電氣電子材料學會 論文誌 6卷 4號 1993年 7月

기술해설 1

초박막기술과 센서의 개발동향

The Developing Trend of Ultra-thin film Technology and Sensor

권 영 수
Young-Soo Kwon
동아대학교 공과대학 전기공학과

1. 서론

최근 전기전자재료 분야에서 유기재료의 초박막화 기술이 주목되고 있다. 유기재료는 구성하는 유기분자(有機分子)에 여러가지 기능(機能)을 부여할 수 있기 때문에 무기재료 이상의 기능 또는 무기재료에서는 나타나지 않던 새로운 기능의 발현이 가능하기 때문에 오늘날 관심의 대상이 되고 있다. 이와같이 분자자체가 가지고 있는 기능을 추구하여 가면 궁극적으로는 분자소자(분자디바이스)의 제안에서 처럼 분자를 1개씩 단위로 하여 조립(組立)하여 희망(希望)의 소자를 구축(構築)하는 것이 가능할 것이다[1]. 그러나 현실적으로 우리들 주변에 있는 기술로서 이와같은 분자소자를 실현한다는 것은 아직 시기상조이지만, 집합체(集合體)로서 유기분자를 활용하거나 분자가 가진 기능을 효율 좋게 이용할 수 있다면 현시점에서도 가능할 것으로 생각된다. 따라서 이를 위한 구체적인 방법으로서 박막화(薄膜化)가 생각되었으며, 그 수단으로서 유기초박막제작기술(有機超薄膜製作技術)이 있다.

유기초박막의 제작방법으로서는 여러가지가 생각되지만 일반적인 것으로서는 증착법, 이온빔법, 스퍼터링법, CVD법, Langmuir-Biodgett(LB)법, Caste법, 전해중합법 등이 알려져 있다[2].

여기서는 초박막화의 필요성, 의의 및 기능, 특징 등에 대해서 논의하며, 유기초박막 제작기술 가운데 특히 전기 전자공학 분야에서 관심이 되고 있는 100Å이하의 박막제작이 가능한 기술에 역점을 두고 기술하며, 초박막기술을 이용한 응용분야로서 최근 많이 연구되고 있는 센서의 개발동향에 관해서도 기술하고자 한다.

2. 초박막화의 필요성

유기초박막을 전자소자로서 응용하는 경우, 초박막을 누적(적층)함으로써 유기분자단체(團體)에서는 실현되지 않던 새로운 기능을 발휘시킬 수가 있는 것이다. 일예로서 Langmuir-Blodgett(LB)막의 Hetero구조막에서는 20Å 정도의 분자를 적층(積層)시킴으로써 분자단체에서는 나타나지 않던 대단히 큰 dipole moment를 가진 재료의 개발이 가능하다[3].

이와같은 적층기술에 의한 새로운 기능발현은 유기초박막의 분야에서는 앞으로 더욱 더 중요할 것으로 생각되며, 현재 많은 연구가 이루어지고 있다. 표 1은 초박막 제작법을 비교하기 위하여 단체분자가 가진 기능만에 주목하여 어떤 재료가 박막화 되는가를 정리한 것으로서 균일한 막이 얻어지는 가장 얇은 두께 size를 함께 나타내었다.

박막화에 의하여 나타나는 여러특성은 그 물질(재료) 자체의 성질보다 오히려 계면의 성질, 즉 다른 물질과의 상호작용의 영향을 크게 반영하기 때문에 이들에 대한 응용, 연구가 최근 활성화 되고 있다.

표 1. 유기초박막의 제작법과 기능

기 능		PVD법	CVD법	LB법	전 해 중 합 법
電 磁 기 능	절 연 성	polyethylene polyimide	PPX polystylene polyethylene PTFE PMMA	장쇄포화지방산 diacetylene polyimide	aniline
	강유전성	PVDF		azo계 polybutadiene	
	도 전 성	polyesther+금속	polyacetylene	TCNQ계 TTF계 ferrocene류	pyrrole
	광도전성	polycarbonate PVK	PPX PVK	merocyanine류	
광 학 기 능	발 광	anthracene	PPX	anthracene류	
	광전변환	polyphenylene sulfide phthalocyanine류 porphyrin류 merocyanine squarylium색소	PVK	phthalocyanine류 porphyrin merocyanine류 viologen계	
	광 기 록	polyimide+Te		spiropyran계	pyrrole thiophene aniline
	비 선 형 광 학	MNA	PMMA	azobenzene계 MNA polydiacetylene	
생·화학 기 능	화학물질 검 출	phthalocyanine류		phthalocyanine류	
	bio-mimetics			porphyrin류	
	ion선택				phenol aniline
최저 균일 막두께		100Å~	100Å~	수Å~	100Å~

이와같이 bulk에서 thin film으로의 기술 변천은 반도체 등의 electronics 기술 뿐만 아니라 여러방면으로 확대되고 있다. 특히 natural materials에서 tailored materials로서 자연에 존재하는 물질로 부터 인공적(人工的)인 구조와 특성을 제어한 새로운 재료를 만들려는 방향으로 진행되고 있다. 예를 들면, IBM의 Sanjose 연구소는 유기재료(물질)를 장래의 전기전자 기술의 main material로 활용하기 위하여 목표를 설정한 세계최대의 연구 group인데 그의 motto는 다음과 같다[4].

(1) Inorganic에서 organic materials로,

(2) Natural products에서 tailor-made materials로,

(3) Bulk에서 thin films, surface로이다.

반도체기술의 발전은 그 속도가 매우 빠르며 \소자의 집적도는 지수함수적으로 증대되고 있다. 이들에 대한 중심기술의 하나로서 미세가공기술을 들수 있다. 광에 의한 미세가공 level은 0.8㎛부근이며, 전자선, X선을 이용한 가공의 미세화가 최근 이루어

지고 있다. 그러나 현재의 transistor의 물리적인 한계가 0.2㎛ 전후이기 때문에 새로운 type의 device 개발이 요구되고 있다[5]. 표 2에 미세화의 한계를 나타내는 현실적인 요인을 나타내었다. 이들 새로운 type device에는 초격자소자, 3차원회로소자 등이 제안되고 있지만 그 가운데서 분자소자가 널리 알려져 있다.

