

# LB법으로 제작된 octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> 박막의 전자기적 특성 연구

신동명\*, \*박제상\*, 강도열\*  
\*: 홍익대학교 공과대학 전기전자공학부

## A study on the electromagnetic characteristics of the octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> thin films with The Langmuir-Blodgett technique.

Dong-Myung Shin\*, \*Je-Sang Park\*, Chang-Keun Lee\*, Dou-Yol Kang\*

\*: School of Electrical & Electronic Engineering, Hong-ik University

### ABSTRACT

Langmuir-Blodgett technique offers a convenient and elegant way to organic conducting systems for ultra thin films. In conducting systems based on LB films, TCNQ derivatives have been extensively studied as electron acceptor molecules in a large number of organic conducting systems.[1]

A very interesting UV-visible spectra of octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> was obtained from a methylenechloride and acetonitrile mixture, and from Langmuir-Blodgett films.

The ESR characteristics of octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> were studied to understand conducting mechanism and structure of LB films. The ESR spectra infer that the N-dococylquinolinium-TCNQ LB films has anisotropic property. But octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> does not show angular dependence. As the temperature increases from 350K to 450K, the ESR signal of LB films becomes sharp.

Scanning calorimetry(DSC) of octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub> provides the endothermic reaction temperature of the films, 340K, which corresponds to the temperature, 365K, of the new ESR signal.

### 1. 서론

현재 무기물 소자의 극소화 한계에 따른 초박형 소자재료의 유기물화가 활발히 연구되어지고 있다. Langmuir-Blodgett(이하 LB)법을 도입한 초박막 신소재 개발에 관한 연구는 유기물 초박막 재료의 개발에 있어서 혁신적인 방법으로 알려져있으며 LB법은 2, 3차원상의 유기 양친매성 분자에 대한 배열과 배향에 있어서 인위적인 조적이 쉽고, 두께

제어가 가능한 가장 세련된 방법으로 응용의 범위가 매우 넓은 장점을 지닌다.[2]

LB법에 사용되기 위한 대부분의 유기도전계열의 분자는 몇 개의 구분된 donor와 acceptor분자들이 정돈된 LB막을 구성하기 위해 지방족 chain으로 합성되며 널리 사용되는 acceptor로는 TCNQ, TNAP, DCNQI로 알려져있다.[3]

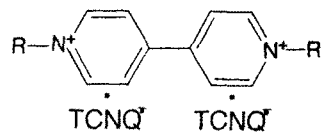
본 실험실은 강한 electron acceptor인 TCNQ를 사용한 octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>에 대한 전기적 도전계통의 해석과 LB막의 분자배열을 UV-visible spectrum과 도핑에 의한 흡수도의 변화, ESR (Electron Spin Resonance), 시차주사열량분석법(DSC), 도전율을 이용하여 연구하였다.

### 2. 실험 및 결과 검토

#### 2-1. 성막물질의 구조

본 실험에서 사용한 octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>는 octadecylviologen-Bromide 와 lithium TCNQ로 합성하였다.

구조는 그림 1과 같이 octadecylviologen과 2개의 TCNQ anion radical 착체를 친수기로 하고 2개의 C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> alkyl chain을 소수기로 구성된 양친매성 구조로 이루어져 있다.



R : C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>  
M.W. = 1071.548

그림 1. Octadecylviologen-(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>의 구조

## 2-2. $\pi$ -A isotherm

위의 성막물질을 LB막으로 누적하기 위하여 먼저, 수면상에서의 표면압-표면적 관계( $\pi$ -A isotherm)를 측정하였다.  $\pi$ -A isotherm의 측정은 KSV-3000 Kuhn type 누적 장치를 이용하였다. 분산 용매는 methylenechloride+acetonitrile(1:1, v:v)의 혼합 용매를 사용하였으며, 몰농도는  $10^{-4}$  mol/l, barrier 압축 속도는  $300 \text{ \AA}^2/\text{min}$ .로 하였다. 그림 2는 위의 조건에 따라 측정된 octadecylviologen-(TCNQ) $^{-2}$ 의  $\pi$ -A isotherm을 나타낸 것이다.

