

Langmuir Blodgett법에 의한 광전자소자

신동명

홍익대학교 화학공학과

(1991년 4월 10일 접수)

I. 서론

진공관으로부터 시작하여 반도체 산업의 절정을 이룬 현대사회에서 새로운 과학의 기술적 도약은 전달 매체를 전자에서부터 빛(光)으로의 전환에서부터 잡아야 할 것이다.^[1,3] 과학기술은 발전에 발전을 거듭하고 있고, 이에 따라 새로운 방법과 생각들이 요구되어지고 있다. 현재 사용되고 있는 소자들의 크기를 줄일 수 있는, 반도체 레이저 등을 이용한 광전자 소자의 개발은 디바이스의 계산 속도와 밀도를 향상시킬 수 있다. 실리콘을 기반으로 하는 반도체 소자는 회로간의 선폴을 줄여가는데 그 한계가 있다고 예상되어지고 있다.^[4,6]

반도체 칩이나 소자들은 대부분 무기 화합물들의 전이 현상에 기반을 둔 상태 또는 구조 변화를 이용하여 제작된 것이다. 이와 같은 변화는 적어도 100에서 수만개 분자들의 상호 작용에 의하여 형성될 수 있다.^[1] 근본적으로 이와 같은 한계를 극복하기 위하여는 여러분자들의 interaction보다는 1개 내지 수개 분자들의 구조 변화, 또는 화학반응에 기초를 둔 전자소자의 개발이 필요하다고 보여지고 있다. 분자 전자 소자(molecular electronic devices)의 개발을 위한 workshop과 세미나들이 미국과 일본에서 계속 개최되고 있는 실정이다.^[1,3]

그렇다면 위와 같은 기능과 크기를 갖는 분자 전자 소자를 어떻게 만들 것인가 하는 문제가 관심사가 될 것이다. 이에 대한 몇가지 방법으로는 첫째, 유기 분자의 광반응을 통한 분자구조의 변환, 둘째, 전도성 유기물질 및 전하 이동 착체(charge transfer complex)의 특성변환, 생물고분자(Biopolymer)를 이용한 분자 수준의 전도체와 기능성 구성분자의 결합과 같은 것들을 들 수 있다. 실제로 유기화합물질을 이용하여 분자 수준의 기억 소자와 반도체 소자 등을 개발하고 있다. 이와 같은 기

술을 응용하여 단백질의 견고한 구조와 기질 특이성 등을 이용한 단백질 기반의 전도체 또는 반도체들이 2000년 대에는 선 보일 것이다.

Langmuir Blodgett법은 분자들을 물 위에 분산시킨 뒤 Barrier를 이동시키면서, 물 위에 정렬된 단분자 막을 유리나 다른 고체 판위에 증착시키는 방법이다. 특히 이 방법이 중요시되는 이유는 색소로 이용되는 분자들을 원하는 상태로 배열할 수 있기 때문이다. 색소 분자들을 원하는 형태로 배치할 수 있다는 것은 미래의 분자 소자로 사용될 가능성을 높여 주기 때문이다.

이 글에서는 미래에 출현될 분자 수준의 각종 디바이스의 필요성과 함께 Langmuir-Blodgett법을 이용한 광분자 소자의 미래에 대해서 알아보려고 한다.

II. 분자 소자의 필요성

Silicon을 근간으로 하는 현재의 반도체 기술은 불과 수십년 사이에 비약적인 발전을 해 왔으며, 특히 초고 집적 반도체(VLSI)인 DRAM(dynamic random access memory)의 경우 15년 전의 memory 소자에 비하여 용량이 2천배나 증가하였다. memory 소자의 가공 기술은 silicon 결정 위에 얼마만큼의 미세한 회로 pattern을 새길 수 있느냐에 달려 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 DRAM은 그 한계를 약 수백 Mega bits로 보고 있으며, 그 완성 시기는 대략 1990년 중반에서 2000년대 초반 사이로 예상되고 있다.

