

Polyimide LB膜內의 彈性 및 非彈性 Tunneling 電氣傳導特性

논문

7-6-2

Elastic and Inelastic Electron Tunneling Characteristics in Polyimide LB Films

김태성[†], 김현종[‡], 岩本 光正^{**}

(Tae-Sung Kim, Hyun-Jong Kim, Mitsumasa Iwamoto)

Abstract

The electron tunnel effect in polyimide LB films sandwiched between metal electrodes has been investigated in the present work by a study of both the elastic and inelastic tunneling components.

By the results of elastic tunneling experiments in Au/PI/Au tunneling junction, we can judge the height and thickness of tunnel barrier.

The inelastic current in Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy(IETS) is due to the interaction of the tunneling electron with the vibrational modes of the molecular species in the barrier. Measurements are done on Au/PI/Pb tunneling junctions.

The spectra obtained are the second derivatives of the current-voltage characteristics of these junctions : specifically, d^2I/dV^2 as a function of voltage V.

Because the energies measured by IETS can be directly compared to those measured by infrared and Raman spectroscopy, IR-RAS spectroscopy also measured for reference.

Key Words(중요용어) : Polyimide(폴리아미드), LB Film(LB 막), Tunnel Effect(터널효과), Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy(비탄성전자터널링 분광).

1. 서 론

有機高分子인 polyimide는 耐熱性, 耐藥品性, 物理的強度에 있어서 뛰어난 특성을 가지고 있고 높은 절연성을 보이고 있으므로 從來로부터 絶緣材料, 保護材料로 사용되어 왔다.

이 polyimide를 LB法에 의하여 超薄膜化하기 위한 연구가 동경공업대학을 중심으로 행하여져서 1980년대 후반 川野등의 연구팀에 의하여 그 제작법이 확립되게 되었으며¹⁾ 이와 같은 제작법에 의하여 polyimide LB막은 厚1層當의 膜두께가 약 0.4nm정도인 超薄膜單位에서의 막두께制御가 가능하게 되었다.

그리나 이와같이 초박막화된 유기박막을 절연막으로 이용하는데는 초박막화에 따른 절연막의 전기적 특성의 평가와 함께 절연막에 생기기 쉬운 결함(pinhole)의 발생을 억제하기 위한 연구가 필

요하다.

본 연구는 Kapton polyimide LB막의 초박막성, 고절연성을 살려 tunneling spacer로 사용할것을 목적으로하고 있는데, polyimide가 초박막상태로 되면 bulk상태의 膜과는 다른 전기적인 특성을 갖게되어 초박막 polyimide를 소자에 응용하기 위하여는 그 전기적인 특성의 평가가 선결되어야한다.

따라서, 본 연구에서는 polyimide LB 초박막에 대한 절연기능 및 막내에서의 전기 전도특성을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 하였다. 즉, 절연막으로 작용하는 PI LB막의 실효 막두께, 절연장벽의 높이 및 비탄성 tunneling spectroscopy에 대한 측정과 PI LB막의 IR-RAS 분광분석을 행하였다.

2. 탄성 및 비탄성 tunneling 전도

(1) 탄성 tunneling 전도

Polyimide를 절연재료로 사용한 MIM 소자의 전류전압 특성에는 온도의존성 및極性효과가 없다는것이 보고되어 있는데²⁾, 이것으로 판단하여 불때

* : 전남대학교 공과대학

** : 東京工業大學

접수일자 : 1994년 5월 17일

심사완료 : 1994년 8월 25일

Au/PI/Au를 제외로 한 MIM구조 소자의 전기 전도 특성은 tunnel 전도가 지배적이다.

