M. C. Petty, "Langmuir Blodgett Films an Introduction", London, Cambridge University Press, p. 42, 1966.
- [12] G. G. Roberts, T. M. McGinnity, P. S. Vincett, and W. A. Barlow, "AC and DC conduction in lightly substituted anthracene Langmuir films", *Thin solid films*, Vol. 68, p. 223, 1980.
- [13] Song K. W., Chon D. K., Lee K. S., Lee W. K., Lim J. Y., Shin H. K., Liu Y., and Iwamoto M., "A study on the physical properties of functional LB monolayers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 445, p. 155[445], 2006.
- [14] 송진원, 최용성, 문종대, 이경섭, "유기박막의 전기적 특성", *한국전기전자재료학회 2006하계 학술대회논문집*, p. 370, 2006.