

C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB막의 고전계 전기전도 현상

논문
7-2-7

Electrical Conduction Phenomena of C₂₂-Quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett Films under the High-Electric Field

신 동 명*, 김 태 완**, 홍 언 식***, 송 일 석#, 유 덕 선&, 강 도 열#
(Dong-Myung Shin, Tae-Wan Kim, Eon-Sik Hong, Il-Seok Song, Deok-Son Yoo, Dou-Yol Kang)

Abstract

Electrical conduction phenomena of C₂₂-quinolium(TCNQ) Langmuir-Blodgett(LB) films are reported through a study of current-voltage(I-V) characteristics along a perpendicular direction. The I-V characteristics were investigated by applying a step or a pulse voltage to the specimen as well as changing temperatures in the range of 20~250[°C]. It shows an ohmic behavior in low-electric field, and a nonohmic behavior in high-electric field. This nonohmic behavior has been interpreted in terms of a conduction mechanism of space-charge limited current and Schottky effect. When the electric field is near the strength of 10⁶ V/cm, there occur anomalous phenomena similar to breakdown. When step or pulse voltage is applied, the breakdown voltage shifts to the higher one as the step or pulse time width becomes shorter. To see the influence of temperature, current was measured as a function of temperature under the several bias voltages, which are lower than that of breakdown. It shows that the current increases to about 10³ times near 60~70[°C], and remains constant for a while up to around 150[°C] and then suddenly drops. We have also performed a DSC(differential scanning calorimetry) measurement with C₂₂-quinolium(TCNQ) powder in the range of 30~300[°C]. These results imply that the anomalous phenomena occurring in the high electric field are caused by the electrical and internal thermal effect such as a joule heating.

Key Words(중요용어): LB Films(LB막), C₂₂-Quinolium(TCNQ), I-V Characteristics(전류-전압 특성), Anomalous Phenomena(이상현상), Thermal Effect(열적효과)

1. 서 론

20세기의 전자 산업은 실리콘 등의 무기물을 기본으로 하는 마이크로 전자 기술(microelectronic technology)의 시대이다. 1948년에 트랜지스터가 발명된 이래, 반도체 소자의 제작 기술은 소형화, 집적화, 신뢰성의 지속적인 향상을 이루어, 현재의 가공 기술은 실리콘웨이퍼에 10⁸[개/cm²]의 소자를 제작할 수 있는 수준에 이르고 있다. 이제 반도체

체 가공 기술은 원자 단위를 제어할 수 있는 나노미터 초미세화 가공 기술인 나노기술(nano technology)로 급격히 발전해 가고 있다.

그러나 최근의 과학계에서는 실리콘 반도체 소자의 미세 제작의 물리적 한계를 예측하는 분위기가 나타나고 있다. 인공지능 컴퓨터와 같은 보다 진보된 기술을 달성하려면 1[cm³]당 10¹⁵~10¹⁶개의 소자를 집적하여야 하는데(소자 1개의 크기는 대략 100[Å]) 현시점에서 무기물로 이와 같은 크기의 소자를 제작하는 것은 불가능하기 때문이다.[1]

이러한 소자의 크기에 대한 문제점을 해결하기 위하여, 최근 여러 연구자들은 기존의 무기물을 대신하여 유기물을 이용하여 분자 수준의 소자를 제작하는 분자전자소자(molecular-electronic devices)라는 새로운 연구를 시도하고 있다.[2] 이러한 생각은 각각의 분자가 하나의 제어 단위로 작용할 수 있기 때문에 소자의 크기를 줄이는 데에 매우

* : 홍익대학교 화학공학과
** : 홍익대학교 물리학과
*** : 홍익대학교 전자전산기공학과
: 홍익대학교 전기제어공학과
& : 홍익대학교 과학기술연구소
접수일자 : 1993년 9월 24일
심사완료 : 1994년 2월 5일

유용하지만, 소자로 구현하기 위해서는 초박막 제작 기술이 선행되어야 한다. 또한 적재 적소에 기능성을 부여한 분자전자소자를 제작하려면 재료에 대한 기초적인 물리적 성질을 알아내는 것이 매우 중요하다.

