

# 인가 전압 형태 및 온도에 따른 C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB막의 전기적 특성

<sup>1</sup>송일석<sup>1</sup>, 유덕선<sup>2</sup>, 김영관<sup>3</sup>, 김태환<sup>4</sup>, 강도열<sup>1</sup>

홍익대학교 1: 전기제어공학과, 2: 과학기술연구소, 3: 기초과학과 4: 물리학과

## Electrical properties of C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on a type of applied voltage and temperature

Il-Seok Song<sup>1</sup>, Deok-Son Yoo<sup>2</sup>, Young-Kwan Kim<sup>3</sup>, Tae-Wan Kim<sup>4</sup>, Dou-Yol Kang<sup>1</sup>

1: Dept. of Electrical and Control Engineering, Hong-Ik Univ.

2: Scientific & Technology Inst, Hong-Ik Univ.

3: Dept of Basic Science, Hong-Ik Univ.

4: Dept. of Physics, Hong-Ik Univ.

### ABSTRACT

Electrical properties of C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett(LB) films are reported depending on a type of applied voltage and temperature. A conductivity was identified to be anisotropic with a ratio of  $\sigma_{||} / \sigma_{\perp} \approx 10^7$  at room temperature. The I-V characteristics along the film surface direction show an ohmic behavior up to a few hundred volts. But the I-V characteristics in the vertical direction display an ohmic behavior for low electric field, and a nonohmic behavior for high-electric field. This nonohmic behavior has already been interpreted as a conduction mechanism of space-charge limited current and Schottky effect near the electric-field strength of  $10^6$  V/cm. When the electric field exceeds further, there is anomalous phenomena similar to breakdown.

From the study of I-V characteristics with the application of step or pulse voltage, we have found that the breakdown voltage shifts to higher one as the step or pulse interval becomes shorter. These results indicate that the breakdown is due to both electrical and thermal effect. To see the influence of temperature, current was measured as function of temperature with several bias voltages, which are lower than that of breakdown. It shows that the current increases about 3 orders of magnitude near 60~70°C, and remains constant for a while up to 140°C and then suddenly drops. Arachidic acid was used to compare with C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB films

최근 유기물을 이용한 분자전자 소자에 대한 관심이 증가되고 있으며, 이를 위해서는 무엇보다도 초박막의 제작이 필요하다. 초박막의 제작 방법에는 여러가지가 있지만 제작 방법, 소재의 다양성, 그리고 경제적인 측면 등에서 장점을 지니고 있는 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 일본을 비롯한 선진국에서 많은 연구가 진행되고 있다. [1] 유기 초박막을 이용하여 소자로 응용하기 위해서는 초박막의 전기적, 열적 특성 등을 이해하고 있어야 하므로 이에 대한 기초적인 연구가 필요하다.

본 연구실에서는 이미 상온에서 측정된 C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB막의 이방성 전기전도 특성에 대하여 발표한 바 있다. [2] 수평 방향(막의 표면에 평행인 방향)의 전기 전도도는 수직 방향에 비해 10<sup>7</sup>배 정도 크게 나타났으며, 수직 방향의 전도도는 약 10<sup>-14</sup>S/cm 으로 관찰되었다. 수직 방향에서의 전류-전압(I-V) 특성을 살펴보면, 저전계에서는 ohmic 현상이 관찰되었으며, 전계가 증가함에 따라 전류가 비 ohmic 으로 증가함을 알 수 있었다. 고전계 (~10<sup>6</sup>V/cm 이상)에서는 전류가 10<sup>3</sup>배 이상 상승하다가 급격히 감소하는 부정 저항 현상과 비슷한 이상 현상이 발견되었다.

본 연구에서는 이러한 수직 방향에서의 이상 현상 원인을 규명하기 위하여, 양친매성 유기 화합물인 C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB막을 사용하여 주로 고전계에서의 전류-전압(I-V) 특성과 전류-온도(I-T) 특성 등을 연구하였다.