같은 재료의 전극사이에 질연초박막을 질연체로 사용한 MIM 구조의 소자에서 전도전자가 질연체 내를 이동할 때 전극에 鏡像효과가 작용하게 되어 질연체의 장벽은 parabola형의 장벽이 된다. 이러한 장벽내를 전자가 WKB近似에 의한 tunnel 확률로 tunneling한다고 보면 다음과 같은 Simmonds의 이론식³⁾이 유도되는데, 이는 실험결과와 대체로 일치되어 이를곡선과 실험치를 비교함으로써 질연막의 실효막두께와 장벽의 높이를 결정할 수 있다. Simmonds의 이론식에 의한 tunnel 전류 I(V,T)는 다음과 같다.

$$I(V, T) = \frac{4\pi me}{h^3 B^2} \left[\frac{\pi BKT}{\sin(\pi BKT)} \right] \exp(-A\Phi^{\frac{1}{2}}) \cdot [1 - \exp(-BeV)] \quad (2-1)$$

$$A = \frac{4\pi \beta \Delta s}{h} (2m)^{\frac{1}{2}} \quad B = \frac{A}{2\varphi_o} \quad \beta \approx 1$$

$$s_1 = \frac{1.2 \lambda s}{\varphi_o} \quad s_2 = s \left(1 - \frac{9.2 \lambda}{3\varphi_o + 4\lambda - 2eV} \right) + s_1 \\ \Delta s = s_2 - s_1$$

$$\varphi = \varphi_o - \frac{eV}{2s} (s_1 + s_2) - \left(\frac{1.15 \lambda s}{s_2 - s_1} \right) \\ \ln \left[\frac{s_2(s-s_1)}{s_1(s-s_2)} \right] \quad \lambda = \frac{e^2 \ln 2}{8\pi \epsilon s}$$

Nomenclature

- φ_o : height of insulating barrier
- S : thickness of insulator
- m : effective mass of electron
- e : electric charge of electron
- h : Plank constant
- K : Boltzmann constant
- T : absolute temperature
- ϵ : permittivity of insulator

(2) 非彈性 tunneling 전도

MIM 구조의 소자에 bias 전압을印加하면 한 전극(I)으로부터 다른 전극(II)쪽으로 전자가 tunneling한다. 그때 전극 I에서 전자가 보유한 energy는 질연체내 및 전극 II에 이르기 까지 동일하게 유지되어 소위 탄성 tunneling이 일어난다. 그러나 전극의 鏡像 또는 질연체 내부에 존재하는

분자와 tunneling하는 전자와의 사이에 energy의授受가 이루어지면 전자는 다음과 같은 비탄성 tunneling을 하게된다. 즉, 어떤 분자가 전극간의界面 또는 장벽내부에 존재하여, 그 분자의 진동動起 energy가 $\hbar\omega$ 라면 tunneling하는 전자와 그 분자와의 사이에는 $\hbar\omega$ 를 단위로 하는 energy의 수수가 일어난다. 이러한 상태에서는 전극 I로부터 tunneling하는 전자의 일부는 $\hbar\omega$ 만큼의 energy를 잃고 전극 II의 energy 상태에遷移한다. 그러나 bias 전압 V가 작아서 $\hbar\omega > eV$ 인 상태에서는 전극 II의 energy준위가 비어 있지 않으므로 energy를 잃은 비탄성 tunneling전자가 전극 II로 친이할 수 없다. 따라서 이 경우에는 탄성 tunneling만이 일어나게 된다. 그런데, 차츰 bias 전압을 증가시켜서 $\hbar\omega = eV$ 인 상태가 되면 상기와 같은 탄성 tunneling에 추가하여 비탄성 tunneling이 동시에 일어나서 $\hbar\omega = eV$ 의 전압을 경계로하여 소자의

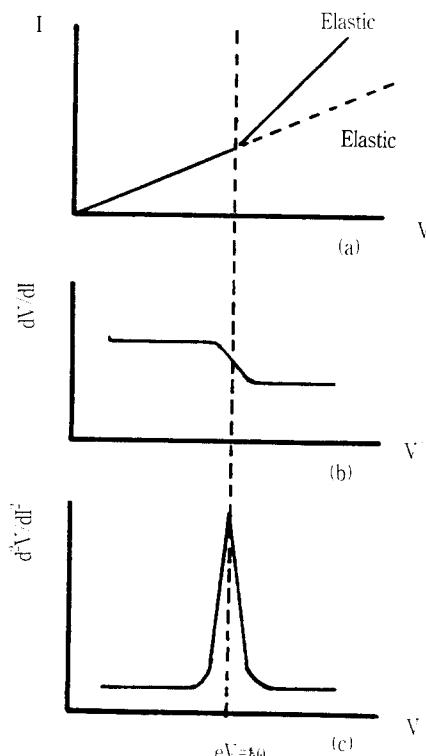


그림 1. IETS 측정의 원리

Fig. 1. Theoretical diagram of IETS measurement.

