

Polyimide(PI) LB막의 MIM 구조 素子내에서의 Switching 전도특성

논문
8-2-8

Switching Conduction Characteristics of PI LB Film in MIM Junctions

김태성*, 김현종*, 岩本光正
(Tae-sung Kim, Hyun-jong Kim, Mitsumasa Iwamoto)

Abstract

The present work is concerned with the switching conduction characteristics of PI LB films in metal insulator metal sandwiches.

By applying various DC voltage bias to MIM junctions, conduction characteristics of junctions can be changed between the high-voltage low-current(off) condition, the low-voltage high-current (on) condition and the medium(mid) condition.

Switching conduction characteristics can be also observed in MIM junctions employing some aromatic compounds as insulators.

Switching conduction characteristics is assumed to be owing to the existence of aromatic rings, space charge in films, impurities on metal-insulator interface, and difference in work functions of base and top electrodes metal. To study the conduction process of on, off, and mid conductions, we measured I-V, d^2V/dI^2 -V characteristics of junctions with several different top electrodes under various temperatures.

Small conductance changes of junctions can be measured by observing the second derivative, d^2V/dI^2 , of I-V curve.

A dynamical technique is used to get the second derivatives. That is, a finite modulation of the current is applied to the junctions and the second harmonic of the voltage is detected.

Key Words(중요용어) : Polyimide LB film(폴리이미드 LB막), MIM junction(MIM소자), Switching conduction(스위칭전도), Schottky, tunnel, metallic conduction(쇼트키, 터널, 금속성 전도).

1. 서 론

Polyimide LB 막을 절연재료로 한 MIM 구조의 소자에 forming이라 하는 직류 전압을 인가함으로써 절연막내의 전기전도 특성에 특이한 변화가 일어남을 관찰할 수 있다. 즉, 전극재료에 따라서는 bias방향에 의존성을 보이기도 하는데, 어느 한 방향으로 數volt 정도의 직류전압을 인가하면 절연막을 통하여 흐르는 전기전도 특성이 conductance가 큰 on 상태와 conductance가 작은 off 상태, 또 그

중간 상태인 mid 상태 사이를 可逆적으로 변한다.¹⁾

이는 절연막 자체의 분자구조와 전극과 절연막 사이의 界面에 형성된 불순물준위 또 절연막내의 空間電荷, 전극의 일함수에 의하여 영향을 받는 현상으로 추정되며 절연막이 초박막화함에 따라서 이러한 현상이 촉진되는 것으로 알려져 있다.²⁾

또 STM probe를 전극으로 한 실험³⁾에서도 이러한 현상이 관찰 되었으며 이는 일부 반도체에서 나타나는 switching특성 또는 memory특성⁴⁾과는 다른 전도기구로 생각되어 그 전도기구의 해명이 중요한 과제이다.

본 연구에서는 이와같은 가역적인 conductance의 변화현상(switching)에 대한 전도기구를 알아보기 위하여 전극재료, 측정온도 등을 변화시키면서

* : 전남대학교 공과대학
접수일자 :1994년 9월 5일
심사완료 :1994년 10월 3일

I-V특성, d^2V/dI^2 -V특성등을 측정하여 on, off mid 상태의 각각에 대한 전도기구의 해명을 시도하였다. 또 본 실험에서는 I-V특성에 있어서의 非線形性を 보다 확실하게 포착하기 위하여 d^2V/dI^2 를 측정하는 動的측정법⁵⁾을 채택하여 온도, 전극재료의 변화에 따른 I-V특성 및 그 2차 미분저항을 측정하므로써 on, off, mid 상태의 전도기구를 규명하였다.

2. 시료 및 측정방법

(1) 시료

시료의 전극구조를 그림 1에 표시하였다. 유리기판의 크기는 36×24mm이며 하부전극으로는 폭 1mm로 Au를 증착하였다. 그 위에 垂直浸積法에 의하여 水面上의 PAAD(폴리아미드酸長鎖알킬아민鹽)막을 24層 累積하였으며 누적조건은 일반적인 누적조건⁶⁾에 따랐다. 그 후, 질소 분위기 중에서 300℃로 10분간 加熱하여 Imidization하였다. 그리고, Al, Pb, Au 등을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 측정시는 그림 1과 같은 시료로부터 4端子 측정을 할 수 있도록 각각 +형 junction을 적당한 크기로 잘라내어 측정하였다.

