'94 대한전기학회 하계학술대회 논문집(1994, 7, 21~ 23)

C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB 막의 주파수에 따른 전기적 특성

°이상국*, 유덕선**, 김태완***, 김영관***, 권영수#, 강도열*

* : 홍익대학교 전기제어공학과
** : 홍익대학교 과학기술연구소
*** : 홍익대학교 물리학과
# : 동아대학교 전기공학과

Electrical Properties of C_{22}-Quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett Films Depending on the Frequency

°S.K. Lee*, D.S. You**, T.W. Kim***, Y.K. Kim***, Y.S. Kwon#, D.Y. Kang*

* : Dept. of Electrical & Control Engineering, Hong-Ik Univ.
** : Research Institute of Science & Technology, Hong-Ik Univ.
*** : Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.
# : Dept. of Electrical Engineering, Dong-A Univ.

Abstract

Dielectric properties of C_{22}-Quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett (LB) films were studied as a function of frequency(10Hz~13MHz) and annealing temperature(20~240℃). A complex dielectric constant $\varepsilon^*=\varepsilon'-i\varepsilon''$, in general, shows the frequency dependence of orientational polarization in the measured frequency range. A dielectric permittivity ε' at 10Hz is around 8.2 and decreases very slowly as the frequency increases up to 1MHz, and then suddenly drops above this frequency, while a dielectric loss factor ε'' reaches a maximum near 1MHz. Its annealing temperature dependence at 10Hz shows that ε' and ε'' increase as the temperature increases upto 180℃, even though there is a little drop near 120~160℃. Both ε' and ε'' drop quickly above 180℃, which may be thought of a destruction of the LB films. Another fact of the annealing temperature dependence of the dielectric constant is an occurrence of the new dielectric dispersion below 100Hz. This low-frequency dispersion is getting clear above 80℃.

1. 서 론

반도체 제작 기술 향상의 결과 현재 실리콘 웨이퍼에 10^{12}개/m^2의 소자를 가공하는 수준이 되었으나 최근에는 인공지능 컴퓨터를 제작하는 데 있어 그 가공 한계에 부딪히고 있다. 이를 제작하기 위해서는 10^{16}개/m^2 이상의 집적도를 요하는데, 이는 분자 단위라고 할 수 있다.

Langmuir-Blodgett(LB)법은 이러한 분자전자소자 개발을 위한 유력한 방법으로 각광을 받고 있다.[1] LB 유기 초박막의 소자 개발에 있어서 큰 문제점 중의 하나는 박막 자체의 전기적 특성이다. LB 법은 분자 단위 두께의 초박막을 제작하는 방법이기 때문에 기존의 박막 재료와는 다른 여러 가지 전기적 특성들이 나타난다.

본 연구실에서는 이미 C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB 막의 이방성 전기 전도성과[2] 온도 변화에 따른 전압-전류 특성, 그리고 열처리에 따른 UV-Visible 흡광도 변화를 발표한 바 있다.[3]

본 논문에서는 이전에 발표한 온도에 따른 전압-전류 특성 곡선과 비교하기 위하여 주파수(10Hz~13MHz)와 열처리 온도(20~240℃)를 변화시키면서 C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB막의 유전 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

시편 제작

시편 제작을 위해 광학 현미경용 유리 기판을 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 순수(약 18Ω·cm)에 각각 30분씩 3회 세척한 후, $K_2Cr_2O_7$를 H_2SO_4에 용해한 용액에 12시간 침적하여 친수 처리를 하였다. 친수 처리한 유리 기판을 초음파 세척기에 순수로 40분씩 3회 세척한 후 항온조에서 건조시켰다. 이렇게 처리한 유리 기판 위에 10^{-5} Torr의 압력하에서 Al을 진공 증착하여 하부 전극을 만들었고, 그 위에 LB막을 누적하였다.

LB막 누적을 위한 자세한 조건은 π-A isotherm에 관한 연구를 통하여 이미 발표한 바 있으며[2], 이번 실험을 위한 C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB막은 45mN/m의 표면압에서 Z-type으로 누적하였다. 이와 같이 제작된 LB막 위에 Al을 다시

진공 증착하여 상부 전극을 형성하였다. 그림 1은 제작된 시편의 단면도이다.

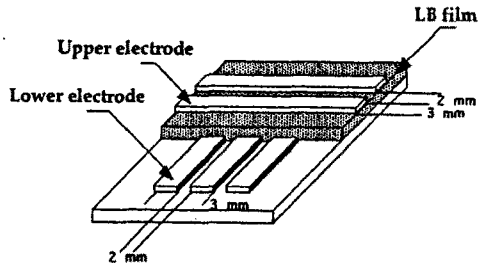

그림 1. 전기적 실험을 위한 시편의 단면도.

