

總 說

Langmuir-Blodgett法을 利用한 有機超薄膜의 製作과 分子 Electronics

鄭 舜 旭

弘益大學校 工科大學 化學工學科

Fabrication of Organic Ultra Thin Films by Langmuir-Blodgett Technique and Molecular Electronics

Jeong, Soon-Wook

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University

(Received May 10, 1990)

I. 序 論

요즈음 第 n 世代의 人工頭腦 컴퓨터를 만들려는 試圖가 國際的인 課題로 提案되고 있다. 이를 實現하기 위하여는 1cm³속에 10¹⁵~10¹⁸ 個 以上の 素子가 들어가야 하므로 100Å 程度의 두께를 가진 超薄膜化 된 素子라야 人工頭腦 컴퓨터 素子の 基本構造가 된다고 생각되고 있다.

그러나 無機材料인 실리콘을 根幹으로 하고있는 現在의 半導體 産業과 加工技術의 側面에서 생각하면 Fig. 1 에서와 같이 集積度의 急激한 進展과 함께 高集積化의 限界가 認識되기 始作하여 전혀 새로운 素子の 出現을 期待하게 되었다.¹⁻²⁾

이와 같은 期待에 따라 最近, 分子 electronics 라는 單語가 자주 使用되고 있다. 이것은 炭素와 水素를 主成分으로 하는 有機分子와 실리콘 技術로 代表되는 電子工學 技術을 積極的으로 結付시켜, 새로운 形態의 素子を 構築하려는 試圖에서 發生된 用語이며, 1981年 3月 美國 海軍 研究所의 F. L. Carter 가 “Molecular Electronic Devices”의 workshop 을 開催하면서 부터 使用하게 되었다.

이러한 觀點에서 有機分子에 바탕을 둔 分子單位의 分子素子(Molecular Devices)를 開發하기 爲하

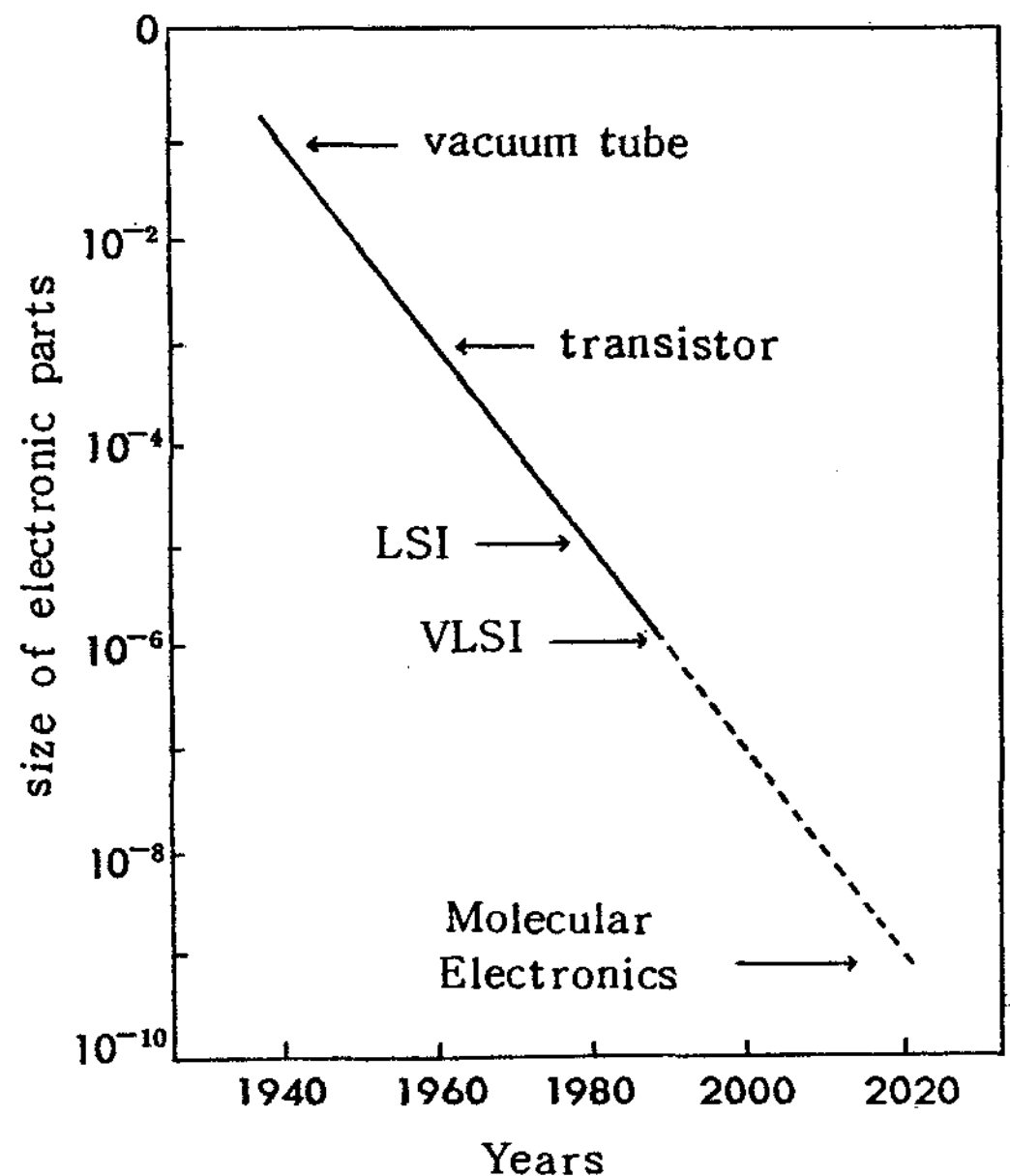


Fig. 1. The trend of microminiaturization on electronic parts

여 有機 超薄膜을 製作하려는 몇가지 方法이 試圖되고 있다. 卽,

- (1) Langmuir-Blodgett 法(以下 L-B 法)^{3~4)}
- (2) 電解 重合法^{5~7)}
- (3) 眞空 蒸着法^{8~9)}
- (4) plasma 重合法^{10~11)}

(3) 蒸着 重合法⁹⁾ 등이 代表的인 方法이다.

이 中 單分子 累積法인 L-B 法은 水面上에 形成시킨 單分子膜을 한 層씩 固體 表面위에 累積하여 有機 超薄膜(L-B 膜)을 製作하는 方法으로 分子의 配列, 配向을 制御할 수 있고 分子單位에서 膜두께를 決定할 수 있는 特徵이 있으며 또한 20 世紀 末부터 21 世紀에 걸쳐 커다란 技術革新이 期待되고 있는 ① 新素材, ② 生物工學, ③ 電子工學 등의 分野에 重要한 役割을 할 可能性이 있다. 具體的으로는,

① 新素材 分野에서는 材料를 原子나 分子單位에서 設計하여 分子나 分子 集合體의 特性 또는 膜 界面 등에서 分子사이의 相互作用에 基因하는 새로운 現像을 利用한 새로운 材料가 期待되고 있다. L-B 法은 이러한 相互作用을 다른 手法과 比較하여 어느 程度 任意로 보다 잘 制御할 수 있다고 생각되고 있다.

② 生物工學의 分野에서는 生體膜에서 生體機能의 重要한 役割이 알려지고 있다. L-B 膜의 基本構造가 生體膜과 類似하다는 것과 生體物質과 같은 不安定한 物質도 L-B 法에 의해 比較的 容易하게 超薄膜으로 만들 수 있기 때문에 L-B 法은 生體物質을 利用한 또는 生體機能을 模倣하는 技術의 하나로서 期待할 수 있다.

③ 電子工學 分野에 있어서는 有機材料에 對하여 보다 能動的인 機能을 要求하기 위해서는 이제까지 처럼 高分子뿐만 아니라 有機 低分子에 對하여도 그들이 가진 機能 및 그 分子 集合體의 組織構造에 高度의 配列狀態 또는 異方性, 더 나아가서는 超薄膜化에 의한 高集積化나 高速度化의 可能性 등의 觀點에서 L-B 膜은 電子工學 分野의 새로운 電子材料로서 커다란 可能性을 가지고 있다.

