[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 12 (1999)

Langmuir-Blodgett법을 이용한 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 초박막 제작

정 순 욱 · 정 회 걸
금오공과대학교 신소재시스템공학부

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

Soon-Wook Jeong and Hwae-Gul Jeong
School of Advanced Materials & Systems Engineering,
Kum-Oh National University of Technology, Kumi, kyungbuk 730-701

(1999년 9월 22일 받음, 1999년 10월 26일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 LB초박막을 제작하였다. LB막의 누적을 위한 최적 조건을 구하기 위하여 subphase 온도, barrier 압축속도 및 분산량을 변화시키면서 표면압-면적(π-A) 등온선 특성을 측정하였다. 그리고 전이비, UV-vis의 최대 흡광도, 정전용량 및 두께를 측정하여 LB막의 누적상태를 확인하였다. 그 결과 분자수준으로 잘 제어된 양호한 LB막이 제작되었음을 알 수 있었다.

Abstract In this research, We fabricated Langmuir-Blodgett(LB) ultra-thin films with (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex. The characteristics π-A isotherms were studied to find optimum conditions of deposition by varing temperature of subphase, compression speed of barrier and amount of spreading solution. Film formation was verified by measuring transfer ratio, maximum absorption of UV-vis spectra, capacitance and ellipsometry. From the results, it was concluded that the LB film formed well with molecular oder was fabricated.

1. 서 론

전자 산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 고속화, 고밀도화, 고집적화 및 미세화 됨에 따라 microelectronics circuit 제조공정이 절실히 요구되고 있다. 이에 따라, 전자의 이동이 용이하며, 분자단위의 차원에서 제어 기능을 가진 유기 초박막 소자의 개발이 활발히 연구되고 있다.[1,2] 따라서 이런 기대에 대한 새로운 개념의 출현이 분자전자소자라 할 수 있다.[3] 현재는 분자 하나 하나를 소자로 이용한다는 것은 불가능하나 분자를 집합체로 하여 이용하는 것만은 가능하다.[4] 유기 초박막의 제작을 위한 기술 중 LB법은 수면상에 흡착현상을 이용한 것으로 진공 증착법등과 비교하면 에너지가 현저하게 적게 들며, 결함이 적은 막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실험 기술로 분자의 배열, 충진 및 분자간의 상호작용 등 많은 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다.[5,6]

이러한 LB법은 수면상에 유기 단분자막을 형성하고, 이를 기판 위에 누적하여 분자 두께의 단분자층을 제작할 수 있고, 다층막으로 얼마든지 누적할 수 있어 소자화 할 수 있다. 따라서 LB법은 앞으로 전자 산업의 신기능 소자의 개발에 중요한 기술이 될 것으로 기대한다.

7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ) 착물은 유기 전도성 재료로 널리 알려져 있으며 1960년대 처음으로 합성되었고[7,8], 일반적으로 유기전하이동착물로서 전기전도성이 좋은 물질로 상온에서 10^2S/cm으로 보고된 바도 있다.[9,10]

따라서 본 연구에서는 기능성이 기대되는 유기전하이동착물인 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물을 성막물질로 하여 LB막의 누적을 시도하고 이로부터 분자단위의 차원으로 제어된 기능성 소자의 제작 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에 사용된 성막물질은 유기전하이동착물로서 Fig. 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.[11]

2-1 시약 및 기기

본 연구에 사용한 시약들은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

또한 subphase를 위한 초순수(18M Ω-cm)의 제조에는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을 이용하였고, LB막 제작에는 NIMA technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였으며, 전극의 증착은 JBS international사의 SWMC-320A를 사용하였다. 기판의 세척에는

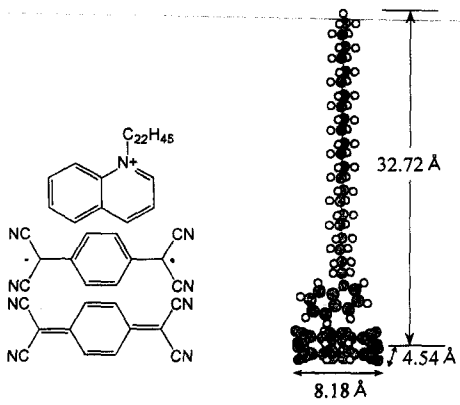


Fig. 1. Molecular structure of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) complex.

Table 1. Reagents.

