

# Langmuir-Blodgett(LB) 법을 이용한 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체 유기 초박막의 제작과 이방성 전기전도 현상

<sup>0</sup> 강 훈, <sup>\*</sup> 정 순 욱, <sup>\*\*</sup> 이 원 재, <sup>\*</sup> 손 병 청, <sup>\*\*</sup> 강 도 율

<sup>\*</sup> 홍익대학교 공과대학 전기·제어공학과  
<sup>\*\*</sup> 홍익대학교 공과대학 화학공학과

## Fabricating and Observing Electric Conducting Phenomena Called "Anisotropy" of Organic Ultra Thin Films with (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) Complex by the Langmuir-Blodgett Method

<sup>0</sup> Kang, Hun <sup>\*</sup> Jeong, Soon Wook <sup>\*\*</sup> Lee, Won Jae <sup>\*</sup> Shon, Byoung Chung <sup>\*\*</sup> Kang, Do Yul <sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Dept. of Electrical & Control Eng., Hong Ik University  
<sup>\*\*</sup> Dept. of Chemical Eng., Hong Ik University

### < Abstract >

A film is fabricated by depositing several sliced organic ultra thin films on a slide glass. Both UV-absorbance and the capacitance of a multi-layered organic ultra thin film with (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) complex have a desired value on the condition of well alignment in depositing several layers. Furthermore the conductivity of this film measured by the direction of either horizontal or vertical axis, respectively, is results in a quite different value.

유기분자를 집합체로 하여 초박막 (ultra thin films)으로 하는 기술만은 가능하기 때문에, 현재 이 분야의 연구가 국제적으로 활발하게 진행되고 있어, 우리 나라에서도 이에대한 관심이 높아지고 있다. 본 연구에서는,  
I) LB막 누적장치를 제작하고,  
II) 성막분자를 화학적으로 합성하여,  
III) LB막을 누적시킨 다음,  
IV) 막이 된것을 확인 하였고,  
(U-V 측정, capacitance 측정, 도전을 측정)  
V) 확인된 LB막의 이방성 전기전도 현상을 관측, 검토 하였다.

### 1. 서 론

유기체료를 이용하여 기능소자를 만들어 보고자 하는 연구가 최근 국제적으로 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1)~6)</sup> 그 이유로는

- I) 초박막(A-order)으로 제작이 가능하고,
- II) 다양한 분자구조를 이용하여 여러기능을 부여할 수 있을것으로 기대되며,
- III) 박막을 만드는데 에너지가 매우 적게 든다는 것 외에도 더 좋은 장점들을 들 수 있을 것이다.

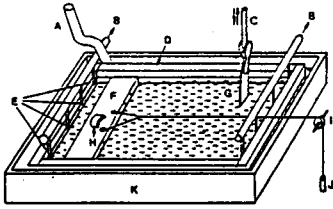
그중에서도 유기체료를 이용하여 분자 1개씩을 단위로 하는 분자 디바이스(molecular devices)를 만들고자 하는데 그 목적이 있는 것인데, 현단계의 기술로는 아직 어려운 실정이다. 그러나

### 2. 실험장치 및 시료의 합성과 LB막 제작

박막 제작장치는 그림 1. 과 같은 독일의 Khun 학파에 의해서 제시된 'Langmuir-Blodgett' 장치를 기초로하여 본 연구팀이 사진 1. 과 같이 자체 제작 하였다. 이장치는 수면위에 형성된 단분자층을 임의의 수(J)를 이용하여 표면압을 가한다 음 기관(G)로 막을 누적하는 것이다.

유기분자를 LB막으로 누적하기 위해서는 친수기와 소수기를 공유하는 양친매성 분자구조를 이루어 하는데, 본 연구자들은 LB법에 사용할 유기분자로 그림 2와 같이 합성 하였다. 여기서 acceptor로서 TCNQ를 donor로서 N-dococyl pridinium bromide를 합성하여, 이로부터 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:2) 착체를 합성하였다.

