

특집

Langmuir-Blodgett 막과 미래의 Electronics 소자 ♣

Langmuir-Blodgett Filias and Future Electronic Device

권영수 * · 강도열 ** · 日野太郎 ***

(young-soo Kwon · Dou-yol Kang · Taro Hino)

요 약

Langmuir-Blodgett (LB) 법에 의해서 두께 1층당 약 4 \AA 의 폴리이미드 LB막을 제작된 폴리이미드 LB막을 양전극사이에 sandwich 시킨 Al/Al₂O₃ /폴리이미드 LB막/Al (Au) 구조의 소자를 이용하여 전기적 특성을 조사하였다. 전기저항이 대단히 큰 폴리이미드 LB막과 전기저항이 작은 Al₂O₃ 막과의 상호작용에 의해 폴리이미드 LB막의 파괴전계는 약 $1 \times 10^8 \text{ V/cm}$ 이었으며, 터널전류는 이론값에 비하여 매우작은 전류의 값을 나타내었다. 이와같은 현상은 전압의 대부분이 폴리이미드 LB막에 만이 인가되며 터널전류는 Al₂O₃ 막에 의해 제한되기 때문이다.

Abstract

Polyimide ultra thin films were prepared by Langmuir-Blodgett(LB) method. Thickness of monolayer is about 4 \AA that it is the order of single atomic layer. We described the electrical properties of polyimide LB films sandwiched electrode. In this, Al / Al₂O₃ / polyimide LB film / Al(Au) structure device, voltage will be almost impressed to be LB layer and tunnel current will be limited by Al₂O₃ layer. Our experimental result of the very high dielectric breakdown strength occurs in about $1 \times 10^8 \text{ V/cm}$ and tunnel current was much smaller than theoretical value will be due to the combination of low resistance Al₂O₃ layer and high resistance polyimide LB layer.

♣ 본 기사의 내용중 일부는 1988년 추계 학술발표시 Hino Taro 박사의 특별 강연이 포함되어 있음.

* 동아대학교 전기공학과 조교수

** 홍익대학교 전기·제어공학과 교수

*** 일본동경공업대학 명예교수

1. 서 론

최근 분자 Electronics에 대한 연구가 크게 注目을 받고있다. 이것은 分子 1個 혹은 數個의 分子間이라고 하는 아주 미세한 領域에서 電子的機能을 發現시켜 이것을 電子素子로서 利用하려고 하는 소위 分子電子Device가 中心이 된 Technology를 말하고 있다.¹⁾

현재 많은 발전을 거듭하고 있는 Elctonics의 경우에 나타나는 여러기능은 Band理論이 적용되는 것으로서 수많은 原子集團인 結晶中에서 發生하는 기능을 말하지만, 分子電子Device의 경우에는 發現되는 기능이 불과 수십Å의 微小領域에서 나타나는 것으로서 이러한 새로운 Technology가 발전하여서 이용이 된다면 素子 및 Device는 아주 미세화 하게되어 極限에 가깝게 될 것으로 생각된다. 지금까지 여러방향의 Idea가 발표되어²⁾ 分子메모리, 分子整流素子, 分子 Transistor, 혹은 分子導線 등등의 構想으로 나타나고 있지만 아직까지도 分子 level에 있어서의 이러한 기능은 發現되고 있지 않는 실정이다.

有機分子를 이용하는 分子 Electronics는 分子自體에 여러가지 기능을 부여시키는 分子設計가 가능하며, 매우 다양한 기술이 될수가 있지만 무엇보다도 超微細한 分子素子の 構築 기술이야 말로 前途多難할 것으로 생각되어진다.

이와같이 超微細化的 제1단계 라고도 말할 수 있는 超薄膜이 Langmuir-Blodgett³⁾ (LB)막으로서 제작되고 있다. LB막은 길이 수십Å 정도인 有機分子가 膜面에 수직으로 질서있게 배열된 것으로서 1층(단 분자층)의 두께가 분자의 길이에 상당하며

膜内에서는 분자가 평행하게 나란히 배열되어 있으므로 이러한 단분자층을 몇층이라도 필요한 층수 만큼 累積이 가능한 것이다. 有機分子로서 3次元의 分子電子素子를 구축하기 위해서는 앞으로 몇가지의 새로운 手法이 필요한 것이지만, 1次元의 경우에는 分子order의 두께로서 分子的 規則的配列에 의한 超薄膜이 LB막으로 實現되고 있는 것이다.

본해설에서는 LB막이 超薄膜이기 때문에 發生한다고 생각되는 現象에 대해 기술하고자 한다. 그리고 두꺼운 막에서는 볼 수 없었던, 發生이 되지 않았던, 이러한 現象은 동일한 Size의 分子電子素子が 構築되었을 때에도 發現될 것으로 기대되어 흥미 또한 높다고 하겠다.

2. LB의 製作

水面上에 單分子膜을 展開하여 이 膜面에 基板을 수직으로 넣었다가 단분자막을 기판 위에 옮기어 붙게 하는 방법이 가장 일반적인 LB막의 累積法이다.^{1,3)} 수면상에 이러한 단분자막을 形成시키기 위하여 양끝부분이 각각 親水性和 疎水性이 될 수 있도록 성막분자를 구성한다.

예를들면 그림 1과 같이 Paraffin系 炭化水素의 한쪽 끝부분을 산화하여 (-COOH)라고 하면, 이끝부분이 친수성이 되어 이러한 분자를 수면상에 펼치면 그림 1에서와 같이 친수성부분을 수면에 다른부분(소수성)를 공기중으로 향하여 분자가 서서있게 된다.