Reagents	Grades	Supplier
Acetonitrile	HPLC	Riedel-deHaën
Benzene	HPLC	Merk Co.
Sodium bicarbonate	E.P	Yakuri purechemical
Cadmium chloride	E.P	Nilaco Co.

Nippon Laser & Electronics Lab의 UV-O_3 Cleaner를 사용하였다. 분산용액 및 LB막의 흡광도 측정에는 Schmidt사의 UV2-300 spectrometer를 사용하였고, 두께를 측정하기 위해 Ellipsometer(Rudolph, SD2100)를 사용하였다. LB막의 수직 방향에 대한 capacitance를 측정하기 위해 일본 Hioki사의 3520 LCR meter를 사용하였다.

2-2 표면압-면적 등온선(π-A isotherm) 측정

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 LB막 제작을 위해 사용한 분산 용액은 분산 용매로 acetonitrile : benzene (1:1,v/v)을 사용하여 10^{-3}M의 농도로 하였으며, subphase는 pH가 약 6.0인 완충용액(4×10^{-4}M $CdCl_2$와 5×10^{-5}M $NaHCO_3$)을 사용하였다. 이때 LB막 제작에 필요한 적절한 누적 조건을 알아보기 위하여 barrier 압축속도(20~40cm^{2}min^{-1})와 분산량(80~120$\mu\ell$) 및 subphase 온도(5℃, 25℃)를 각각 변화시켜 π-A 등온선을 측정하였다. 그리고, 결정된 최적 조건에서 subphase위에 안정한 단분자막이 형성되는 것을 확인하기 위하여 표면압-면적-시간 특성[12]을 60분 이상 측정하였다.

2-3 LB막의 제작

LB법은 고체 기판 위에 유기 단분자막을 누적하는 방법이므로 기판의 청결상태, 물리적, 화학적 표면상태 등을 누적에 알맞게 하기 위하여 여러 가지 과정을 거치게 된다. 본 연구에서 기판으로 사용된 광학용 slide glass는 Table 2와 같이 처리하여 건조기에서 5시간 건조한 후 UV-O_3 cleaner로 30분간 최종 세척하였다. 이후 수직 침지법으로 Z-type LB막을 제작[12]하였으며, 이때의 제작조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Hydrophilic treatment procedure of substrate.

Order	Washing solution	Treatment	Time
1	Acetone	Ultrasonic	30min
2	Distilled water	Washing	·
3	Distilled water	Ultrasonic	30min
4	Saturated potassium dichromate washing solution	Dipping	24hr
5	Ultrapure water	Washing	·
6	Ultrapure water	Ultrasonic	30min

Table 3. The conditions for LB film deposition.

Factor	Condition
Temperature	5℃, 25℃
Surface pressure	28, 43, 40mN/m
Compression speed	30cm^2/min
Dipping type	Z-type
Dipping speed	2, 12mm/min

2-4 LB막의 누적상태 측정

Subphase위에 단분자막이 기판으로 잘 누적되었는지를 확인하기 위하여 기판에 LB막을 Z-type으로 각각 3, 5, 7, 9 및 11층 누적하여 그의 누적상태를 전이비 측정, capacitance측정 및 UV-vis spectrometer로 확인하였으며, Fig. 2에 capacitance 측정에 사용한 소자의 구조를 나타내었다.

2-5 LB막의 두께 측정

LB막의 두께 측정은 친수성 처리된 Si(111)기판위에 Z-type으로 1, 2, 3층 누적하여 타원 분광법으로 측정하였다.

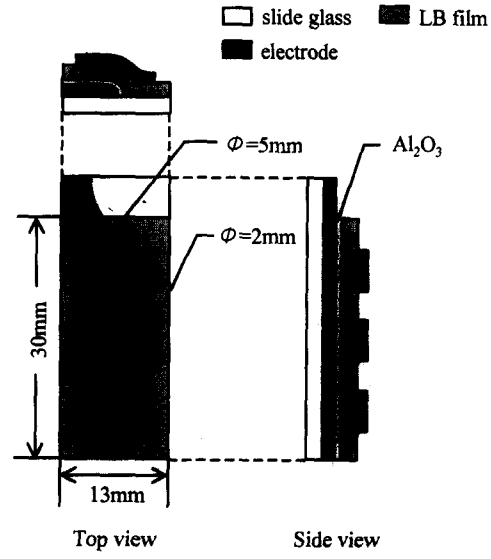


Fig. 2. Schematic representation of the sample geometries.

