

Langmuir-Blodgett(LB)법의 소개와 이를 이용한 응용



이호식
홍익대학교 공대 전기제어공학과
박사과정



강도열
홍익대학교 전기제어공학과 교수.
부총장.

정으로 나눈다. 이와 같은 박막 제조 방법들은 모두가 최근의 유기 재료 분야에 있어서, 새로운 기능을 부여한 각종 기능 재료의 설계, 개발이 진행되어 새로운 소자(device)와 센서(sensor) 등의 응용이 실현되어 가고 있기 때문이다. 따라서 새로운 기능 재료의 개발과 동시에 박막 제조 기술의 확립과 양질의 박막 제조 및 유기 박막의 배열을 제어하는 기술이 절실히 요구되고 있다¹⁾

대부분의 박막 제조 공정은 고진공이나, 고온 등의 매우 복잡한 제작 조건을 기초로 하고 있고 박막을 구성하는 유기 분자의 배열 및 배향을 조절하는 문제가 매우 어려운 과제가 되고 있다. 이러한 유기 박막은 박막을 구성하는 분자의 배열과 배향은 제작된 박막의 물리적 특성에 중요한 영향을 미치게 된다²⁾

본 해설 논문에서는 분자의 배향 및 배열을 쉽게 조절할 수 있는 Langmuir-Blodgett(LB)법의 소개와 이를 이용한 각종 응용에 대하여 알아보고자 한다.

2. Langmuir-Blodgett(LB)의 역사적 배경

수면 상에 기름과 같은 물질이 분산되었을 때, 얇은 막이 이루어지는 일은 극히 자연적인 현상의 일종으로 이러한 현상에 관한 최초의 기록은 기원전 18세기경 고대 바빌로니아의 설형 문자가 새겨진 점토 판에서 발견되고 있다. 고대인들은 주술적인 의미로 수면 상에 분산된 기름의 빛깔이나 모양 등을 관찰했던 것으로 보여지

며, 고대 일본에서는 sumi-nagashi라는 일종의 염색 예술 기법으로 수면 상에 분산된 기름 염료의 얇은 막을 종이나 천 등에 흡착시켜 응용한 것으로 전해진다³⁾ 미국의 정치가로 알려진 Benjamin Franklin은 최초로 수면 상에 형성된 유기 막을 과학적인 시각에서 관찰하고, 한 방울의 olive oil이 수면 상에서 분산됨과 동시에 넓은 면적에 걸쳐 얇은 막을 형성하고 이러한 막이 수면의 요동을 줄인다는 결과를 기록으로 남기고 있다. 그 후, 1800년경 영국의 Rayleigh는 수면 상에서 확산에 의해 형성된 유기 막을 처음으로 분자 단위에서 관찰, 연구하였다. 그는 수면 위에 분산, 형성된 olive oil 막의 두께를 약 10 ~ 20Å으로 계산하였고, 1865년에는 분자의 실체를 확신하고 만약 수면 위에 분산된 olive oil이 분자 하나의 두께로 확산 될 수 있다면, 확산된 전체 면적과의 관계를 통해 분자 1개의 크기를 계산할 낼 수 있을 것으로 예측하였으나, 정확한 측정방법을 확립하지는 못하였다. 수면 상의 단분자 막과 계면 현상에 관한 현대 실험의 기초는 Rayleigh와 동시대에 살았던 독일의 Agnes Pockels에 의해 확립되었다.

그녀는 수조(trough)에 물을 담아 놓고 수면에 olive oil이나 기름을 분산할 때 분산되는 물질의 양이 증가할수록 물의 표면 장력이 감소한다는 사실을 관찰하였고, Rayleigh와의 서신 교환을 통하여 그의 생각을 간단한 실험 장치로 구체화함으로써 수면 위에 분산된 olive oil의 분자 1개당 크

1. 서론

최근의 첨단 과학 기술의 발전에 따라 새로운 재료의 개발이 각 방면에서 활발하게 진행되고 있다. 두께가 1 ~ 1000nm의 정도의 유기 박막을 제작하는 방법에는 물리 기상 성장법(PVD), 화학 기상 성장법(CVD)과 같은 건식 공정과 Langmuir-Blodgett(LB)법, 전해 증착법, spin-coating법, self-assembly법과 같은 습식 공

