

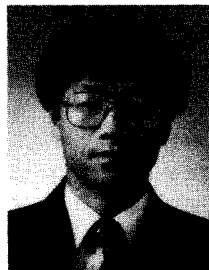
# 유기 초 박 막

이 해 원

## 1. 서 론

오늘 한양대학교에서 초청한 1985년도 노벨물리학 수상자인 독일의 Klaus V. Klitzing 교수의 "Miniaturization in Microelectronics : Where is the Limitation?"이란 제목의 초청강연을 듣고서 앞으로 다가올 21세기의 초소형 전자 및 광자소자에 대한 기술 및 실용화에 대한 관심이 더욱 커짐을 부인할 수 없었다. 그의 얘기대로라면 지금의 반도체 미세가공기술은 최초의 크기가 서브마이크로미터인 전자 소자로부터 원자나 분자단위의 소자(device)를 만들 수 있는 수준까지 발전하여 마침내는 1959년 미국의 물리학자인 Richard Feynman이 예측한 바와 같은 원자크기의 전자소자의 실현도 가능하다고 한다. 이러한 나노미터크기의 나노소자에 의해 저장할 수 있는 기억용량은 최근 삼성전자에 의해서 세계최초로 개발된 256메가D램보다도 훨씬 큰 테라(10<sup>12</sup>)비트 급일 것으로 예상되며, 이와 같은 수준의 초고 집화 기술에 의한 정보 및 통신분야의 파급효과는 엄청날 것으로 생각된다. Klitzing교수는 현재 GaAs나 III-V족 화합물 반도체 물질을 molecular layer deposition(MLD)이나 molecular beam epitaxy(MBE) 등의 방법을 이용하여 원자수준의 층상구조 superlattice로 제작한 quantum well과 quantum dot구조에서의 전자 및 광전자효과에 의한 극소형 소자로의 가능성 연구를 하고 있다. 그는 궁극적으로는 자연계에서 널리 알려져 있는 생체모방계인 quantum cellular automata와 같은 생체소자를 만들고자 하며, 분자소자를 만드는 방법중의 하나로 scanning tunneling microscope(STM)를 이용한 개개의 원자제어에 의한 원자단위소자의 제작 가능성을 제안하였다. 필자는 그가 예측한 미래의 원자제어에 의한 신기술을 이용한 생체모방계 분자소자의 실현가능성을 생각하면서, 기능성 유기물을 이용한 분자수준의 초박막에 관한 연구분야와 그 응용가능성에 대하여 다시 한번 곰곰이 생각하지 않을 수 없었다.

유기초박막에 관한 연구는 미국, 일본, 독일과 영국을 중심으로 1980년대 초부터 지금까지 기초 및 응용분야에 대해서 많이 진행되고 있다. 특히 금년 7월말 서울에서 개최된 합성금속 과학기술 국제회의(International Conference on Science and Technology of Synthetic Metal : ICSM '94)와 10월 초순경 일본에서 개최된 한일공동포럼(Korea-Japan Joint Forum '94 : Organic Materials for Electronics and Photonics)에 참가한 참석자의 수와 발표 논문수가 급격히 증가하고 있는 것으로 보아서 국내외의 이 분야에 대한 관심도가 대단함을 알 수가 있다. ICSM'94에 발표된 많은 논문 중 관련된 연구분야로는 전도성고분자, 유기전하이동염, 유기초전도체, 비선형광학재료, 유기강자성재료, 분자집합체, 분자전자관련응용 및 소자제작 등이 주류를 이루고 있었으며, KJF'94에서는 비선형광학, 액정, 전도성고분자, 광기록매체, 전기발광 및 유기초박막의 제조 및 응용에 관한 최근의 연구 결과 및 발전 방향 등에 대한 발표가 있었다. 아울러 이러한 국제 학술 회의에 참석한 사람들이 화학, 물리, 재료, 전자 및 생물 분야의 전문가들이 대부분인 것만으로도 유기초박막에 관련된 기초 및 응용 연구에는 여러 분야의 전문가들에 의한 복합적인 협동연구가 매우 필요할 뿐만 아니라 유기 및 고분자 분야의 역할이 아주 크다고 할 수 있다.



**이해원**  
 1980~ 서강대학교 화학과 졸업  
 1985 University of Houston 박사 (화학)  
 1986~ University of Texas at Austin 연구원  
 1988~ 한국화학연구소 선임, 책임연구원  
 1993 원  
 1993~ 한양대학교 자연과학대학 화학과 현재 부교수

### Ultrathin Organic Films

한양대학교 화학과 부교수(Haiwon Lee, Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

표 1. Progress of DRAM Development by Samsung Electronics in Korea

| 구분                     | 64KD램       | 256KD램      | 1MD램        | 4MD램        | 16MD램        | 64MD램        | 256MD램       |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| 개발시기                   | 84년         | 85년         | 86년         | 88년         | 89년          | 92년          | 94년          |
| 일본과의 개발격차              | 약 4년        | 약 3년        | 약 2년        | 약 6개월       | 동 일          | 추 월          | 추 월          |
| 칩사이즈(mm <sup>2</sup> ) | 13.42       | 16.94       | 26.88       | 39.36       | 92.95        | 209.3        | 328          |
| 셀 수                    | 65K         | 262K        | 1,048K      | 4,194K      | 17M          | 67M          | 268M         |
| 디자인볼                   | 2.4 $\mu$ m | 1.1 $\mu$ m | 0.7 $\mu$ m | 0.5 $\mu$ m | 0.42 $\mu$ m | 0.35 $\mu$ m | 0.25 $\mu$ m |
| 동작속도                   | 150ns       | 120ns       | 70ns        | 60ns        | 50ns         | 50ns         | 40ns         |
| 사용공정                   | NMOS        | NMOS        | CMOS        | CMOS        | CMOS         | CMOS         | CMOS         |
| 용량                     | 신문지         | 1/2매        | 2매          | 8매          | 32매          | 131매         | 524매         |
|                        | 글자수         | 4K          | 16K         | 65K         | 262K         | 1,048K       | 4,194K       |
|                        |             |             |             |             |              |              | 16,777K      |

