

TM-93-10

C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 열처리에 따른 UV/visible 흡광도와 I-V 특성

UV/visible Absorption Spectrum and I-V Characteristics of Thermally Annealed C₂₂-Quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett Films

이상국*	홍익대학교 전기제어공학과
송민중	홍익대학교 전기제어공학과
김태완	홍익대학교 물리학과
강도열	홍익대학교 전기제어공학과
Sang-Kug Lee*	Dept. of Elec. and Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.
Min-Jong Song	Dept. of Elec. and Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.
Tae-Wan Kim	Dept. of Physics, Hong-ik Univ.
Dou-Yol Kang	Dept. of Elec. and Ctrl. Eng., Hong-ik Univ.

Abstract - Electrical properties and thermal annealing effects of C₂₂-quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett(LB) films were studied. Typical current-voltage(I-V) characteristics along the perpendicular direction show an anomalous behavior of breakdown near the electric-field strength of 10⁶ V/cm. To see the thermal influence of the specimen, current was measured as a function of temperature(20 ~ 180°C). It shows that the current increases about 4 orders of magnitude near 60 ~ 70 °C and remains constant for a while up to ~150°C and then suddenly drops. Such increase of current near 60 ~ 70°C seems to be related to a softness of alkyl chains. Besides the electrical measurements, UV/visible absorption(300 ~ 800 nm) of the thermally annealed sample was measured to see the internal-structure change. It is found that there are four characteristic peaks. At 494 nm, the optical absorption of the thermally annealed specimen at 60 °C starts to increase and stays almost constant upto ~140°C. And eventually it disappears above 180°C. After heat treatment of the specimen up to 150°C, UV/visible absorption was measured while cooling.

1. 서 론

유기물을 기본으로 하는 마이크로 전자 소자의 제작 기술은 트랜지스터가 발명된 이래 소형화, 집적화, 신뢰성에 있어 지속적인 향상을 이루어 왔다. 현재의 가공 기술은 실리콘 웨이퍼에 10⁸개/m²의 소자를 제작할 수 있는 수준에 이르고 있으며, 유기물에 기초를 둔 분자 전자 소자를 사용하여 기하학적 크기인 나노미터(10⁻⁹m)의 크기로 급격히 발전해 가고 있다. 이들 소자들을 더욱 실용화시키기 위해서는 초박막을 제작해야 하는데, Langmuir-Blodgett(LB) 기술은 여러 가지 유기 물질의 초박막 제작을 위해 적당한 방법으로 알려져 왔다. 이는 분자의 두께와 배향을 조절하는 데 아주 좋은 방법이다.

TCNQ(tetracyanoquinodimethane) 복합체는 좋은 전도체를 위한 물질로 알려져 왔으며, 우리는 이미 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 이방성 전기 전도성을 발표한 바 있다. 실온에서 수평 방향에서 측정된 전도도가 수직 방향의 전도도 보다 약 10⁷배 정도 큰 것으로 나타났다. 수직 방향의 전류-전압(I-V) 특성 곡선은 저전계에서는 ohmic 현상을 보이며 고전계에서는 비선형 현상이 발생하기 시작한다. 이들 전도

mechanism은 공간 전하 제한 전류(또는 Child effect)와 Schottky effect로 보여진다. 이들 mechanism은 여전히 논쟁의 여지가 있는 주제이다. 이들 효과에 의해 고전계에서 전류의 급격히 증가한다. 전계가 어느 한계를 넘어서면 breakdown과 같은 이상 현상이 일어난다.

우리는 고전계 영역의 I-V 특성을 통해서 고전계 영역의 이상 현상을 연구하였고, 20 ~ 220°C 범위에서 열처리한 시료의 UV/visible 흡수도를 통해서 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 열처리 효과를 관측하였다.

2. 실험

Preparation and π -A Isotherm

C₂₂-quinolium(TCNQ) 분자의 합성, 특성화, 그리고 정제는 본 연구팀에서 이미 발표되었다. 이 물질은 친수성과 소수성 부분으로 구성되어 있다. 기판은 일반적으로 유리 기판(76mm × 26mm × 1mm)을 사용하였다. 기판은 순수로 3회 초음파 세척을 해서 K₂Cr₂O₇을 녹인 H₂SO₄에 24시간 담궈두었다. 이것을 순수로 헹구어 낸 후, 다시 5회 초음파 세척을 하였다.

Kyowa Co(Model:HBM-H)에서 제작한 Kuhn-type LB 제작 장치를 사용했으며, subphase는 초순수(~18 M Ω ·cm), solvent는 chloroform을 사용하였다. solution을 수면에 분산한 후 solvent 증발을 위해 약 30분 기다렸다. π -A isotherm은 주위 분위기에 따라 변하기 때문에 온도(12.5 ~ 50°C), pH(1.4 ~ 8.4), barrier 속도, solution의 분산량을 변화시키면서 관측했다.

