

Langmuir-Blodgett 초박막의 전압발생현상

Phenomena of Voltage Generation in Langmuir-Blodgett Ultra-thin Films

국상훈*, 서장수**, 박상현*, 권영수***, 日野太郎****

(Sang-Hoon Kook, Jang-Soo Seo, Sang-Hyun Park, Yung-Soo Kwon, Taro-Hino)

요 약

Langmuir-Blodgett (LB) 초박막 MIM구조의 소자에서 직류전압이 발생된다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 발생전압의 원인은 LB막과 전극사이의 어떤 화학반응에 의한 것으로 보고되었다.

본 논문에서는 1986년에 제작되어 공기중에 방치된 LB 초박막 시료를 대상으로 실험한 결과, 제작 당시와 동일한 크기의 전압이 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 이때 LB막과 전극의 두께는 각각 20~30 Å 및 2000 Å 정도이었다.

Abstract

It is well known that D.C. voltage is generated at the elements of MIM structure which is as sandwiched between two electrode of Langmuir-Blodgett (LB) ultra-thin films. It is considered that the voltage generation is caused by LB films only or a chemical reaction between LB films and electrode.

In this paper, the experiments are processed for this sample which is leaved at the atmosphere since it is fabricated in 1986. We measured the same voltage as the time of fabricating in LB films. The thickness of LB films and evaporated electrode used for the experiments is about 20~30 Å and 2000 Å respectively.

1. 서론

Langmuir-Blodgett (LB) 초박막을 금속으로 샌드위치시킨 MIM (Metal Insulator Metal) 구조의 소자에서 직류전압이 발생한다는 사실이 많은 연구자들에 의해 밝혀지고 있으며¹⁾, 전압발생 원인은 LB막 또는 LB막과 전극 사이의 화학반응에 의한 것으로 알려져 있다. 필자들도 LB 초박막에서 전압발생 현상을 검토하여 전압발생에 따르는 여러 전기적 성질을 이미 보고하였다.²⁾

즉, 무극성의 Y형 LB막을 같은 종류의 금속으로 샌드위치시킨 경우에는 전압이 발생하지 않지만, 서로 다른 종류의 금속인 경우에는 전압이 발생하였다. 일례로서 Al금속과 Au금속으로 LB막을 샌드위치시킨 경우에는 일함수가 큰 금속인 Au금속이 정전압을 발생하였다. 또

한 Y형의 LB막과 유극성 Z형 LB막을 헤테로 구조로 한 경우의 LB막에서는 동일한 금속인 경우에도 전압이 발생하였다.

본 연구에서는 1986년에 제작된 LB초박막을 공기중에 그대로 방치하였던 것을 시료로 하여 실험을 하였다. 실험결과, 시료제작시에 발생하였던 전압 현상 및 전기적 성질과 동일한 전압 발생 현상 및 여러 전기특성이 관측되었으므로 전압발생 현상의 원인이 화학반응으로 생각하기 곤란하며 LB막 소자내에서의 어떠한 기전력에 의한 것으로 추측되지만, 수백 mV의 전압이 오랜 기간 동안 발생하고 있다는 사실은 이 전압을 이용할 가능성 또는 재료 및 소자의 특성을 조사하기 위해서도 중요한 현상으로 생각되므로 발생전압 및 전기적 성질의 측정 결과를 보고한다.

2. 시료 및 실험방법

2-1 시료

본 연구에서 사용한 MIM소자의 구조를 그림 1에 나타내었다. 현미경용 slide glass를 기판으로 사용하여 Al를 진공 증착하였으며 그 위에 LB막을 누적하였다. 이때 LB막은 주로

* : 조선대학교 공과대학 전기공학과

** : 송원전문대학 전기과

*** : 동아대학교 공과대학 전기공학과

**** : 神奈川大學 工學部 電氣工學科

接受日字: 1992年 11月 6日

Polyimide³⁾를 성막물질로 하여 누적하였다. 또한 아라킨산(arachidic acid) LB막(C₂₀)과 TCNQ(tetracyanoquinodimethane) LB막(C₁₅, TCNQ)을 헤테로 구조로 한 MIM소자를 사용하여서도 실험하였다. 표 1에 본 실험에 사용한 시료들을 정리하였다.

