新機能素子 開發의 行方 (II)

分子 Electronics

권 영수* · 강 도열**
(* 동아대 공대 전기공학과 조교수)
(**홍익대 공대 전기제어공학과 교수)

차 례

1. 서 론
2. 분자조직구축법으로서의 LB법
3. 분자 전자 Device
4. 결 론

1. 서 론

무기반도체의 디바이스 기술은 超高速動作과 소자의 高密度化를 목표로 submicron 가공, 三次元構造, 超格子(super lattice) 등 원자집단으로서의 微細化를 추구하고 있다. 그러나 이를 추구하여 가다보면, 원자집단으로 현상을 취급한다기 보다는 分子內의 혹은 分子間에서의 기능을 생각 하기에 이르게 된다. 이와 같은 분자 Electronics 적인 개념의 발상은 상당히 오래 전부터이다. 즉 25여년전 미국에서 이미 제안된[1] 바 있었는데 최근에 새롭게 주목을 받고 있다.

그런데 현재 추진중에 있는 무기반도체에서 미세화의 窮極과 分子Electronics를 비교하여 생각하면, 가장 쉬운 예로 메모리나 정류작용과 같은 素子에 있어서도 機能을 발생시키는 mechanism이 전혀 異質的인 것이므로 分子Electronics를 현재기술의 연장선으로 생각해서는 되지않는다. 아무리 미세화를 추구한다 하더라도 原子集団 즉 結晶으로 부터 탈피되지 않는다면 그것은 energy band의 적용범위를 벗어나지 못할 것이다. 그러나 分子Electronics는 電子energy level로서 band가 分裂하기 이전의 문제, 즉 band 구조가 형성되지 않는 상태에서 이용하게 될 것이다. 그러므로 이와같은 多種多樣한 有機分子의 機能性을 이용하여 分子電子디바이스를 만들어보고자 하는 것이다.

이와 같이 分子Electronics가 현재의 반도체기술의 다음에 올 technology라는 전망과 함께 최근 3차례의 work shop이 미국의 해군 연구소(Naval Research Laboratory NRL)에서 개최 되었다.[2~4] 분자Electronics는 분자level에서 유기분자의 기능을 이용하여, 메모리, 정류소자, 논리회로 등 여러 전자디바이스를 만들려고 하는 것으로서 매우 광범위하게 논의 되고 있는 실정이다.[5]

본 해설에서는 최근 화제가 되고 있는 分子Electronics (Molecular Device, Molecular Element, Molecular Electronics Devics)의 연구동향에 관하여 소개하기로 한다.

2. 分子組織構築法으로서의 LB法.

전자 디바이스를 만들기 위해서는 먼저 分子設計가 필요하다. 이는 化學合成으로 가능 하겠지만, 이를 分子order로 자유로이 구축할 수 있는 기술이 필요하게 된다. 이와같은 기술로서는 현재 氣相, 液相 Epitaxy 法, Langmuir-Blodgett(LB)法 혹은 bio technology적인 방법 등이 있기

