

Langmuir-Blodgett (LB) 법을 이용한 (N-docosyl pyridinium) -TCNQ (1:2) 착체의 초박막 제작

Fabrication of Ultra Thin Films with (N-docosyl pyridinium) -TCNQ(1:2) Complex by the Langmuir -Blodgett(LB) Technique

손병청* · 정순욱* · 손태원* · 강 훈** · 강도열 **

(Byoung-Chung Shon · Soon-Wook Jeong · Tae-Won Shon · Hun Kang · Dou-Yol Kang)

요 약

본 논문에서는 Langmuir-Blodgett 법으로 유기초박막을 제작하기 위하여 시료인 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체를 합성하고, 이를 초박막으로 제작한 다음, U.V 측정, capacitance 측정 그리고 기판과 수직한 방향의 도전율등을 측정하여 막이 잘 이루어지고 있음을 확인하였다. 한편 하부 전극을 Al 로 할 경우 전극표면에 생기는 자연 산화막 (Al_2O_3)의 두께는 37.1 Å 정도이였으며, 기판과 수직한 방향의 도전율은 약 $10^{-14} S/cm$ 로 양호한 절연성이었다.

ABSTRACT

Abstract-For the purpose of fabricating organic ultra thin films, a specimen named as (N-docosyl pyridinium) - TCNQ (1:2) complex is synthesized. The ultra thin films was deposited by the Langmuir-Blodgett (LB) technique on a slide glass. Next, whether this film is well formed or not is verified by measuring three criteria; first, maximum absorbance of U.V.; second, the capacitance; finally the conductivity. As a result, the deposited condition of this film is resulted to be formed well without collapse. As an unexpected result, the thickness of membrane formed on a lower electrode by the spontaneous oxidation (Al_2O_3) is 37.1 Å. The conductivity of this film is measured by the direction of the long axis of the TCNQ radical anion, is resulted in remarkably low value (about $10^{-14} S/cm$). Finally, we conclude that this film might be a good insulator.

* 홍익대학교 화학공학과
** 홍익대학교 전기·제어공학과

1. 서론

유기재료를 이용하여 기능소자를 만들어 보고자 하는 연구가 최근 국제적으로 관심의 대상이 되고있다.^{1)~8)} 그 이유로는 i) 분자 단위의 초박막 (A-order) 으로 소자를 제작할 수 있을 것으로 기대가 되며, ii) 다양한분자의 구조를 이용하므로써 여러가지의 기능을 부여할 수 있을 것이라는 기대와, iii) 박막을 만드는데 에너지가 매우 적게 들것이라는 것 등의 장점을 들 수 있을 것이다.

그중에서도 유기재료를 이용하여 분자 1개씩을 단위로 하는 분자디바이스 (molecular devices) 를 만들고자 하는데 더 큰 관심이 있는 것인데, 현 단계의 기술로는 아직 어려운 실정이다. 그러나 유기분자를 집합체로 하여 초박막 (ultra thin films) 으로 하는 기술만은 가능하기 때문에, 현재 이 분야의 연구가 국제적으로 활발하게 진행되고 있으며 우리나라에서도 이에 대한 관심이 높아가고 있다.

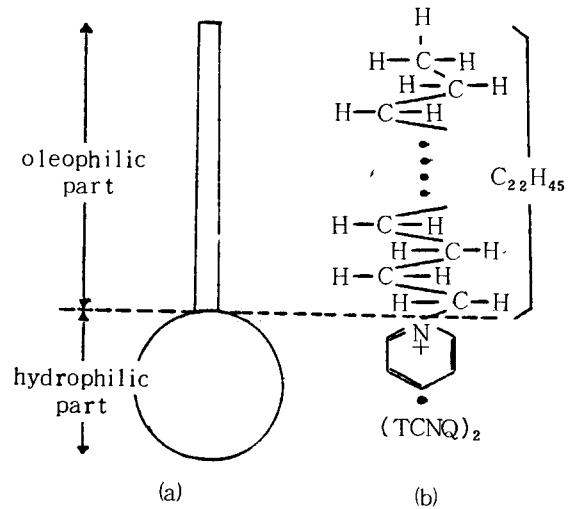
유기재료를 이용하여 박막을 만드는 방법중에는 Langmuir-Blodgett 법 (이하 LB법이라 함)이 가장 얇은 막으로 만들 수 있는 방법으로 유력시되고 있다. 이러한 단분자 누적분은 1932년 미국의 General Electric 사의 I. Langmuir 와 K. Blodgett 에 의해서 그 원리가 발견되었는데, 발견자의 이름을 따서 Langmuir-Blodgett 법 또는 LB 법이라 불리우며 이 방법으로 제작된 막을 LB막이라 한다. 이 방법은 그동안 계면화학 분야에서 주로 이용해 왔던 것인데, 전기·전자공학 분야에서 관심을 갖게 되기 시작한 것은 불과 수년에 불과하다. 이 분야는 분자소자 또는 Bio 소자 개발을 위한 구체적인 제작 기술의 하나로 주목받고 있으며, 특히 electronics 에의 응용에 역점을 둔 연구가 활발히 진행되고 있다.