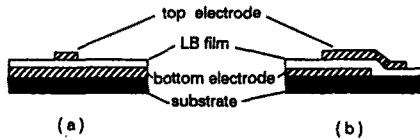
### II. 실험 방법

C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB막의 전류-전압 특성 및 전류-온도 특성을 전압 인가 형태(step 또는 pulse) 및 승온 속도의 변화를 통하여 조사하였다. 사용한 시료는 주로 C<sub>22</sub>-Quinolinium(TCNQ) LB막이며, 이와 비교하기 위하여 arachidic acid를 이용하였다.

### I. 서론

시편의 제작을 위해 먼저 광학 현미경용 slide glass 기판을 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 순수한 물(약 18MΩ·cm)에 각각 30분씩 3회 세척한 후, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 용해한 용액에 12시간 침적하여 친수 처리를 하였다.[2] 친수 처리한 유리 기판을 초음파 세척기에 순수로 30분씩 3회 세척한 후 오븐에서 건조시켰다. 이렇게 처리한 유리 기판 위에 10<sup>-5</sup> Torr의 압력하에서 Al을 진공 증착하여 하부 전극을 만들었고, 그 위에 LB막을 누적하였다.

LB막 누적을 위한 자세한 조건은 π-A isotherm에 관한 연구를 통하여 이미 발표한 바 있다.[2] C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNO) LB막은 45mN/m의 표면압에서 Z-형태의 LB막을 누적하였고, arachidic acid는 30mN/m의 표면압에서 Y-형태의 LB막을 누적하였다.[3] 이와 같이 제작된 LB막 위에 Al을 다시 진공 증착하여 상부 전극을 형성하였다. 그림 1은 제작된 시편의 단면도이다.



(그림 1) 시편의 단면도.

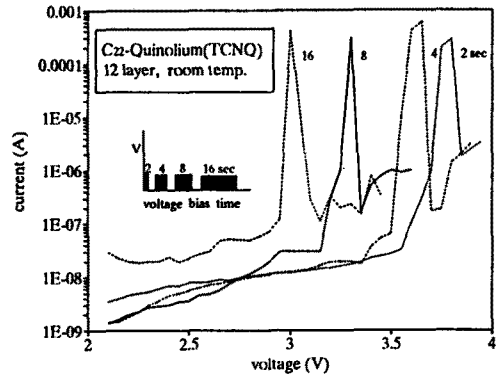
이와 같은 과정으로 제작된 시편의 상부 및 하부 전극에 직경 50μm의 도선을 이용하여 Keithley 238에 연결하였다. Keithley 238은 전압을 공급하는 동시에 전류를 측정할 수 있으며 computer로 제어가 가능하다. 인가 전압 형태에 따른 전기적 특성 실험은 전압 인가시 인가 시간의 주기를 각각 달리하였을 때 나타난 전류를 측정한 것이며, 또한 전압 인가의 형태를 변화시키며 전류를 측정하였다. 온도에 따른 전기적 특성을 조사하기 위해 항온조에 시료를 넣고 승온 속도를 변화시키며 전압 인가에 따른 전류의 변화를 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

그림 2와 그림 3은 상에서 측정된 C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNO) LB막의 수직 방향의 전류-전압 특성이다. 이상 현상이 나타나기 전까지는 ohmic, 공간 전하 제한 전류, Schottky 효과 등으로 잘 설명될 수 있으나,[4] 본 연구에서는 이상 현상 부분에 중점을 두어 고전계하에서의 특성을 주로 연구하였다. 이와 같은 이상 현상이 전계에 의해 발생한다고 하면 step 또는 pulse등의 형태로 전압을 인가하여도 같은 현상이 일어나야 할 것으로 예상된다. 그러나 전류의 증가는 joule 열을 수반하게 되고 이로 인하여 이상 현상에 영향을 받을 것으로 판단되어 이에 대한 연구를 하였다.

