

Polyimide 터널 장벽을 이용한 Arachidicacid 단분자막의 비탄성 터널 스펙트라

李元宰 姜道烈** 岩本光正***
경원전문대학 홍익대학교 일본동경공업대학

Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of 1-layer Arachidicacid films using a Polyimide barrier

* Lee Won Jae, Kyung-won College
** Kang Dou Yol, Hong-ik University
*** Mitsumasa Iwamoto, Tokyo Institute of Technology

Abstract

We fabricated Au/PI/Pb and Au/PI/1-layer Arachidic acid/Pb structures in order to electron transport properties through the junctions. It was found that 9-layer PI LB films function as a good tunneling barrier from the I-V properties. And several peaks originating in the vibrational modes of the constituent molecules of 1-layer arachidicacid LB films were clearly observed in d^2V/dI^2 -V curves.

1. 서론

최근 전기 및 전자 기술 분야에서 유기 분자막에 대해서 관심이 고조되고 있다.

그중 Langmuir-Blodgett (LB)법은 분자의 길이로서 막 두께의 제어가 가능하고, 막의 배향 제어가 가능하다는 등 여러가지 장점이 있어 단분자막 레벨에서의 유기 일렉트로닉스를 지향하는데 매우 중요한 막막 제작법이다.

특히 Polyimide (PI) 는 내열성이 우수하고 전기절연성이 우수한 것으로 알려지고 있고, 이미 PI Langmuir-Blodgett (LB)막 (단분자 두께 약 0.4 nm)제작에 성공한 사례가 보고되었다.¹⁾ 그리고, 하부 전극으로서 산화막이 존재하지 않는 Au, 상부전극에는 초전도체인 Pb 를 이용하여 Au/PI/Pb 소자를 제작하여, PI LB 막을 흐르는 전류가 터널 전도에 의해 지배되고 있다는 것을 I - V특성과 비탄성 전자 터널 스펙트라(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy : IETS) 특성에 의해 확인한 것도 보고되었다.²⁾⁻⁵⁾

본 연구에서는 Au/PI/Pb 소자와 PI LB 터널 층 위에 기능성 단분자 유기막을 누적한 Au/PI/Arachidicacid(C20)/Pb 소자를 제작하여, I-V 특성을 관측하여, 터널 전도특성을 확인하고, 유기 분자막의 전자 기능을 확인하고자, 절연층 위의 기능성 유기 단분자의 양자 준위에 기인하는 IET 스펙트라를 관측하고자 하였다.

2. 측정

2.1 소자

그림 1에 제작한 시료를 나타냈다. 그리고 그림 2 는 Au 전극상에 터널 층으로 PI LB막 (9층)을 누적하며, 그 위

에 유기 단분자로서 Arachidicacid (C20)을 누적한 MIM소자이다. 먼저 Silicon 기판상에 하부전극으로서 Au(폭 2.0 mm)을 증착하고, 그 위에 PI LB막을 누적했다. 그리고, 폭 0.1 mm의 간격으로 하부 전극의 에지(edge) 부분을 Al_2O_3 절연층으로 피복하여, 그위에 다시 상부 Pb 전극 (폭 0.3 mm, 두께 약 0.1 μ m)을 하부전극에 크로스(cross)형태로 진공증착하여, 전체적으로 소자 동작 면적을 약 0.03 mm^2 으로 제작하였다.

한편, PI LB막의 제작은 소수기로서 Alkyl amine 염(salt)을 갖는 Polyamic acid long alkyl amine salt (PAA) LB 막으로 누적한 다음 imide 화 하여 이용하였다. 이때, 수면상에서 PAA LB 막과 C20 LB 막의 누적시 두가지 물질 모두 누적 표면압을 35 mN/m, 기판 누적 속도는 5 mm/min 로서 누적 하였다.

