

원자 및 분자수준 조절이 가능한 유기-무기 복합초격자 박막 증착기술 개발 동향

이병훈 이학박사, 조상호 이학석사, 성명모 교수 (한양대학교 화학과)

1. 서 론

유기-무기 복합재료 (Organic-inorganic Hybrid Materials)는 유기재료와 무기재료를 물리적 또는 화학적인 방법으로 결합시킴으로써 유기재료의 성

질과 무기재료의 성질을 동시에 나타낼 수 있는 소재이다 [1]. 일반적으로 유기-무기 복합재료를 제조하는 가장 간단한 방법은 두 가지 재료를 물리적으로 혼합하는 것으로 유기-무기 재료가 화학적인 결합이 없어 복합재료의 성질은 두 가지 성분의 비율에 비례하는 복합 법칙을 따르게 되며 상승 (Synerg-

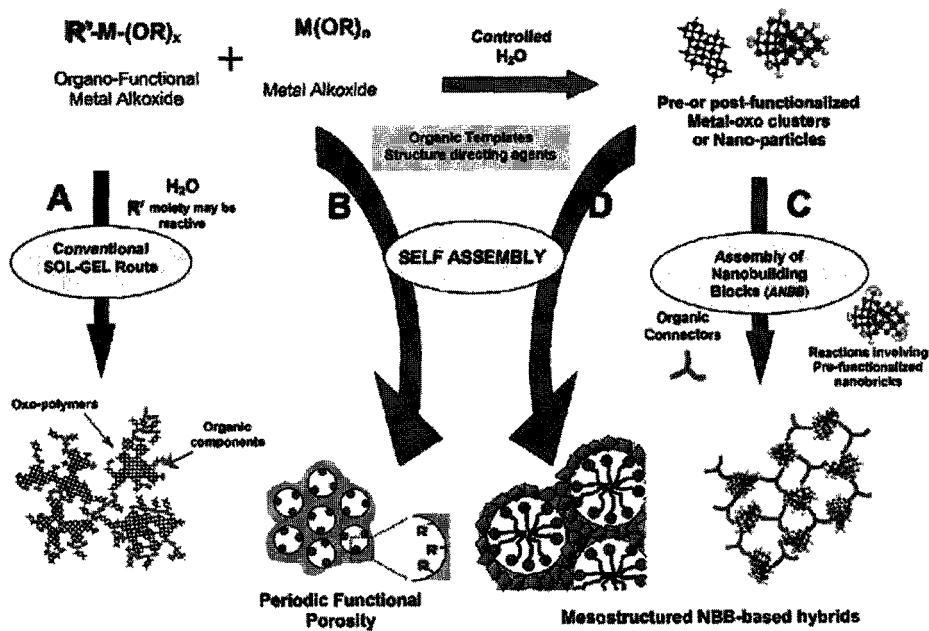


그림 1. 유기-무기 복합재료의 제조 방법.

gic) 효과를 통한 새로운 성질을 기대할 수는 없다. 따라서 기능성을 가지는 작용기를 유기물의 가지에 선택적으로 도입하여 이차원 구조 또는 삼차원 구조를 갖는 기능성 유기분자를 제조하고, 이를 무기분자와 화학결합을 시켜 얻어진 유기-무기 복합재료는 그 자체로 나노 구조체로서 유용하다. 또한, 유기-무기 성분의 성질뿐만 아니라 상승효과를 통한 새로운 성질을 기대할 수 있어 분자 수준에서의 조절을 통한 유기-무기 복합 기능화가 가능하여 차세대 신규 나노소재의 제조에 있어 핵심적인 재료라고 할 수 있다. 특히, 유기-무기 나노복합초격자 (Organic-inorganic Nanohybrid Superlattice) 박막은 분자수준에서 조절하며 유기-무기 성분을 일정한 간격과 비율로 화학 결합시켜 만들어진 초분자체로서 새로운 개념의 유기-무기 복합재료이다. 나노복합초격자 박막은 유기재료의 장점인 유연함과 함께 매우 다양한 기능기를 가지고 있으며, 동시에 무기재료의 장점인 안정성과 함께 다양한 전기 및 광학적 성질을 가지고 있는 새로운 나노박막 소재이다. 더욱이 분자수준에서 조절하며 제조한 유기-무기 나노복합초격자 박막은 각 성분 층의 두께가 물질의 성질을 결정하는 특성길이 (Characteristic Length)보다 작아 각각의 성분이 가지고 있는 성질을 단순히 결합시킨 것이 아닌 아주 특이한 성질을 나타낼 수 있어 완전히 새로운 성질의 나노신소재가 만들어 질 수 있다. 이러한 유기-무기 복합재료는 기존의 단일 재료에서는 보여주지 못한 복합 성질과 상승효과를 통한 새로운 성질을 기대할 수 있어 많은 연구가 진행되고 있는 차세대 신소재라고 할 수 있다.