기를 처음으로 계산하였다. 이러한 그녀의 실험과 장치에 대한 원리는 현대 유기 박막의 계면 현상 연구에 이용되고 있다. 1900년대 초 미국 General Electric사의 연구원으로 있던 Irving Langmuir는 계면 화학 분야에서 여러 가지 발견을 인정받아 1932년 노벨 화학상을 수상하게 되었다. I. Langmuir는 수면 상에 형성된 분자 막의 표면압을 측정하는 방법을 처음으로 고안해 내었다. 그에 의해 고안된 표면압과 측정법을 Langmuir balance method라하고 수면 상에 형성된 유기 단분자막을 Langmuir 막이라 부른다. Langmuir-Blodgett(LB) 기법은 1919년 I. Langmuir와 Katherine Burr Blodgett가 개발한 방법으로 수면 상에 물리적으로 유기 단분자막(Langmuir 막)을 형성한 후 이를 고체 기판 상에 한 층 혹은 다층으로 누적하는 방법이다. 이 방법은 다른 유기 박막 제조법에 비해 상온, 상압 하에서 비교적 쉬운 방법으로 박막을 제작할 수 있다는 장점을 갖고 있고, 특히 박막을 구성하는 분자의 배향, 배열을 비교적 쉽게 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다⁴⁾

3. LB 법이란?

비휘발성, 비 수용성 물질이 수면 상에 존재할 때 이 물질의 분자들과 수면과의 접착력(adhesion)이 분자들간의 응집력(cohesion)보다 크면 분자들은 수면 위에서 확산 이론에 따라 분산된다. 수면 상에 분자가 분산되기 위해서는 분자 자체가 양친매성(amphiphilicity)을 갖고 있어야만 한다. 양친매성 분자란 분자의 한쪽 끝은 친수성 물질(hydrophilic part)로 이루어져 있고 그 반대쪽

은 소수성 물질(hydrophobic part)로 이루어진 분자를 말한다. 양친매성 분자가 수면과 접촉하였을 경우, 친수성 부분은 물에 잠기고 소수성 부분은 수면과 반대 방향으로 배향하게 된다. 즉 양친매성 분자가 수면과 접촉하였을 경우, 친수성 부분은 물에 잠기고 소수성 부분은 수면과 반대 방향으로 배향하게 된다. 즉 양친매성 분자는 공기과 물의 계면 활성 물질(또는 성막 물질)이라 한다⁵⁾.

LB 기법이란 양친매성 분자들을 수면 상에 분산한 후, 물리적인 방법으로 압축하여 유기 단분자막을 형성하고 형성된 단분자막을 고체 기판 위로 한 층씩 전이시켜 단층 혹은 다층의 박막을 제조하는 방법으로 이러한 방법으로 제조된 유기 박막을 LB 막이라 한다⁶⁾. LB 막을 제조하기 위해서는 먼저 표면압(π)-표면적(A) 관계를 측정하여야만 한다. 표면압-표면적 관계란 수면 상에 분자들이 분산되었을 때 분산된 분자들의 한 분자당 2차원적 점유 면적과 표면압과의 평행 관계를 나타낸 곡선으로 이를 통해 막 누적시의 표면압과 수면 상의 분자들의 상 변화, 운동 상태 등을 예측할 수 있다. 표면압이란 수면 상에 분산된 분자들간의 상호 반발력(intermolecular repulsive force)이 외부로 나타난 힘으로 이를 단분자막의 단위 길이 당 힘으로 나타낸 것을 단분자막의 "표면압(surface pressure, π , mN/m)"이라 한다⁷⁾.

수면 상에 분산된 분자들의 상태는 분자간 상호 반발력의 분포 및 양과 분자 운동의 상대적 자유도에 의해 일반적으로 4단계 형태로 구분할 수 있다.

① 기체막 상태(Gaseous state)
분자들이 수면 상에 분산되어 무

질서하게 존재하는 상태로 이 때 분자들의 자유 에너지는 제일 크고 분자간 상호 반발력 즉, 표면압은 거의 나타나지 않는다. π -A 곡선은 면적축(x축)에 점근선적인 형태로 나타난다.

② 확장막 상태(Expanded state)
분자들의 자유 에너지가 감소하고 표면압이 나타나기 시작하는 상태로 이 상태에서 분자들은 수직으로 배향하기 시작한다고 생각할 수 있다. 이 때의 한 분자당 점유 면적은 이론적인 분자의 2차원적 점유 면적의 2배 내지 3배로 볼 수 있고 π -A 곡선은 일정한 기울기로 상승하기 시작한다.