유기물 초박막을 제작하는 방법에는 Langmuir-Blodgett(LB)법, 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD)등 여러가지가 있다. 이러한 방법들 가운데 LB법은 초박막의 제작이 간단하여 일반적으로 사용되는데, 기본 개념은 수면 위에 형성된 단분자막을 고체 기판위에 누적하는 방법이다.

본 연구진은 상온에서 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB 초박막의 전류-전압(I-V) 특성을 조사하여, 이때 오믹 영역에서 막의 수평 방향과 수직 방향의 도전율이 이방성을 나타내며, 이방성 정도가 약 10⁷임을 이미 보고한 바 있다.[3] 본 연구에서는 LB막의 수직 방향에 전계를 인가할 경우 고전계에서 비오믹 특성을 거쳐 부성 저항과 비슷한 이상 현상이 관측되어 이에 대하여 보고하고자 한다. 이상 현상 영역에서의 전기적 특성을 보다 자세히 연구하기 위하여, 시료에 온도를 변화시키면서 스텝 또는 펄스 전압을 인가하여 전류-전압 특성을 조사하였다. 또한 온도에 따른 전기적인 특성과 비교하기 위하여 C₂₂-quinolium(TCNQ) 분자의 DSC를 30~300[°C] 온도 범위에서 측정하였다.

2. 실험 방법

2-1 π-A 등온선의 측정 및 LB막의 누적

본 연구에서 사용한 성막 물질인 C₂₂-quinolium(TCNQ)의 합성 및 정제에 대한 자세한 연구는 이미 발표한 바 있다.[4] 따라서 금편에는 성막 분자의 구조에 대하여는 간단히 소개하고자 한다. 그림 1은 C₂₂-quinolium(TCNQ)분자의 구조이다. C₂₂H₄₅는 소수기이며 친수기는 quinolium과 TCNQ로 구

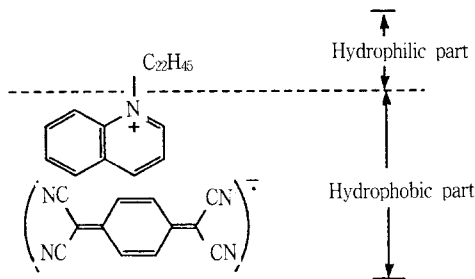


그림 1 C₂₂-Quinolium(TCNQ)의 구조.
Fig. 1 Schematic structure of C₂₂-quinolium (TCNQ).

성되어 있다.

LB막을 누적하기 위한 최적 조건은 수면 위에서 단분자가 점유하는 면적 A와 표면압 π의 관계(π-A 등온선)를 조사하여 알아낼 수 있다. π-A 등온선은 외부 환경에 따라 변화하므로 적절한 LB막의 누적 조건을 알아내려면 수면의 온도, pH 및 베리어(barrier)의 이동 속도 등을 변화시켜 가면서 조사하여야 한다. π-A 등온선의 측정 및 LB막의 누적은 수조(trough)의 면적이 약 570 [cm²] 인 Kyowa사의 쿤(Kuhn)형 누적 장치(모델명 :HBM-H)를, 서브페이스(subphase)는 2차 증류수(~18-MΩcm)를 사용하였다. 막의 누적을 위한 표면압은 π-A 실험의 결과에 따라 45[mN/m]로 하였다. 측정용 LB막은 광학 현미경용 유리 기판(76mm×26mm×1mm)을 세척하여 Z형으로 누적하였다. 그리고 전이비, 정전용량, 기계적 그리고 광학적 특성 측정 등을 통하여 막의 누적을 확인하였다.[3]

2-2 전기적 특성 측정

누적된 LB막의 전기적 특성 측정은 2단자법으로 실시하였다. 상부 및 하부 전극은 알루미늄을 약 10⁻⁵ [Torr]의 압력에서 진공 증착하여 제작하였다. 그림 2는 전류-전압 특성 측정을 위한 두가지 형태의 전극 단면도를 나타낸 것이다. (a)는 상부 전극이 직사각형의 형태를 갖는 구조이며 이때

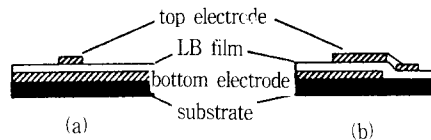


그림 2 전극을 포함한 측정용 시료의 단면도.
Fig. 2 Cross-sectional view of specimen with electrodes.