3. 결과 및 고찰

3-1 π-A 등온선 실험

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 π-A 등온선을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 π-A 등온선은 각 온도에서 분산량 및 barrier 압축속도에 관계없이 거의 일정하였으나 subphase 온도에 따라서는 매우 다른 결과를 나타내었다.

즉, subphase의 온도가 25℃인 경우, 5℃의 것과 비교하면 1차 전이영역과 2차 전이영역 사이에 약간 오목한 부분이 나타남을 알 수 있다. 이것은 활발한 분자 운동을 극복하여 보다 안정한 상태로 이행할 때 나타나는 완화과정으로 생각되어지며, subphase의 온도가 5℃인 경우 열 안정성이 상대적으로 높아 이러한 완화 과정을 거치지 않고 비교적 안정한 단분자막을 형성하는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Fig. 3에 나타낸 극한 점유면적을 비교하여 보면 어느 정도 추측할 수 있다. 극한 점유면적은 주어진 응집상태에서 한 분자가 차지하는 면적으로 이를 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 이론적 면적(약 38Å^2, Fig.1)과 비교하여 보면, subphase의 온도가 25℃인 경우 1차 전이 상태에서는 약 56Å^{2}의 극한 점유면적을 나타내고 있는데 이 값은 이론치에 비해 현격하게 큰 값이다. 따라서 1차 전이상태에서는 완전한 고체상태 막을 형성하고 있지 않으며 착물 분자간 일정한 간격을 유지한 액체 응축막을 형성하고 있는 것으로 생각된다.

한편 2차 전이상태에서는 약 27Å^{2}의 극한 점유면적을 나타내고 있는데 이 값은 이론치에 비해 작은 값이다. 이러한 현상은 친수기인 TCNQ가 subphase상에서 약간 기울어진 고체막 상태로 조밀하게 packing되어 있기 때문으로 생각되며, subphase의 온도가 5℃인 경우 극한 점유면적은 약 35Å^{2}으로 이론치에 비해 약간 작은 값을 나타내는데, 이것은 상대적으로 열안정성이 높아 단분자막이 고체상태로 잘 형성하고 있으나, 이 역시 친수기인 TCNQ가 subphase위에 약간 기울어진 상태로 packing되어 있기 때문으로 생각된다. 이러한 orientation에 관한 자세한 것은 현재 연구를 계속 진행하고 있다.

이상의 결과로부터 LB막의 제작을 위해 분산량은 100$\mu\ell$, barrier 압축속도는 30cm^{2}min^{-1}으로 결정하였으며, subphase 온도가 25℃인 경우 target pressure로 28mNm^{-1} (1차 전이상태)를 저압, 43mNm^{-1}(2차 전이상태)를 고압으로 정하고, 5℃인 경우 target pressure를

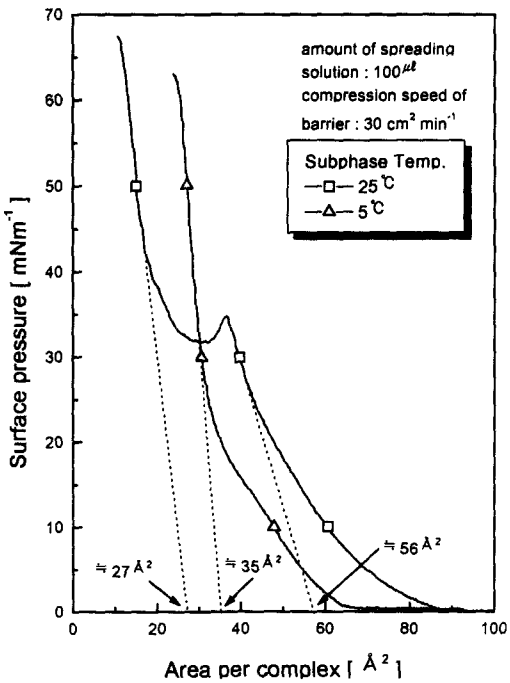
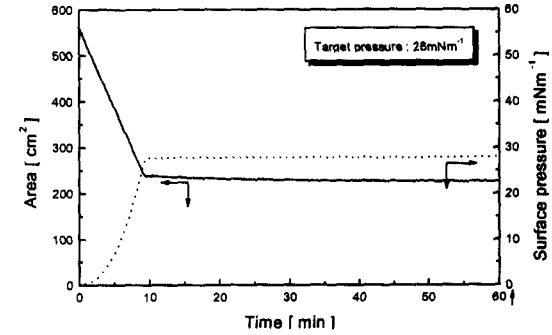
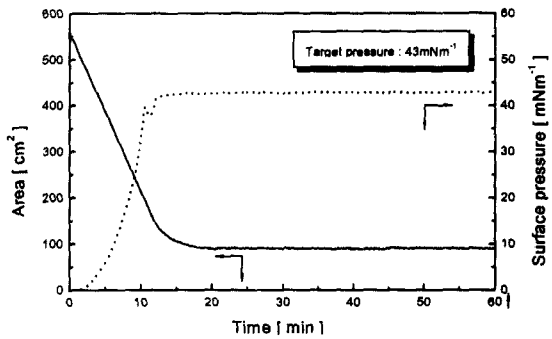


