

DMVT LB막의 물성 및 전기적 특성

이용수*, 신동명**, 김유진**, 강도열*
* : 홍익대학교 전자전기공학과 ** : 홍익대학교 화학공학과

Physical and Electrical Properties of DMVT LB films

Yong-Soo Lee : Dept. of Electronic and Electrical Eng., Hongik Univ.

Dong-Myung Shin : Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.

Eugene Kim : Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.

Dou-Yol Kang : Dept. of Electronic and Electrical Eng., Hongik Univ.

Abstract - In conducting systems based on Langmuir - Blodgett (LB) films, tetracyanoquinodimethane(TCNQ) derivatives have been extensively studied as electron acceptor molecules. We have fabricated N-docosyl N'-methyl viologen diTCNQ (DMVT) anion radical LB film and investigated the FT-IR, ESR, and AFM images as the optical, magnetic properties and morphology of the LB film. We have measured in-plane electrical conductivity with number of layers. The in-plane conductivities are approximately $10^{-7} \sim 10^{-6}$ S/cm.

1. 서 론

최근들어 분자전자소자의 개발이라는 목표 하에 기존의 무기 재료를 대체할 수 있는 유기 재료를 이용한 전기전자소자 개발을 위한 기초 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 유기 재료를 이용한 소자 제작에는 박막화가 필요한데, 본 연구에서 사용된 Langmuir-Blodgett(LB)법은 A급 두께의 초박막 제작이 가능하고, 분자의 배열과 배향을 인위적으로 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다[1][2].

유기물은 일반적으로 절연성이 강하게 나타나지만 유기물에 전도성을 부여한 tetracyanoquinodimethane(TCNQ) 등의 합성으로 인해 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 연구실에서도 TCNQ 유도체인 N-docosylpyridinium(TCNQ), N-docosyl-quinolinium(TCNQ), N-octadecylviologen (TCNQ^-)₂ 등을 이용한 LB막의 제작과 광학적 및 구조적 특성, 전기전도현상 등에 관하여 연구 발표한 바 있다[3][4][5].

본 논문에서는 N-docosyl N'-methyl viologen

diTCNQ (DMVT)를 LB막으로 제작한 후 FT-IR, ESR, AFM image 등을 측정하여 광학적 및 자기적 특성, 표면 특성 등을 연구하였고, 누적 층수에 따른 수평 방향의 전기전도도를 측정하였다.

2. 실험 결과 및 검토

2.1 성막물질 및 LB막 제작

그림 1은 본 실험에서 사용된 DMVT의 구조를 나타내고 있다. 친수기 부분으로 TCNQ anion radical과 viologen cation이 있고, 소수기 부분으로서 CH_3 와 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$ 의 alkyl chain으로 이루어져 있다.

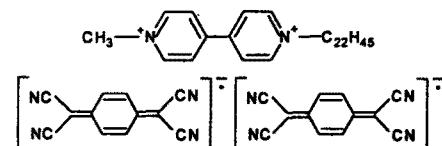


그림 1. 성막 물질의 구조.

적정한 조건에서 LB막을 제작하기 위해 π -A isotherm을 측정하였고[6], subphase로는 2차 중류된 초순수($18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 사용하였으며, Y형의 LB막 누적이 가능함을 확인하였다[7].

2.2 FT-IR spectrum

FT-IR spectrum은 분자 내의 진동 등 구조를 확인할 수 있는 방법으로서, 그림 2는 DMVT LB막 60층에 대한 FT-IR spectrum이다 (Si-wafer). $2920, 2851\text{cm}^{-1}$ 에서 CH_2 에 의한 비대칭 및 대칭 신축 진동이 나타났으며, peak의 shift

가 없는 것으로 보아 alkyl chain의 배열이 잘 이루어져 있는 것으로 보이며[8], 2182cm^{-1} 에서는 C≡N 신축 진동이 나타났다. 또한 1470cm^{-1} 에서는 CH₂ scissoring mode가 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 N-docosylpyridinium (TCNQ) 등과 거의 비슷한 형태임을 확인할 수 있었다[9].

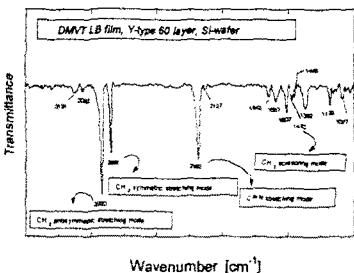


그림 2. DMVT LB막의 FT-IR spectrum.

2. 3 Electron spin resonance(ESR)

ESR은 상자성 물질의 비공유 전자쌍에 의한 흡수 spectrum으로 그 전자상태나 주위의 환경에 대한 정보를 제공하는 방법이다[2]. 그림 3과 4는 quartz($3 \times 15\text{mm}^2$)에 누적된 DMVT LB막의 ESR 신호이다. 그림 3은 신호의 선폭과 입사 각도와의 관계로서 각도에 의존적인 비동방성(anisotropy)을 나타내고 있다. 그림 4는 107K~395K의 온도 범위에서 DMVT LB막의 온도에 대한 신호의 선폭과의 관계이다. 348K에서 신호의 선폭의 변화가 일어남을 확인할 수 있으며, 이 부분에서 전자 이동에 의한 전기전도의 상승이 추론된다. 또한 395K 이상에서는 LB막 자체가 변질되는 것으로 확인되었다.

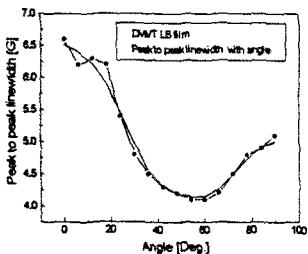


그림 3. DMVT LB막의 ESR-각도 특성.