이 글에서는 광, 전자, 생체에 관련하여 유기초박막의 응용 분야와 분자수준에서의 다양한 기능을 갖는 분자집합체(molecular assemblies)의 제조방법에 대해서 기술하고자 한다.

## 2. 마이크로일렉트로닉스의 한계

실리콘 반도체소자의 소형화는 반도체 가공기술의 발달에 힘입어 지속적인 발전을 거듭하여 거의 3년마다 4배씩 증가해 왔다. 우리 나라의 경우 70년대 중반 경에 4KD램을 출현시킨 이래, 최근 삼성전자에서 256메가D램의 개발을 완료하였고 이제는 앞으로 실용화될 1기가D램에 대한 연구를 진행하고 있을 정도로 기억소자 분야에 있어서는 거의 세계 최고 수준에 와 있다(표 1). 그러나 과학자들은 이와 같은 실리콘 반도체의 초고집적화에 대한 물리적 한계를 예측하고 있다.<sup>1-3</sup>

전자소자로서의 성능을 유지하면서 전자소자의 집적도를 높이고자 할 때에 기존의 무기물 전자 소자의 크기는 얼마나 작아질 수 있을 것인가? 만약 고체라고 정의할 수 있는 최소의 원자집단을 기본소자의 최소 단위로 정한다면 과연 하나의 고체는 얼마나 작아 질 수 있을 것인가? 수은과 금붕어(cluster)의 경우에 의하면 대략 1000개 정도의 원자가 모여서 최소 고체단위를 이루게 된다.<sup>4</sup> 이 1000개의 원자집단이 차지하는 체적은 한편당 10개의 원자가 3차원적으로 연결된 입방체 공간에 해당된다. 따라서 원자간의 거리를 0.5 nm로 가정하면 체적은 10<sup>-22</sup>cm<sup>3</sup>이 되고, 원자 집단으로 구성된 단위소자의 최대집적도는 10<sup>22</sup>cm<sup>-3</sup>이 된다. 이와 같이 계산된 최대 집적도는 사실상 전자소자로서 성능을 발휘할 수 있는 집적도의 한계치를 넘고 있음을 알 수가 있다. 따라서 실리콘 반도체 소자의 최소 크기가 0.1  $\mu$ m 이하일 경우에는 소자간의 양자 역학적 터널링 현상이나 스위칭 소자간의 열전달문제 등에 의한 물리적 한계와 기술적인 한계가 예측된다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로는 Klitzing교수가 연구하고 있는 양자효과를 이용한 양자소자의 제작이나 자연계에 존재하는 생체분자 프로세서의 모방연구가 제시될 수 있다. 자연계에 존재하는 핵

산이나 광합성 센터 내에서의 분자에 의한 정보 처리는 분자 정보 프로세서에 의해서 일어나므로 분자수준 크기의 소자연구는 매우 흥미로운 것이다.

## 3. 유기분자막의 제조

자연계에서는 분자들이 자발적인 단계를 거쳐서 여러 형태의 분자집합체를 형성하고 특정한 기능을 갖고 있는 예가 많다. 그 중에서도 bilayer구조를 갖는 생체 분자막(membrane)이나 일정한 방향성을 갖는 액정(liquid crystal)은 대표적인 예가 될 수 있다. 우리가 만약 이와 같이 잘 배열된 구조를 이해하고 인공적으로 분자들의 배열상태를 조작 또는 변경하는 기술과 분자 수준으로 크기를 극소형화하는 기술을 보유하고 있다면, 아마도 생체계에 존재하는 세포막이나 광합성센터 등과 같은 분자정보시스템과 유사한 인공 생체소자의 제작이 가능할 것이다. 그러므로 우선적으로 분자 수준으로 잘 배열되어 있는 분자집합체를 제조하고, 만들어진 막의 특성 연구를 하는 것이 중요하다.<sup>5</sup>

1919년 Langmuir에 의해서 친수성기와 소수성기를 갖는 유기분자가 물-공기 계면 위에서 단분자층을 형성하는 현상이 처음으로 발견된 이래 지금까지 연구되고 있는 Langmuir-Blodgett(LB) 분자막은 구조적으로 매우 이상적인 분자 구조체라고 할 수 있다. 일반적으로 공기-물 계면 위에 Langmuir분자막을 형성시키기 위해서 분자내의 친수성기와 소수성기를 갖는 양쪽성 분자가 필요하다. 분자들이 밀착하여 잘 배열된 분자막 형태의 구조를 이루는 원동력은 분자간의 친수성기 부분의 수소결합과 소수성 부분의 van der Waals인력이므로 Langmuir막을 이루는 분자의 범위는 어느 정도 한정되어 있다. 그러나 최근에는 일반적인 유기화합물과 고분자 화합물에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>6,7</sup>