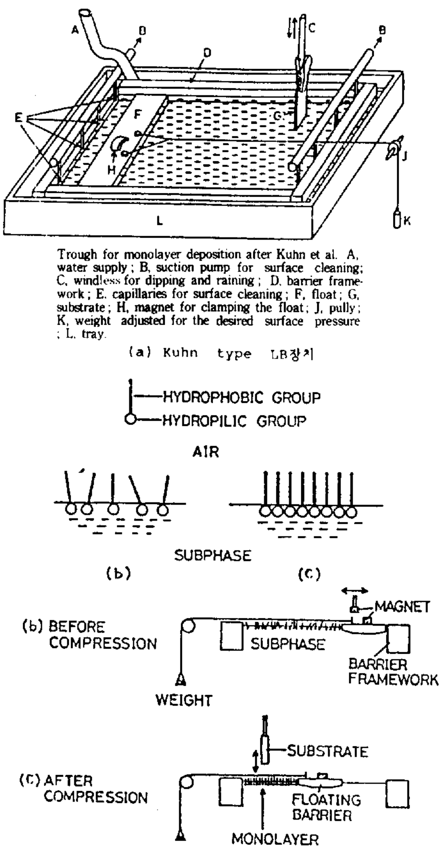

그림1. LB법에 의한 누적막 제작 장치

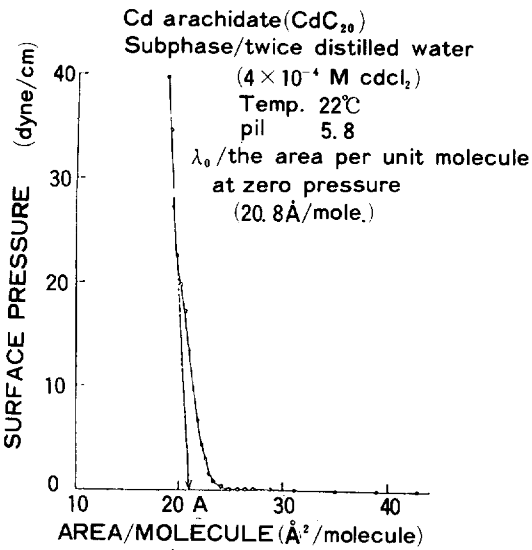

그림2. 표면압과 면적과의 관계

는 하나 모두 완전한 방법이라 할 수는 없다. 그러나 현시점에서 LB법이 가장'확실한 構築法으로 생각되고 있다.

LB법은 有機單分子膜 累積法으로서 界面化學 분야에서는 이전에서 부터 널리 알려져 왔다. 물에 녹지않는 유기분자는 水面上에서 단분자막을 만들 수 있는데, 이때 분자의 한 쪽 부분이 親水性, 그리고 다른 한 쪽 부분이 疎水性으로 되어 있으면, 親水性 부분을 수면으로하여 有機分子는 水面에 單分子의 層이되어 전개하게 된다. 그 다음水面上에 떠 있는 단분자의 膜面을 압축하여 가면, 유기분자들은 물 위에서 친수성 부분은 아래로, 소수성 부분은 위로하여 수직으로 규칙성있게 배열된 단분자막을 형성하게 된다. 이 막을 glass 혹은 금속의 기판에 옮기어 필요한 層数만큼 누적할 수 있다. 이 방법은 Langmuir와 Blodgett가 개발한 것이어서 Langmuir-Blodgett(LB)법으로 부르고 있다.[5,6]

그림1-(a)는 LB누적막 제작장치의 일예이다. 수면 위에 휘발성 용매에 용해시킨 試料 分子를 펼치면 분자는 그림 1-(b)와 같이 친수성 부분이 물에 들어간 상태로 random하게 層을 만든다. 이것을 barrier로 압축하여 가면 그림1-(c)와 같이 분자가 규칙적으로 배열 된 單分子層이 水面에 형성하게 된다. 이때 gravity로 측정한 表面壓과 膜面積과의 관계를 보면 그림2와 같은 특성이 된다. 그림2에서 알 수 있는바와 같이 1分子當의 표면적(약25Å)이하에서 급격하게 압력이 상승되고 있는데 이때 분자들은 그림1-(c) 와 같이 분자가 규칙있게 배열 된 상태로 되고 있다.[5] 이와같이 수면에 막이 형성되어 있을 때 그림1-(a)에 나타낸 바와같은 기판c 을 상·하로 물에 넣거나 당겨 올리면 그림3과 같이 기판 위에 單分子膜이 누적 된다.

單分子膜의 누적형태에는 각 층이 순차적으로 친수성 부분과 소수성 부분의 방향을 달리 한 Y型과, 모든 층에서 소수성 부분이 기판의 방향으로 동일하게 한 X型, 그리고 반대로 친수성 부분을 모두 기판으로 향하게 한 Z型으로 구분할 수 있다.[6] 그림4는 arachic acid($CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$)를 C_d塩을 사용하여 제작한 누적막에서 X-선 회절상태를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 여러개의 peak들은 분자배열이 잘 되어있다는 것을 나타내는 것인데, 二層의 두께가 d=55.5Å로서 이론의 값과 잘 일치하고 있다.[5] 그리고 제작된 LB막의 정전용량과 層數와의 관계, 그 밖에 다른 전기적인 특성을 측정하므로서도 LB막의 누적상태를 알아낼 수 있다. 한편, LB막의 누적은 기판을 수면에 水平으로 하여 기판에 막이 옮기어 붙게 하는 수평부착법도 있다.[7]

