

Langmuir-Blodgett(LB) 법을 이용한 전기 전자적 응용



이호식

홍익대학교 공대 전기제어공학과 박사과정.



김대완

당 학회 편수위원.
홍익대학교 물리학과 및 전기제어공학과 겸임교수.

1. 서론

반도체 소자의 대부분은 일반적으로 실리콘과 같은 무기물에 기초를 두고 있다. 소자의 일반적인 크기는 $\mu\text{m}(10^{-6}\text{m})$ 급이다. 이 크기는 아직까지 분자 수준의 크기에 비하여 큰 비교가 된다. 이것은 무기 소자의 미소화에 한계점

을 나타내고 있는 것이다. 그러나 가까운 미래에 소자의 크기가 분자 수준으로 감소될 것을 기대하고 있다. 이것을 분자-전자 소자(molecular-electronic devices)라고 한다. 최우선적으로, 이러한 소자들의 발전을 위해서 초박막의 제작은 필수적인 것이다. 초박막을 제작하는 방법은 여러 가지가 있다. 이 방법 중에서, Langmuir-Blodgett(LB) 법은 최근에 많은 관심을 끌고 있다. LB법의 기본 개념은 물-공기 계면에 형성된 단분자막을 고체 기판 위에 전이하여 초막을 만드는 것이다. 이와 같은 기술에 의하여, 분자의 배향과 두께를 쉽게 조절할 수가 있다.¹⁾²⁾

LB막 누적의 최적 조건은 대부분은 표면 압력-면적(π -A) 등온선(표면압(π)과 수면 위에서 한 분자가 차지하는 면적(A) 사이의 관계)의 관찰에 의해 결정되어진다. 본 해설 논문에서는 LB 법을

이용한 전기적 응용 분야에 관하여 알아보고자 한다.

2. 반도체의 전기적 응용

반도체에서 많은 종류에 응용할 수 있으며, 이를 표 1에 요약하여 나타내었다. 반도체 산업에서 유기 박막의 주된 응용 분야는 보호막과 층간 절연층을 대표적인 응용 분야로 들 수 있다.

3. LB 박막의 전도도 측정³⁾⁴⁾

그림 1은 두 가지 다른 형태의 LB 필름의 전기적 측정에 관한 형태를 나타낸 것이다. 전기적 전도성은 수평 방향(그림 1a)과 수직 방향(그림 1b)으로 측정된다.

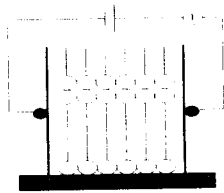
수직 방향의 전기 전도성의 측정 방법은 일반적으로 높은 절연성의 hydrocarbon 체인을 가진 LB막의 측정 방법이다.

LB 박막의 전기적 특성을 알아

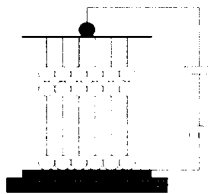
표 1. 반도체에서 응용분야.

	분야	이용 사례	막의 두께(μm)	목적
보호	접합 코팅	PN 접합	2 ~ 5	오염 방지
	Passivation	소자의 표면	2 ~ 5	소자의 표면 보호
	완충기 코팅	Passivation 위에	2 ~ 5	습도 향상 및 기계적인 스트레스의 완화
	α 과 보호막	Passivation 위에	5 ~ 50	메모리 소자의 작은 에러 방지
층간 절연		선과 선 사이에	2 ~ 4	선간의 절연

보기 위한 모든 실험은 두 개의 전극이 박막에 직접 접촉하여야 한다. 그림 1(b)는 대표적인 측정의 예를 보이고 있다. 그림에서 보면, 두 개의 상 하부 전극은 쉽게 접촉되어져 있다. 이것은 우선



(a) 수평 방향 측정



(b) 수직 방향 측정

그림 1. LB 박막에서의 전기 전도성 측정 구조.