③ 응축막 상태(Condensed state)
표면압이 급격히 상승하여 최고에 이르고, 분자들의 자유 에너지는 최소가 된다. 모든 분자들은 수직으로 배향함과 동시에 수면 상에서 완전히 압축되어 고체 상태의 막을 형성한다고 생각할 수 있다. π -A 곡선은 표면압축(y축)에 거의 평행으로 나타나고 이 상태에서 수면 상에 존재하는 분자의 한 분자당 점유 면적을 구해낼 수 있다.

④ 붕괴(Collapse)
응축막 상태에서 수면 상의 단분자막을 더욱 압축하면, 단분자막은 붕괴되어 이층 막 또는 그 이상의 다층 막을 형성하게 된다. 표면압은 감소하면서, π -A 곡선은 하강하는 형태로 나타난다. 그러나, 물질에 따라 π -A 곡선은 다르게 나타나고 위와 같은 π -A 곡선의 상태 해석을 모든 물질에 똑같이 적용하기는 힘들다. 그림 1은 이상적인 형태의 π -A 곡선을 나타낸 것이다.

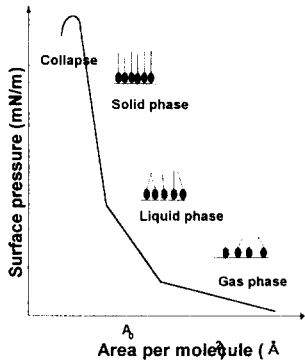


그림 1. 이상적인 표면압(π)-면적(A) 곡선의 기울기.

수면 상의 분자들이 완전히 압축되어 고체 상태의 단분자막을 형성하는 상태, 즉 응축막 상태에서의 한 분자 당 점유 면적은 다음과 같은 방법으로 구해낼 수 있다. 그림 1에 나타난 바와 같이 응축막 상태에서의 표면압은 표면적의 함수, $\pi=f(A)$, 이다. 이때의 표면적의 변화, ΔA ,에 따른 표면압의 변화를 $f(A_2)-f(A_1)=\Delta \pi$ 라고 하고, 응축막 상태의 일정 전이 표면압 점에서 접선을 생각하면 접선의 방정식은 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{f(A_2)-f(A_1)}{\Delta A} \quad (1)$$

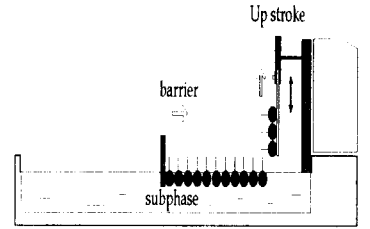
$$= \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \pi}{\Delta A} = \frac{d\pi}{dA}$$

π -A 곡선 상의 일정 전이 점에서 접선의 기울기는 $(d\pi/dA)$ 이고, 이것은 $\Delta A \rightarrow 0$, 표면적의 변화량이 0으로 접근할 때, 즉 압력을 가해도 표면적의 변화가 거의 없을 때 표면압의 극한값을 의미한다. 따라서, 응축막 상태에서의 한 분자 당 점유 면적, A_0 , 는 π -A 곡선 상의 접선의 x축 절편을 의미한다. LB 기법은 여러 가지 subphase 상에서 막을 제조할 수 있다는 특징을 갖고 있다.

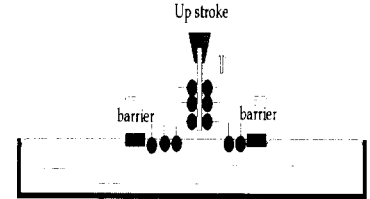
Subphase는 물 이외에는 수은, 글리세린 등 여러 가지를 사용할 수 있지만 일반적으로 증류수에서 이온과 불순물 입자를 제거한 초순수를 많이 사용한다. LB 기법은 또한 다양한 종류의 고체 기판 상에 막을 누적할 수 있다. 일반적으로 사용되는 기판으로는 친수성 표면을 갖는 유리(glass), 수정(quartz) 등이 있고, 실험의 목적에 따라 실리콘(Si wafer)이나 운모(mica), HOPG(highly oriented pyrolytic graphite) 등을 이용하기도 한다. 그러나 이처럼 막을 누적함에 있어서 가장 중요한 문제는 subphase와 기판의 물리적, 화학적 상태 그리고 오염도이다. LB 기법은 단분자 상태의 초박막을 제조하는 방법이기 때문에 막 제조사의 미세한 화학적, 물리적 조건의 변화나, 오염 등이 제조된 막의 물리적 특성에 큰 영향을 미치게 되고 따라서, 기판의 표면 상태, subphase의 오염 문제 등은 막 제조시 중요한 조건이 된다.

