

LB 초박막 커패시터의 제작 및 특성 (I)

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

최 용성, 신 훈규, 권 영수

동아대학교 공과대학 전기공학과

Yong-Sung Choi, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

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

최근 전기전자재료 분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목되고 있다. 유기재료는 구성하는 유기 분자에 여러가지 기능을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능 또는 무기재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다.^{1~2)} 이와 같이 분자 자체가 가지고 있는 기능을 추구하여 가면 궁극적으로는 분자소자(분자 디바이스)의 제안에서처럼 분자를 1개씩의 단위로 조립하여 회로의 소자를 구축하는 것이 가능할 것이다. 그러나 현실적으로 우리들 주변에 있는 기술로서 이와 같은 분자소자를 실현한다는 것은 아직 시기상조이지만, 집합체로서 유기분자를 활용하

거나 분자가 가진 기능을 효율 좋게 이용할 수 있다면 현시점에서도 가능할 것으로 생각된다. 따라서 이를 위한 구체적인 방법으로서 박막화가 생각되었으며, 그 수단으로서 유기초박막 제작 기술이 있다.^{3~5)}

유기초박막의 제작기술 가운데 100Å 이하의 분자단위의 초박막이 제작 가능한 Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다. LB법은 유기분자의 배향배열이 자유로울 뿐만 아니라 분자 order로서 두께의 제어가 가능하여 21세기 정보화 사회의 중심 기술로 알려져 있다.^{6~8)}

따라서, 본 연구에서는 분자 order의 기능성 유기초박막의 제작 기술을 확립하기 위하여 LB법에 의하여 초박막을 제작하며, 제작된 LB초박막을 전자소자로서 활용하기 위하여 에너지 절약이 가능한 고효율형 초박막 커패시터를 시작하였다. 또한, 제작된 초박막 커패시터에 대한 주파수 특성을 측정·분석하여 초박막커패시터의 가능성을 확인하였다.

2. 시료 및 실험방법

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

하부전극은 알루미늄($Al > 99.99\%$)을 진공증착(2×10^{-5} Torr)하여 사용하였는데, 이때 glass 기판위에는 Al_2O_3 의 자연산화막이 형성되게 된다. 따라서 본 연구에서 제작한 소자의 구조는 $M/I_1/I_2/M$ 의 평행판 커패시터이다. 여기서, I_1 은 Al_2O_3 이며, I_2 는 polyimide LB막이다.

Polyimide LB막의 누적은 보통 사용되고 있는 수직부착법에 의해서 Z형의 LB막을 누적하였으며, 이때 LB막의 누적은 표 1의 조건을 이용하였다. 제작된 LB막 커패시터의 전기 특성은 주파수가 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Hz 범위에서는 X-Y Recorder를 사용하였고, 10 Hz ~ 13 MHz 범위는 YHP의 LF 임피던스 analyzer(4192A)를 사용하여 측정하였다. 측정 전압은 20 mV_{p-p}를 사용하였으며, 시료는 polyimide LB막을 1층 ~ 10층까지 누적하여 실험하였다. 이때 기관에 하부 전극을 증착한 후 LB막 장치에서 순수에 기관을 넣었다가 당겨내어 LB막 누적과 같은 과정을 반복한 후 이미드화 용액에 12시간 이상 침적하여 다시 상부 전극을 증착한 시료를 0 층으로 하여 LB 누적막과 비교하였다.

Table. 1. Deposition condition of LB films.

시료의 subphase	PAA 용액 1 mM (DMAc:벤젠 또는 클로르포름 = 1:1) C ₁₆ DMA 용액 1 mM (DMAc:벤젠 또는 클로르포름 = 1:1)
조제비율	PAA : C ₁₆ DMA = 1:2 (Mol 비)
dipping speed	5 mm/min
누적표면압	25 dyne/cm
subphase	순수
온도	20 °C ± 1 °C
기관	slide glass 증착 Al SnO ₂ Si wafer

Pulse 전압 인가 특성을 측정하기 위하여 그림 1의 직류 전원 대신에 pulse 발생기를 사용하였으며, 전류계 대신에 변환 메모리기를 사용하여 실험하였다.

