(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막에서 부성저항현상

°서 태 석*, 최 명 규**, 이 원 재**, 손 병 청#, 권 영 수##, 강 도 열*

* 홍익대(전기 · 제어) ** 경원전문대(전자) # 홍익대(화공) ## 동아대(전기)

Synthesis of (N-docosyl pyridinium)-TCNQ (1:1) complex and Negative Resistance Phenomena in Langmuir-Blodgett Ultra Thin Films

°T.S. Seo*, M.K. Choi**, W.J. Lee**, B.C. Shon*, Y.S. Kwon##, D.Y. Kang*

* Hong Ik(Elec. & Ctrl.) ** Kyung Won(Elec.) # Hong Ik(Chem.) ## Dong A (Elec.)

〈Abstract〉

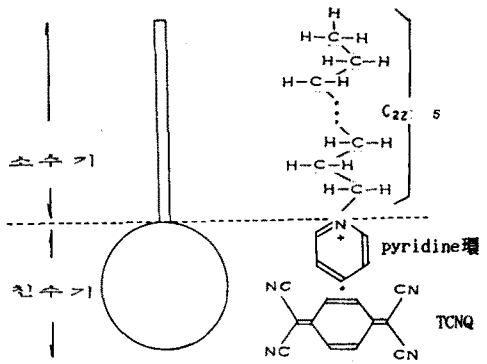
For the purpose of fabricating of LB Ultra Thin Films, (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) complex is synthesized. This specimen is verified by U.V, I.R and elemental analyzer. In fabricated LB films with this, as a measurements of electrical conduction characteristics in perpendicular direction, this films have characteristics of insulator(about 10^{-14} S/cm). And negative resistance phenomena are observed in I-V characteristics of this films.

1. 서 론

유기물에서는 단분자 level에서의 화학적 변화를 이용할 수 있기 때문에 무기물 보다 더욱 함축성 있는 정보저장 및 제어가 가능하고, 초박막(Å-order)으로 제작이 가능하다는 점에서 최근의 전기 · 전자재료분야에서는 무기물보다 유기물쪽에 더 큰 관심을 기울이고 있다. 특히 단분자두께(Å-order)의 초박막을 제작할 수 있는 Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 분자의 배향 · 배열과 막의 두께 제어가 가능하고,상온 · 상압하에서의 process이어서 에너지가 매우 적게든다는 특징이 있다. 따라서 최근 국제적인 관심의 대상이 되고 있다.[1,2] 본 연구에서는, LB막을 누적하기 위한 성막분자를 화학적으로 합성하여 이를 확인하였으며, 누적한 초박막 (LB막)의 전기적인 특성에 관하여 측정하였는데, 특히 전압-전류특성 실험을 통하여 부성저항현상이 관측되고 있어 이에 보고하고자 한다.

2. 성막물질의 합성과 확인

유기분자를 LB 막으로 누적하기 위해서는 한 분자내에 친수기(hydrophilic group)와 소수기(hydrophobic group)를 적절히 공유하는 양친매성 분자구조를 이루어야 한다. 따라서 본 연구자들은 n-docosyl pyridinium bromide와 LiTCNQ착체를 합성하여 이로부터 그림 1에서와 같이 pyridine環과 TCNQ를 친수기로 하고, alkyl基($n\text{-}C_{22}H_{45}$)를 소수기로 하는 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1) 착체의 유기분자를 합성하였다.