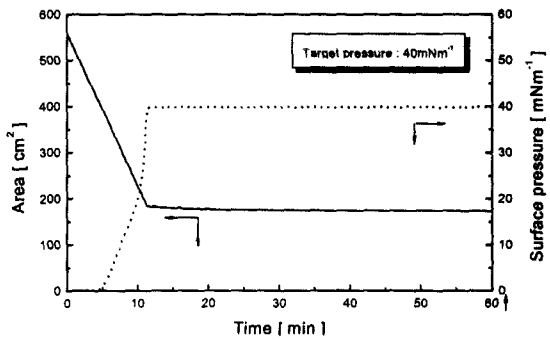
Fig. 3. π-A isotherm of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex monolayer.



(a) 28mNm^{-1} (25℃)



(b) 43mNm^{-1} (25℃)



(c) 40mNm^{-1} (5℃)

Fig. 4. Pressure-area-time curves of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex monolayers.

$40mNm^{-1}$로 정하여 LB막을 제작하고자 하였다.

3-2 표면압-면적-시간(π-A-t) 특성

Fig. 4에 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2)착물 단분자막의 표면압-면적-시간 특성을 나타내었다. Fig. 4에 나타낸바와 같이 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2)착물의 단분자막은 subphase위에 주어진 표면압(target pressure)에서 약 10분부터 형성되기 시작하여 60분 이상 붕괴 없이 매우 안정한 상태를 유지함을 알 수 있었다. 따라서 π-A 등온선으로부터 결정한 표면압에서 연속적인 LB막의 누적이 가능함을 확인하였다.

이러한 결과로부터 각 subphase 온도와 target pressure에서 subphase 면적이 안정하게 유지되는 시간인 30분 후에 막을 누적시켰으며 막의 건조시간은 20분으로 하였다.

3-3 누적 확인

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2)착물 LB막의 누적상태를 평가한 결과를 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다.

전이비 측정

Fig. 5에 나타낸바와 같이 subphase 온도가 25℃일 때 고압막의 경우(전이비 약 1.0)가 저압막의 경우보다 상대적으로 안정하게 누적되고 있으며, 이는 π-A 등온선 실험의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 저압 및 5℃의 경우 전이비가 1.0~1.3 사이로 나타났지만 이는 다른 연구자들의 결과와 비교할 때 비교적 양호하게 누적되었다고 생각할 수 있다. 한편, 첫 번째 층의 누적시 전이비가 다른 층에 비해 다소 높게 나타난 것은 기판으로 사용한 slide glass의 표면 거칠기 때문인 것으로 생각되었다.

UV/vis 측정

Fig. 6에 나타낸바와 같이 누적층수와 LB막의 UV-vis spectra의 최대흡수파장(λ_{max})에서 흡수강도가 양호한 직선관계를 나타내고 있어 비교적 균일한 누적이 행하여졌음을 확인할 수 있었다.