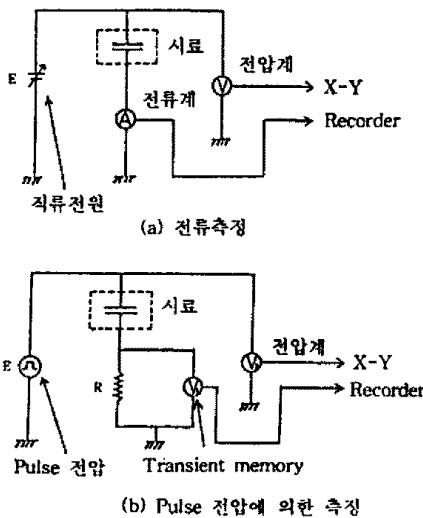


Fig. 1. Measurement circuit.

3. LB 초박막 커패시터의 용량과 저항

본 연구에서 사용한 LB막 시료의 등가회로는 그림 2와 같다. 여기서 C_1, G_1 은 각각 polyimide LB막의 용량 및 콘덕턴스이며, C_2, G_2 는 각각 자연 산화막 Al₂O₃의 용량 및 콘덕턴스이다.

이때 실험은 주파수 10 Hz ~ 1MHz의 범위에서 하였다. 상기 등가 회로에서 회로 전체의 용량 및 콘덕턴스를 C, G 라고 하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{G+j\omega C} = \frac{1}{G_1+j\omega C_1} + \frac{1}{G_2+j\omega C_2} \quad (1)$$

따라서,

$$C = \frac{G_1^2 C_2 + G_2^2 C_1 + \omega^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \quad (2)$$

$$G = \frac{G_1 G_2 (G_1 + G_2) + \omega^2 (G_1 C_2^2 + G_2 C_1^2)}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \quad (3)$$

식 (2) 및 (3)으로 부터 C_1, C_2, G_1, G_2 를 구할 수 있으면 회로 전체의 용량 및 콘덕턴스를 구할 수 있지만 식(2), (3)의 경우에는 방정식이 2개인데 비해 미지수가 4개이기 때문에 C_1, C_2, G_1, G_2 를 각각 계산할 수 없다. 따라서 다음과 같이 근사한 방법을 적용하여 보았다.

식 (2) 및 (3)을 ω 의 크기에 의해서 근사시키면, 저주파 고주파의 각 영역에서 다음과 같이 된다.

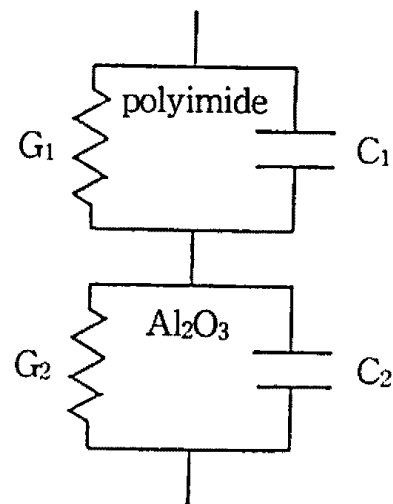


Fig. 2. Equivalent circuit of sample

$$C_L = \frac{G_1^2 C_2 + G_2^2 C_1}{(G_1 + G_2)^2} \quad C_H = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad (4)$$

$$G_L = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \quad G_H = \frac{G_1 C_2^2 + G_2 C_1^2}{(C_1 + C_2)^2}$$

여기서 첨자 L, H는 저주파수, 고주파수를 각각 나타내고 있다.

즉, 저주파수 영역에서의 용량과 콘덕턴스를 각각 C_L, G_L 로 나타내었으며 고주파수 영역의 용량, 콘덕턴스를 각각 C_H, G_H 로 나타내었다.

그런데, 식(4)는 4차 방정식으로 되어 있어 쉽게 풀이가 되지 않기 때문에 또 다시 근사 시켜서 생각해 보기로 한다.

먼저, 실험 결과로부터 polyimide의 콘덕턴스는 자연 산화막 Al_2O_3 의 콘덕턴스에 비해 매우 작기 때문에 $G_1 \ll G_2$ 라는 조건이 성립하였다. 또한 캐패시턴스에 대해서도 polyimide의 캐패시턴스가 Al_2O_3 의 캐패시턴스 보다 작기 때문에 $C_1 > C_2$ 라는 조건이 성립하였다.