2. 유기-무기 복합 박막 국내·외 연구현황

유기-무기 복합 박막을 제조하는데 가장 많이 사용되어온 방법은 졸-겔 (Sol-gel)법으로 저온에서 쉽게 유기-무기 복합소재를 만들 수 있어 오래전부터 많은 연구들이 진행됐다. 하지만, 졸-겔 법은 단분자

층으로 조절이 어려우며 열처리 후 변형이 일어나는 단점이 있어 고품질의 유기-무기 복합 박막을 제조하기는 어려운 방법이다. 유기-무기 복합 박막을 제조하는 다른 방법은 용융 삽입법 (Intercalation)을 이용하는 것으로 졸-겔 법으로 제조가 어려운 유기-무기 복합소재를 만들 수 있었다. 하지만, 이 방법도 단분자층 단위로의 조절의 어려움과 늦은 증착 속도로 인하여 고품질의 유기-무기 나노복합초격자를 제조하기에 어려움이 따른다.

정전기력을 이용하여 유기-무기 복합 박막을 제조하는 자기조립방법은 고분자, 나노입자 및 나노

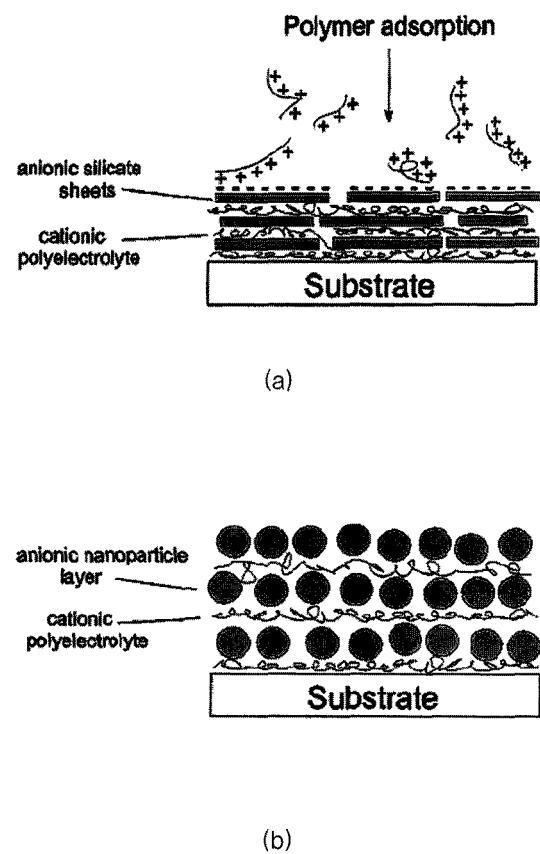


그림 2. 정전기적 자기조립법을 이용한 다층분자막의 제조.

판 등을 층상 성장할 수 있는 매우 유용한 방법으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다 [2]. 그러나 엄밀한 의미에서, 이는 단분자층 조절 기술이 아니며, 낮은 열안정성으로 인하여 안정적인 고품질의 유기-무기 복합 박막을 제조하기에 어려움이 있다. 또한, 기상에서 유기-무기 복합 박막을 제조하는 열증착법 (Evaporation)은 단분자층 조절이 어려우며 원료분자들이 매우 제한되어 있어 많이 이용되지 못하는 실정이다.