- (a) Curve of I vs. V
- (b) Curve of dV/dI vs. V
- (c) Curve of d^2V/dI^2 vs. V

conductance가 급격히 증가하게 된다. 그때 2차미분 d^2V/dI^2 를 측정하면 $\hbar\omega = eV$ 와 같이 되는 bias 전압에서 Fig. 1과 같은 peak가 나타난다.

이와같이 peak가 나타나는 bias 전압을 측정하면 $\hbar\omega = eV$ 의 관계로부터 분자의 각 진동 mode에 대한 봄기energy가 구해진다. 이 진동이기 energy는 각分子種에 따라 또 각 분자의 진동 mode에 따라 특유한 값을 가지므로 peak가 나타나는 bias 전압으로부터 분자종의 판별이 가능하게 된다.

즉 IETS는 IR 및 Raman 분광법과 같은 역할을 하게된다. 그러나 IETS에서는 분자의 진동 mode 중 IR 활성 mode와 Raman 활성 mode 모두에 대하여 유효한 측정수단이 되며 나아가 양방 모드에 불活性인 진동 mode도 측정 가능할 것으로 예측된다.⁵⁾

IR 활성 mode에 대한 비탄성 tunnel 전류 I_{IR}

$$I \propto \sum_m | \langle m | P_X | 0 \rangle |^2 F(eV - \hbar\omega_m) \quad (2.2)$$

Raman 활성 mode에 대한 비탄성 tunnel 전류 I_{R}

$$I \propto \sum_m | \langle m | \alpha | 0 \rangle |^2 F(eV - \hbar\omega_m) \quad (2.3)$$

로 된다.⁶⁾ 여기서 P_X 는 전극면에 수직한 영구쌍극자능률이고 α 는 분자의 분극률의 전극에 수직한 성분이다. 또 $F(x)$ 는 Fermi 분포함수, ω_m 은 분자의 진동각주파수이다.

3. 실험 및 방법

(1) 시료

1) 탄성 tunneling 전도 측정용 시료

탄성 tunneling 전도 측정용 시료의 전극은 유리 기판상에 Au를 증착하고 수면상의 PAAD(폴리아미드산 長鎖알킬아민鹽)막을 수직 濠積法에 의하여 X형 또는 Y형으로 40~50nm 층 累積한 다음 화학적 imidization을 거쳐 상부전극으로 Au를 증착하였다.⁷⁾ 그 전극구조를 Fig. 2에 보였다.

2) IETS 측정용 시료

일반적으로 IETS를 측정할 때의 tunnel spacer로서는 하부전극 상면에 형성시킨 산화막이 사용된다. 그러나 본 연구에서는 tunnel spacer로서 PI LB막을 사용하고 있으므로 하부전극으로서는 산화막을 형성하지 않는 Au를 사용하고 상부전극으로서는 높은 S/N比⁸⁾와 높은 초전도 전이온도를

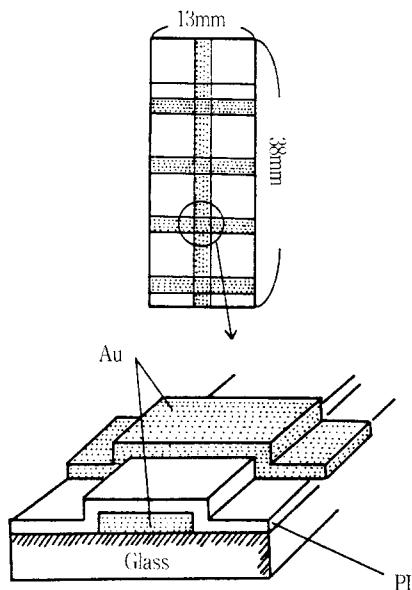


그림 2. MIM 소자의 전극구조

Fig. 2. Electrode structure of MIM junction.

갖는 Pb를 사용하였다. 그 전극구조를 Fig. 3에 나타냈다.