열 증착으로 알루미늄 같은 금속을 하부 전극으로 유리 기판 같은 것 위에 형성한다. 그리고 나서 이 하부 전극 위에 LB 막을 누적하고, 마지막으로 상부 전극을 역시 열 증착 방법으로 형성한다. 이러한 공정은 유기 박막에 손상이 가지 않도록 매우 조심하여야 하며, 또한 낮은 온도와 매우 느린 속도로 수행되어야 한다. 이러한 공정에 의해 제조된 박막의 전기 전도도는 다음의 식에 의하여 계산되어진다.

$$\sigma = \frac{It}{VA} = \frac{t}{AR} \quad (1)$$

여기서, t 는 박막의 두께이며, A 는 전극의 실효면적, R 은 저항, 그리고 I 는 측정 전류이다.

LB 박막은 매우 두께가 얇으므로 대부분의 인가 전압은 매우 높은 전계를 형성하게 된다. 예를 들면, 100mV가 약 10nm의 두께를 가진 LB막에 인가되면, 실질적으로 박막에 형성되는 전계는 10^7 V/m 정도이다. 비록 많은 고체 유전체는 낮은 전기적 파괴 강도를 갖지만, 이러한 전계 영역에서의 LB 박막은 파괴가 일어날 수 있으며, 이러한 원인은 박막에서 전극 끝에서 전계가 증가하거나 결함 때문이다.

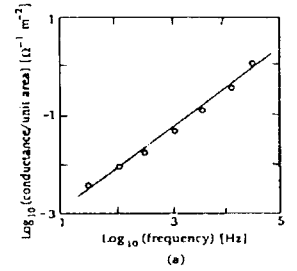
4. 콘덴서

LB 박막의 복소 유전율의 실수부(real part)는 금속/LB 박막/금속(MIM) 구조의 정전 용량을 측정함으로써 주로 얻게 된다. 전극과 산화층 저항(oxide resistance)의 문제점은, 측정 결과의 해석이 복잡할 수 있다는 것이다. 전극 저항이 부(negative)로 되어진다면 모든 콘덴서 C_M 구조의 측정은 아래 식에 의해 LB 박막의 유전율이 관련된다.⁵⁾

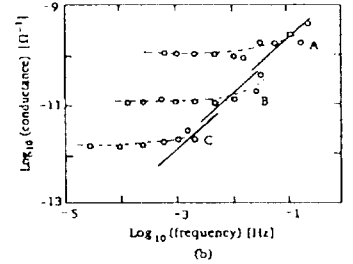
$$\frac{1}{C_M} = \frac{1}{A \epsilon_0} \left(\frac{Nt_{LB}}{\epsilon_{rLB}} + \frac{t_{ox}}{\epsilon_{rox}} \right) \quad (2)$$

복소 유전율과 산화층(oxide layer) 두께는 ϵ'_{rox} 와 t_{ox} 에 의해 주어지고, ϵ'_{rLB} 와 t_{LB} 는 단일 LB 단분자 층의 값에 따라 적해지며 여기서 N 은 단분자층의 층수이며, 그리고 A 는 전극 면적이다.

지방산(fatty acids)과 지방산염(fatty acid salts) LB 박막의 복소 유전율은 대략 범위가 2.0~3.0이다. 예를 들면, cadmium octadecanoate에서 $\epsilon'_r = 2.7$ 이고 주파수의 넓은 범위에서는 cadmium eicosanoate가 $\epsilon'_r = 2.5$ 이다.



(a)



(b)

그림 2. Cadmium octadecanoate LB 박막의 도전성.