LB막을 이루고 있는 분자는 분자를 구성하고 있는 기능기에 따라서 특별한 물리적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 그림 1에서와 같이 간단한 조작에 의해서 단분자나 고분자의 단분자막을 기판위에 매우 균일하고 일정한 형태로 수

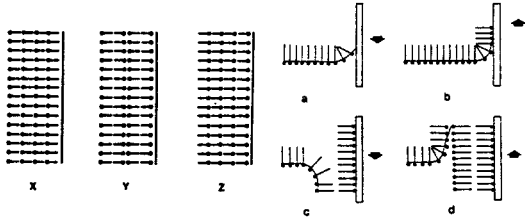


그림 1. (A) Deposition of multilayers by the Langmuir-Blodgett technique : (a) first immersion, (b) first withdrawal, (c) second immersion, (d) second withdrawal. (B) Structures of X, Y, and Z multilayers. X and Z type deposition do not normally guarantee that the multilayers will have the corresponding structure.

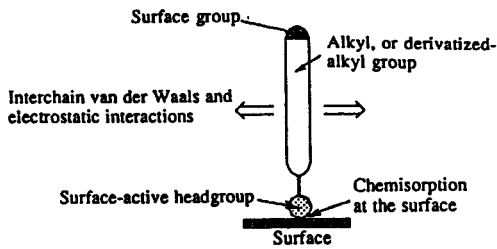


그림 2. A schematic view of the forces in a self-assembled monolayer.

nm에서 수백 nm의 두께로 자유롭게 적층시킬 수 있다. 공기 물 계면에 있는 단분자막을 실리콘 웨이퍼, 유리 슬라이드, 수정 슬라이드, 금속 박막 등의 다양한 고체표면에 전이시키는 방법으로는 전이방법과 전이조건에 따라서 그림 1(B)와 같이 X, Y, Z의 형태로의 다층구조를 갖게 된다.<sup>8</sup>

LB 분자막에 비해서 지난 80년대 초반부터 새롭게 연구 되어온 자기 집합(Self-assembled, SA) 분자막은 분자막 자체가 기관과 분자층 사이에 공유결합을 통해서 매우 안정한 결합을 이루고 있으며, 그림 2와 같이 특정한 기능기를 갖는 분자막이 유기 용액 내에서 기관위에 자발적으로 형성되기 때문에 새로운 나노유기 박막의 제조 및 특성 연구에 활용되고 있다.<sup>9</sup> SA막으로는 -OH 기능기를 가지고 있는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 표면과 반응하여 단분자막을 형성하는 유기실리코계 화합물,<sup>10</sup> 금표면위에 결합하는 thiol<sup>11</sup>과 disulfide 화합물,<sup>12</sup> 금이나 실리콘계 표면 위에 1차적인 결합 분자를 anchoring agent를 통해 다층 박막이 형성되는 질코니움인산 화합물<sup>13</sup>(그림 3 참조), 실리콘계 표면 위에 이온결합을 통해 만들어지는 다층 구조의 친양쪽성 화합물<sup>14</sup> 등이 있다. 이와 같이 화학결합을 통해서 제조된 SA 분자 박막의 물리적 응용연구는 현재까지 그다지 많이 진척되어 있지는 않지만, 비선형광학 특성을 갖는 분자막의 연구,<sup>15</sup> 분자 수준에서 생체내의 특정 분자와 상호 작용하는 '바이오 센서' 연구, 전도성 고분자를 연결한 '분자 전

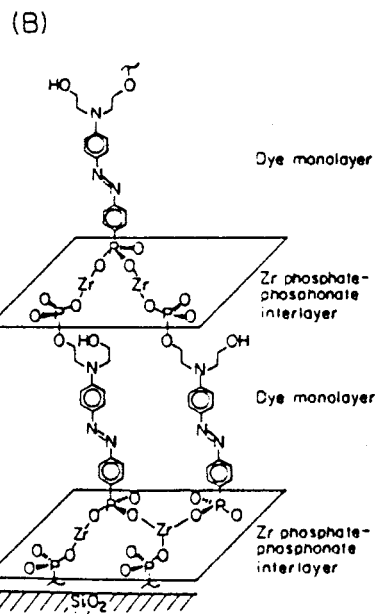
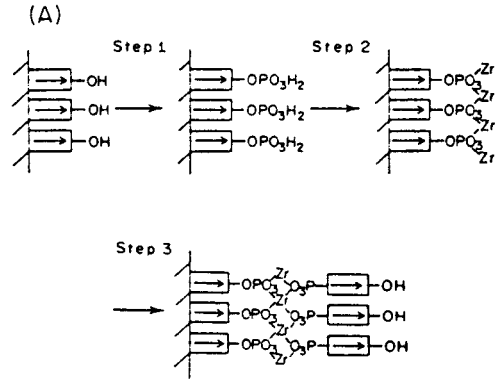


그림 3. (A) Self-assembly of organic multilayers with polar order using zirconium phosphate bonding between layer. (B) Idealized schematics of dye multilayer film.

선' 연구, 단분자층이 전자선이나 엑스선 등의 단파장 노출에 의해서 광반응과 현상과정을 거쳐 나노패턴을 형성하는 레지스트의 활용 등이 대표적인 것이다. 그림 3(B)는 2차 비선형광학 특성을 갖는 비선형 광학단을 비대칭구조로 한층 한층 여러 층으로 제조하는 과정으로서, 각각의 층 사이에 있는 광학단의 방향성을 최대한으로 유지함으로써 비교적 높은 이차비선형 상수 값과 높은 열 안정성을 유지시킨 SA 다층 분자막의 한 예이다. SA분자막이 LB분자막에 비해서 분명한 것은 분자막 자체의 안정성이 크고 여러 가지 형태의 기관위에 쉽게 만들 수 있기 때문에 앞으로 진행되는 실용화 연구의 결과에 따라서 그 응용 가능성이 매우 크다고 생각된다.