시료의 제작은 Fig. 3에서 보는바와 같이 유리 기판상에 Cr을 수nm 증착한 후 Au를 20nm 증착

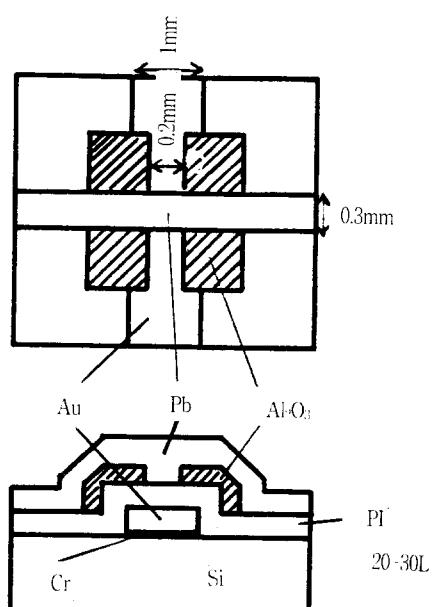


그림 3. Au/PI/Pb 소자의 전극구조

Fig. 3. Electrode structure of Au/PI/Pb junction

한 다음 PAAD를 20~30층 累積하여 화학적으로 imidization하거나 1층씩 열적으로 imidization하면서 20~30층 누적시켰다.

그후 상부전극인 Pb를 증착하기 전에 하부 전극의 모서리 부분에만 Al을 20nm 증착하고 공기중 80°C 분위기중에서 24시간 산화시켰다. 이와같이 하면 하부전극의 모서리부분에 10~20K Ω /mm²정도의 저항을 갖는 Al₂O₃ 산화막이 얹어진다. 이와같이 하는 이유는 하부전극의 모서리부분에 막의 결함이 다수 발생되기 때문에 이 결함을 Al₂O₃의 산화막으로 피복하기 위함이다. 그 후 상부전극으로서 Pb를 폭 0.3mm 박두께 0.1 μ m정도로 증착함으로 전극 면적은 0.06mm² 정도가된다.

3) FT-IR용 시료

기판상에 누적된 PAAD막 또는 PI막의 분자내에 기판면에 수직한 영구쌍극자 농률을 갖는 부분이 존재할 경우 적외선을 입사시키면 분자의 진동수와 일치하는 파장의 흡수가 일어나서 IETS에 의한 측정결과와 비교할 수 있게된다. 이때 적외선이 기판을 투과하지 않고 반사시키는 방법을 취하였다. 따라서 유리 기판상에 반사전극으로 Au를 0.1 μ m정도 증착하고 그 위에 PAAD를 17층 누적하여 화학적 imidization을 행하였다. spectrum의 측정은 막이 누적된 기판면에 S波(기판면에 수직한 편광) 또는 P波(기판면에 평행한 편광)의 적외선을 입사시켜 흡수 spectrum을 측정하였다.

(2) IETS 측정회로

Fig. 1에 도시된 바와같이 바탄성 tunneling 전도

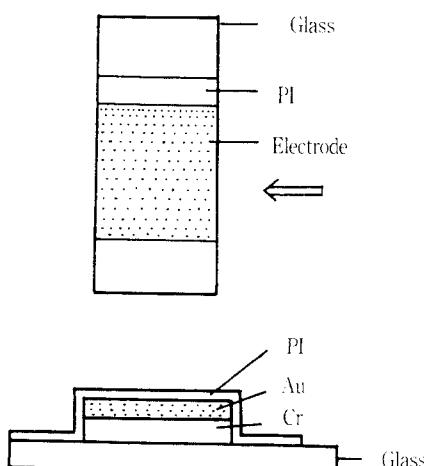


그림 4. FT-IR 측정용 시료의 구조

Fig. 4. Structure of sample for FT-IR.

로 인하여 소자의 conductance가 급격하게 변하는 bias 전압에서 d^2V/dI^2 를 측정하면 peak가 일어나게 된다. 소자에 전류 I를 흐르게하여 소자양단의 전압을 V라 할 때 이 V를 Taylor급수로 전개하면

$$V(I) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n V}{dI^n} I^n \quad (2-4)$$

이 되고 $i = e^{i\omega t}$ 인 교류를 흐르게하면

$$V(i) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n V}{di^n} I^n e^{in\omega t} \quad (2-5)$$

로 표시할 수 있다.

