

공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성

*유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수

동아대학교 전기공학과
*영진전문대학 전자과

Electric & Dielectric Properties of MIM Device Using Copolymer LB Films

*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 fabricated MIM device using copolymer LB films of C₁₈MA-VE₂. Electric and dielectric properties of MIM device were investigated. In our experimental results, the thickness of maleate copolymer LB film by ellipsometry measurements was about 27~30[Å]. Conductivity was found to be 10⁻¹⁶~10⁻¹⁴[S/cm]. The maleate copolymer LB film have the property of insulator like organic ultra-thin film. Frequency-dependent dielectric properties was orientational polarization by the dipole

1. 서론

분자가 가진 고유의 기능을 전자소자로서 활용하려고 하는 분자전자소자에 관한 연구가 최근 많이 이루어 지고 있다. 분자전자소자 구축을 위한 방법으로서 Langmuir-Blodgett(LB) 초박막 기술이 많이 이용되고 있다.[1] LB법은 분자의 배열, 배향이 다른 방법에 비하여 조작이 쉽고, 분자 크기로써 두께의 제어가 용이한 특징을 가지고 있다.[2]

본 연구에서는 말레이이트계 공중합체 C₁₈MA - VE₂를 시료로 LB 초박막을 제작하여 Metal/Insulator/Metal (MIM)소자를 구성하였으며, MIM소자에 대한 전압-전류 특성 및 주파수 변화에 의한 유전 현상을 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 안정성 및 열적 성질이 우수한 것으로 알려진 말레이이트계 공중합체인 C₁₈MA - VE₂로서 분자 구조도는 그림 1과 같다.[3]

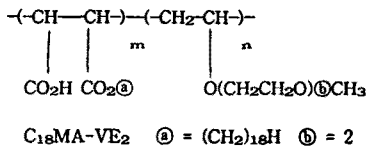


Fig. 1 Molecular structure of maleate copolymer

LB막의 제작은 일본 NLE사의 Moving Wall Type장치를 이용하여 표 1과 같은 누적조건에서 1, 3, 5, 7, 9층을 수직 부하법에 의해 Y-Type으로 누적하였다. LB막의 누적을 위해 현미경용 slide glass를 초음파 세척기(BRANSON 3210)로 깨끗하게 세척하여 상부 및 하부 전극으로 Al을 각각 6×10⁻⁶ Torr의 진공에서 증착하였다. 이때 하부전극 위에 자연산화막 Al₂O₃가 형성하게 된다. 따라서, 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Al / Al₂O₃ / LB Films / Al 로서 그림 2에 나타내었다.

Table.1 The deposition condition of C₁₈MA-VE₂

Spreading quant.	40 [μl]
Barrier speed	50 [mm/min]
Temperature	25 [°C]
Surface pressure	45 [mN/m]
Dipping speed	Down : 50 [mm/min] Up : 30 [mm/min]
Subphase	Pure water (pH 5.4)

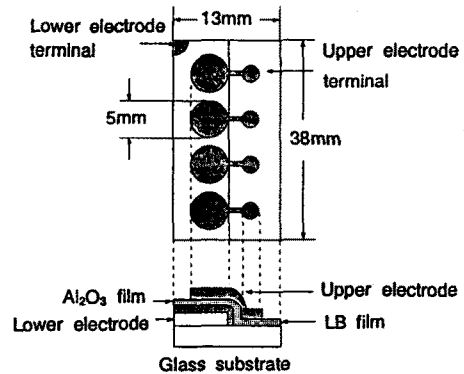


Fig. 2 Schematic diagram of Metal/Insulator/Metal device

한편, 전기적 성질을 조사하기위해 그림 3과 같은 회로를 구성하여 전압-전류 특성을 조사하였다. 또한 유전특성을 조사하기위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)를 사용하였다. 이때 전극면적은 0.2cm²으로 하여 실험하였다.

3. 실험 결과 및 검토

말레이이트계 공중합체(C₁₈MA-VE₂)의 π - A isotherms를 실험한 결과(그림 4), 안정한 단분자막이 형성되는 것을 확인한 후, 현미경용 slide glass 기판 위에 LB막을 누적하였다. 이때 누적비는 0.9~1.1정도로서 LB막의 누적이 양호하였다.

그림 5는 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 5의 결과는 1/C~N의 비례하는 특성을 나타내고 있으므로 LB막의 누적층수가 증가할수록 정전용량이 증가하는 것을 나타내고 있다. 그림 5에서 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 25~30Å이었다.

