

C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB Film의 평면 전기전도 특성

Characteristics of Surface Electrical Conduction in C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB Films

| | |
|-------|---------------|
| 박 승규* | 홍익대학교 전기제어공학과 |
| 유 덕선 | 홍익대학교 과학기술연구소 |
| 김 태완 | 홍익대학교 물리학과 |
| 강 도열 | 홍익대학교 전기제어공학과 |

| | |
|------------|---|
| S.K. Park* | Dept. of Elec. & Ctrl. Eng. Hong-Ik Univ. |
| D.S. You | Rea. Ins. for Sci. & Tech. Hong-Ik Univ. |
| T.W. Kim | Dept. of Physics, Hong-Ik Univ. |
| D.Y. Kang | Dept. of Elec. & Ctrl. Eng. Hong-Ik Univ. |

Abstract

C₂₂-Quinolinium-TCNQ LB films were deposited on the glass substrates by Langmuir-Blodgett technique at room temperature. Transfer ratios and UV-visible absorption spectra were studied for X, Y and Z-Types. Absorption in Z-Type was higher than X and Y-Types, which indicates a better arrangement in this type. We have also investigated dc electrical conductivities and ac responses along the horizontal and vertical direction to the film surface. As a result, we are able to determine the capacitance of film and the measured horizontal conductivity was about $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm.

자 하나 하나가 아닌 분자 집합체로서의 기능을 이용하는 단계에 머무르고 있지만 종래의 무기재료에서 볼 수 없었던 새로운 기능의 발견까지도 기대되고 있다.

Langmuir-Blodgett법 (이하 LB법)은 물과 공기의 계면상에 형성된 유기 단분자 막을 고체 기판상에 질서있게 배열 시킬 수 있는 방법으로 \AA (10^{-10} m) 급의 초박막으로 제작할 수 있는 기법이다.

본 연구에서는 C₂₂-Quinolinium(TCNQ)를 가지고 LB막을 누적하여 막의 누적 형태에 따른 전이비 및 자외선 흡수 스펙트럼, 그리고 누적층수에 대한 정전용량을 측정하여 누적을 확인하였다. 또한 LB막의 평면 (수평) 방향의 전기전도 현상을 관측하여 도전율을 계산하여 보았으며, 정전용량은 저주파 (1 Hz)의 step function을 인가하여 과도상태의 충전전류에서 계산하였다.

1. 서론

무기물 소자에 의한 소자의 집적화는 2000년대에는 그 한계에 이르게 될 것으로 전망되며, 이를 극복하기 위한 소자 재료의 대응방안으로 유기물을 이용한 박막 연구가 주목을 받고 있다. 유기물의 경우 단분자 레벨에서의 화학적 변화까지 이용한다면 무기재료보다 100배 이상의 함축성 있는 정보 저장 및 제어 기능을 가질 수 있게 할 수 있을 기대 때문이다. 현재의 분자 제어 기술 수준에서는 분

2. 본론

2-1. 시료 및 시편제작

본 실험에서는 그림 1 과 같이 Long-chain alkyl기를 갖으며, Quinolinium과 TCNQ의 1:1 착체물질인 C₂₂-Quinolinium (TCNQ)를 성막분자로 사용하였다.

이때 Long chain alkyl기는 소수기이고 Quinolinium 과 TCNQ 의 착체물은 친수기가 된다.

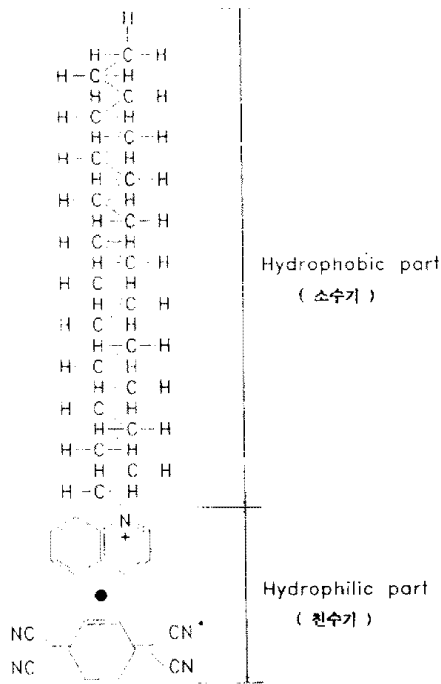


그림 1. 분자구조

LB막의 누적은 연구 발표한 바 있는 C₂₂-Quinolium (TCNQ)의 Π-A 특성의 결과를 이용하여 표 1 과 같은 조건으로 누적 하였다.²⁾