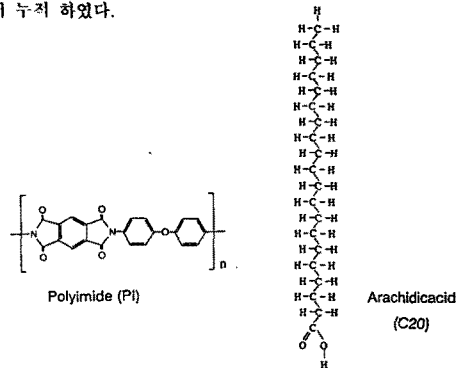


그림 1. 기능성 분자의 화학적 구조.

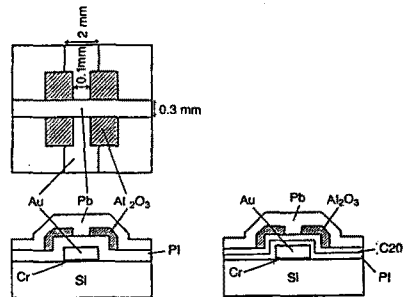


그림 2. 소자의 구조

2.2 측정원리.

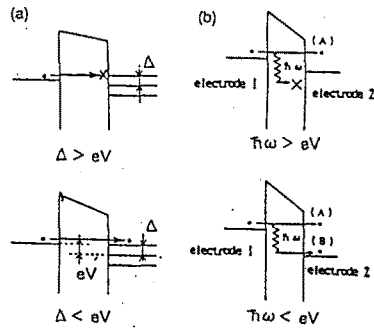
2.2.1 탄성터널 (elastic electron tunnel)¹⁶⁾

그림 3(a)에 초전도체를 이용한 터널전도의 측정원리를 나타낸다. 초전도체는 페르미 레벨 부근에 에너지 갭(2Δ)을 갖는다. 전자가 이 에너지 갭에 상당한 에너지를 갖게 되면 전도하게 된다. 결국 인가전압을 Δ/e 이상으로 했을 때 전류의 급격한 증가가 나타난다. 따라서, 초전도체를 이용한 소자의 I-V 측정을 행하브로서, 절연막을 흐르는 터널 전자 전도의 확인이나, 절연막의 터널 장벽으로서 동작하는 것을 조사할 수 있다.

2.2.2 비탄성터널 (Inelastic electron tunnel)¹⁶⁾

그림 3(b)에 비탄성터널 전도의 측정 원리이다. 일반 전도로 금속 1의 전자는 에너지(eV)를 보존한 상태 그대로 금속 2에 탄성 터널 한다. 이때, 인가전압 V를 증가시켜, 분자의 진동에너지에 대응한 전압($eV=hw$) 이상으로 하면, 분자의 진동과 터널 전자가 상호작용 함에 따라 생기는 비탄성 터널이 나타난다.

실험에서는 2차 미분 d^2V/dI^2 을 측정하여, 전압 V_0 에서 분자 진동 에너지에 대응한 스펙트럼을 얻을 수 있다.



(a) 탄성터널 (b) 비탄성터널
그림 3. 탄성 터널과 비탄성 터널 이론

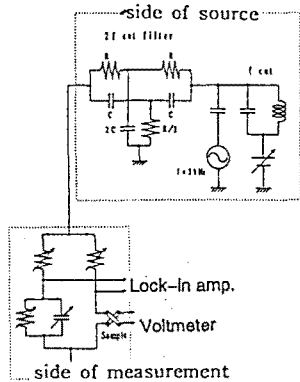


그림 4. IETS의 측정회로

2.2.3 측정회로¹⁶⁾

그림4에 IETS 측정회로를 나타냈다. 전원부는 직류 전압을 인가하는 정전압원과 소신호(小信號) 교류전류를 공급하는 교류전원으로 구성했다. 측정주파수는 5 KHz이며, 감도 향상을 위하여 입력 부분에 2배 주파수(2f)의 필터가 삽입되었다. 검출부는, 2f 성분의 측정을 위하여 Lock-in Amp.를 이용했으며, 브리지 회로와 표준 4 단자를 구성하여 측정감도를 향상시켰다. 또한 소자를 액체 헬륨중에 장치하여 절대온도 4.2 K 까지 냉각하여 측정하였다.