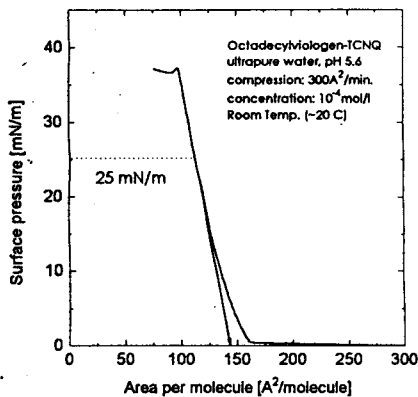


그림 2. Octadecylviologen-(TCNQ) $^{-2}$ 의 표면압-표면적관계

한 분자당 극한 면적은 약  $150 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 로 이론적인 극한 면적인 약  $160 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 에 가깝게 나타났고, 적정 누적 표면압은 약  $25 \text{ mN/m}$ 로 관측되었다.

기판 누적속도는 기판 상승시에  $5 \text{ mm/min}$ ., 기판 하강시에는  $10 \text{ mm/min}$ .로 하였으며 기판이 하강할 때보다 기판이 상승할 때의 전이비가 약간 높게 나타난 것으로 관측되었지만 전체적인 누적과정을 볼 때 octadecylviologen-(TCNQ) $^{-2}$ 는 Y-type LB막으로 누적이 가능하다.[4]

### 2-3-1. LB막의 UV-visible 흡수도

그림 3은 성막물질을 methylenechloride+acetonitrile(1:1, v:v) 혼합 용매에  $10^{-6}$  mol/l로 용해시킨 solution과 누적된 LB막의 파장에 따른 흡수도를 나타낸 것이다.

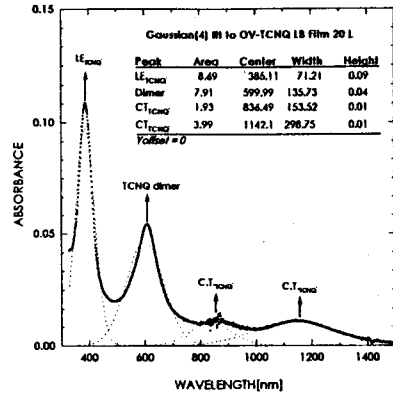


그림 3. Octadecylviologen-(TCNQ) $^{-2}$  LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼

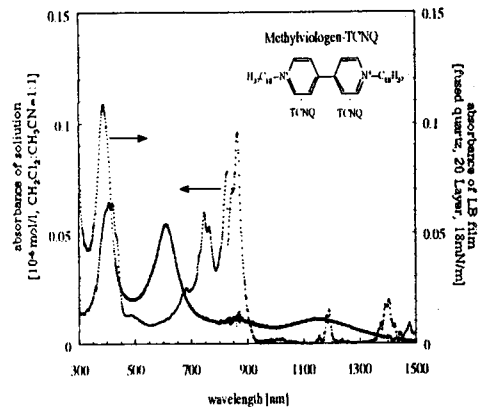


그림 4. solution과 LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼

LB막에서는 TCNQ $^{-}$ 의 분자내 전하 이동에 의한 흡수대를  $400 \text{ nm}$ 에서 관측할 수 있었고,  $600 \text{ nm}$ 에서는 막 내에 형성된 TCNQ 이합체(dimer)에 의한 흡수가,  $850 \text{ nm} \sim 1050 \text{ nm}$ 에서는 TCNQ의 분자간 전하 이동에 의한 흡수가 나타났다.