표 1. 누적조건

| | |
|------------------|----------------------------------|
| Surfactant | C ₂₂ -Quinolium(TCNQ) |
| Subphase | Pure Water (pH 5.6) |
| Solvent | Chloroform (CHCl ₃) |
| Temperature | 25 °C |
| Dipping speed | 5 mm/min |
| Substrate | Glass |
| Surface pressure | 45 mN/m |

2-2. LB막의 누적확인

① 누적형태에 따른 전이비의 비교

LB막은 단분자막이 기판에 누적되어 있는 형태에 따라 X, Y, Z-type 으로 구분할 수 있는데, 적절한 누적 형태는 성막물질의 종류에 따라 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 각각의 누적형태로 LB막을 누적하면서 누적비 ($k =$

AL/ALB) 를 측정하여 어떠한 형태의 LB막이 적절한가를 평가하여 보았다. 그림 2 는 X, Z-type을 측정한 것인데 Z-type의 경우 누적비가 대체적으로 1 에 가까운 값이 측정되어 막의 누적이 잘 되는 것으로 생각되었다. 그러나 X-type에서는 누적층수가 증가함에 따라 누적비는 약 0.5에서 0.2 까지 감소하는 경향을 나타내어 막의 누적이 잘되지 않는 것으로 관측 되었다. 따라서 Y-type은 기판이 상승할때(z-type) 누적이 잘되지만 하강할때(X-type에 해당)는 누적이 잘되지 않았다.

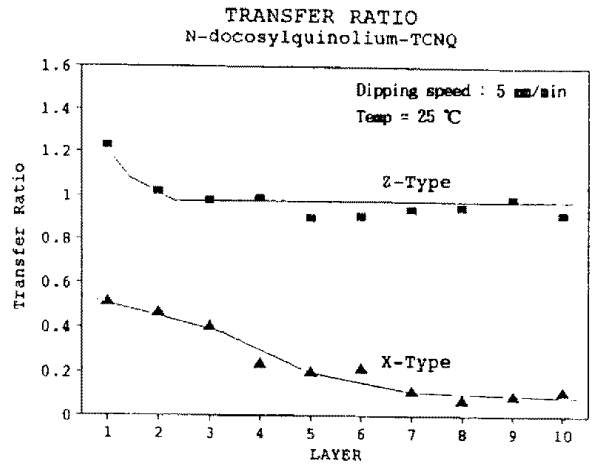


그림 2. 누적형태에 따른 전이비 비교

② 누적형태에 따른 흡광도 비교

누적한 LB막에 UV-visible absorption spectrum을 조사하여 각각의 누적 형태에서 성막 물질이 LB막으로 누적되어 있는지 확인하였다.

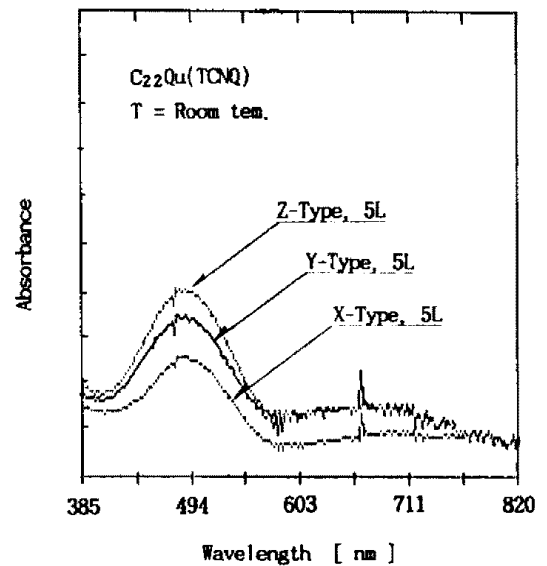


그림 3. 누적 형태에 따른 자외선 흡수 스펙트럼

그림 3 은 LB법으로 5층씩 X, Y, Z-type으로 각각 누적하고, UV-visible absorption spectrum을 조사하여 각각에 대한 누적상태를 확인한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 흡광도의 흡수량은 Z-type이 가장 크고 X-type이 가장 작은 것으로 관측되고 있다. 따라서 Z-type이 가장 누적이 잘되고 있어 누적비의 결과를 만족하고 있다. Y-type의 LB막이 X-type보다 흡수량이 많은 것은 LB막으로 누적시 상승될때 막이 잘 누적되어지기 때문인것을 알 수 있다.