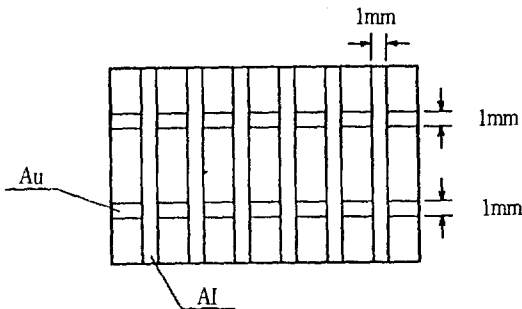


그림 1. MIM소자의 전극 형상
Fig. 1. Electrode profile of MIM junctionn.

(2) 측정 방법

본 연구에서는 소자의 I-V특성과 d^2V/dI^2 -V특성등을 측정하였으며 이를 위하여 동적측정법을 채택하였다. 즉, 소자에 교류전류 $i = I e^{j\omega t}$ 를 입력한 경우 소자의 兩端에 나타나는 교류 전압성분 V는

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n V}{dI^n} i^n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n V}{dI^n} I^n e^{jn\omega t} \quad (1)$$

가 되고 n차 고조파의 진폭을 V_n 이라 하면

$$V_n \propto \frac{d^n V}{dI^n} \quad (2)$$

의 관계가 있다. 따라서 d^2V/dI^2 를 측정하기 위하여는 角周波數 ω 인 교류전류를 소자에 입력하여 각주파수 2ω 인 제 2차 고조파의 진폭을 측정하면 된다. 그림 2, 그림 3에 I-V, d^2V/dI^2 -V 측정용의 회로를 나타내었다.

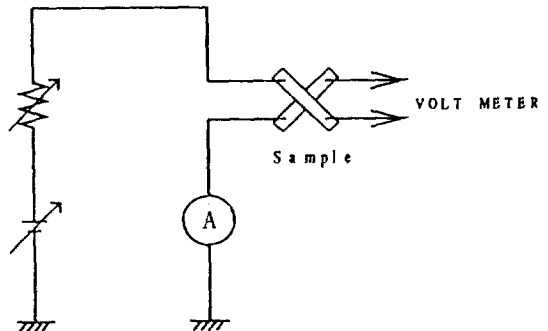


그림 2. I-V 특성 측정용의 회로
Fig. 2. Circuit for measuring I-V characteristics.

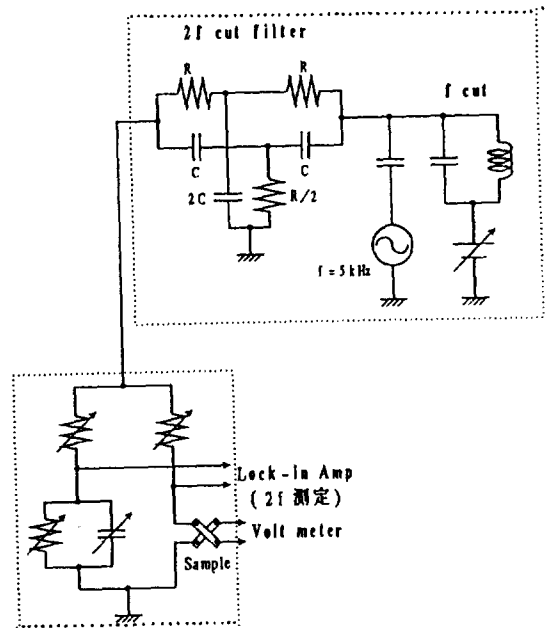


그림 3. d^2V/dI^2 -V 특성 측정용의 회로
Fig. 3. Circuit for measuring d^2V/dI^2 -V characteristics.