분자소자[6]는 유기물질을 대상으로 분자설계를 하여 고차구조의 제어와 함께 초박막화하여 비로서 기능을 발휘할 수 있는 것이다. 분자가 존재하는 2개의 상태에서 어느 상태인가에 분자가 점유하는 것을 정보의 기억에서 상태간의 천이과정을 논리연산으로 대응 시킨다는 개념이 많은 연구자들에게 공감을 얻고 있다. 최근 이 개념을 실현시키려는 기초연구가 많이 이루어지고 있다. 그림 1에 분자의 천이상태를 표시하였다.

실리콘(Si)을 중심으로 하는 LSI기술의 집적도에 한계가 나타나기 시작한 것은 분자소자(디바이스) 제안에 커다란 배경이 되고 있다. 집적회로의 한계를 나타내는 것으로서는 device를 구성하는 Si단결정의 불순물 농도의 제한을 들수 있다. 현재 집적회로의 경우에는 국소영역내에 불순물원자를 dope하여 P형 또는 N형 영역을 만들며, PN 접합부에 역전압을 인가하여 condencer의 역활을 하고 있다. 또한 주로 사용되고 있는 device에서 불순물의 농도는 길이 1㎛를

표 2. 미세화 한계와 현실적 요인

사 항	한계 크기	내 용
CMOS의 고속화 한계	0.2㎛	CMOS의 NAND에 대해서 동작속도의 상한을 주는 gate pattern 길이를 구한 것. 이 이하의 gate 길이에서는 오히려 늦게 된다. LDD 구상을 가정함. Hot carrier 내압에 따라서 전원전압을 scaling 함. Carrier 이동도의 저하와 이동도 저하시 저항의 영향을 포함한다.
광 lithography의 한 계	0.2~0.25㎛	대량생산 level에서의 광 lithography 한계 크기의 예상치. Excimer stepper와 위상 shift법 등의 신기술개발 동향과 최단실험 data로 부터 추측.
논리 LSI의 방열 한계	0.25㎛	Microprocessor의 소비전력이 방열한계에 도달할 때의 최소 pattern rule을 예측한 것. 현재의 것에 scaling을 적용해서 계산함. Scaling비에 따라서 고밀도화와 고주파동작을 가정함. Chip당 소비전력의 상한은 4W/㎠(대부분의 LSI chip이 놓여진 방열조건-공기중에서 냉각시킨 값.)

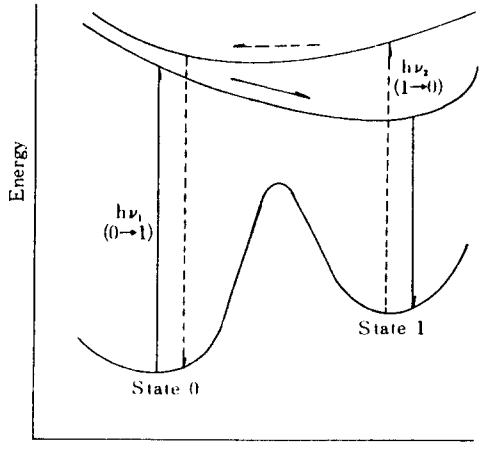

그림 1. 분자의 천이상태

1변으로 하는 영역에서 $10^{18}cm^{-3}$정도이다. 이것은 1변의 길이가 0.1㎛인 입방체 영역에서는 10개의 불순물에 상당한 것이다[5,6].

LSI의 한계를 나타내는 것으로서 element의 미세화가 이루어지면 현재 사용하고 있는 이론(theory)과는 전혀 다른 새로운 물리현상이 발생하게 된다는 것이다. 예를 들면, 전기적 특성을 나타내는 접합현상이 현재는 오옴의 법칙을 기본으로 하여 이루어지고 있지만, 초미세한 element사이에서는 양자효과에 기인한 터널접합으로 변화할 것으로 예상되고 있다.

반도체결정에서 전자(electron)의 이동을 생각하면 1변이 1㎛정도의 영역에서는 전자이동이 오옴의 법칙을 따르지만, 길이 0.25~0.1㎛의 size인 경우에는 전자의 평균자유행정에 거의 같거나 아니면 그 이하의 size이기 때문에 양자효과에 의한 이동현상, 즉,

터널현상 등에 의해서 해석되어야 할 것이다[5,8].

오늘날 정보혁명의 가장 핵심적 추진역인 반도체회로의 고집적도는 3년에 약 4배씩 밀도가 증가하는 속도로 진행되고 있으며 현재 1Mega 시대로서 이미 0.5㎛ scale정도의 소자가 단독으로 동작되는 것이 확인되고 있기 때문에 64 M bit 까지는 현재의 기술의 연장선으로 발전될 가능성이 있다. 그러나 256 M bit 다음의 고밀도 집적도는 여러가지 어려운 점이 상승적으로 증가할 것이 예상되기 때문에 원리적, 이론적인 level에서 앞날의 전망이 서지 않는다. 또한 submicron 보다 더욱 작은 scale의 구조제어의 문제일 것으로 생각된다[7]. 그림 2에 LSI의 집적화와 회로선폭의 관계를 나타내었다.

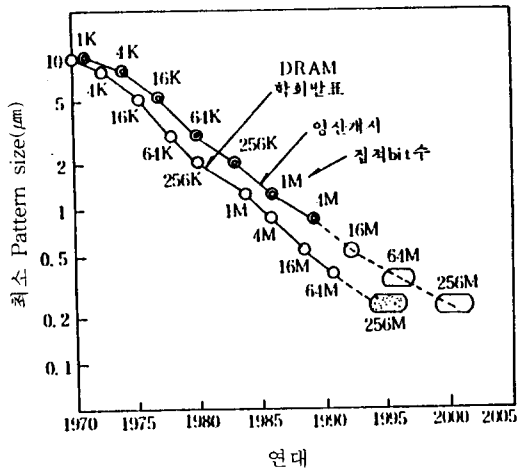

그림 2. LSI 집적도의 변천

3. 초박막화의 의의와 기능

표 1에서 나타낸 것처럼 현재 어느기술을 이용하면 단체재료로서 두께 100Å정도의 초박막을 얻을수 있다. 이와같이 유기초박막의 특징은 문자 그대로 막의 두께가 매우 얇다는 것과 분자를 질서있게 배열시킬 수가 있다는 것일 것이다. 이들은 전자기능과는 밀접한 관계가 있기 때문에 그 의의와 기능에 대하여 생각해 보기로 한다.