## 4. 응용분야

### 4.1 유기전도체

어떤 유기물질이 전도체의 성질을 갖느냐 안 갖느냐는 고체 상태의 에너지준위 전자구조에 의해서 좌우된다. 일반적으로 유기전도체는 무기재료와는 달리 거의 선택적으로 한쪽방향으로 전자를 이동하는 경향을 갖고 있으며, 구조적인 다양성과 용이한 가공성 때문에 실리콘과 갈륨비소를 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 유기재료의 종류를 크게 나누면, 전하이동착물(TTF-TCNQ 등)과 음이온라디칼염<sup>16~19</sup>(C<sub>22</sub>Py-TCNQ 등), 유기금속중(metal(dmit)<sub>2</sub> 등)과 conjugated 고분자(polyaniline 등)로 나눌 수 있고,<sup>16~19</sup> 이 중에서 전도성을 나타내는 대표적인 고분자물질은 그림 4와 같다. 전하이동착물은 electron donor와 electron acceptor분자의 상호작용에 의해서 형성되며, 일반적으로 결정성이 높다.<sup>20</sup> 1973년 TTF-TCNQ 착물이 발견된 이후, 전도성이 가장 좋은 착물로는 (TM-TSF)<sub>2</sub>X이 알려져 있다. 대부분의 전도성 착물은 단결정이나 미세결정분말이지만 Langmuir-Blodgett(LB) method를 이용한 초박막형 결정제조도 가능하다.<sup>21</sup> 최근에는 분자내의 결합과 불순물의 농도를 줄인 잘 고안된 thiophene oligomer를 LB막으로 형성해서 비교적 높은 carrier mobility를 얻은 보고도 있다. 1977년에 알려진 폴리아세틸렌은 소량의 산화·환원제의 첨가에 의해서 어떠한 유기물보다 더 나은 전도도를 갖으며, 최근에 알려진 도핑된 폴리아세틸렌은 구리만큼이나 전도성이 크다<sup>22</sup>(그림 5). 폴리아닐린의 활용범위로는 전기변색효과를 갖는 "smart window", 발광 다이오드(LED), 전자선레지스트 및 기체혼합물의 분리막 등이 있다.

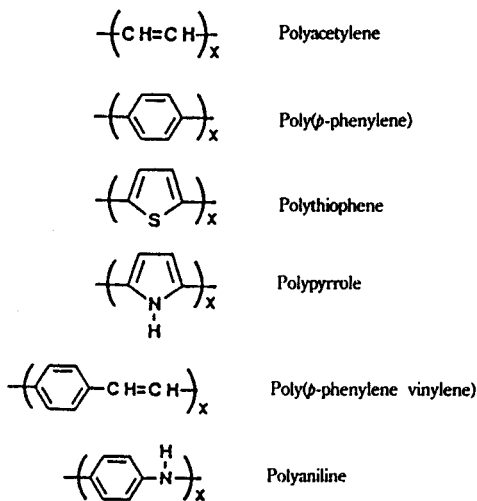


그림 4. Some common families of conducting materials.

유기반도체의 특성 중 무기반도체보다 더 매력적인 점은 전자적 성질을 조정할 수 있다는 것이다. 실리콘과 갈륨비소와 같은 무기물반도체의 경우에 정해진 에너지 준위에 의해 반도체의 특성이 이미 정해져 있는 반면에, 유기물반도체는 합성에 의해 처음부터 에너지 준위를 조정하여 마음대로 원하는 전자적 성질을 가질 수 있기 때문에 미묘한 성질의 소자제작에 이용될 수 있다. 폴리파이롤과 폴리티오펜과 폴리아세틸렌과 같이  $\pi$ 전자가 conjugated된 고분자 사슬은 전자정보를 가역적으로 전달하는 molecular wire로 사용이 가능하다. 실제로 3차원적인 결정 구조중 channel 구조를 갖는 Modernite나 기공구조를 갖는 Zeolite Y를 이용하여 그림 6과 같은 형태의 전도성 고분자를 이용하여 피롤분자전선을 만드는 것은 매우 흥미롭다고 본다. 이러한 분자 전선내의 switching, gating(출입통제), amplification(증폭)에 관한 기능은 분자자체의 전하이동을 변조할 수 있는 능력에 기인된다. 그림 7은 D- $\sigma$ -A형태의 분자를 사용한 molecular rectifier의 개념으로서 만약 그림과 같은 형태의 큰 분자가 두 금속 전극 사이에 샌드위치 모양으로 만들어졌다고 하면, 전자는 electron donor로부터 electron acceptor쪽으로 이동될 것이다. 그러나 이러한 분자 개념의 molecular rectifier의 제작은 매우 어렵다고 생각되며, 현재는 실험적으로 molecular photodiode로서의 활용 가능성이 보고되고 있을 뿐이다.

