

LB법을 이용한 viologen-dTCNQ 박막의 광학적 및 전기적 특성

Optical and Electrical Characteristics of viologen-dTCNQ thin film prepared by Langmuir-Blodgett Technique

이용수* 홍익대학교 전자전기공학과
신동명** 홍익대학교 화학공학과
김태완*** 홍익대학교 물리학과
김도열* 홍익대학교 전자전기공학과

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

Abstract

Enhancing the electrical conductivity of the ultrathin organic films is one of the important factors for the development of molecular electronic devices. The Langmuir-Blodgett(LB) technique has recently been attracted interest as the a method of deposition ultrathin films. We have fabricated N-docosyl-N'-methyl viologen-diTCNQ(DMVT) anion radical LB film and investigated the optical and electrical conductivity. We have measured UV/visible and FT-IR spectrum. In ESR spectrum, we confirmed that a half-amplitude linewidth is clearly dependent on both temperature and incident angle, which indicates conducting species change. The in-plane electrical conductivity of 21 layers is approximately 1.37×10^{-6} (S/cm).

1. 서 론

20세기 들어 무기 재료를 근간으로 하는 반도체 산업은 비약적인 발전을 이루어 왔다. 하지만 최근들어 이러한 무기 재료를 이용한 반도체는 소형화, 경량화 등에 있어서 한계점이 나타나고 있으며, 이를 극복하기 위해 무기 재료 대신 유기 재료를 이용한 초박막형 소자 제작에 많은 관심이 집중되고 있다.

PVD, CVD, spin-coating, 전해증합법, Langmuir-Blodgett법(이하 LB법) 등 여러가지 유기초박막 제작 방법 중 본 논문에서 사용한 LB법은 두께 재료가 용이하며, 인위적으로 분자의 배열과 배향을 조절할 수 있는 등 최근들어 각광받고 있는 유기초박막 제작 방법 중 하나이다[1][2].

일반적으로 유기물은 절연성이 강하게 나타나지만 최근들어 유기물에 전도성을 부여한 TCNQ 등의 전

하이동착체를 이용한 LB막 제작에 많은 관심이 기울여지고 있다.

본 연구실에서는 N-docosylpyridinium-TCNQ, N-docosylquinolinium-TCNQ, octadecylviologen-(TCNQ)₂ 등 여러가지의 전하이동착체를 이용하여 LB막 제작과 물성 특성, 전기전도현상 등에 관하여 연구 한 바 있다[3][4][5].

본 논문에서는 분자전자소자 개발을 위한 기초 연구로서 N-docosyl-N'-methyl viologen-diTCNQ(DMVT)를 LB막으로 제작하여 UV/visible absorption spectrum, FT-IR spectrum, ESR spectrum 등을 이용하여 광학적 및 자기적 특성 등 기본적인 물성 특성을 확인하고 전기전도도에 관하여 측정하였다.

2. 실험 및 결과 검토

2-1. 성막 물질 및 LB막 제작

본 연구에 사용된 N-docosyl-N'-methyl viologen-diTCNQ(DMVT)는 diviologen bromide와 Lithium TCNQ로 합성하였다. 합성된 성막물질은 그림 1과 같이 diviologen cation과 두 개의 TCNQ anion radical을 친수기로 하고, CH₃, C₂₂H₄₅를 소수기로 하는 양친매성 구조를 갖고 있다.

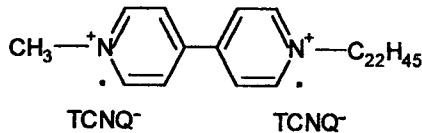


그림 1. 성막 물질(DMVT)의 구조.

위의 성막 물질을 LB막으로 누적하기 위하여 먼저 π -A 관계(NL-LB-140S-MWC ; 150×50 mm²)를 측정하였고[6], LB막 제작시 subphase는 2차 증류된 초순수(18 M Ω -cm)를 사용하였으며, barrier 속도는 15 mm/min., dipper 속도는 상승시 15 mm/min., 하강시 10mm/min.로 하였다.

2-2. UV/visivle absorption spectrum

그림 2는 quartz에 누적한 DMVT LB막 7층의 UV/visivle absorption spectrum으로서 용매는 acetonitrile+toluene(1:1, v:v)을 사용하였고, HP 8452A diode array type spectrophotometer로 측정하였다. 381 nm에서 TCNQ⁻에 의한 흡수 peak가 나타났고, 626 nm에서는 (TCNQ⁻)₂ dimer에 의한 흡수 peak가 나타났다. 이는 전체적으로 N-docosylpyridinium-TCNQ, octadecylviologen-(TCNQ)₂와 비슷한 형태를 지니고 있다[7][5].