現在 利用되고 있는 無機 化合物에 의한 電子材料와 比較하면 有機分子는 分子單位에서의 構造制御와 電子狀態의 制御가 容易하므로 將來에는 分子素子로서 L-B 法에 의한 有機 超薄膜 素子の 開發이 期待

되고 있다.¹²⁾

이러한 期待에 부응하여 L-B 膜에 對한 國際會議가 開催되어(第 1 回 1982 年 英國, 第 2 回 1985 年 美國, 第 3 回 1987 年 西獨, 第 4 回 1989 年 日本) 分子素子, Bio 素子 등을 中心 課題로 하여 活潑히 研究되고 있다.

따라서 本 總說에서는 L-B 法을 利用한 有機超薄膜의 製作 方法과 分子 electronics 로의 應用에 關하여 檢討하고자 한다.

II. 理 論

1. L-B 法 및 L-B 膜 概論

疎水基와 親水基를 가진 兩親媒性 有機分子를 水面上에 띄워, 一定한 壓力을 加하여 形成된 單分子膜을 한 層씩 基板위에 累積하여 超薄膜을 製作하는 單分子 累積法은 1932 年 美國의 General Electric 社의 I. Langmuir 와 K. B. Blodgett 에 의해 그 原理가 發見되었다.^{13~14)} 이 方法은 發見者의 이름에 따라 Langmuir-Blodgett 法 또는 L-B 法이라 불리우며, 이 方法에 의해 製作된 累積膜을 L-B 膜이라 한다.

L-B 法을 利用하면 分子의 配向이 垂直 方向으로 制御된 層狀分子 組織의 超薄膜을 製作할 수 있으며 缺隔이 적은 單分子 單位로 膜두께를 制御할 수 있다.

따라서 L-B 膜의 秩序構造나 成膜分子의 特徵을 利用한 機能성을 찾을 수 있다.

1) L-B 法의 原理

L-B 法을 利用하여 製作할 수 있는 有機分子(成膜分子)는 그 分子構造가 兩親媒性이라는 共通點이 있으며 兩性質의 均衡이 維持되고 있는 境遇에 氣-水 界面에 吸着하여 單分子膜을 形成한다.

卽, Fig. 2 에 나타낸 바와같이 有機分子(a)를 揮發性인 有機溶媒에 溶解하여 subphase 에 滴下(b)하면 溶媒가 揮發하여 (c)와 같이 된다.

subphase 위에 展開된 有機分子는 熱運動을 하고 있으며, 界面化學의 傳統的인 解析에 의하면 그러한 舉動은 分子密度가 充分히 작을 때는 다음과 같이 二次元의 理想狀態方程式으로 表現한다.

$$\pi A = kT \dots\dots\dots (1)$$

단, π : 表面壓 A : 한 分子 당 占有面積
 k : Boltzmann 常數 T : 絕對溫度

이러한 狀態를 氣體膜(c)이라 부른다.

成膜分子가 展開되어 있는 subphase의 表面을 좁혀가면, 即 A 를 작게 하면(液體)膨脹膜, 中間膜을 거쳐 (d)와 같이 되고, 分子間 相互作用이 強해져 2次元의 固體狀態인 (液體)凝縮膜으로 된다.

凝縮膜은 壓縮率

$$\delta = -\frac{1}{A} \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T \dots\dots\dots (2)$$

가 어느 곳에서 急激히 작아지는 것으로 알 수 있다.

또다시 表面壓(π)을 增加시키면 剛彈性을 나타내는 固體膜(e)으로 되며, 더욱 壓縮하면 單分子膜은 崩壞(f)되어 버린다.

이러한 特性을 測定하는 것은 良質의 單分子膜 形成의 確認과 累積條件의 設定을 위해 重要하다.

一般的으로 凝縮膜에서는 π 와 A 사이 에 거의 直線的인 關係를 볼 수 있다. 이 直線部分을 $\pi \rightarrow 0$ 으로 外插한 값 A_0 를 “極限占有面積”이라 한다.

A_0 는 膜 中에서 分子 斷面積에 該當하며 이로부터 分子의 構造나 配向, 配列 等의 情報를 얻을 수 있다.

氣-水 界面에 있어서 單分子膜의 形成과 그의 性質을 支配하는 重要한 因子는 다음과 같다.^{15~16)}

- ① 主로 極性基인 subphase에 對한 親水基의 親和力 程度
- ② 疎水基 相互間에 作用하는 凝集力(van der Waals force)
- ③ 兩者의 相對的인 比
- ④ 單分子膜을 展開하는 subphase의 溫度와 pH
- ⑤ subphase에 含有되어 있는 鹽類의 種類 및 濃度 等이다.

脂肪酸의 單分子膜인 境遇, subphase로 純水를 使用하면 遊離酸의 單分子膜이 形成되며 金屬이온을 含有하고 있는 境遇에는 脂肪酸 金屬鹽 單分子膜이 形成된다.

金屬鹽 單分子膜은 一般的으로 遊離酸보다 構造가 安定하며, 特히 2價 金屬이온의 境遇가 安定성이 優

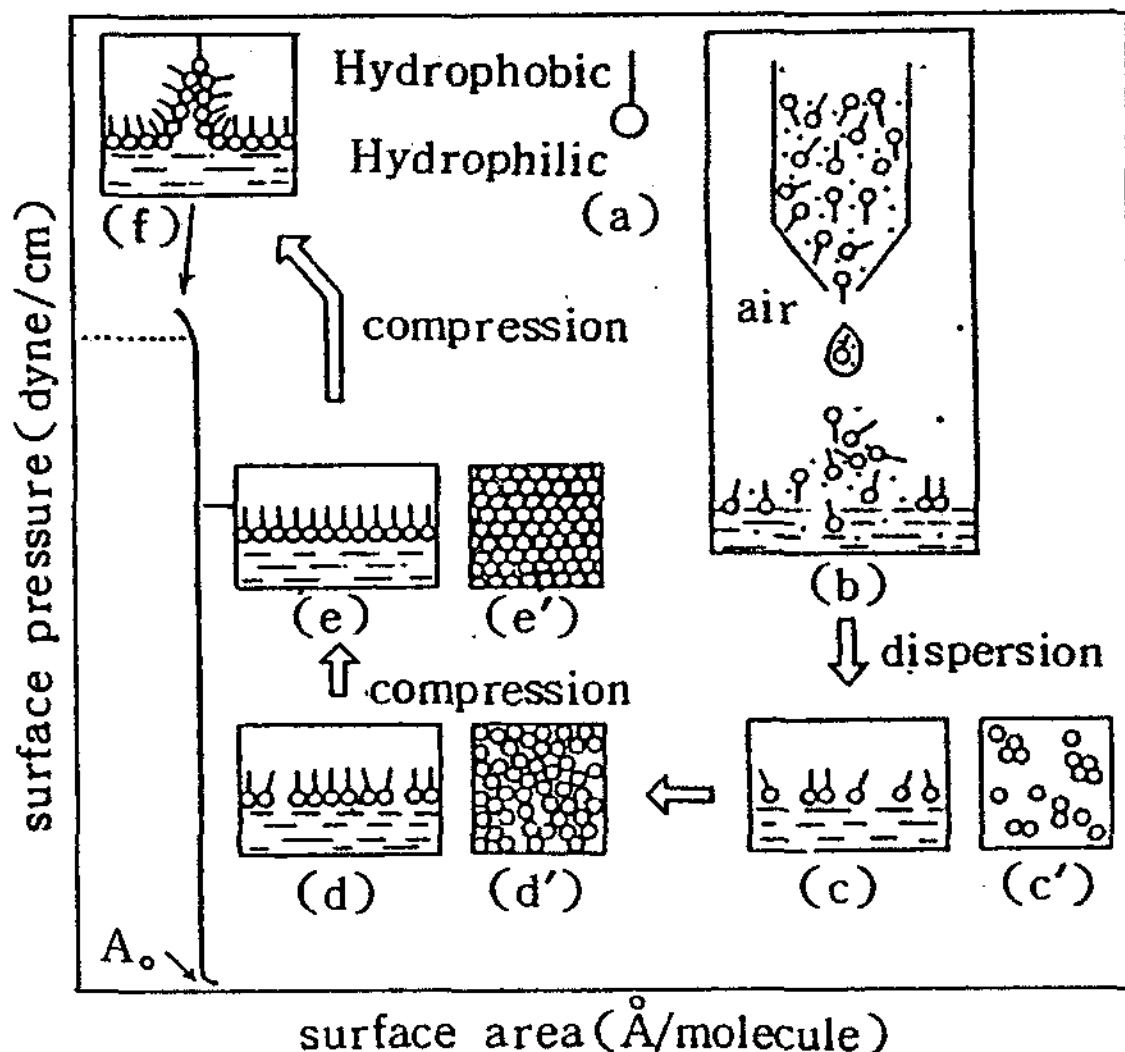


Fig. 2. Surface pressure-area on L-B film

- (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.