측 정

이와 같은 과정으로 제작한 시편의 상부 및 하부 전극에 각각 silver paste를 이용해 직경 0.25 mm의 도선을 부착시킨 후 하나의 시편에 대해 항온조에서 20~240℃까지 승온속도를 분당 2℃로 하면서 20℃ 간격으로 열처리하였다.

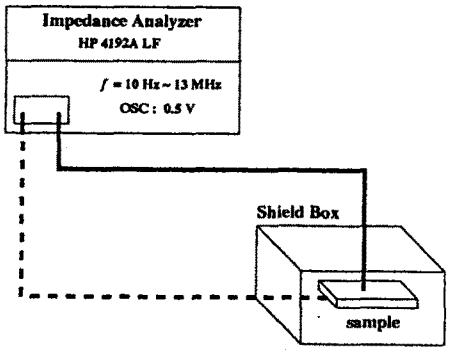

그림 2. 유전율 측정을 위한 실험 구성도.

이 시편을 그림 2와 같이 HP 4192A LF impedance analyzer와 연결하여 주파수를 10Hz~13MHz 까지 변화시키며 conductance G와 susceptance B를 측정한 후 식 1을 이용하여 복소유전율 $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$을 계산하였다.

$$\varepsilon' = 1 + \frac{1}{\omega\varepsilon_0}\left(\frac{d}{A}\right)B \quad \text{--------} \quad (1a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega\varepsilon_0}\left(\frac{d}{A}\right)G \quad \text{----------} \quad (1b)$$

여기서 ω는 주파수, ε_0는 진공 유전율, d는 LB 막의 두께, 그리고 A는 전극의 단면적을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 실온과 180℃에서의 주파수 변화에 따른 복소유전율의 변화를 나타낸 그림이다. 실온에서의 실수부 유전율(ε')은 10Hz에서 8.2 정도였다가 3×10^5Hz 정도에서 급격히 떨어지기 시작하고 있다. 이 때의 유전손율(ε'')의 피크점은 1.5×10^6Hz이며, 완화 시간(relaxation time)은 약 0.36μs로 관측되었다.

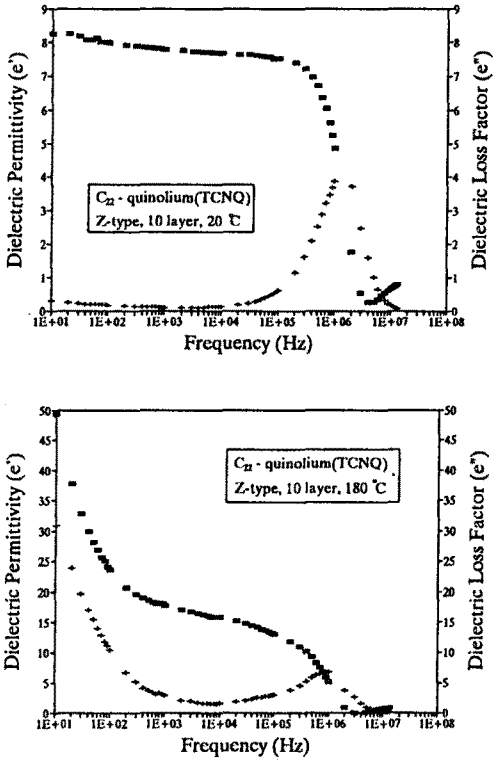

그림 3. 주파수 변화에 대한 복소 유전율의 변화.

반면에 180℃에서의 실수부 유전율 ε'은 10Hz에서 49로 실온에서보다 6배 정도 커졌으며, 그 주파수 의존성은 실온에서와는 다르게 다소 빨리 감소하다가 10^2Hz 정도에서 완만한 곡선을 이룬 후, 다시 10^5Hz 정도에서 급격히 감소한다. 이 때의 유전손율의 피크점은 1×10^6Hz로 실온에서보다 저주파 쪽으로 약 0.5×10^6Hz 이동하였고, 완화시간은 0.45μs로 실온에서보다 20% 정도 커졌다. 이는 분자의 무질서로 인한 영향으로 판단된다.

한 가지 주목할 점은 80℃ 이상에서 열처리한 시료의 저주파 특성이다. 약 100Hz 이하에서 새로운 유전 분산이 나타나고 있으며 이의 발생 원인은 앞으로 더욱 정량적인 실험을 통한 연구 대상으로 남겨 놓았다. 분산 영역을 살펴보면 실온이나 180℃에서 모두 10^6Hz에서 분극이 일어나는데, 이는 쌍극자 분극에 해당한다고 할 수 있다.

