

**Viologen-TCNQ(2:2) LB막의
전기 및 자기적 특성에 관한 연구**
**A study on the electrical and magnetic properties of
Viologen-TCNQ(2:2) LB films**

⁰이용수 : 홍익대학교 전자전기공학부
신동명 : 홍익대학교 화학공학과
김태완 : 홍익대학교 물리학과
강도열 : 홍익대학교 전자전기공학부

⁰Yong-Soo Lee : School of Electronic & Electrical Eng., Hongik Univ.
Dong-Myung Shin : Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Tae Wan Kim : Dept. of Physics, Hongik Univ.
Dou-Yol Kang : School of Electronic & Electrical Eng., Hongik Univ.

Abstract

In conducting systems based on LB films, TCNQ derivatives have been extensively studied as electron acceptor molecules. We have investigated the optical, electrical, and magnetic properties of Viologen-(TCNQ⁻)₂ LB films. In UV/visible absorption measurements, we have observed TCNQ⁻ peak at 380 nm and dimer peak at 620 nm. The electron spin resonance measurements infer that Viologen-(TCNQ⁻)₂ LB film exhibits anisotropic property. In other words, the LB film shows angular dependence. Iodine doping affects the degree of charge transfer and the conductivity of the films. The UV/visible absorption spectra of the LB film doped with I₂ show peaks at near 400~430 nm and there is no dimer absorption peak. The in-plane electrical conductivity of the undoped film is approximately 4.3×10^{-6} S/cm.

1. 서 론

현재 무기물을 이용한 집적 회로의 개발에는 미세화, 경량화 등의 한계가 인식되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 유기물 재료를 사용한 초박막 제작에 많은 관심이 기울어지고 있다. 유기 박막의 제작 방법 중 배열과 배향이 우수하고, A급의 두께 조절이 가능한 Langmuir-Blodgett(LB) 법은 가장 응용 범위가 넓은 장점을 지니고 있다.[1]

LB법에 사용되는 유기 도전 계열의 분자는 donor와 acceptor로 이루어져 있는데, 이 중 널리 사용되는 acceptor로는 TCNQ, TNAP, DCNQI 등이 있다.[2]

본 논문에서는 강한 electron acceptor인 TCNQ를 사용하여 합성한 CH₃-C₂₂H₄₅-Viologen-TCNQ(2:2)를 사용하여 박막 제작 조건과 광학적 및 자기적 특성, 전기적 도전 현상 등에 대하여 연구하였다. π -A 곡선 측정과 LB막 누적 장치로 NLE Co. NL-LB-240S-MWA moving-wall type, UV/visible spectrum은 HP 8452A diode array type spectrophotometer, Electron spin resonance(ESR)는 Bruker Co. ESR 300S, 전

류-전압(I-V) 측정은 Keithley 238 electrometer를 각각 사용하였다.

2. 실험 및 결과검토

2-1. 성막물질

본 연구에 사용된 성막물질은 두 개의 Viologen-TCNQ에, chain으로서 $C_{22}H_{45}$ 와 CH_3 로 이루어져 있다.

사용된 시료의 구조는 그림 1과 같다.

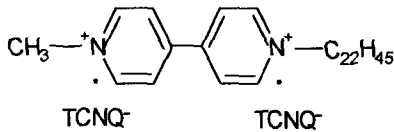


그림 1. $CH_3-C_{22}H_{45}$ -Viologen-TCNQ (2:2)의 분자 구조

2-2. π -A isotherm과 박막 제작

그림 2는 Viologen-TCNQ의 표면압-면적 (π -A) 관계를 나타낸 것이다. 용매로서는 acetonitrile + toluene (1:1, v:v)을 사용하였다. 이 때 한 분자당 극한 면적은 약 $35[\text{\AA}^2]$ 으로 나타났고, LB막 누적이 가능한 고체막 상태는 $30\sim 50[\text{mN/m}]$ 임을 알 수 있었다.

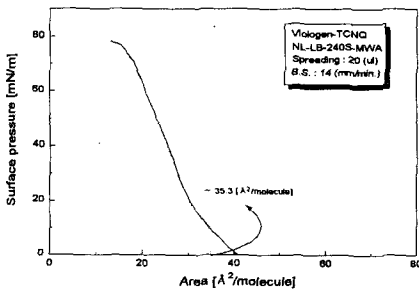


그림 2. 표면압-면적 관계.