秀하다.

한편, 各種 原子團의 親水性크기를 比較하면 다음과 같다.¹⁷⁾

飽和炭化水素(CH₃-CH₂-CH₂-) <不飽和炭化水素(-HC=CH-)<할로젠化合物(-Cl, -Br, -I)>, 니트로化合物(-NO₂)<에스테르(-COOCH₃), 에테르(-CH₂OCH₃), 케톤(-CO-)<알데히드(-CHO), 아민(-NH₂)> 알코올(-CH₂OH)<脂肪酸(-COOH)> <黃酸에스테르(-OSO₃H)><술폰化合物(-SO₃H)>等의 順으로 增加한다.

이 中 에스테르, 에테르, 케톤 等은 親水性이 強하며 炭化水素고리의 末端에 이들 基가 있으면 單分子膜은 만들 수 있으나 不安定한 膜이 된다.

또한 아민基, 水酸基, 카르복실基 等은 親水性이

매우 강하여 긴 炭化水素고리의 한쪽 끝에 이들 基를 가지고 있을 때 가장 安定한 單分子膜이 形成된다.

한편 疎水基인 炭化水素고리끼리의 凝集力은 炭素原子 數와 함께 增大한다. 따라서 疎水基 部分이 너무 짧으면 親水基의 效果가 支配的이므로 分子는 물에 溶解하여 버린다.

따라서 實在로는 炭素數가 16~22인 境遇에 가장 安定한 單分子膜을 얻을 수 있고 그러한 膜이 가장 많이 研究되고 있다.

또한 合成 高分子 中에도 水面上에서 單分子膜을 얻을 수 있는 것이 있으며 이들이 各種 機能性에 對한 研究가 最近 活潑히 이루어지고 있다.¹⁸⁾

2) L-B膜의 累積

L-B膜의 累積方法은 一般的으로 垂直 浸漬法(Vertical Dipping Method), 水平 附着法(Horizontal Lifting Method)과 回轉 圓筒法(Rotating Cylinder Method)의 3가지로 大別된다.

(1) 垂直 浸漬法(Vertical Dipping Method)

氣-水 界面에 形成된 單分子膜을 固體 基板(substrate)에 累積할 때는 一定한 表面壓을 加하여 固體 狀態로 維持하면서 行하여야 한다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 固體 基板을 膜面(水面)에 對하여 上下 垂直으로 움직이면 各 行程마다 한 層씩 基板에 累積된다. 좁은 意味로의 L-B法은 이 方法을 뜻한다.

基板이 引上 때에는 親水基의 極性力에 의해 累積되고 浸漬 때에는 疎水基의 vander Waals force에 의해 累積되며 成膜分子의 方向은 反轉된다.

이러한 L-B膜의 累積 形式은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 3種類로 分類된다. 卽,

X-型(a): 基板이 浸漬 때만 累積하여 疎水基가 항상 基板으로 向하고 있는 構造

Y-型(b): 引上, 浸漬 때 모두 累積되며 親水基는 親水基끼리, 疎水基는 疎水基끼리 서로 마주한 構造

Z-型(c): 基板이 引上 때만 累積하여 親水基가 항상 基板으로 向하고 있는 構造

一般的으로 Y-型 膜은 安定性이 優秀하며 2分子層을 單位로 하는 層狀秩序構造를 갖지만 X-型, Z-型 膜은 不安定한 것이 많다.

膜의 累積에 影響을 미치는 因子로서 다음과 같은 事項을 들 수가 있다.

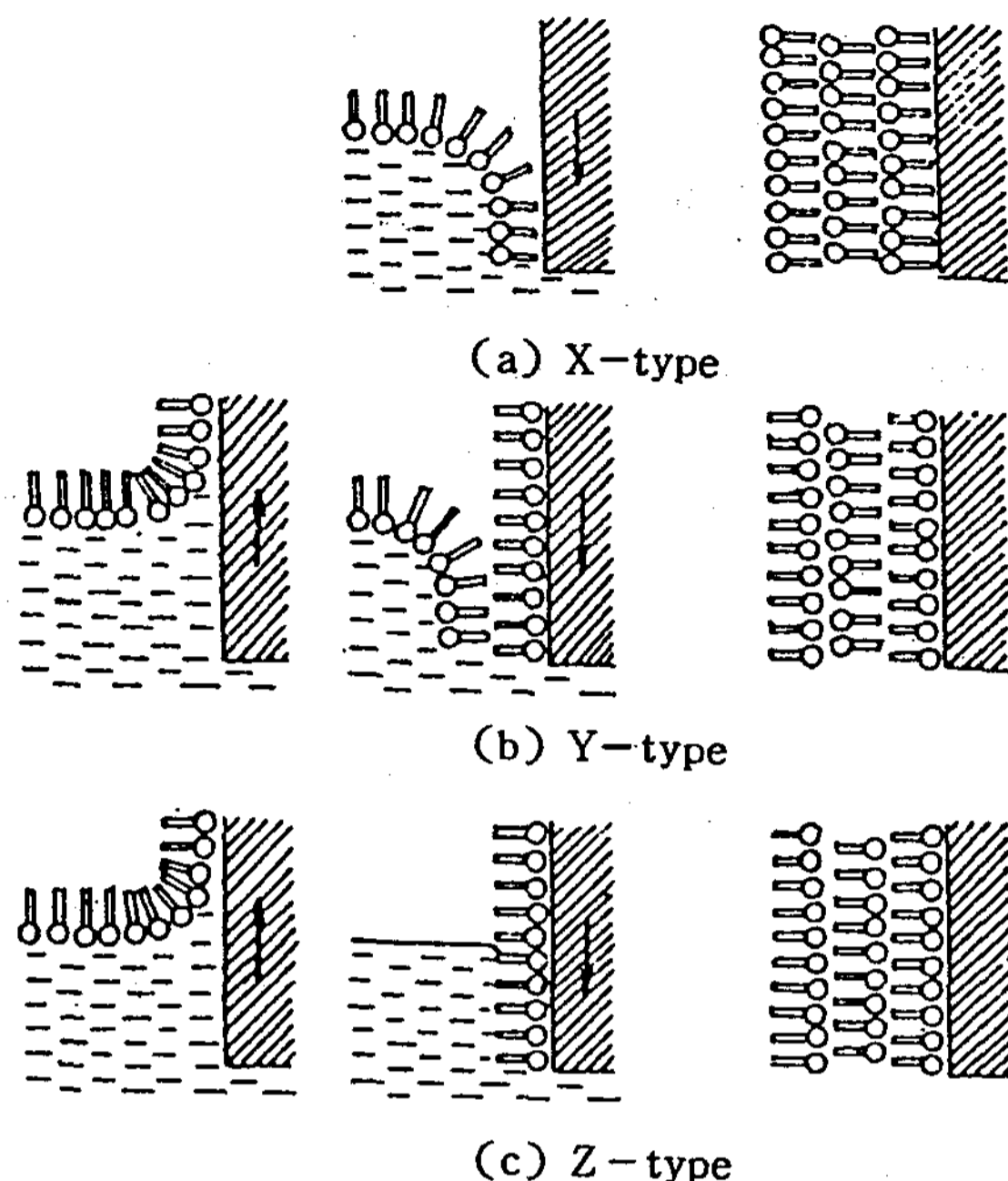


Fig. 3. L-B film deposition and structures by vertical dipping method

- ① 成膜分子의 化學構造
- ② 水相의 pH와 含有鹽類의 種類 및 濃度
- ③ 累積 時의 表面壓 및 溫度
- ④ 固體 基板의 上昇 및 下降速度
- ⑤ 固體 基板의 種類와 表面 狀態

一般的으로 ①이 主로 L-B膜의 累積形式에 影響을 주지만 良質의 安定한 膜을 얻기 위해서는 ⑤가 매우 重要하다.