LB막을 제작하기 위한 subphase로서 CdCl<sub>2</sub> 환층액을 사용하였으며, 용매로는 acetonitrile과 benzen의 1:1 혼합물을 이용 하였다.



- 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 1. Langmuir-Blodgett 장치

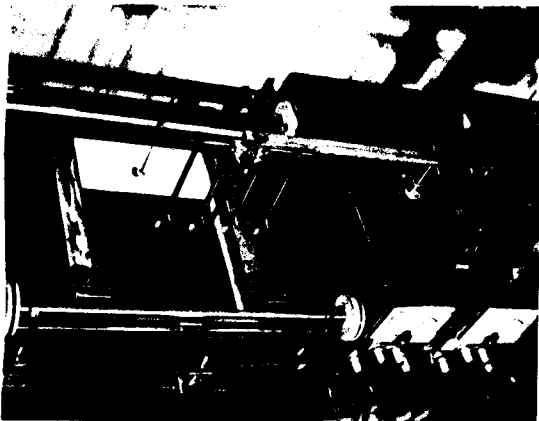


사진 1. 자체 제작한 L-B 장치

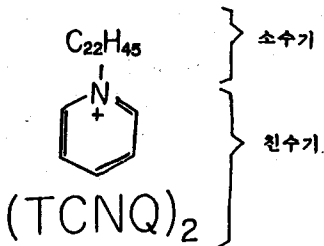


그림 2. (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2) 착체의 분자

합성시료를 용매에 녹여 수면상에 분산 시키고 용매가 증발한 다음 표면압을 가하여 Al로 전극이 형성된 기판(slide glass)위에 Y-형으로 막을 누적하였다. 누적된 LB막은 그림 3과 같이 Al로 상부전극을 부착하여 측정용 소자로 이용하였다.

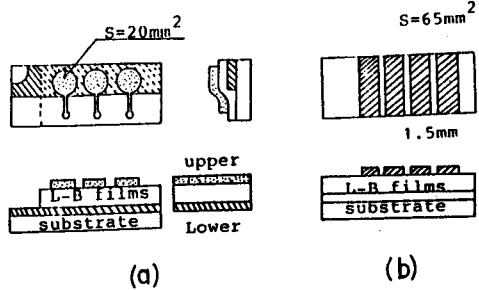


그림 3. 전극 구조도

### 3. LB막의 누적 확인

막이 잘 누적되었는가를 확인하기 위한 방법의 하나로 U-V를 측정 하였다. 유리기판에 LB막을 Y-형으로 각각 5, 9, 13, 17층을 누적하여 막의 누적상태를 U.V spectrophotometer로 관측한 결과는 그림 4와 같다. 즉 누적층수의 증가에 따라 각층의 흡광도(absorbance)가 비례적으로 증가하는 것으로 보아 막이 잘 누적되어 있음을 확인할 수 있었다.

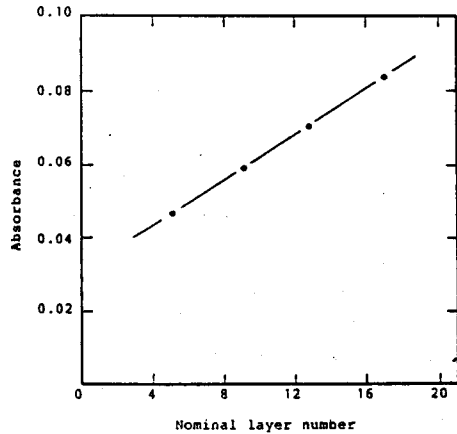


그림 4. 흡광도와 누적층수와의 관계

또한, 막이 바르게 누적되었는가를 확인하기 위하여 3, 7, 11, 15층으로 누적된 시편의 capacitance C를 측정 하였다. 1/C와 층수(N)과의 관계를 그리면 그림 5와 같다. 이그림에서 알 수 있는 바와같이 층수에 따라 1/C값이 거의 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 막이 양호하게 누적되어 있음을 짐작케 한다.