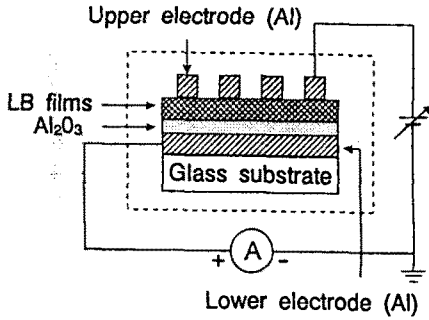


Fig. 3 Schematic diagram of I-V measurement circuit.

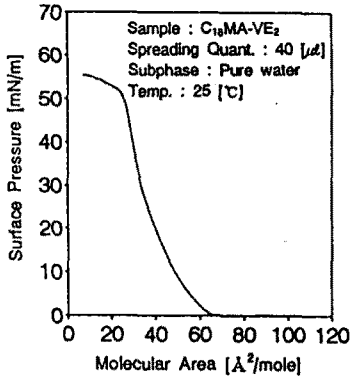


Fig. 4 π -A isotherms of copolymer(C₁₈MA - VE₂)

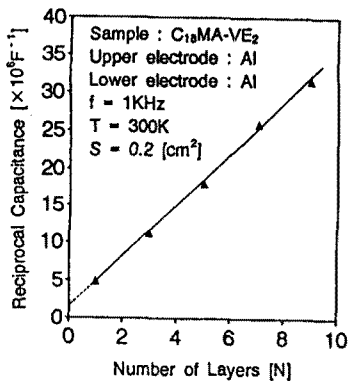


Fig. 5 Number of layer vs. reciprocal capacitance of LB films.

그림 6은 표 1과 같은 누적조건으로 silicon wafer위에 1, 3, 5, 7층을 누적하여 Ellipsometry(RUDOLPH RESEARCH, Auto ELII)로 측정된 두께값을 plot한 것이다. C₁₈MA-VE₂ LB막의 경우에 1층당 두께는 약 27~30[Å]이었다. 이 값은 C₁₈MA-VE₂ 분자의 화학 구조에서 계산한 이론 값과 비슷한 크기이다. 현재 수정 진동자를 이용한 두께 측정 및 X-ray등에 의해 LB막의 두께를 측정중인데 이에 대한 결과는 다음 기회에 보고할 예정이다.

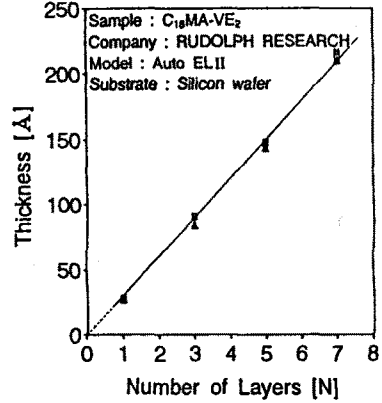


Fig. 6 Number of layer vs. thickness of LB films.

그림 7은 전압-전류 특성으로서 그림 3의 측정회로를 이용하여 전압을 인가한 후 2분후의 전류값을 plot한 것이다. 그림 7에서 알 수 있듯이 동일한 전압인가에 대해 전류값은 누적층수가 증가할 수록 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 절연성 LB막이 누적되어 누적층수가 증가할수록 저항이 증가하는 것을 의미하는 것으로 LB막의 누적이 양호하다는 것을 나타내고 있다.

그림 7에서 I-V특성의 기울기로부터 수직방향 LB막소자의 도전율(σ)을 계산하면 $10^{16} \sim 10^{14} [S/cm]$ 정도이었다. 따라서 본 실험에서 제작된 LB막의 경우 절연성 물질에 상당한 크기의 저항값을 가지는 것으로 생각된다.[5]

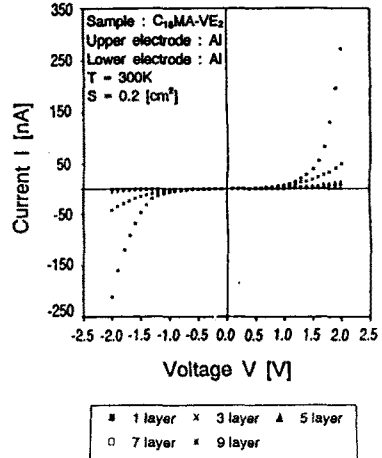


Fig. 7 I-V characteristics of LB films.