단분자층 수준에서 조절이 가능한 유기-무기 복합박막 제조 방법으로 가장 오래된 것은 Lang-

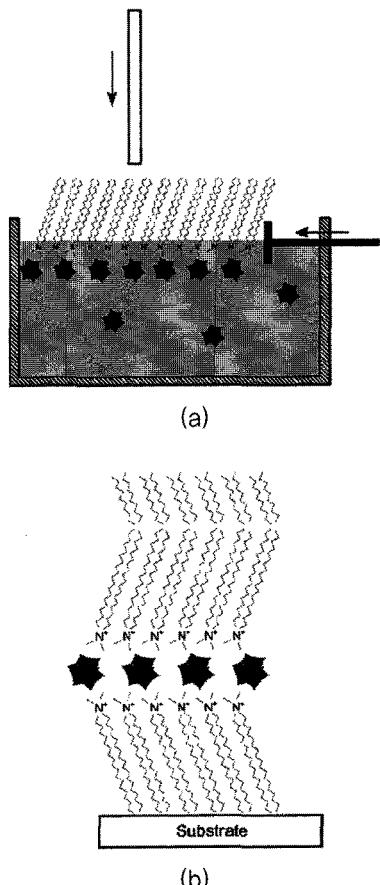


그림 3. Langmuir-Blodgett법을 이용한 다층분자막의 제조.

muir-Blodgett (LB)법이 있다 [2]. LB법은 많은 종류의 유기-무기 복합 박막을 제조하는데 이용되어 왔으나 분자층의 결합력이 매우 약하고 분자층을 많이 쌓으면 박막의 질이 나빠지는 단점이 있어 안정적이며 고품질의 유기-무기 복합 박막을 제조하기는 어렵다.

단분자층 수준에서 조절이 가능하며 가장 가능성 이 높은 유기분자박막 제조 방법은 자기조립을 이용한 박막 제조 기술이다 [3]. 그 대표적인 예는 자기조립 단분자막과 자기조립 다층분자막이 있는데 분자의 자기조립 현상을 이용하여 고품질의 유기분자박막을 단분자층으로 조절하며 제조하는 방법으로 가장 이상적인 유기분자박막 제조법이다. 자기조립 단분자막 기술은 1946년에 Bigelow, Zisman 등에 의해 처음 발표되었으나 초기에 만든 분자막은 고체 표면과의 약한 결합으로 안정성에 문제가 많아 크게 관심을 끌지 못했다. 1980년에 Sagiv에 의해 본격적인 자기조립 단분자막 기술에 관한 연구가 시작되었다.

Sagiv는 자기조립 기술에 이용하여 긴 사슬의 n-옥타데실트리클로로실란 (OTS)으로 이루어진 아주 안정된 자기조립 단분자막을 제조하였는데 알킬클로로실란을 이용한 자기조립 단분자막 기술은 고체 표면과 강한 화학결합을 이루며 일정하게 정렬된 단분자막을 만들 수 있어 많은 사람들로부터 관심을 받게 되었다. 1983년에 Nuzzo와 Allara에 의해 금 표면에 여러 가지의 이황화물이 잘 흡착된다는 사실이 밝혀지면서 알킬클로로실란과는 다른 분자들을 이용한 자기조립 단분자막 기술이 시작되었다. Porter와 Allara 등은 1987년에 티올이 금의 표면에 자기조립 단분자막을 잘 형성함을 발표하였다.

한국화학연구원은 자기조립 단분자막을 이용한 분자전자소자에 대한 연구를 수행하고 있으며, 한양대학교는 자기조립 단분자막을 주사 탐침 전사법에 응용하는 연구 및 자기조립 분자박막을 이용한 나노구조체 제조에 대한 연구를 수행하고 있다. 한림대학교와 포항공과대학교는 자기조립 단분자막을 바이오센서에 이용하려는 연구를 오래 전부터 수행해

