

## Polyimide 터널 장벽을 이용한 Au/polyimide/유기 단분자막/Pb 구조에서 비탄성 전자 터널링에 관한 연구

### Inelastic Electron Tunneling in Au/polyimide/monolayer Organic Film/Pb Structures using a Polyimide Barrier

이호식<sup>1,a</sup>, 이원재<sup>2</sup>, 장경욱<sup>2</sup>, 최명규<sup>2</sup>, 이성일<sup>3</sup>, 김태완<sup>4</sup>, M. Iwamoto<sup>5</sup>, 이준웅<sup>6</sup>  
(Ho-Sik Lee<sup>1,a</sup>, Won-Jae Lee<sup>2</sup>, Kyong-Wook Jang<sup>2</sup>, Myung-Kyu Choi<sup>2</sup>, Sung-Il Lee<sup>3</sup>,  
Tae-Wan Kim<sup>4</sup>, M. Iwamoto<sup>5</sup>, and Joon-Ung Lee<sup>6</sup>)

#### Abstract

Using polyimide Langmuir-Blodgett(LB) films as a tunneling barrier, we fabricated Au/Polyimide/1-layer arachidic acid/Pb structure in order to investigate electron transport properties through a junction. It was found that 9-layer polyimide LB films function as a good tunneling barrier in a study of current-voltage( $I$ - $V$ ) characteristics. And several peaks originating in the vibrational modes of the constituent molecules of 1-layer arachidic acid LB films were clearly observed in  $d^2V/dI^2$ - $V$  curves.

**Key Words** : Polyimide, Langmuir-blodgett(LB) thin film, Inelastic electron tunneling spectroscopy(IETS)

#### 1. 서 론

Langmuir-Blodgett(LB) 법은 분자의 차원에서 두께와 배열을 제어하여 얻는 유기 초박막 제작법이다. 최근 단분자막 수준에서의 LB 법은 기능성을 이용한 신소재 및 분자 전자 소자 등의 첨단 기술면에서 주목받고 있다[1]. 특히 내열성이 우수하고 전기 절연성이 우수한 것으로 알려진 polyimide(PI) LB막(단분자 두께 약 0.4nm)을 제작

하는 데 성공하였다. Au/PI/Pb 소자를 제작하여 전압-전류( $I$ - $V$ ) 특성을 평가함으로써 PI LB 막을 흐르는 전류가 터널 전도에 의해 지배되고 있다는 것이 보고되고 있다[2]. 또한 비탄성 전자 터널링 분광법(Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy : IETS)의 측정을 함으로써 전극 사이에 위치한 기능성 유기 분자의 양자 준위에 기인한 스펙트럼을 관측하여 보고한 바가 있다[3,4].

유기 기능 소자의 제작에 있어서 유기 단분자의 기능을 알아내는 일은 매우 중요하며, 유기 분자의 접합에 의해 발현하는 기능을 알아내는 일은 매우 중요하다. 즉 전자 공여성 분자와 전자 수용성 분자의 접합에 의한 전자 정류 작용, 분자막 간의 전자 이동에 수반되어 발생하는 자발 분극이 있다[5]. 그러나, 현재 헤테로 LB 분자막 사이에 발생하는 현상을 확인하는 방법은 아직 확립되어 있지 않다고 생각된다. 즉 접합 평가에 따른 전기 특성에 관한 연구는 그다지 이루어지지 않았다고 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 유기 분자간의 접합을 평가

1. 연세대학교 전기전자공학부  
(서울시 서대문구 신촌동 134)  
2. 경원전문대 전자정보과  
3. 충주대학교 소방안전과  
4. 홍익대학교 기초과학과  
5. 일본 동경공업대 전자물리과  
6. 광운대학교 전기공학과  
a. Corresponding Author : gghslee@hanmail.net  
접수일자 : 2003. 7. 2  
1차 심사 : 2003. 7. 24  
심사완료 : 2003. 11. 30

하는 것을 목표로 하여 전압-전류, 비탄성 전자 터널링 스펙트럼의 관측 결과를 보고하고자 한다.