(2) 水平 附着法(Horizontal Lifting Method)

垂直 浸漬法에서는 累積 時에 膜의 流動을 同伴하기 때문에 氣-水 界面에서의 單分子膜 中에 分子의 充填 配列 狀態를 變化시킬 危險이 있다. 水平 附着法은 Langmuir, Shaefer 등이 蛋白質의 單分子膜을 固體 基板에 累積하기 위하여 提案¹⁹⁾한 것으로 單分子膜을 一定한 表面壓으로 壓縮하여 놓고 水平으로 維持된 疎水性의 固體 基板을 膜으로 덮혀진 水面上에 可能한한 接近시켜 한쪽 끝부터 조심스럽게 膜面에 接觸시키면 單分子膜은 固體 基板에 附着된다. 그 後, 固體 基板에 가깝게 barrier를 놓고 固體 基板의 周圍에 남아 있는 單分子膜을 掃去한 後, 固體

基板을 水面으로부터 分離시키면 單分子膜이 累積된 다.

많은 層數의 累積膜을 얻기 위하여는 固體 基板의 길이와 거의 같은 幅의 가늘고 긴 水槽를 利用하고 깨끗한 barrier 를 여러개 準備하여 Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 차례로 固體基판을 移動하면서 累積할 수 있다.

또한 水平附着法은 水面 위에서의 狀態를 그대로 基板위에 옮길 수 있어 理想的인 X-型 膜을 形成할 수 있으며 固體 狀態의 膜뿐만 아니라 氣體나 液體狀態 膜의 累積에도 效果的이다.

一般的으로 垂直 浸漬法으로 累積할 수 없는 有機 分子의 累積에 適合하며 極성이 弱한 것에도 適用할 수 있는 特徵이 있다.

(3) 回轉 圓筒法(Rotating Cylinder Method)

H. E. Ries 에 의하여 考案²⁰⁾된 이 方法은 軸이 水平으로 된 圓筒을 單分子膜으로 덮혀진 水面에 약간 잠길 程度로 維持시키면서 이것을 回轉하면 圓筒의 表面에 累積膜이 形成된다.

Fig. 5 에 나타낸 것과 같이 0.8 回轉(288°)까지는 圓筒 表面이 疎水性으로 變하여(Fig. 5(a)), 그 後 1.0 回轉까지는 水面 아랫 部分에서 膜이 附着된다(Fig. 5(b)). 結果적으로 放射狀의 Y-型 膜이 形成된다(Fig. 5(c)).

이 方法은 水面上의 기름 膜 除去 등에 應用할 수 있다.

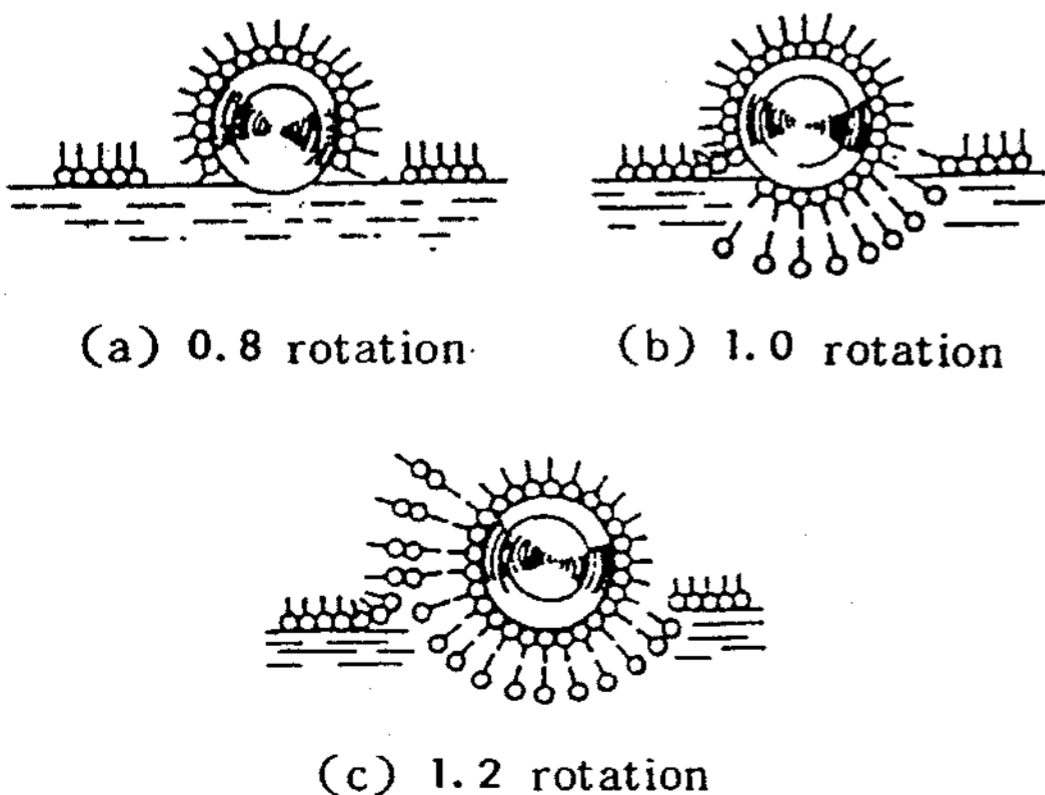


Fig. 5. L-B film deposition by rotating cylinder method

3) L-B法의 特徵

L-B法이 가장 重要的 特徵은 다음과 같다.

① 均一하고 正確하게 制御된 膜두께(1-100nm)의 超薄膜을 製作할 수 있다.

② 分子가 高度로 配向하고 있어 分子 集合體의 異方性(Fig. 6)을 利用할 수 있다.

③ 한 層속에 다른 分子를 混合하거나, 各層마다 다른 分子를 包含한 膜(hetero膜)을 製作하는 것이 可能하며, 分子間 相互 引力이나 單分子膜 間의 相互作用을 設計할 수 있다(Fig. 7).