I-V 측정용의 直流電源(YEW 2533)은 GPIB를 통하여 computer에 의하여 제어되며, 소자 양단의 전압은 multy-logging meter(安藤電氣 AD-5312)로 측정하였다. 또한 소자에 흐르는 전류는 Keithley-610C로 측정하였으며, 측정자료는 다시 GPIB를 통하여 computer에 수록하였다. d^2V/dI^2 -

V특성을 측정하기 위하여 그림 3과 같은 소자에 교류전류 I_{ω} 를 입력시켜 소자 양단에 나타나는 교류전압의 제 2차 고조파 성분(이하 2ω 라 함)을 측정하였다. 2ω 성분의 진폭은 lock-in증폭기를 통하여, 소자양단의 전압은 multi-logging meter를 통하여 각각 측정되지만 2ω 성분의 진폭이 극히 작은 까닭에 전원부에는 2ω 제거용 filter를 삽입하였고 측정부에는 bridge회로를 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 스위칭 특성

1) Au/PI/A ℓ 재료의 시료

Au/PI/A ℓ 시료의 경우는 Au가 +, A ℓ 이 -의 방향(負의 방향)으로 직류바이어스를 가할(forming)경우가 逆방향의 경우보다 스위칭현상이 쉽게 관측되었다. 그림 4에서 원점 o로부터 f까지 負의 바이어스를 증가시키면 바이어스전압 8V정도에서 전류가 급격히 증가하는 점이 생기는데 이 점으로부터 바이어스전압을 점차 작게 하면 I-V곡선은 f로부터 g 점을 통하여 h 점으로 변화하게 된다. 그 후 점차 양의 방향으로 바이어스 전압을 높여서 a점에 이르면 I-V곡선은 b점으로 변화하여 c점까지 이행하다가 d점으로 다시 하강하여 바이어스를 증가시키기에 따라 d에서 e로, 또 바이어스전압을 감소시키기에 따라 e로부터 o로 직행하는 곡선을 나타내었다. forming에 의하여 일단 스위칭특성을 보이는 시료는 forming이전의 상태로 돌아가지 않으며 계속 스위칭 현상을 나타내었다.

그림 4에서 o-f-g, d-e-o 구간 내의 상태를 off, h-o-a 구간내의 상태를 mid, b-c 구간내의 상태를 on상태로 각각 하였다. 이와같이 한번 스위칭 특성을 보인 시료는 $\pm 8V$ 의 바이어스 범위 내에서 같은 cycle이 반복 관측되었다. 이러한 cycle의 도중, 예를 들면 on상태에 있는 소자는 c점에 이르는 바이어스 전압보다 작은 전압이면 on상태를 계속 유지하였으며, 그러한 상태에서 전압을 0으로 저하시켜도 on상태를 그대로 유지하였다. off상태의 경우도 마찬가지로 o로부터 f에 이르는 상태 또는 e로부터 o까지의 상태에서는 off인 채로 안정하게 존재하며 h-o-a 사이의 상태에서는 바이어스 전압을 변화시켜도 mid의 상태를 그대로 유지한다.

2) 스위칭 특성의 온도 의존성

그림 4의 특성은 실온에서 측정된 결과이다. 이와 동일한 재료로 구성된 시료를 180[K], 150[K]로 냉각시켜서 I-V특성을 측정된 결과가 그림 5이다.

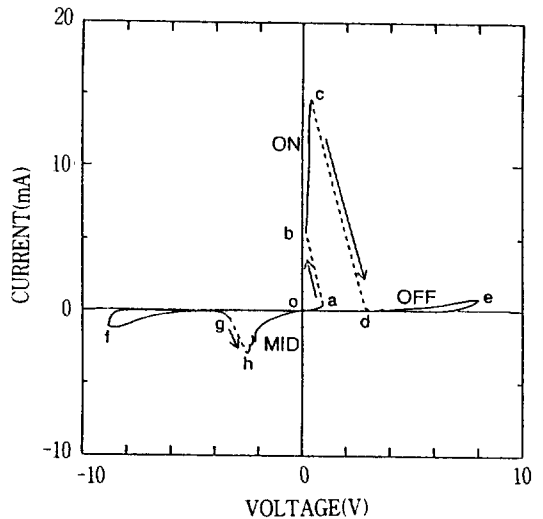


그림 4. Au/PI/A ℓ 재료 소자의 switching전도특성
Fig. 4. Switching conduction characteristics of Au/PI/A ℓ junction.

