

Octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB막의 광학 및 전기적 특성 연구

A study on the optical and the electrical properties of octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB films

°박제상*	홍익대학교 전기전자공학부
이승엽*	홍익대학교 전기전자공학부
이용수*	홍익대학교 전기전자공학부
신동명*	홍익대학교 전기전자공학부
김태완**	홍익대학교 물리학과
강도열*	홍익대학교 전기전자공학부

°Je Sang Park*	School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.
Seong Yop Lee*	School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.
Yong Soo Lee*	School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.
Dong-Myung Shin*	School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.
Tae Wan Kim**	Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.
Dou-Yol Kang*	School of Electrical & Electronic Eng., Hong-Ik Univ.

ABSTRACT

The optical and the electrical properties of octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB(Langmuir-Blodgett)films have been studied.

The films were made at 25mN/m with Y-type formation using kuhn type apparatus. According to a study of UV/visible absorption spectra, DS C, ESR, and I-V characteristics depending on temperatures, there is an internal change in OV-(TCNQ⁻)₂ LB films near 350K.

We have observed a status of Langmuir films using Brewster angle microscope at room temperature.

chain으로 합성된다.[3]

본 논문은 강한 electron acceptor인 TCNQ를 2개의 TCNQ anion radical로 착체 한 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂를 LB막으로 누적하여 전기전도도의 증가를 도모하였다.

표면압-표면적 등온선(π -A isotherm)과 Brewster Angle Microscope(BAM)을 이용하여 LB막에 기초적인 연구를 수행하였고 유기물의 단점인 열에 의한 특성을 UV-visible spectrum, 시차주사열량분석법(DSC), 전기도전율로 관찰하였다.

1. 서론

분자 배향이 일정하고 막의 두께를 쉽게 제어할 수 있기 때문에 분자 집합체로서 유기초박막을 이용한 응용 소자를 개발하기 위한 연구가 전세계적으로 많은 관심 속에 이루어지고 있다.

유기물을 이용한 초박막의 제작 방법 중에서 LB법은 2, 3차원상의 유기 양친매성 분자에 대한 배열과 배향에 있어서 인위적인 조작성이 쉽고, 두께 제어가 가능한 가장 세련된 방법으로 응용의 범위가 매우 넓은 장점을 지닌다.[1][2]

LB법에 사용된 대부분의 유기도전계열의 분자는 구분된 전자주개(donor)와 전자받개(acceptor) 분자들이 정돈된 LB막을 구성하기 위해 지방족

2. 실험 및 결과 검토

2-1. π -A isotherm

본 성막 물질을 LB막으로 누적하기 위한 수면 상에서의 표면압-표면적 등온선(π -A isotherm)를 KSV-3000 Kuhn type 누적 장치를 이용하여 측정하였다.

용매는 methylenechloride+acetonitrile(1:1, v:v)의 혼합 용매를 사용하였으며, 물농도는 10⁻⁴mol/l, barrier 압축 속도는 300 Å²/min.로 하였다.

그림 1의 π -A isotherm에서 한 분자당 극한 면적은 약 150 Å²/molecule로 이론적인 극한 면적인 약 160 Å²/molecule에 가깝게 나타났고, 적정 누적 표면압은 약 20~30mN/m 사이로 관측되었다.

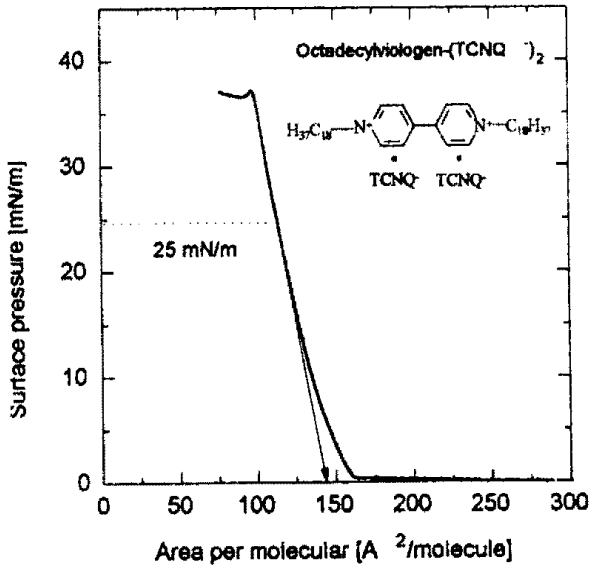


그림 1. Octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂의 표면압-표면적 관계.