LB막을 만들기 위해서 가장 중요한 연구는 성막분자를 개발해 내는 일이다. 그리하여 본 연구에서는 i) LB막의 제작을 위한 시료를 직접 합성하여 보고자 하는 것이며, ii) LB막의 제작장치도 직접 만들고, iii) LB막을 누적시킨 다음 LB막의 층수에 따라 U.V 측정, capacitance 측정 그리고 도전율 등을 측정하여 LB막이 잘 이루어지고 있음을 확인하고자 하는 것이다.

2. 시료의 합성과 실험장치

2-1. 성막분자의 합성

유기분자를 LB막으로 누적하기 위해서는 그림 1의 (a) 와 같이 분자가 친수기와 소수



(a) 양친매성 분자
 (b) (N-docosyl pyridinium) -TCNQ (1:2) 착체의 분자

그림 1. 양친매성 분자의 구조
 Fig 1. Structure of the amphiphilic molecular.

기를 공유하는 양친매성 분자구조로 이루어져야 한다. 본 연구자들이 사용한 유기물은 그림 1의 (b)와 같이 친수기와 소수기로 형성되게 하였다. 여기서 acceptor로는 TCNQ (tetracyanoquinodimethane)를, donor로는 N-docosyl pyridinium bromide를 합성하여 이로부터 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 전하이동 착제를 합성하였다

합성한 시료를 Perkin-Elmer사의 240 C Elemental Analyzer로 전압 AC 117 V, 온도 960 °C에서 원소를 분석한 결과는 표 1과 같았다. 분석 결과로부터 측정된 값이 계산한 값(괄호안의 수치)과 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

〈 표 1 〉 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) 착체의 원소분석과 수율

Table 1. Yield and elemental analysis of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex.

Product	Yield (%)	Elemental Analysis: Found(Calc.)		
		C	H	N
(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)	54.54	76.85 (76.63)	7.33 (7.42)	15.82 (15.98)

2-2. LB막 제작장치

LB막 제작장치는 그림 2와 같은 독일의 Khun 학파에 의해서 제시된 수직침지형의 Langmuir-Blodgett 장치를 기초로 하여, 본 연구팀이 사진 1과 같이 자체제작하였다.

이 장치는 수면위에 형성된 단분자층에 임의의 추(J)를 이용하여 일정한 표면압을 유지시

킨 다음 기관(G)로 막을 누적하는 장치이다. 이때 일정한 표면압을 유지시키기 위해서는 알맞은 추의 질량(m)을 알아야 하는데, 다음과 같은 (1)식에서 구할 수 있다.

$$F = \pi \cdot (1 + d) = mg \text{ [dyne]} \dots (1)$$

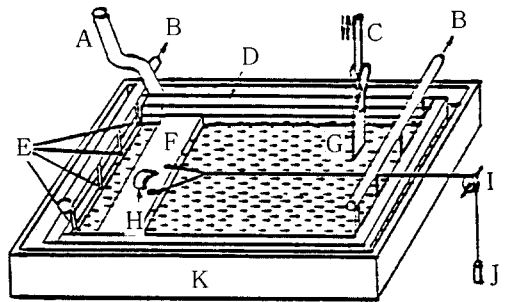
여기서, F : float에 가해지는 힘 [dyne]

l : float의 길이 [cm]

g : 중력가속도

m : 추의 질량 [g]

π : 표면압 [dyne/cm]



- A: subphase supply.
- B: suction pump for surface cleaning.
- C: windlass for dipping and raising.
- D: barrier framework.
- E: capillaries for surface cleaning.
- F: float.
- G: substrate.
- H: magnet for clamping the float.
- I: pulley.
- J: weight adjusted for the desired surface pressure.
- K: tray.