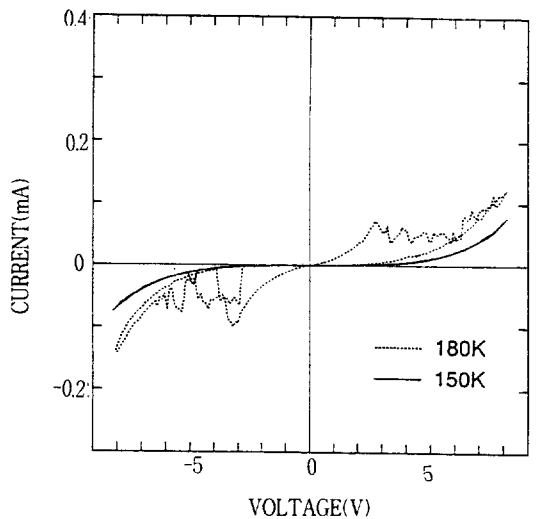


그림 5. 온도에 따른 Au/PI/A ℓ 소자의 I-V 특성 곡선.
Fig. 5. Temperature dependence of I-V characteristics for Au/PI/A ℓ junction.

室溫에서 측정된 전류치와 비교하여 전류의 크기가 감소하였음을 알 수 있다. 또 측정 온도가 150[K]에 이르면 off의 상태인 채로 스위칭은 전혀 일어나지 않는다. 이와같은 측정에 의하여 off \rightarrow mid \rightarrow on의 방향, 즉, 소자의 저항이 작아지는 방향으로의 스위칭 특성은 측정온도가 저하함에 따라 점차 일어나지 않게 됨을 알 수 있다. 그러나 이러

한 상태에서 다시 온도를 상승시키면 원래의 스위칭 특성이 관측되었다. 또, 실온에서 on상태에 있는 시료를 냉각하여 on→off방향의 스위칭 특성에 대한 온도의 영향을 측정한 결과를 그림 6에 표시하였다. 4.2[K]에서 on상태에 있는 시료에 바이어스 전압을 증가시켜서 1V정도에 이르면 off상태로 변환을 알 수 있다. 이와같이 on-off 방향의 스위칭은 실온에서 4.2[K]의 온도 범위에 걸쳐서 일어남을 알 수 있다.

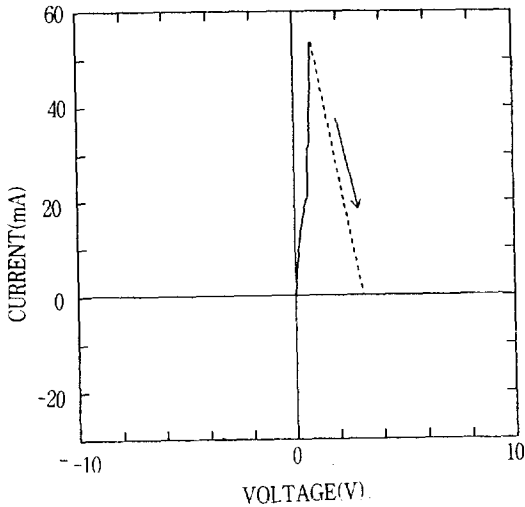


그림 6. 측정온도 4.2[K]에서 Au/PI/Aℓ 소자의 on-off 방향의 방향의 switching.

Fig. 6. On-off switching conduction of Au/PI/Aℓ junction.

3) Au/PI/Pb 재료의 시료

그림 7은 실온에서의 Au/PI/Pb 재료 소자에 대한 스위칭 특성이다. Au/PI/Aℓ 재료 소자의 경우에는 -8V정도에서 forming이 이루어졌으나, Au/PI/Pb소자의 경우에는 -5V정도에서 forming이 가능함을 알 수 있으며, 바이어스 방향에 관계없이 스위칭이 일어남을 볼 수 있다. off의 상태에 있는 소자에 바이어스 전압을 증가시키면 on상태로 된다. 또 더욱 전압을 증가시키면 off상태로 변하며 그 후 바이어스 전압을 감소시키면 mid상태로 된다. 그리고 바이어스 방향을 역으로 하여도 같은 I-V특성을 나타내었다.