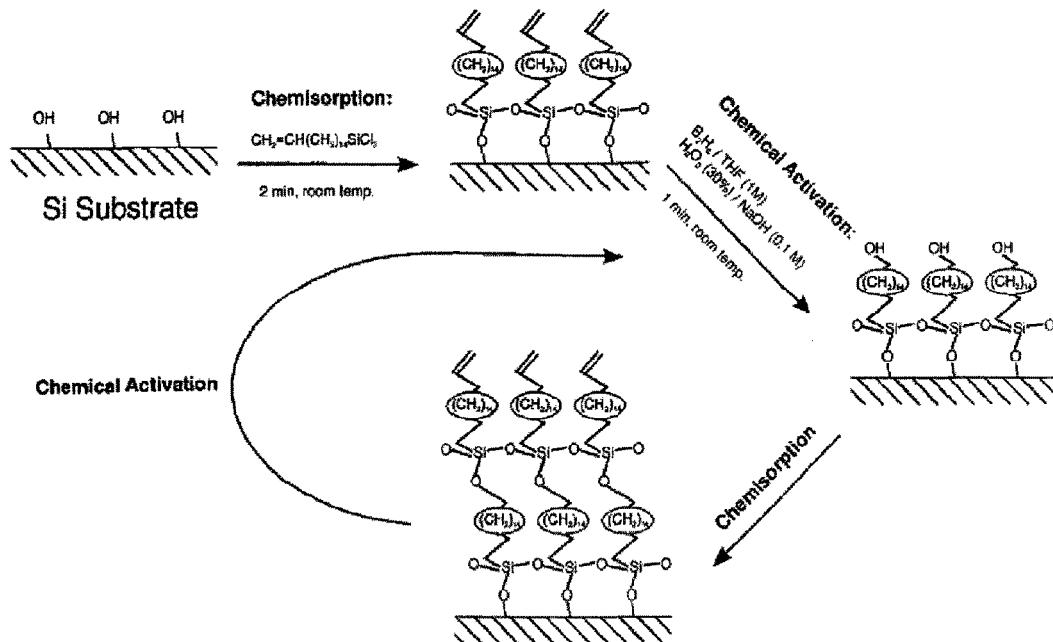


그림 4. 자기조립법을 이용한 다층분자막의 제조.

오고 있으며, 서울대학교와 전북대학교에서는 자기조립 단분자막의 구조나 성질을 분석하는 연구를 수행하였다. 성균관대학교와 한국과학기술원에서는 자기조립 단분자막을 이용한 미세접촉인쇄에 관한 연구를 수행하고 있다.

3. 원자층 증착기술 (Atomic Layer Deposition, ALD)

단원자층 수준에서 조절이 가능하며 가장 이상적인 무기 및 금속 박막 제조 기술은 원자층 증착 (Atomic Layer Deposition, ALD) 기술이다 [4]. ALD 기술은 원자 단위에서 자체제어반응을 이용하여 단원자층을 증착하는 기술로써 기질 표면에서의 화학적 흡착과 탈착 과정을 이용하여 단원자층의 두께 제어가 가능한 새로운 개념의 증착 방법이라고 할 수 있다. 기존의 화학기상증착법

(Chemical Vapor Deposition, CVD)에서는 두 가지 이상의 반응기체를 반응기에 혼합시켜 기상에서 반응이 일어나거나 혹은 기질 표면에서 반응이 일어난다. 이와는 달리, ALD에서는 한 번에 한 가지 원료기체의 표면반응이 일어남을 특징으로 하며, 두 가지 이상의 원료 공급 주기를 반복하여 고체 박막을 형성한다.

1973년 핀란드의 Suntola와 Antson에 의해 개발된 ALD 기술은 현재 반도체 분야의 다양한 박막 제조에 이용되는 것은 물론이고 촉매 및 디스플레이 분야에도 활발하게 이용되고 있다. 특히, 최근에는 나노구조체 및 나노소재의 제조에 많은 연구가 집중되고 있다. 1996년부터 국내의 반도체 장비업체와 소자업체가 ALD 기술을 사용하는 장비와 소자 연구를 시작하여 삼성전자가 반도체 소자업체로는 최초로 ALD 기술을 개발하고 1998년에 이 기술을 적용하여 차세대 DRAM을 개발했다고 발표하였다. 국내 학계로는 한양대학교와 KAIST가 ALD를 이용

