

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

정순욱 · 정희걸

금오공과대학교 신소재시스템공학부
(2000년 1월 28일 접수 ; 2000년 3월 30일 채택)

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

Soon-Wook Jeong · Hwae-Gul Jeong

*School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kum Oh National university of Technology,
#188 sinpyung-dong, kumi, kyungbuk 730-701, korea
(Received January 28, 2000 ; Accepted March 30, 2000)*

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. The characteristics of π -A isotherms were studied to find optimum conditions of deposition by varying temperature of subphase, compression speed of barrier and amount of spreading solution. Using UV-vis spectra, capacitance and thickness, deposition of LB films was confirmed together with the thickness of the naturally oxidized aluminum film inside a device and dielectric constant of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex. The dielectric constant of LB film was about 4.59~5.58. 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 was found to have a quite different value.

I. 서론

전자 및 정보산업의 고속화, 경량화 및 소형화를 위한 신기능 소재의 개발이 요구되는 것이 현재의 추세이며, 정보산업에서 전자소자로 사용되고 있는 소재 즉, 무기물질을 이용한 기억소자가 한계에 가까워지고 있음을 생각할 때, 21세기에는 어떠한 방법으로든 기억단위를 분자수준으로 올리려는 연구가 이루어질 것이 확실시된다.¹⁻³⁾ 따라서 이런 기대에 대한 새로운 개념의 출현이 분자전자소자라 할 수 있다.⁴⁾ 분자전자소자라고 하는 새로운 개념은 분자 1개 또는 수 개를 이용하여 원자·분자가 가진 고유한 기능을 전자 디바이스로 이용하려고 하는 것이다. 그러나 현재의 기술 수준으로는 분자 1개 또는 분자 몇 개를 이용하여 소자로 활용하는 것은 불가능한 실정이다. 현재는 분자를 집합체로 이용하여 분자의 기능을 활용하는 유기초박막에 대한 제작 기술에 많이 연구가 진행되고 있다. 그리

고 바이오 센서 개발 역시 분자단위로서 생체 감각 기관의 기능을 실현시킬 수 있는 연구로 이어질 것이 확실시된다. 또한 전기절연 재료 분야에 있어서 전기 절연성 및 내화학적 특성이 우수한 박막재료의 출현도 필요한 실정이다.⁵⁾ 따라서 다가오는 21세기는 분자소자, 바이오 관계의 신소재가 중심기술이 될 것으로 기대된다.

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.⁶⁾ LB법으로 제작한 유기박막은 광학적, 전자기적 성질을 이용한 센서, 디스플레이, 광·전기 박막소자 등 여러 분야에 응용되고 있다.⁷⁾ 따라서 실리콘 반도체의 궁극적인 한계를 넘어선 분자전자소자가 차세대의 중요한 기술이 될

전망이다.⁸⁾

본 연구에서는 기능성이 기대되는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물을 이용하여 A 두께의 유기 초박막을 제작한 후, 전이비, 흡광도, 정전용량 및 두께측정으로 누적상태를 확인하고, 이 LB막의 전기적인 특성을 측정하여 소자화에 대한 검토를 하고자 하였다.

II. 실험 방법

2-1. 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.⁹⁾

액($4 \times 10^{-4} \text{M}$ CdCl₂와 $5 \times 10^{-5} \text{M}$ NaHCO₃)을 사용하였다.

또한 subphase를 위해 초순수(18M Ω -cm)를 제조 (Millipore사 Milli-Q reagent water system)하였고, LB막 누적 장비로는 NIMA technology사의 611D /2B trough를 사용하였으며, 친수성 처리된 기판의 세척은 UV-O₃ 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.

2-2. 표면압-면적 등온선(π -A isotherm) 측정

양친매성 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 표면압-면적 등온선(π -A isotherm)은 sub-phase로 완충용액을 사용하여 측정하였으며, 이때 LB막 제작에 필요한 적절한 누적 조건을 알아보기 위하여 barrier 압축속도(20~40 cm²/min)와 분산량(80~120 μ) 및 subphase 온도(5 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C)를 각각 변화시켜 π -A 등온선을 측정하였다.