이러한 스위칭 현상의 대칭성은 소자의 구조가 대칭적인 Au/PI/Au 재료의 소자에서도 볼 수가 있으나 Au/PI/Aℓ 재료 소자에서는 나타나지 않았다. 각 전극재료의 일함수는 Au : 5.1eV, Aℓ : 4.28 eV, Pb : 4.25eV로서 이러한 대칭성과 전극금

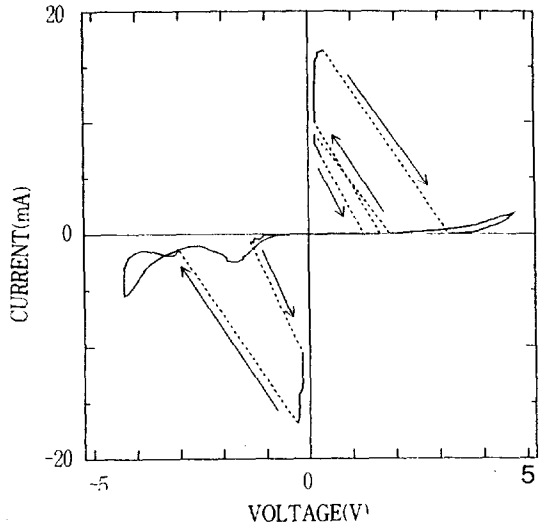


그림 7. Au/PI/Pb 재료 소자의 switching특성

Fig. 7. Switching conduction characteristics of Au/PI/Pb junction.

속의 일함수와의 관계는 확실치 않았다.

(2) on, off, mid상태의 전도 특성

1) on 상태

on상태에 있는 소자의 I-V특성곡선을 그림 8에 나타냈다.

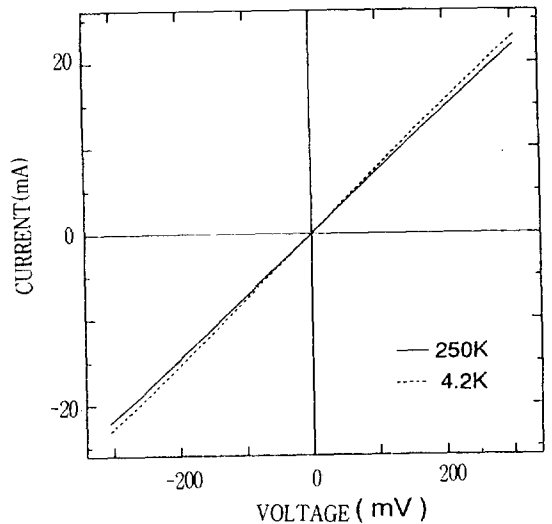


그림 8. Au/PI/Aℓ 소자의 on상태에 대한 I-V특성 곡선(250, 4.2[K])

Fig. 8. On condition I-V characteristics for Au/PI/Aℓ junction(250, 4.2[K]).

I-V특성이 거의 直線인 변화를 함을 알 수 있고 측정온도 250[K]의 경우에 비하여 4.2[K]의 전도율이 5% 정도 증가하므로 금속과 같은 전도특성을 보인다고 할 수 있다. 또 측정온도 250[K], bias 전압 200mV에서 소자의 체적저항률이 $1.3 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ 정도로서 전도율이 무기물반도체의 영역에 도달해 있는 것을 알 수 있으며 off상태, mid상태의 경우에 비하여 전도율이 각각 5×10^5 , 50배 정도 증가한 것으로 평가 되었다.

2) off 상태

off 상태에 있는 시료에 대하여 측정온도 250[K]에서 I-V특성을 측정한 결과를 그림 9에 나타냈다.

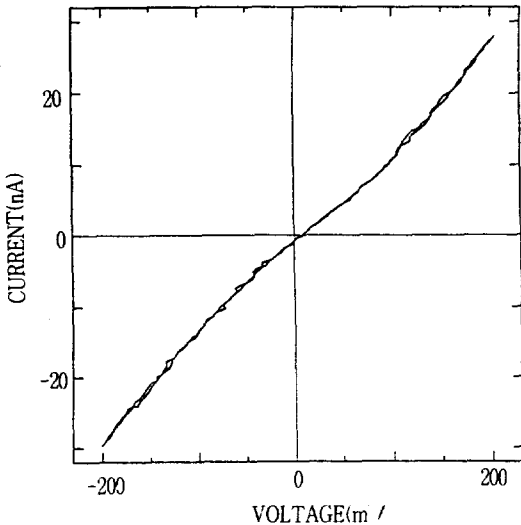


그림 9. Off 상태의 Au/PI/Au 소자에 대한 I-V 특성 곡선(250[K])

Fig. 9. Off condition I-V characteristics for Au/PI/Au junction(250[K]).

