

N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 Iodine Doping에 의한 물리적 특성

A Physical Characteristics of the Iodine Doping of N-Docosylquinolinium-TCNQ Langmuir-Blodgett films

이창근* , 최강훈⁰ , 김태완** , 신동명⁰ , 강도열⁰

*⁰ : 홍익대학교 전기제어공학과

** : 홍익대학교 물리학과

Chang-Keun Lee*, Kang-Hoon Choi⁰, Tae-Wan Kim**.

Dong-Myung Shin⁰, Dou-Yol Kang⁰

*⁰ : Department of Electrical and Control Engineering, Hong Ik University.

** : Department of Physics, Hong Ik University.

ABSTRACT

The present paper is devoted to the physical and electrical characteristics of N-docosylquinolinium-TCNQ films compared with the films doped with I₂. Iodine affects the degree of charge transfer and the conductivity of the films. The UV-visible absorption spectra of the film doped with I₂ shows that the peak of I₃⁻ which had electronic transition at 300~350nm and (TCNQ)₂ dimer absorption disappeared. The in-plane electrical conductivity of the films doped with I₂ were 1.4X10⁴ S/cm, which is two orders of magnitude higher conductivity than undoped LB films. The film structural difference between Y and Z-type may cause the conductivity. Another possible reasons of the structural difference was the overlapping TCNQ anion radical in LB films.

한계에 따라 유기물을 이용한 새로운 재료들의 가능성이 부각되면서 이에 대한 연구와 개발이 활발히 진행되고 있다. 다른 유기물 박막 제조법에 비해 두께가 가장 얇고 쉽게 제작할 수 있는 Langmuir-Blodgett법(이하 LB법)이 많이 연구되고 있다. LB법은 여타의 방법들보다 박막을 구성하는 분자의 배향과 배열의 인위적인 조장이 가능하다. LB법을 이용한 유기초박막의 전기적 응용에 있어서 중요한 문제중의 하나는 전기전도도를 향상시키는 것이다. 본 연구에서는 N-Docosylquinolinium-TCNQ를 LB법을 이용하여 도전성 유기박막을 제작하고 I₂를 승화에 의하여 상 기압 하에서 doping하였다. 또한, LB막의 I₂ doping을 하기 전의 특성과 doping을 한 후의 특성 변화를 광학적 특성 분석(UV/visible absorption spectrum)과 전기적 실험(I-V test) 등의 방법에 의해 비교하여 실험하였다.

I. 서론.

산업화에 따른 전자부품들의 소형화, 집적화로 인하여 무기물 소자의 극소 제작의

II. 실험 및 결과 검토.

1. 성막물질

본 실험에서 사용된 물질은 N-docosyl-quinolinium-TCNQ로서 이 물질은 유기 전도체인 TCNQ를 착체로 한 도전성 유기물질이며 그림 1에 보인 바와 같이 친수기와 소수기로 구성되어 있는 양친매성 구조로 이루어져 있다.

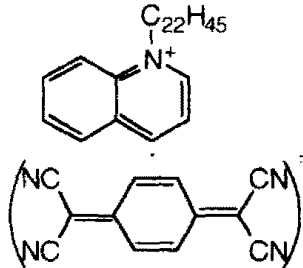


그림 1. N-Docosylquinolinium-TCNQ의 분자구조

2. 특성 실험 및 검토

2-1. N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 광학적 특성.

N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 doping 전과 후의 UV/visible absorption spectrum을 180~820nm의 파장대에서 흡수도를 살펴본 것으로 그림 2와 같이 doping전에는 그림 아래의 실선으로 나타낸 부분에 해당하는 흡수도가 나타났는데, 320nm에서 TCNQ⁰의 산화에 의한 흡수가 보이며, 350~400nm에서는 TCNQ^{•-}의 anion radical에 의한 흡수가 나타났다.

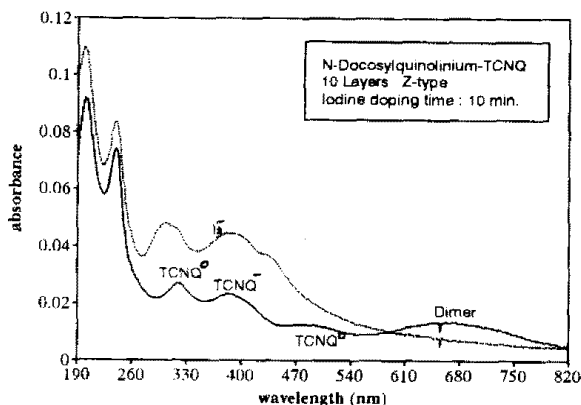


그림 2. N-docosylquinolinium-TCNQ LB막의 I₂ Doping 전과 Doping후의 UV-visible absorption spectrum.