2-3. LB막 제작

본 연구에서 기판으로 사용된 광학용 slide glass는 acetone, 증류수에서 초음파 세척하고 NaOH 용액에 24시간 담그고 다시 초순수로 초음파 세척하여 건조기에서 5시간 건조한 후 UV-O₃ cleaner로 30분간 최종 세척하였다. 이후 수직 침지법으로 Z-type LB막을 제작¹⁰⁾하였으며, 이때의 제작조건을 Table 1에 나타내었다.

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

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

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 LB막 제작을 위해 사용한 분산용액은 분산용매로 acetonitrile-benzene(1:1,v/v)을 사용하여 10^{-3}M 의 농도로 하였으며, subphase는 pH가 약 6.0인 완충용

Table 1. The conditions for LB film deposition.

Factor	Condition	
Subphase temperature	5 $^{\circ}$ C	25 $^{\circ}$ C
Surface pressure	40mN/m	28, 43mN/m
Compression speed	30cm ² /min	
Dipping type	Z-type	
Dipping speed	2, 12mm/min	

2-4. LB막의 전기적 특성

LB막의 전기적 특성 측정을 위해 그림 2의 구조를 갖는 소자를 제작하였다. 이때 전극은 친수성 처리된 유리 기판위에 모두 알루미늄(Al)으로 10⁶ 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 대기 중에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. π-A 등온선 실험

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물의 π-A 등온선을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 이때 π-A 등온선은 각 온도에서 분산량 및 barrier 압축속도에 관계없이 거의 일정하여 분산량 100μl, 압축속도 30cm²/min에 대하여 나타내었으나, subphase 온도에 따라서는 매우 다른 결과를 나타내었다.

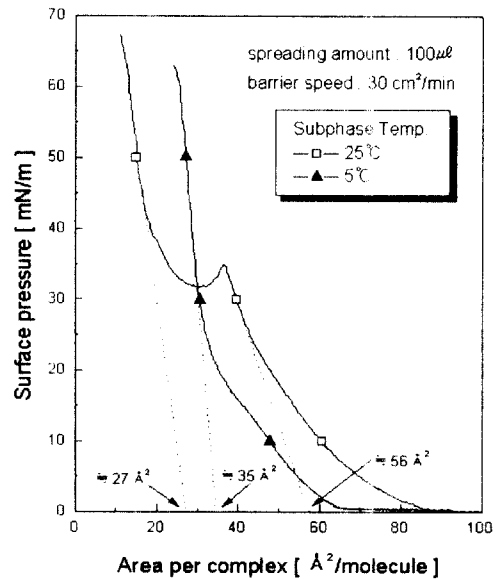


Fig. 3. Surface pressure-area(π-A) isotherms.

즉, subphase의 온도가 25°C인 경우, 5°C의 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°C인 경우 열 안정성이 상대적으로 높아 이러한 완화 과정을 거치지 않고 비교적 안정한 단분자막을 형성하는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 그림 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 38Å², 그림 1)과 비교하여 보면, subphase의 온도가 25°C인 경우 1차 전이 상태에서는 약 56Å²의 극한 점유면적을 나타내고 있

Fig. 2. Structure of electrode for an electrical measurement.

는데 이 값은 이론치에 비해 현격하게 큰 값이다. 따라서 1차 전이상태에서는 완전한 고체상태 막을 형성하고 있지 않으며 착물 분자간 일정한 간격을 유지한 액체 응축 막을 형성하고 있는 것으로 생각된다.

한편 2차 전이상태에서는 약 27 \AA^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°C 인 경우 극한 점유면적은 약 35 \AA^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.

이상의 결과로부터 LB막의 제작을 위해 분산량은 $100 \mu\text{l}$, barrier 압축속도는 $30 \text{ cm}^2/\text{min}$ 으로 결정하였으며, subphase 온도가 25°C 인 경우 target pressure로 28 mN/m (1차 전이상태)를 저압, 43 mN/m (2차 전이상태)를 고압으로 정하고, 5°C 인 경우 target pressure를 40 mN/m 로 정하여 LB막을 제작하고자 하였다.