③ 정전용량의 측정

LB막의 정전용량을 측정하기 위하여 그림 4-(a)와 같은 회로를 구성하였다. 그리고 저주파를 인가하기 위하여 주파수 1 Hz의 function generator로 unit step function을 인가하였다. 측정회로에 대한 등가회로를 그리면 그림 4-(b)와 같은데 이때 C는 LB막의 정전용량이며, R_x 는 막의 저항이다. 그리고 R_0 는 OSC의 내부저항(1 M Ω)이다.

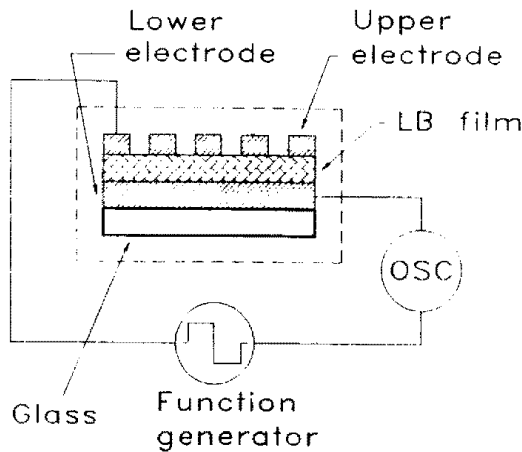


그림 4-(a) 정전용량 측정회로

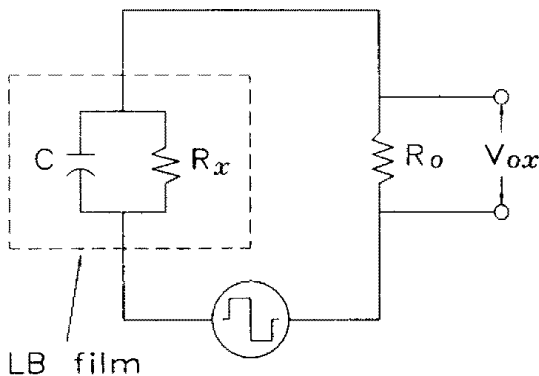


그림 4-(b) 정전용량 등가회로

Unit step function을 인가하면 저항 R 이 매우 큰 값 ($\approx 7 \times 10^9 \Omega$) 이므로 회로에는 capacitor로 충전되는 과도 상태의 충전 전류 I 가 흐른다. 그림 5는 전압V를 인가할때 시간에 따라 충전하는 전류(응답전류)의 모양을 나타낸 것이며, 이때 회로 외부에 연결된 저항 R_0 (1 M Ω) 에 흐르는 전류를 측정하여 인가 전압 (V)과의 관계를 그리면 그림 5 에서 사각 box안에있는 파형과 같이된다.

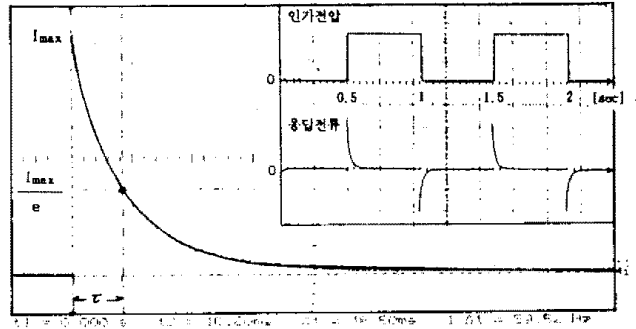


그림 5. 인가 전압과 과도 응답곡선

이때 회로의 시정수 τ 와 정전용량 C 의 관계는

$$C = \left[\frac{R_x + R_0}{R_x \cdot R_0} \right] \cdot \tau$$

가 된다. 그림 6 은 층수별로 누적한 6개의 시료로부터 측정된 파형에서 τ 를 구하고, 위의 식에 대입하여 계산한 정전용량의 역수 (1/C)를 누적 층수별로 나타낸 분포도이다. 정전용량의 역수 (1/C)가 누적층수에 비례하여 증가하고 있어 막의 누적을 확인할 수 있었다.