여기서 먼저 분자를 물에 不溶한 溶媒中에 녹여서 수면위에 그 용액을 전개하면 잠시후 용매는 증발하여 溶質分子가 수면위에 남아서 그림 2와 같이 수면위에 不規則的인 배열을 하게 된다. 이러한 상태에서 Barrier를

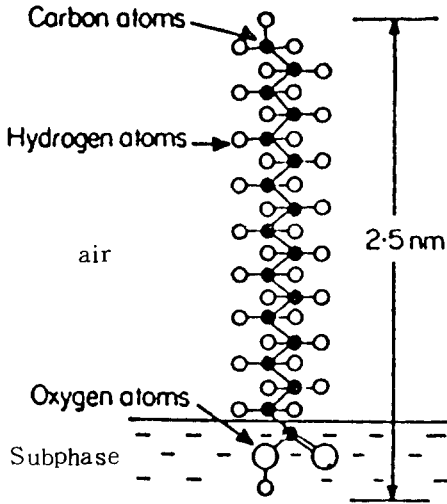


그림 1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 성막분자구조
 Fig 1. Molecular structure of stearic acid.

이동시켜서 수면을 축소시켜 가면 분자는 점점 규칙적으로 수면에 병렬로 나란히 배열하게 되어 그림 2와 같이 수면위에 단분자막이 형성되게 된다. 이와같이 분자들이 서로 접근하면 Van der waals force 이 생기어 분자막은 固體化하게 된다. 이와같은 分子의 規則的配列으로의 移行은 表面壓과 面積과의 관계곡선 즉, π -A의 관계를 관찰하여 확인할 수가 있다.

그림 3은 π -A곡선을 나타낸 것으로 面積을 축소시켜 가면 表面壓이 상승하여 이때 분자는 氣體膜, 液體膜, 固體膜으로 변화하게 된다.⁴⁾ 고체막 상태에서 π -A곡선의 傾斜는 막면의 外壓에 의한 압축률을 나타내며 경사의 직선과 橫축과의 교점 A_0 은 고체상태의 外壓이 영(零) 일때의 분자 1개의 占有面積을 나타낸다. 또한 橫축은 수면의 면적을 수면위에 전개한 용액중에 포함된 분자수로 나눈값에 상당한 것이다. 한편 表面壓과

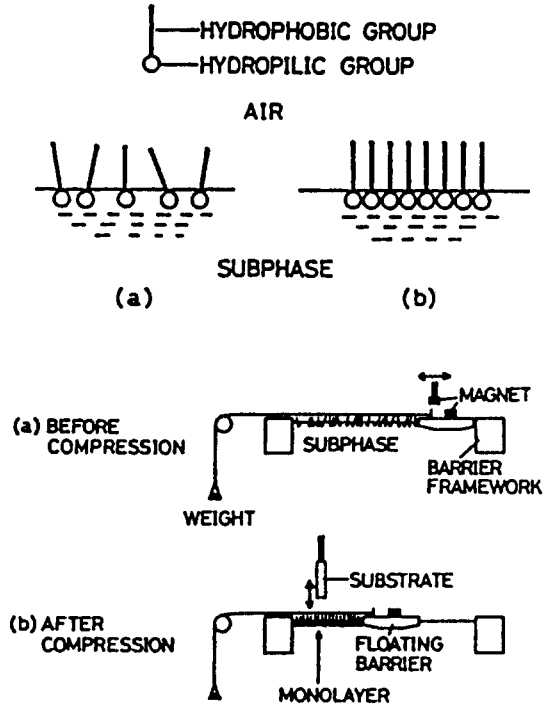


그림 2. LB 단분자의 형성

Fig 2. Monolayer deposition by LB methode.

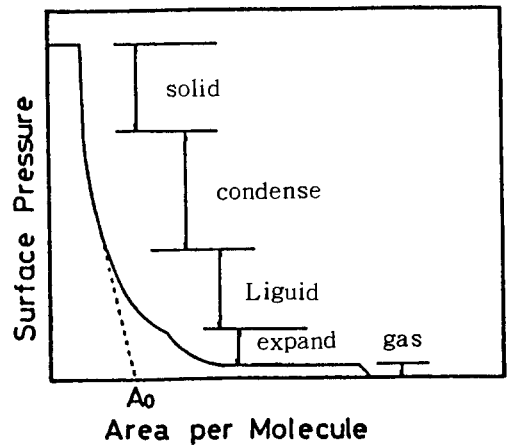


그림 3. 수면전개막의 면적-압력곡선

Fig 3. Surface pressure versus the area of the monolayers

膜面積과의 관계는 gravity로 측정할 수 있다.¹⁾ 그림3에서 설명한 것처럼 π -A곡선을 구하여 막이 固體화된 상태에서 그림4에서와 같이 적당한 기판 예를들면 현미경 slide glass에 단분자막을 옮기어 붙게 한다.

이때 기판을 액면(液面)에 넣거나 당겨 올릴때 단분자막이 기판에 누적되는 Y型膜과 당겨올릴때만이 기판에 누적되는 Z型膜 반대로 액면에 넣을때만이 누적되는 X型膜이 있다.

그림4에서 알 수 있듯이 Y型膜은 인접막 내의 분자가 서로 반대방향으로 평행되어 있지만 X형막 혹은 Z형막의 경우에는 각 단분자막내에서 분자의 방향이 평행으로 되어 있다.

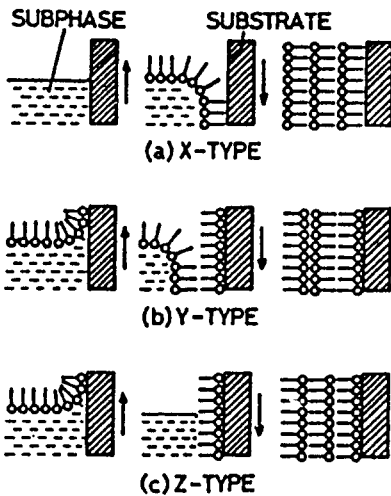


그림 4. LB법에 의한 누적막의 형태

Fig 4. Type of LB multilayers.

이상에서 설명한 것처럼 임의의 회수만큼 아니면 필요한 회수만큼 수면위의 단분자막이 기판에 누적되었는가?