2-2 LB막의 UV-visible 흡광도

막의 누적은 기판을 quartz로 사용하여 누적 속도를 상승시에 5mm/min., 기판 하강 시에는 10mm/min.로 하였을 때 Y-type LB막으로 누적이 가능하게 나타났다.[4]

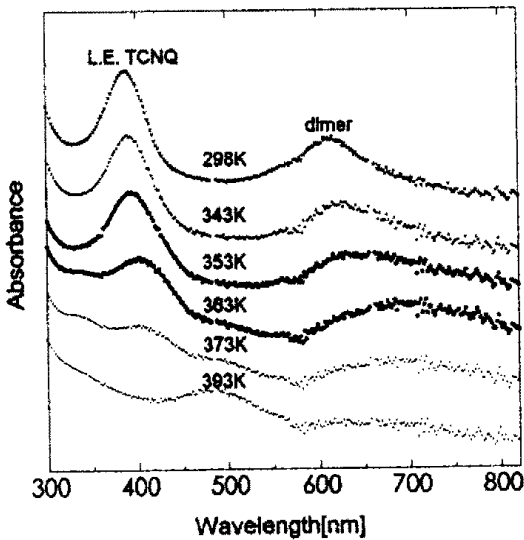


그림 2. Octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB막의 온도에 따른 UV-visible 흡광도.

LB막에서는 TCNQ⁻의 분자내 전하 이동에 의한 흡수 대를 400nm에서 관측할 수 있었고, 600nm에서는 박막내에 형성된 TCNQ 이합체(dimer)에 의한 흡수와 그림에는 나타나 있지는 않지만 측정 결과 850nm~1050nm에서 TCNQ의 분자간 전하 이동에 의한 흡수가 나타났다.[5]

그림 2는 온도에 따른 LB막의 UV-visible 흡수

도를 비교한 것으로 343K에서부터 흡수도의 변화가 시작되어 353K에서 TCNQ dimer의 현저한 변화가 발견됨을 관측하였다.

2-3. 시차주사열량분석법(DSC)

시차열량분석법(differential scanning analysis)은 화학물질계를 일정한 속도로 가열하면서 이것이 흡수되거나 방출하는 열을 비활성 기준 화합물과 비교하여 이들 사이의 온도 상승 차를 측정함으로써 관찰하는 방법이다. DSC 장비는 Dupont thermal analysis system-9900-DSC 으로 사용하였다.

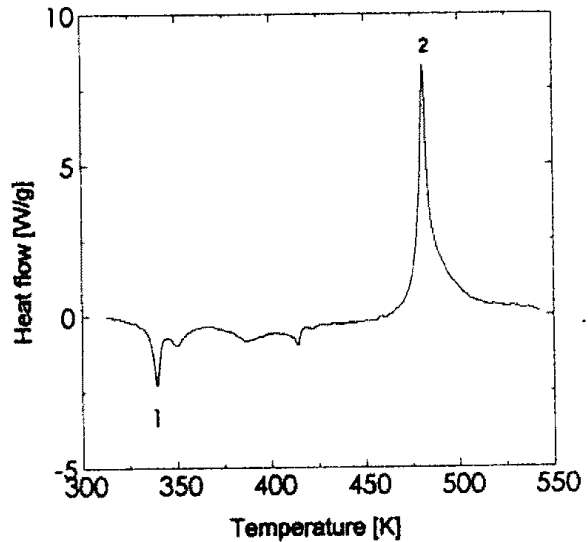


그림 3. Octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂의 시차열용량분석(DSC).

그림 3에서 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂의 흡열 반응이 340K, 349K, 386K, 414K에서 발열 반응이 481.01K에서 나타났으며, 알킬기의 녹는점이 있을 것으로 추측한다. 481K의 발열 반응은 분자내의 새로운 결정 전이와 화학 반응에 의해 발생하는 것으로 생각되는 peak가 발생되었다. 각각의 엔탈피는 $\Delta H_{en1} \approx 328$, $\Delta H_{ex2} \approx 1281$ 로 계산할 수 있었다.

흡열 반응에서 340K 과 349K에서 peak는 OV-(TCNQ)₂의 ESR(electron spin resonance) 온도 실험에 의한 312K~365K 사이에서 나타난 선폭 변화에 일치함을 관측할 수 있었다.[6]

2-4. LB막의 전압-전류 관계

Keithley 238 source-measurement unit을 이용

하여 slide glass 상에 극간 거리를 0.1mm로 aluminium을 진공 증착하여 전극을 형성한 후 그 위에 LB막을 누적하여 측정하였다.[4]

상온에서 계산한 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB막의 수평 방향 도전율은 최대 0.22×10^{-6} S/cm로 계산되었다.

이는 이전의 연구에서 나타난 pyridinium-TCNQ⁻나 quinolinium-TCNQ⁻ LB막의 도전율(약 10^{-8} S/cm)보다 10^2 배 증가한 것으로 나타났다.[7]

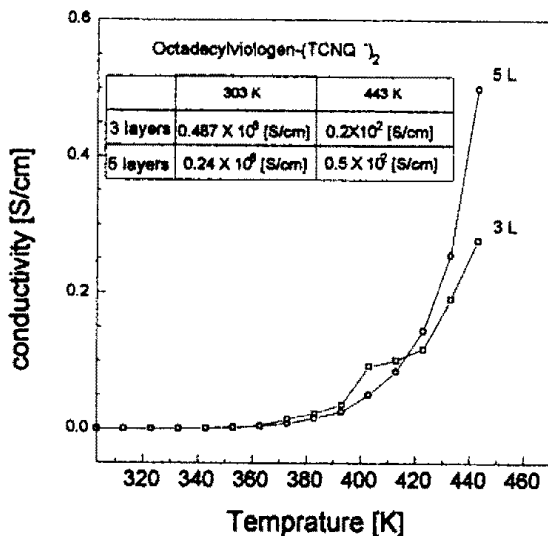


그림 4. Octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂ LB막의 온도에 따른 전기 전도도의 변화.