그림 2. Khun type의 LB막 제작장치
Fig. 2. LB apparatus of Khun-type.

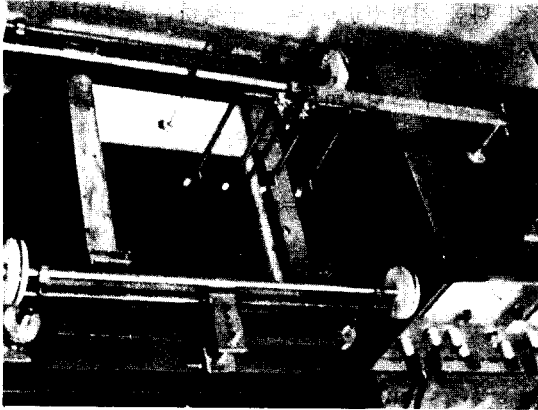


사진 1. 자체 제작한 LB장치
Pho.1. Self producing LB apparatus.

2-3. LB막의 제작

LB막은 기관에 막이 누적되는 형태에 따라서 그림3 과 같이 세가지로 분류된다.

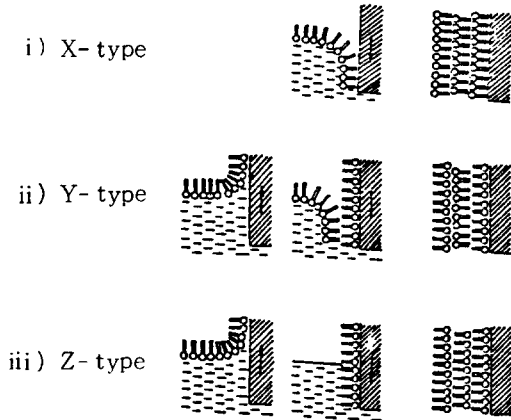


그림 3. LB막의 누적형태와 구조
Fig 3. LB film deposition and structures.

본 연구에서 사용한 시료는 Y-type 으로 제작하였는데, 그 과정을 살펴보면 그림 4 와 같

다. 그림 4에서 (a) 와 같은 LB막 제작장치의 수면상에 시료를 용매에 녹여 분산시키면 (b) 와 같이 수면상에 무질서한 단분자층을 이루게 되는데, 이때를 기체막 상태라 한다. 여기서 추를 이용하여 float 로 서서히 표면압을 가하면 단분자층은 액체팽창막, 액체 응축막의 상태를 거쳐 (c) 와 같은 고체막 상태를 이루게 된다. 이때 (d) 와 같이 기관을 천천히 (5 mm/min.) 올림으로써 (e) 와 같이 기관에 막을 누적시킬 수 있으며, 다시 기관을 천천히 내림으로써 그 위에 (f) 와 같이 막을 누적시킬 수 있다. 이러한 과정 (d-f) 을 여러 번 반복함으로써 제작자가 원하는 층의 Y-type 의 LB막을 얻을 수 있다.

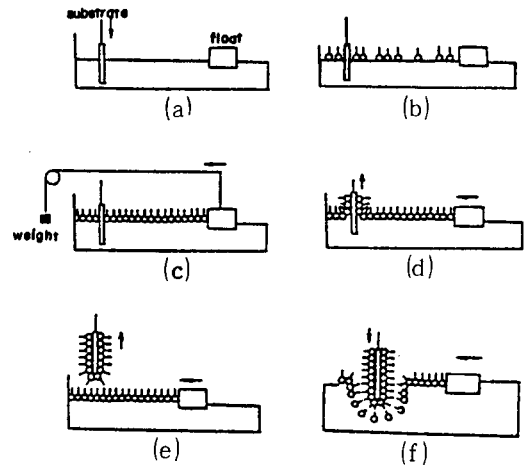


그림 4. Y-type 의 LB막 제작과정
Fig 4. Schematic LB film deposition process of the Y-type.

한편 막을 제작하기 위한 subphase로는 $CdCl_2$ 완충액을 사용하였으며, 용매로는 Acetonitrile 과 Benzen 을 1:1 혼합용매를 이용하였다. 기관은 천수정처리를 한 후 그림 5 와

같이 Al로 하부전극을 증착하였고, 그림4에서 처럼 LB막을 제작한 후 그 위에 다시 Al로 상부전극을 증착한 소자를 만들어 전기적특성측정에 이용하였다. 전극증착은 대류진공사의 D SVC 500 A를 이용하여 2×10^{-5} Torr 에서 행하였다.