- A : Cadmium hexadecanoate
- B : Cadmium octadecanoate
- C : Cadmium eicosanoate

5. TFT-LCD 배향막⁶⁾

평판디스플레이(flat panel display)는 휴대용 또는 대화면 TV와 미래의 정보처리 시스템을 위한 핵심 장치가 되고 있다. 액정 디스플레이(liquid crystal displays:LCDs)는 저 구동 전압과 전류, 고 대비비, 저비용, 경량 박형, 햇빛에서도 작동 가능하며 집적 회로와의 쉬운 접촉 때문에 간단한 문자 디스플레이에서 대형 정보 디스플레이까지 널리 이용되어 왔다. 최근 몇 년 동안 액정 디스플레이는 눈부신 발전을 하였다.

이러한 LCD들은 그들의 품질이나 기능을 위해 유리 기판 위에 균일한 배향을 요구한다. 많은 연구자들에 의해 균일한 배향을 얻기 위한 다양한 방법들이 제안되었으나, 배향의 원리는 잘 이해되고 있지 않다. 네마틱 액정의 배향은 다음과 같은 상호 작용에 의

한 것으로 믿어지고 있다.

(1) 액정 분자와 유리 표면 사이의 수소 결합, Van der Waals 상호 작용 또는 쌍극자-쌍극자 상호 작용 같은 물리 화학적 상호 작용, (2) 표면의 형태와 액정 분자의 비등방적 탄성에 연관되는 역학적 상호 작용이 있으며, (1)의 상호 작용이 유리 기판에 분자가 수평 또는 수직으로 정렬하는 데 중요한 역할을 하고 (2)의 상호 작용은 보조적인 역할을 한다. 즉, 후자는 수평 배향의 경우에 분자의 방향을 결정한다.

LB 박막은 얇은 배향층으로써의 응용 가능성이 있다. 이 방법은 Hiltop 등에 의해 제안되었다. 낮은 밀도에서는 수직 배향을 얻는다. 양친매성 화합물로는 α -, β -lecithin과 phthalocyanine, polyimide 등이 있다. Ichinose 등은 phthalocyanine 유도물의 LB 박막으로 액정을 배향 하였으며, 배향 방향은 phthalocyanine 유도물의 방향과 겹 사슬의 길이에 의해 결정된다는 것을 보였다. 또한, 그들은 경사 배향의 가능성을 보였다.

일반적으로 좋은 배향을 얻기 위해 러빙(rubbing) 과정이 필요하지만, 러빙은 액정 시편 제작 과정의 다른 세정 과정에 심각한 영향을 끼친다. LB 박막은 러빙을 필요로 하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 LB 박막도 여러 가지 문제점이 있다. 첫째, 얇은 액정 시편의 두 전극사이의 합선을 방지하기 위해 보호막(passivation layer)을 사용해야 한다. 둘째, 박막 준비 과정 중에 물의 표면을 평평하게 유지하는 것이 중요하다. 액정의 배향은 표면 장력과 drawing 속도에 의해 결정된다. LB 박막은 좁은 영역에서 매우 균일하지만 넓은 영역에서 균일한

박막을 얻기는 어렵다. 표면의 기복을 감소시킬 수 있을 것인가는 매우 중요하다. LB 박막은 표면 물질 과학의 연구에 중요하며, 박막의 표면은 많은 알려지지 않은 여러 특성을 보인다. 이 분야는 향후 발전 가능성이 있을 것으로 예상된다.