## 2. 측정

### 2.1 소자

본 연구에서 사용한 시료는 PI, arachidic acid(C20), octadecylamine(ODA)이며, 그림 1에 이들 시료의 구조를 나타내었다.

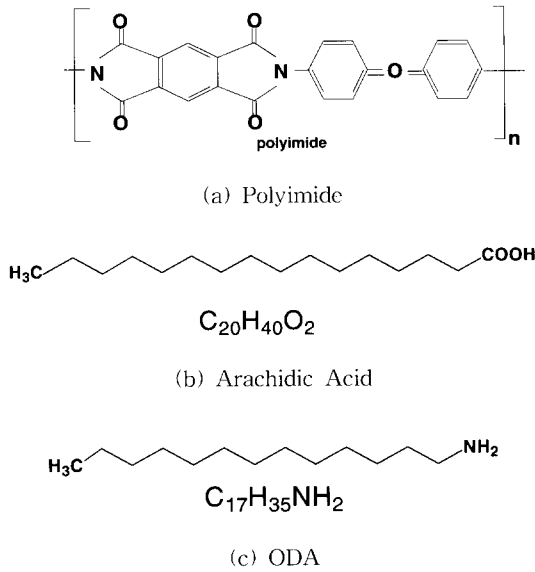


그림 1. Polyimide, arachidic acid, octadecylamine 시료의 분자 구조.

Fig. 1. Molecular structures of polyimide, arachidic acid and octadecylamine.

실험에서 사용한 PI는 열적, 화학적 그리고 기계적으로 매우 안정한 시료이다. 또한 본 실험에서 사용한 시료를 LB 막으로 제작하기 위한 누적 조건을 찾기 위하여 기초적인 실험인  $\pi$ -A 등온선을 측정하였다. 그림 2의 (a), (b)에 각각 C20과 PI의 전구체인 polyamic acid alkylamine salts(PAAS)의  $\pi$ -A 등온선 그림을 나타내었다.

PI LB막은 소수기로서 Alkyl amine 염(salt)을 갖는 PAAS LB 막을 누적한 다음 이를 imide화하여 얻었다. PAAS LB 막과 C20 LB 막의 누적은 모두 누적 표면압을 35mN/m, 기판 누적 속도는 5mm/min로 하여 누적하였다.

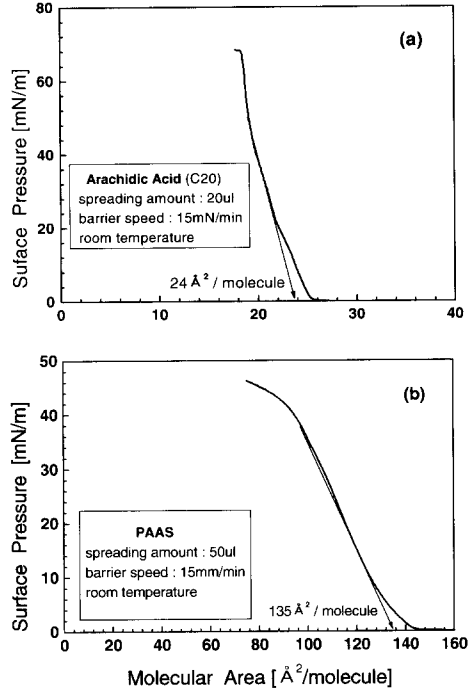


그림 2. (a) C20과 (b) PAAS의  $\pi$ -A 등온선.

Fig. 2.  $\pi$ -A isotherms of (a) AA and (b) PAAS.

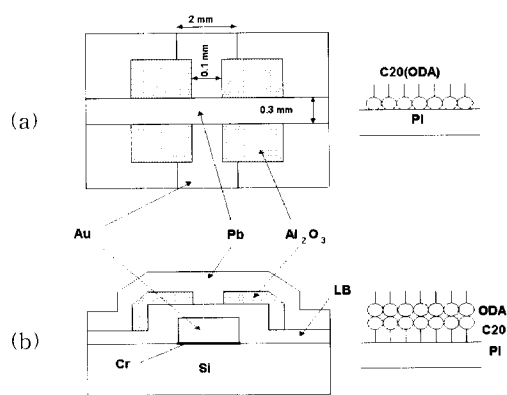


그림 3. 소자의 구조 (a) 평면도, (b) 측면도.