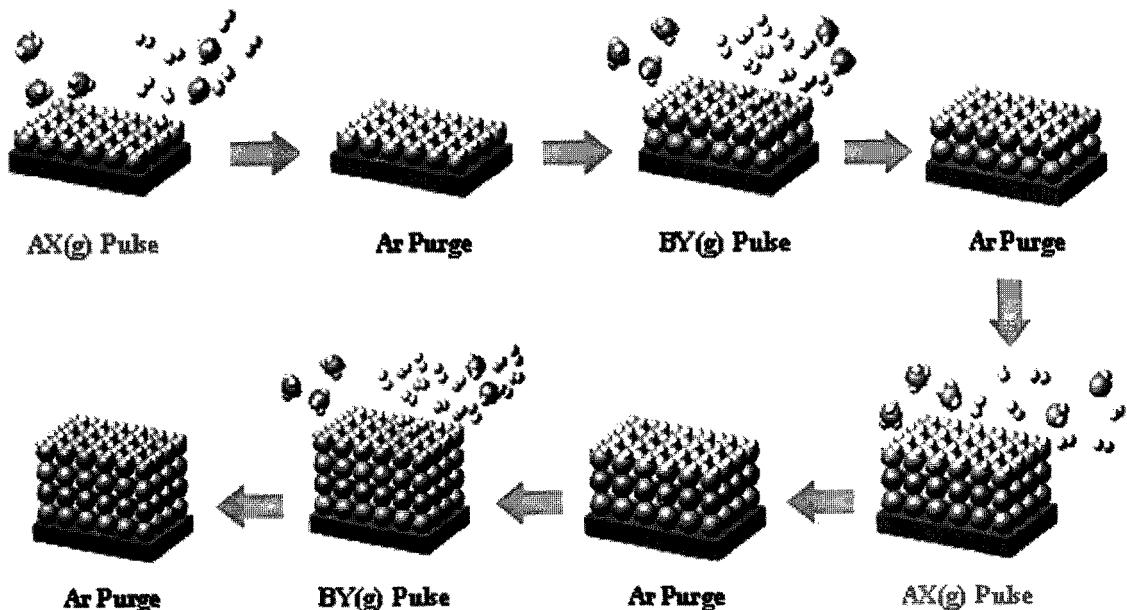


그림 5. 원자층 증착기술의 반응 과정.

하여 TiN, TaN 및 강유전체 박막 제조에 관한 연구를 수행하고 있으며 Genitech과 공동으로 장비 개발에 관한 연구도 수행하고 있다. 서울대학교와 포스텍에서도 여러 가지 전자소자용 박막들을 ALD로 제조하는 다양한 연구를 진행하고 있다. 하지만, 아직도 ALD 관련 연구는 공정 개발에 치중하고 있으며 원료화합물의 개발이나 이와 관련된 표면 반응 메커니즘에 대한 연구는 매우 제한적인데, 한국화학연구원은 원료화합물에 대한 연구를 진행하고 있으며 한양대학교는 ALD을 이용한 나노구조체 제조 연구를 수행하고 있는 정도이다.

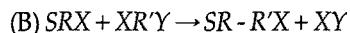
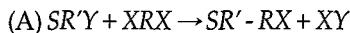
4. 분자층 증착기술 (Molecular Layer Deposition, MLD)

현대 기술에 많은 소자의 제조는 초박막을 성장 시키기 위한 새로운 기술들을 요구한다. 앞서 설명

한 바와 같이, 화학기상증착법의 특별한 형태인 원자층 증착기술은 높은 단차 도포성 (Step Coverage)을 가지는 기질 위에 연속적인 자체제어 반응을 통하여 무기 초박막을 균일하게 성장 시킬 수 있다. 최근에는 이를 확장하여 유기 고분자뿐만 아니라 유기-무기 복합재료의 증착이 가능한 분자층 증착기술이 개발되었다.