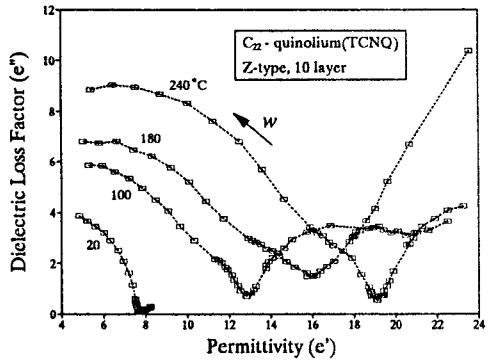

그림 4. 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 Cole-Cole plot.

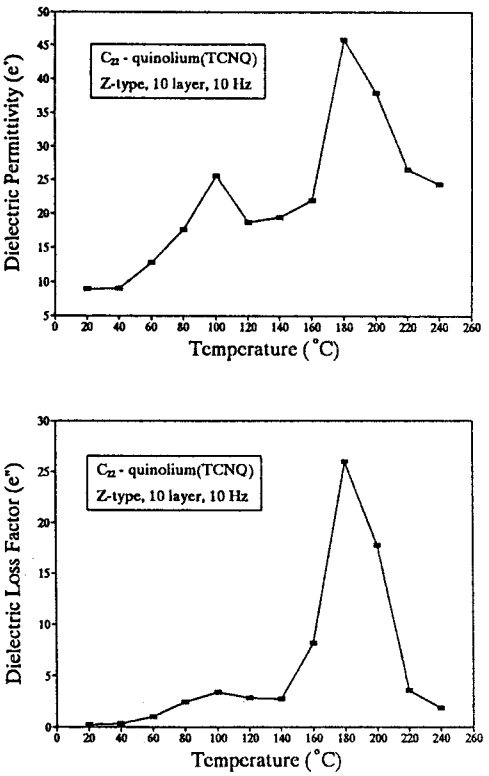

그림 5. 10Hz 주파수에서의 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 변화.

유전 분산 관계를 살펴보는 다른 방법으로서 열처리 온도(20℃, 100℃, 180℃, 240℃)에 대한 복소 유전율의 Cole-Cole plot을 그림 4에 나타내었다. 열처리 온도가 상승함에 따라 반원의 크기가 점점 커지고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 열처리 온도가 상승함에 따라 저주파에서와 고주파에서의 유전율 차이가 커지고 있음을 의미한다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 저주파에서의 새로운 유전 분산이 일어남을 볼 수 있다.

그림 5는 10Hz에서의 열처리 온도에 따른 LB막(10층)의 복소 유전율의 변화이다. 이 때의 bias 전압은 0V이며, 교류 파형의 진폭은 1V이다. 그림 5의 그래프를 살펴보면 60℃ 부근에서 크기가 점점 커지다가 100℃에서 작은 피크를 형성한 후 120℃에서 160℃까지는 다소 감소된 형태를 유지한다. 그 후 다시 180℃에서 피크를 가진 후 점점 그 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 60℃에서의 피크 증가는 alkyl chain의 연화로 인해 생긴 것으로 보이며, 180℃에서의 피크는 온도 처리로 인한 quinolium 및 TCNQ 분자의 구조 변화에 의한 것으로 생각되어진다. 이는 이전에 발표한 20~180℃의 범위에서 온도에 대한 I-V 특성 실험 결과와 유사한 특성을 나타내고 있다.[4]

4. 결 론

C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB막을 이용하여 주파수 변화에 따른 수직 방향의 복소유전율 측정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 주파수 변화에 따른 복소 유전율 변화에서 나타난 분극은 쌍극자 분극으로 생각되며, 유전분산이 1MHz 부근에서 크게 일어남을 알았다.
(2) 열처리 온도가 증가됨에 따라 100Hz 이하의 저주파에서 새로운 유전 분산이 발생함을 알았다.
(3) 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 변화에서 나타난 100℃와 180℃에서의 피크는 각각 열처리에 의한 alkyl chain의 연화 및 quinolium과 TCNQ 분자의 구조 변화에 의한 것으로 추정된다.

참고 문헌

1. A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, Academic, Boston, 1991.
2. 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, "박막의 누적 조건, 확인 및 전기적인 특성", 전기전자재료학회지, 5(4), 51 (1992).
3. 이상국, 송민종, 김태완, 강도열, "C_{22}-Quinolium(TCNQ) LB막의 열처리에 따른 UV/visible 흡광도와 I-V 특성", 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, pp. 137-140 (1993).
4. Tae-Wan Kim, Seung-Kyu Park, Dou-Yol Kang, Eon-Sik Hong, and Chul Park, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 227, 243 (1993).
5. F. Bertho, D. Talham, A. Robert et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 156, 339, 1988.

본 연구는 홍익대학교 학술 연구 신규 과제 연구비의 지원에 의해 수행되었음.