3-2. LB막의 누적 평가

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2)착물 LB막의 누적이 양호하게 누적되었는지를 확인하기 위하여 전이비, UV/vis spectra, 정전용량, 두께를 측정하였다.

그림 4에 나타낸바와 같이 subphase 온도가 25°C 일 때 고압막의 경우(전이비 약 1.0)가 저압막의 경우보다 상대적으로 안정하게 누적되고 있으며, 저

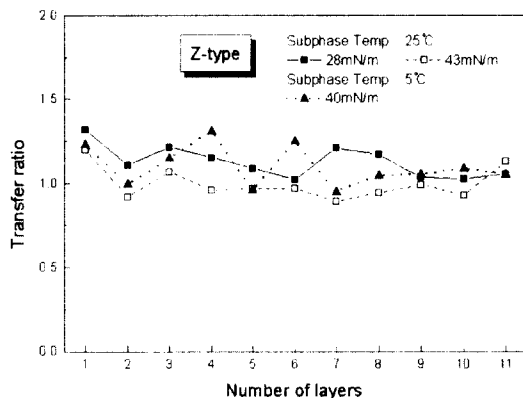


Fig. 4. Number of layers vs. transfer ratio of LB films.

압 및 5°C 의 경우 전이비가 0.9~1.2 사이로 나타났지만 이는 다른 연구자들의 결과와 비교할 때 비교적 양호하게 누적되었다고 생각할 수 있다.

그림 5에 보논바와 같이 누적 층수의 변화에 따라 흡광도가 거의 직선적으로 변하고 있어 각 조건에서 비교적 양호한 Z-type의 LB막이 누적됨을 알 수 있었으며, 그림 6에 나타낸바와 같이 누적 층수에 따라 $1/C$ 값이 직선적으로 증가함을 알 수 있는데 이 역시 단분자막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다.

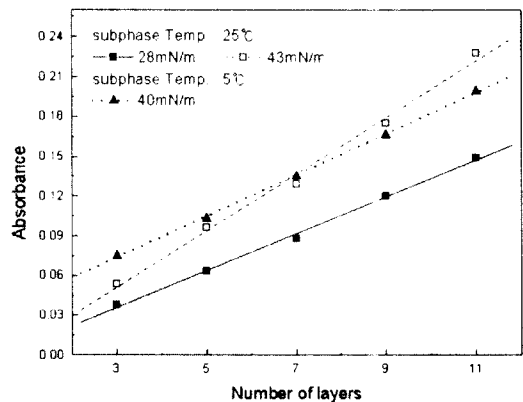


Fig. 5. Number of layers vs. maximum absorbance of LB films.

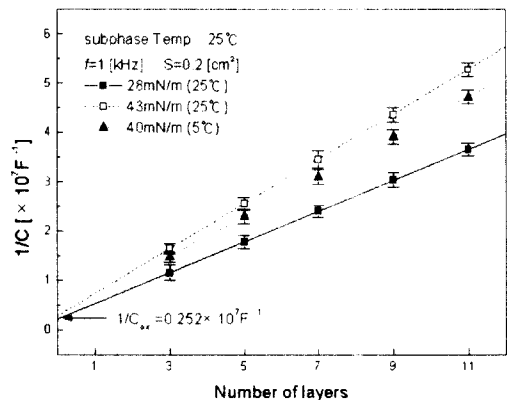


Fig. 6. Number of layers vs. reciprocal capacitance of LB films.