500nm 부근에서는 TCNQ⁰의 흡수가, 600~800nm에서는 (TCNQ)₂ dimer 흡수가 나타남을 볼 수 있었다. I₂ doping후의 흡수 spectrum은 그림 윗부분의 점선으로써, 600~800nm에서의 (TCNQ)₂ dimer 흡수가 사라지며, 다른 영역의 흡수들은 그 세기가 커짐이 보였고 흡수대가 단파장대쪽으로 약간 이동한 경향이 나타났다. 이 중 300~350nm의 영역에서는 I₂의 흡수가 포함되어 있는 것으로 생각된다. Table 1에서는 위에서 나타난 특정파장대의 흡수도를 doping전과 후의 세기(intensity)의 변화를 비교하여 본 것이다.

Wavelength (nm)	absorbance		
	doping 전	doping 후 (10min.)	doping 후 (20min.)
300~350	0.09	0.2	0.23
350~400	0.08	0.23	0.26
~500	0.03	0.13	0.15
600~800	0.05	0.02	0.02

표 1. N-docosylquinolinium-TCNQ LB막의 I₂ Doping전과 Doping후의 특정 파장대의 흡수도의 세기(intensity)변화.

이것은 TCNQ의 부분적인 산화가 완전 산화로 변화됨을 의미한다. 그림 3은 doping후 시간 변화에 따른 흡수도의 변화를 나타낸 것으로 doping후의 광학적 특성은 시간의 변화에 대하여 거의 일정한 상태가 유지됨을 볼 수 있었다. 이를 통해 I₂ doping을 한 후 LB막의 분자구조가 안정한 상태를 유지하고 있음을 간접적으로 알 수 있었다. 이런 원인으로 I₂가 TCNQ와 TCNQ사이로 끼어들면서 안정적인 상태를 만드는 것으로 생각할 수 있다.

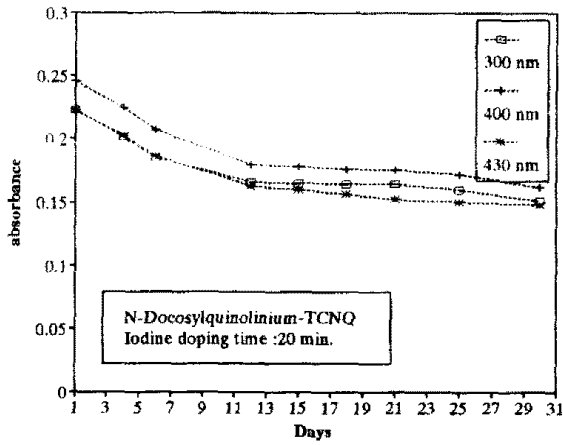


그림 3. I₂ Doping후의 흡수도의 경시변화.

2.2 N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 전기적 특성.

전기 전도도의 측정을 위해 친수 처리된 광학용 유리기판에 진공 증착법을 이용하여 10⁻⁶torr 정도의 진공 상태에서 Aluminium전극을 그림 4와 같이 만든 후 그 위에 막을 누적하여 수평 방향에 대한 전압-전류 관계(I-V test)를 측정하였다.

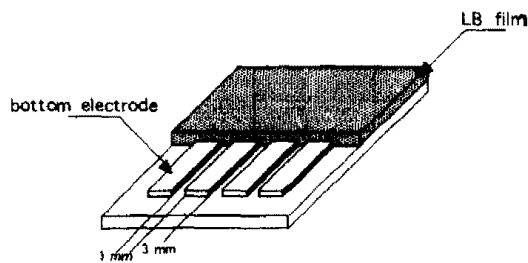


그림 4. 시편의 전극 구조.

측정된 전압-전류 관계는 I₂ doping에 의한 LB막의 전기 전도도의 변화를 잘 보여주고 있다. 그림 5는 doping을 하지 않았을 경우에 비해 doping후 전류가 더 많이 흐름을 보여준다. 또한 광학적 특성에서 나타난 것처럼 수일 정도의 일정 기간이 지난 후에도 I₂ doping의 효과는 사라지지 않음을 나타내고 있다. I₂ doping에 의해 전기 전도도가 증가하는 원인으로 I₂가 TCNQ와 TCNQ사이로 끼어들면서 전하 이동(charge transfer)이 더욱 활발해지는 것으로 추정할수 있었다. 이상의 실험에 의한 수

평방향의 전기 전도도는 다른 연구자들에 의한 실험 결과에 비해 비교적 작게 증가하였다. 이런 원인으로 N-Docosylquinolinium-TCNQ의 경우, N-docosylpyridinium-TCNQ와는 달리 π - π 상호작용(interaction)이 커져서 분자 배치가 다르게 되며, TCNQ와 방향족 고리와 겹침(overlap)이 변하게 되는데, TCNQ착체의 전도도는 TCNQ의 겹침(overlap)에 상당히 의존하게 된다. 또한 본 실험에 쓰인 시료가 Z-Type으로 다른 연구자들의 실험에서 사용된 시료의 형태인 Y-Type에 비해 전하 이동(charge transfer)이 어려웠기 때문으로 추정할 수 있다.