혹은 단분자막이 1층씩 정확하게 누적되었는가? 하는 것은 X線回折 및 分光分析등의 물리적측정 방법에 의해서 확인이 가능하지만 비교적 간단하게 측정할 수 있는 전기적 방법으로서 靜電容量測定의 방법이 있다.⁵⁾

그림5에 실측한 것을 일례로서 설명하기로 한다. 먼저 단분자막의 누적회수 n을 변화시킨 여러개의 시료를 제작하여 여기에 전극을 붙이어 MIM구조로 만든 시료이다.

그림5는 arachic acids (C_{20} , 그림5에 분자를 표시하였다) LB막을 현미경 slide glass기판위에 증착된 Al 전극 위에 누적하여 그위에 다시 상부전극으로 Al을 증착하여 만든 MIM시료에 대한 측정 결과이다. 기판위에 증착된 Al 전극은 LB막이 누적이전에 공기중에서 자연산화 되어 표면에 약 30 Å 정도 두께의 Al_2O_3 유전체막이 형성되어 있으므로 결국 이소자는 $Al/Al_2O_3/C_{20}(nL)/Al$ 의 구조이다.^{5,6)} 단 nL는 단분자막의 누적회수가 n회 이라는 것을 나타낸다.

Al_2O_3 의 靜電容量을 C_{ox} , arachic acids LB막(C_{20})의 단분자막 1층의 정전용량을 C_a 라고 하면 이들을 합성한 소자의 정전용량 C는

$$1/C = 1/C_{ox} + (1/C_a) n \dots\dots(1)$$

로 나타낼 수 있다. 즉 $1/C \sim n$ 는 직선의 관계가 얻어지며 그림5의 결과는 이것을 잘 표시하고 있는 것이다. 결국 이직선성을 얻을 수 있다는 것은 같은 종류의 단분자막이 같은 두께로 정확하게 누적되어 있다는 것을 나타낸다고 생각하여도 좋을 것이다. 또한 이직선에 의한 종축 $1/C$ 의 절편 θ 는 식(1)에서 알 수 있듯이 Al_2O_3 의 용량 $1/C_{ox}$ 을 나타내며 이절편이 거의 확실하게 얻어질 수 있다

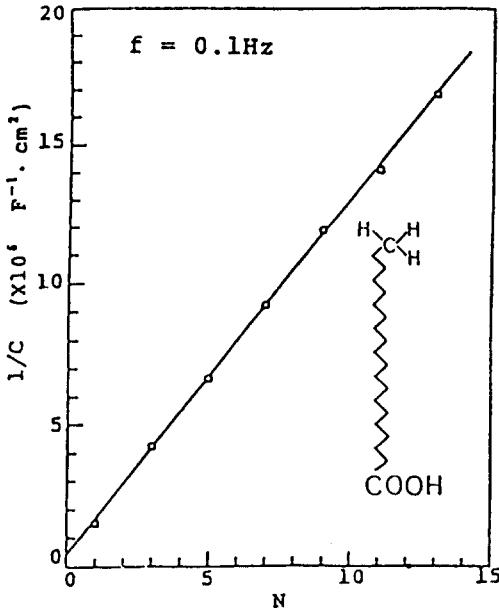


그림 5. 용량의 역수와 누적층수의 관계

Fig 5. Reciprocal capacitance versus the number of LB layers.

는 것은 시료 각각의 Al_2O_3 의 두께 및 성질이 거의 동일한 것으로 생각할 수 있다. 한편 Al_2O_3 의 비유전율을 일반적으로 사용되는 8 이라고 하면 ℓ 의 값과 전극면적 (그림 5의 시료에서는 0.2 cm^2) 으로부터 Al_2O_3 유전체막의 두께가 약 30 \AA 으로 계산된다.

또한 적선의 기울기는 $1/Ca$ 을 표시하며 이 기울기로 부터 arachic acids 의 비유전율이 구하여지며 그값은 3.4 이었다.

3. Polyimide LB초박막

3-1. LB막의 누적

arachic acids 등 종래의 LB막은 기계적 및 열적으로 상당히 약하여 전자 Device 의 素材로서는 사용이 곤란하다. 따라서 이와같은 低分子LB막을 누적하여 그후 低分子를

重合시켜서 高分子化 하여 특성을 개선하는 방법이 시도되고 있다.

몇년전에 필자들은 Kapton type Polyimide 分子 自體를 LB막으로 누적하는데 성공하였다. Polyimide 樹脂는 현재 IC 등 층간 절연막으로 사용되고 있으며 耐熱성이 특히 뛰어나며 機械的으로도 強靱한 樹脂이다.

Polyimide LB막도 당연히 이와같은 우수한 성질을 가지고 있지만, 특히 특수한 방법에 의한 제작으로 인하여 단분자층의 두께가 4.2 \AA 라고 하는 현재 세계에서 가장 얇은 막을 얻을 수 있었다.⁷⁾

그림 6에 Polyimide 의 製法을 나타내었다. 먼저 Polyamic acids가 합성된 후 소수성인 Alkylamine 을 첨가하여 최종적으로 Polyamide acid salts 가 만들어졌다. 수면에 전개된 이 分子는 Polyamide acids 分子가 수면에 수평방향으로 향하고 Alkylamine 분자가 수면에 수직방향으로 향하게 되어있는

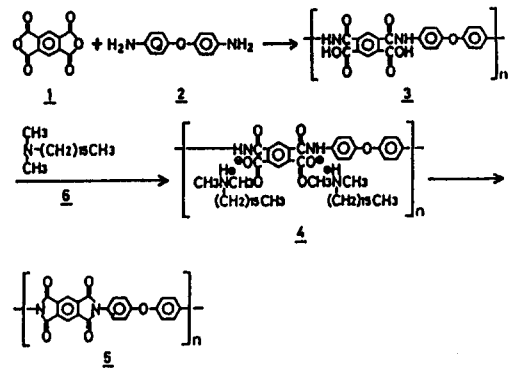


그림 6. Polyimide LB막의 제법

Fig 6. Preparation process of polyimide LB films.

