

알킬기의 길이에 따른 지방산계 유기초박막의 유전 및 전기적 특성 비교

Comparison to Dielectric and Electrical Characteristics of Fatty Acid Organic Thin Film for Length of Alkyl Group

갈 기호, 이 준호, 김 도균, 장 정수, 권 영수

Ki-Ho Kang, Jun-Ho Lee, Do-Kyun Kim, Jeong-Soo Chang, Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과, 경일대학교 전기공학과

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, Dept. of Electrical Eng., Kyung-Il University

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(alkyl chain length). The dielectric characteristics such as the capacitance-frequency(C-F) characteristics and the dielectric dispersion and absorption characteristics of PA, SA and AA through-plane were measured. In the result, the relative dielectric constants of PA, SA and AA LB films were about 3.0~4.6, 2.7~4.1 and 2.4~3.8, respectively. The relative dielectric constants were decreased in proportion to the chain length of alkyl group. Also, the dielectric dispersion and absorption of each fatty acid LB films have arisen from the dipole polarization in the range of $10^4 \sim 10^5$ [Hz]. And, 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 alkyl group. Also, we have confirmed that the barrier height of fatty acid systems were about 1.32~1.40[eV] and the dielectric constant were about 3.0~4.2. These values were almost the same ones obtained from dielectric characteristics.

Keyword(중요용어) : Fatty acid(지방산), Langmuir-Blodgett films(LB막), Conductivity(전기전도도), Relative dielectric constant(비유전율), Barrier height(전위장벽)

1. 서론

LB막의 성막 재료로서는 지방산계, 지질 및 합성 고분자 물질 등 수없이 많다[1]~[3]. 그 중에서 장쇄포화지방산[$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$]은 알킬(CH_2)기의 수에 따라 사슬의 길이를 변경할 수 있으므로, LB막 재료의 기초적인 물성을 조사하는데 널리 사용되고 있다[4].

따라서, 본 논문에서는 장쇄 포화 지방산계 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$] 중 알킬기의 길이가 다른 palmitic acid(PA, $n=16$) 및 stearic acid(SA, $n=18$), arachidic acid(AA, $n=20$)를 시료로 하여 LB막을

제작하였다. 수직 방향에 대한 각 지방산계 물질의 정전용량·주파수(C-F) 특성 및 유전분산·흡수 특성, 전기전도 특성 등 유전 및 전기적 특성을 측정하였다. 그 결과, 알킬기의 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 $10^4 \sim 10^5$ [Hz] 사이의 주파수에서 발생하였으며, 이것은 쌍극자 분극에 기인한 것으로 생각되었다. 한편, 지방산계 LB막의 수직 방향에 대한 전기적 특성을 측정하여, 각 지방산계 물질의 전

기전도도가 약 $10^{-13} \sim 10^{-15} [S/cm]$ 로서 절연성임을 확인하였다. 또한, Schottky 특성으로부터 얻은 전위 장벽은 약 $1.32 \sim 1.40 [eV]$ 이고, 비유전율은 $3.0 \sim 4.2$ 정도로 유전 특성에 의해 구한 값과 비슷한 결과이었다.

2. 실험 방법

MIM 구조로 소자를 제작하기 위하여 NLE사의 진공증착기를 사용하였으며, $6 \times 10^{-5} [Torr]$ 의 진공도에서 광학용 유리 기판위에 Al 전극을 증착하여 전극을 구성하였다.

이때, Al 전극의 면적은 $0.2 [cm^2]$ 이었다. 그리고, Al 전극위에 LB막을 누적한 후 임피던스 분석기(HP 4192A LF)를 사용하여 $5 [Hz] \sim 13 [MHz]$ 까지의 주파수 영역에서 LB막의 유전적 특성을 측정하였다.

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

3. 결과 및 검토

시료의 복소유전율(complex dielectric constant)은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 유전율 ϵ' 및 유전흡수 ϵ'' 과 콘덕턴스 G 및 서셉턴스 B 사이에는 각각 식 (2)와 식 (3)과 같은 관계가 있다[5].