### 4.2 비선형 광학

최근 들어 비선형광학 물질에 대한 요구가 폭발적으로 증가하게 된 이유는 비선형광학 현상 및 이를 응용한 소자와 시스템 개발이 차세대 광기술의 핵심이 될 것으로 여겨

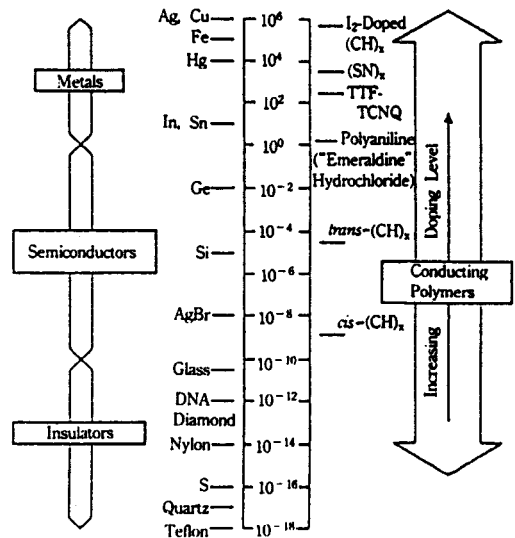


그림 5. Room temperature conductivity values for various organic and inorganic materials.

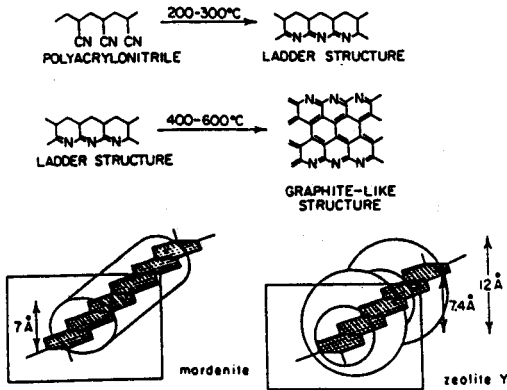


그림 6. Pictorial representation of Polyacrylonitrile in the bulk form compared to that in mordenite and zeolite Y.

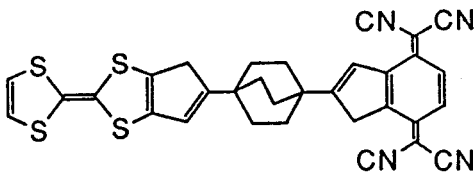


그림 7. Structure of D-σ-A type of molecule.

지기 때문이다. 지난 20여년 이상의 집중적인 연구를 통해 유기분자재료의 높은 비선형광학 특성과 소자화의 용이성이 입증됨으로써 기능성 분자 재료 연구에 대한 화학자들의 관심이 더욱 커지고 있다. 어떠한 물질들이 비선형 광학적 성질을 갖게 되는가를 알기 위해서는 먼저 비선형광학 현상을 이해해야 하지만 이 분야가 너무 광범위하므로 여기서는 비선형광학 물질의 종류와 특성 등에 대하여 간단히 살펴보고자 한다.<sup>24</sup>

이차 비선형 광학 특성이 우수한 분자의 기본적인 구조는 그림 8과 같이 벤젠이나 방향족 아조 그룹과 같은 π-전자 공역계에 electron donor와 electron acceptor의 기능기를 각각 서로 다른 쪽에 결합시킨 것으로서 분자들의 쌍극자 방향이 같은 방향으로 정렬될 때에 큰 이차 비선형 효과가 있게 된다. 이차 비선형 광학 재료의 형태로는 이미 잘 알려져 있는 LiNbO<sub>3</sub>나 KTP와 같은 강유전체 무기 결정 등이 있으나, 분자성 유기재료도 비선형 전자 분극률이 매우 크므로 각종 소자로 응용 할 수 가능성이 매우 크다. 이차 비선형 광학 단분자 물질 중 N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol (NPP)는 근적외선 광자를 변조 및 증폭할 수 있는 유기단 결정으로 잘 알려져 있다. 최근에는 유기단결정에 비해서 성형성과 가공성이 우수한 poled polymer<sup>25</sup>를 비롯하여 자기집합 분자막<sup>26</sup>과 Langmuir-Blodgett분자막의 제조기법을 이용한 새로운 유기고분자재료에 의한 높은 비선형성이 계속해서 보고되고 있으며, 특히 poled polymer의 비

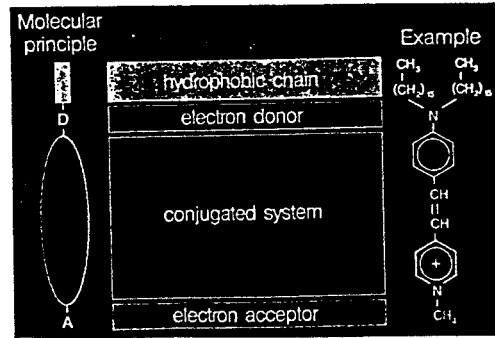


그림 8. Molecular principle of amphiphilic dyes for LB layer that can be applied for second harmonic generation.

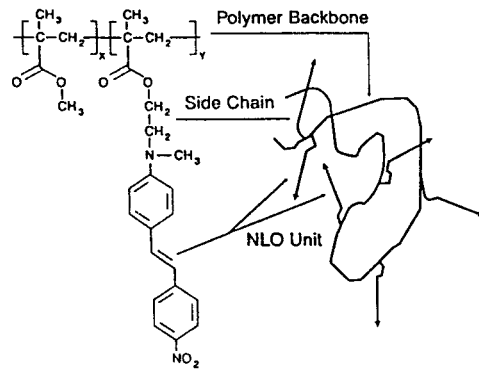


그림 9. Structure of P2ANS/MMA unit.