상태이라고 추정이 되었다. Z 型으로 누적된 이 LB막은 단분자막의 두께가 약 30 \AA 정도

이지만, 이 막을 化學處理에 의해 Imide化하여 Polyimide LB막으로 하였을 경우에는 단분자막의 수면위에서의 전개때문에 첨가한 Alkylamine 分子도 전개되어 Polyimide分子만에 의한 LB막이 될 수 있었다. 따라서 Polyimide LB막의 단분자층의 두께는 매우 얇은 4.2 \AA 이 되게 된 것이었다. 이 두께는 Polyimide 分子의 Benzene 環의 두께방향의 거리와 거의 같은 크기이다. 또한 π -A극선으로 부터 구하여진 分子의 占有面積은 Benzene 環등을 포함한 Polyimide 分子의 단위 면적과 잘 일치하고 있어서 Polyimide LB막이 매우 얇은 막임에도 불구하고 아주 정밀한 막으로 되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.^{7,8)}

그림 7은 Polyimide LB 막의 누적층수 n 와 Polyimide LB막을 MIM 소자로 하였을 때의 용량의 역수 $1/C$ 과의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 소자는 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}(n\text{L})/\text{Au}$ (PI : Polyimide LB막)의 구조로 되어 있다.

그림 7은 식(1)의 직선관계를 잘 나타내고 있으며 직선의 기울기로부터 Polyimide LB막의 비유전율 약 5.6을 구할 수 있었다. 이 값은 3~4라고 알려진 Polyimide 수지의 비유전율보다 조금 큰 값이다. 이와같이 Polyimide LB막의 비유전율이 Polyimide 수지의 비유전율보다 큰 이유로서는 Polyimide LB막의 경우에 分子의 Packing이 잘 되어 있기 때문일 것이라고 생각된다.

3-2. Polyimide LB 초박막의 高耐電界性

$\text{Al}-\text{Al}$ 또는 $\text{Al}-\text{Au}$ 와 같이 양금속전극에 Sandwich된 Polyimide LB막의 MIM 소자의 경우에는 절연성이 우수하며 특히 LB막이 고전계에 견디는 특성이 관측되었다.

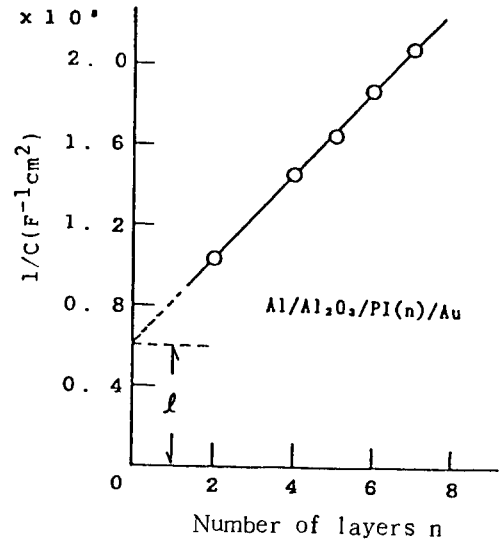


그림 7. 용량 C 와 누적층수 n 의 관계

Fig 7. Reciprocal capacitance versus the number of LB layers.

그림 8은 상기의 사실을 나타내는 실험결과 의 일예이다. 즉 단분자막 2층을 누적한 Polyimide LB막의 MIM 소자에의 전류-전압특성을 나타내었다.

그림 8은 Fowler-Nordheim Plot를 표시 하였으며 B구간의 직선관계는 Tunnel 전도를 나타내고 있는 것으로 생각되며 저전계 A구간은 삽입도에 나타낸 것처럼 指數함수의 관계로서 A구간 역시 저전계 Tunnel 전도를 나타내고 있다. 한편 C구간에서의 갑자기 전류의 증가는 Polyimide LB막의 절연파괴를 나타내는 것으로 생각된다. 상기의 절연파괴 전압은 약 8 Volt이며 이와같은 정도의 파괴전계가 된다면 흐르는 전류는 크게 될 것이 예상된다. 한편 3 Volt 정도의 전압인 가에서는 이소자의 저항율은 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로서 상당한 절연성을 가지고 있다는 것이 확인되었다. 또한 이소자에는 30 \AA 정도의

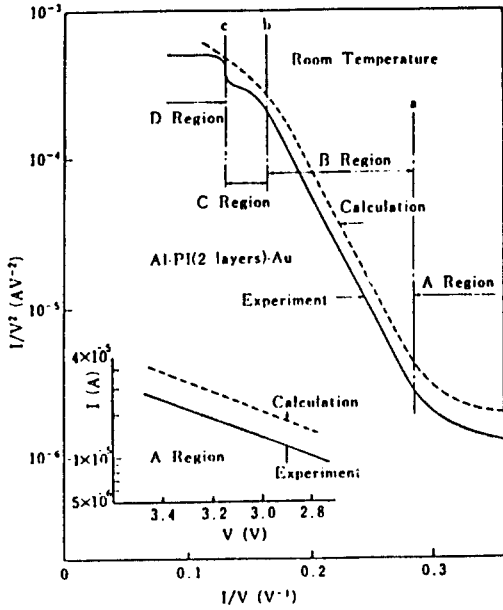


그림 8. 전류-전압 특성
(Fowler-Nordheim plot)

Fig 8 . I-V characteristic of Al/Al₂O₃ /PI /Au

Al₂O₃ 절연막이 포함되어 있으므로 Polyimide LB막의 두께가 약 8 Å이므로 단순히 38 Å 두께의 절연막으로 생각할 수 있다. 따라서 38 Å 두께로서 절연과괴 전압을 나누어서 파괴전계를 계산하여도 2 × 10⁷ Volt/cm 정도로 대단히 높은 전계가 된다.

이상의 결과는 종래의 상식으로서 이해가 되기 곤란한 부분 2가지의 사실이 포함되어 있다. 즉 이와같은 초박막의 경우에는 일반적으로 Tunnel 전류가 대단히 크게 흐르게 마련이지만 본 실험에서는

(a) 무엇때문에 전류가 작게 흐르는가? 하는 것이 먼저 의문시 된다. 실제로 이와같은 초박막의 Tunnel 전류를 계산하여 보면 본 실험에서 얻어진 전류보다 10¹⁰ 배 큰 결과가 얻어졌다. 다음에

(b) 무엇때문에 절연과괴 전계가 이와같이 높

아지는 것일까?