Fig. 3. Structure of device.

그림 3은 금 전극 위에 터널 층으로 PI LB막(9층)을 누적하여, 그 위에 유기 단분자로서 C20을 누적한 metal/insulator/metal(MIM) 소자이다. 먼저 실리콘 기판 위에 하부 전극으로서 유기 LB막의 원활한 누적을 위해 크롬(Cr) 및 금(폭 2.0mm)을 증착하고, 그 위에 PI LB막을 누적하였다. 그리

고, 폭 0.1mm의 간격으로 하부 전극의 에지(edge) 부분을  $Al_2O_3$  절연 층으로 피복하여, 그 위에 다시 상부 납(Pb) 전극(폭 0.3mm, 두께 약  $0.1\mu m$ )을 하부 전극에 크로스(cross) 형태로 진공 증착하여, 전체적으로 소자 동작 면적을 약  $0.03mm^2$ 으로 제작하였다. 그림 3의 (a)는 평면도이며, (b)는 측면도를 나타내고 있다.

## 2.2 전압-전류(I-V) 측정과 IETS 측정

I-V와 IETS 측정은 이미 발표된 논문에서와 같은 방법으로 수행하였다[4].

또한 모든 소자를 액체 헬륨 중에 장치하여 절대 온도 4.2K까지 냉각하였으며, 표준 4단자 회로를 구성하여 실험을 하였다. DC 전압은 10ms와 100s 사이의 사이클 타임을 갖는 직류 전원을 이용하였다.

IETS( $d^2V/dI^2$ ) 측정에서 보다 높은 감도와 안정성을 위하여 10kHz의 필터와 브리지 회로를 이용하였다. 각 소자의  $d^2V/dI^2$ -V 특성의 측정을 위하여, 인가 전원은 DC 전압원과 측정 주파수가 5kHz의 소신호(小信號) 전류를 공급하는 교류 전원으로 구성하였고, IETS의 측정은 Lock-in amplifier를 이용하였다.

### 2.2.1 탄성 전자 터널 (Elastic electron tunnel)

그림 4(a)는 초전도체를 이용한 터널 전도의 측정 원리이다. 초전도체는 페르미 준위( $E_F$ ) 부근에 형성된 에너지 갭( $2\Delta$ )을 갖는다. 전자가 이 에너지 갭에 해당하는 에너지를 갖게 되면 전도하게 된다. 결국 인가 전압을 전자 에너지  $\Delta/e$  이상으로 했을 때 전류의 급격한 증가가 나타난다[4]. 따라서, 초전도체를 이용한 소자의 I-V 측정을 행함으로써, 절연막을 흐르는 터널 전자 전도의 확인이나, 절연막의 터널 장벽으로서 동작하는 것을 조사할 수도 있다.

### 2.2.2 비탄성 전자 터널(Inelastic electron tunnel)

그림 4(b)는 비탄성 터널 전도의 측정 원리이다. 일반적으로 전극 1의 전자는 에너지(eV)를 보존한 상태 그대로 전극 2에 탄성 터널 한다.

이 때 인가 전압 V를 분자의 진동 에너지에 해당하는 전압( $eV_0 = \hbar\omega$ ) 이상으로 증가시키면, 분자의 진동과 터널 전자가 상호 작용함에 따라 생기는 비탄성 터널이 나타난다. 실험에서는 2차 미분  $d^2V/dI^2$ 를 측정하여, 전압  $V_0$ 에서 분자 진동 에너

지에 대응하는 스펙트럼을 얻을 수 있다. 여기서 (A)는 탄성 터널 전자이고, (B)는 비탄성 터널 전자이다[4,5].