박막의 두께특징은 절연성 유기초박막을 예로서 설명하면 쉽게 이해될 것이다. 일반적으로 고분자 절연재료의 파괴전압은 재료의 두께가 감소하면 상승하는 것으로 알려져 있지만, 최근 LB법에 의해 제작되 polyimide막의 경우에는 파괴전계가 10^8V/cm로 보고되어 있다[8]. Cluster ion beam법에 의한 polyethylene박막에서도 10^7V/cm정도가 보고되어 있다[9]. 이와같이 박막화 함으로써 종래의 두꺼운 막에서는 볼수 없었던, 비교가 되지 않을 정도의 높은 절연성능이 얻어지고 있는 것이다. 그림 3에 polyimide LB초박막의 파괴전계를 표시하였다.

절연성능의 향상은 종래기술 발전의 연장선으로도 생각할 수 있지만 양질의 산화막이 얻어지지 않고 있는 화합물 반도체의 FET(field effect transistor) 절연층으로서의 응용[10]은 대단히 중요하며 앞으로 연구가 기대되는 분야로 생각된다. 또한 높은 절연성과 초박막의 특징을 이용하여 1μF/cm^{2}의 대용량 콘덴서의 개발이 가능하게 되었다[8]. 특히 두께가 수10Å 이하가 되면 전자의 터널현상이 중요하게 된다. 따라서 FET 및 죠셉슨소자의 터널스페이서(tunnel spacer)로서 유기초박막을 이용하려는 연구[11], 공명터널링(resonance tunneling)의 제안[12]등은 전자의 터널현상을 염두에 둔 것으로서 앞으로의 연구가 기대된다. 이들은 size가 두꺼운 막에서는 나타나지 않는 기능(functional)으로서 박막과 함으로써 비로서 나타나는 중요한 기능 가운데 하나로 생각된다.

한편, 유기초박막은 박막의 제작방법에 의하여 막의 질서성, 배향성을 제어할 수 있다. 유기분자가 가진 기능성을 발휘하기 위해서는 이와같이 질서성의 제어가 대단히 중요하게 되는 경우가 많다. 도전성의 유기재료로 알려져 있는 TTF-TCNQ착체의 경우에는 TTF로 부터 TCNQ로 전자가 이동하여 그 구조는 TTF 및 TCNQ가 각각 같은 분자들끼리 column을 형성하고 있는 것이 밝혀졌다. 그림 4는 TTF-TCNQ system에서 전자의 이동을 이용한 정류소자(diode)를 나타낸 것이다. 이와같이 유기

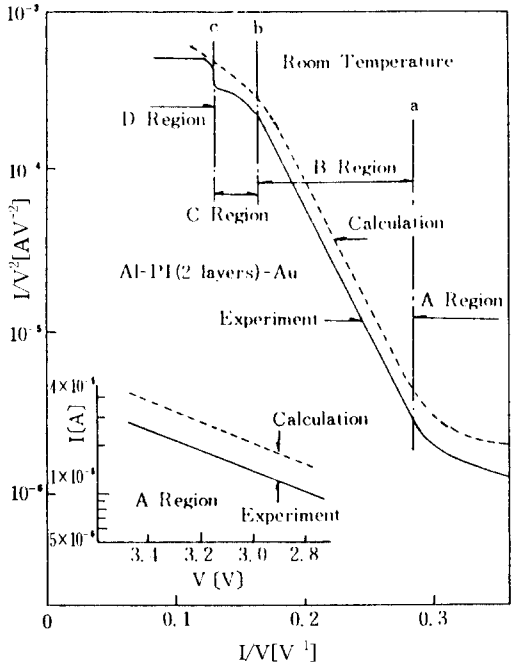

그림 3. Polyimide LB막의 파괴전압

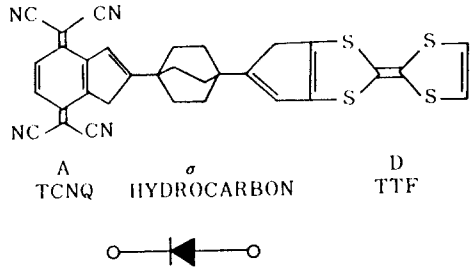

그림 4. TTF-TCNQ 정류소자

재료를 초박막화하여 도전성이라는 기능을 발현시키기 위해서는 제작단계에서 질서성을 어떻게 형성시키느냐 하는 것이 중요하게 된다. 또한 강유전성 재료에서는 결정전체로서 커다란 분극을 형성하기 위하여 분자가 각각 가진 dipole의 방향을 어떻게 제어하여 배열시키는가하는 것이 중요하다. 특히 질서있게 배열시킬수 있다면 기능성 유기분자의 밀도를 향상시킬 수 있기 때문에 센서재료 등으로서 사용될 때는 감도의 향상도 기대된다. 따라서 유기분자의 기능을 발휘시키기 위해서는 나타내려고하는 전자기능과의 밀접한 관계를 고려하여야 한다.

유기초박막 분야에서는 고도의 기능발현을 위하여 몇가지 방법이 시도되고 있다. 예를 들면 LB막의 경우에는 기판위의 단분자층(monolayer)의 배열이 그 이후에 누적 또는 적층되는 막의 구조를 결정하는 경우가 많기 때문에 도전성의 LB막에서는 막의 성질을 개선하기 위하여 기판상의 1층에 LB막으로 가장 누적이 잘되는 직쇄포화지방산을 누적하는 방법이 연구되고 있다[13], 또한 유기분자의 배향을 좋게하기 위하여 phthalocyanine박막의 제작에 MBE (molecular beam epitaxy)법을 이용하기도 하며[14], 기판면의 결정방향에 의한 증착막의 배향제어도 시도되고 있다[15].