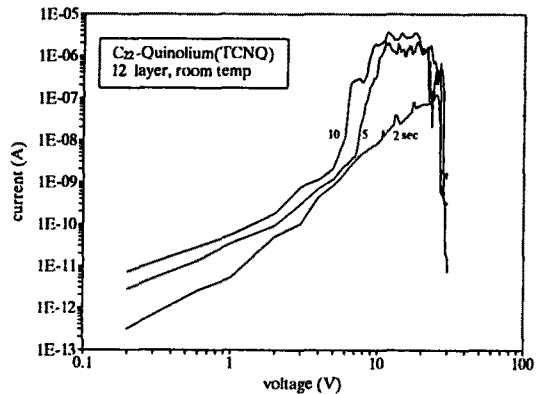
그림 2는 LB막에 전압을 pulse 형태로 인가하여 전압 인가

시간의 변화에 따른 전류-전압 특성이다, pulse 인가 시간은 각각 2, 4, 8, 16초씩 인가하고, pulse와 pulse 사이의 시간은 4초로 동일하게 하였다. 그 결과 전압인가 시간이 길어질수록 이상 현상이 발생하는 전계가 낮아짐을 알 수 있다.



(그림 2) pulse 형태로 전압을 인가하고 인가 시간을 변화시켰을때의 전류-전압 특성 (2, 4, 8, 16s).

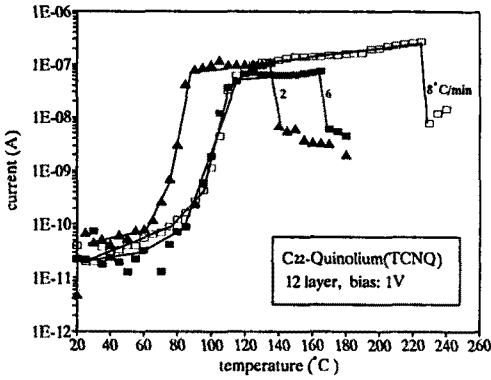
그림 3은 전압을 step 형태로 인가해서 나타난 전류-전압 특성으로서 전압 인가 시간 변화에 따른 특성이다. 그림 2와 마찬가지로 전압 인가 시간이 길어질수록 이상 현상 발생 전계가 낮아짐을 알 수 있다. 또한 여기서 알 수 있는 사항은 전극 형태에 따른 LB막의 전기적 특성인데, 그림 2의 경우는 그림 1(a)의 전극을 사용하였으며, 그림 3은 그림 1(b)의 전극을 사용하였다.



(그림 3) step 형태로 전압을 인가하여 인가 시간만을 변화 시켰을 때의 전류-전압 특성(4, 8, 16s).

위 실험에서 전압 인가 시간이 길다는 것은 joule 열의 발생이 상대적으로 크다는 것으로 이와 같은 이상 현상의 발생 원인을 전계에 의한 효과와 전압 인가시 발생하는 joule 열의 영향에 의한 2가지 원인으로 생각해 볼 수 있다.

다음은 열이 미치는 영향을 조사하기 위해 전류-온도 실험을 하였다. 그림 4는 C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNQ) LB막의 온도 변화에 따른 전류-온도 특성으로 승온 속도에 따른 변화이다. 2 °C/min 승온 속도의 경우, 전류는 70°C 근처에서 10<sup>3</sup>배 증가하고, 140°C 근처에서 10<sup>4</sup>배 정도 감소한다. 일반적으로 140°C 근처에서의 전류의 감소 비율은 70°C 근처의 전류 증가비보다 크게 나타나고 있다. 승온 속도가 빠를수록 이상 현상이 늦게 일어남을 알 수가 있는데, 이는 시료를 통한 열의 확산에 시간이 걸리기 때문으로 보인다. 또한 이와 같은 실험 결과로 이상 현상의 원인이 온도에 의한 것일 수도 있다고 생각된다.