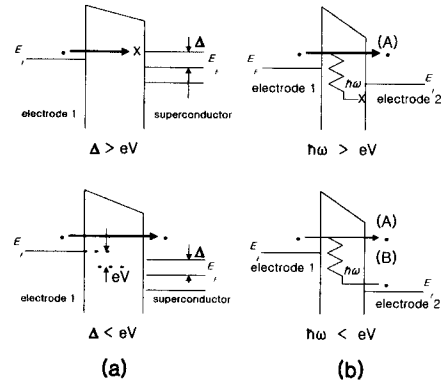


그림 4. 탄성 터널과 비탄성 터널 이론.

Fig. 4. Elastic and inelastic tunneling mechanism.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 I-V 특성

I-V 특성으로 PI LB막의 전자 전도 기구를 조사하였다. 그림 5에 Au/PI/C20(1L)/Pb의 소자를 제작하여 Pb 초전도체의 전이 온도(7.2K) 이하인 4.2K부터 전이 온도 이상의 10K까지 측정된 I-V 특성을 나타냈다. Pb 초전도체의 전이 온도 이하에서는 Pb의 에너지 갭( $2\Delta$ )의 1/2에 해당하는 전압인 약 1.2mV에서 전류가 급격히 감소하는 것이 보여진다. 그리고 전이 온도 이상인 8.0K에서는 일반적인 금속성의 I-V 특성이 나타나고 있다. 이것은 PI LB막이 터널 절연막으로서의 역할을 하고 있다는 것을 알 수 있으며, 이미 발표된 Au/PI/Pb 구조의 I-V 특성과 잘 일치하고 있다[2-4].

그림 6은 BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer) 이론의 기초 위에 이론적으로 계산한 결과를 그린 것이다. 실선은 BCS 이론 값이며, ●표는 그림 5의 데이터로부터 계산된 결과이다.

그림 6은 이론값과 측정값이 잘 일치하고 있음을 보여주고 있으며, 이는 PI층이 금속/절연체/초전도체 구조의 터널 층으로 잘 동작하고 있음을 보여주고 있다[4,6]. 또한 실험 결과로서 Au/PAA/Pb 및 Au/PI/ODA(1L)/Pb 소자에서의 측정이 BCS 이론과 거의 일치함을 알았으며, 그 결과를 그림 6에 동시에 나타냈다.

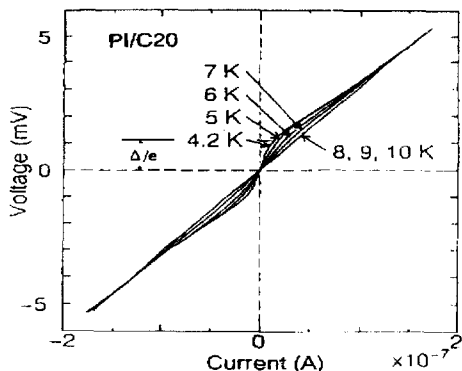


그림 5. 4.2K ~ 10K의 온도 범위에서의 Au/PI/C20(1L)/Pb 소자의 전압-전류 특성.

Fig. 5. Current-voltage characteristics of Au/PI/C20(1L)/Pb in the temperature range of 4.2K ~ 10K.

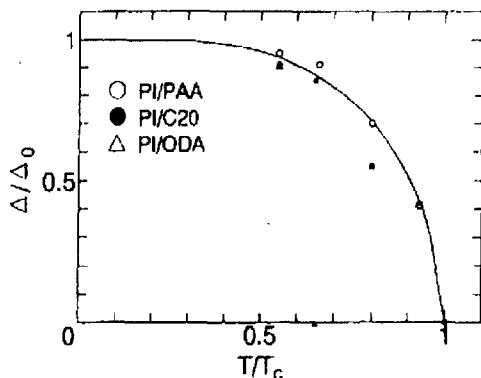


그림 6. 에너지 갭( $\Delta/\Delta_0$ )과 온도( $T/T_c$ )와의 관계.  
● Au/PI/C20/Pb, ○ Au/PI/PAA/Pb △ Au/PI/C20/ODA/Pb.

Fig. 6. Relationship between energy gap( $\Delta/\Delta_0$ ) and temperature( $T/T_c$ ).

