

Langmuir-Blodgett 초박막의 전기적 특성

유 덕 신,* 강 훈,* 최 명 규,* 정 순 옥,** 손 병 청,** 강 도 열*

* 홍익대학교 전기·제어 공학과
** 홍익대학교 화학 공학과

Electrical Characteristics of Langmuir-Blodgett Ultra Thin Films

D. S. You, H. Kang, M. K. Choi, S. W. Jeong, B. C. Shon, D. Y. Kang

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

Abstract

Ultra Thin Film of 100 angstrom-order is fabricated by Langmuir-Blodgett technique. The conductivity of this film measured by the direction of either vertical or horizontal axis is results in a quite different value. Specific inductive capacity and effect of time variation of LB films are also considered.

서 론

무기물을 근간으로 하는 기존의 전자소자들에 대한 요구는 switching time 이나 소자의 크기 등을 줄이는데 있었으며, 이러한 문제는 소자의 microfabrication 에서 한계를 느끼게 됨에 따라 '소자의 분자화', 즉 분자소자 (molecular devices)의 개념을 유도하기에 이르렀다.¹⁾ 분자소자가 기존의 소자가 직면하고 있는 문제를 과연 해결해 낼 수 있는가에 대해서는 아직 많은 의구심이 없지 않다. 그러나 다행히 소자로서 요구되는 일반적인 특징은 충분히 갖고 있으며, 어떤 새로운 현상까지도 기대가 되고 있는 실정이다.^{2)~4)} 현대계의 기술로는 분자 하나하나를 소자로 이용한다는 것은 불가능하나 분자를 집합체로 하여 이용하는 것만은 가능하다. 이러한 방법중에서 유기분자를 이용하여 가장 넓고 균일한 막을 제작할 수 있는 방법으로 유력시되고 있는 것이 Langmuir-Blodgett(LB)법이다.

따라서 본 연구에서는 Langmuir-Blodgett 법을 이용하여 유기 초박막 (organic ultra thin films)을 만들어 이막의 전기적 특성에 대해서 언급하기로 한다.

본 론

1. 성막물질의 합성과 Langmuir-Blodgett 막의 제작

Langmuir-Blodgett(이하 LB)막으로 제작하기 위한 유기 분자는 친수기(hydrophilic radical)와 소수기(hydrophobic radical)를 공유하는 양친매성(amphiphilic radical) 분자구조로 이루어져야 하기 때문에, 본 연구에서는 n-docosyl pyridinium bromide와 TCNQ로부터 pyridine 환과 TCNQ를 친수기로 하고 n-docosyl을 소수기로 하는 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 전하이동(CT) 착체를 합성하였다. LB막 제작을 위한 기판으로는 초음파로 수회 세척된 glass slide 를 이용하였으며, 막 제작은 Khunt-type의 LB 장치를 기초로 하여 본 연구팀이 자체 제작한 수직 침지형(vertical dipping type)의 장치를 사용하여 Y-형으로 제작하였다.

또한 LB막 제작을 위한 subphase 는 $CdCl_2$ 완충액을, 용매로는 acetonitrile 과 benzene 의 1:1 혼합용매를 이용하였으며, 전기적 특성을 측정하기 위한 전극은 막 수직방향과 막 수평방향 측정용으로 각각 다르게 증착하여 사용하였다.⁵⁾

2. 실험결과 및 고찰

시료의 합성이 잘 이루어졌는가에 대해서는 원소분석을 통하여 확인하였으며, 시료를 LB막으로 제작했을 경우 막의 누적여부는 층수별로 제작한 막에 조사된 U.V 의 흡광도(absorbance)와 정전용량(C)의 측정을 이용하여 확인

하였다. 각각의 경우 모두 양호한 결과를 얻어 막이 잘 누적되어 있음을 확인하였다. 이에 관한 상세한 사항은 전보에 소개한 바 있어 생략하기로 한다.⁶⁾

LB 막의 제작에 사용한 유기분자는 친수기와 소수기를 공유하고 있어 막의 수직방향에 대해서는 정전기적으로 어떤 쌍극자성을 지닐것으로 예상되고 있다. 막 수직방향에 대한 capacitance 측정에서 한층당 두께를 49 Å⁸⁾로 하여 각 층의 비유전율을 구한 결과는 표 1 과 같다.