Viologen-TCNQ의 LB막 누적시 나타난 전이 비는 기판 상승시 1.1~1.5, 기판 하강시 0.6~0.9로서 1을 중심으로 반복되는 형상을 하고 있으며, Y-type으로의 LB막 누적이 가능한 것으로 확인되었다.

2-3. UV/visible absorption spectrum

그림 3은 수정 기판에 7층을 누적한 UV/visible 흡광도이다. 약 380[nm]에서 TCNQ⁻에 의한 peak를, 약 620[nm]에서는 TCNQ⁻의 dimer에 의한 peak를 확인할 수 있었다.

그림 4는 원래의 Viologen-TCNQ LB막과 5분간 Iodine doping을 한 UV/visible spectrum의 비교이다. Iodine은 전하 이동의 정도와 박막의 전도도에 영향을 미칠 수 있으며, 승화에 의한 방법을 사용한다. 400~430nm대에서 I_3^- 의 흡수 peak가 포함되어 있는 것으로 보이며, 원래의 LB막에서 나타났던 dimer에 대한 peak는 사라짐을 확인하였다.[3]

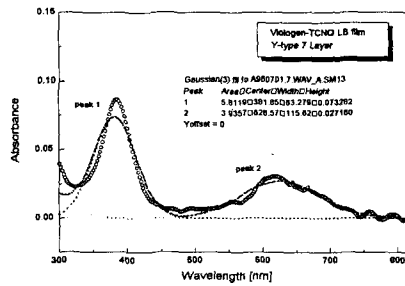


그림 3. UV/visible spectrum.

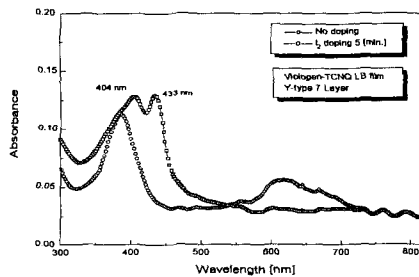


그림 4. Iodine doping 후의 UV/visible spectrum (5분).

2-4. Electron spin resonance(ESR)

ESR은 상자성 물질의 비공유 전자쌍에 의한 흡수 spectrum으로 그 전자 상태나 주위의 환경에 대한 정보를 제공하는 방법이다.[4]

그림 5는 3×20 [mm]의 slide glass위에 LB 막을 누적한 ESR signal이고, 그림 6은 그때의 신호의 선폭을 각도($0^\circ \sim 90^\circ$)와의 관계로 나타낸 것이다. 전체적으로 sharp한 모양의 signal을 나타내고 있고, 신호의 선폭이 약 5.4° 에서 최저가 됨을 알 수 있는데 이는 dipole-dipole interaction에 의한 영향으로 생각되며, 이것은 N-Docosylquinolinium-TCNQ와 비슷한 형태로서 각도 의존적(angular-dependence)인 성질을 나타내고 있다. 반면에 같은 친수기를 갖는 Octadecylviologen-TCNQ와는 상반된 특성을 나타내고 있다 [5]. 이는 Octadecylviologen-TCNQ는 powder와 비슷한 무질서(random)한 형태의 LB막으로 생각되며, $\text{CH}_3\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{-Viologen-TCNQ}$ (2:2)의 경우 잘 정돈된(high-ordering) LB막으로서 좋은 배향성을 갖고 있는 것으로 생각된다.[6]

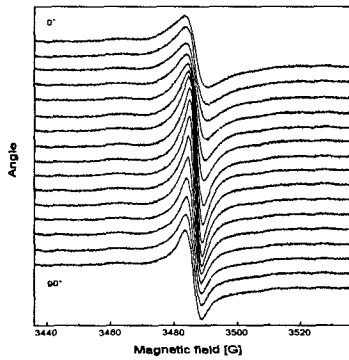


그림 5. Electron spin resonance 신호(각도 의존성).