한편 AI을 전극으로 이용할 경우, 막을 누적하기 이전에 이미 하부전극 위에 자연 산화막(Al_2O_3)이 형성된다. 그러므로 LB막의 정전 용량은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{N}{C_{LB}} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot S} \left(\frac{d_{ox}}{\epsilon_{ox}} + \frac{d_{LB}}{\epsilon_{LB}} N \right)$$

단, ϵ_0 : 진공 유전율 S: 전극면적
 d_{ox} : 산화막의 두께 d_{LB} : LB막의 두께
 ϵ_{ox} : Al_2O_3 의 비유전율 ϵ_{LB} : LB막의 비유전율
 N: 막의 누적 층수

따라서 그림 6의 직선에서 y축 절편으로부터 $1/C_{ox}$ 의 값($0.252 \times 10^4 F^{-1}$)을 얻어 산화막의 두께를 계산할 수 있는데, 이때 산화막의 두께는 약 35Å이었다. 이는 다른 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이다.¹³⁾ 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 4.59~5.58 정도로 이러한 유전성을 이용한 초박막 소자의 개발 검토가 필요할 것으로 생각된다.

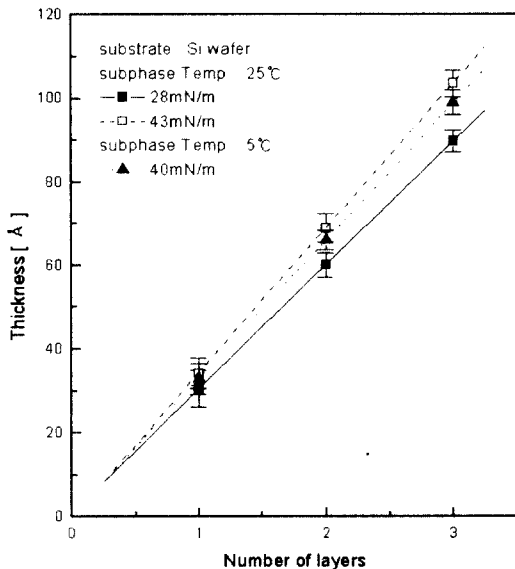
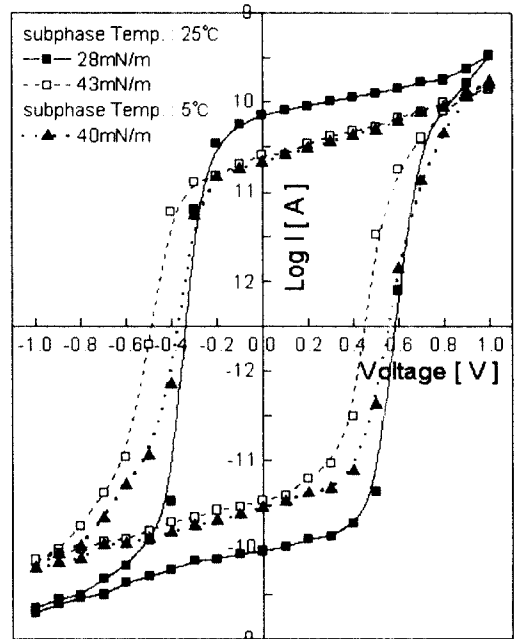


Fig. 7. Number of layers vs. thickness of LB films.

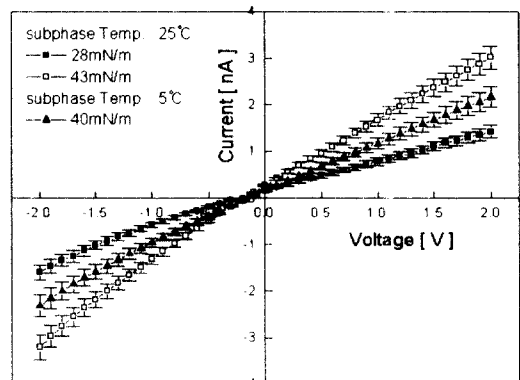
그림7에 나타낸 바와 같이 층수에 따라 막의 두께가 비례적으로 증가함을 알 수 있으며 이것은 분자수준으로 막의 두께를 제어할 수 있다는 것과 막의 누적이 양호하다는 것을 의미한다. 한편, (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착물 LB막의 1층당 두께는 30~35Å으로 측정되었으며, 이론 두께(40.3 Å)와 차이는 착물의 배향과 관련 있는 것으로 생각된다.

