

# Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 초박막 제작

## Fabrication of Ultra Thin Films with (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) Complex by the Langmuir-Blodgett(LB) Method

강 훈, 김 용 태, 정 순 욱, 손 병 정, 강 도 열

\* 홍익대학교 공과대학 전기·제어공학과  
\*\* 홍익대학교 공과대학 화학공학과

Kang, Hun Kim, Yong Tae Jeong, Soon Wook Shon, Byoung Chung Kang, Dou Yol

\* Dept. of Electrical & Control Eng., Hong Ik University  
\*\* Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University

### < Abstract >

A film is fabricated by depositing several sliced ultra thin films on a slide glass. The UV-absorbance outcomed on a multi-layered bulky ultra thin film with (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) complex results that the quantity of UV-absorbances becomes more linearly according to the number of layer becomes higher. In addition, it is found that the capacitance of this film gets smaller as the number of layer gets higher. Finally, the conductivity of this film is measured by the direction of the long axis of the TCNQ radical anion, and is resulted in a remarkably low value ( about  $1.66 \sim 3.78 \times 10^{14} S/cm$  ).

### 1. 서 문

유기재료를 이용하여 기능소자를 만들어 보고자 하는 연구가 최근 국제적으로 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1)~6)</sup> 그 이유로는

- I) 초박막( $\text{\AA}$ -order)으로 제작이 가능하고,
- II) 다양한 분자구조를 이용하여 여러기능을 부여할 수 있을것으로 기대되며,
- III) 박막을 만드는데 에너지가 매우 작게 든다는 것 외에도 더 좋은 장점들을 들 수 있을 것이다.

그중에서도 유기재료를 이용하여 분자 1개씩을 단위로 하는 분자 디바이스(molecular devices)를 만들고자 하는데 그 목적이 있는 것인데, 현단계의 기술로는 아직 어려운 실정이다. 그러나 유기분자를 집합체로 하여 초박막(ultra thin films)으로 하는 기술만은 가능하기 때문에, 현

재 이론아의 연구가 국제적으로 활발하게 진행되고 있어, 우리 나라에서도 이에대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는,

- (1) LB막 누적장치를 제작하고,
  - (2) 성막분자를 화학적으로 합성하여,
  - (3) LB막을 누적시킨 다음,
  - (4) 다음과 같은 방법으로 막이 된것을 확인하였다.
- I) U-V 측정(LB막의 층수와 흡광도의 관계)
  - II) capacitance 측정(막의 층수와 1/C의 관계)
  - III) 도전율 측정(층수와 도전율과의 관계)

### 2. 실험장치 및 시료의 합성과 LB막 제작

#### 2-1. LB막 제작장치

박막 제작장치는 그림 1. 과 같은 독일의 Khun 학파에 의해서 제시된 'Langmuir-Blodgett' 장치를 기초로하여 본 연구팀이 사진 1. 과 같이 자체 제작 하였다.

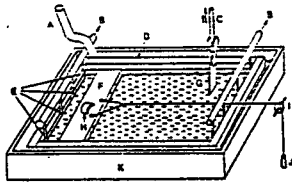
이장치는 수면위에 형성된 단분자층을 임의의 추(J)를 이용하여 표면압을 가한다음 기관(G)로 막을 누적하는 것이다. 이때 일정한 표면압을 유지하기 위해서는 적절한 추의 질량(m)을 알아야 하는데, 다음과 같은 식에서 구할 수 있다.

$$F = \pi \cdot (l+d) = mg \text{ (dyne)} \text{-----(1)}$$

여기서, F:float에 가해지는 힘    m:추의 질량  
l:float의 길이                     $\pi$ :표면압  
g:중력가속도

#### 2-2. 성막분자의 합성

유기분자를 LB막으로 누적하기 위해서는 그림



- A: subphase supply.
- B: suction pump for surface cleaning.
- C: windlass for dipping and raising.
- D: barrier framework.
- E: capillaries for surface cleaning.
- F: float.
- G: substrate.
- H: magnet for clamping the float.
- I: pulley.
- J: weight adjusted for the desired surface pressure.
- K: tray.