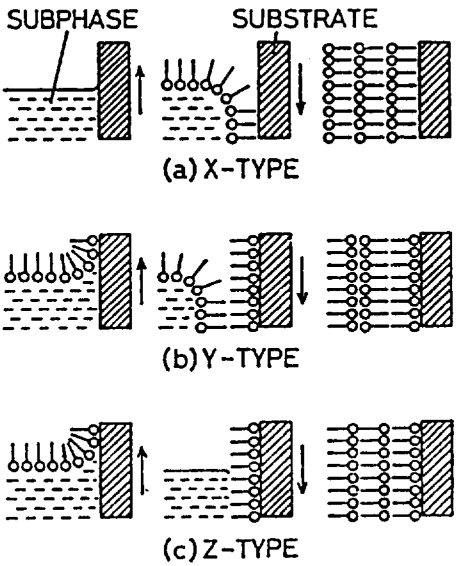

그림3. LB막의 누적형태

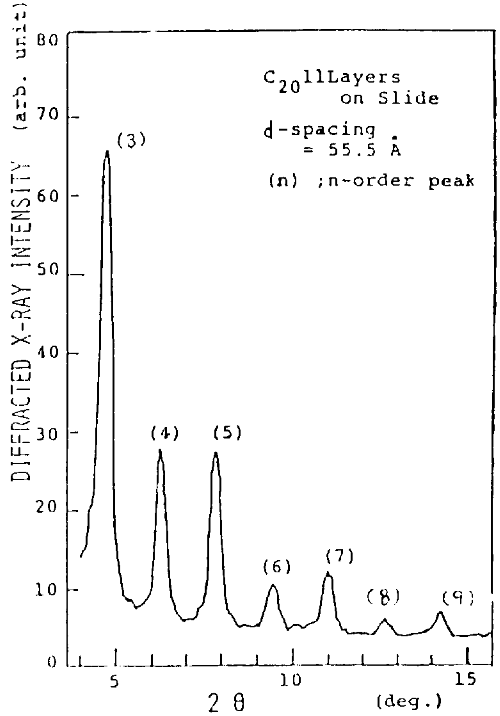

그림4. X－선 회절형태

3. 分子電子Device.

여러방향에서 分子電子Device에 대한 가능성이 논의되고 있다. 그러나 실제로 기능이 나타난 디바이스로서의 보고는 아직 없는 실정이다. 이는 디바이스로서의 구축이 충분하지 못했던 어려움도 있었겠지만, 기능이 나타났다 하더라도 超微細化하기 위해서는 分子配線 등의 문제도 함께 해결되어야 하는 어려움이 있었기 때문일 것이다.

그림5는 分子内의 수소결합에 의한 메모리 기구를 나타낸 것이다.[2)3)] proton의 수소결합이 전계에 의해서 좌·우로 이동하는 기구는 그림에서 1쌍의 potential well사이를 전하가 이동하는 것과 같은 것으로, 전하가 어떤well에 있는가 하는것이 메모리로 된다. 이와 같은 potential model은 유전체의 배향분극에서의 Debye model과 같은 현상인 것이다. 다만 분극의 경우에는 그림5와 같이 potential 의 peak가 없어질 정도의 전계는 인가되지 않으므로, 전계에 의한 메모리는 무리일 것으로 생각된다. S_iO_2증착막에서 two－sites－hopping기구[8)]는 100Å 정도 떨어진 1쌍의 potential well사이를 전자가 천이하는 것으로써 이는 같은 기구의 하나이다.

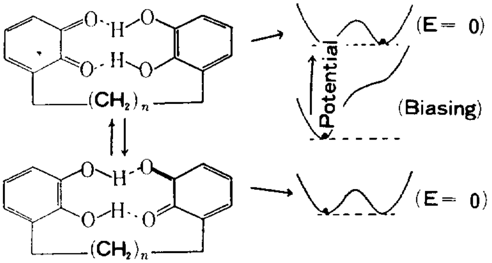

그림5. 분자내의 수소결합에 의한 메모리

또한 donor형의 분자 TTF(tetrathiofulvalence)와, acceptor형의 분자 TCNQ(tetracyanoquinodimetane)를 酸으로 결합하는 정류작용을 기대하고 있다.[9)] 이것은donor와 acceptor의 전자energy level의 관계로서 순방향의 경우에서 터널효과를, 역방향에서는 barrier의 효과를 이용한 것이다.