이상 유기초박막의 의의와 기능에 대하여 논의 하였지만, 이들은 유기분자 단독으로서의 기능을 고려한 것이 대부분이었다. 그러나 실제로는 앞에서 언급한 것과 같이 유기분자의 초박막화 및 복합화 등에 의한 전자기능의 발현이 중요함으로 분자를 질서있게 배열시키는 기술이 필요한 것이다. 분자의 배열에 외부에서 제작에너지를 제어하면서 유기박막을 제작하는 것이 아니라 유기분자가 가진 특성을 자연적으로 이용하는 방법을 생각하여야 할 것이다. 또한 유기초박막의 연구에는 초박막이기 때문에 그 평가가 곤란하므로 평가기술의 개발도 동시에 이루어져야 할 것이다. 최근 STM을 이용하여 유기초박막 분자의 구조가 밝혀지고 있으며[17], 투과형전자현미경에 의해서 LB 누적막의 균일성이 밝혀지고 있다[18].

4. 초박막의 특징

전기전자재료용 유기재료의 경우에 단일재질 만으로써 이용되는 것은 거의 없으며 반도체 금속과의 복합화는 당연하며 유기물 자신도 복합 다층화하여 목적에 적합한 성능을 최대한으로 발휘시킬 수 있는 연구가 최근 이루어지고 있다. 두께 100Å이하의 박막을 기능에 따라 적층하여 한종류의 유기박막에서는 나타나지 않던 여러기능을 발휘시켜 필요한 기능을 얻으려는 경향은 앞

으로도 더욱 강력하게 요구될 것으로 예상된다. 따라서 이 경우에 막과 막사이의 계면문제, 단부자층에 가까운 초박막 형성기술이 문제시 되고 있다. 일반적으로 박막의 구조는 기판위에 처음 누적된 초박막인 단분자층의 배열에 크게 영향을 받으므로 초박막의 구조가 제어 된다면 막 전체의 구조도 제어하여 제작이 가능하게 된다. 또한 초박막의 물성은 계면현상이 지배적이기 때문에 막의 계면상태를 파악하는데도 최초의 단분자층의 배열상태가 도움이 된다.

유기초박막의 특징 가운데 분자배열의 제어가 가능하다는 것은 대단히 중요한 것이다. 예를들면 chain길이가 긴 분자가 기판평면에 수평으로 배열되어 누적된 막과 기판에 수직으로 배열되어 누적된 막 사이에는 막 자체의 전기적, 광학적 성질이 서로 다르게 나타난다.

그림 5에 LB막을 이용한 수직, 수평방향의 분자의 배열상태를 나타내었다. 이 경우, 수평방향은 10^{-7}S/cm정도의 전기전도도가 관측되어 큰 이방성이 발현되었다[18].

이와같이 막의 성질을 향상시키기 위해서는 기능에 따라서 분자배열을 시킨 막을 만들 필요가 있다. 높은 도전성과 초전도성을 나타내는 전하이동착체결정의 경우에는 앞에서 언급한 것처럼 분자가 등간격으로 적층된 column을 구성하고 있기때문에 전자의 방출이 용이한 donor성 분자의 column과 전자의 수용성인 acceptor성 분자의 column으로 상호 전자의 이동이 가능하게

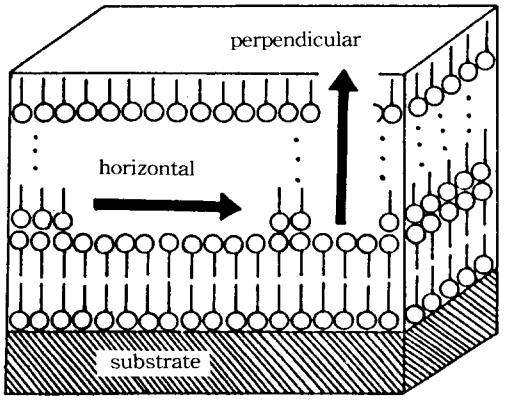

그림 5. LB막의 이방성

된다. 분자를 어떤 pattern으로 배열하여 집합화 하면 분자 각각에서는 나타나지 않던 기능을 발휘시킬수가 있다. 광도전성, 광기전력성, 메모리성, 정류성, 스위칭특성, 이방성 등 각 특징에 적합한 기능을 나타낼 수 있도록 분자배열을 하여야 한다. 따라서 분자사이의 상호작용하는 힘, 분자와 기판사이의 상호작용, 분자의 결합 등을 이용하여 기능에 맞는 분자배열을 어떻게 할까 하는 것이 유기전자재료 개발의 key point일 것이다.

유기물질, 무기물질에 관계없이 일반적으로 박막은 일조의 준안정상태의 경우가 많고 박막의 제작방법이 다르면, 막의 구조도 다르게 되는 점에 주의하여야 한다. 박막은 제작장치, 제작조건 등에 크게 의존하므로 출발원료가 같을지라도 막의 성질은 같다고 할 수 없다. 따라서 여러가지 박막제작법 가운데 희망하는 분자배열에 적합한 방법을 선택하여 제작조건을 찾아내어 제작된 막의 성질을 평가하며 다시 제작조건을 바꾸어가면서 박막을 제작하여 제작된 박막을 평가하는 이와같은 순서를 반복하여 분자배열이 되어 있는지 어떤지를 검토하여야 할 것이다.

5. 초박막과 미세화기술

LSI기술의 장래에 대한 전망은 앞으로 약 10년 정도는 지금과 같은 발전으로 미세화가 진행되어 Si집적도는 순조롭게 증가할 것으로 예상이 된다. 이것은 광 lithography의 한계인 0.2㎛정도에 이르게 될 때까지 발전이 계속되어 집적도는 10^8소자/chip에 이를 것으로 추정되지만 wafer scale 집적을 이용하면 이것보다 1 order 큰 집적도가 가능할 것이다[6~8].