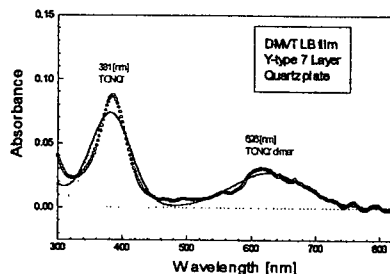


그림 2. DMVT LB막의 UV/visivle absorption spectrum.

2-3. FT-IR spectrum

그림 3은 DMVT LB막 60층에 대한 FT-IR로서 기판으로는 Si-wafer를 사용하였다. 2923과 2848 cm⁻¹에서 CH₂ 신축진동이 나타났고, 2182 cm⁻¹에서는 C≡N에 의한 진동이 나타났다. 1591, 1507, 1366, 1179 cm⁻¹에서는 TCNQ⁻에 의한 진동, 1450 cm⁻¹에서는 CH₂에 의한 진동을 확인할 수 있었다. 이는 N-docosylpyridinium-TCNQ, octadecyltrimethyl phosphonium-TCNQ와 비슷한 모양을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다[8].

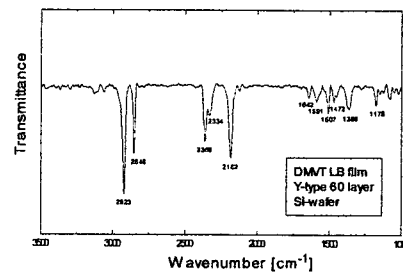


그림 3. DMVT LB막의 FT-IR.

2-4. Electron spin resonance(ESR)

ESR은 상자성 물질의 비공유 전자쌍에 의한 흡수 spectrum으로 그 전자상태나 주위의 환경에 대한 정보를 제공하는 방법이다[9]. 그림 4는 3×15 mm²의 fused quartz에 누적된 DMVT LB막의 ESR spectrum으로서 Bruker Co. ESR 300S를 사용하여 측정하였다. 그림 5는 그 때의 신호의 선폭을 자계에 대한 입사 각도 (0°~90°)와의 관계로 나타낸

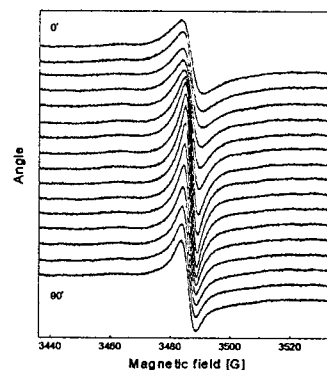


그림 4. DMVT LB막의 ESR spectrum.

것이다. 전체적으로 sharp한 모양의 신호를 나타내고 있고, 신호의 선폭이 약 54°에서 최적이 됨을 알 수 있는데 이는 dipole-dipole interaction에 의한 영향으로 생각된다[10].

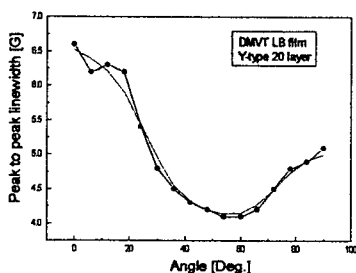


그림 5. 신호의 선폭과 각도와와의 관계.

그림 6은 107K~395K까지의 온도 범위에서 측정된 ESR spectrum이다(B₁ film) N-docosylpyridinium-TCNQ와는 달리 저온에서는 선폭의 변화가 없고 약 348K부터 신호의 변화가 보인다[7]. 이는 alkyl chain의 녹는점과 관계가 있는 것으로 생각되며, 이 부분부터 LB막이 변화하는 것으로 추론할 수 있고, 395K 이상에서는 LB막 자체가 변질되는 것으로 확인되었다.

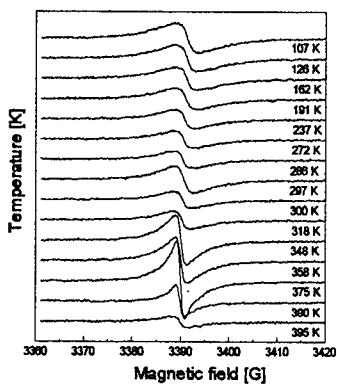


그림 6. 온도에 따른 ESR 특성.

2-5. 전기적 특성

누적된 LB막의 전기적 특성으로서 수평 방향의 전류-전압 관계를 측정하기 위해 기판으로는 slide glass를 사용하였고, 전극으로는 aluminium을 10^{-5} Torr에서 진공증착하여 사용하였다. 전극간 거리는 1 mm로서 전극의 구조는 그림 7과 같다. 누적된 LB막의 전기전도도 계산을 위한 두께는 ellipsometry를 이용하여 측정하였고, 한 층당 두께는 약 28Å으로 나타났다.