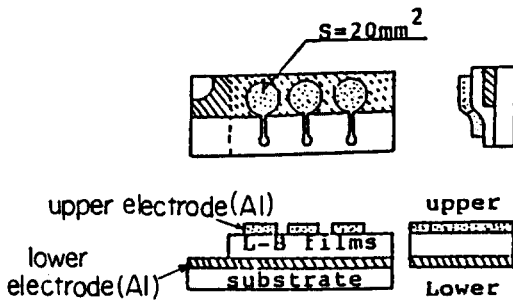


그림 5. 전극 구조도
Fig 5. Schematics representation of the sample geometries.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. U.V 측정

막이 잘 누적되었는가를 확인하기 위한 방법의 하나로 U.V를 측정하였다. 유리기판 (slide glass)에 LB막을 Y-형으로 각각 5, 9, 13, 17 층씩 누적하여 막의 누적상태를 Shimazu사의 UV-200S Double beam Spectrophotometer를 이용하여 관측한 결과는 그림 6과 같다.

누적층수가 증가함에 따라 U.V의 최대흡광도 (maximum absorbance)는 비례적으로 증가하고 있는데, 이와같은 특성은 막이 층별로 잘 누적되어 있음을 의미한다.

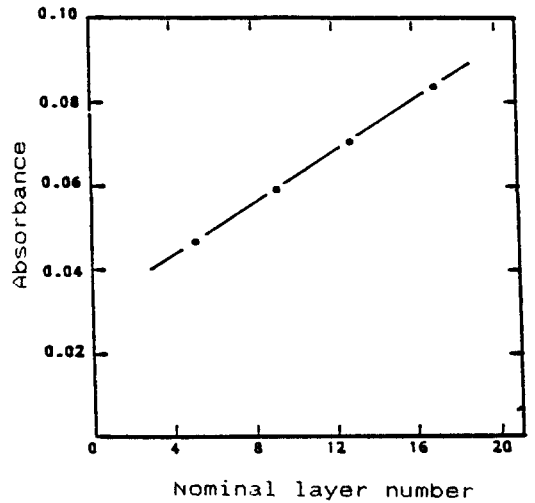


그림 6. LB막의 누적층수와 흡광도와의 관계
Fig.6. Nominal layer number vs. maximum absorbance of the LB film.

3-2. $1/C$ 과 누적층수와의 관계

기판에 막이 바르게 누적되어 있는가를 확인하기 위한 또다른 방법의 하나로 3, 7, 11, 15 층수별로 누적된 시편의 정전용량 C를 이용하는 전기적 측정방법이 있다. 측정에는 Hewlett-Packard사의 L.C.R meter 4262A를 이용하였다.

그런데 LB막을 제작할 때 하부전극 Al로 진공증착한 경우 막을 누적하기 이전에 전극 표면에는 공기로 인한 자연 산화막 (Al_2O_3)이 형성된다. 따라서 측정용 소자 전체의 정전용량 $1/C_T$ 는 다음의 (2) 식과 같이 나타낼 수 있다.11)

$$1/C_T = 1/C_{OX} + (1/C_{LB}) N$$

$$= \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S} \cdot \left(\frac{d_{OX}}{\epsilon_{OX}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} \cdot N \right) \dots (2)$$

여기서, ϵ_0 : 진공의 유전율 [= 8.854×10^{-14} F/cm]

S : 전극면적 [= 0.2 cm^2]

d_{OX} : Al_2O_3 의 두께 [cm]

d_{LB} : LB막의 1층당 두께 [cm]

ϵ_{OX} : Al_2O_3 의 비유전율 [= 8]

ϵ_{LB} : LB막의 비유전율

N : LB막의 누적층수

(2)식에서 알 수 있는 바와 같이 소자전체의 정전용량 $1/C_T$ 는 누적층수 N에 비례함을 알 수 있다. 이러한 관계를 토대로 하여 측정 한 C값의 역수와 누적층수와의 관계를 그려면 그림 7 과 같다. 그림 7에서 층수가 증가 함에

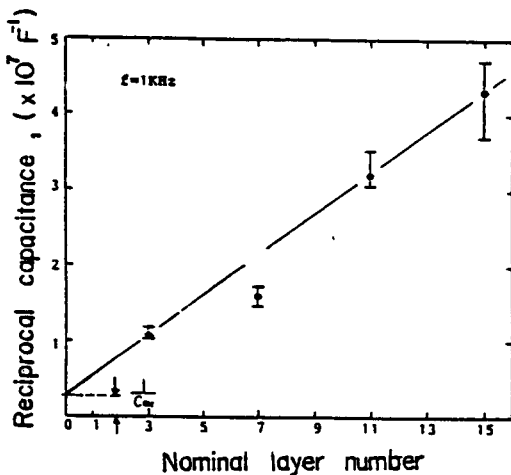


그림 7. LB막의 누적층수와 1/C 과의 관계
 Fig.7. Nominal layer number vs. reciprocal capacitance of the LB film.