회로선폭의 size가 0.2㎛가 되면 lithography 기술 뿐만 아니라 MOS device자체의 속도한계와 발열 등이 문제시 된다. 만약 MOS를 대신할 혁신적인 LSI device가 개발되어 그 장점이 충분히 확인된다면 여러 종류의 X선노광방식이 개발되어 미세화기술도 발전될 것이므로 광 lithography의 한

계도 돌파되어 보다 1단계 높은 기술로 이어질 것이다. 그러나 상기와 같은 발전이 되어도 대량생산 level에서는 0.1㎛을 돌파하는 것은 곤란할 것으로 예상된다.

0.1㎛이하의 미세영역에서는 어떤 형태의 LSI기술이 가능할까? 여러 device를 인공적(인위적)으로 가공하여 배선하는 현재의 사고방식으로서는 이 영역에서는 불가능할 것이다. 현재 기술의 한계를 초월하는 새로운 기술은 LSI기술 보다는 한단계 높은 기능을 가진 혁신적인 기술이여야만 사회적 요구에 호응되어 진보 발전될 것이다. 이러한 기술이 차세대의 중심기술이 될 것이 틀림없다.

이것은 종래의 회로, device, 재료 어느 것으로도 분류되지 않는 새로운 개념이다. 이 새로운 개념을 목표로 system, architecture, circuit, device, material등 각 분야의 지식을 융합하여 새로운 idea를 전개할 필요가 있다.

최근 신소재 device로서 초전도계면현상, 양자효과 등 여러 물리현상을 이용한 device가 많이 연구되고 있다. 그러나 이들은 대부분이 현재의 중심기술인 MOS 및 bipolar transistor와 본질적인 차이가 없으며, 여러개의 device를 가공하여 서로 배선하는 LSI기술의 범주로부터 벗어날 수도 없다. 이들 새로운 device가 성능을 발휘하는 것은 초고속응용소자 또는 특정한 용도의 센서에 불과한 것이 대부분이다. 따라서 LSI 한계를 초월하는 hard ware는 transistor 와 유사한 device로서는 곤란하다.

이것은 여러기능의 집합체이면서 미세가공이나 배선을 필요로 하지 않는 자기자신이 정보처리 동작을 하는 재료 system이어야할 것이다. 즉 재료의 구조, 조직 등의 작용에 의하여 자연적으로 정보처리가 이루어지는 것으로 이를 정보처리기능체 라고 부르기도 한다[6~8].

6. 초박막 바이오센서[20]

최근 바이오센서의 개발연구가 여러분야에서 활발하게 이루어지고 있지만 바이오센서의 미소화와 생체기능과의 복합화, 적합화 등이 매우 중요한 과제로 대두되고 있다. 바이오센서를 미소화하면 바이오센서를 집적화하고 다기능화 한다면 하나의 센서로 몇 종류의 화학물질을 한번에 계측할 수가 있다. 또한 생체내에 삽입하여 장기의 모니터링을 할수도 있다. 이러한 미소한 센서에 이용하는 트랜스듀서는 반도체소자와 반도체의 가공기술을 이용하여 만들어지는 마이크로 전극이 가장 대표적인 것이다.

예를들면, 전압의 형태로 신호를 증폭할 수 있는 전계효과형 트랜지스터(FET)[21]는 질화실리콘으로 피복되어 있고 gate가 트랜스듀서로서 사용된다. 이 gate위에 효소를 고정하면 폭 0.4mm, 길이 5mm라는 미소한 효소센서를 제작할 수 있다. 여기서 이용되는 트랜스듀서의 트랜지스터는 수소이온 농도를 측정하기 위하여 개발된 것으로 gate 위의 발효반응으로 생성하는 수소이온 농도의 변화를 계측하고 이것을 전기신호로 변환하여 그 계측된 값으로 원래의 화학물질을 측정하는 원리를 이용하고 있다.

또한 실리콘의 미세가공기술을 사용하여 반응이 일어나면 전류가 흐르는 미소전극도 개발되고 있다. 이것을 과산화수소나 산소를 계측할 수 있는 미소전극을 만들고 이 표면에 산화효소를 고정화하면 각종 화학물질의 측정이 가능하게 된다. 특히 마이크로센서의 표면에 특수한 고분자막을 피복하면 이것을 체내로 삽입할 수도 있다.

한편 사용되고 있는 반도체소자의 gate도 미세가공기술의 발달로 인하여 점점 미소화되고 있다. 이 초미소 gate에 효소분자를 고정화시킨 분자바이오센서의 출현도 이루어질 것으로 생각된다. 즉 바이오센서는 분자디바이스의 시대로 돌입하고 멀지않은 장래에 DNA를 센싱하려고 하는 데까지 가게 될 것으로 예상이 된다. 그림 6은 분자바이오센서의 위치를 도식화한 것이다[22].

새로운 디바이스(device)나 시스템(system)을 연구 개발하고자 할 때 생체기능 mechanism은 하나의 좋은 모델을 제공해 준다. 생물의 감각기관에 이어서는 각종 화학물질의 수용막, 수용단백질의 조성과 형태의 중요성이 강조되고 있으며, 새로운 센

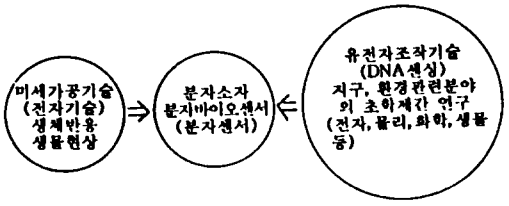

그림 6. 분자바이오센서의 위치

서의 연구 개발에 있어서도 분자 level에서의 생체기능을 모방하고자 하는 연구가 진행중이다. 특히 단분자막의 제작법으로 널리 알려져 있는 LB법에 의한 생체막을 모방한 수용막 제작은 매혹적인 연구 분야로 주목받고 있다.