분자배선은 polyacetylene(－CH＝CH－)[(CH)x] 의 分子鎖(molecular chain) 등으로 局在하지 않는 π전자의 도전성이 이용되고 있다.[2)3)] 즉 이 도전성은 자유전자에 의한 것이 아니고, 분자쇄를 전파 해 가는 soliton에 의한 것이다. polyacetylene의 경우 그림6－(a)와 같이 좌·우 두개의 縮重狀態에서는 π전자가 존재하게 된다. 그러나 이런 경우 전하는 중성이므로 soliton은 전하를 갖지 못하게 된다. 즉 carrier가 되지 못한다. 그러나 donor 또는 acceptor를

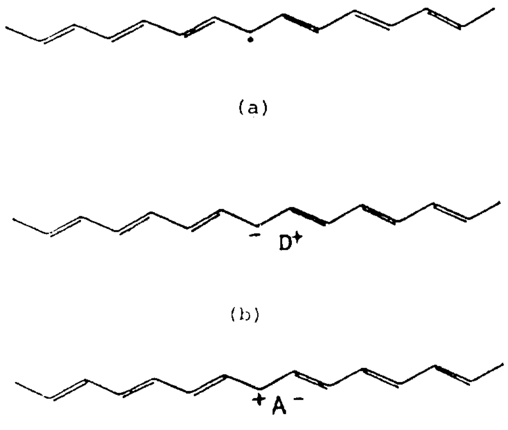

그림6. soliton 전도

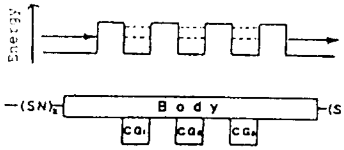

그림7. 분자 스윗치

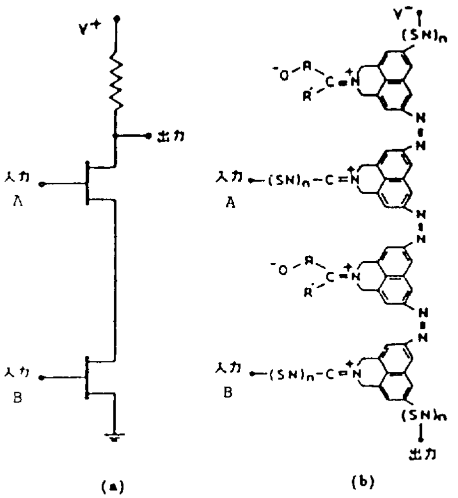

그림8. 분자회로

첨가 시키면 그림6-(b)에서처럼 이들과 중성 soliton 사이에서 전하의 교환이 생기어 각각 정(+), 부(-)의 전하soliton이 생긴다. 그리하여 이 soliton이 전기전도에 기여하게 되는 것이다.

그림7은 전자의 터널링을 이용한 switching작용을 설명한 것이다.[2)3)] 주기적 potential을 가진 body와 각 potential well에 CG(제어기)가 구성되어 있다. potential well에는 점선으로 표시한 전자의 energy level이 있으며, 이 level과 화살표로 표시한 入射電子의 energy가 일치하면 전자는 potential을 터널하여 양 끝 부분의 $(SN)_x$의 전자배선 사이를 통과하게 된다. 그러나 두 energy가 서로 일치하지 않으면 전자가 potential을 터널 할 확율이 급격히 감소하여, 전자는 양 끝 부분의 $(SN)_x$사이를 전파하지 않게된다. potential well 내의 energy level은 제어기의 전하분포로서 변화되며, 따라서 switch기구가 발생하게 된다.

논리회로를 이용한 NAND회로의 예를 그림8에 나타내었다.[2)3)] 그림8-(b)가 실제의 분자회로이며, 그림8-(a)가 등가회로이다. 分子配線 $(SN)_x$로 부터 ion화된 질소원자를 포함한 $-C=N^+<$의 제어기에 입력으로서 전자가 주입되면, N원자의 정(+)전하가 중화되어 본체(body)의 potential well의 전자level이 변화하여 전자의 터널링이 차단된다. 따라서 그림에 표시한 입력 A,B의 어느곳에 전자가 주입되면, 접지로 부터 V^+로 이동하는 電子流가 정지되어 출력이 중지하게 된다.