하는 의문이다.

有機 film의 절연과괴 전계는 10⁶ Volt/cm 정도의 order이며 진공중 극저온에서 측정하였을 경우 1 × 10⁷ Volt/cm 정도로 알려져 있다.⁹⁾ 본시료의 경우에는 실온대기중 (室溫大氣中)에서 측정한 것으로 전압이 Al₂O₃ 막과 Polyimide LB막에 균일하게 인가되어 졌다고 하여도 2 × 10⁷ Volt/cm의 절연과괴전계를 나타내는 것이다. 특히 Al₂O₃ 은 비유전율이 8로서 크며 저항율도 10¹⁰ Ω.cm 정도 (본시료의 경우)로서 Polyimide수지의 10¹⁵ Ω.cm와 비교하면 10⁵ 정도 작은 저항율이기 때문에 전압은 주로 Polyimide LB막에 만이 인가되어 LB막의 경우에는 파괴전계가 1 × 10⁸ Volt/cm에 이른다고 생각되었다.⁹⁾

이와같은 2 종류의 특수한 성질은 초박막의 2 층구조 (Hetero 구조)에 그 원인이 있다고 생각된다. 즉 저항이 낮은 Al₂O₃ 막과 저항이 높은 Polyimide 막과의 Hetero 구조 소자 M/I₁/I₂/M을 그림 9에 나타내었으며 본 연구의 초박막소자가 우수한 절연성 및 높은 전계에 견딜 수 있다는 사실을 다음과 같이 설명하기로 한다.

그림 9-(a)와 같은 구조의 막에서 Potential Barrier는 전계가 인가되어 그림 9-(b)와 같이 되지만 이 경우에 양막에 대한 전압 인가는 저항으로 분할되어 전압의 대부분이 Polyimide 막에 인가되게 된다. 만약에 고전계가 인가되어 그림 9-(c)와 같이 될 경우에도 Al₂O₃ 막에는 전계가 발생하지 않으며 Polyimide 막에만 강전계가 인가되게 된다.

그러나 이와같은 강전계에서도 Tunnel Barrier는 Al₂O₃ 막의 두께를 유지하고 있

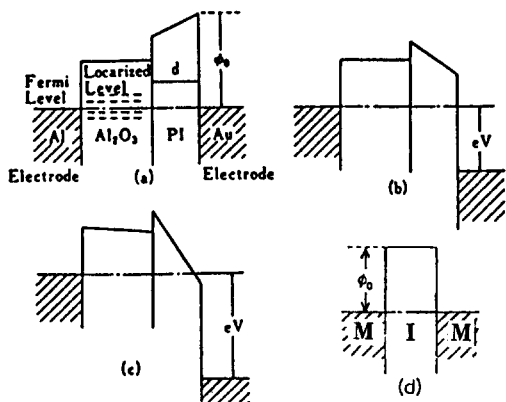


그림 9. Polyimide M/I₁/I₂/M형 소자의 터널장벽

Fig 9. Tunnel barrier of polyimide M/I₁/I₂/M type device.

어서 그 때문에 전류가 제한되게 된다. 따라서 低抵抗과 高抵抗의 절연 초박막에 의한 Hetero 구조에 있어서 고전압 인가의 경우에도 Barrier의 폭은 좁아지지 않기 때문에 Tunnel 전류는 작게 흐르는 것으로 생각되어진다. 저저항막에 전압이 인가되지 않고 고저항의 Polyimide LB 초박막에 만이 전압이 인가되기 때문에 Polyimide LB 초박막의 전계는 대단히 크게된 것으로 생각된다. 만약에 단일 초박막 혹은 저항율이 같은 막의 Hetero 구조이라면 전압인가에 의해 Potential은 그림 9-(d)와 같이 되어 Barrier의 두께는 아주 얇게 되므로 본 실험값 보다 10¹⁰ 배 이상 큰 Tunnel 전류가 흐르는 것으로 계산되었다.

본 실험에서의 시료는 Al₂O₃막에 전계가 인가되지 않는다고 생각하였으므로 Al₂O₃막에서의 절연파괴는 발생하지 않을 것이다.

Polyimide LB막의 파괴전계가 높은 것은 Polyimide LB막이 전자의 평균자유행정 보다

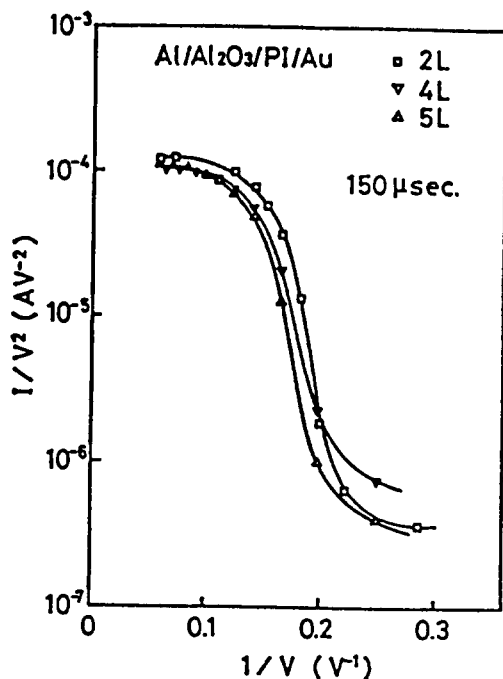


그림 10. 전압 pulse에 의한 전류-전압 특성

Fig 10. I-V characteristic of pulse voltage.

훨씬 얇기 때문에 LB막 중에서 전자의 충돌 전리 등이 발생하지 않으며 기타 파괴의 요인이 발생하는 것이 어렵기 때문일 것으로 생각된다.

또한 파괴는 Al₂O₃막 가운데에서 발생하는 Joule 열에 의해서 Polyimide LB막이 용융(熔融)되기 때문이라고 생각하여 그림 10과 같이 단일 Pulse 전압인가에 의한 전류의 흐름을 측정 하였다.