3-3. LB막의 전기적 특성

LB막(11층)의 수직방향과 수평방향에 대한 I-V 특성을 측정하여 그림8, 그림9, 그림10 및 그림11에 나타내었으며, 그 외의 다른 층에서도 이와 유사한 결과가 나타났다.



(a) vertical direction



(b) horizontal direction

Fig. 8. I-V characteristics of LB films.

그림 8 (a)는 수직 방향의 I-V특성을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 각 조건에서 모두 hysteresis특성을 보이고 있어 양호한 유전 특성

이 있음을 알 수 있다. 그림 8 (b)는 수평방향의 I-V 특성을 나타낸 것으로 I-V 특성이 선형적으로 ohmic하게 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 특성은 막 수직방향의 경우에 절연성인 알킬기에 의한 전도 전류가 관측되는 것을 생각되며,¹²⁾ 막 수평방향의 경우에는 donor와 acceptor간에 carrier의 이동이 관측되기 때문이라 생각된다. 이때 subphase 온도가 25°C일 때 막 수직방향에서 고압(43mN/m)막의 경우가 저압(28mN/m)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 9에 나타내었다. 이때 전기 전도도는 아래 식을 이용하여 구하였다.

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

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

ρ : 비저항 S : 유효전극면적 l : 전극간 거리

그림 9에 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.

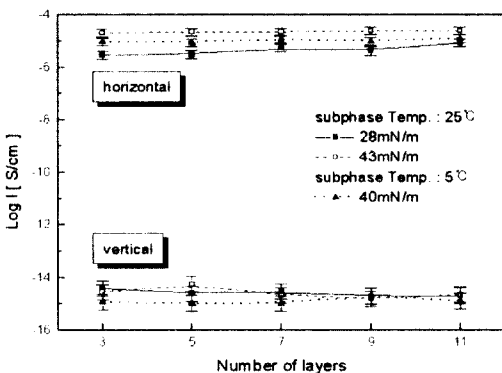


Fig. 9. Electrical conductivities of LB films along the horizontal and vertical direction.

그림 10은 LB막의 수직 방향에 대한 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 그림 10에 나타난 바와 같이 0.5V이하에서는 ohmic 특성을 나타내고 그 이후에는 nonohmic 특성이 나타남을 알 수 있다.

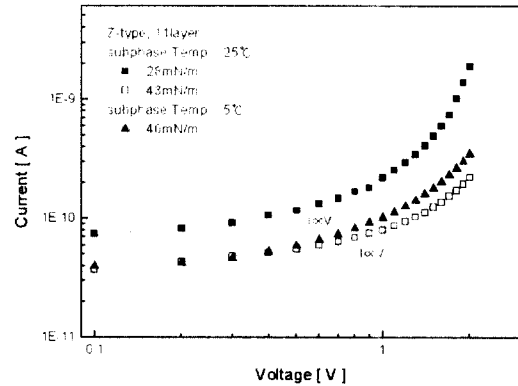


Fig. 10. I-V characteristics of LB films.

또한 LB막 수직 방향의 $\ln I-V^{1/2}$ 특성을 측정하여 그림 11에 나타내었다. 이때 쇼트키 전류는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$I = AT^2 \cdot \exp\left[-\frac{\phi_D - \beta_S E^{1/2}}{kT}\right]$$

여기서 A : Richard-Dushman의 수 (1.2×10^6 [A/cm² · deg²]), T : 절대온도, e : 전자의 전하량 (1.602×10^{-19} [C]), E : 전계 [V/m], k : 볼츠만 상수 (1.38×10^{-23} [J/K]), ϕ_D 는 금속전극의 에너지 장벽 [eV], $\beta_S = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이다.