그림 4는 octadecylviologen-(TCNQ) $^{-2}$ 의 solution 상태에서 나타난  $400 \text{ nm}$  흡수대가 누적된 막에서는  $350 \text{ nm}$  파장대로 이동한 것을 관측할 수 있었으며, 이러한 저에너지대( $400 \text{ nm}$ )에서 고에너지대(약  $350 \text{ nm}$ )로의 흡수대 전이는 누적된 막의 전기전도도 향상에 기여하리라 생각되어진다.[5]

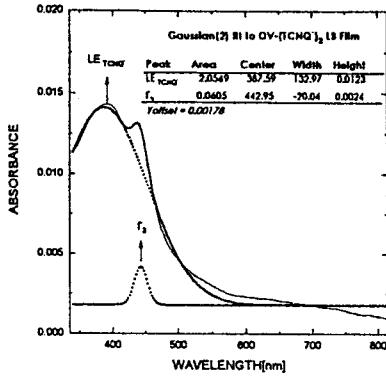


그림 5. Octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 I<sub>2</sub> Doping 후의 UV-visible 흡수 스펙트럼

그림 5는 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 doping 후의 UV-visible 흡수 스펙트럼을 200~800nm의 파장대에서 나타낸 것이다.

I<sub>2</sub> doping 후 600~800nm에서의 TCNQ dimer 흡수가 사라지고, 흡수대가 단파장대쪽으로 약간 이동한 경향이 나타났다. 300~350 nm의 영역에서는 A. Barraud *et al.*, Y. Xiao *et al.*에 의한 실험에서 나타난 I<sub>3</sub>의 흡수가 포함되어 있는 것으로 추정된다.(6)

### 2-3-2. ESR(Electron Spin Resonance)

ESR 장치는 Bruker Co. ESR300S를 사용하였고, 시료는 가로×세로 = 3mm×20mm 크기의 친수처리된 유리기판에 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막을 누적하였다. 그림 6은 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막을 제작한 후 126K~403K까지의 온도변화에 자계에 대한 신호의 변화를 비교한 것이다.

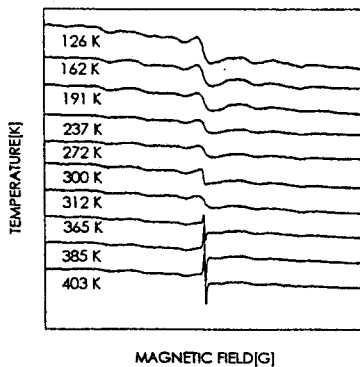


그림 6. ESR of octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막

인가된 자계에 대한 365K~403K에서의 신호의 선폭이 sharp하게 나타났으며 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 변화를 추출할 수 있었다.

### 2-3-3. 시차주사열량분석법(DSC)

시차열량분석법(differential scanning analysis)은 화학물질계를 일정한 속도로 가열하면서 이것이 흡수되거나 방출하는 열을 비활성기준화합물과 비교하여 이들 사이의 온도상승차를 측정함으로써 관찰하는 방법이다. DSC 장비는 Dupont thermal analysis system-9900-DSC 으로 사용하였다.

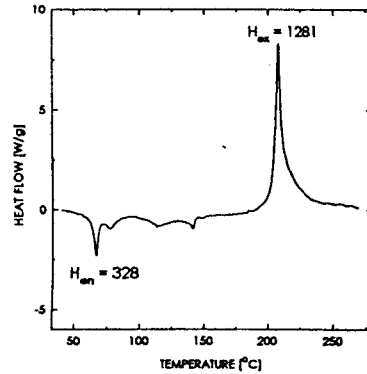


그림 7. Octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub>의 시차열용량분석(DSC)

그림 7에서 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub>의 흡열반응이 340K에서 발열반응이 481.01K에서 나타났으며, ΔH<sub>en</sub>는 328과 ΔH<sub>ex</sub>는 1281를 식 1에 의해 계산할 수 있었다.

$$\Delta H = C_p \Delta T \dots \dots \dots (\text{식 1.})$$

C<sub>p</sub> : 열용량    ΔT : 온도차

Octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub>의 흡열반응에서는 응응, 증발, 승화, 흡착 및 탈착인 물리적현상이 추측되며 결정전이의 화학반응이 발열, 흡열반응에서 나타났을 것으로 생각된다. 흡열반응에서의 340K에서의 흡열반응의 시차용량은 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub>의 ESR온도실험에서 365K에서의 선폭 변화에 근접함을 관측할 수 있었다.