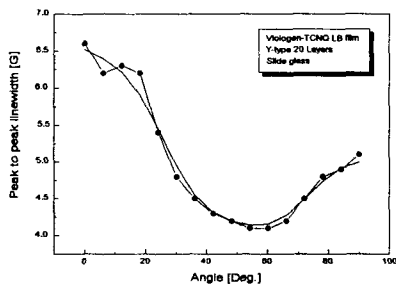


그림 6 신호의 선폭과 각도와 관계

2-5. 전류-전압 관계

누적된 LB막의 전류-전압 관계를 측정하기 위해 slide glass위에 하부 전극으로서 aluminium을 10^{-5} [Torr]로 진공 증착하였고 전극간 거리는 1[mm]로 하였다. 전도도 계산을 위한 LB막의 두께는 Ellipsometry 측정 결과 층당 약 $30[\text{\AA}]$ 으로 관측되었다. 그림 7은 Viologen-TCNQ LB막 7층의 수평 방향의 전류-전압 관계로서 $0 \sim 10$ [V]의 범위에서 500 [ms] 간격으로 1 [V]씩 전압을 증가시키면서 측정한 결과이다. 이 때 계산된 수평 방향의 전도도는 약 10^{-6} [S/cm]로 나타났으며, 이는 N-Docosylquinolinium-TCNQ에 비해 약 10^3 배 정도가 증가한 것으로 두 개의 TCNQ anion radical이 전기 전도에 기여했기 때문으로 생각된다[7].

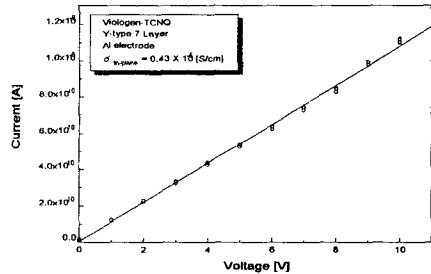


그림 7. 수평 방향의 전류-전압 특성.

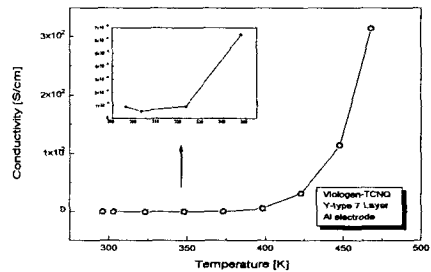


그림 8. 온도에 따른 전도도와와의 관계.

그림 8은 온도에 따른 전도도의 관계를 나타낸 것이다. 약 373 [K] 전후로 전도도의 높은 상승이 보이고, 423 [K]에서는 약 10^{-3} [S/cm]의

전도도를 나타내고 있으며, 이는 LiTCNQ powder에 비해 약 10^3 배 더 높은 결과로서 무질서한 powder에 비해 배열과 배향이 뛰어난 LB막의 효과를 나타낸 것으로 생각된다[8]. 473[K]에서는 3.14×10^{-2} [S/cm]의 전도도가 계산되었다.

3. 결 론

본 논문에서는 새로이 합성된 $C_{22}H_{45}-CH_3$ -Viologen-TCNQ (2:2)를 LB막으로 누적하여 광학적, 자기적 및 전기적 특성을 연구하였는데 그 결과,

- (1) π -A 곡선 측정으로 적정 누적 표면압이 약 30~50[mN/m]임을 확인하였고,
- (2) UV/visible absorption spectrum 측정으로 TCNQ⁻와 dimer에 의한 흡수 peak를 확인하였으며, Iodine doping시 새로운 I_3^- 의 peak 생성과 dimer peak의 사라짐을 확인하였다.
- (3) ESR 측정으로 각도 의존적인 특성을 확인했으며, 선폭의 최저값은 54° 로 이는 dipole-dipole interaction에 의한 것으로 생각된다.
- (4) I-V 측정으로 최대 4.3×10^{-6} [S/cm]의 전도도가 나타났으며, 약 373[K] 전후로 전도도의 높은 상승을 확인하였다. 423[K]에서는 LiTCNQ powder에 비해 10^3 배 정도 더 높은 전도도를 갖으며 이는 LB막의 뛰어난 배열과 배향성에 기인된 것으로 생각된다.

본 연구는 한국전력공사의 96년도 연구비의 지원에 의해 수행 되었음.

References

1. M.C. Petty, **Langmuir-Blodgett films-An Introduction**, Cambridge Univ. Press, 1996.

2. R. M. et al, **Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics**, Plenum Press, 1989.
3. M. Vandevyer et al., J. Chem. Phys., pp. 6754~6763, 1987.
4. A. Ulman, **An Introduction to Ultra - Thin Organic Films**, Academic Press, 1991.
5. D. M. Shin et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 280, pp. 217~222, 1996.
6. A. Barraud et al., Thin Solid Films, Vol. 133, pp. 125~131, 1985.
7. 박제상, **Octadecylviologen-(TCNQ)⁻ LB막의 전기 전도 현상과 열적 특성 연구**, 석사 학위 논문, 홍익대학교, 1996.
8. 정순욱, **(N-alkyl pyridinium)-TCNQ 착체의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 전기적 특성**, 박사 학위 논문, 홍익대학교, 1988.