따라서 이러한 차세대 소자로 많은 연구자들에 의해 기대가 되는 것이 유기물을 이용한 분자 소자이다. 이론상 분자 소자는 기존의 무기물 단결정체들이 하던 기능을 몇개 또는 단 하나의 분자로 대체할 수 있기 때문에 21세기 꿈의 소자라고 까지 평가되고 있다.

분자 전자 소자의 설계에 있어서 고려해야 할 사항은

기존의 반도체 소자가 같이 정보 전달에 어떤 수단을 사용하는가와 어떤 논리회로(logic circuit)로 소자를 구성하는 가에 있다. 현재의 반도체 소자에서는 전자와 정공(hole)을 정보전달의 수단으로 사용하고 있다. 앞으로는 이와 함께 포논(phonon), soliton 등이 정보전달의 수단으로 고려되어지고 있다. 이 중에서도 Photon과 electron이 연관관계를 가지면서 반도체 소자에 운영될 수 있다면, 소자의 응용 범위는 매우 넓어질 수 있다.

기존의 무기물 전자 소자를 사용하여 최대한도로 집적화 시켰을 때 생성되는 중요한 문제를 하나 더 생각하자. 고체로 정의할 수 있는 최소 크기의 원자 집단을 기본 소자로 응용한다고 하면, 이 원자 집단은 클러스터(cluster)로 작용한다. 클러스터로 작용하기 위하여는 적어도 100개 정도의 원자 모임이 필요하고 이 모임이 차지하는 부피는 10개의 원자가 3차원적으로 연결된 전체 공간에 해당된다. 각 원자간의 최소거리가 5 nm 정도된다면 최소 부피는 $(2.5 \text{ nm})^3 = 10^{-18} \text{ cm}^3$ 이고 소자의 집적 밀도는 10^{18} cm^{-3} 이다. 여기에 절연체와 기타 선로 등을 고려하면 10^{16} cm^{-3} 이 소자의 집적 밀도가 될 것이다.^[7] 이와 같이 소자와 밀집되었을 때에는 소자의 switching 시간을 포함하여 소자간 신호 전달 시간(최대 신호 처리 속도는 빛의 속도)이 빨라질수록 발생하는 열이 많이 발생되고 이것이 소자의 밀집화와 겹쳐지게 되면 발생된 열을 어떻게 발산하는가 하는 문제가 중요해

지게 된다. 따라서 높은 열에 견딜수록 집적화는 더욱 쉽게 이루어 질 수가 있다.^[5]

III. 분자 전자 소자

III-1. Tunneling Periodic Barreirs

전자가 4개의 에너지 장벽을 tunnelling하여 switching작용을 하는 소자를 생각할 수 있다. 아래 그림 2에서와 같이 body로 표현된 분자 소자는 전위 우물(potential well)의 깊이가 규정되어 있고 임의의 전하 분포 상태를 갖는 3개의 제어기(CG; control group)로 구성되어 있으며, 4개의 전위 장벽(pontential barrier)으로 이루어진 반도체성 분자이다. 또한 body의 양끝은 polymeric sulfur nitride인 전도성 분자이며, 그림에서는 $-(\text{SN})_x-$ 로 표시되었다. 전위우물에는 점선으로 표시한 전자의 에너지 준위가 있는데, 이 준위와 화살표로 표시한 입사 전자의 에너지가 일치하면 전자는 장벽을 통과하여 양끝에 있는 $-(\text{SN})_x-$ 의 분자 배선을 통과하게 된다. 그러나 두 에너지가 일치하지 않으면 통과되는 전자의 수가 감소하여 tunnel현상을 일으키지 않는다. 이와 같은 결과는 에너지 준위가 제어기(CG)의 전하 분포에 의하여 제어됨으로서 전자의 통과를 ON-OFF하게 하는 switching기를 발생하게 된다.

