

## (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 전하 이동 착물 Langmuir-Blodgett막의 전기적 특성

### Electrical Properties of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) Charge Transfer Complex Langmuir-Blodgett Films

정순욱 · 정희걸  
( Soon-Wook Jeong · Hwae-Gul Jeong )

금오공과대학교 신소재시스템공학부  
(School of Advanced Materials & Systems Engineering, KumOh National University of Technology)

#### Abstract

In this study, Ultra-thin films of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex were prepared on the hydrophilic substrate by Langmuir-Blodgett(LB) technique. By measure of UV-vis spectra and capacitance, deposition status was confirmed together with the thickness of natural oxidized aluminum film inside a device and dielectric constant of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex. The electrical properties of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex were investigated at room temperature. The conductivity of this film measured by the direction of either vertical or horizontal axis is results in a quite different value.

**Key Words ( 중요 용어 )** : Langmuir-Blodgett(LB) film, hysteresis, anisotropy, ultra-thin film

#### 1. 서 론

지금까지 실리콘 반도체를 통해 무기물 소자가 큰 몫을 하였으며 많은 과학적 발전을 가져왔다. 그러나 이러한 소자는 집적화와 미세화의 한계에 부딪혔으며 이에 많은 연구자들은 차세대 전자 소자로 분자수준의 소자 개발을 연구하게 되었다. 분자 전자소자가 개발되기 위해서는 무엇보다도 초박막의 제작이 중요하다. Langmuir-Blodgett (LB)법은 초박막 제작 기술 중 하나로서, 수면상에 유기 단분자막을 형성하고, 이를 기판 위에 누적하여 분자 단위의 막을 제작하는 방법으로 다른 제작법들과 비교하면 제작기술이 간단하며 분자 막의 두께를 Å order로 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 분자배열의 질서도가 우수한 장점이 있다[1]. LB법으로 제작한 유기박막은 광학적, 전자기적 성질을 이용한 센서, 디스플레이, 광·전기 박막소자 등 여러 분야에 응용되고 있다[2]. 따라서 실리콘 반도체의 궁극적인 한계를 넘어선 분자전자소자가 차세대의 중요한 기술이 될 전망이다[3]

본 연구에서는 가능성이 기대되는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물을 이용하여 Å order의 유기 초박막을 제작한 후, 흡광도와 정전용량 측정으로 누적상태를 확인하고, 이 LB막의 전기적인 특성을 측정하여 소자화에 대한 검토를 하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 시약 및 기기

그림 1은 본 실험에 사용된 성막물질의 분자구조를 나타낸 것이다.

본 연구에 사용된 성막물질은 유기전하이동착물로서 그림 1에 나타낸 바와 같이 착물 내에 친수기와 소수기를 동시에 갖는 양친매성 구조를 취하고 있으며, acceptor인 TCNQ와 donor인 N-docosyl quinolinium bromide를 각각 합성하여 착물화 하였다[4].

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 LB막

예작을 위해 사용한 분산용액은 분산용매로 acetonitrile benzene(1:1,v/v)을 사용하여  $10^{-3}$ M의 농도로 하였으며, subphase는 pH가 약 6.0인 완충용액( $4 \times 10^{-4}$ M CdCl<sub>2</sub>와  $5 \times 10^{-5}$ M NaHCO<sub>3</sub>)을 사용하였다.

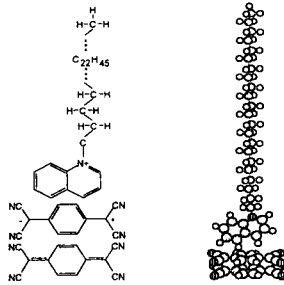


그림 1. 성막물질의 분자구조

또한 subphase를 위해 초순수(18M $\Omega$ -cm)를 제조 (Millipore사 Milli-Q reagent water system)하였고, LB막 누적 장비로는 NIMA technology사의 611D /2B trough를 사용하였으며, 친수성 처리된 기판의 세척은 UV-O<sub>3</sub> Cleaner(Nippon Laser & Electronics Lab)를 사용하였으며, 전극제작은 진공 증착기(JBS international사 SWMC-320A)를 사용하였다. LB막의 흡광도 측정은 Schmidt사의 UV2-300 spectrometer를 사용하였고, 정전용량을 측정하기 위해 일본 Hioki사의 3520 LCR meter를 사용하였으며, 전기적 측정은 Keithley사의 236 source measure unit를 사용하였다.