200mV 이하의 작은 bias 영역에서도 非線形특성을 보임을 알 수 있으나 이 정도의 비선형특성으로서는 전도기구를 명확히 결정할 수 없어 70 [K] - 250[K] 범위에서 측정온도를 변화시켜 전도전류의 온도 의존성을 측정 한 결과가 그림 10이다. 실선 A가 熱勵起에 의한 전도식인 Arrhenius formula에 의한 plot이며 이 때의 활성화 에너지는 60meV이다. 이와 비교하여 실측치를 점(·)으로 표시 하였으나 저온부에서 서로 큰 차이를 보였다. 점선 B는 Poole-Frenkel전도 특성에 대한 이론곡선이고 점선 C는 Schottky방출에 의한 전도의 이론곡선이며 이들과 비교하여 실측치를 점(·)으로

표시하였는데 이로 미루어 볼때 off상태의 전기전도는 Schottky방출효과에 의한 전도가 지배적이다.

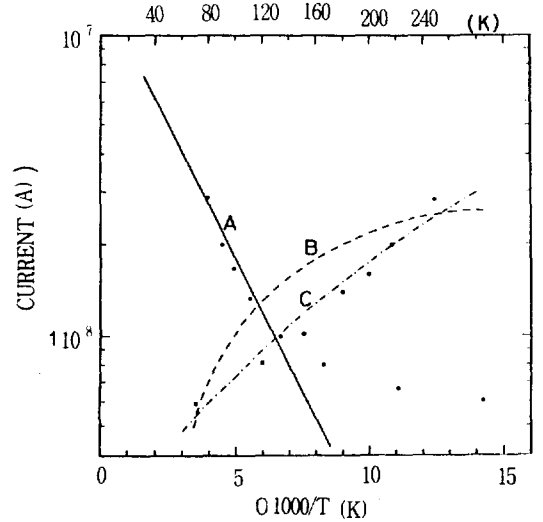


그림 10. Off 상태 Au/PI/Au 소자의 온도에 따른 전류치의 이론곡선 및 실측치

Fig. 10. Theoretical and measured current of off condition Au/PI/Au junction at various temperatures.

3) mid 상태

mid 상태에 있는 소자에 200mV의 일정한 바이어스를 가한 조건에서 측정온도를 변화시켜 전도전류의 온도 의존성에 대하여 측정 한 결과를 그림 11에 나타내었다.

고온부에서는 온도가 상승함에 따라 전류치도 약간 증가함을 알 수 있으나 전류치의 온도 의존성이 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 절연체 내의 전기전도기구중 온도 의존성이 없는 것으로서는 tunnel전도와 SCLC등이 있다. 본 측정에서의 전도가 tunnel전도일 경우 극저온에서 d^2V/dI^2-V 의 특성을 측정하면 tunneling하는 전자와 절연체의 분자 사이에 에너지의 授受가 일어나 분자의 진동에너지에 상당하는 bias전압에서 peak가 나타나며 이러한 peak의 존재에 의하여 tunnel 전도라는 확증을 얻을 수 있다. 그림 12에 4.2[K]에서 mid상태에 있는 소자에 대한 d^2V/dI^2-V 의 특성을 나타내었는데 bias전압 210meV에 imide環의 C=O 伸縮, 171meV에 C-N, 140meV에 imide環등 PI분자의 각 振動 mode에 대한 peak가 얻어진 점 등으로 미루어 보아 mid상태의 전기전도는 tunnel전도임을 확인할 수 있다.