여기서 각주파수 ω 인 교류전류를 흐르게 하였을 때 n次 고주차의 진압진폭을 V_n 이라 하면 $V_n \propto d^n V/dI^n$ 인 관계가 있다. 따라서 d^2V/dI^2 를 측정하기 위해서 각주파수 ω 인 교류전류를 흐르게 하여 각주파수 2ω 인 2차 고주파의 출력진압 V_2 의 진폭을 측정하게 된다. Fig. 5에 IETS의 측정회로를 표시하였다.

Fig. 5의 회로는 전원부, filter, 시료, 검출부로 구성되어 있다. 전원부는 직류 bias전압을 인가하는 정전압원과 교류신호를 공급하기 위한 교류진원으로 되어있다. 또한 전원부의 2차 고주파(2ω)

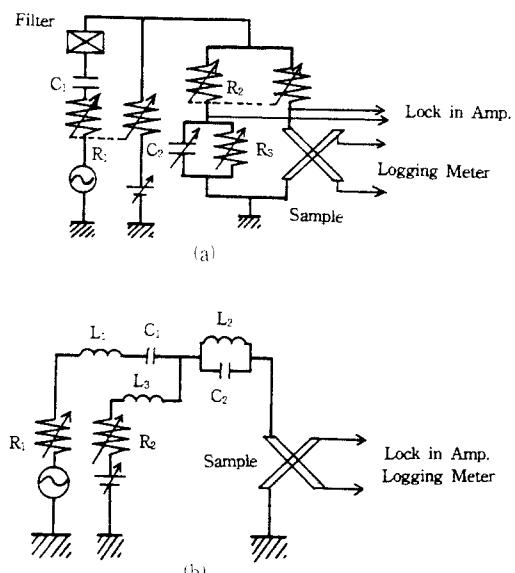


그림 5. IETS 측정용 회로

Fig. 5. Electric circuit for IETS measurement.

(a) Circuit for high resistance sample.

(b) Circuit for low resistance sample.

성분을 제거하여 기본파(ω) 성분만을 통과시키기 위하여 L-C filter를 삽입하였다. 또 외부저항은, 전원을 정진류원으로 하기 위하여 각 소자마다 축정한 그 소자저항의 약 10배 정도의 저항으로 채택하였다.

검출부에는 소자 양단의 bias전압을 축정하기 위하여 직류진류계(AD-5312Multi Logging meter : A&D CO.)를 이용하였다. 제 2고조파 성분의 진폭은 차동입력 Lock in Amp. (5610B 2 位相 Lock in Amp. : NF Electronic Instrument)로 축정하였다. 그리고 축정 mode는 정진류 신호에 의하여 시료에 발생하는 전압의 2차고조파 성분을 검출하는 정진류 mode로 축정하였다.

4. 결과 및 고찰

(1) Au/PI/Au 구조 소자의 탄성 tunneling 전도특성

앞에서 기술한 바와 같이, 같은 재료의 진폭으로된 MIM구조 소자에서의 전자 tunneling에 대한 Simmons의 이론식에 따르면 I-V특성곡선과 실측한 I-V 특성곡선을 비교하므로써 진연막의 실효 막두께, 장벽의 높이를 구할 수 있다. PI막을 40층 누적하여 MIM소자를 구성한 후 I-V특성을 축정한 결과가 Fig. 6이다.

이 경우 막의 누적층수로 보아 진연막의 막두께는 16nm에 이르나 실측 결과는 2.1nm정도인 것으로 판명되었고 장벽의 높이는 4.0eV이었다. Au의 일함수는 그 표면상태에 따라서 다르나 4.3eV 정도로 보고되어 있어 축정된 장벽의 높이 4.0eV는 타당한 것으로 생각된다. 진연막의 막두께가 2.1nm정도로 감소한 원인은, 우선 상부진막 중착시 Au가 PI막내로 침투하여 실효막두께가 감소한 것과 진연막으로부터 진연막으로 hole이 주입되어 실효 막두께가 감소한 것으로 생각된다.