선형 광학 특성은 실용소자로 제작할 수 있을 만큼의 충분한 값을 갖으므로 집중적인 연구가 진행중이다.

그림 9는 methacrylate계통의 사슬구조에 4-methylamino-4'-nitrostilbene(DANS)의 NLO기능기를 붙인 P2ANS와 methylmethacrylate(MMA)를 1:1로 섞어서 만든 poled 고분자의 한 예가 된다.

삼차 비선형 광학특성이 큰 유기 고분자 재료로는 π전자 영역계 고분자인 polydiacetylene(PDA)가 대표적이며 지금까지 알려진 물질 중에서 가장 큰 삼차비선형 상수값을 갖는 것으로 보고 되고 있다. 비선형 광학 소재에 관한 응용연구는 세계적으로 매우 활발하나 아직까지는 실제 소자로 응용되고 있는 경우는 그리 많지가 않다. 이외에도 비선형광학 재료를 이용한 전자 발광(electroluminescent, EL) 표시소자는 차세대 정보 표시소자로서의 활용 및 시장규모가 대단히 크다. 특히 polyphenylenevinylene (PPV)를 이용한 EL소자의 활용연구는 상당한 실용화 수준까지 와 있다.

#### 4.3 센서

센서란 일반적으로 측정하고자하는 물질의 물리적/화학

적 성질의 변화를 선택적으로 포착하여 유용한 신호로 빠르고 민감하게 변환, 출력하는 장치라고 할 수 있다. 센서는 감지기의 기능에 따라서 물리센서, 화학센서와 생물센서로 크게 나눌 수 있다. 화학센서는 단일 물리량을 측정하는 물리센서에 비하여 측정하고자하는 화학물질과 선택적으로 반응하여 감지하는 것이며, 생물센서는 생체계의 감각기능을 모형으로 하여 감지소자에 생체물질을 이용하는 것이다. 따라서 화학적인 환경변화에 대해서 특별한 반응을 하거나 선택적인 감지기능을 갖는 분자인지물질을 초박막 형태로 센서의 변환장치(transducer)와 연계하여 제작하는 것이 아주 중요하다.<sup>27</sup>

표 2는 특정한 물질에 민감한 인지물질을 LB방법으로 센서 위에 단층 또는 다층 구조로 적층하여 센서 소자로 사용한 것으로서, 감지하는 물질에 따른 센서의 변환기능을 도표화 한 것이다. 분류된 여러가지 변환기능 중에서 특별히 관심을 끄는 것은 질량변화에 따른 진동자의 진동 주파수를 변화시켜서 측정하는 수정진동자미량저울(Quartz Crystal Microbalance, QCM)과 표면탄성파(Surface Acoustic Wave, SAW) 센서이다.<sup>28</sup>

수정진동자미량저울은 수정진동자의 공진주파수의 변화(대개 5~30 MHz)로 미세한 질량의 변화를 측정하는 것으로서 기체/고체 또는 액체/고체 계면에서의 ng이하의 질량변화를 측정할 수 있다. QCM을 이용하여 측정할 수 있는 대표적인 분야로는 습도 및 가스센서, 면역센서, 냄새센서가 된다. 그림 10(A)는 phospholipid에 biotin분자가

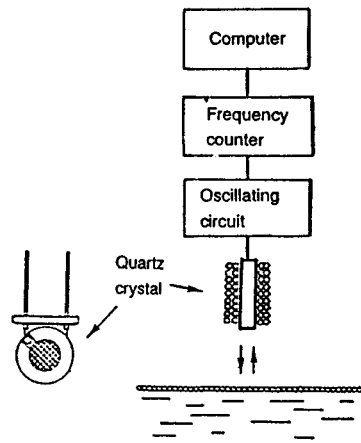
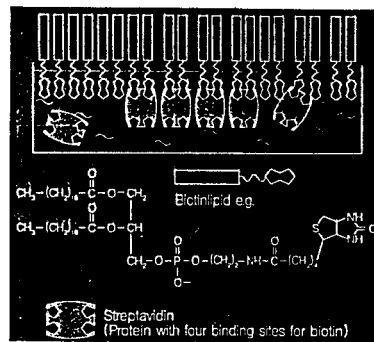


그림 10. (A) Schematic presentation of the surface binding of tetravalent streptavidin molecules at a monolayer containing biotin lipids, (B) Schematics of quartz crystal microbalance.

표 2. Chemical Sensors and Langmuir-Blodgett Film Applications

| Species detected            | Sensors based on the following transducers                             |   |                         |  |   |   |   |
|-----------------------------|--|---|-------------------------|--|---|---|---|
|                             | Electrochemical devices(electrochemical reaction, interface potential) |   |                         | Resistors (resistance modulation)  | Optical devices (absorption refractive index, scattering) optoelectronic, surface plasmon resonance | Acoustic devices(mass loading, elasticity, viscosity)       |   |
|                             | Potentiometric electrodes  | Field effect transistors (FETs)         | Amperometric electrodes |  |   | Quartz oscillators  | Surface acoustic wave (SAW) devices                           |
| Gas molecules               | Oxygen electrodes  | Pd FETs<br>Suspended gate FETs (SGFETs) | Oxygen electrodes       | Chemiresistors (NOx, Cl <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , DMMP) | Optical fiber oxygen sensors<br>NH <sub>3</sub> sensors*  | Humidity, Hg, NH <sub>3</sub> and H <sub>2</sub> S sensors* | NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S and H <sub>2</sub> sensors |
| Ions                        | BLMs   | pH ion-sensitive FETs (ISFETs*)         |                         |  | Optical fiber pH sensors  |   |   |
| Organic molecules in liquid | Enzyme sensors   | ENFETs*                                 | Glucose sensors         | Enzyme thermistors   | Biophotodiodes (enzyme-luminescence reaction)   |   | Enzyme ultrasonic sensors                                     |
|                             | Immunosensors<br>Immuno electrodes*<br>BLMs                            | Immuno-FETs (IMFETs)                    |                         |  | SPR immunodetectors<br>Luminescent immunosensors  | Immuno-oscillators  | Immuno-SAW devices  |

\* LB film sensors.