한편 Al을 전극으로 이용할 경우, 막을 누적하기 이전에 이미 전극표면에는 공기여의한 자연산화막(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 형성되는데, 그림 5의 직선에서 y축의 절편으로부터 1/C의 값 (0.287x10<sup>7</sup> F<sup>-1</sup>)을 얻어 산화막의 두께를 계산할 수 있다. 이때 산화막의 두께는 약 37.1Å 인데 이는 다른 연구자들이 구했던 값과 비슷한 값이다.<sup>3,8)</sup>

그림 6은 막이 누적된 시편에 기판과 수직 방향의 전압-전류(I-V)특성을 각 층별로 30회 정도씩 반복하여 측정한다음 각각을 층별로 평균하

의 그런 것이다. 여기서 전류는 전압인가후 1분 후의 값을 측정한다. 각 층에 대한 전류값은 모두 전압증가에 직선적으로 비례하고 그 기울기 즉 층수에 관계없이 일정함을 알 수 있다. 그런데 누적 층수가 증가 할수록 전류값이 작아지고 있는데 이는 막이 누적됨에 따라 전도 전류가 작아지는 것으로 추측할 수 있다.

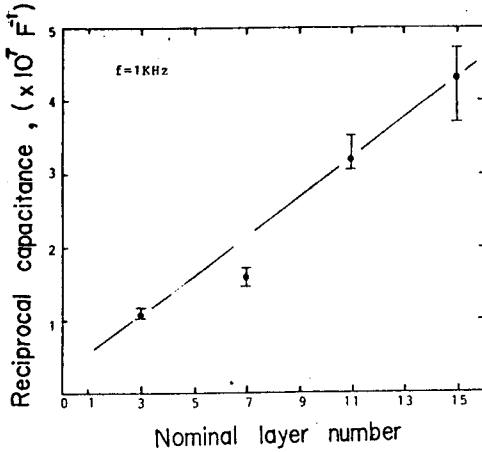


그림 5. 1/C과 누적 층수와의 관계

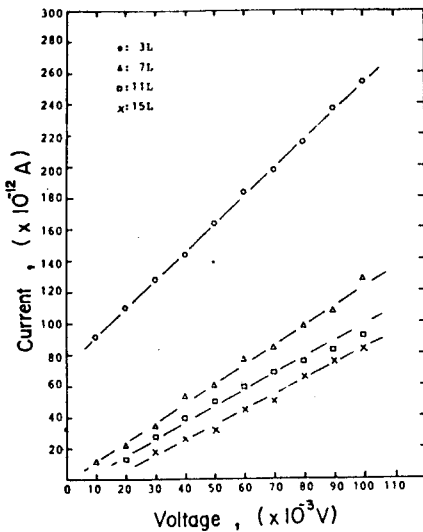


그림 6. 각 층의 전압-전류(I-V) 특성

그림 7은 그림 6의 I-V 특성으로부터 수직 방향으로의 도전율  $\sigma_{\perp}$ 를 구하고 층수별로 도전율의 분포상태를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 도전율  $\sigma_{\perp}$ 은 넓은 범위에 걸쳐 산만하게 분포되어 있다. 그러나 누적층수가 증가할수록 도전율의 분산폭이 크게 감소되고 있는데 이는 누적층수가 증가할수록 막의 누적상태가 균일하게 이루어 지는 것으로 추정할 수 있게한다.