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

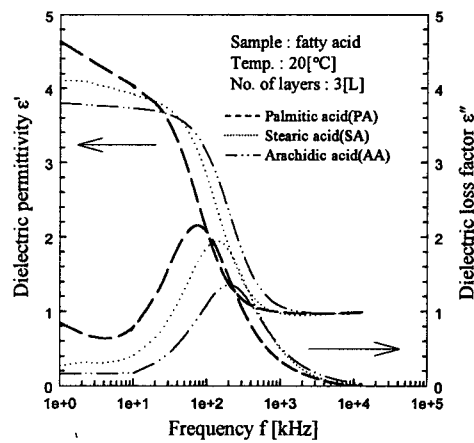
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d_{LB}}{S_0} \right) B \quad (2)$$

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

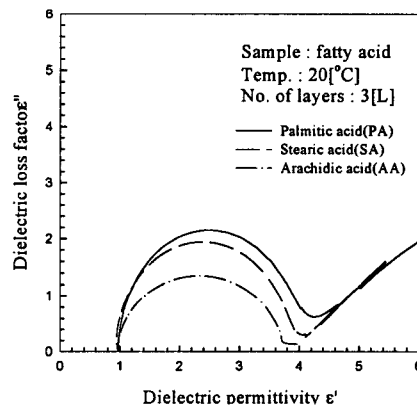
그림 1 (a)는 식 (2), (3)에 의하여 실온에서 주파수에 따른 3층 LB막의 유전율과 유전흡수의 변화를 측정된 것으로서 $10^4 \sim 10^5 [Hz]$ 사이에서 유전분산 및 흡수가 발생한 것을 나타내고 있다. 이것은 LB막의 쌍극자 분극에 의해 나타나는 현상으로 생각되며[6] 이에 대한 정확한 원인은 현재 조사 중에 있다. 한편, 복소유전율로부터 구한 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 $3.6 \sim 4.6$, $3.4 \sim 4.1$ 및 $3.2 \sim$

3.8 정도이고, 정전용량 특성에서 구한 비유전율의 값과 유사한 결과이었다. 그림 1 (a)에서 알킬기의 길이가 증가함에 따라 비유전율이 감소하는데, 이것은 지방산계 LB막의 두께가 두꺼워짐에 따라 전기 전도도가 감소하기 때문으로 생각된다.

그림 1 (b)는 그림 1 (a)에 나타낸 복소유전율을 이용하여 유전율과 유전분산의 관계를 나타낸 Cole-Cole 원호측이다. 그림 1 (b)의 결과는 본 연구에서의 지방산계 LB막 소자의 경우 저항과 캐패시터가 병렬로 구성된 회로소자에 상당한 것으로 생각할 수 있다[7].



(a) Capacitance-frequency characteristics



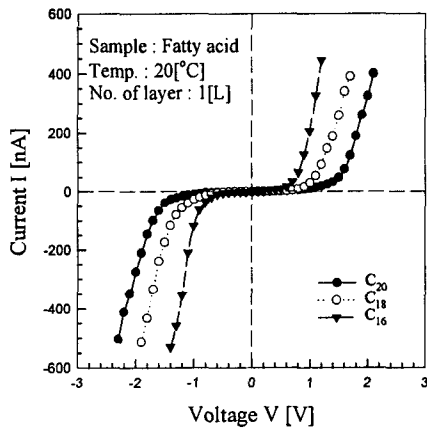
(b) Cole-Cole circular arc law of fatty acid.

Fig. 1. Dielectric characteristics of fatty acid.

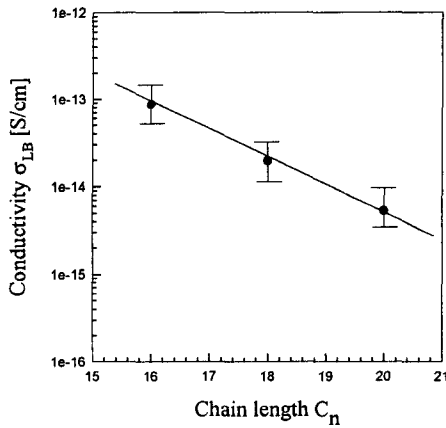
그림 2 (a)는 PA, SA 및 AA 1층 LB막의 전압-전류 특성을 나타낸 것으로서, 알킬기의 길이가 증가

함에 따라 LB막의 저항이 증가하여 동일 전압에 대해서 전류가 낮아지고 있다. 그리고, LB막의 절연 파괴가 발생하는 전계의 세기는 약 $3\sim 5 \times 10^6$ [V/cm]이었다. 한편, LB막의 전압-전류 특성으로부터 저항 R을 구하여 전기전도도 σ 를 계산하면 식 (4)와 같다[5].

$$\sigma = \frac{d_{ox} + d_{LB}N}{R \cdot S_0} \quad (4)$$



(a) I-V characteristics of fatty acid LB films.



(b) Conductivity of fatty acid LB films.

Fig. 2. Electrical characteristics.