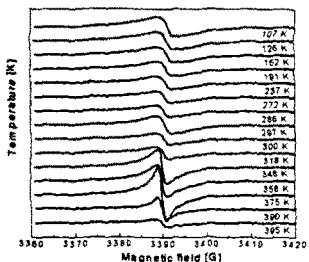


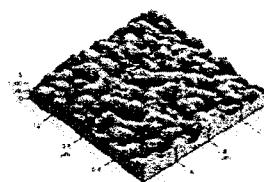
그림 4. DMVT LB막의 ESR-온도 특성.

2. 4 AFM image

그림 5는 DMVT LB막 25층의 AFM image이다($1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$). 전체적으로 균일한 표면 상태를 갖는 것으로 확인되었으며, 균일한 grain들이 형성되는 것으로 나타났다.



(a) 2차원 image



(b) 3차원 image

그림 5. DMVT LB막의 AFM image.

2. 5 수평 방향의 전기전도도

누적된 LB막의 전기적 특성으로서 수평 방향의 전류-전압 관계를 측정한 후, 나타난 저항값을 이용하여 수평 방향의 전기전도도를 계산하였다. 기판으로는 slide glass를 사용하였고, 전극으로는 aluminium을 10^{-5} Torr 에서 진공 증착하여 사용하였다. 전극간 거리는 1mm이고, 측정 장비의 개략도와 구조는 그림 6과 같다. 누적된 LB막의 전기전도도 계산을 위한 두께는 ellipsometry를 이용하여 측정하였고(Si-wafer), 한 층당 두께는 약 28Å으로 나타났다[6].

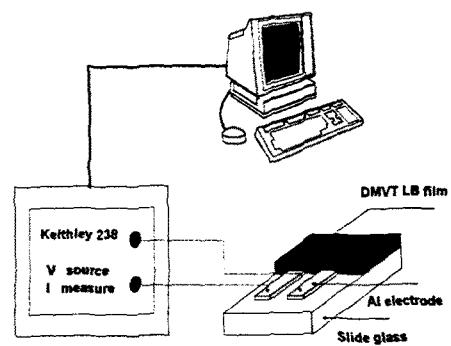


그림 6. I-V 측정 장치의 개략도와 전극 구조.

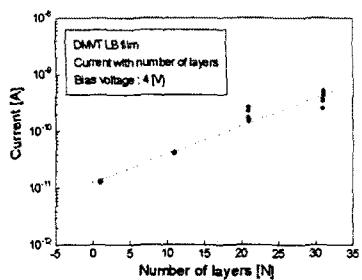


그림 7. 층수에 따른 전류.

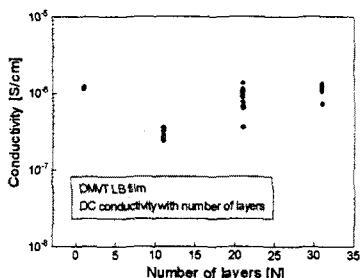


그림 8. 층수에 따른 전기 전도도.

그림 6, 7은 1, 11, 21, 31층에 대한 수평 방향의 전류량과 전기전도도와의 관계이다. 4V의 인가전압 때, 층수가 증가함에 따라 전류의 양이 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있고, 전기전도도는 층수가 증가함에 따라 거의 일정한 값을 가지며 약 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ S/cm의 전도도를 갖는 것으로 확인되었다. 31층에서의 최대 전도도는 약 1.33×10^{-6} S/cm로 나타났다.

3. 결 론

본 연구에서는 TCNQ 유도체의 하나인 DMVT를 LB막으로 제작한 후, 광학적 및 자기적 특성, 표면 특성, 누적 층수에 따른 전기전도도에 관하여 알아보았다. FT-IR spectrum을 통하여 박막내의 분자의 진동에 관한 정보를 확인할 수 있었고, ESR-각도 실험을 통하여 비등방성을 확인했으며, 이것으로부터 박막내 분자의 배향에 관한 정보를 알 수 있었다. 또한 ESR-온도 실험을 통하여 348K부터의 신호의 변화를 확인했으며, 이 부분에서 전자 이동에 의한 전도도의 변화를 추론할 수 있었다. 또한, AFM image로부터 박막의 표면 상태가 균일함을 확인할 수 있었다. 수평 방향의 전류-전압 관계로부터 전기전도도를 계산했으며, 누적 층수에 따라 전도도의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있었고, 약 10^{-6} S/cm 초반에서 10^{-7} S/cm 후반의 전도도가 나타났다.

본 연구는 홍익대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films - An Introduction*, Cambridge University Press, 1996.
- [2] A. Ulman, *An Introduction Ultra thin Organic Films*, Academic press, 1991.
- [3] 신동명, 최강훈, 김정수, 손병청, 강도열, 대한 전기학회 논문지, 41(7), 753, 1992.
- [4] 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, 한국 전기전자재료학회지, 5(4), 411, 1992.
- [5] Dong-Myung Shin, Kang-Hoon Choi, Je-Sang Park, Jong-Sun Choi, and Dou-Yol Kang, *Thin Solid Films*, 284/285, 195, 1996.
- [6] Dong-Myung Shin, Yong-Soo Lee, Tae Wan Kim, and Dou-Yol Kang, *Proceedings of the 5th ICPADM*, 596, 1996.
- [7] 신동명, 이용수, 김태완, 강도열, 한국전기전자 재료학회 추계학술대회 논문집, 195, 1996.
- [8] S. Terashita, Y. Ozaki, H. Yageta, K. Kudo, and K. Iriyama, *Langmuir*, 10, 1807, 1994.
- [9] RUAUDEL-TEIXIER, A. BARRAUD, M. VANDEVYVER, B. BELBEOCH, and M. ROULLIAY, *Journal de chimie physique*, 82, 711, 1985.