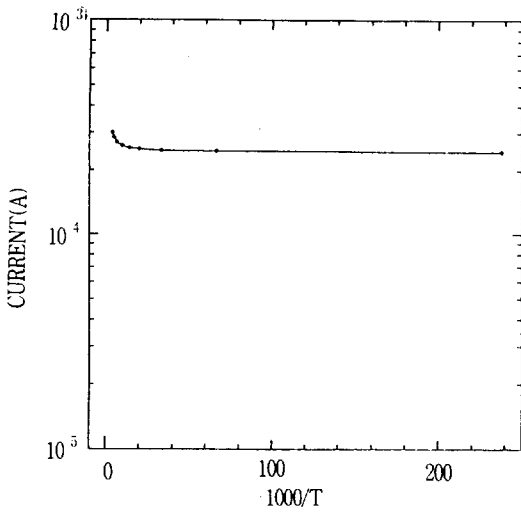


그림 11. Mid상태 Au/PI/A ℓ 소자에 대한 전도전류의 온도 의존성

Fig. 11. Temperature dependence of conduction current for mid condition Au/PI/A ℓ junction.

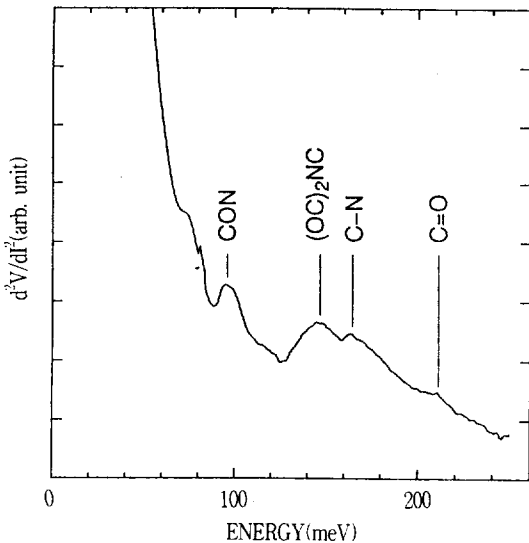


그림 12. Mid상태 Au/PI/A ℓ 소자의 d^2V/dI^2 -V 특성(4.2[K])

Fig. 12. d^2V/dI^2 -V characteristics of mid condition Au/PI/A ℓ junction(4.2[K]).

(3) 측정결과에 대한 검토

polyimide를 절연재료로 한 MIM구조의 소자에 있어서 bias조건에 따라 on, off, mid라는 서로 다른 전도특성이 나타나도록 영향을 미치는 요소로

는 다음과 같은 것들을 들 수 있다.

- 첫째: PI LB막 내에 존재하는 芳香環
- 둘째: 전극과 PI LB막이 접촉함에 따라 전극으로부터 PI막으로 주입되는 과잉전하(전자)
- 셋째: 전극과 절연체 사이의 界面에 존재하는 불순물 준위
- 넷째: 절연막 내에 존재하는 殘存불순물(C₁₈DMA 등)⁷⁾
- 다섯째: 전극재료의 일함수의 差
- 여섯째: 超薄膜性

On 상태의 전도기구에 대해서는, Kapton PI이외에 그림 13의 SOAZ, [bis-(6-octylazulene) squallium dyes], phthalocyanine, squarilium色素 등 방향환을 가지고 있는 몇가지의 有機分子를 절연재료로 한 MIM소자에서 이러한 on, off switching 현상이 일어나고 방향환을 가지지 않는 어떠한 유기 분자에서도 이러한 현상이 발생되지 않으므로⁸⁾ 절연막에 존재하는 방향환이 on 상태의 전기전도에 결정적인 역할을 한다고 볼 수 있다.

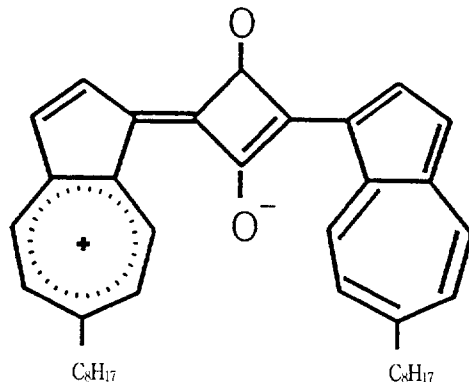


그림 13. SOAZ분자의 구조식

Fig. 13. Structural formula of SOAZ.