그림 10에 나타낸 것처럼 17 Volt의 인가 전압에 대하여 그림 8에서와 같은 전류의 급증(急増) 현상은 관측되지 않았으므로 Polyimide LB막은 파괴되지 않았다고 생각되었다. 실제로 17 Volt의 전압인가후에 막이 파괴되지 않았다는 사실이 실험으로서 확

인이 되었으며 단일 Pulse 이기 때문에 막의 온도상승이 작은 것이 원인일 것이라고 생각하였다.¹⁰⁾

3-3. Polyimide LB초박막 M/I₁/I₂/

M구조 콘덴서

Polyimide LB막은 매우 얇으며 절연성도 우수하여 초고전계에도 견딜 수 있기 때문에 대용량 콘덴서로 응용이 될 것으로 기대된다.

실제로 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 정도의 대용량을 가지며 10 Volt 이상의 직류 Bias 전압에 견딜 수 있는 콘덴서의 제작에 성공하였다.¹¹⁾ 이와같은 특성은 Al₂O₃와 Polyimide에서 처럼 저항률에 매우 큰 차이가 있는 절연초박막 Hetero 구조에 그 원인이 있다는 것은 앞에서 이미 설명하였다. 따라서 이와같은 소자를 M/I₁/I₂/M type 으로 부르기로 한다.

그림 11은 1 KHz, 20 mV의 전압으로서 측정된 이 type의 직류 Bias 전압 특성이다.

그림 11에서는 약 8 Volt의 Bias 전압까지 측정되어 있지만 고전압을 인가하여 한번 전압에 대한 약점을 제거하면 15 Volt 정도까지 안정하여 파괴가 일어나지 않는다는 것이 이미 확인되었다.

그림 12에 저주파수 영역에서의 용량특성을 나타내었다. 주파수가 낮아지면 용량이 증가하는 현상을 나타내고 있지만 이 사실은 그림 13의 1/C ~ n의 실험결과에도 잘 나타나 있다. 즉 식(1)에서 설명한 것처럼 이 직선의 기울기는 LB막의 정전용량을 나타내며 종축의 절편은 Al₂O₃ 막의 용량 1/C_{ox}에 상당하는 것이다. 측정주파수가 낮아져도 직선의 기울기는 그림 13에서 알 수 있듯이 변화하지 않지만 종축의 절편은 주파수가 낮아지면 감소하는 것을 알 수가 있다. 이와같은 사실은 Al₂O₃ 막의 용량이 증가하는 것

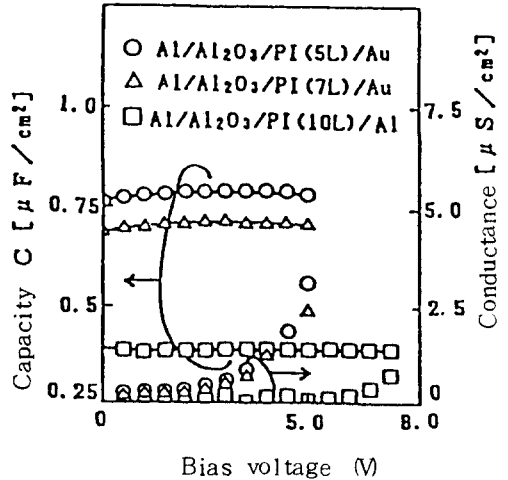


그림 11. 정전용량의 Bias 전압특성

Fig 11. Biasing voltage characteristic of capacitance.

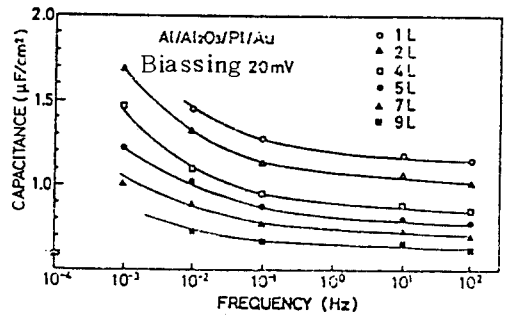


그림 12. 정전용량의 저주파수 특성

Fig 12. Low frequency characteristic of capacitance.

을 의미하며^{5,6)} 이소자의 경우 주파수가 낮아질때 정전용량이 증가한다는 것은 Polyimide LB막에 의한 것이 아니고 Al₂O₃의 용량이 증가하기 때문이라는 사실을 확인할 수가 있었다.

Al₂O₃ 막의 용량증가는 실효적인 두께의 감소에 의한 것으로 생각된다. Al₂O₃ 막의 저항은 앞에서 설명한 것처럼 절연막으로서는 저항값이 작으며 전극으로부터 Carrier가

대하여 생각할 수 있으며 수소결합이 O-H 결합으로 변화하기 위해서는 H가 그림에서 처럼 Potential Barrier를 넘어서 왼쪽방향의 Well에 이동하여야 한다. 따라서 이와같은 분자구조에 전계를 인가하면 그림과 같이 Potential이 경사가 지게 되어 H는 왼쪽의 Potential Well으로 이동하게 된다.

즉 수소결합이 O-H결합으로 변화하게 된 것이다. 이와같은 현상은 Proton H가 변위(變位)되어 전하가 이동한 것에 상당함으로 분극이 생기게 되지만 전계를 제거하여도 Well 사이에 생긴 Barrier로 인하여 Proton은 왼쪽의 Well에 정지하여 있게 된다.

즉 1번의 전압인가가 메모리된 것에 해당한 것이다. 이 Proton을 원상태로 이동시키며 결합 역시 원상태로 하기 위해서는 반대방향에 전계를 인가하면 된다.

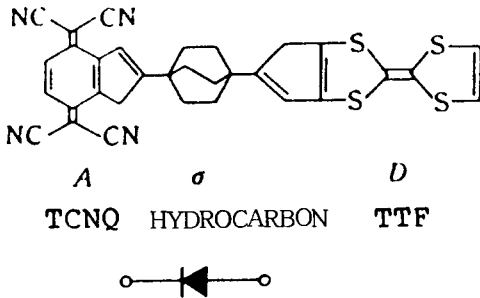


그림 15. 분자정류소자의 예
Fig 15. Molecular rectifier.