박막을 제조하기 위한 누적 장치로는 일반적으로 크게 moving wall type과 Kuhn type의 두 가지가 사용되고 있다. 이러한 누적 장치는 Anger Pockels가 공기-물(air-water) 계면에서 막의 조작용을 위하여 barrier를 가진 수조(trough)를 처음으로 고안하였다. 이 디자인에서 barrier는 수조의 끝에 설치되었다. 오늘날, 이 수조는 상당히 많은 발전을 하여 왔으며 거의 모든 작동이 컴퓨터로 이루어지고 있다. 그림 2는 위의 두 가지 형태의 수조(trough)를 나타낸 것이다.

LB 기법을 이용한 유기 초박막은 여러 가지 응용 분야를 갖고 있다. 박막 트랜지스터를 이용하여 절연 박막, 고전도성 유기 박막, 박막을 이용한 광 정보 저장, 광 스위치 등 여러 응용 분야에



(a) moving wall 형태



(b) Kuhn 형태

그림 2. 두 가지 형태의 막 누적 장치.

분야에 걸쳐 연구가 진행되고 있다. 그러나, LB막은 다른 박막들에 비해 기계적, 열적 안정성이 떨어지는 것으로 평가되고 있다. 이러한 LB막의 물리적 단점들을 극복하기 위해서 여러 종류의 고분자 LB 막에 대한 연구가 진행 중에 있고, 대표적으로 polyimide LB 막을 그 예로 들 수 있다⁸⁾

4. LB막의 누적 및 형태의 방법에 따른 분류⁹⁾

LB막을 누적하는 방법에는 수직 침지법, 수평 부착법, 회전 원통법, 경사 누적법 등의 형태로 분류할 수 있다.

① 수직 침지법(vertical dipping method)

고체 단분자막이 형성된 수면에 수직으로 세운 기판을 상승 또는 하강시켜 막을 누적하는 방법으로, Y-형태의 막 누적에 매우 유용하다.

② 수평 부착법(horizontal lifting method)

수평으로 누인 기판을 수면 상에 전개된 단분자막에 접근시켜 막을 누적하는 방법으로 고체막, 액체막, 기체막의 누적이 가능하다.

③ 회전 원통형(rotating cylindrical method)

원통형으로 된 기판을 수면 상에 전개된 단분자막을 누적하는 방법으로 X-형, Y-형, Z-형 막의 누적이 가능하다.

④ 경사 누적법(inclined deposition method)

수면 상에 막의 구조를 변화시키지 않고 기판 위에 누적시킬 목적으로 기판을 수면 밑에 넣고 수평에 가까운 각도를 유지하면서 위쪽으로 막 면을 움직이지 않고 끌어올리는 방법으로 단분자막을 기판에 누적하거나 역으로 누적 막을 저 표면압 수면 상에 확산시킬 수 있다.

이들 방법 중에서 수직 침지법은 다른 방법에 비해 손쉽게 제작할 수 있기 때문에 현재 가장 널리 사용되고 있다. 이 방법은 독일의 Kuhn 학파에 의해 개발된 것으로 원리가 간단하고 이해하기가 쉽다. 다음의 그림 3은 위에서 설명한 누적 방법들을 나타낸 그림이다.

LB막은 기판에 대한 분자들의 배향에 따라 그림 4와 같은 3가지 기본적인 형태로 구분된다. 양친매성 분자의 소수기 부분이 모두 기판 쪽을 향하도록 배향 되어 누적된 막을 X-type이라 하고, 친수기 부분과 소수기 부분이 번갈아가면서 기판 쪽을 향하도록 배향된 LB막을 Y-type이라 한다. Z-type은 친수기 부분이 모두 기판 쪽으로 향하도록 배향된 LB막을 나타낸다. 또한 LB막은 성막 물질의 혼합 방법에 따라 순수막, 이

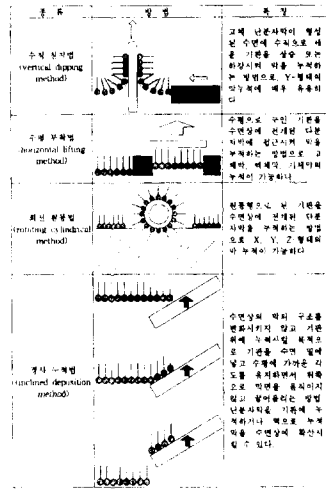


그림 3. LB 막의 누적 방법에 따른 분류.