따라 $1/C_T$ 값이 거의 직선적으로 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다.

한편 그림 7의 Y축절편 ($1/C_{OX} \approx 0.267 \times 10^7 \text{ F}^{-1}$) 으로부터 (2) 식의 관계를 이용하면 Al_2O_3 의 두께를 계산할 수 있는데, 이때 산화막의 두께는 약 37.1 \AA 이다. 이 값은 T.Hino 등의 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이 된다.^{3,8)}

3-3. 도전을 측정

그림 8은 각각 3, 7, 11, 15 층으로 막을 누적한 시편의 각각에 대하여 기판과 수직인 방향의 전압-전류 (I-V) 특성을 각 층별로 30회 정도씩 반복하여 측정한 다음 평균하여 그린 것이다. 여기서 직류 전압 인가 장치로는 Yokogawa사의 DC voltage current standard type 2853을, 전류계로는 Keithley사의 617 programmable electrometer를 사용하였다.

각 층에 대한 전류값은 흡수전류 현상을 고려하여 전압을 인가하고 1분후의 전류값을 측정하였다. 그 결과 전류는 전압증가에 따라 모두 직선적으로 비례하여 증가하고 있다. 그리고 각 직선의 기울기는 누적층수에 관계없이 거의 비슷하고 전류의 층수는 증가에 따라 거의 비례적으로 감소하고 있다. 이와같은 특성은 LB막을 누적시킨 횟수에 따라 막의 두께가 비례적으로 증가하고 있음을 의미한다. 즉 일정한 전압하에서 전류는 시료의 두께에 반비례하기 때문이다.

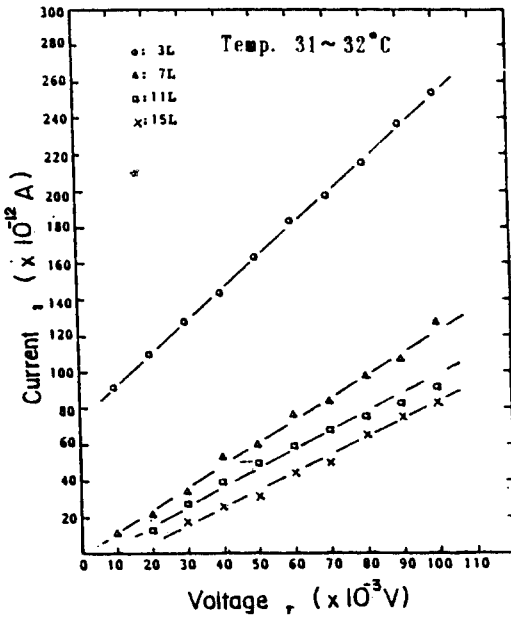


그림 8. LB막의 기판과 수직방향의 전압-전류 (I-V) 특성
 Fig.8. Perpendicular I-V characteristics of the LB film.

그림 8의 전압-전류 특성으로부터 식 (3)의 관계를 이용하여 기판과 수직 방향의 도전율 σ_{\perp} 를 구하여 층수별로 도전율의 분포 상태를 나타내면 그림 9와 같다. 여기에서 제작한 LB막의 한층당 두께는 49\AA (T. Nakamura 등이 추정 한 값)⁹⁾으로 하였다.

$$\sigma_{\perp} = \frac{d_{ox} + l \cdot N}{R \cdot S} \dots\dots\dots (3)$$

- 여기서, R : 전압-전류특성의 기울기에서 구한 저항값 (Ω)
- S : 전극면적 ($= 0.2\text{cm}^2$)
- l : LB막의 한층당 두께 ($= 49\text{\AA}$)
- N : LB막의 누적 층수
- d_{ox} : Al_2O_3 의 두께 ($= 37.1\text{\AA}$)