그림 2 (b)는 그림 1 (a)의 Ohm 영역에서 식 (4)에 의하여 구한 전기전도도 σ 를 나타낸 것이다. 그

림 2 (b)에서 알킬기의 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[4]가 Al 전극에 대하여 얻은 결과인 10^{-13} , 10^{-14} 및 $10^{-16} \sim 10^{-15}$ [S/cm]와 일치하는 결과이다.

또한, 그림 2 (b)에서 알킬기의 길이가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하고 있다. 이것은 식 (4)에서 동일 전압 V와 S_0 에 대해서 LB막 사슬의 길이 d_{LB} 또는 누적층수 N이 증가하면 R이 커져 전기전도도가 작아지는 결과로부터 이해할 수 있다.

그림 3은 그림 2 (a)의 전압-전류 특성을 Schottky plot한 것으로서, Y축 절편의 전류값(I_0)을 이용하여 Schottky 장벽의 높이를 식 (5)에 의하여 계산할 수 있다[8].

$$\phi_D = (kT \cdot \ln \frac{A T^2}{I_0 S_0}) / e \quad (5)$$

여기서, A는 Richards 정수, T는 300[K], S_0 는 0.2 [cm]이다. 식 (5)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 알킬기의 길이가 Schottky 장벽의 높이가 큰 것은 LB막의 저항값이 Schottky 장벽의 높이에 영향을 미치는 것으로 생각되며 이에 대한 정확한 메카니즘은 시료를 바꾸어 가며 계속 조사 중에 있다.

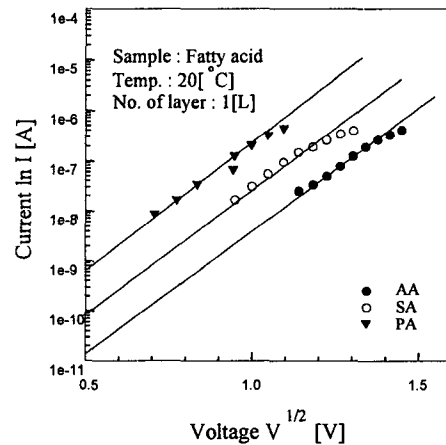


Fig. 3. Schottky plot for I-V characteristics.

한편, Schottky 전류 I는 식 (6)과 같다[7].

$$I = AT^2 \exp[-(\Phi_D - \sqrt{e^3 E / 4\pi \epsilon_0 \epsilon_{LB} / kT})] \quad (6)$$

또한, 본 논문에서 LB막 소자의 측정 결과, Al₂O₃ 산화막의 저항률 ρ_{ox}는 LB막의 저항률 ρ_{LB}과 비교하여 매우 작으므로 무시할 수 있다. 따라서, 전계 E를 인가전압 V로 생각할 수 있으므로 식 (6)은 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln I \sim V^{1/2} \quad (7)$$

그림 3은 식 (7)의 직선 관계를 만족시키고 있다.

또한, 그림 3의 직선의 기울기로부터 식 (8)에 의하여 비유전율 ε_{LB}를 구할 수 있다.

$$\epsilon_{LB} = \frac{e^3 E}{4\pi \epsilon_0 (kT \cdot \ln \frac{I}{AT^2} + \Phi_D)^2} \quad (8)$$

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 비슷한 결과이다. 따라서, 그림 2 (a)에서 측정된 전류는 Schottky성의 전도가 지배적인 것으로 생각된다.

4. 결 론

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

첫째, 정전용량으로부터 계산된 PA, SA 및 AA LB막의 비유전율은 각각 3.0~3.6, 2.7~3.2 및 2.4~3.0 정도로서, 알킬기의 길이가 증가함에 따라 비유전율이 감소하였다.

둘째, LB막의 유전율과 유전손수의 변화를 측정 한 결과 10⁴~10⁵[Hz] 사이의 주파수 영역에서 유전 분산 및 흡수가 발생하고 있으며, 이것은 LB막의 쌍극자 분극에 의해 나타나는 현상으로 생각된다. 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.

넷째, 알킬기의 길이에 따라 계산된 PA, SA 및 AA LB막의 Schottky 장벽의 크기는 각각 1.32, 1.36 및 1.39[eV] 정도이었다. 한편, Schottky 전류 식에서 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.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소 과제 연구비에 의해서 수행되었음

[참 고 문 헌]

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 권 영수 외 4인, "LB초박막의 누적 기술과 이방성 전기 전도", 대한전기학회 논문지, 제40권, 제1호, pp.82~90, 1991.
- [6] 日野太郎, 電氣材料物性工學, 朝倉書店, pp.109~117, 1985.
- [7] B.K.P. Scaife, Principles of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, p.16, 1989.
- [8] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York, 1981.