(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체

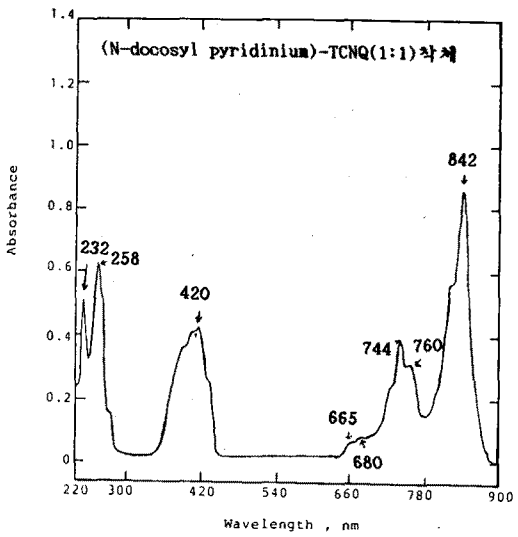
〈 그림 1. 성막분자의 구조 〉

합성한 시료의 확인을 위하여 원소분석기로 C와 H, 그리고 N의 비율을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다. 측정결과에서 실험치와 이론치(괄호안의 수치)가 잘 일치하고 있어 시료가 잘 합성되어 있음을 알 수 있었다.

표 1. 합성한 성막물질의 원소분석과 수율

생 성 물	수 율 (%)	원소분석:측정(계산)		
		C	H	N
(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체	83.5	79.12 (79.01)	9.21 (9.18)	11.72 (11.81)

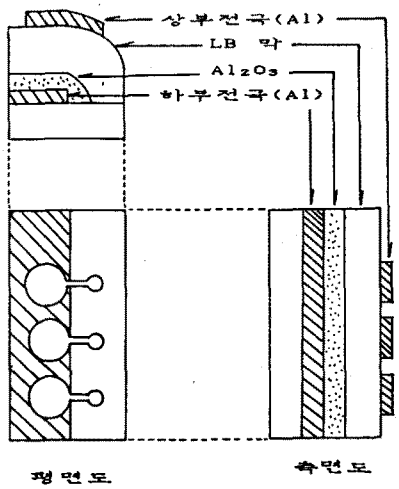
또한 합성한 성막물질에 U.V(Ultra Violet)를 조사하여 측정한 흡수 spectra를 그림 2에 도시하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이, 842,420 nm에서 major maxima 흡수spectra가 나타나고, 760,744,680,665 nm에서 minor band 흡수 spectra가 나타나고 있어 TCNQ 음이온기를 확인할 수 있었으며, 258, 232 nm에 pyridinium 양이온의 흡수 spectra가 나타나고 있어 성막물질의 구조를 확인할 수 있었다. 한편, I.R spectra를 통하여 합성한 성막물질이(N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체의 구조임을 확인할 수 있었다.[3)]



< 그림 2. 합성한 성막물질의 U.V spectra >

3. 측정용 LB막 소자의 제작

초음파로 수 회 세척한 slide glass 위에 하부전극으로 알루미늄을 진공증착(약 2×10^{-5} Torr)하고 이것을 기판으로 하여 Y-형으로 LB 막을 각각 3~15층(147~735Å) 누적하였다. 이때 subphase는 초순수(10^{12} Ωcm이상)를 이용하였으며, 용매는 acetonitrile 과 benzene 의 (1:1) 혼합용매를 사용하였다. 또한 LB막을 누적한 후 그 위에 다시 상부전극으로 알루미늄을 증착시켜 그림 3 과 같이 Al/Al_2O_3/ LB Films/Al 인 MIM (Metal-Insulator-Metal) 구조의 측정용 소자로 제작하여 사용하였다.

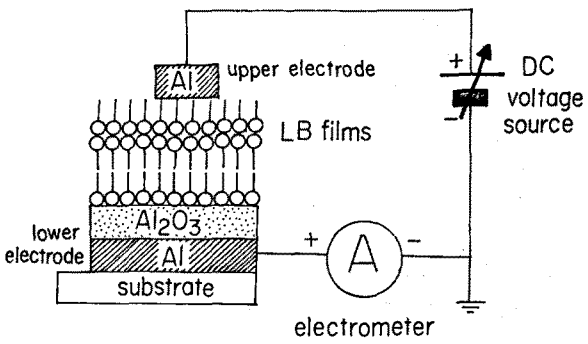


< 그림 3. 측정용 LB막 소자의 구조 >

4. LB 초박막의 전기적 특성

(1) 도전율 측정

측정용 LB막 소자를 이용하여 그림 4와 같은 측정회로로 LB막 수직방향의 전압-전류특성을 측정하였다. 측정 전류값은 흡수전류현상을 고려하여 전압인가 후 1분후의 값을 측정하였다.