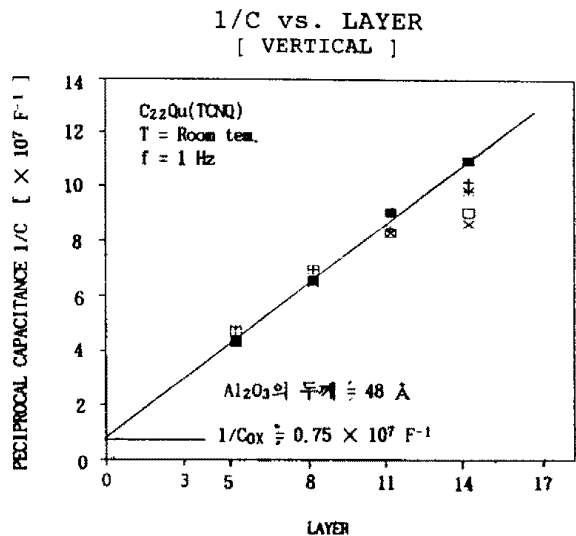


그림 6. 누적층수에 따른 정전용량의 변화

2-3. 평면(수평)방향의 전기 전도특성

누적한 각각의 LB막 (5, 8, 11, 14층) 의 평면 방향에 대한 I-V 특성을 그림 7 와 같은 회로를 구성하여 2 probe technique으로 측정하였다. 측정 결과는 그림 8 에 나타낸 바와 같은데, 누적층수가 증가함에 따라 전류의 크기가 증가하고 있다. 일정한 인가전계($E_b = 500 \text{ V/cm}$)에서 누적층수와 평면방향으로 흐르는 전류와의 관계는 그림 8안에 있는 작은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비례하여 증가하고 있다.

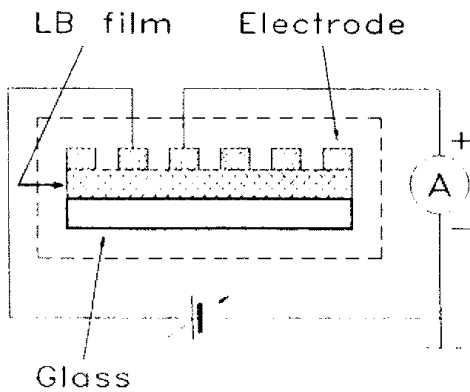


그림 7. LB막 평면의 I-V 특성 측정 회로

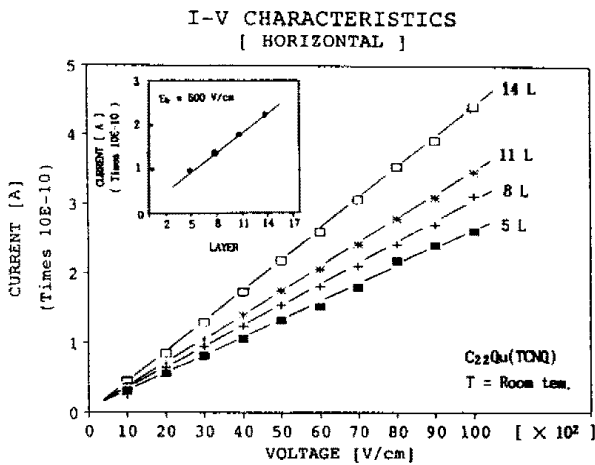


그림 8. LB막 평면의 I-V 특성

누적 층수가 증가함에 따라 평면 방향의 전류가 증가한 것은 LB막이 Z-type으로 누적될 경우 그림 9 와 같은 구조를 갖게되므로 층수가 증가할수록 전도에 기여하는 친수기 (TCNQ와 Quinolin의 착체) 즉, conducting layer가 병렬로 증가하기 때문에 전류가 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