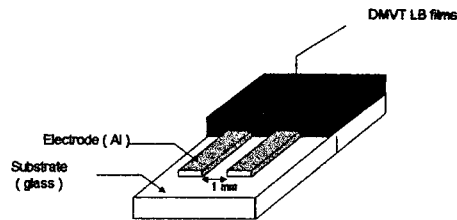


그림 7. 수평 방향의 전극 구조.

그림 8은 DMVT LB막 1층, 11층, 21층에 대한 전류-전압 관계이다. 층수에 따라 conductance가 증가하는 것으로 나타났으며, 21층의 경우 4V에서 약 0.19 nA의 전류를 갖는 것으로 나타났다. 그림 9는 층수에 따른 전기전도도로서 10^{-7} S/cm 후반부터 10^{-6} S/cm 초반까지의 전도도를 나타내고 있으며 21층의 경우 수평 방향으로 최대 1.37×10^{-6} S/cm의 전도도를 갖는 것으로 나타났다. 이는 octadecylviologen-(TCNQ)₂ LB막보다는 약 10배 정도 상승된 것으로서, DMVT의 LB막이 상대적으로 더 잘 배열되어 있기 때문인 것으로 생각된다[5][6]. 층수에 따른 수평 방향의 전기전도도는 표 1과 같다.

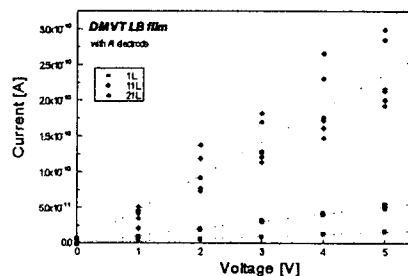


그림 8. 층수에 따른 전류-전압 관계.

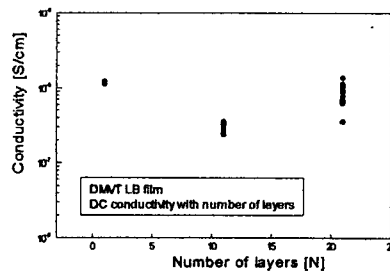


그림 9. 층수에 따른 전기전도도와의 관계.

표 1. 층수에 따른 수평 방향의 전기전도도.

층수	최대(S/cm)	평균(S/cm)
1층	1.22×10^{-6}	1.19×10^{-6}
11층	3.57×10^{-7}	2.83×10^{-7}
21층	1.37×10^{-6}	5.65×10^{-7}

3. 결 론

본 논문에서는 새로이 합성된 N-docosyl-N'-methyl-viologen-diTCNQ(DMVT)를 LB막으로 제작하여 광학적 및 자기적 특성을 알아 보고 전기적 특성을 연구하였는데, UV/visible absorption spectrum으로 TCNQ⁻에 의한 흡수 peak와 (TCNQ⁻)₂ dimer에 의한 흡수 peak를 확인할 수 있었으며, FT-IR 측정으로 제작된 LB막에서 분자 구조에 관한 정보를 제공하는 진동에 의한 peak들을 확인할 수 있었다. ESR 실험으로 나타난 신호의 선폭이 각도와 온도에 모두 의존하는 특성을 확인하였는데, 각도 특성에서 선폭의 최저값은 54°로 이는 dipole-dipole interaction에 의한 것으로 생각되며, 온도 실험의 경우 약 348K부터 선폭의 변화가 나타나고 이 부분부터 LB막에서 변화가 일어나는 것으로 추론된다. 전기적 특성 실험으로서 수평 방향의 전류-전압 관계는 층수가 증가함에 따라 conductance가 증가함을 알 수 있었고, 21층의 경우 수평 방향의 최대 전도도는 약 1.37×10^{-6} S/cm로 나타났다.

References

- [1] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films - An Introduction*, Cambridge University Press, 1996.
- [2] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [3] 신동명, 최강훈, 김정수, 손병청, 강도열, 대한전기학회 논문지, 41(7), 1992, 753.
- [4] 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, 한국전기전자재료학회지, 5(4), 1992, 411.
- [5] Dong-Myung Shin, Kang-Hoon Choi, Je-Sang Park, Jong-Sun Choi and Dou-Yol Kang, *Thin Solid Films*, 284/285, 1996, 523.
- [6] 신동명, 이용수, 김태완, 강도열, 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, 1996, 195.
- [7] A. Barraud, P.Lesieur, J. Richard, A. Ruauadel-Teixier and M. Vandevyver, *Thin Solid Films*, 133, 1985, 125.
- [8] M. Vandevyver, J. Richard, A. Barraud and A. Ruauadel-Teixier, *J. Chem. Phys.*, 87(11), 1987, 6754.
- [9] A. Ulman, *An Introduction to Ultra thin Organic Films*, Academic press, 1991.
- [10] Dong-Myung Shin, Chang-Keun Lee, Kang-Hoon Choi, Dou-Yol Kang and Ill-Woo Park, *Molecular Electronics & Devices*, 1995, 225.