#### LB막의 누적상태 확인

LB막의 누적상태를 확인하기 위하여 기판에 Z-Type의 LB막을 각각 3, 5, 7, 9, 11층을 누적하여 이의 누적상태를 전이비, UV-vis 흡광도 및 각 층의 정전용량을 측정하여 확인하였다.

#### LB막의 전기적 특성

LB막의 전기적 특성 측정을 위해 그림 2의 구조를 갖는 소자를 제작하였다. 이때 전극은 친수성 처리된 유리 기판위에 모두 알루미늄(Al)으로  $10^{-6}$ torr의 진공도에서 진공증착하여 제작하였다.

LB막의 수직방향에 대한 전기적 특성 측정을 위해 -1V에서 +1V까지 전압을 인가하고 다시 +1V에서 -1V까지 전압을 인가하였으며, 수평방향의 경우는 기판에 의한 영향을 피하기 위하여 절연체인 arachidic acid(AA)를 Y-type으로 4층 누적한 후, -2V에서 +2V까지 전압을 인가하였으며, 각각 100mV 간격으로 전류의 변화를 대기중에서 측정하였다.

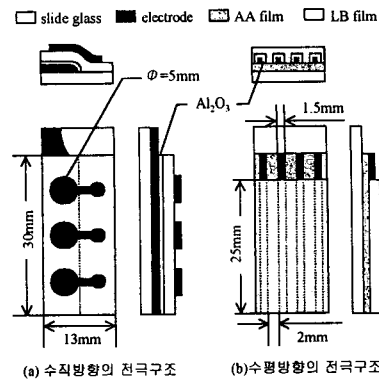


그림 2. 전기적 측정을 위한 시편 구조

### 3. 결과 및 고찰

#### LB막의 누적 평가

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2)착물 LB막의 누적상태를 평가한 결과를 그림 3, 그림 4 및 그림 5에 나타내었다.

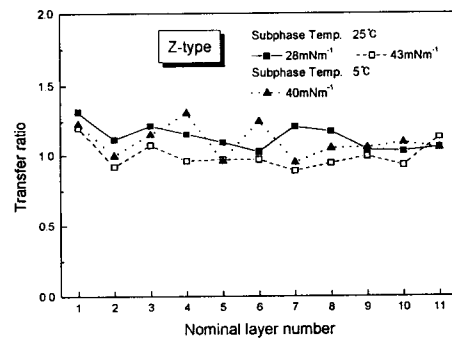


그림 3. LB막의 누적 층수에 따른 전이비

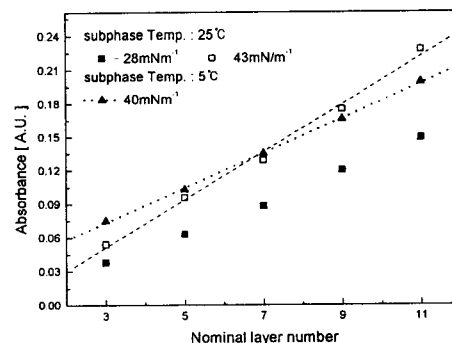


그림 4. LB막의 누적 층수에 따른 최대 흡광도

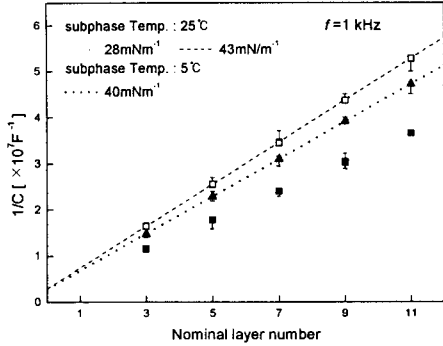


그림 5. LB막의 누적 층수에 따른 정전용량

그림 3에 나타낸바와 같이 subphase 온도가 25°C 일 때 고압막의 경우(전이비 약 1.0)가 저압막의 경우보다 상대적으로 안정하게 누적되고 있으며, 저압 및 5°C의 경우 전이비가 1.0~1.3 사이로 나타났지만 이는 다른 연구자들의 결과와 비교할 때 비교적 양호하게 누적되었다고 생각할 수 있다.