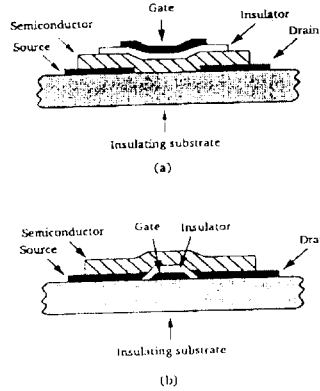


그림 3. TFT에 대한 두 가지 구조

6. 초전 소자로서의 응용 ^{7) 8)}

초전 효과는 자발 분극의 온도에 따른 변화의 결과로 발생한다. 결정을 가열하면 분극의 평형이 깨어져 그의 차는 전하가 되어 결정 표면으로 나타난다. LB 박막에 있어서, 온도 의존성은 분자의 친수기 사이의 이온성 상호 작용 혹은 유극성 분자의 재배열을 수반한다. 이는 LB 박막의 제조 공정이 상온에서 이루어지기 때문에 LB 박막의 단점인 온도에 다소 약하다는 점을 이용한 특성이다. 다층 박에서 초전기에 대한 최초의 보고는 Blinov et al. 등에 의해 보고되었으며, X-type의 LB 박막에서 효과가 보고되었다. 이후로 온도 의존성 뿐만 아니라 박막의 두께의 의존성에 대하여도 연구가 진행되었다. 이와 비슷한 방법으로 Sakuhara et al. 등은

4-cyano-4'-pentyl-p-terphenyl의 단분자 시료에서 초전기 현상을 관찰하였다. 액정 형태 혼합물의 Z-type 박막에서는 그들 스스로에 의한 충분한 효과는 없었지만, cadmium arachidate를 혼합한 결과 적당한 결과를 얻었다. 혼합막을 이용한 noncentrosymmetric 구조를 사용한 결과 성공적인 결과를 얻을 수 있었다.

표 2. LB 박막의 초전기 효과와 유전 특성의 비교.

Material	p (μC m^{-2} K^{-1})	ϵ	p/ϵ ($\mu C m^{-2}$ K^{-1})	$\tan \delta$
Azo Compound	3.0	2.6	1.2	0.008
X-type multilayer				
Liquid Crystal	1.0	5.8	0.2	
Z-type multilayer				
Alternate Layer	1.9	2.7	0.7	
ω TA-docosylamine				
Carboxyl acid/stearvlamine	1.1	2.9	0.4	0.09

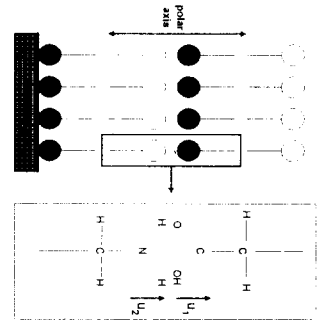


그림 4. 단위 극성축의 유기 초격자 이론.

그림 4는 acid와 amine 분자들의 초격자의 이론을 나타낸 것

로, 쌍극자의 방향이 같은 방향으로 형성되고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 이론을 바탕으로 제작하여 LB 박막의 유전 특성과 초전기 효과를 비교 관찰하여 그 결과가 표 2에 나타내었다.

7. 유기 정류기의 응용

지난 10여 년간 전자 소자와 집적 회로는 마이크로(micron) 이하에서 어려운 과정을 거쳐 형성되어 왔다. 이 분야에서 Aviram과 Ratner⁹⁾는 항상 많은 인정을 받으며, 심지어 이들 저자에 의한 분자 체계의 독특함이 합성되어 어렵게 증명되어져 왔다. 유기 정류기의 모델은 ferrocene, 퀴논(quinones), 혹은 피리딘(pyridinium) 같은 분자들의 기초 아래 이루어진다. 그들이 제안하는 D- σ -A 형태의 LB 다층막을 포함하는 금속 샌드위치 구조는 정류기로 동작한다.¹⁰⁾ 여기서, D는 훌륭한 전자 도너(donor)이며, A는 좋은 전자 어셉터(acceptor)이고, σ 는 A들로부터 분리한 분자 궤도(orbital)를 지키는 공유 브리지(covalent bridge)이다. 그러한 분자의 합성 노력은 성공에 한계를 가지고 있다. Aviram과 그의 공동 연구자들은 hemiquinone 혼합물에서 스위칭과 정류 효과가 존재한다는 것을 보고하였다. 그들은 두 개의 양자에 대한 비대칭 이중벽(double-well) 전위를 형성한다고 믿고 있다. 또한 그들의 관찰은 scanning tunneling microscope 기술에 기초를 두고 있으며, 이것은 좋은 기판을 사용해야 한다.