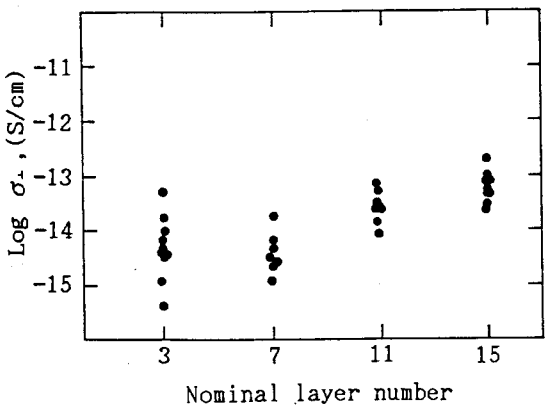


< 그림 4. LB막 수직방향의 I-V특성 측정회로 >

막 수직방향에 대한 ohmic한 영역(0.1~1.0 V)에서의 전압-전류특성을 여러개의 시료로 반복측정한 후 식(1)의 관계로 부터 막 수직방향의 도전율(conductivity)을 계산하여 각 층수에 따라 분포된 값을 나타내면 그림 5와같다.

$$\sigma_{\perp} = \frac{d_{ox} + l \cdot N}{R \cdot S} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

여기서, R : 전압-전류특성에서 구한 기울기[Ω]
S : 전극면적
l : LB막의 1층당 두께[≃49Å][4]
d_{ox}: Al_2O_3의 두께
N : LB막의 누적층수

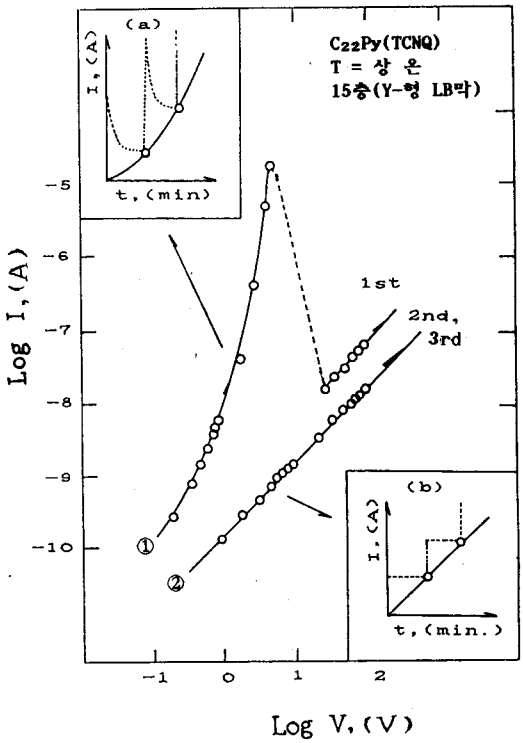


< 그림 5. LB막 수직방향의 도전율 분산 >

도시된 결과에서 막 수직방향의 도전율은 대체로 10^{-14} ~10^{-15} S/cm 영역에 고루 분포하고 있으며, 양호한 절연성을 나타내고 있다. 이는 기판에 대하여 수직으로 배향된 소수기 부분, 즉 화학적으로 결합이 안정한 alkyl基(절연성으로 알려져 있다[4,7])에 의한 전도전류가 관측된것으로 생각된다.

(2) 부성 전압-전류현상

그림 6 은 누적층수가 15 층인 LB 막의 I - V 특성을 나타낸 것이다. ①의 곡선은 소자를 제작하여 처음으로 측정한 특성이다. 5 V (0.65 MV/cm) 부근에서 부터 전류는 2.0 × 10^{-5} (A)까지 급격히 상승한 후 1.5 × 10^{-8} (A)으로 급격히 하강하는 負性抵抗(Negative Resistance)現像을 나타내고 있으며, 그후 전류는 1.5×10^{-8} (A) 에서 직선적으로 증가하는 현상을 보이고 있다. 그러나, 두번째 측정부터는 이와같은 부성저항특성의 재현성은 보이지 않고 있으며, ②의 곡선과 같이 ohmic한 전압-전류특성이 반복하여 관측이 되고있다. 또한 다른 층수(3,7,11층)의 LB 막에서도 역시 이와 유사한 부성저항현상을 보이고 있다.