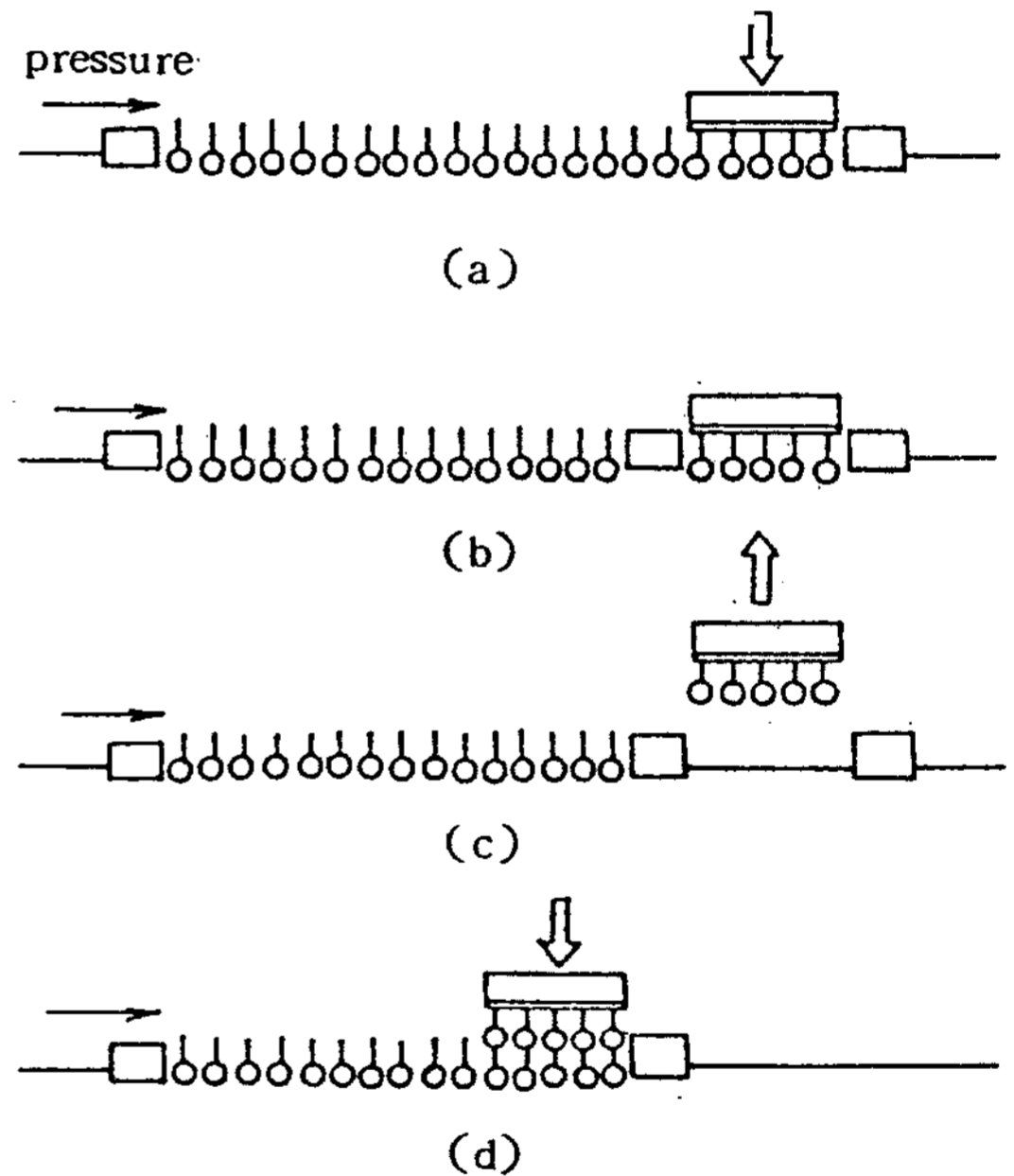


Fig. 4. L-B film deposition by horizontal lifting method

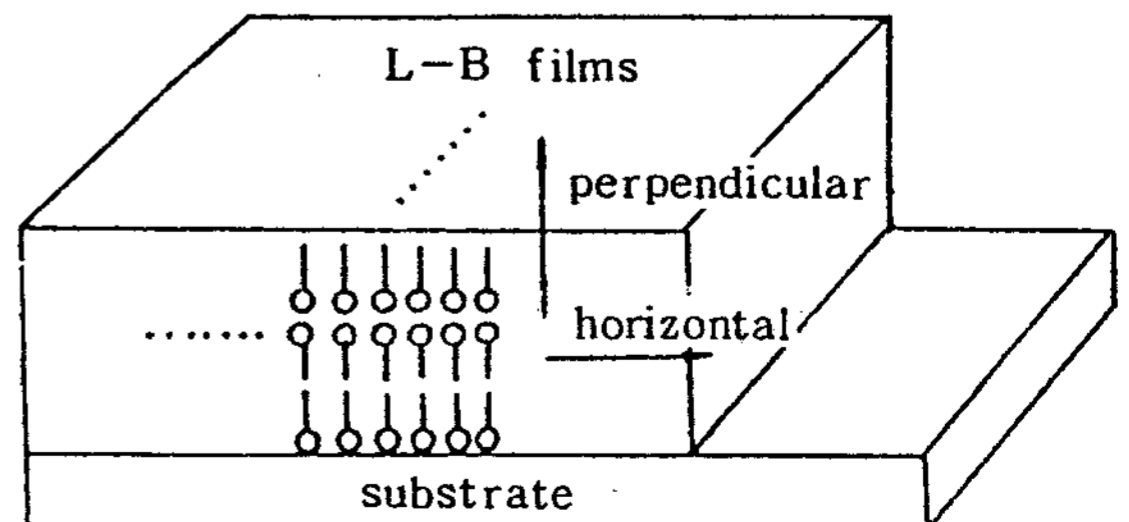


Fig. 6. Anisotropy of micro structure on L-B film

④ 常溫과 같은 溫和한 條件에서도 膜의 製作이 可能하다.

한편, 短點으로는 低分子가 van der Waals force 로 凝集하고 있기 때문에 熱安定性이 劣한 것과 機械的 強度가 작은 것 등을 들 수 있다.

이 점에 關하여는 다음과 같은 3가지의 研究方向으로 檢討되고 있다.

- ① 重合 官能基의 導入
- ② 高分子 材料
- ③ 輕置換型 成膜 分子

또한 有機材料의 薄膜化에 따르는 共通된 問題는 高純度 膜의 製作이 不可能하다는 것이다.

2. 成膜分子의 設計

L-B膜의 成膜分子는 一般的으로 分子構造 中에 親水基와 疎水基가 必要하며 두 性質이 均衡을 이루고 있을 때 subphase 위에서 單分子膜을 形成하여 適當한 製作條件이 주어지면 基板으로 累積을 行할 수 있다.

그러나 subphase 위에서 良好한 凝縮 單分子膜을 形成하고 있어도 반드시 累積할 수 있는 것은 아니며 長鎖 알코올과 같이 累積이 不可能한 것도 있다.²¹⁾

本節에서는 成膜分子 設計의 留意事項과 機能性을 갖는 成膜分子의 設計에 對하여 言及하고자 한다.

1) 成膜分子 設計의 留意事項

水面上의 單分子膜을 良好한 凝縮膜으로 形成시켜 膜의 分子 配向, 配列을 制御하는 데는 다음 事項을 考慮하여야 한다.²¹⁾

- ① 成膜分子 間의 相互作用
- ② 成膜分子와 水相의 相互作用(吸着作用). 이들 作用은 累積過程에 있어서도 重要하다.

①은 分子集合體로서의 機能과 密接한 關係가 있는 分子의 凝集性이며, ②는 成膜分子의 構造뿐만 아니라 水相의 pH, 含有이온 등에 對한 parameter 에 크게 影響을 받는다.

現在 L-B膜에 導入된 機能性 分子는 主로 π 電子系을 갖는 有機半導體의 長鎖 誘導體이며 그 成膜分子는 機能性 原子團에 適當한 親水基와 疎水基를 附與하거나 에스테르 結合 등의 親水性 結合部를 介入시켜 疎水基를 導入하고 있다.

이 때는 本來의 機能性을 低下시키지 않도록 置換基를 利用하며 더우기 機能性部와 置換基의 效果에 對한 相互作用을 考慮하여 設計하여야만 한다.

機能性 L-B膜의 成膜分子는 分子 內에서의 機能性 位置에 따라 다음과 같이 分類된다.²²⁾

- ① 親水基部
- ② 疎水基部
- ③ 알킬고리의 中間部

이 中 ①, ②는 그 單分子層 間 界面에 機能性部가 存在한다. 그 때문에 法線 方向으로는 알킬고리 barrier 로 區別되며 一般的으로 2次元의 異方性이 强하다. 그리고 ③은 單分子層 內에 機能을 導入하고 있기 때문에 界面 間, 層 間의 相互作用의 仲介