이와 같이 분자divice는 분자switching 소자의 집합체로서 보다 고성능 switching 회로를 설계할 수 있으며, 제어기에서 전자의 이동속도는 配位子를 적당히 선택함으로서 자유로이 변화시킬 수 있다.

그밖에 여러가지 형태의 分子電子 device가 제안은 되고 있으면서도, 아직은 그 기능이 확인되지 않고 있다. 그러나 유기분자의 이와 같은 기능을 이용하지 못한다 하더라도, LB법을 이용하면 분자들을 규칙적으로 배열하는 단분자막을 자유롭게 제작할 수 있으므로, 박막으로서의 활용만으로도 흥미로운 일이다. 분자level의 기능이 없다 하더라도 單分子層의 두께를 20Å 정도의 order로 電子素子를 구축할 수 있음은 매우 현실적인 일이다. 즉 그림9와 같이 유기분자(monomer)로 제작된 LB膜에 빛을 照射하면 인접분자사이에 결합이 생기어 polydiacetylene(PDA)로 되어 重合하게 된다.[10)] 이 PDA의 골격은 膜面에 평행하며, 주입전자에 대해 높은 이동도를 가지게 된다. 따라서 電子는 이 面内에서 빠르게 확산하여 축적하게 된다. 이 層에서 전자의 주입은 電界의 인가로 자유롭게 이루어 지므로 電荷의 유·무를 1과0으로 내응시켜 생각하면, n개층의 전하축적은 n bit의 memory가 되는 것으로 생각할 수 있다.

LB累積膜 사이에 금속Al 등으로 증착하여 膜을 sandwitch시키면, 이 금속막 안에서 전자는 빠르게 확산되어 potential이 낮은 trap, 즉 전하의 축적층이 된다. arachic acid 및 $C_{12}TCNQ$를 成膜分子로 한 LB막을 제작하여 그