### 3.2 IETS 특성

그림 7의 (a)는 Au/PI/Pb, Au/PI/C20(1L)/Pb 및 Au/PI/ODA/Pb 소자의 0 ~ 500meV의 에너지 범위에서 IETS 측정 결과를 나타내 것이다. 분자에서 보이는 분자 진동 모드 즉 C=O(약 211meV), C-N(약 170meV)의 진동 모드에 의한 스펙트럼은 보이지 않고 있다. 이것은 앞 절에서 설명한 바와 같이 PI LB막 중의 전자 전도는 탄소 터널 전도가 주체인 것이라고 생각된다[5, 6]. 따라서, 위의 결

과는 PI LB 막이 터널 장벽으로서 작용하고 있음을 보여주고 있다.

그림 7의 (b)와 (c)는 C20과 ODA 단분자막의 IET 스펙트럼이다. C20의 IET 스펙트럼에서는 130meV에서의 C-C, 160meV에서의 COOH 스트레칭 진동 모드, 171meV에서의 COO 스트레칭 진동 모드와 352meV의 CH<sub>2</sub> symmetrical 분자 진동 모드, 360meV의 asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 스펙트럼의 피크가 검출되었다[7-9].

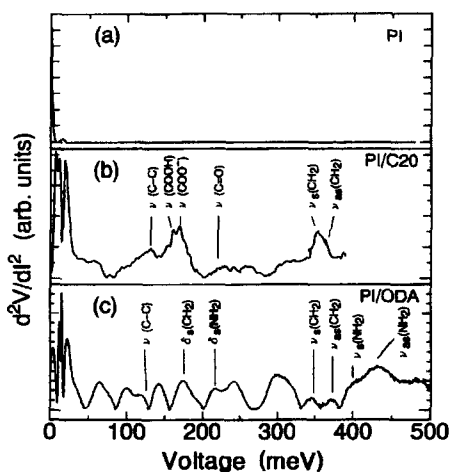


그림 7. 0 ~ 500meV 에너지 범위에서의 IET 스펙트럼. (a) Au/PI/Pb, (b) Au/PI/C20/Pb, (c) Au/PI/ODA/Pb

Fig. 7. IET spectra in the energy range of 0 ~ 500meV. (a) Au/PI/Pb, (b) Au/PI/C20/Pb, (c) Au/PI/ODA/Pb

ODA에서는 120meV에서 C-C 스트레칭 모드, 175meV에서 CH<sub>2</sub>, 210meV에서 NH<sub>2</sub>의 symmetrical bending 모드, 345meV에서 CH<sub>2</sub> symmetrical 스트레칭 모드, 369meV에서 NH<sub>2</sub> symmetrical 스트레칭 모드, 432meV에서 NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드에 의한 IET 스펙트럼이 관측되었다[10].

이 결과들은 PI LB막을 터널 층으로 했을 때, Au/PI/1층 유기분자막/Pb를 통하여 전자가 터널할 때, 그 자신의 에너지를 손실하지 않으면서, 단지 유기 분자막의 진동 모드에 기인된 에너지 손실만을 나타내는 결과를 보여주고 있다.

그림 8은 LB막을 헤테로 구조로 제작할 때, acid/amine 구조에서 층간의 화학적 작용을 알아보기 위하여 Au/PI/C20/ODA/Pb (C20의 COOH와

ODA는 각 1층씩 누적) 소자를 제작하여 IET 스펙트럼을 관측한 결과이다.

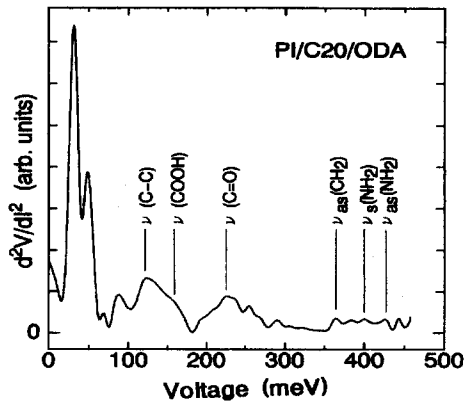


그림 8. 0 ~ 500meV 에너지 범위에서 Au/PI/C20(1L)ODA/Pb의 IET 스펙트럼.