Capacitance 측정

Al을 전극으로 이용할 경우, 막을 누적하기 이전에 이미 전극표면에는 공기에 의한 자연 산화막(Al_2O_3)이 형성된다. 그러므로 LB막의 capacitance는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

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

단, ε_o : 진공유전율　　S : 전극면적

d_{ox} : 산화막의 두께　　d_{LB} : LB막의 두께

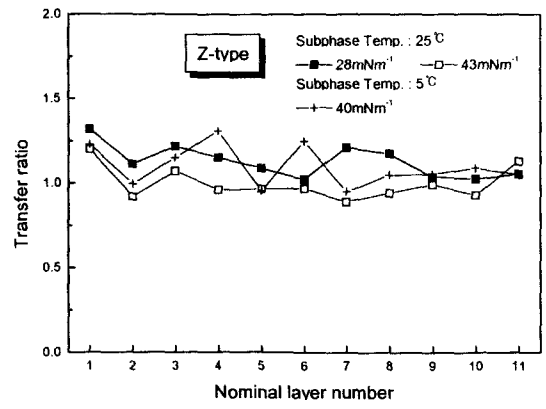
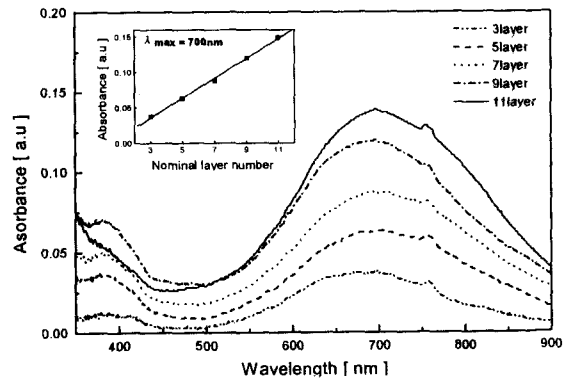
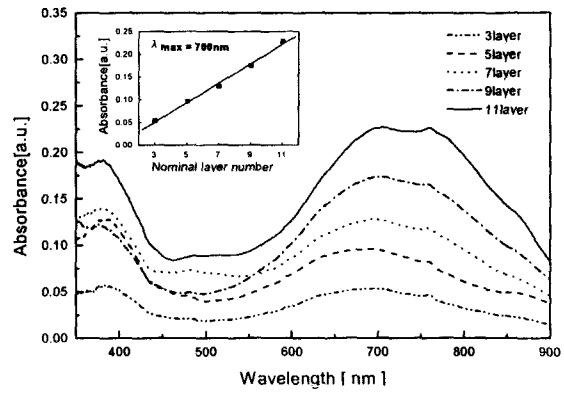


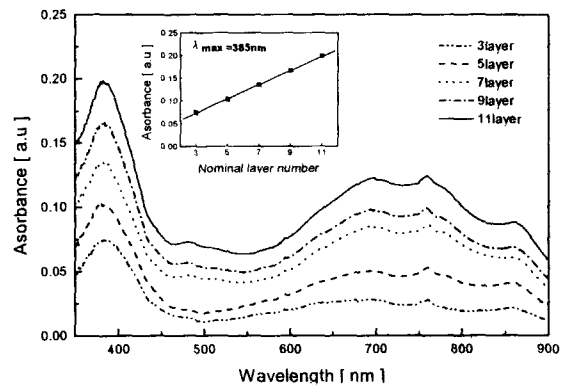
Fig. 5. Transfer ratio of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB films.



(a) $28mNm^{-1}$ (25℃)



(b) $43mNm^{-1}$ (25℃)



(c) $40mNm^{-1}$ (5℃)

Fig. 6. Nominal layer number vs. maximum absorbance of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB film.

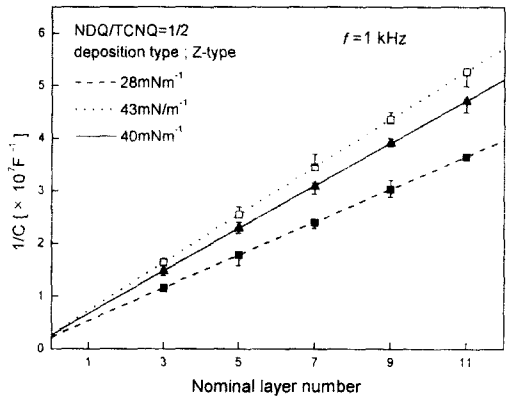


Fig. 7. Reciprocal capacitance vs. nominal layer number.