특히 바이오센서의 선택성은 주로 인식부위의 우열에 의해 크게 좌우된다고 알려져 있다. 따라서 이 인식 부위의 제작법으로 LB막을 사용하여 연구하고자 하는 것은 LB막이 다음과 같은 특징을 가지고 있기 때문이다[22]. LB법은 상온상압의 성막법이므로 파괴되기 쉬운 유기분자를 비교적 안정하게고밀도로 배열할 수 있다. 또한 단분자막의 성형법으로 막의 구조와 크기가 정밀하게 제어 가능함으로써 표면 계면에 의존하는 바이오센서의 제작법으로 유력하다. LB막은 생체 이중막의 한쪽을 구성 단위로 막을 형성하므로 유사(인공) 생체막구조를 간단히 제작할 수 있으며 막에 기능성을 부여할 수 있어 생체화학 수용기를 모방한 바이오센서의 제작에 가장 유리하다.

그러나 효소나 항체와 같은 생체고분자를 LB법으로 누적시키는 것은 그렇게 간단하지는 않다. 예를들면 수용액중에 염 등을 용해시켜 친수성 단백질 분자를 강제적으로 수면위에 띄우면, gas/liquid계면의 표면장력에 의해 분자사슬(molecular chain)이 풀려 고차 구조가 무너져 효소나 항체의 활성을 상실하는 경우가 많다.

Fromherz[23]는 이와같은 문제점을 해결하기 위해 LB법과 액상 흡착법을 결합시킨 단백질 분자막의 제작 방법을 고안하였다. 장치는 여러개로 구분된 수조(trough)와 2개의 가동 barrier로 구성되어 있다. 막의 제작은 그림 7에서와 같이 우선 arachidic acid등의 지방산 분자를 완충 용액의 수면위에 전개시킨 다음 이 전개막을 적당한 표면압으로 압축시켜가면서 단백질 용액의 위로 이동시킨다. 이곳에서 일정 시간 단백질을 유기단분자막에 흡착시킨 후, 본래의 수면위로 이동시켜 일반적인 LB법으로 수면위에 기판을 수직 혹은 수평으로 상하 운동시켜가면서 막을 누적시킨다. 이런 방법을

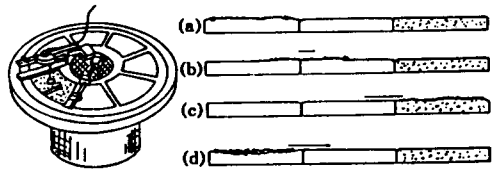

그림 7. Fromberz의 다수조형 누적장치 및 LB막의 누적

응용하면 GOD(glucose oxidase)를 누적시킨 글루코스 센서를 제작하여 GOD 누적조건과 효소의 활성 및 센서의 특성 사이에 밀접한 관계가 있음이 확인 가능한 것이다.[24]

그림 8은 GOD를 흡착시킨 수면위의 단분자막을 기판위에 2층씩 누적시켜 LB막의 효소활성을 조사한 것이다. 효소가 지질에 흡착할 때의 표면압과 단분자막을 기판위에 누적시킬 때의 표면압을 변화시켜 실험하였고 또한 누적막의 안정성을 테스트하기 위해 막을 형성한 직후(흰색 막대그래프)와 누적막을 인산 완충 용액으로 20회 세척한 후(검은색 막대 그래프)의 막의 형성을 측정하였다. 그림 8에 나타낸 것과 같이 고활성의 GOD2는 막을 형성한 직후는 높은 활성을 나타내었으나 세척에 의해 활성이 크게 저하됨을 알 수 있었다.

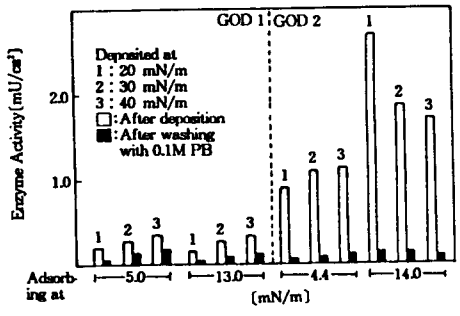

그림 8. GOD 고정화 LB막의 효소활성

이에 비하여 저활성의 GOD1은 초기 활성은 낮으나 세척하여도 활성치는 거의 변화하지 않았다. 이것은 효소 흡착 전후의 π-A곡선의 변화에서 밝혀진 바와 같이 효소의 지질 단분자막에 흡착상태가 누적후의 막의 안정성에 큰 영향을 미친다는 것을 나타내는 결과로 생각된다[20].

7. 초박막 가스센서[22]

현재 가스센서는 주로 무기 반도체의 다결정인 소결물을 사용하고 있다. 이들소자는 두껍고 극히 다공성이어서 표면적과 체적의 비가 크며 센서의 감도도 큰 반면 가스분자가 내재된 공극의 표면에 흡착되어지므로 응답속도가 느리다 아것에 비하여 LB막을 이용한 가스센서의 경우에는 가스분자가 센서의 표면에 세밑충전에 가깝게 배열된 감응성막과 반응하므로 센서의 응답속도가 빠르다. 현재까지 연구되고 있는 LB막을 이용한 가스센서는 다음과 같다.

가스분자가 흡착하면 전기저항이 변화하는 유기 반도체로는 방향족 탄화수소 phthalocyanine(Pc), β-carotin등이 알려져 있으며, Pc는 가스센서의 감응성막으로 광범위하게 연구되고 있다. Baker등은 비대칭치환형 CuPc를 IDT(inter digistal transistor)전극위에 누적(8층, Z형)시켜 NO_2가스에 대하여 도전율의 증가현상을 관측하고 최소 수 ppm의 NO_2 농도를 측정시간 1분 정도에서 측정 가능함을 알았다[25]. 이것은 NO_2분자가 흡착하면 Pc 분자환에서 π전자를 주고받는 정공이 유기되기 때문이다. 그 외에도 금속 porphyrin착체, pyridinium TCNQ전하이동착체를 사용한 NH_3, O_2, Cl_2, I_2 가스의 측정이 보고되고 있으나 검출 가스의 종류가 한정되어 있으며, 필요한 LB막의 누적층수가 많기 때문에 응답이 늦다는 문제점 등이 있다.