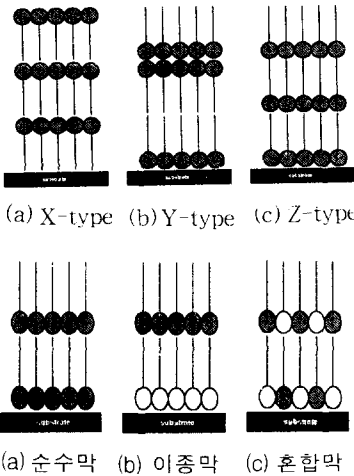


그림 4. LB막의 다양한 누적 형태.

종막, 그리고 혼합막으로 분류할 수 있다. 순수 막은 순수하게 한 가지의 성막 물질만을 누적한 경우이고, 이종막은 두 가지 이상의 성막 물질을 번갈아 1층 이상씩 누적하는 경우를 말하며, 혼합 막은 두 가지 이상의 성막 물질을 서로 혼합하여 같은 층에 누적한 경우를 말한다.

5. LB 법의 응용

1) 광학적 응용¹⁰⁾

기본적으로 모든 유기 재료에서 비선형 광학 효과는 크게 두 가지 과정으로 구분된다. 먼저 강한 전자기파가 일정한 방향의 분자 쌍극자(molecular dipole moment)를 갖는 분자의 비선형 응답을 유도하고, 이러한 분자의 비선형 응답이 입사된 전자기파를 비선형적으로 변형시킨다. 첫 번째 과정은 전자기파에 의한 분자의 전자 밀도 분포의 변화, 즉 비선형 전자 분극(nonlinear electronic polarization)을 기초로 한다. 전자 분극의 비선형적 변화가 결과적으로 입사된 전자기파와 작용하여 비선형 광학 효과를 일으키게 된다. 쌍극자를 갖지 않는 분자의 전자 분극은 인가된 전계와 선형적 관계를 갖는다. 그러나 2차 비선형 전자 분극은 전자기파의 전계 성분에 의해 유기된 분극이 재료 내의 전계(internal electric field)를 형성하게 되고 이러한 관계가 비선형 분극(nonlinear polarization)의 기원이 된다. 이와 같은 이유로 유기 재료의 광학적 비선형 응답은 무기 재료와는 달리 재료를 구성하는 분자 자체에서 유기 되는 것이 특징이다.

2차 고조파 발생(Second Harmonic Generation, SHG)¹¹⁾

2차 고조파 발생(Second Harmonic Generation, SHG)은 2차 비선형 광학 효과의 가장 대표적인 현상으로 ω 의 진동수(λ 의 파장)를 갖는 전자기파가 비선형 물질에 입사되었을 때 2ω 의 진동수($\lambda/2$ 의 파장)를 갖는 전자기파가 방출되는 현상이다.

이와 같은 현상을 표면상에서 나타낸 것이 그림 5이다. ω 의 진동수가 LB 박막의 표면에 입사되어 단분자를 거쳐 2ω 의 진동수를

가지고 방출되고 있다.

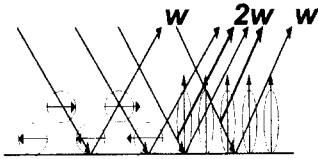


그림 5. 표면에서의 2차 고조파 발생.

유기 2차 비선형 광학 재료 (Organic 2nd-order NLO Material)¹²⁾

LB 법을 이용한 유기 초박막의 2차 고조파 발생을 위해서는 먼저 박막을 구성하는 유기 분자의 2차 비선형 미소 분극이 일정한 값을 가져야만 한다. 즉, 분자 자체가 일정한 쌍극자를 갖고 있어야 하고 쌍극자를 갖는 분자의 전자기 파에 의한 전자 분포 변위는 anharmonic oscillator model을 기초로 설명할 수 있다. 그림 6과 같이 전자가 원자핵에 자연 주파수(natural frequency), ω_0 를 갖는 용수철로 묶여있고 이 때의 평형 변위(equilibrium displacement)를 r 이라고 가정 할 때 변위되는 전자의 운동 방정식은 식 6과 같이 나타낼 수 있다.

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m \tau \frac{dr}{dt} + m \omega_0^2 r + ma r^2 = -eE(t) \quad (2)$$

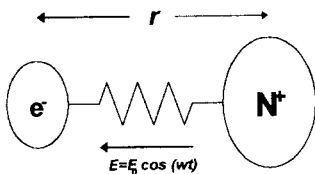


그림 6. 분자의 anharmonic oscillator model.