전극의 면적은 약 9 [mm²] 이다. (b)는 원형의 상부 전극을 갖는 구조이며 전극 면적은 약 7[mm²]이다. 또한 측정에 사용한 기름 50 [μm]의 금속선을 도전성 접착제인 은분(silver paste)을 사용하여 전극에 접착하여 사용하였다. 전류-전압 특성 측정은 스텝 또는 펄스의 전압을 인가하면서 전류를 측정할 수 있는 프로그램이 가능한 Keithley 238 및 Keithley 251 전압-전류 측정용 소프트웨어를 사용하였다. 시료는 향온조(Tokyo Testing Machine Mfg. Co., Ltd.)내에 넣고, 온도는 상온에서 250[°C]의 범위에서 승온 속도를 변화시키면서(2, 6, 8[°C]) 스텝 또는 펄스의 전압을 인가하며 전류

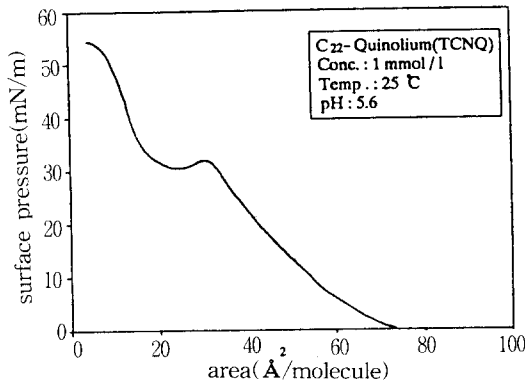


그림 3 일반적인 C₂₂-Quinolium(TCNQ)의 π-A 등온선.

Fig. 3 Typical π-A isotherm of C₂₂-quinolium (TCNQ).

표 1 C₂₂-Quinolium(TCNQ)의 누적 조건.
Table 1 Deposition conditions of C₂₂ quinolium(TCNQ).

수면의 온도	25 [°C]
성막분자의 분산량	2.11~2.64×10 ¹⁴ [molecules/cm ²]
베리어 이동 속도	3 [mN/m/min]
기판의 담금 속도	4 [mm/min]
표 면 압	45 [mN/m]
pH	5.6

를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

LB막을 누적하기 위한 적절한 조건은 일반적으로 π-A 등온선으로부터 구할 수 있다. 그림 3에 나타낸 것은 일반적인 C₂₂-quinolium(TCNQ)의 π-A 등온선이다. 여러가지 조건을 변화시키면서 π-A 등온선을 측정한 결과로부터 균형 LB막 누적 장치로 C₂₂-quinolium(TCNQ)를 누적하기 위한 적절한 조건은 표 1과 같음을 알 수 있었다. 또한 표 1의 조건하에서 수면상에 형성된 C₂₂-quinolium(TCNQ) 단분자막이 기판에 옮겨지는 전이비를 측정할 결과, 가장 적합이 잘 되는 누적 형태는 Z형이었다.[3]

그림 4는 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막의 기관

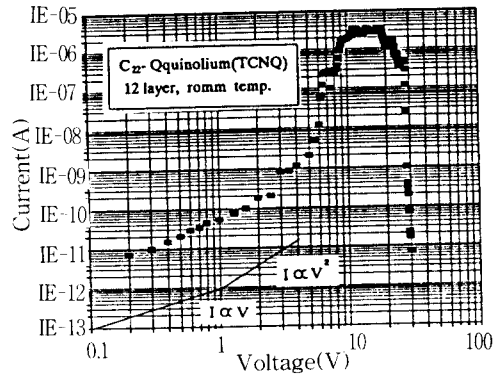


그림 4 C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB막의 전류-전압 특성.

Fig. 4 I-V characteristic measured along the vertical direction of C₂₂-quinolium(TCNQ) LB film.

표면에 대해 수직 방향으로 상온에서 측정한 일반적인 형태의 전류-전압 특성이다. 약 0.1[V]까지는 옴 특성이 그리고 그 이후는 비옴 특성이 나타났다. 0.1~1[V]의 영역에서 전류는 인가 전압의 제곱에 비례한다. 따라서, 이 영역의 전도 기구는 공간 전하 제한 전류에 의하여 나타나는 차일드(Child) 효과로 해석할 수 있다. 1~10[V]의 영역에서는 쇼트키 효과에 의한 전기 전도가 나타나며, 10~50[V]의 구간에 이르면 전압의 증가에 따라 전류값은 거의 변하지 않고 일정한 값을 유지하다가 그 이상의 전압을 인가하면 전류가 급격히 감소한다. 이와 같은 이상 현상은 다른 여러 유기 박막에서도 관측되었음이 이미 보고되었다.[5] 그러나 이같은 현상의 발생 원인에 대하여는 아직 분명하게 설명하고 있지 못하다.