III-2. Soliton Switch

생물계의 α -helix내에서 ATP의 bond breaking signal 전달과 트랜스-폴리아세틸렌과 같은 conjugated 분자내에 구조 변화에 따른 신호 전달 메카니즘으로 설명되는 soliton은 그 속도가 빛의 속도보다는 느리기는 하나 분자 소자로서 이용하기에는 충분한 정도이다.^[8] Polyacetylene의 경우 그림 3과 같이 탄소가 긴 chain형으로 연

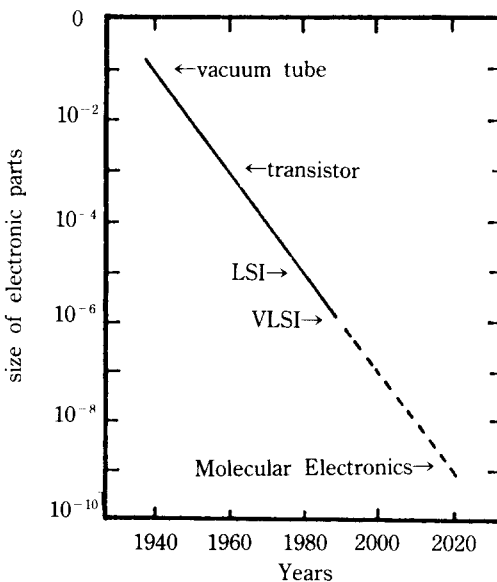


그림 1. 전자 소자 크기의 변화.

Electron Periodic Tunnelling and Control Groups

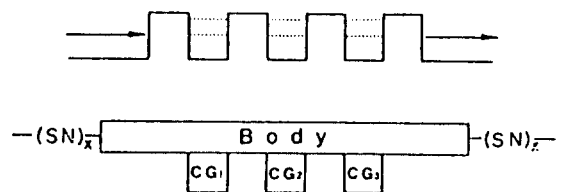


그림 2. Tunneling Periodic Barriers와 Switching기.

SOLITON TRANSPORT

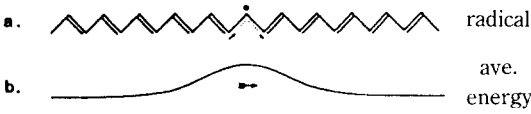


그림 3. 정렬된 단일-이중결합 domain 내에서의 radical soliton의 운동.

SOLITON MEMORY ELEMENT

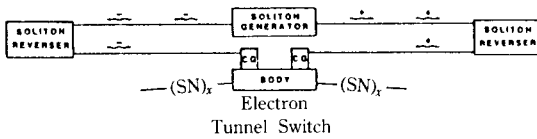


그림 4. Soliton memory element의 응용.

결되어 있으며, 이중결합과 단일 결합이 1개씩 교차되면서 전자가 비편재화된 구조를 보여 주고 있다. 이러한 결합이 뒤뜰러지거나 전자기파에 의하여 전자상태가 흐트러지기 시작하면 radical이나 cation이 생성되고 이것은 chain을 따라 움직일 수 있게 된다. 이와 같이 변형이 일어난 부분에서는 분자 에너지 상태가 높게 되어 일종의 에너지 구배(energy difference)가 생기게 되는데, 이 에너지 구배는 파의 성질을 갖고 있어, 한정된 방향의 momentum, 그리고 속력으로 분자의 긴 chain 위를 전파하여 신호를 전달하게 된다. 이러한 soliton 전도상은 분자 소자간의 분자배선에 응용될 수 있으며 외부에너지(예를들면 빛)에 의해 전과상태가 크게 변화하는 것을 이용한 soliton switching 소자로의 설계에 응용이 예상된다. 또한 흥미로운 것은 그림 4와 같은 구조의 soliton memory element로의 응용이다. 이 소자는 수소결합에 전계(electric field)를 인가하여 정 또는 부의 soliton을 생성하는 soliton 발생기와 soliton 반전기, 그리고 electron tunnel switch로 구성되어 있어 한 순간에 4 bits의 정보를 저장(위의 두 chain과 아래 두 chain) 할 수 있도록 설계되어 있다. 속도가 100 Å당 10⁻¹⁰ sec(10⁻⁴ meter/sec)로 추정이 되고 있어 매우 빠르다고는 할 수 없지만 무엇보다도 중요한 것은 엄청난 정보 저장 능력이다. 이 device의 chain을 50Å으로 제어할 경우 정보저장밀도는 2×10¹⁸ bit/sec로 현재 사용되는 반도체의 10⁸ bit/sec정도의 저장능력보다는 10¹⁰ 배정도 크다고 볼 수 있다.