(2) Au/PI/Pb구조 소자의 비탄성 tunneling 전도특성

MIM구조의 소자에서 비탄성 tunneling현상으로 인하여 conductance의 급격한 변화가 일어나는 경우 bias전압을 변화시키면서 d^2V/dI^2 를 plot하면 conductance의 변화가 일어나는 bias 전압에서 Delta 함수적인 peak를 보여야 한다. 그러나 축정온도가 O K가 아니란 온도에 의한 peak폭의 확대^[10]와 전원의 교류신호의 진폭에 의한 peak폭의 확대 현상이 일어나게 된다.^[10] 따라서 이 peak폭을 감소시킬 복적으로

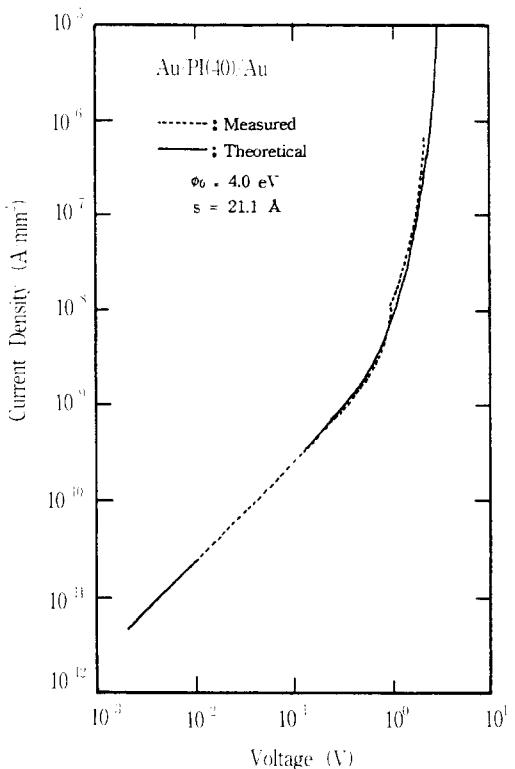


그림 6. Au/PI/Au 소자의 tunnel 진류에 대한 이론곡선과 실측치

Fig. 6. Theoretical and measured curve of tunneling current for Au/PI/Au junction.

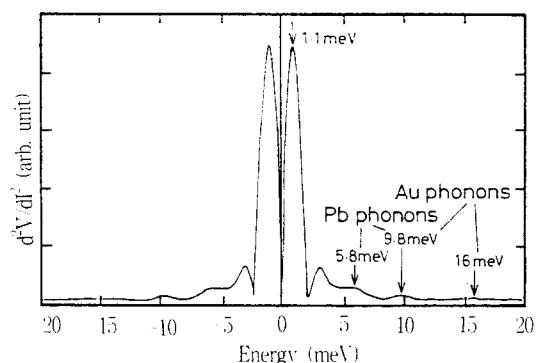


그림 7. 전극 phonon에 의한 IETS 특성

Fig. 7. IETS by the phonons of electrodes.

초전도체인 Pb를 전극으로 선택하였다.

Fig. 7에 전극의 phonon, 초전도체 전극의 energy gap^[11]에 의한 d^2V/dI^2 의 peak를 보았다.

Au전극의 phonon에 의한 peak는 각각 9,

16eV이고 Pb전극의 phonon에 의한 peak는 4.4, 8.5eV이다. 1.1meV에서의 peak는 초전도체 전극(Pb)의 energy gap에 의한 peak이다. 또, PI막의 IETS 측정 결과를 예시하기 이전에 PI막의 FT-IR RAS의 측정 결과를 Fig. 8에 표시하였다.

Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 728-1780 cm^{-1} 의 범위에 걸쳐서 benzene環과 imide환, C=O基 등에 의한 흡수 peak가 측정된다. poly-imide 분자에 특유한 imide환의 C=O基는 213 meV, C-N基는 171meV의 진동 energy를 갖고 있음을 알 수 있다. 그리고 Au/PI/Pb 구조의 소자에 대한 IETS 측정 결과를 Fig. 9에 나타냈다.