공유결합으로 붙어있는 바이오 물질을 물 표면 위에 잘 배열시킨 것으로서 biotin분자는 tetravalent streptavidin receptor분자의 선택적인 결합장소로 작용하게 된다. 그림 10(B)는 일반적인 LB막을 QCM전극위에 균일하게 적층하여 생체센서 활용할 수 있는 개념도이다.

표면 탄성과 센서는 QCM센서보다는 더 높은 주파수(대개 100~200 MHz)에서 작동하기 때문에 훨씬 질량감지도가 높으며, 생체종이나 화학종 등에 대한 선택적 감도를 가질 수 있으므로 물리센서, 화학센서, 생물센서로 많이 응용되고 있다. 최근에는 여러개의 SAW센서를 이용한 다중SAW센서를 이용하여, 여러 가지의 혼합가스에 대한 각 성분을 정확히 분석하거나 액체내에서의 여러가지 성분들에 대한 동시측정을 통해서 분석하고자하는 액체내의 성분을 선택적으로 측정하고 있다. 이외에도 항원-항체간의 특정한 선택적인 반응을 보이는 기능성 화합물질이나 분자식별을 하는 생체물질을 QCM이나 SAW센서 표면에 단분자막이나 다층분자막 형태로 제조함으로써, 분자층의 표면에서의 선택적 반응을 통해서 고도의 선택성을 갖는 센서로 활용될 수 있다.

#### 4.4 포토레지스트

일반적으로 서브마이크론 단위의 반도체 공정에서 널리 사용되고 있는 광학미세가공공정에서는 실리콘웨이퍼 등의 기판위에 고분자물질로 되어있는 포토레지스트를 스핀코팅하여 약 1 $\mu$ m 두께의 레지스트막을 만들어서 여러 단계의 공정을 거쳐서 고집적 반도체 소자를 얻게 된다. 그러나 양자 효과를 이용한 소자에 관한 연구에 필수적인 100 nm 이하의 나노수준 미세구조를 만들기 위한 방법으로 사용될 수 있는 분자에피층(molecular epitaxy)성장과 나노가공기술이 될 것이다. 이 중에서 나노가공기술은 2차원 평면공정에 의해서 이루어 지는데 분해능이 100 nm 이하인 경우에는 최절한계 때문에 파장이 매우 짧은 이온선, 전자선 및 X선 등이 사용되고 있다.<sup>29, 30</sup>

스핀도포 형태의 감광성고분자레지스트에 비해서 두께가 수십~수백nm 형태로 제작되는 LB 및 SA분자막 레지스트의 경우에는 균일하게 잘 배열되어 있는 구조적인 장점 때문에 나노리소그래피용 레지스트로 많이 연구되어 왔다. LB막 레지스트는  $\omega$ -alkenoic acid 및 alkydiynoic acid의 유도체를 이용한 네가티브 형태가 많은 편이다.<sup>31</sup> 현재까지 LB분자막 레지스트로 얻은 가장 높은 해상도는 manganese stearate를 이용한 30 nm의 미세 패턴 결과이다.<sup>32</sup>

SA분자막의 LB막 레지스트와는 대조적으로 SA분자막의 경우는 n-octadecane thiol 단분자막을 전자선 레지스트로 사용하여 GaAs표면위에 약 50 nm크기의 미세패턴 제작을 성공한 예가 있다.<sup>33</sup> 최근에는 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 재료를 이용하여 제작한 스탬프(그림 11과 같이)에 alkyl thiol을 입힌 후, 금으로 코팅된 실리콘웨이퍼표면위에 alkyl thiol의 SA분자막의 패턴모양을 똑같이 이전

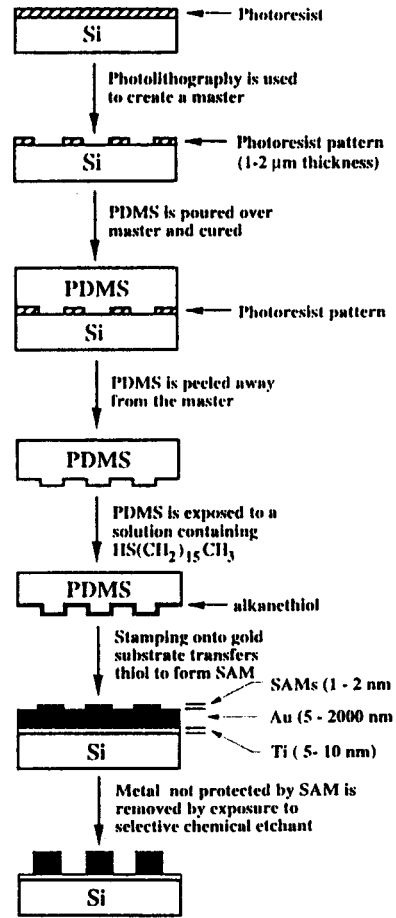


그림 11. Schematic of the procedure for microcontact printing of patterned self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold surfaces.