III-3. 분자 정류 소자

Ariran과 Ratner에 의하여 D-σ-A [여기서 D는 강한 전자주개(electron donor: 예로 TTF), σ는 포화 탄화 수소 다리(bridge), A는 강한 전자받개(electron acceptor: 예로 TCNQ)] 형태의 단분자 층이 금속(M₁)과 금속(M₂)사이에 배치된 분자 정류 소자를 들 수 있다.^[9] 위와 같은 구조를 갖고 있는 분자로는 전자 donor인 TTF(tetrathiofulvalene)와 acceptor인 TCNQ(tetracyanoquinodimethane)가 3개의 에탄에 의하여 견고하고 움직일 수 없게 합성된 아래와 같은 분자를 들 수 있다.

이와 같은 분자 정류 소자는 정방향에서는 tunnel 효과를, 역방향에서는 barrier 효과를 나타내고 있다. 이와 같은 분자 정류 소자를 만들기 위해서는 D-σ-A 분자들을 금속 막사이에 일정하고 조밀하게 단분자막 상태로 배치시켜야 한다. 정렬시키는 방법으로 가장 유력시 되고 있는 것은 역시 Langmuir-Blodgett법을 들 수 있겠다.

IV. Langmuir-Blodgett(LB) 법

LB법을 이용하게 되면 분자가 수직 방향으로 배향되도록 할 수 있으며, 각 분자층이 단분자막으로 이론상 반복함에 따라서 많은 층의 막까지도 가능하다. 이 방법의 중요성은 분자 배향을 어느 정도까지 인간의 의지로 조절할 수 있다는 점이다. LB법에서 barrier의 간격을 좁힘에 따라 표면적이 줄어들면서 분자들이 정렬되는 것을 표면적-압력 그래프와 함께 그림 5에 나타내었다.

Barrier가 압축됨에 따라 분자들이 압축되는 방향으로 수직방향으로 정렬됨을 볼 수 있다. 이렇게 압축된 분자들에 수직방향으로 기판이 천천히 움직임에 따라서 분자들이 기판위에 붙게 된다. 형성된 다분자층막이 구조에 따라서 x,y,z-type로 구분될 수 있다.(그림 6).

LB법에 의한 유기 박막은 그들 고유의 특성으로 인하여 tunneling 소자에서의 spacer와 화합물 반도체에서의 gate 절연막, electron beam과 deep UV resist, nonlinear optics, pyroelectric 소자 등 여러가지가 있으나 본 문에서는 광학쪽에 관계된 몇가지 가능한 예들을 기술해 보고자 한다.

IV-1. Photoresist 재

유기물 고분자는 절연체로서 뿐만 아니라 반도체 공정에서의 photoresist로 사용되어 왔고, 앞으로 이 분야에서 LB막의 중요한 역할이 기대된다. 전자 빔 lithography용 resist의 요구조건으로는 용매에의 용해도, 접착력, 에칭에 대한 저항성 그리고 높은 민감도와 contrast 등을 들 수 있다. 특히 해상도(resolution)가 diffraction 효과

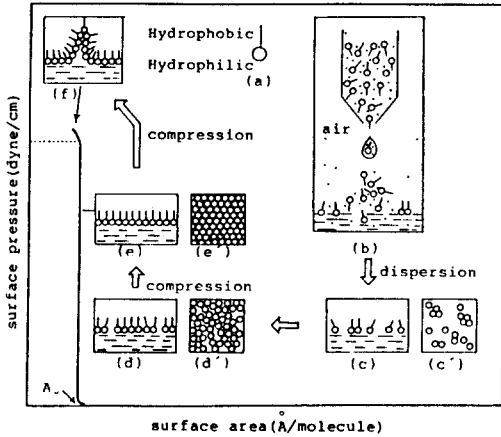


그림 5. Surface pressure-area on L-B film.