8. 공간 전하 주입 특성

어떤 물질을 절연체로 혹은 반

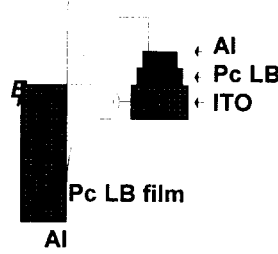


그림 5. Pc LB 박막과 Al 전극간의 정류 접촉의 밴드 구조

도체로 전기적인 접촉이 오믹(ohmic)이라면 전극과 그 물질 사이에 전자가 이동 될 수 있고 그 결과 전류는 전압에 비례하여 흐르게 된다.

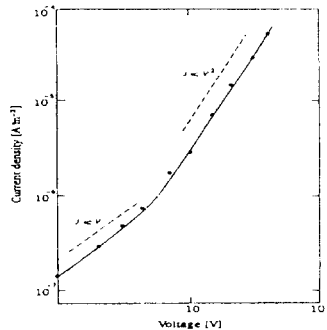


그림 6. 안트라센 LB 박막의 전류밀도와 전압.

그러나 어떤 상태에서는 그 접촉이 super-Ohmic 상태가 되고 전류는 전극사이의 공간-전하에 의해 제한을 받는다. 공간-전하 효과는 몇 가지 LB 박막 체계에 있어서 주목할 점이 있다. 아래에 놓여있는 안트라센(anthracene)의 LB층 평면에 정상적 전하 캐리어의 흐름인 전기적 data가 그림 6에 나타나 있다. 2차의 전류 내 전압 의존성은 10V 이상일 때 일어난다. 어떤 안트라센에 있어서 인가된 바이어스에 대한 전류의

가파른 경사도가 나타나 있다. 이것은 다층 구조로부터 파란색 빛의 방출로 알 수 있다. 이 전기장 발광의 원인은 두 전극으로부터 유기층 안으로 가는 2배의 캐리어 주입으로 가정된다.

9. 교류 전기 전도도^{13) 14)}

전극 효과가 최소화되어 졌을 때, LB 박막의 교류 전도도와 주파수 사이의 지수 법칙(power law) 관계는 종종 관측 되어지고 있다. 그림 7(a)은 7 층의 cadmium octadecanoate 박막에서 얻은 결과이다. 여기서 지수 N 의 값은 대략 1이다. 그러나 0.6~1.0의 범위의 값이 지방산 LB 다층막을 연구하는 여러 사람으로부터 알려져 왔다. 그림 7(b)는 지방산염 박막의 체인 길이가 다르기 때문에 낮은 주파수 상태를 보여 준다.

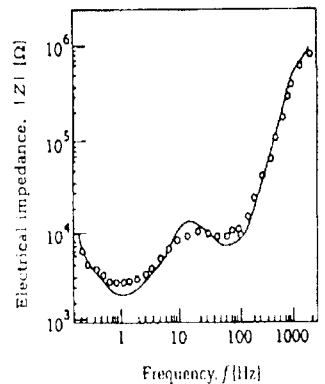


그림 7. LB 박막의 전기적 임피던스와 주파수와의 관계

교류 전도도는 지방성 꼬리(aliphatic tail)의 길이가 두 개의 탄소 원자에 의해 줄어드는 것만큼 순서가 약 1정도만큼 늘어난다고 보고 있다.

10. 다이오드 구조

반도체 LB 박막은 금속/반도체/금속(MIM) 구조로 된 무기물 반도체와 유사하게 사용되어 진다. 아마도 그런 구조로서 가장 간단한 것은 다이오드일 것이다. 여기서 LB 박막은 서로 다른 일 함수를 갖는 금속 사이에 끼워져 있다. 이상적인 경우에는 n-type 반도체는 낮은 일함수 금속과 오믹(ohmic) 접합을 만들어 내고 높은 일함수 금속과는 Schottky 장을 만들어 낸다.¹⁵⁾

그림 8은 알루미늄(Al)과 ITO(indium-tin-oxide) 전극 사이에 phthalocyanine LB 박막이 낀 경우로 형성된 Schottky 장벽을 예로 나타내고 있다. LB 물질은 p-type 반도체이고 Al/LB 박막 접합은 정류 접촉을 제공한다.