그림 4는 온도의 증가에 따른 전류의 변화를 나타낸다. 3, 5층 모두 약 350K 부근에서 전류의 현저한 변화가 관측됨을 알 수 있다. 약 420K에서의 급격한 도전율의 상승은 DSC에서 나타난 415K의 흡열 반응과 관계가 있는 것으로 사료된다.

2-5. Brewster Angle Microscope(BAM)

분산된 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂는 수면 상에서 분자들이 무질서하게 나열되며 barrier를 압축함에 따라 상변화를 일으킨다.

이것을 Brewster Angle를 이용하여 반사율의 변화를 감지하는 방식인 NL-EMM 633S를 이용하여 측정하였다.

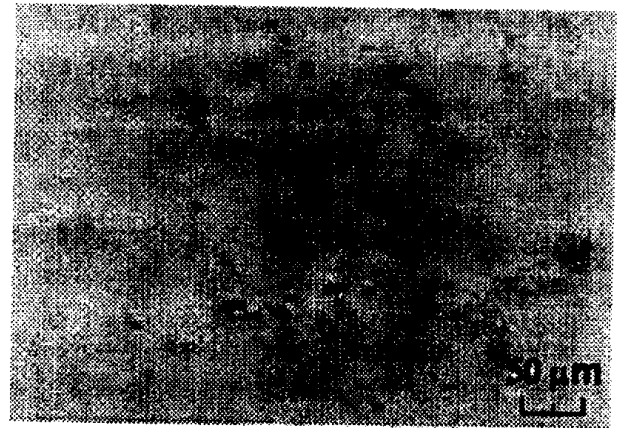


그림 5(a). 8mN/m 표면압에서 BAM으로 찍은 langmuir 막.

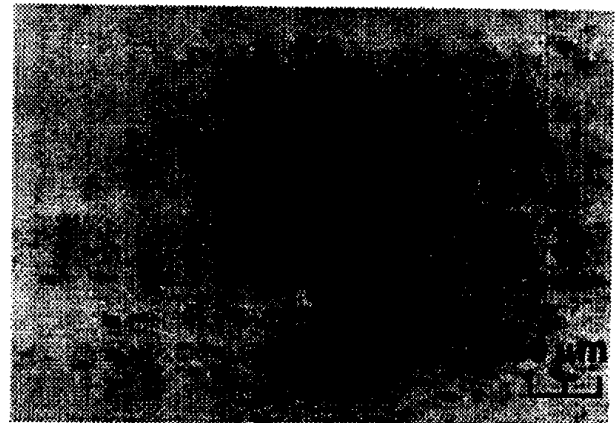


그림 5(b). 25mN/m 표면압에서 BAM으로 찍은 langmuir 막.

그림 5(a)는 표면압이 8mN/m인 액체상태이고, 그림 5(b)는 25mN/m인 고체상태이다.

낮은 표면압에서는(그림 5(a)) 분자들의 배열과 분포가 불규칙적이지만 barrier를 압축하여 표면압이 높아지면(그림 5(b)) 분자들이 균일하게 정렬하게 됨을 볼 수 있다.

3. 결론

본 논문에서는 TCNQ 유도체인 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂의 광학적 및 전기적 특성을 고찰하였다.

LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼은 TCNQ⁻에 의한 흡수대가 400nm에서 나타났고, 600nm에서는 TCNQ 이합체에 의한 흡수가 나타났다.

온도에 의한 octadecylviologen-(TCNQ⁻)₂는 ESR(Electron Spin Resonance)와 시차주사열량

분석법(DSC), 온도별 UV/visible spectrum, temp-conductivity 모두가 약 350K에서 octadecylviologen⁺-(TCNQ⁻)₂ LB막의 변화를 추측할 수 있었다.

낮은 표면압에서는(표면압이 8mN/m) 분자들의 배열과 분포가 불규칙적이지만 barrier를 압축하여 표면압이 높아지면(25mN/m) 분자들이 균일하게 정렬하게 됨을 BAM를 이용해 볼 수 있었다.

REFERENCES

- [1] G. G. Roberts, *Langmuir-Brodett Films*, 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] 신동명, 박제상, 강도열, "LB법으로 제작된 Octadecylviologen-(TCNQ)₂ 박막의 전자기적 특성 연구", *대한전기학회*, pp. 260~263, 1995.
- [7] 신동명, 김태완, 홍언식, 송일석, 유덕선, 강도열, "C22-Quinolinium(TCNQ) LB막의 고전계 전기전도 현상", *한국전기전자재료 학회지*, 7권, 4호, pp. 138~144, 1994.