2) 센서로의 응용

LB 기술의 능력인 분자 공학은 다양한 새로운 변환기 내에서 센서 소자로서 흥미로운 유기 다층막을 만든다. 특정한 센서의 동작은 여러 개의 독특한 단계로 나누어진다 : 인식과 변환이다¹³⁾. 하나의 전기적 신호가 파생되고, 상당한 각도로 진행되며 이것은 믿을 만한 측정을 필요로 한다. 예를 들면, 모형인식 방법은 센싱 요소의 배열로부터 선택의 높은 성취도를 얻기 위하여 사용이 증가한다. LB 센싱 체계는 많은 물리적 이론에 기초를 두고 있다. 예를 들면 저항률 변화, 전기 화학 현상, 표면 양자 공진과 형광을 포함하는 광학적 효과, 그리고 음향 전기 연결장치 등이다. 그러나 새로운 센서의 발전에서 중요한 변화는 저렴하고, 재현성이 있고 그리고 적당한 민감도와 선택도를 가진 신뢰성 있는 소자의 생산이다¹⁴⁾.

가스 센서¹⁵⁾

LB 박막은 가스 센서로서 다양하게 사용되어 왔다. 대부분의 연구는 phthalocyanine의 다층막 시스템의 개발이며, NO_x, NH₃, 할로젠(halogen)같은 가스를 감지하는데 사용되어 왔으며, 최근에는 히드라진(hydrazine)과 organophosphorus 증기를 감지한다. LB법이 아닌 다양한 박막의 제조 영역에서 얻은 NO_x에 대한 phthalocyanine chemiresistor의 정보는 phthalocyanine의 계열 내에 코발트(cobalt), 납(lead) 그리고 구리(copper) 등을 치환하여 사용할 경우 커다란 신호 감도의 영역을 갖고 있으며, 반면에 니켈(nickel) 혹은 금속 물질이 없이 사용될 경우에는 보다 작은 신호 감도를 보여준다. 비슷한 결과를 보여주는

LB 박막을 가지고 연구를 한 경우 copper phthalocyanine과 copper porphyrin의 기초한 chemiresistor 소자는 수 ppm (parts per million)의 수준의 농도에서 NO_x를 검출할 수 있다. 표면 양자 공진(surface plasmon resonance)과 표면 음향파(surface acoustic wave) 소자로부터 얻은 정보에 의하면, 이러한 방법은 더 낮은 수준의 NO_x를 검출할 수 있다는 것을 지적하고 있다. LB 박막은 가스 검출에 대한 다른 박막보다 더 많은 장점을 제공한다. 박막의 최소 두께는 센싱 수준에서 전기적 그리고 광학적 한정 요소에서의 최대 변화를 가져온다. 박막 제조시 일정 배열을 미리 가진다면 반응이나 회복시간이 증가되는 결과를 가져올 것이다. 이는 LB법이 가지고 있는 장점 중의 하나이다.

이온 센서¹⁶⁾

LB 박막을 이온 센서로서 사용하고 하는 많은 노력이 시도되고 있다. Ion-sensitive field effect transistor(ISFET)는 이러한 연구의 몇몇의 기초로 사용되고 있다. pH 센서는 실리콘으로 절연된 FET로부터 금속 물질을 제거함으로써 쉽게 만들어진다. 이러한 실험에서의 센싱 금속은 SiO₂ 혹은 SiNi 게이트 절연체이다. 그러한 소자는 Sibbald에 의해 고찰되었다. 이온 투과체(ionophore)는 특별한 이온에 대한 반응을 검출하기 위한 ISFET 소자의 표면 위에서 고정되어 있다. 칼륨(potassium) 반응에 대한, 밸리노마이신(valinomycin)은 poly(vinyl chloride)에서 분산되며, 일반적으로 이 매트릭스(matrix)에서 사용된다. 이 밸리노마이신(valinomycin)은 공기 - 물(air-

water) 경계에서 압축 단분자 형태로 형성되며, 더 나아가서 이온 투과체의 다층막은 LB 기술을 이용하여 좀 더 안정된 기관 위에서 누적이 가능할 것이다. 이것의 막 누적이 있어서 팔목할 만한 발전은 지방산 혹은 지질막(phospholipid)과 벨리노마이신(valinomycin)을 혼합함으로써 얻을 수 있다.