그림 15는 분자정류소자의 일예이다.^{1,2)}

TCNQ와 TTF을 탄화수소 분자로서 결합한 분자구조로 되어있다. TCNQ는 Acceptor이며 TTF는 Donor의 성질을 가지고 있기 때문에 Potential은 그림 16과 같이 되어 TCNQ에서는 Empty의 Electron level이 양측 금속전극의 Fermi level의

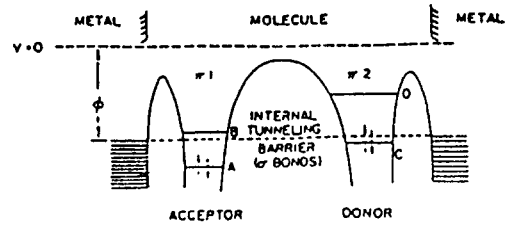


그림 16. 분자정류소자의 Energy level
Fig 16. Energy level in molecular rectifier.

바로 위부분에 위치하며 TTF의 경우에는 Full Valence Band가 Fermi level의 바로 밑 부분에 위치하고 있게 된다.

여기서 Electron level은 Band구조가 아니고 고립원자(孤立原子)에 있어서의 이산적준위(離散的 level)가 되는 것에 주의하여야 한다. 중앙부분의 커다란 Potential Barrier는 탄화수소에 의한 것이며 양측의 얇은 Barrier는 TTF 및 TCNQ와 전극과의 경계면에 생긴 Barrier이다.

이와같은 분자에 대하여 전압을 인가하였을때의 Potential을 그림 17에 나타내었다.

TTF측의 전위를 (-)로 하였을 경우 전압을 어느정도 인가할때 TTF의 Empty Electron level이 전극금속의 Fermi level과 일치하여 전류가 흐르게 되지만 TCNQ측을 (-) 전위로 하였을 경우에는 전압을 조금만 인가하여도 TCNQ의 Empty Electron level이 전극금속 Fermi level과 일치하여 전자가 얇은 Barrier를 통과하므로 TCNQ쪽으로 향하여 Tunnel하여 전류가 흐르게 된다.

따라서 이분자에 의한 전류는 양측이 서로 다르게 되어 정류성을 가지게 된다. 즉 분자정류소자이다.

이것 이외에도 여러기능을 가진 분자구조

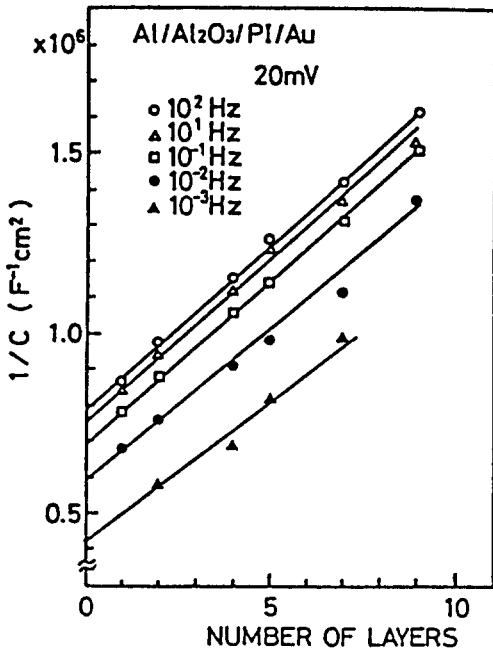


그림 13. I / C - n 특성

Fig 13. Characteristic of I/C ~ n.

Al₂O₃ 막 가운데 注入하기 쉽기 때문이다.

따라서 실험적인 막의 두께는 Carrier의 注入에 의해 감소하여 이것은 주파수가 낮아질수록 막의 두께도 감소하며 10⁻³Hz의 경우에 Al₂O₃ 막의 실험적인 두께는 5 Å 정도로 평가되었다.^{5,6,7)} 이 두께는 종축의 절편 ℓ 로 부터 구해진 막의 용량과 비유전율을 8이라고 하여 계산한 값이다. 따라서 직류 전압인가의 경우에는 Carrier가 충분히 막내에 注入하여 Al₂O₃ 막은 Polyimide 막에 대하여 전극의 역할을 하는 것이라고 생각된다.

이러한 것이 사실이라면 Al₂O₃ 막에는 전압이 인가되지 않으므로 소자의 정전용량은 Polyimide LB막의 용량과 같게 된다. 이상의 고찰로 부터 그림 9와 같은 Potential model이 제안되기에 이르렀다.

이상 설명한 것처럼 Polyimide LB초박막을 사용하여 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 정도의 대용량을 가지며 10 volt 정도의 耐電壓이 있는 콘덴서를 제작할 수 있었다. 이소자의 용량을 Al₂O₃ 막과 Polyimide LB 막과의 양용량으로 분리하여 검토한 결과 직류전압 인가에서는 저항율이 Polyimide LB막보다 훨씬 낮은 Al₂O₃ 막에는 전압이 거의 인가되지 않고 대부분의 전압이 LB막에 인가된다는 사실이 밝혀졌다.

따라서 Polyimide LB막의 절연파괴전계는 파괴전압을 LB막의 두께로 나누어서 구할수가 있으며 그림 8의 결과로 부터 LB막의 파괴전계는 실제로 1 $\times 10^8$ Volt/cm이라고 생각된다.

4. 분자전자소자

분자 Electronics에서는 分子 level에서 分子構造가 고찰되었으며 또한 연구되어지고 있는 상황이라 할 수 있다. 이하에 몇가지 재미있는 현상을 소개하기로 한다.

그림 14는 분자메모리의 일례를 나타내고 있다.^{1,2)} 分子内에서 수소H가 점선으로 표시한 것처럼 수소결합을 하고 있다고 한다.