3 실험결과 및 고찰

3.1 I-V 특성

I-V 특성으로 PI LB 막의 전자 전도 기구를 조사하였다. 그림 5에 Au/PI/Pb 소자와 Au/PI/C20(IL)/Pb 소자를 제작하여 Pb 초전도체의 전이(轉移)온도 (7.2K) 이하의 4.2 K 및 전이온도 이상의 8.0 K 에서 측정된 I-V 특성을 나타냈다. 그림 5의(a)에서 Pb 초전도체의 전이온도 이하에서는 Pb의 에너지 갭(2Δ)의 반인 전압 약 1.2 mV에서 전류가 급격히 감소하는 것이 보여진다. 그리고 전이온도 8.0 K 이상에서는 일반적인 I-V 특성이 나타나고 있다.

이것은 대표적인 초전도 터널현상으로서 PI LB 막이 터널 절연막으로서 동작하고 있다는 것을 알 수 있다.

PI LB 막을 터널 층으로 한 MIM 소자를 제작하여, I-V 특성과 IETS를 측정한 결과 PI LB 막의 터널 장벽으로서 동작하고 있음을 알 수 있었다. 이때 PI LB 막은 27층으로 하였다. 이는 PI LB 막의 단분자 막이 약 4Å 일때 전체적으로 약 10 nm 정도가 되어 터널 층으로서의 매우 두껍다. 그러나, 그림 5의 (a)에서와 같이 터널특성이 잘 나타나는 것은 상부전극을 증착할때 PI 층이 어느 정도 파괴되고 실제적인 두께가 약 4 nm 정도로 되었기 때문이라고 보고 되었다.³⁾

한편 그림 5의 (b)와 같은 결과로 미루어 볼때, 터널 장벽으로서 제작된 PI LB막 층 위에 가능성성 단분자막인 C20 을 적층한 경우 PI LB 막을 9층으로 하여도 충분한 것을 보여주고 있다.

이것은 PI LB 막 위에 누적된 C20 분자(분자길이 약 2.8 nm)가 상부 전극 증착시의 완충 층으로 되어, 터널 층으로 기능하는 PI LB 막이 양호하게 동작하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 PI LB 막위에 유기 단분자막을 누적 할 때 PI LB막이 9~11층 정도라면, 양호한 터널 장벽으로 될 것이라고 예측된다.

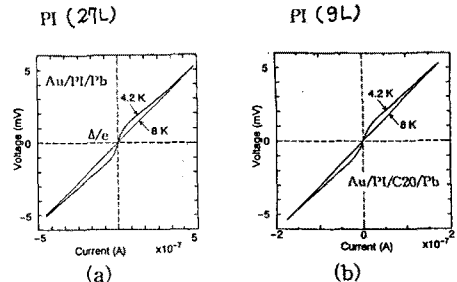


그림 5. Au/PI/Pb와 Au/PI/C20(Pb) 소자의 전압-전류 특성

3.2 IETS 특성

그림 6에 터널전도가 확인된 Au/PI/Pb 소자에서, $\pm 20\text{meV}$ 의 범위에서 측정된 IETS의 결과를 나타냈다. 약 4.4meV , 8.5meV 에서 Pb의 phonon모드에 의한 피크와 약 9meV , 16meV 에서 Au의 phonon모드에 의한 피크를 얻었다.⁶⁾

또한 그림 7의 (a)는 Au/PI/Pb 소자의 IET 스펙트럼이다. 약 $\pm 500\text{meV}$ 의 에너지 범위에서는 PI의 분자 구조에서 보이는 분자 진동 모드 즉 C=O (약 211meV), C-N(약 170meV)의 진동 모드에 의한 피크는 보이지 않고 있다. 이 결과는 앞에서 설명된 바와 같이 PI LB 막중의 전자 전도는 탄성 터널 전도가 주된 전도 기구인 것이라고 생각된다.⁷⁾