### 2-3-4. LB막의 전압-전류 관계

누적된 박막의 전압-전류 관계 측정을 위한 시료는 친수처리된 slide glass상에 극간 거리를 0.1mm로 aluminium을 진공 증착하여 전극을 형성한 후 그 위에 LB막을 누적하였다.(4)

전압-전류관계는 Keithley238 source-measurement unit을 이용하여 측정하였다. 그림 8은 전압을 0V에서 5V까지 1V간격으로 인가하면서 전압인가에 따라 막의 수평 방향으로 흐르는 전류의 변화를 나타낸 것이다.

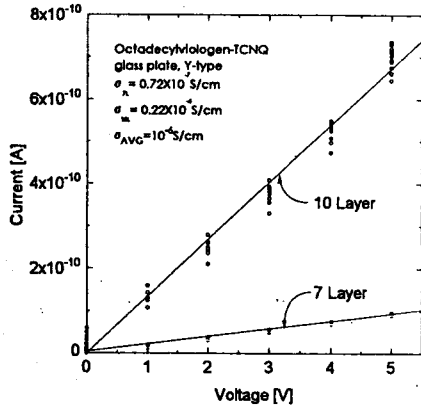


그림 8. Octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 전압-전류 관계

전압-전류관계를 통하여 계산한 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 수평 방향 도전율은 10층의 경우, 최대  $0.22 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로 계산되었다. 이는 이전의 연구에서 나타난 pyridinium-TCNQ<sup>-</sup>나 quinolinium-TCNQ<sup>-</sup> LB막의 도전율(약  $10^{-8} \text{ S/cm}$ )보다  $10^2$ 배 증가한 것으로 나타났다.[7] 이는 2개의 TCNQ anion radical이 전도도의 증가에 기여했기 때문인 것으로 생각된다.

### 3. 결론

본 논문에서는 TCNQ 유도체인 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub>를 LB막으로 누적한 후 물리적인 특성과 전기적특성을 고찰하였다.

LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼은 TCNQ<sup>-</sup>에 의한 흡수대가 400nm에서 나타났고, 600nm에서는 TCNQ 이합체에 의한 흡수가, 850nm~1050nm에서는 TCNQ의 분자간 전자 전이에 의한 흡수가 나타났다.

I<sub>2</sub> doping 후 600~800nm에서의 TCNQ dimer 흡수가 사라지고, 300~350nm의 영역에서는 I<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡수인 것으로 생각된다.

ESR(Electron Spin Resonance)와 시차주사열량분석법(DSC)에서는 약 350K에서 octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 변화를 추측할 수 있었다.

octadecylviologen-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 수평 방향 도전율은 약  $10^{-6} \text{ S/cm}$  측정되었다.

### REFERENCES

- (1) *Langmuir-Brodgett Films*; Roberts, G. G, Ed.; Plenum: London, 1990.
- (2) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press: San Diego, CA, 1991.
- (3) Roberts M Metzger *et al*, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, Plenum Press: Newyok and London, 1989.
- (4) 신동명, 박제상, 강도열, "Octadecylviologen-TCNQ LB막의 물리적 특성", *한국전기전자재료 학회지*, pp. 77~80, 1995.
- (5) A. Barraud *et al.*, *Sensors and Actuators*, Vol. 14, pp. 251~257, 1988.
- (6) Y. Xiao *et al.*, "Conductivities of Langmuir-Blodgett films of tetrabenzylthio tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane". *Thin Solid films*, Vol. 224, pp. 237~241, 1993.
- (7) 신동명, 김태완, 홍연식, 송일석, 유덕선, 강도열, "C22-Quinolinium(TCNQ) LB막의 고전계 전기전도 현상", *한국전기전자재료학회지*, 7권, 4호, pp. 138~144, 1994.