한편 쇼트키 전류는 식 (1)과 같이 정의된다.

$$J = AT^2 \exp[-(\phi_D - (e^3 E / 4\pi \epsilon)^{1/2}) / kT] \quad (1)$$

이때, A : Richard-Dushman의 상수(1.2×10⁶[A/cm²·deg²]), T : 절대온도[K], e : 전자의 전하량(1.602×10⁻¹⁹[C]), E : 전계[V/m], k : 볼츠만 상수(1.38×10⁻²³ [joule/K]), φ_D : 금속 전극의 에너지 장벽[eV]이다. 이 때 다른 조건이 일정하다고 가정하면 식 (1)은 식 (2)와 같이 간략화할 수 있다.

$$\ln(I) \propto V^{1/2} \quad (2)$$

그림 5는 그림 4의 1~10[V]의 영역에 대한 log(I)와 V^{1/2}의 관계를 그림으로 나타낸 것이다. Log(I)가 V^{1/2}에 비례하므로 이 영역에서의 전기

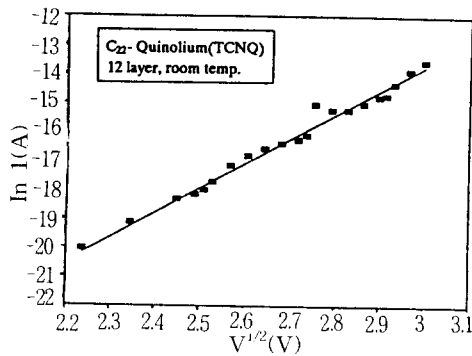


그림 5 C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB막의 쇼트키 전류.

Fig. 5 Schottky current in C₂₂-quinolium(TCNQ) LB films.

전도는 금속 전극과 LB막의 계면에 생성되는 전위 장벽에 의한 쇼트키 효과에 의한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 고전계에서 발생한 이상 현상의 원인에 대하여 규명하고자 스텝과 펄스 전압을 이용하여 다음에 기술하고 있는 변화를 주면서 여러 실험을 수행하였다. 8층으로 누적한 LB막의 두께를 대략 380 [Å]이라 할 때, 50[V]의 전압을 인가하면 약 10⁷[V/cm]의 고전계가 걸리게 된다. 이는 유전체의 절연 파괴 강도에 해당하므로 이상 현상의 원인을 전계에 의한 LB막의 파괴로 생각해 볼 수 있다. 만일 이상 현상의 발생이 전계의 영향에 의한 것이라면 이상 현상은 전압 인가 시간에 독립적인 관계로 나타나야 한다. 그림 6은 스텝 전압의 인가 시간을 2, 5, 10초로 변화시키면서 상온에서 측정된 전류-전압 특성 곡선이다. 전압의 인가 시간을 증가시키기에 따라 전류-전압 특성 곡선이 급격히 위쪽으로 이동함과 동시에 이상 전압의 발생이 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 결국 이러한 현상은 이상 현상이 전계에 의한 효과 뿐만 아니라, 고전계에서 지속적인 전류에 의한 줄열의 발생에도 부분적으로 관계한다는 것을 의미한다.

이번에는 전압이 인가되는 동안 줄 열의 발생을 줄이기 위하여 펄스 형태의 전압을 인가하여 전류-전압 특성을 조사하였다. 그림 7은 시료에 펄스 또는 스텝의 전압을 인가하여 상온에서 측정된 전류-전압 특성을 비교하여 나타낸 것이다. (a)는 4초 간격으로 스텝 형태의 전압을 인가한 것이고, (b)는 펄스의 전압을 4초간 인가하고 4초간은 전압을 오프하는 형태로 인가한 것이다. 펄스 형태로 전압을 인가한 경우 상대적으로 높은 고전계에서