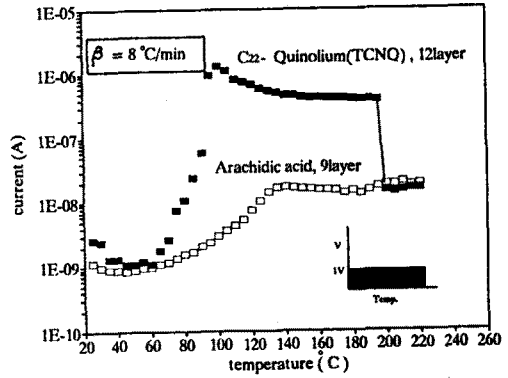


(그림 4) 승온속도 변화에 따른 전류-온도 특성 (2, 6, 8°C/min).

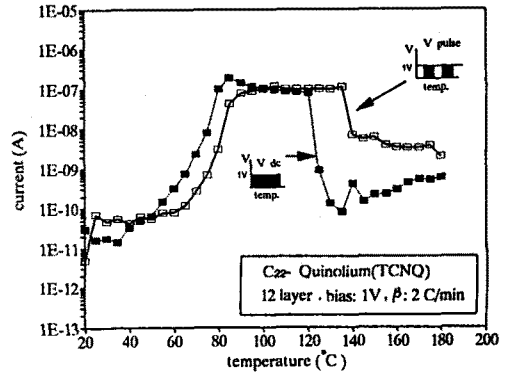
온도의 증가는 시료를 구성하고 있는 분자 특성에 어떠한 영향을 미칠 수가 있다. 그림 5는 12층의 C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNQ)와 9층의 arachidic acid LB막의 온도에 따른 전류의 변화를 비교하기 위한 그림이다. 승온 속도는 8°C/min으로 하였고, 전압 인가 방법은 1V의 직류 전압을 계속 인가하였다. C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNQ) LB막은 약 90°C 까지, 그리고 arachidic acid는 120°C 정도까지 온도 상승에 따라 전류의 증가가 보이고 있다. 이는 알킬 chain의 녹는점이 50°C 부근이므로 이러한 온도 범위(25~120°C)에서는 두시료의 전류-온도 특성이 알킬 chain에 의해 나타나고 그 이상의 고온에서는 각 시료의 친수기를 구성하고 있는 좀 더 높은 녹는점을 가진 서로 다른 분자에 의해 나타난다고 예상하고 있다.

끝으로 전류-온도 특성 실험에서 전압인가 형태 (1V pulse와 직류 전압)에 따른 실험을 하였다. 그림 6에서 보듯이 직류 bias를 인가한 경우 이상 현상의 발생이 낮은 온도에서 발생함을 알 수 있다.

이상과 같은 실험결과로 볼때, 직류 전압 특성에서의 이상 현상은 전계와 온도의 영향이 복합적으로 일어나는 것을 알 수 있다.



(그림 5) C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNQ)과 Arachidic acid의 전류-온도 특성.



(그림 6) 전압 인가 형태에 따른 전류-온도 특성.

## N. 결론

C<sub>22</sub>-Quinolium(TCNQ) LB막을 이용하여 수직 방향의 전류-전압 특성을 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 전기전도 현상을 ohmic, 공간 전하 제한 전류, Schottky 효과 등으로 이해할 수 있으며, 고전계에서는 이상 현상이 있음을 알았다.
- 2) step 또는 pulse로 전압을 인가하거나, 인가 시간만을 변화시켰을 때 이상 현상에 있음을 알았다.
- 3) 이상 현상 발생원인을 전계에 의한 효과 이외에 joule 열의 발생등에 의한 열적 효과가 내포되어 있음을 알았다.

## 참고문헌

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic, Boston, 1991.
- [2] 김태완, 박승규, 홍연식, 홍진표, 강도열, "박막의 누적 조건, 확인 및 전기적인 특성", 전기전자재료학회지, 5(4), 51 (1992).
- [3] 김태완, 홍연식, 송일석, 홍진표, 강도열, "The Thickness Measurement of LB film by using Mechanical Method", Proceeding of Second Conference on Molelecular Electronic Devices, 1992.
- [4] Nobuhiro Gemma, Koichi Mizushima, Akira Miura, and Makato Azuma, "The transport mechanism of stearic acid LB films on metal and semiconductor substrate", *Synthetic metals*, 18, 809 (1987)