45mN/m의 표면압 하에서 Z-type의 LB막을 제작하였으며, dipping speed는 4mm/min으로 주어졌다.

전기적 실험

시료의 아랫부분과 윗부분에 ~ 10⁻⁵ Torr의 압력에서 알루미늄 전극을 진공 증착해서 silver paste를 이용해 전극을 부착시킨 후 shield box 속에 보관하였다.

전압원과 전류 측정을 위해 IBM 486 computer에 의해 조절되는 Keithley 238 electrometer를 사용하였다. 시료의 온도는 20 ~ 220°C의 범위에서 변화시켰으며, 온도센서로서는 열전쌍을 사용하였다.

광학적 실험

LB막의 UV/visible 흡수 실험은 HP 8452A spectrophotometer를 사용하여 300 ~ 800 nm 범위에서 측정하였다. 열처리 효과를 보기 위해 시료를 항온조에서 가열한 후 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 열처리 과정은 다음과 같다. 실온에서 흡수 스펙트럼을 측정한 후 항온조 속에 넣어 2°C/min의 승온 속도로 원하는 온도까지 온도를 올렸다. 그리고 시료를 꺼내어 실온에서 자연 냉각시킨 후 흡수 스펙트럼을 측정했다. 또 이와 병행하여 시료를 가열한 후 실온에서 냉각되는 동안 흡수 스펙트럼을 관찰했다.

3. 결과 및 검토

π -A isotherm

조건을 변화시키며 C₂₂-quinolium(TCNQ)의 π -A isotherm을 측정한 결과 막 누적을 위한 적절한 조건(온도 : 25°C, 표면압 : 45mN/m, pH : 5.6(순수), 용액의 분산량 : 2.11 × 10¹⁴ ~ 2.64 × 10¹⁴ molecules/cm²)을 얻었다. 그림 1은 위의 조건에서 얻은 전형적인 π -A isotherm이다.

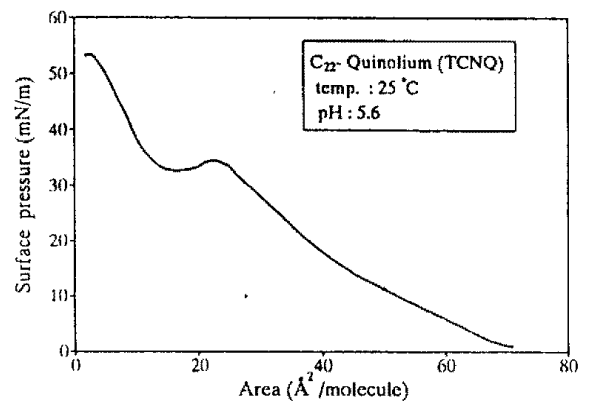


그림 1. C₂₂-quinolium(TCNQ)의 전형적인 π -A isotherm.

전기적 실험

그림 2는 step 또는 pulse 전압을 인가할 때 실온에서 I-V 특성의 차이를 측정한 것이다. 각 step의 지속 시간은 4초이며, pulse 사이의 off-time 역시 4초이다. 이들 두 곡선의 일반적인 경향은 비슷하다. 공급 전압이 증가함에 따라서 전류는 증가한다. 그것들의 특성은

이미 ohmic, 공간 전하 제한 전류(또는 Child effect), Schottky effect로 설명한 바 있다.

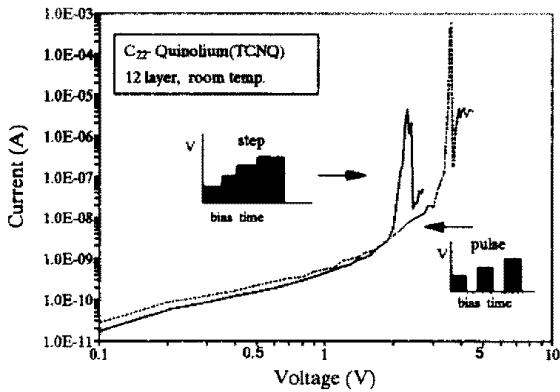


그림 2. pulse와 step 전압 인가시 전류-전압 특성.

그림 2에서 보는 바와 같이 pulse 전압이 인가될 때가 step 전압이 인가될 때 보다 더 높은 전계에서 breakdown이 일어난다. 이것으로 볼 때 이상 현상은 아마도 주울열과 같은 내부 열적 효과와 연관시켜 생각할 수 있음을 의미한다.