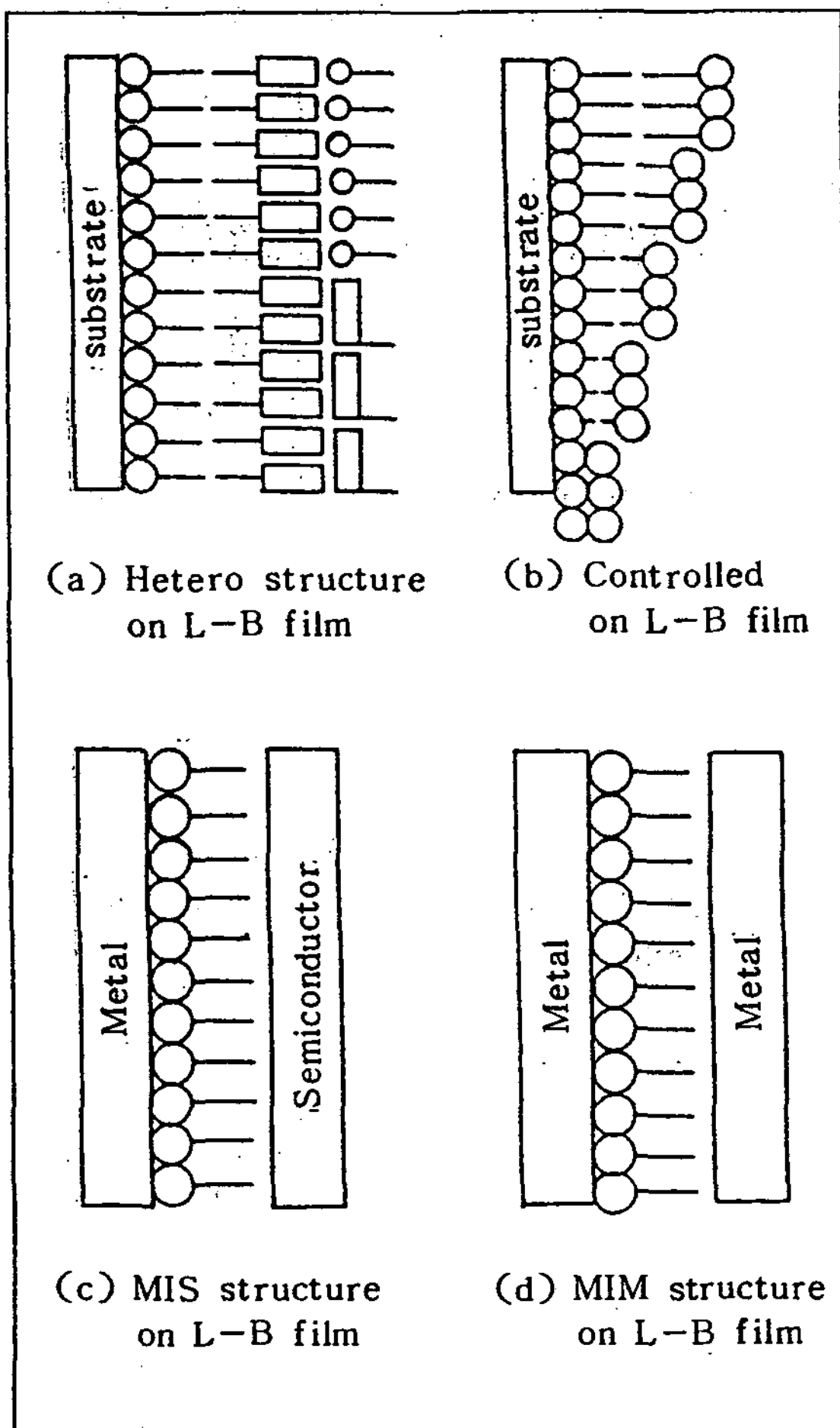


Fig. 7. Design of L-B films

가 나타난다. 또 機能性的 發現을 妨害하는 알킬고리를 될 수 있는 한 짧게 하려는 輕置換型 成膜分子의 開發도 進行되고 있으며 特히 最近에는 프탈로시아닌(phthalocyanine)色素에 對한 L-B 膜化의 報告가 많다.²³⁻²⁶⁾

2) 機能性 成膜分子의 設計

L-B膜은 層狀秩序構造이며 分子의 配向, 配列을 制御함에 따라 그의 機能性的 制御도 可能하기 때문에 L-B法은 機能性 有機分子의 特性을 보다 積極的으로 活用하는 技術로서 利用되고 있다.

따라서 最近 機能성을 가진 成膜分子를 L-B法에 導入하여 電子 device 로의 應用에 對한 研究가 活潑히 進行되고 있다.

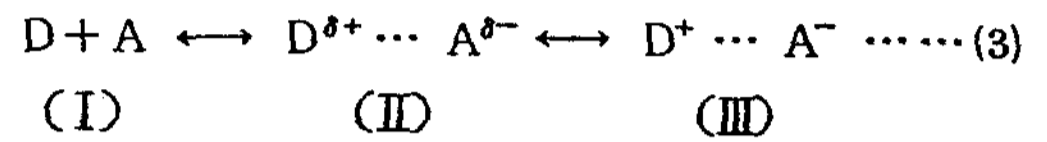
即, 代表的인 絕緣體였던 有機物質은 耐熱性은 떨어지지만 完成도가 높아 수 많은 優秀한 絕緣材料를 지금까지 提供하여 왔다. 有機物質에 電氣가 흐르는 것은 아닐까? 하는 興味が 20世紀 初에 대두되어 그 後의 研究에서 有機半導體, 有機金屬 더우기 有機超導體까지 開發되어 現在에 이르고 있다.²⁷⁻²⁸⁾

이 中 有機金屬은 現在까지 有機電荷移動錯體(organic charge transfer complex) 中에서만 나타나고 있다.

電荷移動錯體는 一般的으로 電子를 잃기 쉬운 中性分子에서 電子를 받아들이기 쉬운 中性分子로의 電子의 移動에 의해 얻어지는 一種의 分子化合物이며 錯體의 電導度는 個個의 donor(D) 또는 acce-

ptor(A) 分子의 電導度보다 確實히 크게 되는 것은 周知의 事實이다.

D-A 錯體(또는 CT 錯體)化는 式(3)과 같이 donor의 最高被占準位(HOMO)로 부터 acceptor의 最低空準位(LUMO)로의 電子移動에 의해 일어난다.



電子의 非偏在化에 따르는 電子의 移動은 結晶 中의 D-A 分子의 겹침(stacking)에 따라 일어나며 A^{δ-}의 不對電子는 A 分子 間을 hopping 電導한다.

式(3)의 (III)과 같이 完全히 電子가 移動하여 버리면 安定化되며 電導度로의 寄與는 低下된다. (II)의 中間 狀態에서는 D-A 結合길이의 動的 變化에 의해 電子의 hopping이 促進되며 그 結果 가장 顯著한 電導度로의 寄與를 볼 수 있다.

現在까지의 金屬的 性質을 나타내는 有機電荷移動錯體는 200種 以上 알려지고 있으며 그 代表的인 donor와 acceptor를 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

또한 새로운 有機金屬을 開發하기 위한 分子에 對한 Heeger 等의 提案²⁹⁾은 다음과 같다.

- ① 不對電子가 存在할 것.
- ② donor는 이온化電位가 작을 것.
acceptor는 電子親和力이 클 것.
- ③ 分子 內에서 不對電子가 非偏在化하고 있을 것.

Table 1. Typical Donor on Charge Transfer Complex

Compound	Structure	Compound	Structure
Tetrathiafulvalene		Tetramethyltetrathiafulvalene	
Hexamethylenetetrathiafulvalene		Trimethylenetetrathiafulvalene	
Diselenadithiafulvalene		Tetraselenafulvalene	