수정진동자나 SAW(surface acoustic wave) 디바이스의 표면위에 가스 흡착막을 코팅하여 두면 이들 막에 흡착한 가스분자에 의한 아주 미세한 막의 질량변화는 진동자의 공진주파수 f의 변화를 가져오게 된다. 질량증가 △m과 주파수의 변화 △f와의 사이에는 다음식이 성립한다.

$$\triangle f = -Kf^2\triangle m$$

만약 공진주파수 10 MHz의 AT-cut 수정진동자를 사용하면, f가 1 Hz정도까지 비교적 간단히 측정 가능하므로 질량변화 1 ng정도는 관측이 가능하게 된다.

Roberts등은 감응성 tricosanoic acid(TA) 및 tetra-4-tert-butyl silicon Pc(ttb Pc $SiCl_2$)의 LB막(5층)을 사용하여 NH_3와 H_2S 가스에 대한 주파수 변화를 살펴보았다[28]. 가스의 농도를 5~100ppm 변화시킨 결과 그림 9에 나타낸 것처럼 공진주파수가 가스농도에 비례하여 변화되었고, TA막은 H_2S 가스에 대하여 ttb Pc $SiCl_2$ 막은 NH_3 가스에 대하여 민감하게 반응하였다.

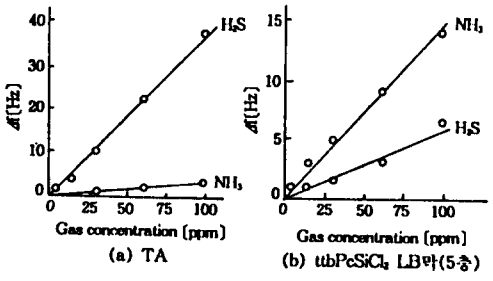

그림 9. LB막을 피복한 수정진동자의 H_2S와 NH_3 가스에 대한 응답성(22℃)

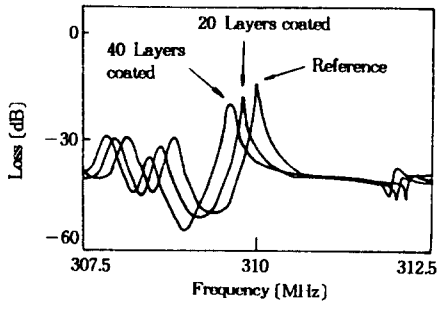

그림 10. LB막 누적층수에 따른 SAW 디바이스의 주파수 특성

필자의 연구실에서는 공진주파수 310 MHz인 two-port-SAW 공진형 디바이스를 이용하여 LB누적막에 따른 주파수특성의 변화를 관측하여 SAW디바이스 표면위에

천연지질의 LB막이 형성 가능함을 확인할 수 있었다[27,28]. 즉 기림 10에 나타낸 것과 같이 누적막수에 비례하여 중심 주파수가 감소하였으며, 삽입손실이 증대함을 알 수 있었다. 또한 각종 천연지질막을 누적시킨 6채널 SAW디바이스를 이용하여 각종 유기가스에 대한 응답성을 살펴본 결과 각각 특이한 응답패턴을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 패턴인식 mechanism을 도입함으로써 후각센서로서의 개발 가능성이 확인되었다(그림 11 참조).

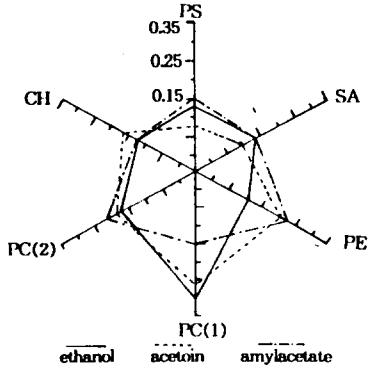

그림 11. 각종 냄새물질에 대한 지질을 피복한 SAW 디바이스의 응답패턴 비교

한편, 맛과 냄새의 측정, 인식 시스템은 아직 충분히 밝혀지지 않는 점이 많지만 맛이나 냄새들을 인식할 수 있는 다기능센서의 개발을 향한 기초적인 연구가 최근 이루어지고 있다. 맛과 냄새센서를 개발하려는 연구방법의 하나는 생체막에서 이루어지고 있는 맛과 냄새의 인식을 모방하는 시스템이다. 우리의 맛 또는 후각세포에는 특수한 수용기가 당이나 아미노산 등을 검지한다는 것이 밝혀지고 있다. 생체모방에 의한 맛과 냄새센서는 이 수용기를 지질이중막으로 코팅시킨 소자와 반도체 기술을 이용한 전극을 조합시키면 개발이 가능하게 된다.

필자의 연구실에서는 앞에서도 기술한 것과 같이 SAW 디바이스를 이용하여 냄새센서를 개발하고 있다. 이때 지질막은 LB법을 이용하여 아주 얇은 초박막(Å order)을 균일하게 배열, 배향시킬 수가 있으며, LB막은 분자 하나의 두께와 분자의 방향이 동일한 단분자막을 누적시켜서 인공생체막을 만들게 된다. LB법에 의해 제작된 인공생체막을 수정진동자 위에 고정화시키며, 고정화시킨 LB인공생체막에 냄새가 나는 물질이 붙으면(냄새분자가 흡착되면) LB 인공생체막의 구조가 변화하여 음파의 주파수변화가 발생하여 냄새물질의 종류에 따라서 여러가지 패턴이 얻어진다. 이것을 컴퓨터(장래에는 바이오컴퓨터 혹은 신경컴퓨터)로서 패턴인식을 시켜서 어떤 냄새인가를 식별하려고 하는 것으로 이것은 생물이 냄새를 맡는 것과 같은 원리와 형태로 냄새를 검출하려는 연구의 하나이다. 즉 장래의 분자바이오센서 개발을 위한 연구의 한 방법으로서 현재의 우리들 실정에 가장 적합한 접근방법으로 필자는 생각하고 있다. 또한 다가오는 21세기 정보화사회의 중심기술로서 확신되고 있는 분자 시대에 능동적으로 대처하기 위하여 분자소자의 연구개발도 바이오센서 연구와 같은 맥락으로서 진행시키고 있다.