다음에 pulse의 지속 시간(2, 4, 8, 16초)을 변화시키며 특성의 차이를 살펴보았다(그림 3). 모든 측정에서 pulse(off time) 사이의 시간 간격을 4초로 주었다. pulse 전압의 시간 간격이 길어질수록 breakdown 전압은 지속 시간이 낮은 쪽으로 이동을 했다. 이 결과로 고전계에서 pulse의 지속 시간이 길수록 더 많은 주울열을 발생시킨다는 것을 알았다.

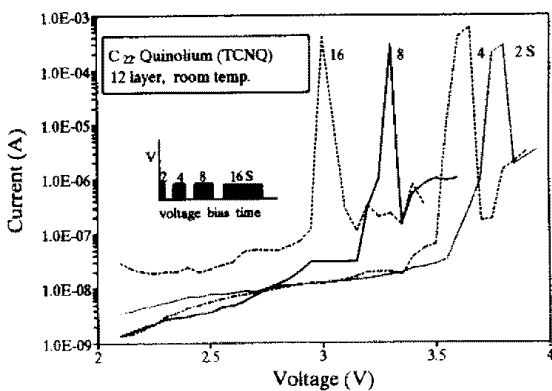


그림 3. pulse 전압 인가시 전류-전압 특성.

그 다음 20 ~ 180°C의 범위에서 온도에 의존한 I-V 특성을 조사함으로써 외부 열적 효과를 연구하였다. 그림 4는 3개의 다른 bias 전압(0.5, 1, 1.5V)에서 전류-온도(I-T)관계를 보여주고 있다. 60 ~ 70°C의 범위에서 10⁴배 정도의 전류 증가가 생겼다. 전류는 80

~ 150°C 까지 거의 일정하게 지속되다가 10배 이상 떨어진다. 60 ~ 70°C 부근에서의 전류 증가는 alkyl chain의 연화 때문이며, 150°C 부근에서의 갑작스런 drop 현상은 확실히 알려지지 않았지만, 시료의 조직 성분의 손상 때문인 것 같다. 온도에 대한 박막의 내부 구조 변화를 알아보기 위해 온도 처리에 대한 UV/visible 흡수 스펙트럼을 관찰해 보았다.

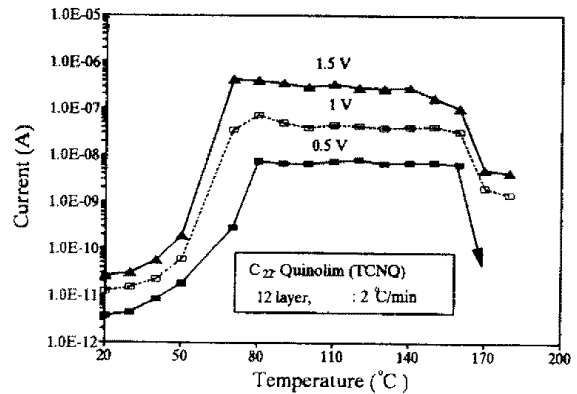


그림 4. 3개의 다른 bias 전압 인가시 전류-전압 특성.

광학적 실험

박막의 온도 처리 효과는 20 ~ 220°C의 온도 범위에서 UV/visible(300 ~ 800 nm) 흡수도로 연구를 하였다. 그림 5는 여러 온도에서 열처리된 12층 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 흡수 스펙트럼을 보여준다. 320, 380, 494, 678 nm의 파장에서 특징적인 peak가 나타난다.

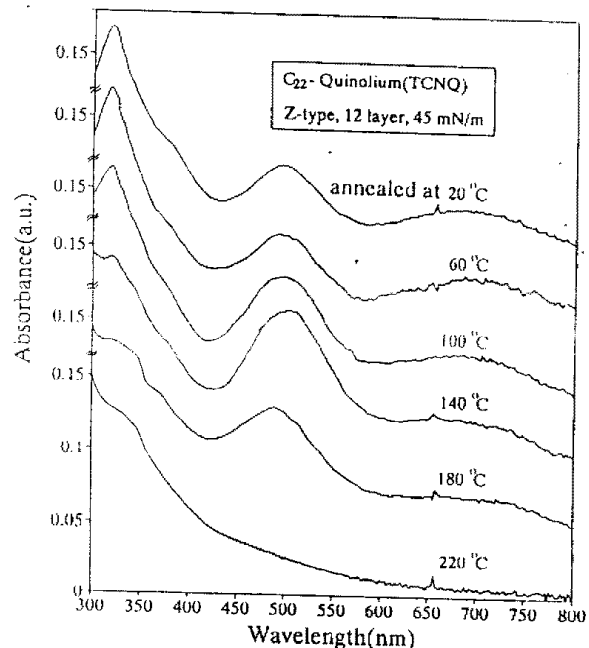


그림 5. 열처리한 LB막의 흡수 스펙트럼.