따라서, 상기 2가지 조건을 사용하여 $C_1 = C_2$ 의 경우를 생각하면 다음과 같이 된다.

$$C_L = C_1, \quad C_H = \frac{1}{2C_1} = \frac{1}{2C_2} \quad (5)$$

$$G_L = G_1, \quad G_H = \frac{1}{4} G_2$$

$$\text{즉, } C_1 = C_2 = C_L = 2C_H, \quad G_1 = G_L, \quad G_2 = 4G_H \quad (6)$$

또한, $C_1 \gg C_2$ 의 경우에는 다음과 같다.

$$C_L = C_1, \quad C_H = C_2, \quad G_L = G_1, \quad G_H = G_2 \quad (7)$$

$$\text{즉, } C_1 = C_L, \quad C_2 = C_H, \quad G_1 = G_L, \quad G_2 = G_H \quad (8)$$

따라서, 식 (6), (8)로부터 실제 LB막의 측정값을 대입하여 주파수의 크기를 고려하면 polyimide의 용량, 콘덕턴스 및 Al_2O_3 의 용량, 콘덕턴스를 각각 구할 수 있게 된다.

4. 결과 및 검토

그림 3은 용량 및 콘덕턴스의 주파수 특성으로서 실험값과 이론값을 비교하여 표시한 것이다. 용량의 경우에는 10 Hz에서 약 145 nF이며, 3 KHz 부근에서 감소하여 10 pF 부근에서 일정값을 나타내었다.

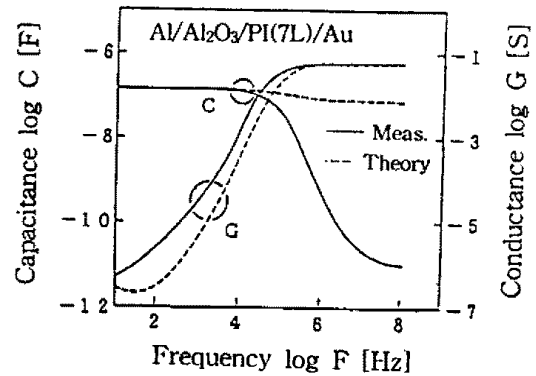
한편, 콘덕턴스의 경우에는 $10^{-7}S$ 로 부터 주파수의 증가와 함께 100 KHz 부근까지 증가하여 약 $5.5 \times 10^{-2} S$ 부근에서, 안정한 값을 나타내었다. 그림 3에 용량과 단분자층수의 관계를 나타내었다. 각 주파수 특성은 직선적으로 변화하는데⁹⁻¹⁰⁾, C_1 (polyimide LB막의 용량)과 C_2 (자연산화막의 용량)로서 표시하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{dn}{S\epsilon_r\epsilon_0} + \frac{1}{C_2} \quad (9)$$

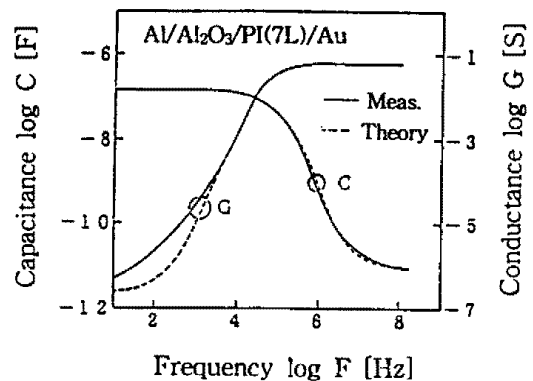
여기서 S는 전극면적, d는 LB막의 두께, ϵ_r 은 비유전율, ϵ_0 은 진공 유전율이다. 그림에서 직선의 기울기를 구하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{C_{in}} = \frac{d}{S\epsilon_r\epsilon_0} \quad (10)$$

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



(a) measurement and theory value



(b) measurement and theory value

Fig. 3. Frequency characteristics of capacitance and conductance.

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

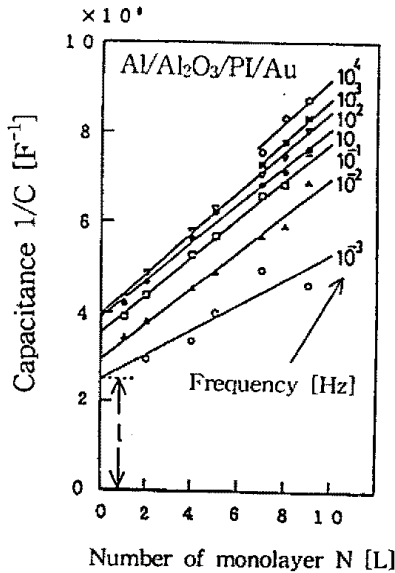


Fig. 4. Characteristics of capacitance and deposition layer.

