

메틸렌기의 길이에 따른 LB막의 유전 특성 비교

강 기호, 김 도균, 최 용성, 장 정수*, 권 영수
 동아대학교 전기공학과, *경일대학교 전기공학과

Comparison to Dielectric Properties of LB Films for Length of Methylene Group

Ki-Ho Kang, Do-Kyun Kim, Yong-Sung Choi, Jeong-Soo Chang*, Young-Soo Kwon
 Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, *Dept. of Electrical Eng., Kyung-II University

Abstract - We have investigated the dielectric 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(alkyl chain length). In this work, 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. Also, 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 2.6~4.6, 2.4~4.1 and 2.2~3.8, respectively. That is, the relative dielectric constants were decreased in proportion to the chain length of methylene group. And, 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).

1. 서 론

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[1]. LB법에 의하여 제작된 LB막은 분자레벨의 두께[A]이며, 분자의 배향배열을 고차구조로 제어할 수 있으므로 유기분자의 기능성을 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

LB막의 성막 재료로서는 지방산계, 지질 및 합성 고분자 물질 등 수없이 많다[2~4]. 그 중에서 장쇄 포화 지방산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$)은 메틸렌(CH_2)기의 수에 따라 사슬(chain) 길이를 변경할 수 있다는 장점이 있어 LB막 재료의 기초적인 전기적 성질을 조사하는데 널리 사용되어 왔다[5].

따라서, 본 논문에서는 장쇄 포화 지방산계($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$) 중 메틸렌기의 길이가 다른 palmitic acid(PA, $n=16$), stearic acid(SA, $n=18$) and arachidic acid(AA, $n=20$)를 시료로 하여 LB막을 제작하였다. 그리고, 누적비(transfer ratio), UV흡광도 및 정전용량을 측정하여 각 지방산계 LB막의 누적상태를 확인하였다. 또한, 수직 방향에 대한 각 지방산계 물질의 주파수-정전용량(C-F) 특성, 유전분산·흡수(dielectric dispersion and absorption)

특성 등 유전 특성을 측정하였다. 그 결과, 메틸렌기의 길이가 증가함에 따라 PA, SA 및 AA LB막에 대하여 각각 2.6~4.6, 2.4~4.1 및 2.2~3.8 정도로서 지방산계 LB막의 비유전율이 감소하였다. 그리고, 각 지방산계 LB막의 유전분산 및 흡수는 $10^4 \sim 10^5$ (Hz) 사이의 주파수에서 발생하였으며, 이것은 LB막의 자발적인 분극인 쌍극자 분극에 의한 것으로 생각되었다.

2. 실험 방법

2.1 LB막의 누적 확인

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 LB막의 누적층 수별로 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 UV 흡광도를 측정하였다.

2.2 유전적 특성

LB막의 유전 특성을 측정하기 위하여 NLE사의 진공 증착기를 사용하였으며, 6×10^{-6} (Torr)의 진공도에서 광학용 유리 기판 위에 Al 전극을 증착하여 그림 1과 같은 MIM 구조로 소자를 제작하였다. 이때, Al 전극의 면적은 $0.2[\text{cm}^2]$ 이었다.

그리고, Al 전극에 LB막을 누적한 후 임피던스 분석기(HP 4192A LF)를 사용하여 5(Hz)~13(MHz)까지의 주파수 영역에서 LB막의 유전적 특성을 측정하였다. 또한, 외부잡음을 제거하기 위하여 LB막을 Al 차폐함내에 설치하였다.

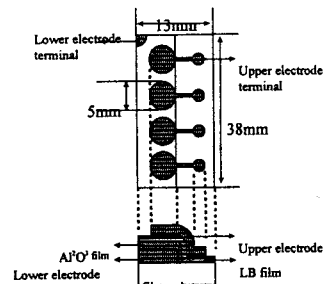


Fig. 1. Schematic diagram of sample.

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 증가할수록 UV흡광도와 누적비가 직선적으로 증가되므로 LB막의 누적이 양호함을 알 수 있다.

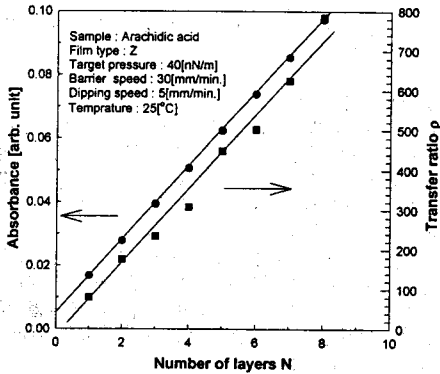
한편, 그림 1과 같은 구조의 시료에서 전기적 등가회로는 LB막과 Al_2O_3 자연산화막이 직렬로 연결된 평행 평판 콘덴서와 같이 생각할 수 있으므로, LB막의 누적층수 N 과 정전용량의 역수 $1/C$ 사이에는 식 (1)과 같은 관계가 있다(6).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_{LB}} \cdot N = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S_0} \left(\frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right) \quad (1)$$