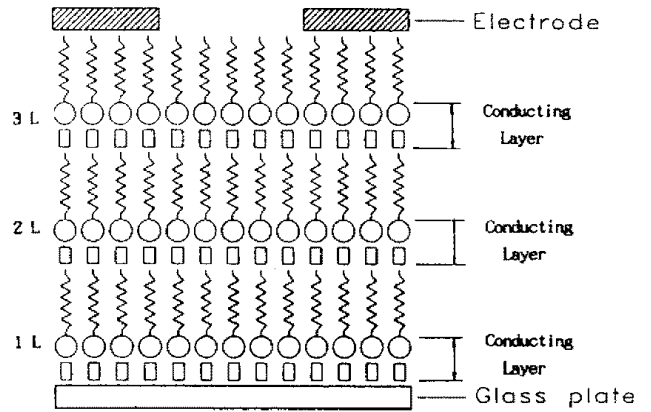


그림 9. 누적된 LB막의 2차원적 구조

그림 8의 I-V 곡선으로 부터 구한 저항값을 아래의 식에 대입하여 막의 평면 (수평) 방향에 대한 도전율($\sigma_{//}$) 을 계산하고, 그 결과를 그림 10 에 나타내었다. 평면 방향의 도전율은 누적 층수의 변화에 관계없이 비슷한 값으로 10^{-7} 에서 10^{-8} S/cm 사이에 고르게 분포하고 있다.

$$\sigma_{//} = \frac{d_{gap}}{R_N \cdot W \cdot l \cdot N} = \frac{d_{gap}}{R_N \cdot A}$$

이때, d_{gap} : 전극간격 (1 mm) R_N : 층수별 저항
 W : 1 분자의 높이 l : 누적 길이
 A : 전극의 수직 단면적

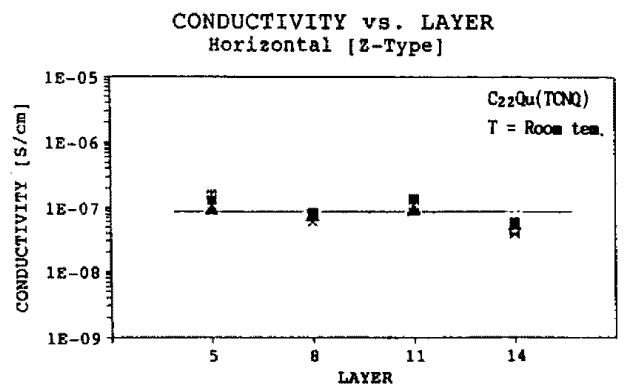


그림 10. LB막 평면의 도전율

3. 결 론

C₂₂-Quinolium(TCNQ)를 성막물질로 사용하여 LB법으로 층수별 (5, 8, 11, 14층)로 누적하였다. LB막의 누적비, 흡광도 그리고 step function을 이용한 정전용량을 측정하여 누적상태를 확인하였다. 그리고 LB막의 평면전기 전도를 관측하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① C₂₂-Quinolium(TCNQ)의 성막물질은 누적비와 흡광도의 측정결과로 볼때, Z-type의 LB막이 가장 잘 누적되는 것으로 확인되었다.

② LB막의 평면(수평)방향 전류는 일정한 전계 하에서 누적층수가 증가 할 수록 비례하여 증가하였으며, 그 이유는 전도에 기여하는 친수기(Quinolium 과 TCNQ)가 병렬로 증가하기 때문인 것으로 추정하였다. 그리고 평면(수평)방향의 도전율은 대략 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm 정도의 값으로 관측 되었다.

REFERENCE

- [1] G. G. Roberts, M. C. Petty, S. Baker, M. T. Fowler, N. J. Thomas, "Electronic Devices Incorporating Stable Phthalocyanine Langmuir-Blodgett Films", *Thin Solid Films*, Vol.132, p.113, 1985
- [2] 강도열, 홍연식, 권영수, 박승규, 최강훈, 최용성, "N-docosylquinolium-TCNQ 단분자막의 Π -A 및 UV특성", 대한전기학회 추계학술대회 논문집, pp.333-335, 1991
- [3] G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", pp.118-120, 1990
- [4] 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, "LB초박막의 누적기술과 이방성 전기전도", 전기학회 논문집, Vol.40, (1), pp.82-90, 1991