- (a) L-B molecule.
- (b) Dispersed molecules on a subphase surface.
- (c) Region of loose molecules (gas state).
- (c') A. plane figure of (c).
- (d) Region of partial condensation (liquid state).
- (d') A plane figure of (d).
- (e) Region of complete condensation (solid state).
- (e') A plane figure of (e).
- (f) Region of collapse.

과보다 전자의 backscattering에 의하여 더 많이 영향을 받기때문에 얇은 resist가 필요하게 된다. 기존의 spin coating에 의한 resist로서의 $0.5 \mu\text{m}$ 이하에서는 pin hole이 형성되기때문에 LB막의 얇고 균일한 성질을 이용하여 향상시킬 수 있다. ω -Tricosenoic산을 전자 빔 lithography에 응용하여 30~90 nm 두께의 막을 이용하여 60 nm의 해상도를 얻을 수 있었다.^[10] 그러나 plasma process 공정 중의 식각 저항을 향상시켜야 될 필요가 있다. 또한 Si process에서 device가 점점 더 작아짐에 따라 16 M bit memory chip에서는 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 해상도를 요구하게 되고 이것을 위해서 X-ray나 excimer laser가 사용될 가능성이 많은데 이 분야에서도 400°C 정도까지 안정한 polyimide 계통의 excimer laser lithography용 LB막이 개발되었다고 발표되었다.^[11] 이 발표에 의하면 200 nm 파장의 excimer laser를 사용하여 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 선폭의 미세 패턴을 얻을 수 있었다. Excimer laser용 resist로서 polydiacetylene도 많이 연구되고 있다.^[12]

IV-2. 비선형광학

유기물 재료는 액정 displays와 light valve에 중대한

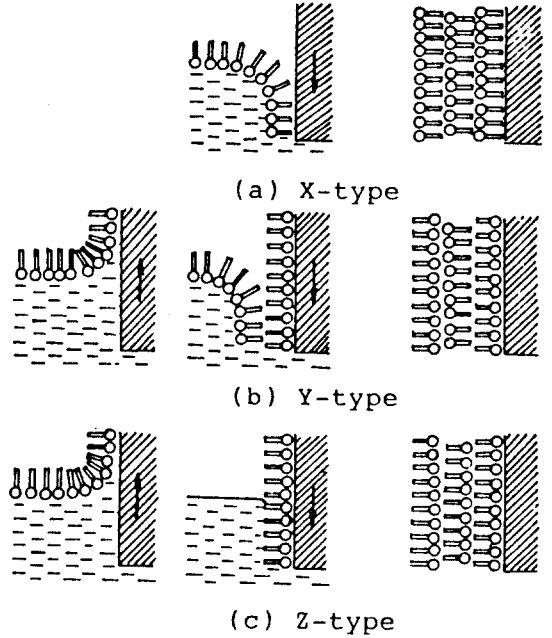


그림 6. LB막의 증착과 다중막의 구조들.