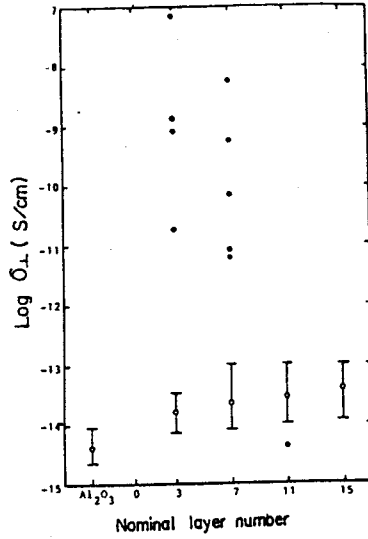


그림 7. 각 층의 도전율

4. 이방성 전기전도 현상

본 시도는 LB막으로 제작할 경우 그 구조를 그림 8과같이 나타낼 수 있는데 시트의 성분으로 보아 방향에 따라 전기 전도가 매우 다른 것으로 생각 되고 있다.

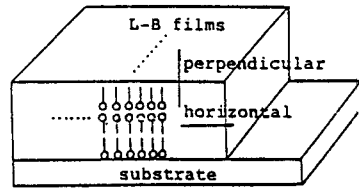


그림 8. LB막의 누적 상태

그림 6에서 알 수 있듯이 기판과 수직방향 도전율  $\sigma_{\perp}$ 은  $10^{13} \sim 10^{15}$  S/cm(절연성)인데 반하여 기판과 수평방향 도전율의  $\sigma_{\parallel}$ 은  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  S/cm(반도체성)로, 방향에 따른 도전율의 차이가 약  $10^{-7} \sim 10^{12}$  S/cm로 관측 되고 있다. 이러한 큰 이방성의 원인에 대해서는 좀더 연구가 필요하겠지만, 예상되는 것은 수직 방향의 값은 절연성으로 알려진 알킬기(alkyl group) 성분이 기판(또는 전극)에 수직으로 흡착되어 그 방향으로의 전도전류가 관측 되었고, 수평 방향의 값은 시트가 갖고 있는 donor와 acceptor의 구조에 따른 carrier의 이동이 관측되었기 때문이라 생각된다.

5. 이상(異常) 전압-전류 특성

그림 6에서 관측한 기판과 수직 방향의 전압-전류특성은 오옴의 법칙이 성립하는  $10^2 \sim 10^4$  V(전계 E는 약  $10^3 \sim 10^4$  V/cm)의 영역에서 관측한 결과이다.

그림 9의 a는 7층(약 343 Å)으로 제작한 시료에 이보다 더욱 높은 10 V (전계 E는 약  $10^6$  V/cm)까지의 전압-전류 특성을 관측한 것이다. 그림에서 볼때 전압 0.1 V까지는 전류 크기가 비례적으로 증가하고, 그 이상이 되면 전압 증가에 따라 급격한 전류 증가를 나타내고 있으며, 5 V 이상이 되면 일반적인 전기 집연체의 파괴 특성으로 이행되는 현상과는 달리, 전도 전류의 크기가  $10^{-9}$  A 정도에서  $10^{-4}$  A 정도로 급격히 떨어지는 이상 전압-전류 특성(abnormal I-V characteristics)이 관측되었다. 또한 2, 3회의 반복 측정시에는 이와같은 전류의 재현성은 나타나지 않으며 다만 그림 9의 b와 같은 전압-전류 특성이 나타나고 있다. 이때의 전압-전류 특성은 재현성이 있고 도전을  $\sigma_{\parallel}$ 는 약  $10^{17}$  S/cm으로 우수한 절연성을 보이고 있으며, 그림 6의 도전율과는  $10^{-3}$  S/cm의 차이를 보이고 있다.