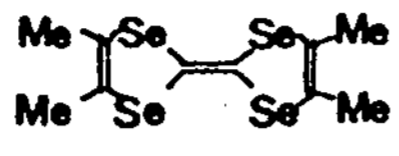
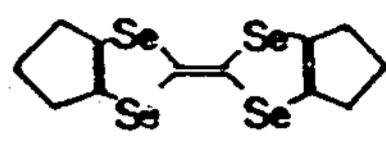
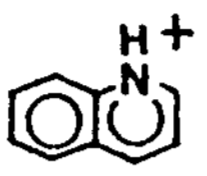
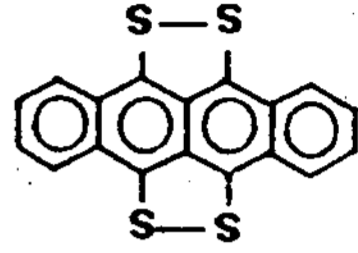
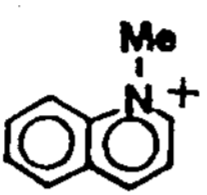
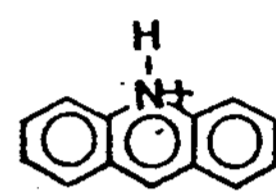
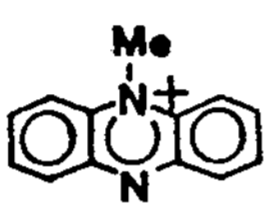
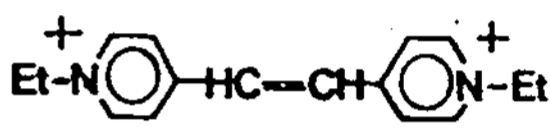
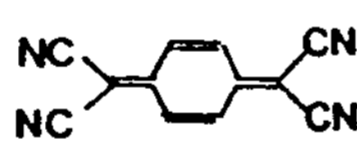
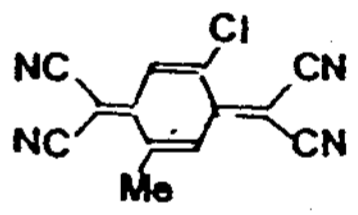
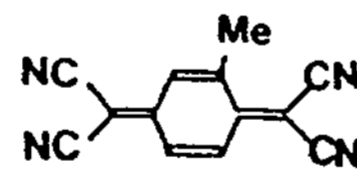
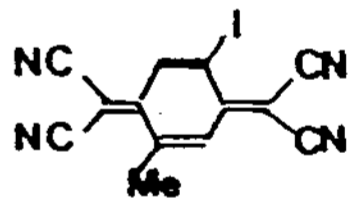
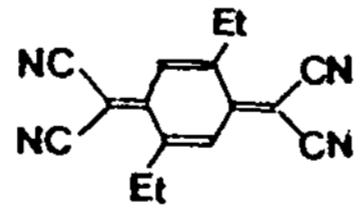
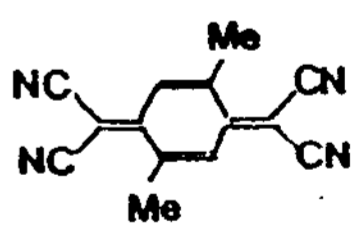
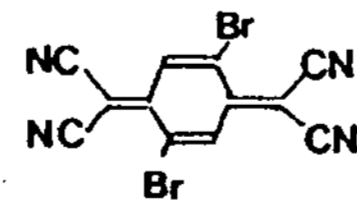
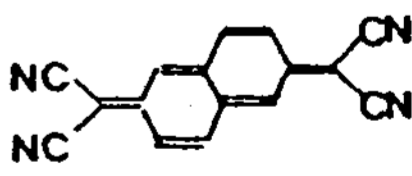
Tetramethyltetraselenafulvalene		Hexamethylenetetraselenafulvalene	
Quinolinium		Tetrathiotetracene	
N-Methyl quinolinium		Acridinium	
N-Methyl phenazinium		Di(N-ethyl-4-pyridinium) ethylene	

Table 2. Typical Acceptor on Charge Transfer Complex

Compound	Structure	Compound	Structure
Tetracyanoquinodimethane		2-Chloro, 5-methyl tetracyanoquinodimethane	
n-Methyl tetracyanoquinodimethane		2-Iodo, 5-methyl tetracyanoquinodimethane	
2,5-Diethyl tetracyanoquinodimethane		2,5-Dimethyl tetracyanoquinodimethane	
2,5-Dibromo tetracyanoquinodimethane		11,11,12,12-Tetracyano 2,6-naphthoquinodimethane	

3. L-B膜의 評價

L-B法은 分子 單位의 膜을 製作하는 技術이다. 따라서 分子가 膜속에서 어떻게 配置되어 있는가를 評價하는 것이 重要하다. 具體的으로는

① 分子가 層狀으로 正確히 累積되어 있는가? 即, 分子層의 累積狀態를 調査한다.

② 하나의 層속에서 分子가 어떻게 配列하고 있는가를 알아야 한다.

예를 들면, 分子가 垂直으로 늘어서 있는가, 기울어져 있는가, 即 分子 配向을 評價할 必要가 있다.

Table 3에 L-B膜의 評價技術을 나타내었다.

Table 3. Estimative Technics of L-B Film

(A) Estimation of Deposition

Method	Estimative factor
Interferometer	thickness
Ellipsometer	thickness, refractive index
X-ray diffraction	cycle of deposition

(B) Estimation of Packing

Method	Estimative factor
Polarizing microscope	crystallinity, epitaxy
X-ray, ESR	
SEM	
Penning ionization electronic spectrophotometer	crystallinity
I. R, ATR, Polarizing I. R	molecular packing
	surface molecular orientation
	molecular orientation and packing
Raman spectrophotometer	
U.V-Vis spectrophotometer	
Fluorometric spectrophotometer	

(C) Estimation of Electrical Characteristic

Method	Estimative factor
I-V characteristic	tunnel, hopping structure, defect, existence of trap
Photoelectrical effect	photo-excitation of chromophore film, movement of carrier, energy
TSC	trap, dipolar existence
Capacitance	dielectric constant, thickness

4. 分子 Electronics로의 L-B膜 應用

L-B膜은 Å-order의 超薄膜이라는 점 以外에도 光에 대한 感度(optical sensitivity)면에 있어 뛰어나기 때문에 photo mask process의 resist材料로도 應用이 생각되어 지고 있다. 特히 ω-tric-

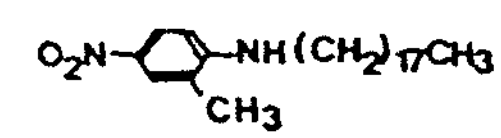
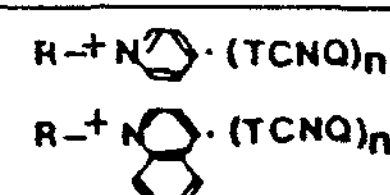
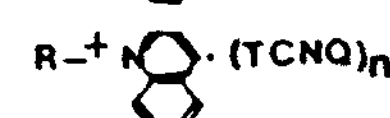
osenoic acid L-B膜의 境遇는 次世代 VLSI의 製作에 있어 核心技術中の 하나로 期待가 되고 있는 “Electron Beam Lithography”에서 回路의 patterning 過程中에 問題가 되고 있는 back-scattering을 줄일 수 있는 resist材料로 研究가 되고 있어 解象度(resolution)를 더욱 높일 수 있을 것으로 期待가 되고 있다.³⁰⁻³⁴⁾ 또한 非線型 光學材料로의 應用도 활발히 研究되고 있는데 具體적으로 光의 波長變化를 利用한 switching素子나 光memory素子(例: Azo色素系의 L-B膜)등을 들 수 있다.

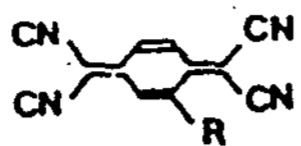
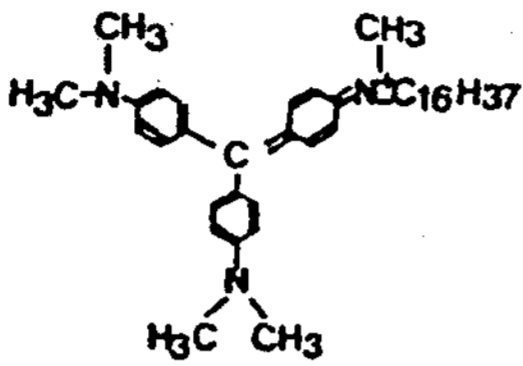
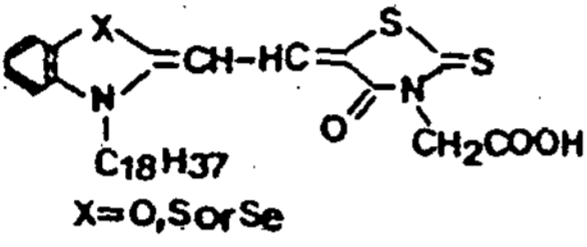
그 外에도 未來의 memory素子인 蒸着磁氣記錄 tape에서 金屬蒸着面과 head部分의 마찰을 防止하기 위한 潤滑膜(例: Arachidic acid의 L-B膜)이나 磁氣disk와 컴퓨터 head사이의 接合材, 液晶配向膜과 같은 display素子, 高感度の sensor, 化學物理量의 電氣的 信號變換이 可能한 Bio-sensor, 生體膜等으로의 應用이 생각되어 지고 있다.^{30-31, 35)}

L-B膜에 應用되는 有機分子의 機能을 크게 電磁的 機能, 光學的 機能, 生化學的 機能으로 分類하여 各各에 關聯되는 L-B膜의 細部機能, 材料等を Table 4에 나타내었다.