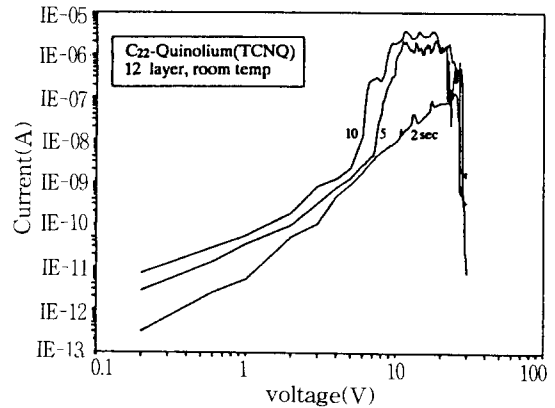


그림 6 상온에서 스텝 전압의 인가 시간 변화에 대한 전류-전압 특성(2, 5 및 10[s]).

Fig. 6 I-V characteristics depending on several duration times of the step voltage at room temperature(2, 5, and 10[s]).

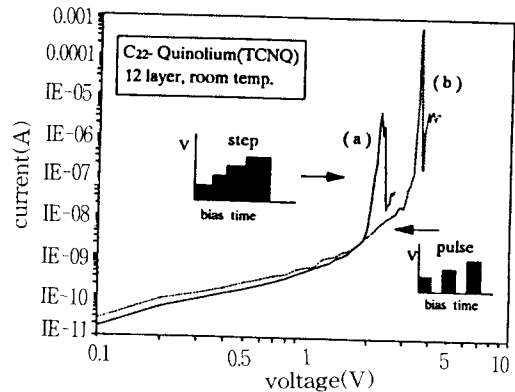


그림 7 상온에서 전압 인가 형태에 대한 전류-전압 특성.

Fig. 7 I-V characteristics depending on step and pulse voltage at room temperature.

이상 현상이 발생하였다. 이는 펄스의 경우가 스텝의 경우에 비하여 더 적은 줄열이 발생하여 이상 현상이 지연되기 때문이라 생각된다.

펄스 전압의 인가 시간에 대한 전류-전압 특성의 변화를 알아보기 위하여 전압 인가 시간을 2, 4, 8, 16초로 하고 펄스 오프 시간을 4초로 하여 측정된 결과를 그림 8에 나타내었다. 펄스 전압의 인가 시간이 길어짐에 따라 이상 현상이 발생하는 전압이 낮아지는 결과가 나타났다.

위의 실험 결과를 확인하기 위하여 온도가 LB막에 미치는 영향을 조사하였다. 그림 9는 인가 전압을 이상 현상이 발생하는 전압 이하인 0.5, 1, 1.5[V]로 변화시키면서 전류와 온도의 관계를 측정

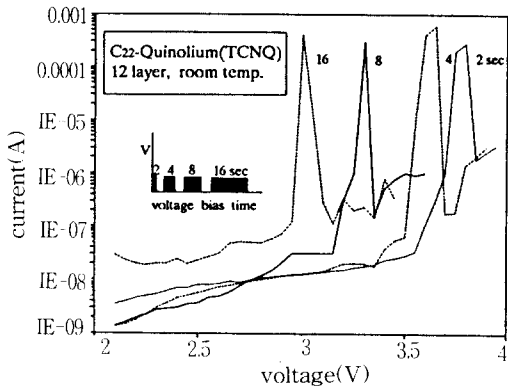


그림 8 상온에서 펄스 전압의 인가 시간에 대한 전류 전압 특성(2, 4, 8 및 16[s]).
 Fig. 8 I-V characteristics depending on duration time of pulse voltage at room temperature(2, 4, 8 and 16[s]).

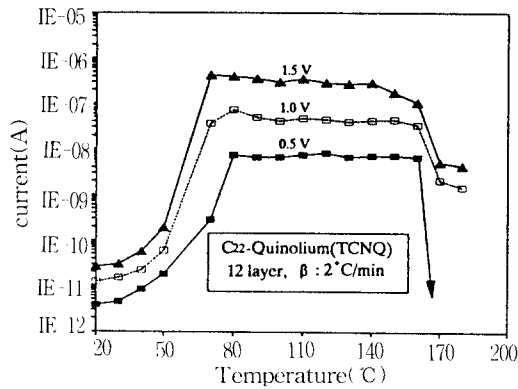


그림 9 bias 전압에 따른 전류와 온도의 관계 (0.5, 1 및 1.5[V]),
 Fig. 9 Current-temperature relation at 3 different bias voltages(0.5, 1, and 1.5[V])