바이오 센서¹⁷⁾

바이오 센서는 일반적으로 생체 물질을 사용한 센서를 말하는 것으로, 측정 물질을 측정하여 전기적인 신호로 바꾸어 주기 위한 신호 변환기(transducer)의 종류에 따라 분류한다. 물 표면 위에서 단분자 형태의 많은 생물학적 물질(biological material)들은 잘 알려져 있다. 대표적인 생물학적 구조의 인지질(phospholipid)막은 공기-물(air-water) 계면에서 응축 단분자로 형성된다. 이 인지질 막은 몇몇의 혼합물들과 함께 LB 막으로 형성이 가능하다. 수용성(water soluble) 생물학적 물질은 다층막 안으로 혼합될 수도 있다. 따라서 LB 기술은 스스로가 인위적 생물학적 막 구조처럼 형성되도록 제공한다. 이것은 많은 연구자들이 시도하고 있으며, 센서 소자로 개발을 하고 있다. 우레아(urea)체와 포도당(glucose) 등은 단분자나 혹은 다층막에서 고정되어 있으며, 몇몇의 경우에 그 막층은 상대적으로 우레아와 포도당 검출에 대하여 개발 되어 있다. 일반적으로 많이 사용되는 센서로는 전극 센서와 광학적 센서 등이 있다. 전극 센서의 경우에는 산소 전극이나 수소 전극 등을 이용하여 효소나 기타 생체 물질의 반응의 부산물인 산소나 수소의 양을 측정하는 경우에 사용되는

센서이다. 또한 광학적 센서는 생체 물질의 반응을 광학 특성 변화(absorbance, fluorescence)로 인식하여, 전기적인 신호로 바꾸어 주는 센서 등이 있다.

전자 전기 소자

전자 소자 구조로 LB 박막을 이용하려는 시도는 계속 되어 왔다. 대부분의 초기의 연구는 반도체에서 밴드 밴딩(band banding)의 조절이나 혹은 반도체 위에서 수동 소자로의 LB 박막(지방산)의 누적에 관계되었다. LB 층의 역할은 특별한 수동 소자, 그리고 금속의 상부 전극으로부터 반도체로 통하는 일관된 전압의 충격완화인 절연 층으로의 사용이다. 전기적 측정, 방전 그리고 전도 특성들은 반도체의 넓은 영역에 대하여 관찰된다. 예를 들면, field effect transistors(FETs)는 LB박막/반도체화합물 같은 구조로 설명되고 있다. 이러한 형태의 모든 연구에서의 문제점은 유기 박막층의 상대적으로 낮은 용융점이다¹⁸⁾.

최근에는 n-channel depletion-mode의 InGaAs FET 형태로 Chan et al. 등에 의해 연구가 되고 있다. 그러나, 이런 연구와 초기의 연구와는 본질적인 차이가 있다. 누적을 한 후에 cadmium stearate LB 박막은 oxygen plasma에 노출되며, 박막의 유기 혼합물은 제거된다. 이렇게 조절된 LB 층은 유전체로 사용되며, 금속 상부 전극과 반도체 사이의 장벽을 높인다. 가장 최근의 팔목할 만한 발전중의 하나는 FET에서 활성층(active layer)으로 LB 박막이 사용된다는 것이다. Paloheimo et al. 등은 poly(3-hexylthiophene), arachidic acid, quinquethiophene, arachidic acid

LB 박막 등을 단분자에서 10층의 두께까지의 영역을 이용하여 그러한 구조를 제작하였다¹⁹⁾. 또 다른 연구는 금속/LB 박막/금속(MIM) 구조이다. 이러한 연구 영역에 대한 문제는 항상 유기 박막의 결합의 존재와 금속 전극의 산화이다.

위의 두 가지 문제는 소자 특성에 상당한 영향을 주며, 재현성 문제에도 영향을 준다. 이러한 결과 때문에 단분자나 다층막에 대한 전기적인 데이터는 때때로 논쟁을 일으키는 주된 원인이 된다. Geddes et al. 등은 은(silver)이나 마그네슘(magnesium)을 사용하면 산화되지 않은(oxide-free) 전극을 사용할 수 있다는 것을 제안하였다. 이러한 결과로 지방산(fatty acid)의 전기적 도전성 과정의 연구의 발전을 가져 왔으며, 시료의 두께를 낮추는 데 발전을 가져왔다²⁰⁾.