한편, 시료의 주파수에 따른 유전 현상을 알아보기위해 Impedance Analyzer(HP 4192A LF)를 사용하여 주파수를 5Hz~13MHz까지 변화시켜 conductance G와 susceptance B를 측정하였다. 이들 값으로부터 다음 식 (1), (2)에 의해 시료의 복소 유전율 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 을 계산하였다.[6]

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) B \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) C \quad (2)$$

여기서, ϵ_0 는 진공의 유전율, ω 는 각주파수, d 는 막의 두께, A 는 전극의 면적이다.

그림 8은 실온에서의 주파수 변화에 따른 복소 유전율의 변화를 plot한 것이다. 실수부 유전율(ϵ')은 저주파수에서 5.6정도이었으나 주파수가 증가함에 따라 $\sim 10^6$ Hz까지 서서히 감소하다가 약 10^5 Hz 부터 급격히 감소하여 유전 분산이 일어남을 알 수 있다. 또한, 허수부 유전율(ϵ'')은 유전 분산이 일어나는 10^5 Hz대역에서 피크를 이루며 유전 흡수를 나타내고 있다. 따라서, LB막 소자에서의 유전 특성은 쌍극자에 의한 배향 분극에 기인하는 것으로 추정된다.[7]

그림 9은 그림 8에 나타난 복소 유전율(ϵ^*)을 이용하여 실수부 유전율(ϵ')와 허수부 유전율(ϵ'')의 관계를 나타낸 Cole-Cole Plot이다. 그림 9의 결과는 본 연구에서의 LB막 소자의 경우, 저항과 capacitor가 병렬로 구성된 회로소자에 상당한 것으로 생각할 수 있다.[8] 이때 완화시간을 계산하면 약 $\tau = 0.67 \mu s$ 이었다.

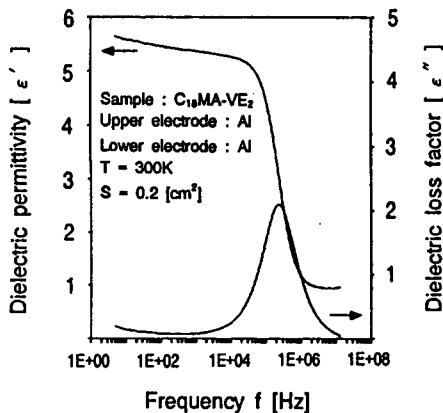


Fig. 8 Dielectric dispersion and absorbance

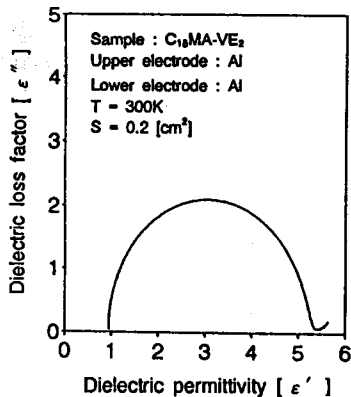


Fig. 9 Cole-Cole plot of LB films

4. 결론

말레이이트계 공중합체($C_{18}MA - VE_2$) LB막 MIM소자에 대한 전압-전류 특성 및 주파수 변화에 의한 유전 현상을 조사하였다. 실험결과, 누적흡수-정전용량, I-V 특성에 의해 누적이 양호하게 이루어짐을 알 수 있었다. 도전율은 약 $10^{15} \sim 10^{14} \text{[Scm}^{-1}\text{]}$ 으로 절연성이었으며, ellipsometry에 의해 1층당 두께는 약 27~30[Å]이었다. 또한, 주파수 변화에 따른 복소 유전율의 변화에서 나타난 유전 현상은 쌍극자에 의한 배향 분극에 기인함을 알 수 있으며, 이때 완화시간은 약 $0.67 \mu s$ 이었다.

본 연구는 한국과학재단연구비 (과제번호:961-0911-004-2) 및 동아대 교비 연구비의 지원에 의해 수행되었음

참고문헌

- [1] G. Roberts, Langmuir - Blodgett Films, Plenum Press, New York, 1990.
- [2] 권 영수, "분자소자", 전자공학회지, 제16권 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 4인, "LB초박막의 누적기술과 이방성 전기전도" 전기학회논문지, 제40권 1호, pp.82~90, 1991.
- [5] YASAKU WADA, Electrical Properties of Polymers, SHOKABO TOKYO, 1987, p.113.
- [6] 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.
- [7] 電氣學會大學講座, 誘電体现象論, 日本電氣學會, 1978, p.120.
- [8] B. K. P. SCAIFE, Principles of Dielectrics, CLARENDON PRESS · OXFORD, 1989, p.16.