공헌을 해왔으며 second harmonic generation(SHG)과 전자-광변조(electro-optic modulators), optically addressed modulators 그리고 memory에 응용을 위한 유기 재료에 대한 연구가 현재 진행중이다. 몇가지의 유기물은 무기물에 비하여 매우 큰 2차 분자(second order molecular) hyperpolarizability가 보고 되었고, 매우 빠른 속도의 비선형 relaxation시간과 빠른 응답시간을 가지고 있다. 또한 유기물은 무기물에 비하여 engineering 능력이 크고, 쉬운 조작, microelectronic 공정과 양립할 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다. LB 기술이 다른 유기물 조작 방법에 비하여 좋은 점은 규칙적으로 층층이 입힐 수 있음으로 인하여 생기는 anisotropy를 이용하여 보다 큰 2차 분자 hyperpolarizability를 얻을 수 있고 여러가지의 서로 다른 signal processing 동작을 한 칩 구조로 종합할 수 있다는 점이다. 이 해설에서는 여러 가지 비선형 광학 응용 중에서 second harmonic generation(SHG)과 pyroelectric device에의 응용만을 기술한다.

a) 2차 고주파 발생(second harmonic generation)

최근 유기물의 비선형 광학성질에 대하여 많은 관심이

표 1. Microscopic second order polarizability β .

Molecule	β (10^{-30} esu)
Nitrobenzene ¹	1.97 (b)
<i>m</i> -nitroaniline ¹	4.2 (b)
<i>o</i> -nitroaniline ¹	6.4 (b)
<i>p</i> -nitroaniline ¹	21.1 (b)
2-methyl-4-nitroanilin (MNA) ²	45 (c)
4-nitro-4'-aminostilben ³	260 (a)
4-nitro-4'-dimethylaminostilbene ³	450 (a)
paradimethylamine-1-pheny	
1,4-nitrobutadiene (DAM-PNB) ³	630 (a)
merocyanine ⁴	10 ³ (d)

(a) At 1.06 μm , (b) At 1.318 μm , (c) At 0.83 μm , (d) At 1.89 μm .

¹ V. K. Agarwal, Phys., Today, June 40 (1988).

² D. H. Auston, et al., Appl. Optics, **26**, 211 (1987).

³ B. Tieke, G. Wegner, D. Naegle and H. Ringsdorf, Angew. Chem. Int. Eds. English, **15**, 764 (1976).

⁴ H. Bassler, Adv. Poly. Sci., **63**, 1 (1984).

집중되고 있다. 염료와 같이 conjugated double bond를 가진 비대칭형 유기물들은 특이하게 높은 2차 비선형자화율(susceptibility)를 가지고 있다. 2-methyl-4-nitroaniline (MNA)과 *m*-nitro aniline (*m*-NA) 결정의 장점은 비선형자화율이 무기물의 수십배 정도임을 알 수 있다. 표 1에 나와 있는 바와 같이 merocyanine dye의 2차분극도(second order polarizability)는 MNA보다 더 높다. 이와같은 분자들이 가지고 있는 좋은 2차 비선형자화율을 이용하기 위해서는 비대칭형(non-centrosymmetric)의 구조가 요구된다. 이것을 구현하는 방법으로는 LB법 외에도 electropolling방법(원하는 물질을 유리 천이 온도(glass transition temperature)이상의 온도에서 높은 전기장으로 배양시키는 방법)이 있으나 조정능력면에서 LB법이 탁월하다. 이러한 LB법의 연구에 쓰여온 물질로는 분자상태에서 polarizability가 큰 hemicyanine dye, *p*-nitroaniline이 merocyanine dye가 주로 연구되어 왔다. LB법으로 비대칭형(non-centrosymmetry)를 얻는데는 두 가지 방법이 있다.

첫째는 X-나 Z-형의 구조를 가지도록 증착하는 방법이 있다. 이 경우, 앞에서 설명한 대로 머리-꼬리-머리-꼬리형의 구조를 가지기때문에 비대칭형 구조를 형성한다. 두번째 방법으로는 alternating layer 방법이 있다. 이 경우에도 alternating층의 tensor가 건설적으로 합쳐질 수 있도록 배열해야만 한다. 이 방법으로 Neal et al.은 he-

micyanine/nitrostilbene층을 입히고 비선형 응답이 두개의 각 분자로부터의 응답을 합한 것보다 5배나 큰 것을 보였다.^[4]