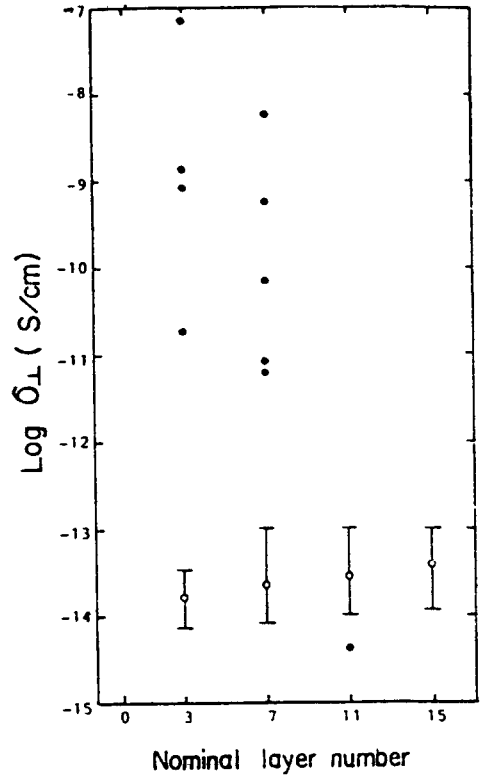


그림 9. LB막의 기판과 수직 방향의 도전율
 Fig.9. Perpendicular conductivity(σ_{\perp}) vs. nominal layer number of the LB film.

그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 누적막의 기판과 수직방향의 도전율은 전체적으로 보아 누적층수에 관계없이 10^{-14} S/cm 부근에 집중적으로 분포되어 있어 거의 일정한 도전율의 값을 나타내고 있다. 이 값은 양호한 절연성을 가진 재료라 할 수 있는데, 이러한 특성은 절연성으로 알려진¹⁰⁾ 알킬기 (Alkyl group)성분이 기판 (또는 전극)에 수직방향으로 누적되어 그 방향으로의 전도전류가 관측되었기 때

문이라 생각된다. 그런데 누적층수가 적을수록 부분적으로 도전율이 넓은 범위에 걸쳐 산만하게 분산되어 있다. 그러나 누적층수가 증가할수록 도전율의 분산폭이 크게 감소하고 있는데, 이는 누적층수가 증가할수록 막의 누적 상태가 균일하게 이루어지는 것으로 추정할 수 있게 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기초박막 기능소자 개발을 위한 연구의 일환으로 LB법으로 초박막 소자를 만들기 위하여 시료를 합성하고, 합성한 시료로 LB막을 만들어보고, 막이 잘 이루어지고 있는가를 확인하고자 하였다. 그리하여 I) LB막 소자를 위한 성막물질로 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) 착체를 합성하였으며, II) LB막 누적장치를 제작하였고, III) 누적한 LB막의 U.V, capacitance 및 도전율등을 측정하여 막이 층별로 잘 누적되어 있음을 확인할 수 있었다.

그리고 제작된 LB막의 수직방향에 대한 도전율 σ_{\perp} 는 약 $(1.66 \sim 3.78) \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 로서 이 방향에 대해 양호한 절연적 특성을 나타내었으며, LB막제작시 하부전극을 Al로 사용할 경우 전극표면에 형성되는 자연산화막 (Al_2O_3)의 두께는 약 37.1 \AA 정도인 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

1. 강도열, 이원재, 정순욱, 남기대, 손병창; 대한전기학회 40주년 기념 학술대회강연집 (1987.11)
2. 강도열; 전기학회지, 36, 2.34-42(1987)
3. 권영수, Taro Hino, 강도열; 일본 전기학회 논문지 A, 107, 9(1987)
4. 권영수, T. Hino, 강도열; 대한 전기학회 40주년 기념학술대회강연집 (1987)
5. 권영수, 강도열; 대한전기학회지, 37, 8, 51-56(1988)
6. 권영수, 강도열; 대한전기학회지, 37, 9, 26-31(1988) 8)
7. 강도열, M. Iwamoto; 대한전기학회 논문지, 38, 1, 35-42(1989)
8. T. Hino, M. Kushida; J. IEE, 107-A, 3, 142-148(1987)
9. T. Nakamura, M. Tanaka et al; Chem. Lett. 709(1986)
10. T. Nakamura et al; J. J. Chem. Soci., 3, 281-287(1986)
11. B. Mann, H. Khun; J. Appl. Phys., 42, 4398(1971)

(1988년 9월 7일 접수)