< 그림 6. LB 막의 부성 전압-전류특성 >

그림 6에서 (a) 는 처녀시료에서 부성저항현상이 나타나기 이전까지의 전류-시간 특성이다. 전류 - 시간 특성에서 알 수 있는 바와 같이 부성저항현상이 나타나기 이전에는 유전재료의 일반적인 특징인 흡수전류의 특성이 나타나고 있으나 부성저항현상이 나타난 이후에는 그림(b)에 보이는 바와 같이 흡수전류현상이 보이지 않고 있다. 한편 처녀시료에서 부성저항현상이 나타난 이후에는 전압을 다시 증감하여도 흡수전류현상은 보이지 않을 뿐 아니라 우수한 절연성저항(≃10^{16} Ω · cm)을 보이고 있다.

이와 같은 현상에 대해서 아직 그 원인이 명확하지 않지만, 박막인 경우 시료내의 공간전하의 축적이 원인일 것이라는 보고가[5,6] 지배적인 생각이다. 그러나 부성저항현상이 관측된 후 절연성이 더욱 향상되었다는 점과 전류-시간특성에서 흡수전류가 관측되지않는 저항체의 특성(그림 6- (b))을 나타낸다는 점에서 공간전하이외에도 다른 원인이 있을것으로 추측이 되기때문에, 보다 더 구체적인 원인을 규명하기 위해서는 지속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구자들은 초박막 소자제작의 지속적인 연구과제중의 하나로 (N-docosyl pyridinium)-TCNQ(1:1)착체를 합성하고 이를 LB막으로 제작하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 합성한 성막물질에 대하여 원소분석과 U.V 측정 등을 통하여 생성물이 잘 합성되어 있음을 확인할 수 있었다.

2) 누적된 LB초박막의 수직방향에 대한 전압-전류특성에서 도전율이 약 10^{-14}S/cm의 양호한 절연성이 나타남을 관측하였다.

3) 또한 LB초박막의 수직방향에 대한 전압-전류특성에서 부성저항현상을 나타남을 관측하였다. 부성저항현상이 나타나기 이전의 처녀시료에서는 유전체의 일반적인 특성(흡수전류현상)을 보이나, 부성저항현상이 나타난 이후에 이와같은 현상은 재현되지 않으며 우수한 저항체의 특성이 나타남을 관측하였다.

참 고 문 헌

1) 권영수,강도열,"신기능소자 개발의 행방(I),진공관,트랜지스터, LSI 그리고...?",대한전기학회지,Vol.37,No.8,pp.51-56,1988.

2) 岩本光正,森泉豊榮 外,"小特輯:電氣電子材料からみた有機超薄膜の作製法と企待される應用分野", 日本電氣學會誌,107卷,9號,pp.871-895,1987.

3) 정순욱 박사학위논문,"(N-alkyl pyridinium)-TCNQ(1:2)착체의 합성과 Langmuir-Blodgett 초박막의 전기적 특성",홍익대학교,1988.

4) 中村貴義,田中基雄 外,"N-(長鎖アルキル)ピリジウムTCNQ錯體單分子の膜溫度による配列制御および其の累積膜傳導性",日本化學會誌,No.3,pp.281-287,1986.

5) Y.Miyoshi,K.Chino,"Electrical Propertiesof Polyethylene Single Crystals",J.J.Appl.Phys.,Vol.6,No.2,pp.181-190,1967.

6) T.W.Hickmott,"Electro Emission,Electroluminescence, and Voltage-Controlled Negative-Resistance in Al-Al_2O_3-Au Diodes",J.Appl.Phys.,Vol.36,pp.1885-1896,1965.

7) 權 寧守 博士學位論文,"LB超薄膜ヘテロ構造の電荷現象と傳導機構に關する研究",日本東京工業大學,1987