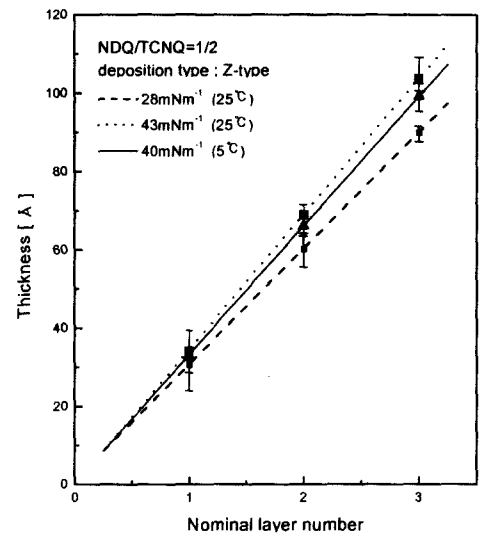


Fig. 8. Thickness of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex LB film vs. nominal layer number.

ε_{ox} : Al_2O_3의 비유전율 ε_{LB} : LB막의 비유전율
N : 막의 누적 층수

따라서 Fig. 7에 나타낸바와 같이 누적층수에 따라 1/C 값이 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있는데 이 역시 단분자막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다. 한편 Fig. 7의 직선에서 y축 절편으로부터 $1/C_{ox}$의 값(0.252×10^7 F^{-1})을 얻어 산화막의 두께를 계산할 수 있는데, 이때 산화막의 두께는 약 35Å이었다. 이는 다른 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이다.[13]

3-4 LB막의 두께 측정

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물 LB막의 두께를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타낸바와 같이 층수에 따라 막의 두께가 비례적으로 증가함을 알 수 있으며, 이것은 분자수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것과 막의 누적이 양호하다는 것을 의미한다. 한편, (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물 LB막의 1층당 두께는 30~35Å으로 측정되었으며, subphase의 온도가 25℃일 경우 이론치와 차이는 이전의 결과와 같이 착물의 배향과 관련있는 것으로 생각된다

4. 결 론

유기 초박막 기능성 소자 개발을 위한 연구의 하나로 LB법을 이용하여 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 LB막을 제작하여 누적 상태를 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) subphase 온도가 25℃의 경우, 2차 전이 영역이 나타났으며, 이러한 2차 전이영역은 1차 전이영역보다 조밀한 고체막 상태가 유지됨을 알 수 있었다.

2) 성막물질의 이론적 단면적과 각각의 응집상태에서 극한 점유면적을 비교한 결과 친수성인 TCNQ가 subphase 위에 약간 기울어진 상태로 배향을 하고 있음을 확인하였다.

3) 전이비, UV-vis spectra 및 capacitance 측정과 LB막의 두께 의존성으로부터 막의 누적이 매우 양호하며, 분자수준으로 제작되었음을 확인하였다.

4) 제작된 LB막의 두께는 조건에 따라 1층당 30~35Å이었다.

5) LB막 제작시 하부전극을 Al로 사용한 경우 전극표면에 형성되는 자연산화막(Al_2O_3)의 두께는 약 35Å 정도인 것으로 추정되었다.

참 고 문 헌

1. Ruaudel-Teixer Barraud. A, Mol. Cryst. Liq. **120**, 319 (1985).
2. 손병청, 황교현, 정순욱, 한국유화학회, **11**(1), 39 (1994).
3. G. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", pp. 17, Plenum Press, (1990).
4. 손병청, 정순욱, 손태원, 강 훈, 강도열, 대한 전기전자 재료학회지, **1**(4), 10 (1988).
5. 福田清成, 石井淑夫, 加藤貞二, "LB膜とエレクト ロニ クス", pp. 1, シ-エムシ-, (1986).
6. T. Nakamura, T. Seiguchi, and Y. Kawabata, J,J. Chem. Soc., **3**, 281 (1986).
7. D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler W. Mahler, L.R. Melhy, R.E. Benson and W.E. Mochel, J. Am, Chem, Soc., **82**, 6408 (1960).
8. D.S. Acker, W.R. Hertler, J. Am, Chem, Soc., **84**, 3370 (1962).
9. I.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, J. Am, Chem, Soc., **84**, 3374 (1962)
10. J.J. Andre, A. Bieber, and F. Gautier, Ann. Phys., **1**, 145 (1976).
11. 이용국 " (N-docosyl quinolinium)-TCNQ 착물의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 기초적 특성", 홍익대학교대학원, (1994).
12. S. W. Jeong, Korean Journal of Materials Research, **9**(6), 595 (1999).
13. T. Hino, M. Kushida, J. IEE, **107-A**(3), 142 (1987).