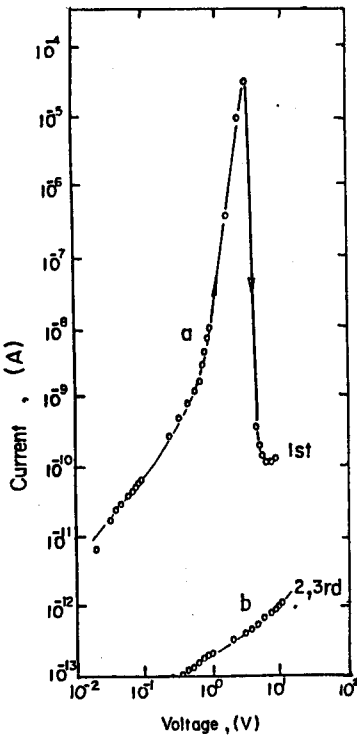


그림 9. 이상 전압-전류 특성

이와 같은 현상의 원인에 대해서는 앞으로 더욱 연구가 필요하겠지만, 현재로서는 LB 막에 고전계가 인가되면 전계에 의하여 그 방향으로의 분자 배열이 안정하게 되어 알킬기(alkyl group)에 의한 집연성이 커지므로서 나타나는 것이라고 추측되고 있다.

## 6. 결 론

본 연구자들은 기능성 유기초박막소자를 개발하고자 하였다. 유기물인 TCNQ에 N-pyridinium bromide를 착체로 합성한다면 LB막으로 제작하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- I) 제작된 LB막을 U-V, capacitance 그리고 도전율등의 측정으로 막이 형성 되었음을 확인할 수 있었다.
- II) (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 LB막에서 기판과 수직방향의 도전을  $10^{14}$  S/cm(절연성)과 수평방향의 도전을 약  $10^3 \sim 10^6$  S/cm(반도체성)에서 그 차이가  $10^7 \sim 10^{12}$  S/cm으로 큰 이방성 전기전도 현상이 나타나고 있음을 관측하였다.
- III) 수직방향의 I-V특성에서 고전계(E는  $10^6$  V/cm)가 인가되면 전류는 급격한 하락을 보이며 이와같은 현상은 1회에만 관측된다. 그후의 도전율은 반복 측정시  $10^{17}$  S/cm 정도로 안정되며 매우 우수한 절연성이 나타나고 있음을 관측하였다.

## 참고 문헌

- 1) 강 도열, 이 원재, 정 순옥, 남 기대, 손 병정 "n-Dodecyl-tetracyanoquinodimethane 의 합성 (I)", 대한전기학회 40주년 기념 학술대회(1987.11)
- 2) 강 도열, "Langmuir-Blodgett 법과 Resist제", 전기학회지, 제36권, 제2호, pp. 34-42(1987)
- 3) 권 영수, Taro Hino, 강 도열, "Measurements of Polarization in L-B Films by Thermally Stimulated Current", 일본전기학회 논문지A, vol. 107, No. 9(1987)
- 4) 권 영수, T. Hino, 강 도열, "LB초박막 Hetero구조에서 내장전계의 발생", 대한전기학회 40주년 기념 학술대회(1987.11)
- 5) 권 영수, 강 도열, "기능소자 개발의 행방(I), 진공관, 트랜지스터, LSI 그리고...?", 대한전기학회지, vol. 37, No. 8, pp. 51-56(1988)
- 6) 권 영수, 강 도열, "신기능소자 개발의 행방(II), 분자Electronics", 대한전기학회지, vol. 37, No. 11, (1988) 게재예정
- 7) 강 도열, M. Iwamoto, "Thermally Stimulated Current in Conducting Langmuir - Blodgett Films", 대한전기학회 논문지, (1988) 심사중
- 8) T. Hino, M. Kushida, "New Phenomenon in Ultra High Electrical Field on Polyimide Langmuir-Blodgett Thin Insulating Films", J. IEE, vol 107-A, No. 3, pp. 142-148(1987)
- 9) T. Nakamura, F. Takei, M. Tanaka et al, Chem. Lett. 709(1986)
- 10) T. Nakamura, M. Tanaka et al, "Orientation Control of N-Alkylpyridinium TCNQ Langmuir-Blodgett Films by Preparation Temperature and Its Effect on Electrical Conductivity", J. J. Chem. Soc., No. 3, pp. 281-287(1986)