한 것이다. 이 때 승온 속도 β 는 2[°C/min]로 하였다. 인가 바이어스 전압의 증가에 따라 전류의 값이 증가하는 것 외에 그래프의 일반적인 경향은 비슷하다. 60~70[°C] 사이에서 전류가 상온에 비해 약 10^3 배의 크기로 증가하기 시작한다. 이후 약 150[°C]까지 일정한 전류값을 유지한 후, 온도를 더욱 높이면 전류는 대략 1/10 정도로 감소한다. 소수기인 알킬기의 녹는점이 대략 50[°C]이므로 60~70[°C]에서 전류가 급격히 증가하는 것은 알킬기의 열에 의한 연화(softening) 현상의 영향으로 보인다.

그림 10은 1[V]의 전압을 인가한 후 승온 속도

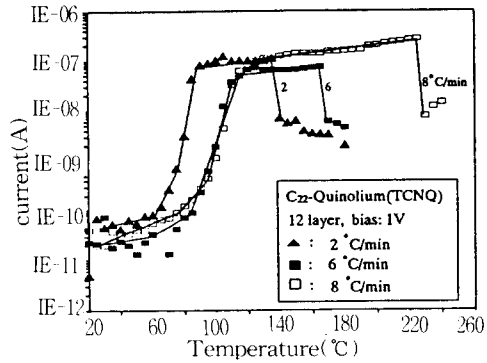


그림 10 승온 속도의 변화에 대한 전류-온도 특성 (2, 6 및 8[°C/min]).
 Fig. 10 Current-temperature characteristics depending on a rate of increasing temperature (2, 6, and 8[°C/min]).

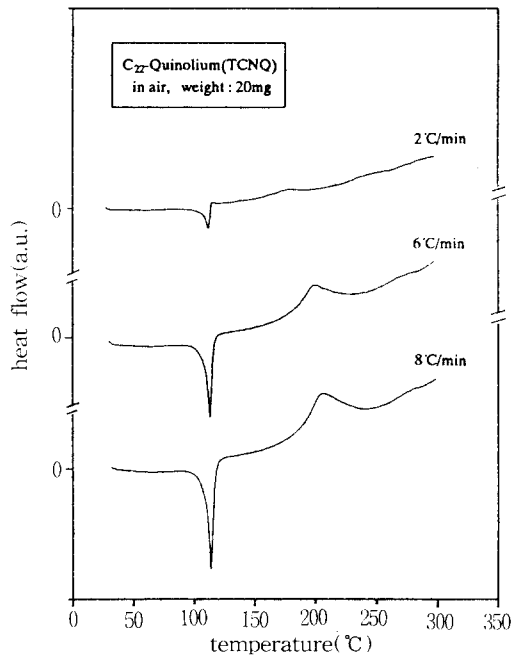


그림 11 C₂₂-Quinolium(TCNQ) 분자의 DSC 특성.
 Fig. 11 DSC characteristics of C₂₂-quinolium (TCNQ) molecules.

를 2, 6, 8[°C/min]으로 변화시키면서 측정한 전류-온도 특성이다. 승온 속도가 느릴수록 전류는 낮은 온도에서 증가하기 시작한다. 2[°C/min]에서 얻은 결과를 보면 전류는 70[°C] 부근에서 10^3 배 정도 증가하기 시작하며, 140[°C] 부근에서 1/10 정도로 감소한다. 또한 승온 속도를 증가시키면 따라

전류가 감소하는 온도가 고온 쪽으로 이동하는데, 2[°C/min]에서는 140[°C], 6[°C/min]는 160[°C], 그리고 8[°C/min]의 경우는 220[°C] 부근이다.