그림 7의 (b)에 C20 단분자막의 IET 스펙트럼을 나타냈다. 측정범위는 분자 진동 에너지 범위인 $\pm 500\text{meV}$ 의 에너지 범위까지 행하였다. C20의 IET 스펙트럼에서 130meV 에서의 C-C rock 모드, 160meV 에서의 COOH 스트레치 진동 모드, 171meV 에서의 COO⁻ 스트레치 진동 모드와 320meV 의 CH₂ Symmetrical 분자 진동 모드, 350meV 의 asymmetrical 분자 진동 모드에 의한 피크가 검출 되었다.⁸⁾⁹⁾

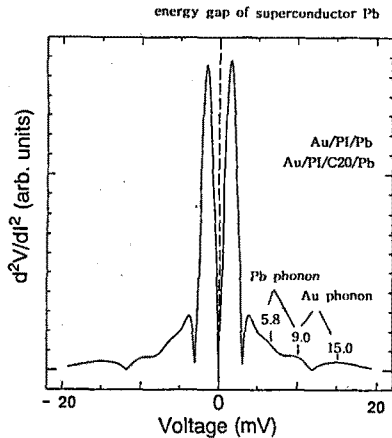


그림 6. $\pm 20\text{meV}$ 범위에서의 IET 스펙트럼

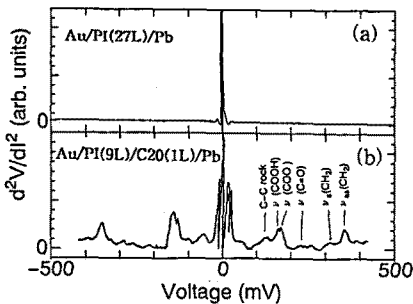


그림 7. $\pm 500\text{meV}$ 범위에서의 Au/PI/Pb 와 Au/PI/C20(1L)/Pb 소자의 IET 스펙트럼

4. 결론

PI LB 막을 터널 층으로 한 Au/PI/1-layer Arachidic acid LB Film/Pb 소자를 제작하여, 전자전도 특성을 실험하였다.

I-V 특성을 측정하여 분석한 결과, PI LB 막이 터널 장벽으로서 훌륭하게 동작하고 있음을 알 수 있었다.

$d^2V/dI^2 - V$ (IETS) 측정에 의해, 터널 전자가 갖는 에너지와 기능성 유기 단분자의 진동 모드의 진동 에너지와의 상호작용으로 나타나는 비탄성 터널 스펙트럼을 효과적으로 얻을 수 있었다.

본 연구의 일부는 한국과학재단의 1993년도 전반기 해외 Post Doc. 연수과정 지원에 의해 이루어졌음.

References

- [1] M.Suzuki, M.Kakimoto, T.Konishi, Y.Imai, M.Iwamoto and T.Hino: Chemistry Letters (1986) 395.
- [2] M.Iwamoto, T.Kubota, M.Nakagawa and M.Sekine: Japn.J.Appl.Phys. 29 (1990) 116.
- [3] M.Iwamoto, T.Kubota and M.,Sekine: J.Physics D, 23 (1990) 575.
- [4] T.Kubota, M.Wada and M. Iwamoto: Thin Solid Films, 210 (1992) 227
- [5] M.Wada, T.Kubota and M.Iwamoto: Jpn .J .Appl .Phys, 32. (1993) 3868.
- [6] T.T.Chen and J.G.Adler: Solid State Communication 8 (1970) 1965.
- [7] H.Ishida, S.T.Wellinghoff, E. Baer and J.L. Koenig: Macromoleculs 13 (1980) 826
- [8] J.F.Rabolt, F.C.Burns and M.E. Schlotter: J.Chem.Phys. ,78, (1983) 946.
- [9] D.Vollhardt, M.Wittig, J.G.Petrov and G. Malewski:J.Colloid. Inter/Sci., 106, (1985) 28.