이경우 그림 14와 같은 potential을 H에

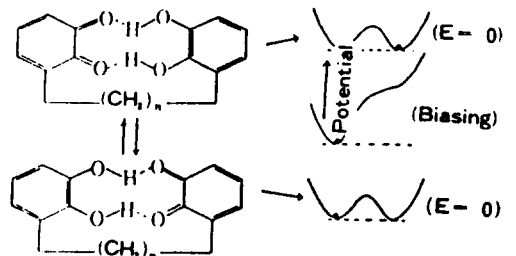


그림 14. 분자메모리 소자의 예

Fig 14. Molecular memory device.

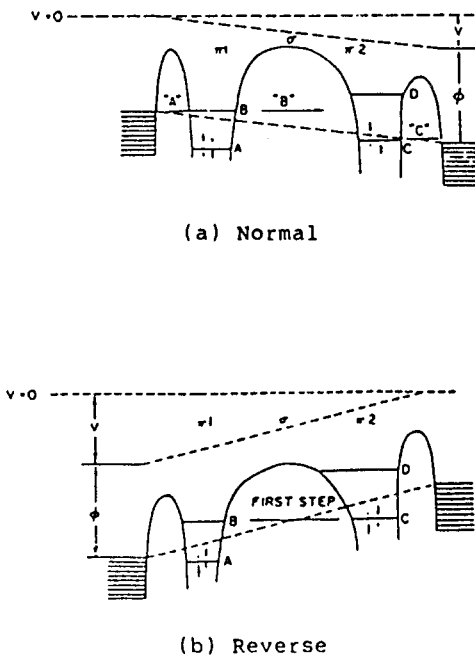


그림 17. 분자정류작용

Fig 17. Molecular rectification.

가 제안되어 있다. 일례로서 Polyacetylene의 분자Chain을 이용한 Soliton의 전도는 분자배선 등으로 응용이 기대되고 있다.^{1,2)}

이와같은 분자전자의 기능은 아직 실현되었다는 보고는 없지만 현재의 Technology를 생각할때 LB막이 분자기능 발현에 가장 가까울 것으로 생각된다.

5. 결 론

미래의 Technology로 기대되는 분자전자소자에 대한 앞으로의 발전과정에는 매우 흥미로운 사실이 있으며 이가운데에서도 LB막이 중요한 역할을 담당할 것은 거의 확실시된다. 현재의 상황에서도 LB막의 두께는 분자전자소자의 Size와 거의 같은 것으로 소위 극한으로 불리워지는 초박막으로서 예를들면

분자의 기능을 나타내지 않았다 할지라도 매우 얇기 때문에 초박막의 특수한 성질을 나타낸다고 생각된다. 본해설에 기술한 여러 현상도 초박막이기 때문에 나타나는 것으로 생각하고 있다. 또한 LB막은 분자의 규칙적인 배열을 가지며 분자는 영구쌍극자를 갖고 있다.

고전적 양자역학에서 다루어졌던 쌍극자에 의한 새로운 기술이 다시 탄생될 가능성이 있다. 예를들면 분극된 LB 막내에는 대단히 큰 내장전계가 발생하며^{5,6)} 내장전계에 의한 Potential Well을 이용한 超格子구조가 제작될지도 모른다. LB막의 분극에 의한 전압발생의 연구 또한 응용이 될것으로 기대된다.¹²⁾ 반도체 및 자성체의 경우에도 초박막화 하기 위한 연구가 진행되고 있지만 LB막을 이용한 연구의 Speed가 가장 빠를 것으로 생각된다.

이와같이 Å order의 극한 상태의 초박막재료와 그의 전자적 이용 등에 의해 새로운 초박막공학(超薄膜工學)분야의 연구가 이루어질 것으로 기대된다.

끝으로 최근의 분자전자소자에 대한 연구를 반도체 분야의 연구상태와 비교하여 생각한다면 1948년 Transistor가 개발될때의 상황 혹은 그 이전의 시기에 해당된다고 할 수 있으며 분자전자소자의 연구는 이제 막 시작된 것에 불과한 것이다. 세계는 지금 신소재, 첨단기능소자의 개발에 열심이다. 21세기를 맞이하여 새로운 Technology의 개발이 시급한 이 시기에 본 해설이 조금이나마 도움이 되었으면 감사하겠다.

참 고 문 헌

- 1) 권영수, 강도열; 신기능 소자 개발의 행방

- (I), (II), (III). 대한전기학회지 47(8) 51
(1988). 37(9) 26 (1988) 37(11) 41 (1988)
- 2) F.L.Carter, ed; *Molecular Electronic Devices*,
Marcel Dekker, Inc. New York.(1982)
- 3) K.B.Blodgett; *J.Am. Chem. Soc.* 57, 1007.
(1935)
- 4) K.B.Blodgett, I.Langmuir; *Phys. Rev.* 51,
964.(1937)
- 5) Gains. G.L.; *Insoluble Monolayers at Liquid-
Gas Interfaces*.(Interscience, New York)
- 6) Y.S.Kwon; ph.D.dissertation. Tokyo Institute
of Technology.(1987)
- 7) 권영수, 강도열, 히노다로; 일본전기학회
논문집, 107-A(9), 407, (1987), 108-A(2)
66 (1988).
대한전기학회 논문집, 37(11), 722 (1988)
- 8) 鈴木, 他; 일본전기학회 논문집, 607-A(9),
435 (1986)
- 9) M.Kakimoto et al; *Chemistry Letters*
The Chemical Society of Japan, 823.
(1986)
- 10) 日野, 串田; 日本電氣學會 論文集, 107-
A(3), 142(1987)
- 11) 日野, 串田; 日本電氣學會 論文集, 107-
A(12), 555 (1987)
- 12) 日野, 串田, 溝端; 日本電子情報通信學會
研究會資料, CPM 87-25(1987)
- 13) 권영수, 구시다, 히노다로; 일본전기학회
논문집 투고중 (1989)
- 14) 1988년도 전기전자공학 학술대회 논문집,
796 (1988)
'88 대한전기학회 추계학술대회 논문집,
172 (1988)