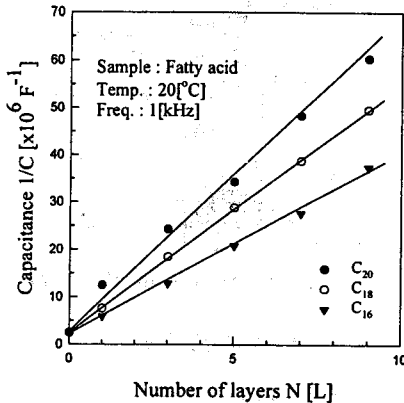
여기서, ϵ_0 는 진공중의 유전율 (8.854×10^{-14} (F/cm)), S_0 는 전극면적 (0.2 (cm²)), d_{OX} 는 Al_2O_3 의 두께 (30 (Å)), ϵ_{OX} 는 Al_2O_3 자연산화막의 비유전율 (8), d_{LB} 는 1층 LB막의 두께, ϵ_{LB} 는 LB막의 비유전율 그리고 N 은 LB막의 누적층수이다.

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 메틸렌기 사슬의 길이가 짧을수록 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 Al_2O_3 자연산화막에 의한 것으로 생각된다. 그리고, 식 (1)에 의하여 구한 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 $3.0 \sim 3.6$, $2.7 \sim 3.2$ 및 $2.4 \sim 3.0$ 정도이며, M. Sugi(5)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.

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(7).

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

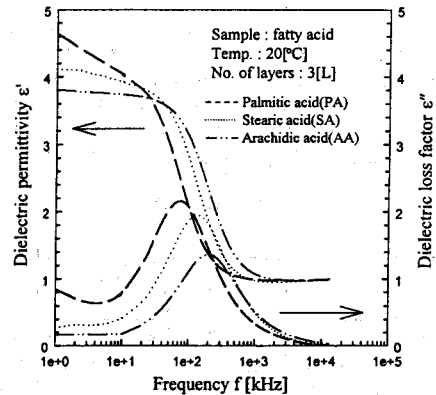
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d_{LB}}{S_0} \right) B \quad (3)$$

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

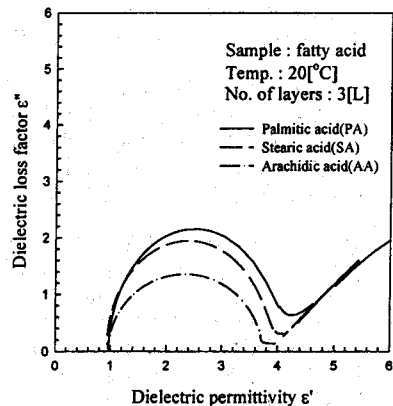
그림 3(a)는 식 (3), (4)에 의하여 실온에서 주파수에 따른 3층 LB막의 유전율과 유전흡수의 변화를 측정 한 것으로서 $10^4 \sim 10^5$ (Hz) 사이에서 유전분산 및 흡수가 발생하였으며, 이것은 LB막의 자발적인 분극인 쌍극자 분극에 의한 것으로 생각된다(6).

한편, 복소유전율로부터 구한 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 $2.6 \sim 4.6$, $2.4 \sim 4.1$ 및 $2.2 \sim 3.8$ 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 나타낸 복소유전율을 이용하여 유전율과 유전분산의 관계를 나타낸 Cole-Cole 원호곡이다. 그림 3(b)의 결과는 본 연구에서의 지방산계 LB막 소자의 경우 저항과 캐패시터가 병렬로 구성된 회로소자에 상당한 것으로 생각할 수 있다(8).



(a) Capacitance-frequency characteristics.



(b) Cole-Cole circular arc law of fatty acid.

Fig. 3. Dielectric characteristics of fatty acid.

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

첫째, 지방산계 LB막의 누적층수에 따른 누적비, UV 흡광도 및 정전용량을 측정 한 결과 누적층수가 증가함에 따라 누적비, UV흡광도 및 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, 시료의 복소유전율인 유전율과 유전분산 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.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 (과제번호 : 97-01-01-07-01-5) 연구비의 지원에 의해서 수행되었음

- (1) F.L. Carter, Molecular Electronic Devices, Marcel Dekker, New York, 1992.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 유 승엽, 정 상범, 박 재철, 권 영수, "말레에이트계 공중합체 LB막 MIM소자의 전기 및 유전 특성", 대한전기학회 논문지, 제46권, 제8호, p.1184, 1997.
- (7) 권 영수 외 4인, "LB초박막의 누적 기술과 이방성 전기전도", 대한전기학회 논문지, 제40권, 제1호, pp.82~90, 1991.
- (8) B.K.P. Scaife, Principles of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, p.16, 1989.