Fig. 8. IET spectrum of Au/PI/C20(1L)ODA/Pb in the energy range of 0~500meV.

Au/PI/C20(1L)/Pb 구조와 비교하여 보면, COOH 스트레칭 모드에 기인한 160mV의 피크는 C-C 스트레칭 모드에 의한 120mV의 피크보다 작아졌으며, 160meV의 피크는 Au/PI/C20(1L)/Pb의 구조의 130meV의 피크보다 커졌다.

마찬가지로 Au/PI/ODA(1L)/Pb의 구조와 비교하면 432meV의 NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364meV의 CH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크보다 커짐을 알 수 있다. 그리고, Au/PI/C20/ODA/Pb 자체에서 427meV의 NH<sub>2</sub> asymmetrical 스트레칭 모드의 피크는 364meV의 CH<sub>2</sub>의 asymmetrical 스트레칭 모드에 기인한 피크의 크기와 거의 같음을 알 수 있다.

이 결과는 아마도 C20/ODA의 접합면 사이에서 양전자 전달에 기인한 것이 아닌가 사료되지만, 원인에 대한 것은 더욱 자세한 연구가 이루어져야 되리라고 생각된다.

#### 4. 결론

Au/PI/1층 유기 분자막/Pb를 제작하여, 전압-전류 특성과 비탄성 전자 터널 스펙트럼(IETS)을 측정 한 결과, PI LB막 층이 금속/절연체/초전도체 구조의 터널 층으로 이용될 수 있음을 확인하였으며, d<sup>2</sup>V/dI<sup>2</sup>-V (IETS) 측정을 통하여 서로 다른 헤테

로막(예로서 acid/amine) 구조에서 층간의 화학적 작용을 평가하는 데 이용할 수 있는 가능성을 알아 냈다.

#### 참고 문헌

- [1] G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum, New York, 1990.
- [2] M. Iwamoto, T. Kubota, and M. Sekine, "Electrical properties of polyimide Langmuir-blodgett films deposited on noble metal electrode", J. Phys. D. Appl. Phys., 23, p. 575, 1990.
- [3] T. Kubota, M. Iwamoto, H. Noshiro, and M. Sekine, "Josephson junction using polyimide Langmuir-Blodgett films with a Nb/Au/PI/(Pb-Bi) structure", Jpn. J. Appl. Phys., 30[3A], p. 393, 1991.
- [4] M. Wada, T. Kubota, and M. Iwamoto, "Investigation on electron transport properties of polyimide Langmuir-Blodgett films containing porphyrin by d<sup>2</sup>V/dI<sup>2</sup>-V measurement", Jpn. J. Appl. Phys., 32, p. 3868, 1993.
- [5] Tae Wan Kim, Jun-Su Park, Jong-Sun Choi, and Dou-Yol Kang, "π-A isotherms and electrical properties of polyamic acid alkylamine Salts(PAAS) Langmuir-Blodgett films", 전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 60, 1998.
- [6] 이원재, 최명규, 강도열, 本岩光正, "Au/Polyimide/유기단분자막/Pb 구조의 IETS", 춘계학술대회 논문집, 한국전기전자재료학회, p. 230, 1995.
- [7] P. G. Degennes, "Superconductivity of metals and Alloy", Benjamin, New York, Chap. 4, p. 93, 1996.
- [8] J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter, and J. D. Swalen, "Anisotropic orientation in molecular monolayer by infrared spectroscopy", J. Chem. Phys., 78, p. 946, 1983.
- [9] 이경섭, 권영수, "변위 전류법에 의한 지밀 단 분자막의 전기 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 9권, 5호, p. 450, 1996.
- [10] 김태성, 김현중, 本岩光正, "Polyimide LB막 내의 탄성 및 비탄성 Tunneling 전기 전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 7권, 6호, p. 473, 1994.