표 1. LB막의 비유전율

층 수 (L)	두께 (Å)	비유전율 (ε)
3 L	147	9.90
7 L	343	14.48
11 L	539	10.19
15 L	735	10.28

표 1에서의 값이 LB 막은 비교적 높은 유전성이 있어 압전효과도 기대되나 이에 대해서는 별도의 실험이 요구된다. 또한 시료에 전압을 +1.0 V 에서 -1.0 V 까지 100 mV 씩의 간격으로 인가하여 전류의 변화를 관측하면 그림 1과 같다. 그림 1은 11층의 LB막을 예로 든것인데, 그외의 다른 층에서도 이와 유사한 hysteresis 특성이 보이고 있어 양호한 유전성의 특성을 보이고 있다.

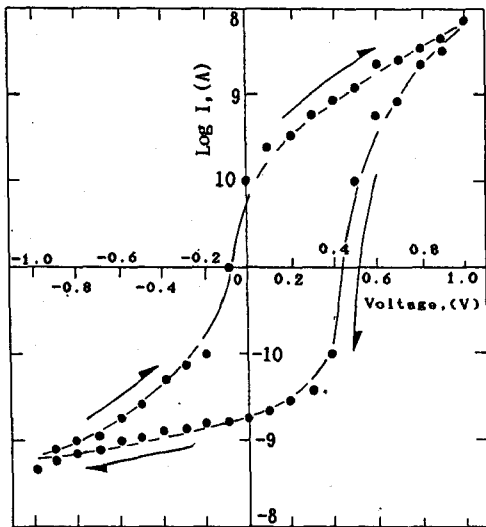


그림 1. LB막의 전압-전류 곡선

한편 막 수직방향(기판과 수직인 방향)과 막 수평방향(기판과 수평인 방향)의 I-V 특성을 측정하였다. 측정된 각각의 I-V 특성에서 일정한 bias전압(Vb)을 기준으로 층수에 따른 전류의 변화를 관측하여 그림 2에 나타 내었는데, 수직방향의 경우에 (●점) 막의 층수가 증가함에 따라 전류값이 감소하고 있고 반면에 막 수평방향의 경우(X점) 누적층수의 증가에따라 전류값도 증가하는 특성을 보이고 있다. 이와같은 특성은 막 수직방향의 경우에 절연성인 알킬기(alkyl radical)에 의한 전도전류가 관측된 것으로 생각되며, 막 수평방향의 경우에는 전극면적의 증가와 donor, acceptor간에 carrier의 이동이 관측되었기 때문이라 사료된다.

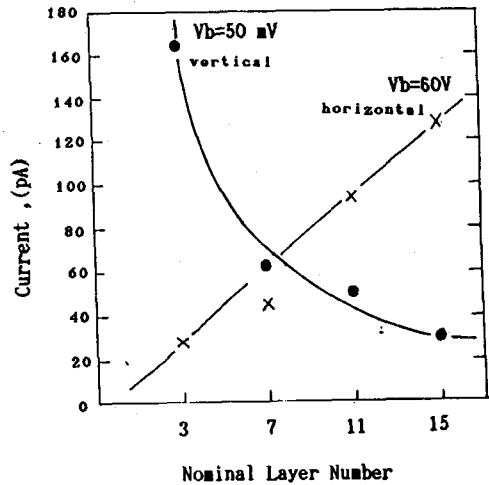


그림 2. LB막의 누적층수와 전류와의 관계

또한 각각의 I-V 특성에서 구한 저항값을 이용하여 도전율을 계산하면 그림 3과 같다. 여기서 막 수직방향의 도전율은 약 10^{-14} S/cm로 양호한 절연성을 나타내고 있으며, 막 수평방향의 도전율은 10^{-7} S/cm정도도 유기 반도체의 영역에 들고있어 시료의 방향에 따른 도전율의 차이가 약 10^7 order의 차이로 현저한 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이와같은 결과는 glyceline을 subphase로 사용한 다른 외국 연구자들이 제시한 결과와는⁹⁾ 다소 차이가 있으나, 본 연구에서는 subphase도 순수한 물을 이용한 CdCl₂ 완충액으로 시료를 제작했다는 점과 제작 분위기의 조건을 감안한다면 수긍될 수 있는 값으로 볼 수 있을 것 같다.