측정온도에 따라 peak폭의 변화가 일어남을 확인할 수 있었으며 이 결과를 FT-IR RAS

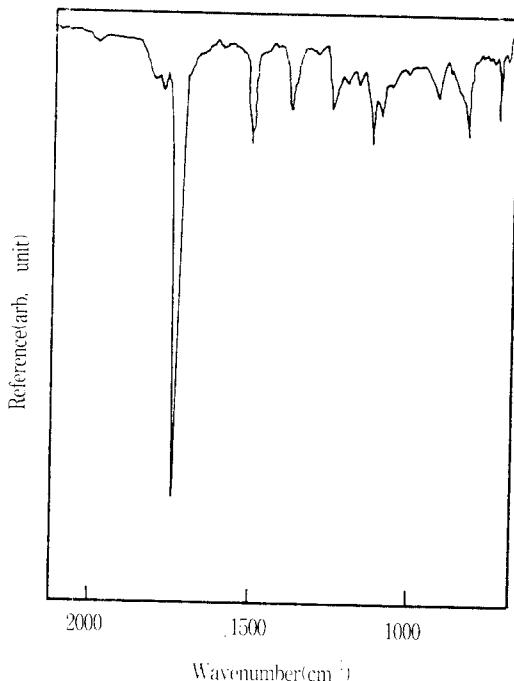


그림 8. PI LB막의 FT IR RAS spectrum
Fig. 8. FT IR RAS spectrum of PI LB film.

측정결과와 대비하여 표 1에 보였는데 측정온도 35K에 있어서 측정된 peak의 위치와 IR분광법에 의하여 이 소자에서 기대되는 peak의 위치를 표시하였다.

IETS의 측정에서는 130meV, 105meV 및 50meV 이하의 energy 영역에 peak가 보이 고 있다. 130meV 부근의 진동 mode로说是

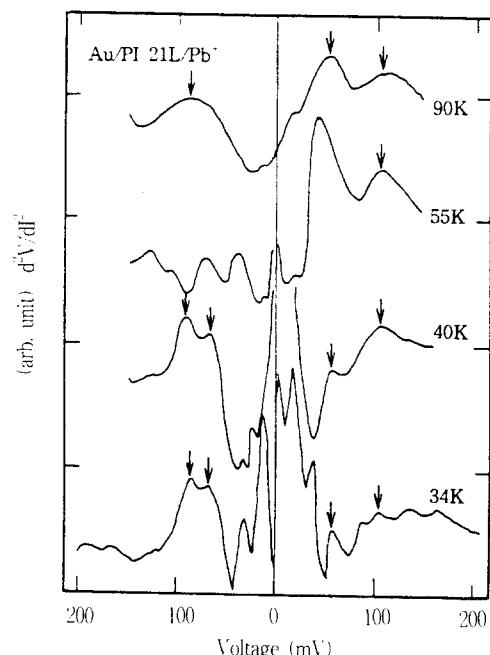


그림 9. Au/PI/Pb 소자의 IETS 특성

Fig. 9. IETS of Au/PI/Pb junction.

표 1. PI LB막에 대한 IETS 및 IR peak 차의 energy 분포.

Table 1. Energy distribution of IETS & IR peak for PI LB film.

measured (IETS)	referred (IR, Raman)	vibration mode
- (meV)	4.4 (meV)	Pb phonon
-	8.5	-
-	9.0	Au phonon
12.2	-	-
-	16.0	-
27.8	-	-
36.0	-	-
-	49.5	benzene
61-66	-	-
-	74.5	-
86-88	85.5	benzene C-H
103-105	-	-
-	127.0	-
131	-	-
-	142	benzene
-	144	-
-	153.7	C-O-C
-	171.1	imide N-H
-	186.0	C=C
-	213.2	imide C=O
-	220.7	-