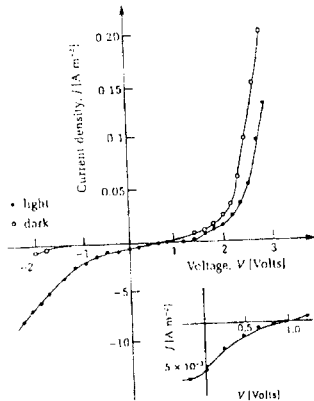


그림 8. ITO/LB 박막/Al 구조의 암(●)과 면(○)에서의 전류밀도.

그림 9에서의 소자의 전류 대 전압 특성은 비대칭적이고 이것은 의미 있는 정류 특성을 나타낸다. 조명의 밑에서의 구조는 photo voltaic cell처럼 작용한다.

전자와 정공은 안에서 발생되어 지고, 가까워지며, 장벽 영역은

Schottky 접합에 인가된 반대 방향의 높은 전계에 의해 움직이게 된다. 이것은 외부의 회로에서 전력의 손실의 결과를 나타낸다. 비록 이런 전압이 인가되더라도 이런 소자는 실리콘 photocell로부터 같은 차수이고, 전류도 크기의 손실에 많은 차수이다. Aviram과 Ratener에 의해 제안된 구조의 분자의 rectifier의 궁극적인 시험은 다른 방향으로 증착 되어진 LB 박막의 완전한 구조의 생산을 함에 있다. 행동의 반대는 전기적 행동이 분자 처리로부터 기원되어 지는 것을 보이는 것이고 더욱이 Schottky 장벽 효과를 보이는 것이다.¹⁶⁾

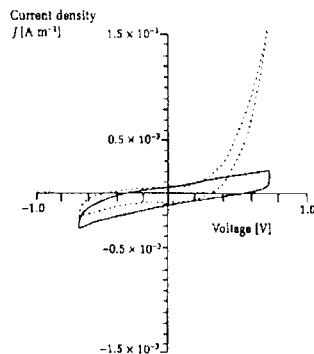


그림 9. zwitterionic 화합물 7층의 Ag/LB film/Mg 구조에서의 전류밀도.

11. 무기 반도체 위의 LB 층^{12,17)}

금속/LB 박막/반도체(MIS) 구조의 연구는 많이 되어져왔다. 최근에 LB 박막은 지방산 또는 고분자(polymer)로 이루어져 왔다. LB 박막의 역할은 활동적인 것이 필수 불가결하고 전압을 이겨낼 수 있는 절연층을 제공하고 금속 전극에서부터 반도체의 Fermi level 까지 decoupling 해야 한다.

MIS 구조에서의 이러한 체제는

일반적으로 소자의 정전용량의 미분형($=dC/dV$) 형태로 측정되어서 알려져 왔다.

그림 10은 금속/cadmium octadecanoate/p-type CdTe의 MIS 구조에 바이어스를 인가하고 100 kHz의 주파수 함수로 정전 용량과 도전률의 관계를 보여주고 있다. 그림에서 각각은 accumulation (A), depletion(D) 그리고 inver-

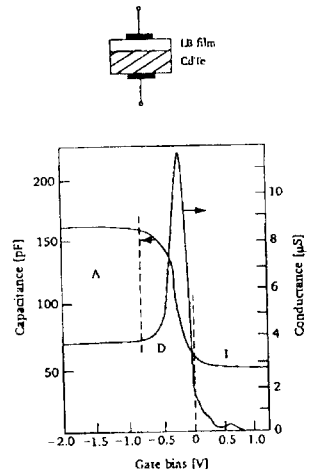


그림 10. Octadecanoate LB 박막의 정전 용량과 전도도 특성 곡선.