E 를 E_{LB} , 인가전압 V 를 V_{LB} 로 생각할 수 있다.

$$E = E_{LB} = \frac{V_{LB}}{d_{LB}}$$

위 식을 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

따라서 그림 11에 나타난바와 같이 1.0~2.0V에서 LB막은 $\ln I$ 가 $V^{1/2}$ 에 비례하므로 이 영역에서 전기 전도는 LB막의 계면에서 생성되는 에너지 장벽에 의한 쇼트키 효과에 의한 것임을 알 수 있다. 그런데 25°C, 고압(43mN/m)막과 달리 저압(28mN/m)막의 경우 약 1.2V에서 기울기가 다른 것을 볼 수 있는데 이것은 1.2V이하에서는 쇼트키 효과에 의한

전기전도가 아닌 공간전하 제한 전류에 의해 나타나는 차일드(child)효과로 생각된다.¹³⁾ 따라서 25°C, 저압막의 경우 0.5~1.2V 영역에서는 차일드효과에 의한 전도전류임을 해석할 수 있다. 25°C, 고압막과 5°C, 40mN/m의 조건에서 누적된 LB막은 0.5~1.0V에서 차일드 효과에 의한 전도전류가 나타났다.

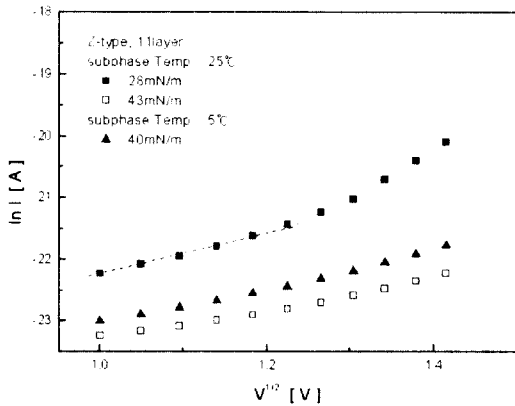


Fig. 11. Characteristics of schottky current.

IV. 결론

유기 초박막 소자의 제작을 위하여 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착물의 LB막을 제작하여 누적상태와 전기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) subphase 온도가 25°C의 경우, 2차 전이 영역이 나타났으며, 이러한 2차 전이영역은 1차 전이영역 보다 조밀한 고체막 상태가 유지됨을 알 수 있었다.
- 2) 전이비, UV-vis spectra 및 capacitance 측정과 LB막의 두께 의존성으로부터 막의 누적이 매우 양호하며, 분자수준으로 제작되었음을 확인 하였다.
- 3) 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 반도체 특성을 나타내고 있어, 전도도가 현저한 이방성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.
- 4) LB막의 수직 방향의 경우 0.5V이하에서는 ohmic 특성을 나타내고, 그 이후 nonohmic 특성이 나타났는데 이는 Schottky성 전도가 지배적임을 알 수 있었다. 또한 LB막의 비유전율을 계산한 결과 약 4.59~5.58정도로 나타났다. 이상의 결과로부터 이러한 유전성과 이방성을 이용한 유기 초박막 소자의 개발검토가 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Hank Vobltjen, Microfabrication Techniques: Current & Future, p. 231~243, Molecular Electronic Devices, (1982).
2. 日本電氣學會, 電氣學會技術報告, “絶緣性材料技術開發の歴史的展開”, 464, 73(1993).
3. 권영수, 강도열, 大韓電氣學會誌, 37(8), 51 (1988).
4. M. C. Petty, An introduction to molecular electronics, p. 1~13, Edward Arnold, London, (1995).
5. G. M. Sessler et al, J. Acoustic. soc., Vol.40, No.6, (1966).
6. A.Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films, p. 101, Academic Press, Boston, (1991),
7. R. F. Bunshah., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coating, p.796, Noyes Pub., (1994)
8. F. L. Carter, Molecular Electronics Devices, p. 203~210, Marcel Dekker, New York, (1982).
9. 이용국, (N-docosyl quinolinium)-TCNQ 착물의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 기초적 특성, 홍익대학교 석사학위논문, (1994).
10. S. W. Jeong, Korean Journal of Materials Research, 9(6), 595(1999).
11. T. Hino, M. Kuahida, J. IEE, 107-A(3), 142 (1987).
12. T. Nakamura, M. Tanaka et al, J.J. Chem. Soc, 3, 281(1986).
13. D. M. Shin, 電氣電子材料學會誌 Vol. 7, No. 2, 138(1994).