그림 1. Langmuir-Blodgett 장치

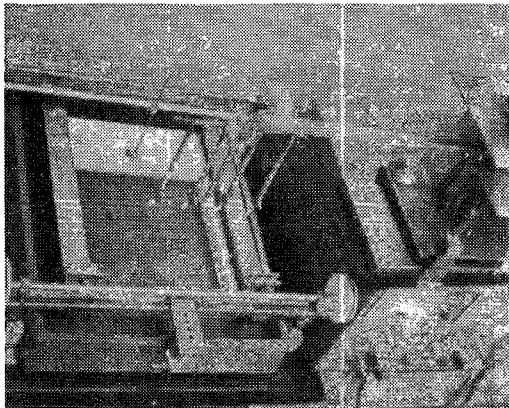
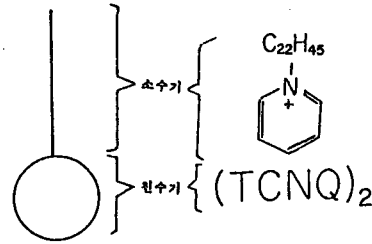


사진 1. 자체 제작한 L-B 장치

2의 (a)와 같이 친수기와 소수기용 공유하는 양친매성 분자구조로 이루어져야 한다.  
본 연구자들은 LB법에 사용하는 유기물을 그림 2의 (b)와 같이 친수기와 소수기로 형성 하였다. 그런데 친수기로는 acceptor로서 TCNQ를 소수기로는 donor로서 N-docosyl pridinium bromide를 합성하여, 이로부터 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) 착체를 합성하였다.

### 2-3. LB막의 제작

LB막을 제작하기 위한 subphase로서  $CdCl_2$  완충액을 사용하였으며, 용매로는 acetonitrile과 benzene의 1:1 혼합물을 이용 하였다.  
합성시료를 용매에 녹여 수면상에 분산시키고 용매가 증발한 다음 표면압을 가하여 Al로 권곡이 형성된 기판(slide glass) 위에 Y-형으로 막을 누적 하였다. 누적된 LB막은 그림 3과 같이 Al로 상부전극을 부착하여 측정용 소자로 이용하였다.



(a) 양친매성 분자 (b) (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 분자

그림 2. 성막 분자

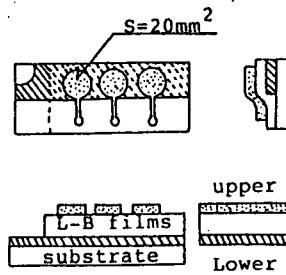


그림 3. 전극 구조도

### 3. LB막의 누적 확인

#### 3-1. U-V(ultra violet) 측정

막이 잘 누적 되었는가를 확인하기 위한 방법의 하나로 U-V를 측정 하였다.  
유리기판에 LB막을 Y-형으로 각각 5, 9, 13, 17층을 누적하여 막의 누적상태를 U.V spectrophotometer로 관측한 결과는 그림 4와 같다. 즉 누적층수의 증가에 따라 각층의 흡광도(absorbance)가 비례적으로 증가하는 것으로 보아 막이 잘 누적되어 있음을 확인할 수 있었다.

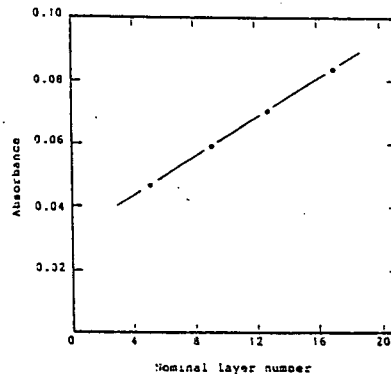


그림 4. 흡광도와 누적층수와의 관계

### 3-2. 1/C 과 누적 층수와의 관계

기판에 막이 바르게 누적되었는가를 확인하기 위하여 3, 7, 11, 15층으로 누적된 시편에 각 층의 capacitance C를 측정하였다. 1/C와 층수(N)과의 관계를 그림 5와 같다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 층수에 따라 1/C값이 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다.