sion(I)로 보여주고 있다. accumulation에서는 콘덴서(capacitance)에 의해 생긴다고 간단히 할 수 있다. 공핍 영역에서의 정전용량의 감소는 LB 박막이 직렬로 나타내는 공핍층의 capacitance에 의해 영향을 받는다. inversion 영역에서 소수 캐리어(여기서는 전자)가 발생하고, 전계가 인가되면 공핍 영역에서 더 이상 뚫지 못하고, 이것들은 두께 상수로 남아있다. 그림에서 보여 지듯이 정전 용량은 상수로 남아 있다. 이것은 높은 주파수가 인가 되는 경우이고, 매우 낮은 주파수 때의 반전 영역에서의 정전 용량

은 accumulation의 증가하는 값에 의해서 기대할 수 있고, 소수 캐리어의 반응은 교류 전압에 의해 측정되어진다.

12. 맺음말

본 해설에서는 LB 법을 이용하여 유기 박막을 제작하고, 또 이를 이용한 각종의 전기적 응용 분야에 대하여 간단히 설명을 하였다. 물론 위에서 설명한 것보다 더 많은 분야의 전기적 응용이 이루어지고 있는 것으로 안다. LB 법을 이용한 전기적 응용 분야에서 연구하고 있는 분들께 다소 도움이 되었으면 한다.

참고 문헌

1. A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5687, 1988.
2. E. G. Wilson, *Principle of a Three Dimensional Molecular Electronic Memory*, *Mol. Cryst. Liq. Crst.*, **121**, 271, 1985.
3. Harrop, P. J. *Dielectric*, Butterworths, London 1992.
4. Blythe, A. R. *Electrical Properties of polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
5. Geddes, N. J., Parker, W. G., Sambles, J/ R., Jarvis, D. J. and Couch, N. R. *A metal/organic bilayer/metal capacitor*, *Thin Solid Films*, **168**, 151-6, 1989.
6. Sze, S. M. *Physics of semiconductor Device*, Wiley., **50**, 183-200, 1969.
7. R. W. Whatmore, *Rev. Prog. Phys.*, **49**, 1335, 1986.
8. M. E. Lines and M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics*, Clarendon Press, Oxford, **561**, 1977.
9. Aviram and Ratner, M. A. *Molecular rectifiers*, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277-83, 1974.
10. Metzger, R. M. and Panetta, C. A. *The quest for unimolecular device*, *New J. Chem.*, **15**, 209-21, 1991.
11. Tredgold, R. H. *Space charge conduction in solids*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
12. Roberts, G. G. *Potential application of Langmuir-Blodgett films*, in *Langmuir-Blodgett Films*, G. G. Roberts, Plenum Press, New York, 1980.
13. Sugi, M., Fukui, T. and Lizima, S. *Structure dependent feature of electron transport in Langmuir multilayer assemblies*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **50**, 183-200, 1979.
14. Stelzle, M., Weismuller, G. and Sackmann, E. J. *Phys. Chem.*, **97**, 2974-81, 1993.
15. Hua, Y. L. , Petty, M. C., Roberts, G. G., Ahmad, M. M., Hanack, M. and Rein, M. *Photoelectric properties of substituted silicon phthalocyanine Langmuir-Blodgett film Schottky barrir and metal/insulator/semiconductor devices*, *Thin solid Films*, **149**, 163-70, 1987.
16. Martin, A. S., Sambles, J. R. and Ashwell, G. J. *Physical Review Letters*, **70**, 218-21, 1933.
17. Petty, M. C. and Roberts, G. C. *Cd/Te/Langmuir film MIS structure*, *Electron. Lett.*, **15**, 355-6, 1979.

<김태원 위원>