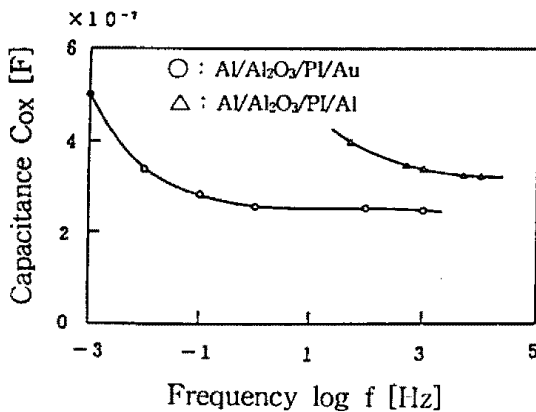


Fig. 5. Capacitance and frequency characteristics of Al_2O_3 .

이와 같은 현상은 식 (9)에서 절편이 $1/C_2$ 의 값을 나타내는 것에 상당하기 때문에, C_2 (Al_2O_3 의 용량)의 값이 주파수가 낮아지면 증가하여 Al_2O_3 막의 두께가 상대적으로 감소하고 있기 때문으로 생각된다. 그림 4에 Al_2O_3 막의 용량-주파수 관계를 나타내었다. 그림 5는 그림 4에서 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_{0x})가 일정한 값에서는 주파수 의존성이 없음을 말하는 것이다. 한편, C_1 (polyimide의 용량)의 경우에는 식 (9) 및 그림 4에서 알 수 있듯이 주파수 의존성이 거의 없음을 알 수 있다.

6. 결론

Polyimide의 콘덕턴스 G_1 과 자연 산화막 Al_2O_3 의 콘덕턴스 G_2 의 크기는 $G_1 < G_2$ 이라는 사실이 실험적으로 이론적으로 밝혀지게 되었다. 그러나, polyimide LB막의 용량 C_1 과 Al_2O_3 의 용량 C_2 의 관계는 $C_1 > C_2$ 라는 사실만이 확인 가능하였으며, 그 크기에 대해서는 구체적으로 확인이 곤란하였다. C_1 , C_2 에 대해서는 앞으로 실험적, 이론적으로 구체적인 크기가 규명되어야 할 것으로 생각된다.

한편, 본 연구에서는 주파수가 한정된 범위에서의 초박막 커패시터의 가능성을 밝혔지만 앞으로는 전 주파수의 범위에서 이론적, 실험적으로 초박막 커패시터의 가능성이 밝혀져야 할 것으로 생각된다. 이와 같이 초박막 커패시터의 주파수 특성이 명확하게 밝혀졌을 경우 이상적인 주파수 특성을 가진 커패시터의 개발이 가능할 것으로 생각된다.

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

참고문헌

- 1) 강 도열, "Langmuir-Blodgett법과 Resist材", 전기학회지, 36권, 2호, pp.108-116, 1988.
- 2) 권 영수, 강 도열, "신기능소자의 행방(I), (II), (III)", 전기학회지, 36권, 8호, pp.51-56, 9호, pp.26-31, 11호, pp.41-49, 1988.
- 3) F.L.Carter, et al, "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker, 1982.
- 4) F.L.Carter, et al, "Proc. of the 2nd International Work shop on Molecular Electronic Devices", 1983.
- 5) F.L.Carter, et al, "3rd International Symposium on Molecular Electronics Devices", 1986.
- 6) 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.
- 7) 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企てられる應用分野", 日本電氣學會紙, 107卷 9號, pp.871-895, 1987.
- 8) 권 영수, Hino Taro, 강 도열, "Langmuir-Blodgett막과 미래의 Electronics 소자", 전기전자재료학회지, 2권, 1호, pp.1-13, 1989.
- 9) G. Roberts et al, "AC and DC Conduction in Fatty Acid Langmuir Films", J. Phys., Vol. 11, pp.2077-2085, 1978.
- 10) Michio et al, "Structure-Dependent Feature of Electron Transport in Langmuir Multilayer Assemblies", Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 50, pp.183-200, 1979.