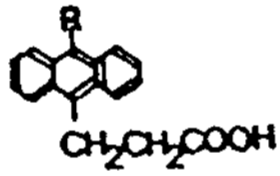
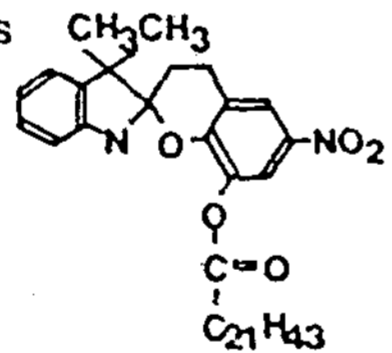
Table 4. Application of L-B Molecules

(A) Electromagnetic Properties

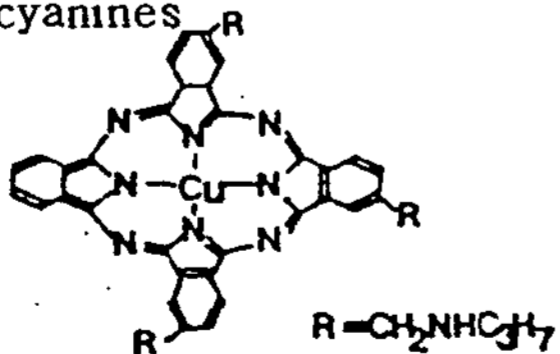
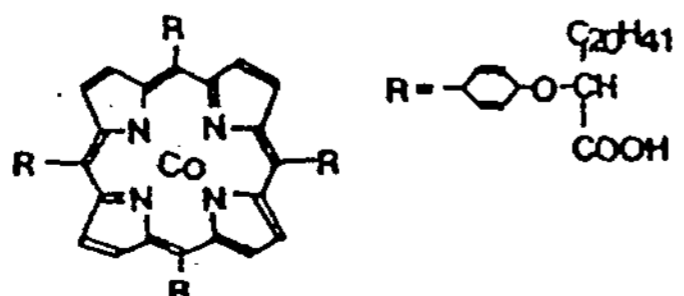
property	Material
Insulator	o Long chain saturated fatty acid (CH ₃ (CH ₂) _{n-2} COOH)
	o Diacetylenes (CH ₃ (CH ₂) _m -C≡C-C≡C-(CH ₂) _n COOH)
	o ω-Tricosenoic acid (CH ₂ =CH(CH ₂) ₂₀ COOH)
	o Polyimide
Dielectric	o Diacetylenes
	o Benzene derivatives 
Conductor	o TCNQ complex 
	o TCNQ complex 

	
Photoconductor	<p>○ Triphenylmethans</p>  <p>○ Merocyanines</p> 

(B) Optical Properties

property	Material
Luminant	<p>○ Aromatic hydrocarbons</p> 
Optical Memory	<p>○ Spiropyrans</p> 

(C) Biochemical Properties

property	Material
Chemical Sensor	<p>○ Phthalocyanines</p> 
Biomimesis	<p>○ Porphyrins</p> 

III. 結 論

理論적으로, 有機物質을 利用한 分子素子는 既存의 無機物 原子 集合體들이 bulk 狀態(μ -order)에서 하던 機能을 몇개 또는 단 하나의 分子(\AA -order)로 대신할 수 있기 때문에 “21 世紀 꿈의 素子”라고 까지 評價되고 있다.

1950 年代 까지 主로 純粹界面化學 分野에서만 取扱되어 온 Langmuir-Blodgett 膜의 研究가 最近이러한 可能性에 挑戰하기 위해 多方面의 分野에서 基礎研究가 활발히 進行되고 있다. 그러나 이러한 分子素子를 實現하기 위하여는 새로운 機能性 有機物質의 合成 및 氣-水 界面에서의 界面化學的 研究는 必須的이다.

Langmuir-Blodgett 膜을 利用한 分子素子の 實現은 아직 꿈일 뿐이며, 많은 問題點을 가지고 있는 것은 事實이나 우리는 分子素子라고 하는 새로운 技術을 利用할 수 있는 technology 時代에 살고 있음을 認識해야 할 것이다.

끝으로 Langmuir-Blodgett 法을 위한 새로운 機能性 有機物質의 合成과 界面化學的인 基礎研究에 많은 關心있는 分들의 助言과 協調가 있으시길 바란다.

文 獻

1. 藤平正道: 化學工業, 7, 17 (1986)
2. 岩本光正: 中桐孝誌: 日本結晶學會誌, 28, 188 (1986)
3. 福田清成: 新室驗化學講座, 18, 441 (1977)
4. 入山啓治: 化學工業, 8, 708 (1987)
5. 小山昇, 大坂式男: 電學誌, 107(9), 891 (1987)
6. A.F. Diaz, J.C. Lacroix: 高分子 36 (4), 278 (1987)
7. 岡野光俊: 高分子, 36 (4), 288 (1987)
8. 原薰, 平本淑: 電學誌, 107 (9), 879 (1987)
9. 八瀬清志, 稻岡紀子生, 岡田正和: 高分子, 36 (4), 270 (1987)
10. 水谷照吉: 電學誌, 107 (9), 885 (1987)
11. 小林駿介, 關口活志: 高分子, 36 (4), 287 (1987)

12. 川端康治郎, 中村貴義: 化學, **42**(1), 46 (1987)
13. K.B. Blodgett: *J. Am. Chem.*, **57**, 1007(1935)
14. K.B. Blodgett, I. Langmuir: *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937)
15. 杉道夫, 齋藤充喜, 福井常勝, 飯島茂: 固體物理, **17**(12), 44 (1982)
16. 齋藤和裕, 杉道夫: *J. IEE. Japan*, **107**(9), 874 (1987)
17. 福田清成: 新室驗化學講座, **18**, 439(1977)
18. 日野太郎: *J. IEE. Japan*, **105**(11), 1043 (1985)
19. I. Langmuir, V.J. Schaefer: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1351 (1938).
20. H.E. Ries, Jr., J. Garbor: *Nature*, **212**, 917 (1966)
21. 富岡安, 今關周治, 菅貞治, 安井茂夫: 第一回コロイドおよび界面化學特別討論會, **1-02**, 5 (1986)
22. 杉道夫: 表面化學, **6**(2), 102(1985)
23. G.C. Roberts, M.C. Petty, S. Baker, M.T. Fowler, and N.J. Thomas: *Thin Solid Films*, **132**, 113 (1985)
24. W.R. Barger, A.W. Snow, H. Wohltjen, and N.L. Jarvis: *Thin Solid Films*, **133**, 197(1985)
25. R.A. Hann, S.K. Gupta: *Thin Solid Films*, **134**, 35(1985)
26. Davida W. Kalina, Sara W. Crane: *Thin Solid Films*, **135**, 109 (1985)
27. 石黒式彦, 安西弘行: 應用物理, **50**(2), 523 (1981)
28. 齋藤軍治: 固體物理, **19**(12), 797(1984)
29. Garito, A.F. and A.J. Heeger: *Accounts chem. Research*, **7**, 232 (1974)
30. 岩本光正, 森泉豊榮: 日本電氣學會紙, **107**(9), 871(1987)
31. 岩本光正 外: 先端材料, 684~700 (1987)
32. F.L. Carter: *Molecular Electronic Devices*, Marcel-Dekker, 231-243 (1982)
33. M.J. Kelly, C. Weibuch: *The physics and Fabrication of Microstructure and Microdevices*, Spring-Verlag, 36-50(1986)
34. H. Kuzmang, M. Mehring, S. Roth: *Electronic Propertice of Conjugated Polymers*, Spring-Verlag, 363-369(1987)
35. 三浦近衛 外: *Nickkei New Materials*, **10**, 40 (1987)