즉, 방향환에 있는 π 전자 궤도와 막 내에 존재하는 불순물준위의 전자 궤도가 어떤 조건 하에서 서로 중첩되어 금속성의 전도 특성을 보인다고 생각된다. 또 Au, Al Pb 모두 PI와 접촉하면 PI 쪽이 -로 대전되어 PI막 내에 과잉전자가 형성됨을 알 수 있는데 이러한 과잉전자는 전극으로부터 PI막 10層 정도 까지 침투하는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾ off상태의 전도기구가 Schottky 전도 특성을 보이지만, 이 off 상태의 전도에는 위와 같이 전극으로부터 절연막 내로 유입된 과잉 전자가 큰 영

향을 미쳐 전도전류가 극히 적은 값을 나타낸다고 추정된다. 그리고 forming(bias印加) 처리를 함으로써 이와같은 절연막 내의 과잉전자가 전극으로 소거되면서 mid상태의 tunnel전도가 개시되는 것으로 볼 수 있다. 또 Au/PI/A ℓ 재료의 소자에서 보이는 I-V곡선의 비대칭성은 절연막의 양쪽에 위치하는 전극금속들의 일함수의 차에 의하여 생기거나 절연막과 그 양쪽의 전극 사이에 존재하는 계면 불순물준위의 비대칭성에 기인하는 것으로 볼 수 있는데 Au, A ℓ Pb의 일함수가 각각 5.1, 4.28, 4.25eV이며 Au/PI/A ℓ 소자에만 비대칭성이 있고 Au/PI/Pb 소자에는 대칭적인 특성을 보이고 있어서 I-V곡선의 비대칭성은 전극금속의 일함수의 차이에 의하여 일어난다기보다는 절연막 양쪽의 계면에 존재하는 불순물준위의 비대칭성에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 또 mid 상태로부터 on상태, on상태로부터 off상태로의 전이동에 대하여는 아직 구체적인 설명을 하기가 어려운 상태이며 이의 규명을 위하여는 PI분자 뿐만 아니라 switching특성을 보이는 다른 유기분자들에 대하여 좀 더 깊은 연구가 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

- (1) PI LB막을 절연재료로 한 MIM구조의 소자에서 switching전도가 발생함을 확인하였으며 전극의 재료에 따라 forming 전압에도 차이가 생기고 I-V특성곡선의 대칭성도 달라짐을 규명하였다.
- (2) Switching전도특성에 온도 의존성이 있어서 측정온도가 150[K] 이하가 되면 도전율이 커지는 방향의 switching은 발생하지 않고 도전율이 작아지는 방향의 switching은 室溫에서 4.2[K]에 걸쳐서 일어남을 밝혔다.
- (3) on, off, mid 상태에 대한 전도기구를 규명하였으며 on 상태의 전도기구는 금속성전도, off상태는 Schottky효과에 의한 전도, mid상태는

tunnel효과에 의한 전도임을 규명하였다.

- (4) Switching전도 특성에 영향을 주는 요소로서는 PI막 중의 방향환, PI막이 전극과 접촉함으로써 생기는 PI막 내의 과잉전하, 계면 불순물준위, 전극의 일함수의 차, 절연막내의 불순물 등이 있는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) K. Sakai, H. Matsuda, K. Eguchi, T. Nakagiri, "Switching and Memory Phenomena in Langmuir-Blodgett Films", Appl. Phys. Lett. 53(1988) 1274
- 2) Tae Wan Kim, Dou Yol Kang, "I-V and π -A characteristics of ultra thin Langmuir-Blodgett films", Thin Solid Films, 243(1994) 484-488
- 3) K. Takimoto, H. Kawade, E. Kishi, K. Sakai, K. Hatanaka, K. Eguchi, T. Nakagiri, "Switching and Memory Phenomena in Langmuir-Blodgett Films with Scanning Tunneling Microscope", Appl. Phys. Lett. 61(1992)3032
- 4) 御子紫宣夫: 半導體の物理(培風館)1990, p.279
- 5) J. Klein, L. Leger, M. Belin, D. Defourneau, "Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junction", Physical Review B. 7(8)(1973)2388
- 6) 김태성, 김현종, "Polyimide LB膜의 絶縁機能과 缺陷發生率의 統計的解析", 전남대학교 논문집 제 37집, (1992) p.50
- 7) 金鉉宗 : 東京工業大學修士論文(ポリイミド LB膜の 絶縁機能及び 非弾性トンネル傳導特性) 1991.
- 8), 9) 福田篤志: 東京工業大學博士論文(金屬/ポリイミド LB膜の帶電特性に關する研究)1992