분자층 증착 기술은 그림 6과 같이 무기 또는 유기 분자를 자체제어 표면반응을 통하여 분자 단위로 조절 가능한 기상증착법이다 [5]. 이 기술은 원자단위의 ALD 기술을 분자단위로 확장한 방법으로 기상에서 빠른 속도로 고품질의 유기분자박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 기존의 ALD 기술과도 유사하여 상호간의 장비의 호환성이 가능하다. 1991년에 일본의 몇몇 그룹에서는 Polyamide, Polyimide, Polyurea, Polyurethane 등의 유기 고분자들의 분자층 증착기술을 연구하였다. 일반적으로 유기 고분자를 형성하기 위한 분자층 증착기술의 초기 연구는

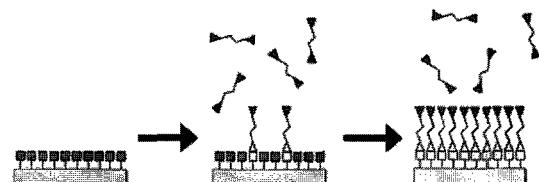
두 단계의 주기적 표면화학반응을 통한 단계적 응축과 중합반응을 이용한다.



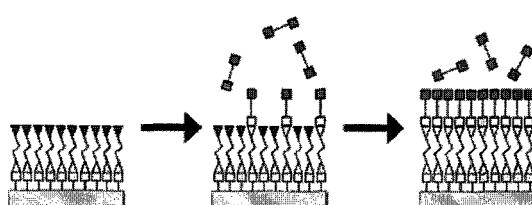
X와 Y는 각각 작용기를 나타내며 R과 R'는 유기 사슬을 나타낸다. 초기 기질과 중착된 막의 표면은 S로 표현하였다. (A)의 반응에서 X 작용기들은 SR'-RX 결합을 형성하기 위해 SR'Y와 반응한다. 다음 (B) 반응에서 SR-R'Y 결합을 형성하기 위해 Y 작용기와 SRX이 반응한다. 대표적으로 S. M. George 그

룹은 분자층 증착기술을 이용하여 nylon 6,6과 poly(p-phenylene terephthalide) (PPTA)를 제조하였다. 기상에서 adipoyl chloride [$\text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$]와 1,6-hexanediamine [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$]을 이용한 nylon 6,6과, terephthaloyl chloride [$\text{ClOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl}$]와 p-phenylenediamine [$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$]를 이용한 PPTA의 분자층 증착기술 과정에서 각각의 반응물들이 자체제어 표면반응에 의해 유기 고분자를 형성함을 적외선 분광법을 이용하여 증명하였다 [6-8].

최근에 유기물의 분자층 증착기술과 무기물의 원자층 증착기술이 결합된 새로운 분자층 증착기술이

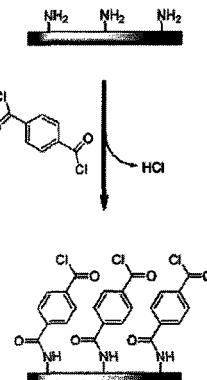


(a)

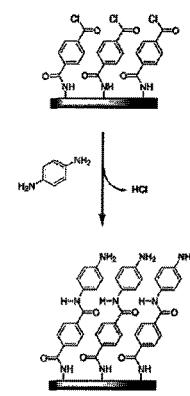


(b)

그림 6. 분자층 증착기술의 반응 과정.



(a)



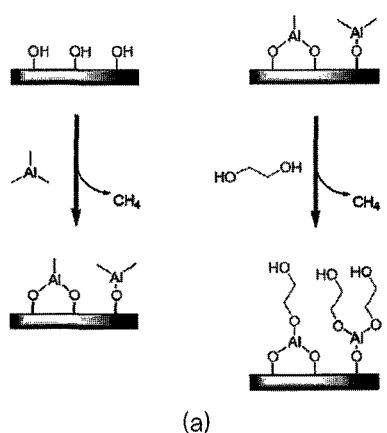
(b)

그림 7. 분자층 증착기술을 이용한 PPTA 제조.