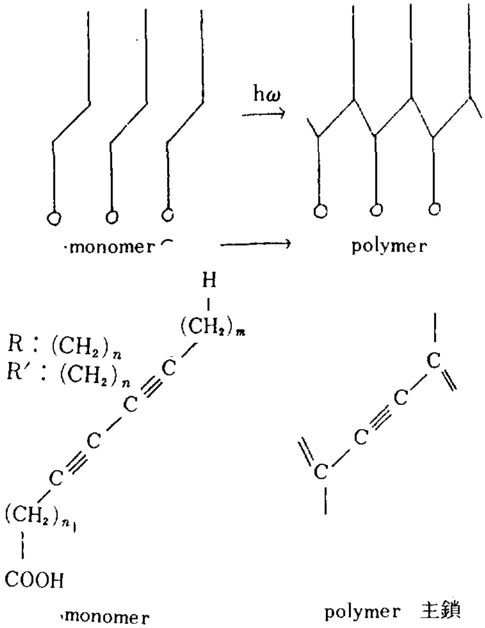

그림9. LB막과 중합

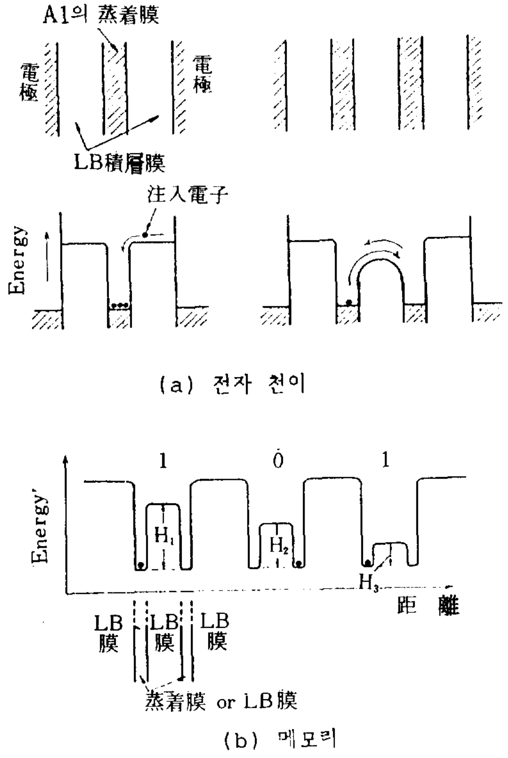

그림10. LB적층막의 potential well의 전자천이 및 LB막에 의한 메모리

림10과 같이 Al증착막을 삽입한 시료에서 실험한 결과[5] 그림10-(a)에서는 주입전자가 Al막에 trap되어 축적되어 있음이 확인 되었다. 그리고 시료에서 주입전자는 전계를 인가하므로서 천이하고 있음도 관측되었다 특히 그림10-(b)와 같이 금속막 혹은 다른 종류의 유기분자를 LB막으로 하여 potential well, Hi(i=1, 2, 3…)를 서로 다르게 몇층이고 누적한다면 i bit의 memory素子가 될지 모른다.[11]

4. 결 론

최근 注目視되고 있는 分子Electronics소자에 대하여 LB膜의 제작과 함께 기술하였다. 여기에 소개한 것 외에도 더 많은 素子로서의 가능성을 제안한 것들이 있으며, 또 더 생각해 낼 수도 있을 것이다. 그러나 기능을 발휘하는素子를 개발하였다고하는 보고는 아직 없다. 그러면서도 이와 같은 분자 Electronics가 발전하여 나간다면 다음 세대의 technology로 되리라하는 생각만은 확실시 된다. 한편으로는 이와 같은 최첨단적인 분자전자 소자는 아니더라도 LB 법을 포함한 다른 몇가지의 유기물 박막제법이 연구되고 있다. 그 중에는 현재의 전자기술에 활용되고 있는 것도 있다.

resistor에 LB법을 이용한 보고도 있으며, 반도체 디바이스의 相間絶縁, 소자의 packaging 등 유기재료의 이용이 증대하고 있다. 더욱이 유기재료에서 발광, 광전변환에 대한 연구, 도전성 유기재료의 연구, 유기재료의 bio센서 등에 대한 연구, 이와 같은 분야의 연구가 빠른 속도로 진전되고 있다. 따라서 소위 분자전자 디바이스와 같은, 현재로서는 꿈과 같은 SF적인 素子의 出現이[12] 언제일지는 별개로 하더라도, 앞에서 논의한 유기재료의 電子的 이용은 금후 더욱 착실하게 진행될 것이며, 発現되는 機能에 대한 기대 또한 흥미롭게 생각된다.

끝으로 본 해설이 21세기를 맞이하여, 기술혁신이 필요로 하는 시기에 조금이나마 도움이 되었으면 하는 바이다. LB법의 응용연구에 관해서는 다음기회로 약속을 드린다.

참 고 문 헌

1) 垂井康夫 : マイクロエレワトロニクスの 進歩, 日本 電子通信學會誌 65(11), pp. 1140(1982)

2) F.L. Carter, ed.: Molecular Electronic Devices, Marcel Dekker Inc, New York (1982)

3) F.L. Carter, ed.; Proc. of the 2nd Int. Work shop on Molecular Electronic Devices, (1983)
4) F.L. Carter ed.; 3rd Int. Symposium on Molecular Electronic Devices, Arlington (1986)
5) Y.S, Kwon ; ph.D. dissertation, "Study on Conduction Mechanism and Charge Phenomena in Hetero Structure of LB Ultra Thin Films" ToKyo Institute of Technology(1987)
6) K.B. Blodgett ; J. Am. Chem. Soc. 57. pp. 1007(1935) K.B. Blodgett, I. Langmuir ; phys. Rev. 51. pp. 964 (1937)
7) H. Nakahara, K. Fukuda ; J. Collid Interface sci, 69 pp. 24(1979)
8) A. Servini & A.K. Jonscher ; Thim Solid Films 3. pp. 341 (1969)
9) A. Aviram, M.A. Ratner ; Chemical physics Letters 29(2) pp. 277(1974)
10) E.G. Wilson ; "Principle of a Three Dimentional Molecular Electronic Memory", Mol. Cryst. Liq-cryst 121 pp. 271(1985)
11) 日野太郎："有機系 新素材" 日本電氣學會雜誌 105 (11) pp. 1043 (1985)
12) 森泉豊榮；バイオエレクトロニクス, 工業調査會 (1987)