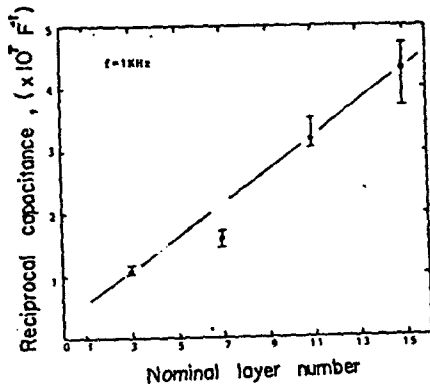


그림 5. 1/C와 누적 층수와의 관계

한편 Al을 전극으로 이용할 경우, 막을 누적하기 이전에 이미 전극표면에는 공기여의한 자연산화막( $Al_2O_3$ )이 형성된다. 그러므로 LB막의 정전용량은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있을 것이다.

$$\begin{aligned} 1/C &= 1/C_{ox} + 1/C \\ &= \frac{1}{\epsilon_0 S} \left( \frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} N \right) \quad \text{---(2)} \end{aligned}$$

여기에서,  $\epsilon_0$ :진공의 유전율( $8.854 \times 10^{-12}$  F/cm)  
 $S$ :전극 면적  
 $d_{ox}$ :산화막의 두께  
 $d_{LB}$ :LB막의 1층당 두께  
 $\epsilon_{ox}$ : $Al_2O_3$ 의 비유전율(8)  
 $\epsilon_{LB}$ :LB막의 비유전율  
 $N$ :막의 누적층수

그림 5의 직선에서 y축의 절편으로부터 1/C의 값( $0.267 \times 10^7 F^{-1}$ )을 얻어 식(2)의 관계를 이용하면 산화막의 두께를 계산할 수 있는데, 이때 산화막의 두께는 약  $37.1 \text{ \AA}$  이었다. 이는 다른 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이다.<sup>3),4)</sup>

### 3-3. 전기전도

본 시료는 LB막으로 제작할 경우 시료의 성분으로 보아 방향에 따라 전기전도가 매우 다른 것으로 생각되고 있다.

그림 6은 3, 7, 11, 15 층으로 막을 누적한 다음 시편의 각각에 대하여 기판과 수직방향의 전압-전류(I-V)특성을 각 층별로 30회 정도씩 반복하여 측정한다음 각각을 층별로 평균하여 그린 것이다. 여기서 전류는 전압인가후 1분후의 값을 측정한 것이다. 각 층에 대한 전류값은 모두

전압증가에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있다. 그리고 각 직선의 기울기는 누적층수에 관계없이 거의 비슷하고 전류는 층수증가에 따라 감소하고 있다. 이때의 전류는 수~수백 pA이다.

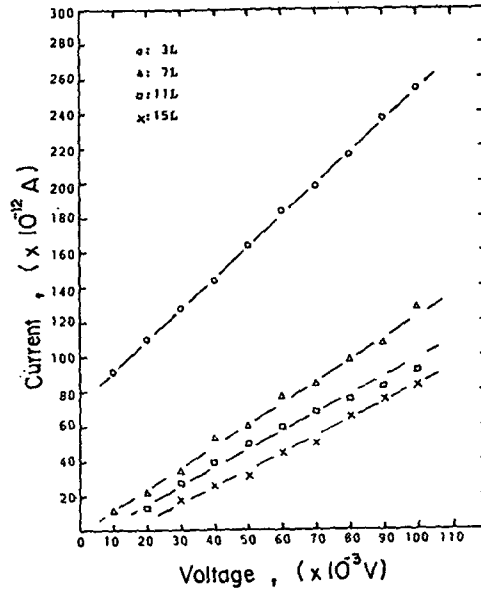


그림 6. 각 층의 전압-전류(I-V) 특성

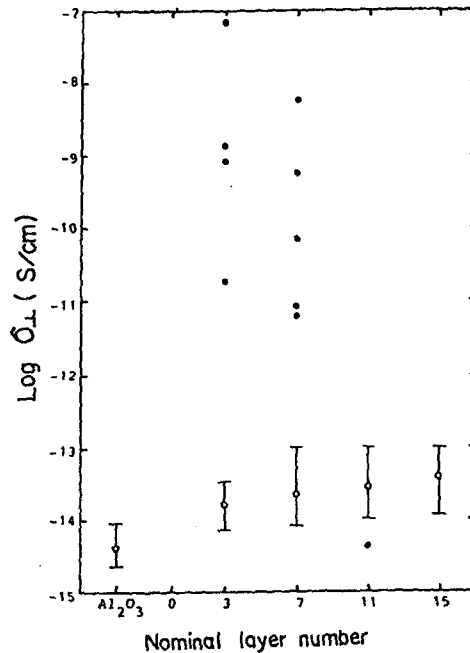


그림 7. 각 층의 수직방향에 대한 도전을

그림 7은 그림 6의 I-V 특성으로부터 식(3)의 관계를 이용하여 수직방향으로의 도전율  $\sigma_{\perp}$ 를 구하고 층수별로 도전율의 분포상태를 나타낸 것이다. 단, 제작한 LB막에서 한층당의 두께는 49 Å (T. Nakamura 등이 추정함 값)로 하였다.<sup>9)</sup>