C=O, C-C등이 있고 105meV부근에는 O-H, benzene환의 C-H등이 있다. polyimide 분자중에는 C-C, O-H 결합등은 존재하지 않으나 전자에 대하여는 長鎖 alkyl의 結構, 후자는 물의 잔류가 원인인 것으로 생각된다. 그러나 IETS의 측정결과는 211 meV의 C-O기와 171meV의 C-N기를 비롯하여 PI 분자의 진동mode는 거의 보이지 않는다. 본 측정장치의 감도는 PI LB막 1/8분자층 정도이므로 측정장치의 감도상의 문제는 없다고 판단된다. 此 상부질구의 존재로 인하여 IETS의 peak 위치가 IR分光의 peak의 위치와 차이를 보이는 양은 1% 이내인 것으로 보고되어 있다. 따라서 PI LB막의 tunnel전도는 비탄성 성분이 꽤나 적은 것으로 결론지을 수 있다. 주 tunneling하는 전자는 PI LB막과 거의 상호작용하지 않고 탄성 tunnelling하는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

- (1) Au/PI/Au 구조의 소자에 대한 반성 tunneling 전도를 측정하여 이론과 비교하고자 PI 막의 실효막두께가 누적치의 1/8정도로 감소함을 알 수 있다. 또 Au전극의 Fermi level로부터 PI전연막의 전도대에 이르는 장벽의 높이가 3.5 ± 0.5 eV인 것을 확인하였다.
- (2) Au/PI/Pb 구조의 소자에 대한 비탄성 tunneling 전도 특성에 대하여 $d^2V/dI^2 - V$ 측정을 한 결과 전극재료와 tunneling 전자의 상호작용 빛 Pb전극의 초전도상태에 따른 energy gap을 확인할 수 있었다.
- (3) PI LB막에 대한 IR-RAS 분광을 함으로써 PI분자내에 91-220meV에 걸쳐서 IR 흡수 spectrum이 존재함을 알았으나 IETS에 의해서는 IR분광과 완전히 일치하는 peak가 존재하지 않아서 PI LB막과 tunneling하는 전자 사이에 상호작용을 거의 하지 않음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 鈴木正明等, “4Å厚 polyimide LB超薄膜の製作とその累積膜の特性”, 日本電気學會論文誌A106卷 9號, p. 435, 1986.
- 2) 内山俊郎: 東京工業大學修士論文, 1989.
- 3) John G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", Journal of Applied Physics, 34권, p. 1793, 1963.
- 4) M.N.Wybourne, S. C. Steele, "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy an Adjunct to Infrared and Raman Techniques", GEC Journal of Research, 2(1), p. 23, 1984.
- 5) J. Kirtley, D. J. Scalapino, P. K. Hansma, "Theory of Vibrational Mode Intensities in Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy", Physical Review B, 14(8), p. 3183, 1976.
- 6) R. C. Jaklevic, J. Lambe: Tunneling Phenomena in solids(Plenum Press, New York), p. 48, 1969.
- 7) 金泰成, 金鉉宗, “Polyimide LB膜의 絶緣機能과 缺陷發生率의 統計的解析”, 全南大學校論文集第37輯, pp. 50-51, 1992.
- 8) R. Magno, M. K. Konkin, J. G. Adler, "Effect of Cover Electrode Metal on Inelastic Electron Tunneling Structure", Surface Science, 69, pp. 437-443, 1977.
- 9) J. Lambe, R. C. Jaklevic, "Molecular Vibration Spectra by Inelastic Electron Tunneling", Physical Review, 165, pp. 821-832, 1966.
- 10) J. Klein, A. Leger, M. Belin, D. Defourneau, M. J. L. Sangster, "Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions", Physical Review B, 7(6), p. 2388, 1973.

저자소개

김현종



1953년 10월 24일 생. 1977년 2월 한국해양대학 항해학과 졸업(공학사). 1991년 3월 일본동경공업대학 대학원 졸업(전기전자공학전공:식사). 1993년 3월 전남대학 대학원 전기공학과 박사과정이학. 현재 목포해양대학교 항해학과 조교수.

김태성



1935년 11월 29일 생. 1959년 2월 전남대학 전기공학과 졸업. 1981년 2월 조선대학교 대학원(공박). 1983년 7월 일본 청산대학원대학 전기공학과 연구교수. 1989년 7월 일본 동경공업대학 전기공학과 연구교수. 1994년 현재 전남대학

전기공학과 교수.

岩本 光正

1952년생. 동경공업대학 졸업(동경공대 공학박사). 현재 동경공업대학 전자물리공학과 조교수.