그림 4에 보는바와 같이 누적 층수의 변화에 따라 흡광도가 거의 직선적으로 변하고 있어 각 조건에서 비교적 양호한 Z-type의 LB막이 누적됨을 알 수 있었으며, 그림 5에 나타낸바와 같이 누적 층수에 따라 1/C값이 직선적으로 증가함을 알 수 있는데 이 역시 단분자막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다.

한편 Al을 전극으로 이용할 경우, 막을 누적하기 이전에 이미 하부전극 위에 자연 산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 형성된다. 그러므로 LB막의 정전 용량은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{N}{C_{LB}} = \frac{1}{\epsilon_o \cdot S} \left( \frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} N \right)$$

- 단,  $\epsilon_o$  :진공 유전율                     $S$  :전극면적  
 $d_{ox}$  :산화막의 두께                     $d_{LB}$  :LB막의 두께  
 $\epsilon_{ox}$  :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비유전율                 $\epsilon_{LB}$  :LB막의 비유전율  
 $N$  :막의 누적 층수

따라서 그림 5의 직선에서 y축 절편으로부터 1/C<sub>ox</sub>의 값(0.252×10<sup>7</sup>F<sup>-1</sup>)을 얻어 산화막의 두께를 계산할 수 있는데, 이때 산화막의 두께는 약 35Å이었다. 이는 다른 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이다[5]. 또한 LB법을 위한 성막물질의 특성상 막의

수직 방향에 대해서는 정전기적으로 쌍극자성을 지닐 것으로 예상되고 있다. 막의 수직 방향에 대한 정전용량 측정에서 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착물의 비유전율을 계산한 결과 5.0~6.0정도로 이러한 유전성을 이용한 초박막 소자의 개발검토가 필요할 것으로 생각된다.

### LB막의 전기적 특성

LB막(11층)의 수직방향과 수평방향에 대한 I-V특성을 측정하여 그림6, 그림7 및 그림8에 나타내었으며, 그 외의 다른 층에서도 이와 유사한 결과가 나타났다.

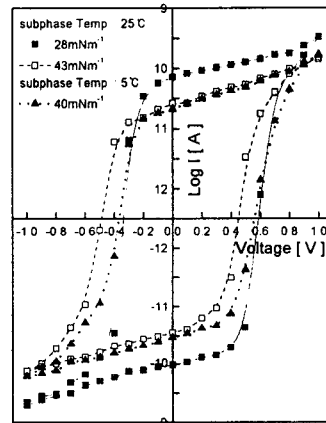


그림 6. LB막 수직방향의 I-V 특성

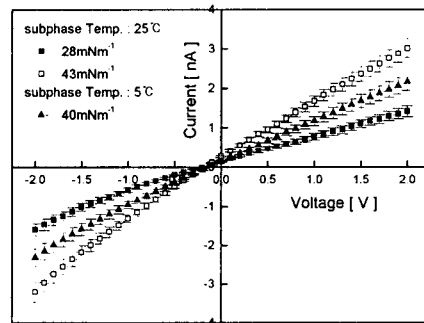


그림 7. LB막 수평방향의 I-V 특성

그림6은 수직 방향의 I-V특성을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 각 조건에서 모두 hysteresis특성을 보이고 있어 양호한 유전 특성이 있음을 알 수 있다. 그림 7은 수평방향의 I-V 특성을 나타낸 것으로 I-V 특성이 선형적으로 ohmic하게 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 특성은 막 수직