Table 1 Samples.

Materials	Polyimide	Arachidic acid	TCNQ
Thickness of monolayer	4.2 Å	28 Å	38 Å
Relative dielectric constant	3.5	3.0	3.5

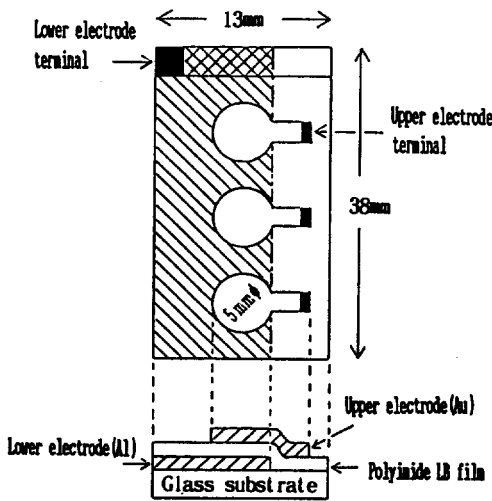


그림 1 MIM소자의 구조
Fig. 1 Structure of MIM element

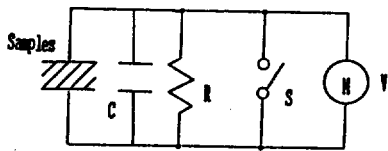


그림 2 측정회로
Fig. 2 Measuring circuit.

2-2 MIM소자의 정전용량

MIM소자에서 하부전극 Al증착막의 표면에는 약 30Å 정도 두께의 비유전율 8인 Al₂O₃ 자연산화막이 형성되게 된다. 따라서 직경 5mm의 원형면적을 가진 MIM소자의 정전 용량은 다음과 같이 계산된다.⁴⁾

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{Ox}} + \frac{1}{C_{P1}} \dots (1)$$

$$C_{Ox} = (\epsilon_s \cdot s/d) = 0.345 \times 10^{-6} \text{ [F]}$$

$$C_{P1} = 0.210 \times 10^{-6} \text{ [F]}$$

따라서 $C = 0.136 \text{ [}\mu\text{F]}$ (2)
여기서 s는 전극면적, d는 LB누적막의 두께이다. 한편, 아라킨산 LB막(C₂₀)과 TCNQ LB막(C₁₅, TCNQ)의 헤테로 구조⁵⁾ 소자의 용량을 식 (1)에 의해 계산하면 다음과 같다.

$$C = 7.68 \times 10^{-12} \text{ [F]} \dots (3)$$

2-3 측정방법

그림 2는 본 실험의 측정회로이다. 시료에서 발생하는 직류전압은 콘덴서 C와 시료자체의 용량(약 0.136 μF)을 충전하여 저항 R에 전류가 흐르게 된다.

이때 C와 R의 양단에 발생한 전압 V를 전자전압계 M로서 측정하였다. 측정시 사용한 전자전압계는 내부 저항이 10¹⁴(Ω) 정도로서 대단히 큰 것이며 출력은 X-Y Recorder에서 기록하였다. R로서는 10¹¹, 10¹⁰, 10⁹, 10⁸(Ω) 등을 사용하였으며, 저항 R이 없는 경우 또는 콘덴서 C가 없는 회로의 경우에도 측정을 하였다.

3. 실험 결과

3-1 발생전압의 시간특성

그림 3은 저항 R이 없는 경우, 삽입도의 회로로서 1분간 간격으로 스위치 S를 1초 정도 ON 하였을때 콘덴서 C와 시료에 충전된 전하를 방전 시킬 때의 발생전압을 측정한 것이다. 이때 스위치 S는 전압계에 내장된 단락 스위치를

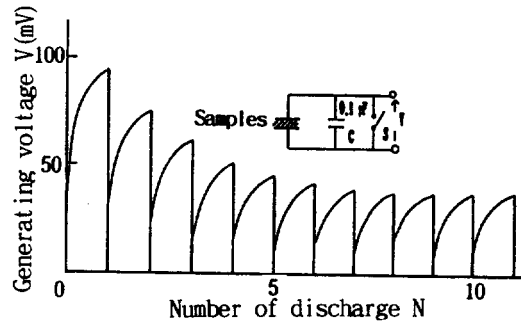


그림 3 발생전압에 의한 콘덴서의 충전, 방전특성
Fig. 3 Characteristics of charge and discharge of condenser by generating voltage.