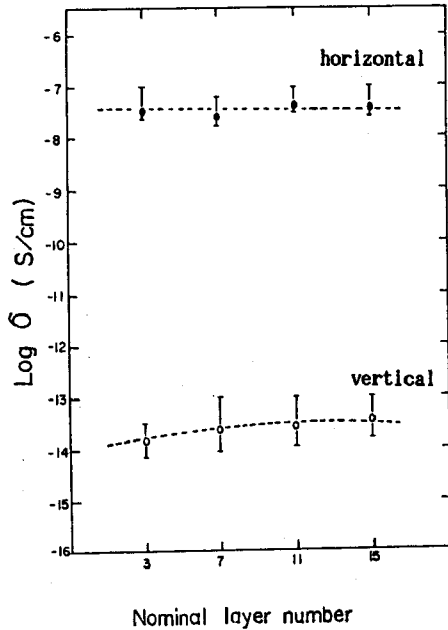


그림 3. $\sigma_{//}$ 와 σ_{\perp} 의 분산

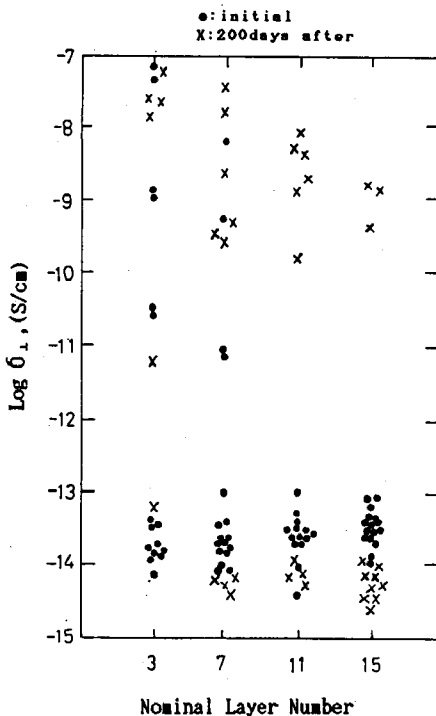


그림 4. 경시변화에 따른 도전율(σ_{\perp})의 변화

막 수직방향의 시도에 대하여 동일 시도를 대시케이터 내에 200일 이상 보관한 후 측정된 도전율을 그림 4에 비교하여 나타내었는데, 200일 이상 경과한 시도의 도전율은 전반적으로 상승되고 있다. 낮은 층수의 경우는 전반적으로 크게 증가하고 있고, 높은 층수의 경우에는 일부분만이 크게 증가되는 현상을 보이고 있다.

결 론

본 연구에서는 유기 초박막 소자의 제작을 위한 기초 기술을 습득하기 위하여 100 Å 급의 초박막을 제작하였으며, 제작한 초박막의 전기적 특성을 관측하였다.

(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 전하이동 착체를 시료로 하여 제작한 LB막의 수직방향에 대한 도전율은 약 10^{-14} S/cm의 양호한 절연성이고, 막 수평방향에 대한 도전율은 10^{-7} S/cm의 반도체성으로 현저한 이방성 전도 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

또한 막 수직방향에 대한 비유전율은 약 10.50 정도 이었고, 전기전도의 경시변화 특성에서 그 변화의 폭이 상당히 크게 작용하고 있음을 관측하였다.

참 고 문 헌

- 1) Hank Wohltjen, "Microfabrication techniques: Current & Future", Molecular Electronic Devices, pp. 231-243 (1982)
- 2) 강도열, "Langmuir-Blodgett 법과 Resist 계", 전기학회지, Vol. 36, No. 2, pp. 34-42 (1987)
- 3) 권영수, 강도열, "기능소자의 행방(I), 권공판, 트랜지스터, LSI 그리고...?", 대한전기학회지, Vol. 37, No. 8, pp. 51-56 (1988)
- 4) 권영수, 강도열, "신기능소자의 행방(II), 분자 electronics", 대한전기학회지, Vol. 37, No. 11 (1988)
- 5) 강도열, 손병정, 정순옥, 이원재, 강훈, "Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체 유기초박막의 제작과 이방성 전기전도 현상", 대한전기학회 추계종합 학술대회, pp. 175-178 (1988)
- 6) 강도열, 손병정, 정순옥, 손병정, 강훈, "Langmuir-Blodgett(LB)법을 이용한 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 초박막 제작", 전기전자재료학회지, Vol. 1, No. 4 (1988)
- 7) T. Nakamura, M. Tanaka et al, "Orientation Control of (N-alkyl pyridinium) - TCNQ Langmuir-Blodgett Films by Preparation Temperature and Its Effect on Electrical Conductivity", J. J. Chem. Soc., No. 3, pp. 281-287 (1986)
- 8) T. Nakamura, M. Matsumoto et al, Chem. Lett., 793 (1986)
- 9) T. Nakamura, F. Takei et al, Chem. Lett., 323 (1986)