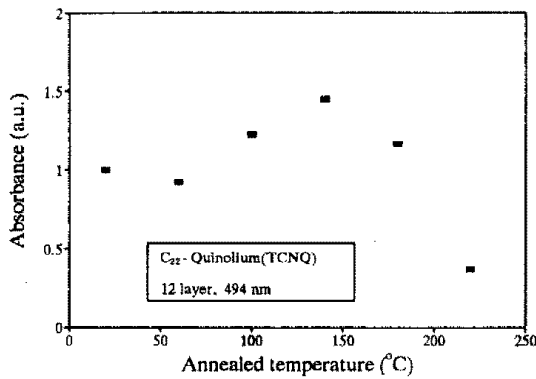


그림 6. 494 nm에서 열처리에 따른 상대 흡수도.

현재로서는 각 peak의 물리적 해석은 정확치가 않지만, TCNQ의 intramolecular 전이로 추정되는 494 nm의 peak를 추적해 보면 100°C까지는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 100°C에서 140°C까지 온도가 증가함에 따라 스펙트럼이 조금 변화한다. 그리고 나서 온도가 증가함에 따라 스펙트럼은 감소하기 시작한다. 그림 6에 494 nm에서의 상대적인 흡수 정도가 나타나 있다. 다른 peak의 흡수 정도는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 이 사실은 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막이 온도에 민감하며 열 처리는 중합체 형성에 영향을 준다는 것을 설명해 준다.

또 150°C까지 시료를 가열한 후 실온(흡수 스펙트럼 측정기 내)에서 냉각시키면서 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이 결과 30초 단위의 시간 흐름에 따른 흡수 스펙트럼의 변화는 거의 없었으며, 이들과 실온에서 측정 한 흡수 스펙트럼과는 큰 차이를 보였다.(그림 7) 이는 시료가 가열될 때 이미 시료의 구조가 변해 형태가 정해지며, 냉각시에는 더 이상의 변화가 없다는 것을 나타내 준다.

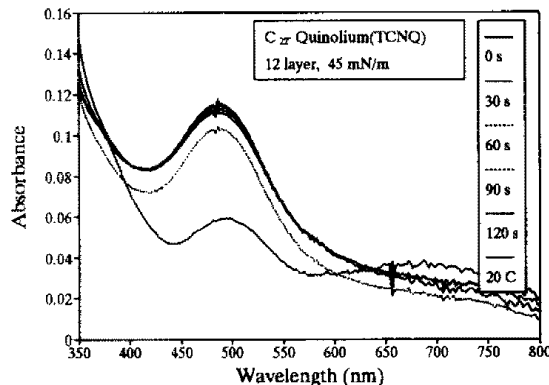


그림 7. 시료를 가열한 후 냉각하는 동안 관찰한 흡수 스펙트럼.

4. 결론

수직 방향에서 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 전기적 특성과 UV/visible 흡수도에 의한 박막의 온도 처리 효과를 조사하였다. 이 실험으로 우리는 아래와 같은 몇 가지 결론을 내릴 수 있었다.

- (1) 고전계(~ 10⁶V/cm) 하에서의 I-V 특성으로부터 LB막은 이상 현상을 보였다.
- (2) 이상 현상은 인가 전계 이외에도 주울열에 의한 외적 효과가 복합적으로 작용한다고 본다.
- (3) 전류-온도 특성은 60 ~ 70°C에서 전류의 날카로운 증가를 보이며 100°C 부터 140°C 까지 거의 일정하다. 이것은 alkyl chain의 연화 때문인 것 같다.
- (4) 열 처리한 LB막의 UV/visible 흡수 스펙트럼은 4개의 특징적인 peak가 생긴다. 이들 역시 온도에 민감하며 특히 494 nm의 peak가 다른 peak들과 차이를 보였다.
- (5) 가열한 후 냉각하는 동안 측정 한 UV/visible 흡수 스펙트럼은 변화가 없었으며 실온에서 조사한 흡수 스펙트럼과는 큰 차이를 보인다. 이는 시료가 가열될 때 이미 시료의 구조가 변해 형태가 정해지며, 냉각시에는 더 이상의 변화가 없다는 것을 나타내 준다.

참고 문헌

1. K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).
2. L.B. Coleman, M.J. Cohen, M.J. Sandmann, D.J. Yamagishi, A.F. Garito, and A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, **12**, 1125(1973).
3. Tae-Wan Kim, Seung-Kyu Park, Dou-Yol Kang, Eon-Sik Hong, and Chui Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 243 (1993).
4. G.G. Roberts, P.S. Vincett and W.A. Barlow, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, 2077 (1978).
5. Dong-Myung Shin, Byung-Chung Sohn, Kang-Hoon Choi, Jung-Soo Kim, and Dou-Yol Kang, *Trans. KIEE*, **41**, 753 (1992).