8. 결 론

이상 유기물질을 이용한 초박막화기술에 대하여 논의 하였으며, 초박막화 가술가운데 두께 size가 100Å 전후인 Langmuir-Blodgett(LB)법을 중심으로 초박막에 따르는 여러특징 의의 기능 등에 대하여 기술하였다. 또한, LB초박막을 이용한 응용연구로서 현재의 기술로서 가장 가능성이 있으며 실현가능한 분야인 센서의 개발에 대해 필자의 연구실에서 관심을 갖고 있는 가스센서 및 냄새센서 에 대하여도 논의 하였다.

현재의 LSI 기술의 한계를 타파할 수 있는 정보처리기능체는 과연 어떤 기술일까? 그 동작 mechanism은? 21세기 정보화사회에서는 어떤기술이 중심 Technology일까? 농경사회, 산업사회, 정보화사회로 이어지는 과학기술의 발전과정을 돌이켜보면, 전기공학으로 부터 시작하여 오늘날 전자시대, 다음은 광의 시대 또는 생명체(생물체)의 시대로 발전될 것이 예상된다.

필자의 연구실에서는 material, architecture, device의 관점에서 새로운 정보처리기

능체에 approach를 희망하고 있다. 이를 실현시키는 구체적인 방법의 하나로서 분자, 원자 order의 size에 가장 가까운 시술로써 초박막기술을 생각하기에 이르렀으며, 특히 유기생명체가 가진 기능을 전기, 전자기술로서 활용하려는데 흥미를 가지고 있다. 유기분자 지신이 가진 기능을 스스로 제어하여 희망의 특성을 발휘하려는 분자소자, 바이오칩(소자), 바이오컴퓨터, 센서 등의 가장 기본적이며 기초적인 기술로서 분자의 거동을 전기적인 방법으로 조사 분석하고 있다. 이 분야의 앞으로의 발전이 기대된다.

끝으로 본 기술해설에서 언급한 내용 가운데 많은 부분은 홍익대학교 강도열교수, 동아대학교 장상목교수와의 공동연구에 의해 이루어진 내용임을 밝혀두며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1) F.L. Carter, ed: "Molecular Electronic Devices" , Pro. 1981, Workshop on Molecular Electronic Device(1982) Marcel Dekker, Inc, N. Y.
2) Y.S. Kwon: "Study on Conduction Mechanism and Charge phenomena in Hetero Structure of LB Ultra Thin Films" , Ph. D. Dissertation, Tokyo Inst. of Technology Japan, 1987.
3) C.W. Smith et al: "Thin Solid Films " , 132, p 125(1985)
4) 齋藤省吾: "化學と工業" , 38(10), p24 (1985) "表面", 14(5), p277(1976)
5) 권영수, 강도열: "유기재료를 이용한 신기능소자(1) 미래의 전자소자", 전기설비6(9), p14(1989)
6) 권영수: "분자소자", 대한전자공학회지, 16(5), p434(1989)
7) 권영수, 강도열: "신기능소자 개발의 행방" 대한전기학회지, 37(8, 9, 11월호), (1988)
8) 권영수, 강도열, 히노다로: "Langmuir-Boldgett막과 미래의 Elecdtronics소자", 전기전자재료학회지 2(1), p1~13,(1989)
9) H. Usui et al: "Formation of an Organic Cluster Beam and its Applications to Film Formation", Proc. Int'. Engineeting Congress, ISLAT' 83, Kyoto, p 124(1983)
10) 鈴木: "耐熱性 LB膜お 用いた InP FET の試作", 電子情報通信學會技術研究報告, OME 87-13, P41(昭 62)
11) G.G. Roberts et al:"Electronic Devices incorporating Stable Phtalocyanine Langmuir-Blodgett Films", Thin Solid Films 132, p113(1985), ibid, 132, p63 (1985)
12) W. Schutt et al: "Resonance Tunneling in Molecular Layer Systems", ibid., 31, p275(1976)
13) A. Barraud, et al: "Structure and properties of an N-Docosyl Pridinium Langmuir-Blodgett Multilayers", ibid, 122, p125(1985)
14) 原他: "日本化學會 秋季 豫稿集", p631 (昭 61)
15) 岡田: "高品質有機系薄膜の構造と構造評價", 應用物理, 56, p587(昭 62)
16) 尾上, 森泉: "酵素固定化 LB膜お モッグルコースセンサ",電氣學會論文誌, 107-A, p97(昭 62)
17) D.P.E. Smith et al: "Images of a lipid bilayer at molecular resolution by scanning tunneling microscopy", Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A. 84, p969(1987)
18) 伸矢忠雄: "目で見る化學 最前線" LB累積膜の姿おとらえる", 化學, 42,p8(1987)
19) 강도열 외 4人: "LB초박막의 누적기술과 이방성전기전도", 전기학회논문지 40(1)p82-90(1991)
20) 장상목, 권영수: "LB막 누적기술의 화학센서에의 응용", 전자공학회지 18(9) p683-688(1991)
21) S. Caras and J. Janata: Anal. Chem. Vol. 52, p 1935(1980)
22) 권영수, 장상목: "바이오센서의 현황과 개발동향", 전기설비 9(11) p28-31 (1992)

23) P.Fromberz, Biochim. Biophys. Acta., Vol.225, p382(1971)
24) M. Shriyudthasak, H. Yamagishi and T. Moriizumi, Thin Solid Films, Vol. 160, pp. 463-469(1988)
25) S. Baker, G.G. Roberts, M.C. Petty, IEEE Proc. vol.130, no.5, p.260(1983)
26) J.F. Ross and G.G. Roberts, Proc. 2nd Int. Meet on Chemical Sensors, Bordeaux, p.704(1986)
27) S.M. Chang et al., J. Biotechnology, vol. 16, p211(1990)
28) S.M. Chang et al., 2nd Molecular Electronics Symposium, p.35(1991)

著者紹介

권영수

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대학 전기공학과 졸업.1976년 경북대학 전기공학과 석사. 1988년 일본 동경공업대학 전자물리과 (공박). 1983년~88년 동경공업대학 공학부 연구원. 1993년 현재 동아대학 전기공학과 부교수. 당 학회 편수위원.