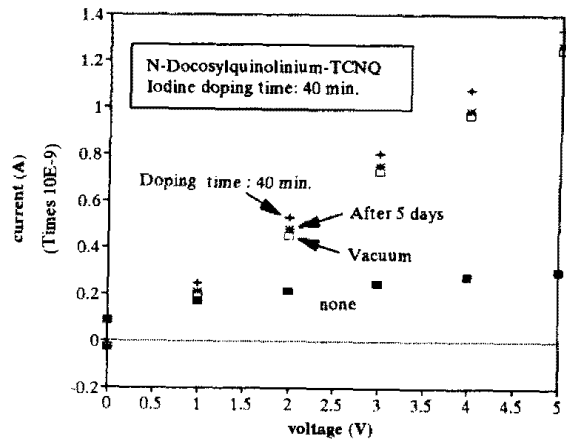


그림 5. 수평방향의 I-V test.

그림 6에서는 I₂ doping을 한 시간을 변화시키면서 그에 따른 전압-전류 관계를 살펴 보았는데 doping 시간이 늘어남에 따라서 흐르는 전류의 양이 증가함을 알 수 있었는데 이것은 전기 전도도를 증가시키는 원인인 I₂가 TCNQ 분자들 사이로 끼어드는 정도에 따라서 변화하는 것으로 생각 되어 진다.

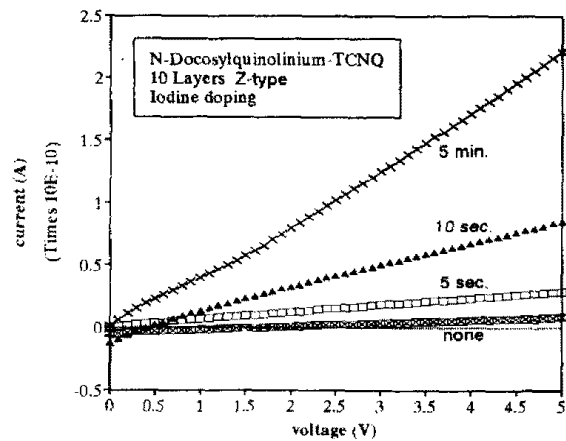


그림 6. Doping 시간 변화에 의한 수평방향의 I-V test

III. 결 론.

본 연구에서는 N-Docosylquinolinium TCNQ LB막의 물리적, 전기적 특성을 I_2 doping을 함으로써 발생하는 현상에 대하여 알아보았다. 그 결과,

- (1) I_2 doping에 의해 부분적으로 산화된 TCNQ가 완전 산화되어 중성 TCNQ로 됨을 알 수 있었다.
- (2) N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 I_2 doping에 의한 광학적 특성은 시간의 변화에 대하여 일정한 상태가 유지됨을 볼 수 있었고, 이를 통해 I_2 doping을 한 후 LB막의 분자 구조가 안정한 상태를 유지하고 있음을 간접적으로 알 수 있었는데, 이런 원인으로 I_2 가 TCNQ와 TCNQ 분자 사이로 끼어들면서 안정한 상태를 만들고 전기 전도도를 증가시키는 것으로 보여진다.
- (3) doping전과 doping후의 LB막의 전기 전도도의 증가가 다른 연구자들의 결과에 비해 낮았던 것은 본 실험에 쓰인 막의 누적 형태가 Z-type으로 다른 연구자들의 실험에서 사용된 Y-type의 누적 형태에 비해 전하이동(charge transfer)이 어려웠기 때문인 것으로 생각 되어진다.

이상에서와 같이 LB법으로 제작된 전도성 유기 박막은 I_2 doping을 이용하여 보다 좋은 전기 전도성을 갖도록 할 수 있지만, 사용되는 시료의 형태에 따라 차이가 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

- (1) 최강훈, 신동명, 박태곤, 박경윤, 강도열, "LB유기막의 광도전 현상", Proc. of MED, pp. 91-96, 1991.
- (2) 김태완, 신동명, 최강훈, 권영수, 강도열, 대한전기학회논문집, 43권, 2호, pp.303~311, 1994.

- (3) 최강훈, 신동명, 한원근, 박태곤, 강도열 "N-Docosylquinolinium-TCNQ LB막의 분자배향과 편광특성", 전기학회 하계발표 논문집, pp.102-104, 1992.
- (4) Robert M. Metzger, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, pp.503~509, Plenum Press, New York, 1991.
- (5) A. Barraud et al., *Sensors and Actuators*, Vol. 14, pp. 251~257, 1988.
- (6) Y. Xiao et al., *Thin Solid Films*, Vol. 224, pp.237~241, 1993.
- (7) T. J. Marks and D. W. Kelina, in J. S. Miller ed., *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum, New York, pp. 222, 1983.
- (8) Andrzej Graja, *Lower-Dimensional Organic Conductors*, pp. 23~27, 56~103, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1992.