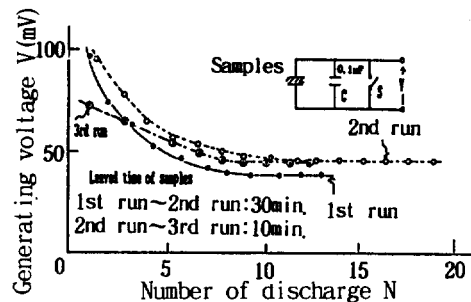


그림 4 방치시간에 의한 발생전압의 회복
Fig. 4 Recovery of generating voltage by leaved time.

사용하였으므로 $10^8 (\Omega)$ 을 통하여 단락하게 되고, 콘덴서와 시료의 전하는 충분히 방출되어 있지 않기 때문에 스위치를 Open한 순간에 어느정도 전압이 발생하고 있다. 그러나 그 후 1분간격으로서 발생전압은 상승하고 있다. 또한 방전회수와 함께 발생전압은 작게 되지만, 10회 정도 총 방전을 반복하면 전압감소의 비율은 상당히 감소하게 된다. 그림 3과 같이 총 방전 측정을 한 후, 측정회로로부터 시료를 분리하여 공기중에 방치하면, 발생전압은 다시 증가하여 그림 4와 같이 된다.

그림 4에서는 스위치 S에 의한 단락 직전의 발생전압의 값만을 나타내었지만, 1st run 종료 후 30분 공기중에 방치하여 다시 그림 3의 측정을 한 2nd run의 결과와 10분간 공기중에 방치 한 후 3rd run의 결과를 최초의 1st run과 함께 나타내었다. 즉, 방치시간이 길수록 발생 전압이 그림 3, 그림 4의 경우보다는 더욱 작게 되어 전압 회복에는 1일 정도의 방치시간이 필요하였다.

그림 2의 회로에서 콘덴서 C를 연결하지 않고 최초 스위치 S로서 시료의 양전극간을 단락한 후 S를 open하면 회로 open과 동시에 발생전압의 시간의존성을 측정한 것이 그림 5이다.

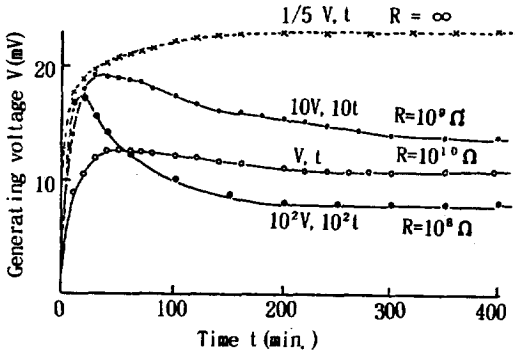


그림 5 발생전압의 시간의존성
Fig. 5 Time dependence of generating voltage.

시간경과에 대해 전압은 상승하지만, 어느시간 전압이 최대가 된 후 감소하게 된다. 측정할 때 부터 최대가 될 때 까지의 시간은 저항 R이 클수록 시간도 길어지며 발생전압도 큰 값이 측정되었다. 특히 6시간 이상 경과되어도 전압은 0이 되지 않으며 일정한 값을 나타내었다. 저항 R을 연결하지 않는 경우 ($R = \infty$)에는 전압의 감소가 측정되지 않았다.