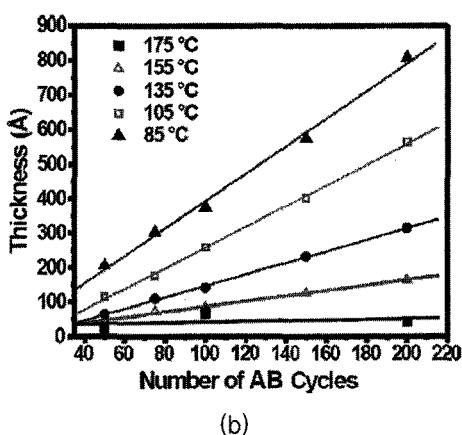
개발되었다. 이 기술을 이용하면 기존의 ALD 장치에서 동시에 유기분자박막 증착할 수 있어 고품질의 유기분자박막뿐 아니라 다양한 종류의 무기 박막을 단원자층 수준으로 조절하며 제조가 가능하여 이상적인 고품질의 유기-무기 복합 박막을 제조할 수 있다. 이 기술은 무기 전구체와 다기성 유기 전구체의 순차적 표면반응에 의해 복합박막을 형성하며, 형성된 복합박막은 화학결합으로 강하게 결합되어 하나의 특성을 나타내는 단일 구조의 형태를 가진다.

대표적으로, Alucone으로 불리는 알루미늄과 알코올로 구성된 유기-무기 복합체는 Trimethyla-

luminum ($[Al(CH_3)_3]$, TMA)과 ethylene glycol ($[HO(CH_2)_2OH]$, EG)의 연속적인 표면 반응을 통해 형성된다. 그림 8에서 보듯, 85 °C의 기판온도에서 가장 높은 성장률 (4.0 \AA / cycle)을 보이며, TMA/EG 주기에 따라 두께가 비례하여 증가하는 특성을 나타내었다. 또한, 아연과 알코올로 구성된 유기-무기 복합체는 Diethyl Zinc [$Zn(C_2H_5)_2$]와 EG를 이용하여 제조하였다. 이러한 기술들은 무기물의 금속 전구체와 유기 전구체들을 이용하여 다양한 형태의 유기-무기 복합박막을 성장 시킬 수 있음을 보여주었다.

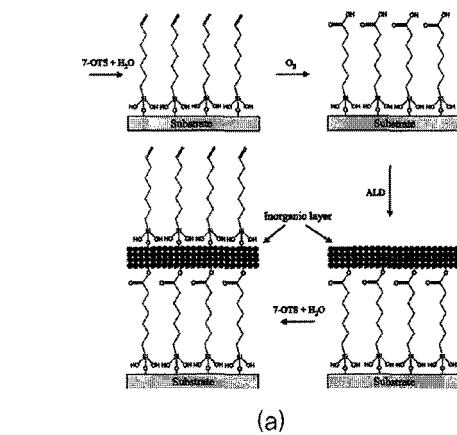


(a)

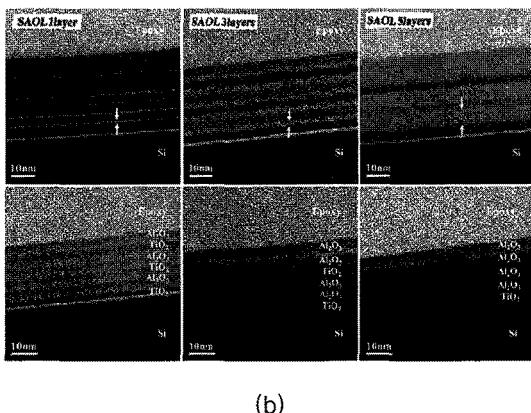


(b)

그림 8. 분자층 증착기술을 이용한 Alucone 제조.



(a)



(b)

그림 9. 분자층 증착 기술을 이용한 유기-무기 복합초격자 박막 제조.

본 연구팀에서는 기상에서 단분자층 및 단원자층 수준에서 조절하며 유기-무기 복합 박막 제조가 가능한 새로운 분자층 증착기술을 개발하였다 [9, 10]. 기상에서 C=C 작용기를 가지고 있는 자기조립 단분자막과 금속산화막의 연속적인 흡착 및 오존 활성화 과정을 통해 자기조립 다층분자막 및 유기-무기 복합초격자막을 형성하였다. 이 기술을 이용하여 두께를 정확히 조절하며 대면적 기판에 매우 균일한 막을 형성하였다. 또한, 형성된 복합 박막은 좋은 열적·기계적 안전성, 유연성 및 우수한 절연특성을 보였으며, 유기 박막 트랜지스터 및 메모리에 적용하여 우수한 소자 특성이 나타남을 보였다.