b) 열전소자

야시(night vision)용 열전소자 분야는 LB막이 적용될 수 있는 가능성이 가장 높은 분야이다. 적외선 감지 소자로서는 HgCdTe가 잘 개발되어 있고 그 성능 또한 매우 우수하다. 다만 이 소자의 경우 보통 액체 질소 온도에서 동작하기 때문에 군사용이 아닌 상업용으로는 값이 비싼 문제점이 있다. 열전 효과를 보이는 물질의 응용 범위는 침입자나 방화 경보기 또는 pyroelectric thermal imaging 등을 들 수 있다. 열전 효과는 물질이 가지고 있는 자발적 분극(spontaneous polarization)이 온도에 변화하여 발생하기 때문에 Y-형이 가지는 대칭 상태는 배제되어야 한다. 따라서 SHG의 경우와 같이 X-나 Z-형의 구조나 acid/amine등과 같이 두개의 서로 다른 물질을 교대로 쌓는 교대막(alternative layer)과, 인접한 막의 분극이 취소되지 않는 구조를 가져야 한다.

V. 결 론

인간은 자연에 대하여 많은 것을 배워왔다. 자연계에서 이용되고 있는 많은 광에너지 전달 및 이에 따른 신호 전달체계(예로 신경회로망)는 인간의 미래에 큰 영향을 미치게 될 것이다. 자연계에서는 단백질과 생체막을 매체로 하여 모든 신호전달체계를 구성하고 있으나, 인공적으로 제작된 device에는 이러한 작용을 인공막과 유기·무기 물질의 합성을 통하여 극복하려 하고 있다. 이상의 글에서 LB법에 대한 이해와 광 전자 분야에의 응용을 기술해 보았으나, 앞으로 많은 사람들의 관심속에 더욱 발전을 기대하면서 글을 맺는다.

참고문헌

[1] F. L. Carter in "Molecular Electronic Devices," Marcel Dekker, New York (1982).
 [2] F. L. Carter in "Molecular Electronic Devices II", Marcel Dekker, New York (1987).
 [3] F. L. Carter, R. E. Siatkowski, and H. Wohltin in "Molecular Electronic Devices", Elsevier, New York (1988).
 [4] A. Aviram, J. Am. Chem. Soc., **110**, 5687 (1988).
 [5] P. Day, Chem. Britain, January, 52 (1990).
 [6] F. L. Carter, Physica D, **10**, 175 (1984).

- [7] A. Chiabrera, E. D. Zitti, F. Costa, and G. M. Bisco, *J. Phys. D Appl. Phys.* **22**, 1571 (1989).
- [8] A. L. Davydov and N. J. Kislukha, *Phys. Stat. Sol. (b)* **59**, 465 (1972); *Sov. Phys. JETP*, **44**, 571 (1976).
- [9] A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [10] A. N. Broers and J. M. Pomerantz, *Thin Solid Films*, **99**, 323 (1983).
- [11] Kanegafuchi Chemical Industry Co. Ltd., *Nikkei High Tech. Report*, June (1988).
- [12] C. Babeck, *Thin Solid Films*, **160**, 1 (1988).
- [13] D. B. Neal, M. C. Petty, G. G. Roberts, M. M. Ahmad, W. J. Feast, I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky and I. R. Peterson, *Electronic Lett.*, **22**, 460 (1986).

Langmuir-Blodgett Methods and Photoelectronic Devices

Dong-Myung Shin

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received: April 10, 1991)

This paper describes the necessity and utility of Langmuir-Blodgett (L-B) methods in developing molecular electronic devices. It also covers the application area and limitations of the methods. With L-B methods, the membrane thickness can be controlled in a range of 50 nm and 1000 nm depending on nature of the materials and layering methods. The molecular arrangement within the membrane can be altered by altering the surface pressure and nature of the layering materials. Such a variation can offer a new application of the methods to the future electronic devices. More over 2nd and 3rd nonlinearity generated in the nonsymmetric thin membrane will be used in the development of the optoelectronic devices.