그림 6은 시료를 그림 2의 회로에서 분리하여 1일동안 공기중에 방치하였다가 양전극을 단락하지 않는 상태에서 발생전압의 시간 의존성을 측정한 것이다. 전압은 시간에 따라 감소하고 있지만 10시간이 경과하여도 전압이 0이 되지 않으며 이러한 상태의 일정전압을 계속 유지 할 것으로 생각된다. 또한 저항을 연결하지 않는 경우에는 전압이 시간에 따라서 증가하다가 일정한 값을 유지하는 경향을 나타내고

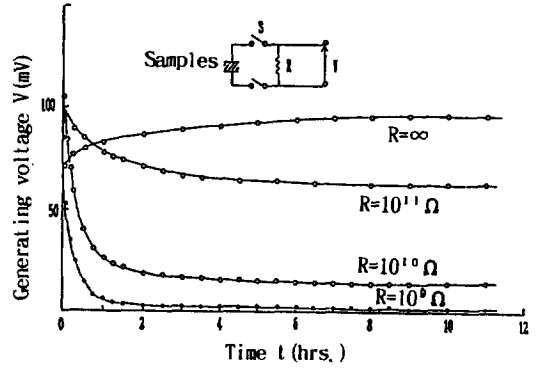


그림 6 발생전압의 시간의존성
Fig. 6 Time dependence of generating voltage.

있으며 전압의 감소는 관측되지 않았다.

3-2 발생전하의 누적량

그림 3의 실험에서는 전자전압계에 내장된 단락스위치를 사용하였기 때문에 $10^8 (\Omega)$ 을 통하여 단락되었다. 즉, 단락에 의해 콘덴서 C 및 시료용량에 충전된 전하를 충분히 방전시킬 수가 없었다. 따라서 스위치로서 릴레이 접점개폐를 사용하여 전하를 충분히 방출시킨 콘덴서의 총 방전을 100회 이상 반복하였다. 처음에는 그림 3처럼 발생전압이 감소되었지만, 0이 되지는 않았으며 거의 일정한 값이 되었다. 단락에 의해 충전전하가 전부 방출되었다고 생각하여 시료에서 발생한 전하의 총 누적된 량(총 방출량)을 계산한 것이 그림 7이다.

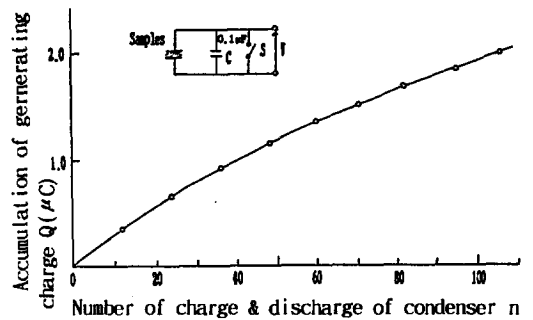


그림 7 콘덴서 총 방전에 의한 시료의 발생 전하의 누적량
Fig. 7 Accumulation of generating charge of specimen by charge and discharge of condenser.

그림 7에서 총 방전 횟수가 많아질수록 전하는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이것은 전하 발생 속도가 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 생각된다. 또한 그림 6의 $R = 10^{10} (\Omega)$ 의 실험결과를 이용하여 저항 R에 흐르는 전하를 누적 계산하면 그림 8과 같이 된다. 이 경우에도 시간 경과에 대해서 누적 전하는 거의 직선적으로 증가하고 있다.

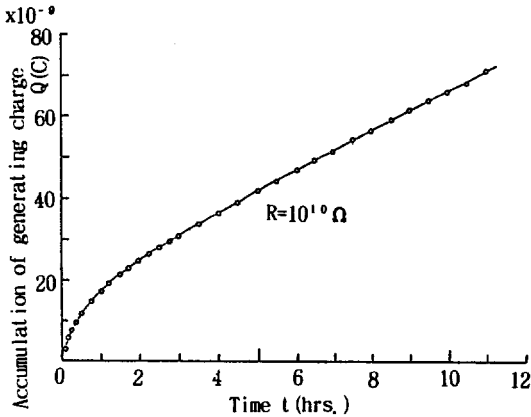


그림 8 외부회로의 저항 R에 흐르는 전류에 의해 구한 발생전하의 누적량
 Fig. 8 Accumulation of generating charge obtained by the current of external circuit resistance R.