5. 결 론

유기물의 장점인 유연성과 무기물의 장점인 안정성을 모두 가지고 있는 새로운 나노소재의 개발은 미래 전자 및 광학 소자의 제작에 필수 불가결한 요소이다. 따라서 두 가지 종류 이상의 박막이 분자수준에서 조절되며 화학결합으로 만들어진 유기-무기 복합박막은 각각의 박막이 가지는 성질을 모두 포함하고 있을 뿐만 아니라 상승효과에 의해 기대하지 않은 우수한 성질을 나타낸다. 두 가지 종류 이상의 성분이 화학결합 초격자체를 이루는 나노복합초격자 박막은 각 성분층의 두께가 물질의 특성을 결정하는 특성길이 보다 작아 아주 특이한 성질을 기대되는 완전히 새로운 형태의 신소재이다. 따라서 유기-무기 복합 박막은 재료의 특성에 필요한 기능성을 가지는 동시에 기능기의 위치, 화학적 조성 및 구조를 원자 또는 분자 수준에서 조절하여 전자, 정보통신, 바이오, 에너지, 환경 등 여러 분야에 응용이 가능할 것으로 예상된다.

참고 문헌

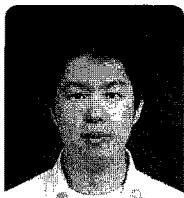
- [1] C. Sanchez et al. "Designed Hybrid Organic-

Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks" *Chem. Mater.*, Vol. 13, p. 3061, 2001.

- [2] D. B. Mitzi, "Thin-Film Deposition of Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Chem. Mater.*, Vol. 13, p. 3283, 2001.
- [3] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chem. Rev.*, Vol. 96, p. 1533, 1996.
- [4] M. Suntola et al. "Atomic Layer Epitaxy", *Thin Solid Films*, Vol. 216, p. 84, 1992.
- [5] T. Yoshimura et al. "Polymer Films Formed with Monolayer Growth Steps by Molecular Layer Deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 59, p. 482, 1991.
- [6] B. Yoon et al., "Molecular Layer Deposition of Hybrid Organic-Inorganic Polymer Films using Diethylzinc and Ethylene Glycol", *Chem. Vap. Dep.*, Vol. 15, p. 112, 2009.
- [7] Y. Du, S. M. George, "Molecular Layer Deposition of Nylon 66 Films Examined Using in Situ FTIR Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, Vol 111, p. 8509, 2007.
- [8] N. M. Adamczyk et al., "Molecular Layer Deposition of Poly(p-phenylene terephthalamide) Films Using Terephthaloyl Chloride and p-Phenylenediamine", *Langmuir*, Vol. 24, p. 2081, 2008.
- [9] B. H. Lee et al., "Rapid Vapor-Phase Fabrication of Organic-Inorganic Hybrid Superlattices with Monolayer Precision", *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 129, p. 16034, 2007.
- [10] B. H. Lee et al., "Monolayer-Precision Fabrication of Mixed-Organic-Inorganic Nanohybrid Superlattices for Flexible Electronic Devices", *Organic Electronics*, Vol. 9, p. 1146, 2008.



저|자|약|력



성명 : 이병훈

◆ 학력

- 2005년 국민대학교 화학과 이학사
- 2007년 국민대학교 대학원 화학과 이학 석사
- 2010년 한양대학교 대학원 화학과 이학 박사

◆ 경력

- 현재 Univ. of Colorado 화학과 이학박사 후 연수



성명 : 조상호

◆ 학력

- 2007년 한양대학교 화학과 이학사
- 2010년 한양대학교 대학원 물리화학과 이학석사

◆ 경력

- 현재 한양대학교 대학원 화학과 연구원



성명 : 성명도

◆ 학력

- 1986년 서울대학교 화학과 이학사
- 1996년 Univ. of Houston 표면화학과 이학박사
- 1997년 Univ. of California, Berkeley 표면화학과 이학박사
- 후 연수

◆ 경력

- 1997년 - 2000년 한국화학연구원 박막재료연구실 선임연구원
- 2000년 - 2006년 국민대학교 화학과 부교수
- 2006년 - 현재 한양대학교 화학과 부교수