방향의 경우에 절연성인 알킬기에 의한 전도 전류가 관측되는 것을 생각되며[6], 막 수평방향의 경우에는 donor와 acceptor간에 carrier의 이동이 관측되기 때문이라 생각된다. 이때 subphase 온도가 25°C 일 때 막 수직방향에서 고압(43mNm<sup>-1</sup>)막의 경우가 저압(28mNm<sup>-1</sup>)막의 경우보다 낮은 전류값을 갖는데 이는 분자의 배열이 고압의 경우가 저압의 경우보다 더 조밀하게 packing되어 절연성인 알킬기의 영향이 크기 때문이라 생각되며, 반면에 막 수평방향에서는 고압막의 경우가 저압막의 경우보다 거의 2배의 높은 전류 값을 나타내고 있는데 이 역시 고압막의 경우가 저압막의 경우보다 더 조밀하게 packing되어 donor와 acceptor간에 carrier의 이동이 더 용이함을 추정할 수 있다.

또한 각각의 I-V 특성에서 구한 저항값을 이용하여 전도도를 계산하여 그림 8에 나타내었다. 이때 전기 전도도는 아래 식을 이용하여 구하였다.

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad [\Omega]$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad [\text{S/cm}]$$

$\rho$  : 비저항     $S$  : 유효전극면적     $l$  : 전극간 거리

그림 7에 나타난 바와 같이 막 수직 방향의 전도도는  $8.9 \times 10^{15} \sim 9.9 \times 10^{16}$  S/cm의 절연성을 나타내고, 막 수평방향의 전도도는  $2.2 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6$  S/cm로 반도체성 특성을 나타내고 있어 시료의 방향에 따라 전도도가 현저한 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

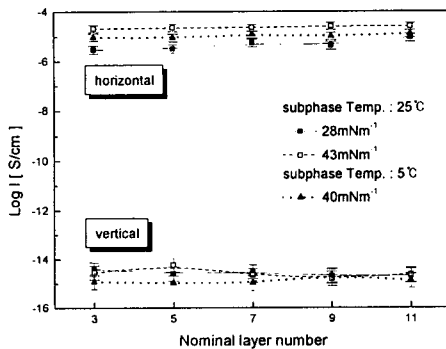


그림 8. LB막 층수 변화에 따른 전도도

#### 4. 결론

유기 초박막 소자의 제작을 위하여 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 LB막을 제작하여 기초적인 전기적 특성을 관측한 결과 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 전하이동착물의 LB막은 UV-vis 흡광도와 1/C이 층수 변화에 따라 직선적으로 증가하고 있어 막의 누적 상태(Z-type)가 양호하였으며, LB막의 수직방향의 전도도는  $8.9 \times 10^{15} \sim 9.9 \times 10^{16}$  S/cm의 절연성을 나타내고, 전극의 수평방향으로의 전도도는  $2.2 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6$  S/cm로 반도체성 특성을 나타내고 있어, 전도도가 현저한 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 막의 수직 방향에 대한 비유전율을 계산한 결과 약 5.0~6.0 정도로, 이러한 유전성과 이방성을 이용한 유기 초박막 소자의 개발검토가 필요할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- [1] A.Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, 1991, pp. 101.
- [2] R. F. Bunshah., "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating", Noyes Pub., 1994, p.796
- [3] F. L. Carter, "Molecular Electronics Devices", Marcel Dekker, New York, 1982, pp203~210.
- [4] 이용국 "(N-docosyl quinolinium)-TCNQ 착물의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 기초적 특성", 홍익대학교 석사학위논문, (1994).
- [5] T. Hino, M. Kuahida, "New Phenomenon in Ultra High Electrical Field on Polyimide Langmuir-Blodgett Thin Films", J. IEE, 107-A(3), 142 (1987)
- [6] T. Nakamura, M. Tanaka et al, "Orientation Control of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ Langmuir-Blodgett Films preparation temperature and Its Effect on Electrical Conductivity", J.J. Chem. Soc, 3, 281(1986)