흥미 있는 가능한 연구의 하나로 단분자나 혹은 다층막을 이용하여 분자 정류기의 특성을 관찰할 수 있다. Aviram과 Ratner에 의한 예언으로부터 1974년에 비등방성 유기 분자를 포함하는 도너(donor)와 어셉터(acceptor)는 shot sigma-bonded bridge에 의해 분리되어 다이오드 특성을 나타낸다. 최근의 시도는 LB 박막을 가지고 분자 정류기의 특성을 얻는 것으로서 Metzger와 Panetta에 의해 계속 관찰되었으며, 비등방성 전류와 전압의 특성은 18층의 LB 박막 MIM 구조에 대하여 보고되었다. 예를 들면, Al/phthalocyanine LB 박막/ITO 구조에 대한 다이오드 특성에 대한 결과는 거의 유기 박막층과 Al 전극과의 사이에서 Schottky 특성을 나타내었다고 Hua et al. 에 의해 보고되었다. 신뢰성 있고 재현성

있는 전기적 데이터로의 LB 박막에 대한 MIM 구조에 대하여 많은 영역의 응용 가능성을 제시하고 있다. 이러한 것들에는 스위칭 (switching), 기억 소자(memory device), 전기 발광 표시 소자 (electroluminescence display device), 광기전 에너지 전환기 (photovoltaic energy conversion), 마이크로웨이브(microwave) 검출기, 반도체성 LB 박막을 기초로 한 전하전달(charge-transfer material) 물질과 도전성 물질의 이용 등이 있다.^{21, 22)}

6. 맺음말

본 해설에서는 유기 박막의 제작 방법의 한 가지인 Langmuir-Blodgett(LB)법에 대한 소개와 이를 이용한 응용에 관하여 간략하게 살펴보았다. 그리고 또한 LB 법을 이용한 몇 가지의 응용 분야와 방법들을 간략하게 살펴보았다. 앞으로 이 분야에 대한 연구 개발과 사업들이 많이 진행되리라 예상되며, 본 내용이 이 분야에 관심이 많은 분들께 조그만 도움이 되길 기대한다.

참고 문헌

1. Abraham Ulman, *An Introduction to ultrathin organic films*, 101-102, Academic Press, New York, 1991.
2. R. M. Swart, In G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett films*, 9-12, Plenum Press, New York, 1990.
3. V. K. Srivastava, *In physics of Thin Films, Built-up Molecular Films and Their Application*, 314-315, 1984.
4. Abraham Ulman, *An Introduction to ultrathin organic films*, 339-402, Academic Press, New York, 1991.
5. G. L. Gains Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*, Wiley-Interscience, New York, 1996.
6. I. Langmuir K. B. Blodgett, *Phys. Rev.*, Vol. **51**, 964, 1937.
7. V. K. Srivastava, *Built-up Molecular Films and Their Application*, 319, 1984.
8. M. Uekita, H. Awaji and M. Murata, *Thin Solid Films*, Vol. **160**, 21, 1988.
9. 日本 化學會編 ; 機能性 有機 薄膜, 化學總說, **45**, 60-62, 1984.
10. G. D. Stucky, S. R. Marder and J. E. Sohn, *In Materials for Nonlinear Optics, Chapter 1.*, ACS. Sym. Series **455**, American Chemical Society, Washington D. C., 1991.
11. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, J. Wiley, New York, 1984.
12. M. C. Petty, M. R. Bryce, P. Bloor, Ed., *An Introduction to molecular Electronics*, Edward Arnold, London, 1995.
13. T. Moriizumi, *Thin Solid Films*, **160**, 413, 1988.
14. M. Arizawa, K. Owaku, M. Matsuzawa, H. Shinohara and Y. Ikariyama, *Thin Solid Films*, **180**, 227, 1989.
15. A. W. Snow and W. R. Barger, In C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, *Phthalocyanines : Properties and Applications*, VCH Publishers, New York, 342-392, 1989.
16. V. A. Howarth. M. C. Petty, G. H. Davis and J. Yarwood, *Langmuir*, **5**, 330, 1989.
17. R. M. Swart, In G. G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 273-316, 1990.
18. G. L. Larkins Jr., C. D. Fung and S. E. Rickert, *Thin Solid Films*, **180**, 217, 1989.
19. J. Palohemio, P. kuivalainen, H. Stubb, E. Vuorimaa and P. Y. Lahti, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1157, 1990.
20. N. J. Geddes, J. R. Sambles, W. G. Parker, N. R. Couch and D. J. Jarvis, *J. Phys. D :Appl. Phys.*, **23**, 1916, 1990.
21. A. Aviram and M. R. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277, 1974.
22. R. M. Metzger and C. A. Panetta, *New J. Chem.*, **15**, 209, 1991.

<김태완 위원>