승온 속도의 변화에 따라 전류-온도 특성 곡선이 뒤로 이동하는 현상의 원인을 알아보기 위하여 C₂₂-Quinolium(TCNQ) 분자의 DSC 특성을 조사하였다. 그림 11에 승온 속도를 2, 6, 8[°C/min]로 변화시키면서 측정된 C₂₂-Quinolium(TCNQ) 분자의 DSC 특성 곡선을 나타내었다. 110[°C] 부근의 알킬기가 녹으면서 발생하는 것으로 보이는 흡열 피크는 승온 속도에 관계없이 거의 일정하였다. 이 피크를 알킬기의 영향으로 보는 이유는 소수기 부분이 알킬기로 이루어진 아라킨산(arachidic acid)의 DSC 특성을 측정된 결과 거의 비슷한 온도에서 피크가 나타났기 때문이다. 하지만 이에 대한 연구는 FTIR 등을 이용하여 계속 진행 중에 있다. 또한 150[°C] 이후에 분자내의 새로운 화학 결합의 형성 또는 열분해에 의해 발생하는 것으로 생각되는 피크가 발생하였는데, 이는 승온 속도를 빠르게 함에 따라 높은 온도 쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. 이와같은 특성은 C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB막의 전류-온도 특성과 유사성이 있는데, 이는 시료 내에서 열이 일정하게 확산하는데 걸리는 시간이 길기 때문으로 보인다.

4 결 론

C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB 초박막을 제작하여 기관 표면에 수직인 방향에 대하여 고전계를 인가하여, LB막의 전기 전도 기구의 해석 및 이상 현상의 발생 원인 규명에 중점을 두고 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB막의 전기 전도 기구를 오믹, 공간 전하 제한 전류 그리고 쇼트키 효과 등으로 해석하였다. 또한 약 10⁶[V/cm]이상의 고전계에서 이상 현상이 발생함을 알았다.

② 펄스 또는 스텝의 전압을 인가하여 이상 현상이 전계에 의한 효과 외에 고전계에서 지속적인 전류에 의한 줄열 효과에도 기인함을 확인하였다.

③ 전류-온도 및 DSC 특성을 통하여 C₂₂-quinolium(TCNQ) LB막이 낮은 온도(약 110[°C] 이하)에서는 주로 알킬기의 영향이 그리고 높은 온도에서는 분자 내의 새로운 화학 결합의 형성 또는 열분해에 의한 영향이 지배적인 것으로 판단된다.

※ 본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, pp.1335-1341 (1993).
2. A. Sibbald, J. Mol. Electronic, 2, p.51 (1986).
3. Tae-Wan Kim, Seung-Kyu Park, Dou-Yol Kang, Eon-Sik Hong, Chul Park, "Anisotropic DC Electrical Conductivity and AC Response in C₂₂-Quinolium(TCNQ) LB Films at Room Temperature", Mol. Cryst., & Lig. Cryst., Vol. 227, pp. 243-254(1993).
4. Dong-Myung Shin, Byung-Chung Shon, Kang-Hoon Choi, Jung-Soo Kim, Dou-Yol Kang, "Fabrication of Functional Organic Ultrathin(LB) Film and Synthesis of Film Material-N-Alkylquinolium(TCNQ) Complexes-", Trans. KIEE, Vol. 41(7), pp.753-759 (1992).
5. T. Hickmott, "Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films", J. Appl. Phys., Vol. 33(9), pp.2669-2682 (1962).

저자소개



김태완

1958년 7월 5일생. 1981년 연세대학 물리학과 졸업. 1983년 동 대학원 물리학과 석사. 1990년 미국 UCLA 물리학과 졸업(이박). 1994년 현재 홍익대학교 물리학과 및 전기제어공학과 겸임교수.



신동명

1956년 9월 30일생. 1979년 서울대학교 화학교육학과 졸업. 1981년 서울대학교 대학원 화학과 졸업(석사). 1987년 Univ. of Rochester 화학과 졸업(이박). 현재 홍익대학교 화공 및 전기제어공학과 겸임교수.



홍언식

1934년 12월 13일생. 1961년 연세대학 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대학 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1994년 현재 홍익대학 과학기술대학 전자전산기공학과 교수.



송일식

1965년 11월 24일생. 1992년 홍익대학교 전기제어공학과 졸업. 1994년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 현대 전자 반도체 제 1연구소 연구원.



강도열

1934년 12월 30일생. 1957년 연세대학 전기공학과 졸업. 1979년 홍익대 대학원 전기공학과(공학박) 1986년 2월 일본 동경공업대학 객원연구원. 1994년 현재 홍익대학교 전기제어공학과 교수.



유덕선

1965년 5월 25일생. 1988년 홍익대학교 전기공학과 졸업. 1991년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1994년 현재 홍익대학교 과학기술연구소 연구원.