4. 검토

4-1 기전력 발생

LB 초박막 MIM 구조의 소자에서 전압(기전력)이 발생한다는 것은 20여년 전에도 연구¹⁾ 되었으며, 발생전압에 의해 전압·전류 특성곡선이 0점을 통과하지 않는다는 사실이 알려졌다²⁻⁴⁾, 전압발생의 원인이 LB 막 등에서 일어나는 화학반응에 의한 것으로 생각하였다.

본 연구에서는 시료를 제작한 후 6~7년의 시간이 경과되었지만, 제작 당시^{2,3)}와 동일한 전압발생 및 전기 현상등이 관측된다는 사실은 화학반응으로서는 설명하기 곤란할 것으로 생각 된다. 만일, 발생전압의 원인이 화학반응이라고 하여도 6~7년의 오랜 기간 동안 발생하는 전압에 대해서는 이것을 이용하는 관점에서 또는 발생전압을 제거하는 의미에서도 발생전압에 대한 특성을 명확히 할 필요가 있다고 생각된다.

4-2 발생전압의 회복특성

그림 3, 4에서 논의한 것 처럼 발생전압의 측정을 계속하면, 시간 경과에 대해서 전압이 점점 작아지게 된다. 그러나, 측정회로에서 시료를 분리하여 공기중에 방치하면 발생전압은 다시 본래의 값으로 회복하게 된다. 이와 같은 전압회복에는 방치시간이 길수록 전압회복에 많은 시간이 필요하며, 그림 5 및 6과 같이 장시간 측정을 하면 발생전압의 회복에는 역시 많은 방치시간이 필요하게 된다.

그림 6의 경우에는 10시간 정도의 발생전압을 측정한 후 1일간 시료를 방치한 후 저항을

변화시키면서 측정을 한 것이다. 이와 같이 발생전압의 감소와 회복에는 LB막내부로 전하의 유입과 LB막으로 부터의 전하유출에 의한 전하 현상이 관련된 것으로 생각되어 LB 막내에 유입된 전하의 존재를 확인하는 실험을 현재 진행 중이다.⁶⁾

5. 결론

LB막을 MIM 구조로 제작한 소자에서 전압이 발생한다는 사실은 오래전부터 연구되어 왔으며 필자들도 발생전압에 대한 전기현상을 이미 발표하였다. 본 연구는 시료를 제작한 후 6~7년의 장기간 동안 공기중에 방치된 시료를 측정하는 것으로서 시료 제작 당시와 동일한 발생전압 및 전기특성이 관측된 것을 논의한 것이다.

이와 같이 오랜기간 동안 발생전압이 계속된다는 사실은 발생전압의 원인이 LB막 등에 의한 일종의 화학반응이라는 종래의 설명에 의문을 제기하는 것으로 생각된다.

만일, 화학반응이 발생전압의 원인이라 할 지라도 오랜기간 동안 동일한 크기의 전압이 발생된다는 사실은, 발생된 전압을 이용한다는 관점에서 매우 중요하므로 전압발생 특성과 그 원인을 명확히 밝힐 필요성이 충분할 것으로 생각되어 필자들은 발생전압의 전기 현상에 대한 연구를 계속하고 있다.

참고문헌

- 1) A. K. Kapil et al, "Temperature variation of the internal voltage in metal/insulator/metal structure with insulating of barium stearate", J. Appl. Phys. 50 p. 6417 (1979).
- 2) T. Hino, M. Kushida and Y. S. Kwon, "Voltage Generated in Ultra Thin Film MIM Element", Trans. IEE Jpn., 109-A(7), P. 287(1989).
- 3) 권영수, 강도열, 히노다로, "Langmuir-Blodgett 막과 미래의 Electronics소자", 한국전기전자재료학회지 Vol. 2(1) p. 1-13 (1989).
- 4) 권영수, 박만철, 이원재, 홍연식, 강도열, "기능성 초박막을 이용한 Electret 소자의 제작과 전기물성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지 40(5) p. 489(1991).
- 5) Y. S. Kwon, D. Y. Kang and T. Hino, "Generation in Inner Electrical Field in Hetero Structure of LB Ultra Thin Films", Trans KIEE 38(8) p. 600(1989).
- 6) Y. S. Kwon et al., "The Electromotive Force Generation in MIM Structure of LB films", Trans. IEE Jpn., To be published.