시킨 뒤 화학약품을 사용하여 현상시켰을 때 선명한 패턴을 실리콘 웨이퍼 위에 최종적으로 얻을 수가 있다.<sup>34</sup> 이 기술은 SA분자막을 이용해서 아주 쉬운 방법으로 기판위에 패턴을 만들 수 있기 때문에 기존의 광미세가공기술에 의한 패턴제작방법에 비해서 매우 대조적이라 할 수 있다.

## 5. 결 론

기능성 유기분자의 화학적인 특성때문에 고체 표면과의 강한 상호작용에 의해서 만들어지는 LB 및 SA분자막은 분자의 기능기에 의한 특성과 구조적인 특성효과때문에 초박막의 형태로 첨단 기술 응용분야에 널리 활용될 것으로 전망된다. 특히 눈부시게 발전하는 전자 산업은 현대과학기술문명의 거의 모든 면에 영향을 끼치고 있다. 이 중에서도 정보, 통신 분야에 대해서는 우리들의 생활패턴이 지난 십

수년에 비해서 급속도로 변화되어 가고 있음을 느낄 수 있다. 이와같이 급속도로 기술혁신이 되어 가고 있는 전자산업에서 화학관련 소재에 대한 중요성이 날로 커지고 있음을 감안할 때에 경·박·단·소화 되어가는 각종 소자에 활용되는 유기물질의 초박막형태로의 제조 및 응용연구는 매우 중요하다.

비록 제한된 지면 관계로 액정분야에 대해서는 기술하지 않았지만, 액정표시소자에 대한 세계적 전망은 매우 밝으며, 새로운 액정화합물의 합성 및 산업적 응용연구는 국가간에 경쟁적으로 진행되고 있다. 특히 평판 액정디스플레이의 크기가 15인치 이상으로 대형화되어 감에 따라 액정의 배향막조정에 관한 기술도 관심사중의 하나이다. 그러므로 새로운 기능성 소재의 개발과 함께 소재의 초미세 가공 및 소형소자 제작에 관련된 기술은 서로 뗄 수 없는 중요한 관계이다. 아울러 유기 초박막에 관련된 연구분야는 복합적인 학문이므로 여러 분야간의 interdisciplinary한 협동체제와, 기초학문과 응용기술이 접합될 수 있는 산·학·연의 협동 관계의 유지가 더욱 필요하다.

비록 짧은 글이나마 이 글을 읽은 독자들께서 유기초박막에 대하여 더 많은 관심을 가졌으면 감사하겠다.

## 참 고 문 헌

1. F. L. Carter, *Physica, D*, **10**, 175 (1984).
2. W. A. Gambling, *Adv. Mater.*, **4**, 8 (1992).
3. H. I. Smith and H. G. Craighead, *Physics Today, Feb.*, 24 (1990).
4. S. Matsui, Y. Kojima, and Y. Ochiai, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 868 (1998).
5. J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chanross, S. Garoff, J. Israelachivilli, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, and H. Yu, *Langmuir*, **3**, 932 (1987).
6. A. Barraud, *Thin Solid Films*, **175**, 73 (1989).
7. K. Ogawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**, 855 (1988).
8. G. Roberts Ed., "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, N. Y., 1990.
9. A. Ulman, *Adv. Mater.*, 2573 (1990).
10. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).
11. C. D. Bain and G. M. Whitesides, *Angrew. Chem. Adv. Mater.*, **101**, 522 (1989).
12. R. Gnuzzo, F. A. Fusco, and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2358 (1987).
13. H. Lee, J. Kepley, H. G. Hong, and T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618 (1988).
14. G. Decher and J. D. Hong, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
15. H. E. Karz, G. Scheller, T. M. Putvinski, L. Mischilling, L. Wilson, and C. E. D. Chidsey, *Science*, **54**, 485 (1991).
16. F. Garnier, *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 513 (1989).
17. Z. I. Yoshida and T. Sugimoto, *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1573 (1988).
18. M. R. Bryce, *Chem. Britain, August*, 781 (1988).
19. J. Ferraris, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
20. K. Bechgaard, *Solid State Commun.*, **38**, 1119 (1980).
21. A. Barraud, *Thin Solid Films*, **175**, 73 (1989).
22. T. Schimmel, *Solid State Commun.*, **65**, 1311 (1988).
23. G. A. Ozin, A. Kuperman, and A. Stein, *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 359 (1989).
24. S. R. Marder, J. E. Sohn, and G. E. Stucky, Eds., "Materials for Nonlinear Optics", American Chemical Society, Washington, DC, 1991.
25. A. T. Man and H. N. Yoon, *Adv. Mater.*, **4**, 159 (1992).
26. H. E. Katz, *Science*, **254**, 1485 (1991).
27. 최성문, 김의락, *화학세계*, **33**, 580 (1993).
28. T. Moriizumi, *Thin Solid Films*, **160**, 413 (1988).
29. R. E. W. Pease, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 278 (1992).
30. W. Arden, *Solid State Technol.*, *Sept.*, 128 (1989).
31. A. Barraud and C. Rosilio, *J. Colloid Interface Sci.*, **62**, 509 (1977).
32. A. Broers and M. Pomerantz, *Thin Solid Films*, **99**, 323 (1983).
33. R. C. Tiberio, H. G. Craighead, M. Lercel, and D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 476 (1993).
34. J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, and G. M. Whitesides, *Adv. Mater.*, **718**, 600 (1994).