$$\sigma_{\perp} = \frac{l}{R \cdot A} \quad \text{----- (3)}$$

여기에서, R: 전압-전류 특성의 기층기에서 구한 저항값( $\Omega$ )  
A: 전극 면적( $\text{cm}^2$ )  
l: 전극간의 거리(cm)

그림 7에서 알 수 있는 바와같이 도전율은 넓은 범위에 걸쳐 산만하게 분포되어 있다. 그러나 누적층수가 증가할수록 도전율의 분산폭이 크게 감소되고 있다. 이는 누적층수가 증가할수록 막의 누적상태가 균일하게 이루어 지는 것으로 추정할 수 있게한다.

한편, 수직막의 수직방향에 대한 도전율  $\sigma_{\perp}$ 은 평균  $(1.66 \sim 3.78) \times 10^{14} \text{ S/cm}$ 이었다. 이같은 절연성이 강한 재료라 할 수 있는데, 이러한 특성은 절연성으로 알려진 알킬기(alkyl group) 성분이 기관(또는 전극)에 수직 방향으로 흡착되어 그 방향으로의 전도전류가 관측되었기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구자들은 유기초박막 기능소자 개발을 위한 연구의 일환으로 LB법으로 초박막소자를 만들고자 하였다. 그 결과로

- i) LB막 수직장치를 제작하였고,
- ii) LB막 제작을 위한 성막물질로 (N-dodecyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체를 합성 하였으며,
- iii) LB막의 U-V, capacitance 그리고 도전율의 측정으로, 막이 층별로 잘 누적되어 있음을 확인할 수 있었다.
- iv) 제작된 LB막의 수직방향에 대한 도전율은 평균  $(1.66 \sim 3.78) \times 10^{14} \text{ S/cm}$ 로서 이 방향에 대해 우수한 절연적특성을 나타냈으며, LB막안에 존재하는 산화막의 두께는 37.1Å 정도 이었다.

#### 참고 문헌

- 1) 강도열, 이원재, 정순옥, 남기대, 손병청 "n-Dodecyl-tetracyanoquinodimethane의 합성(I)", 대한전기학회 40주년 기념 학술회의(1987.11)
- 2) 강도열, "Langmuir-Blodgett 법과 Resist제", 전기학회지, 제36권, 제2호, pp. 34-42(1987)
- 3) 권영수, Taro Hino, 강도열, "Measurements of Polarization in L-B Films by Thermally Stimulated Current", 일본전기학회 논문지A, vol. 107, No. 9(1987)

- 4) 권영수, T. Hino, 강도열, "LB초박막 Hetero구조에서 내장전계의 발생", 대한전기학회 40주년 기념학술회의(1987.11)
- 5) 권영수, 강도열, "기능소자 개발의 행방(I), 진공관, 프랜지스터, LSI 그리고...?", 대한전기학회지, vol. 37, No. 8, pp. 51-56(1988)
- 6) 권영수, 강도열, "신기능소자 개발의 행방(II), 분자Electronics", 대한전기학회지, vol. 37, No. 11, (1988) 게재예정
- 7) 강도열, M. Iwamoto, "Thermally Stimulated Current in Conducting Langmuir - Blodgett Films", 대한전기학회 논문지, (1988) 심사중
- 8) T. Hino, M. Kushida, "New Phenomenon in Ultra High Electrical Field on Polyimide Langmuir-Blodgett Thin Insulating Films", J. IEE, vol 107-A, No. 3, pp. 142-148(1987)
- 9) T. Nakamura, F. Takei, M. Tanaka et al, Chem. Lett 709(1986)
- 10) T. Nakamura, M. tanaka et al, "Orientation Control of N-Alkylpyridinium TCNQ Langmuir-Blodgett Films by Preparation Temperature and Its Effect on Electrical Conductivity", J. J. Chem. Soc., No. 3, pp. 281-287(1986)