

TCNQ 유기초박막의 분자 배향 및 전기적 특성

Molecular orientation and electrical properties of TCNQ ultrathin organic films

이용수 홍익대학교 전기제어공학과
신동명 홍익대학교 화학공학과
김태완 홍익대학교 물리학과
강도열 홍익대학교 전기제어공학과

Yong-Soo Lee Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.
Dong-Myung Shin Dept. of Chemical Eng., Hongik Univ.
Tae Wan Kim Dept. of Physics, Hongik Univ.
Dou-Yol Kang Dept. of Electrical and control Eng., Hongik Univ.

Abstract

A study on the electrical conduction characteristics of the ultrathin organic films is one of the important factors for the development of molecular electronic devices. The Langmuir-Blodgett(LB) technique has recently been attracted interest as a method of the deposition ultrathin films. We have fabricated N-docosyl N'-methyl viologen-diTCNQ(DMVT) anion radical LB film and investigated the molecular orientation and electrical conduction characteristics. We have measured infrared transmission-reflection spectra. The alkyl chain is found to be well-ordered with the tilt angle of 13° with respect to the substrate surface normal and the TCNQ plane is tilted at 76° to the surface normal. In ESR spectrum, we confirmed that a half-amplitude linewidth is clearly dependent on the incident angle, which indicates conducting species change. The in-plane conductivity of 31 layers is approximately 1.33×10^{-6} S/cm. The ohmic behaviour was observed below 0.6 V, when current-voltage(I-V) characteristics was measured verically.

1. 서론

20세기 들어 무기 재료를 근간으로 하는 전기 전자 소자 개발은 급격한 발전을 이루어 왔다. 하지만, 이러한 무기 재료는 경량화, 소형화 등에 있어서 한계점이 인식되고 있고, 최근 들어 무기 재료를 대체할 수 있는 유기 재료를 이용한 분자 전자 소자 개발에 많은 관심이 모아지고 있으며, 기초 연구가 활발히 진행되고 있다.

유기 재료의 개발 및 응용에는 박막화가 필요한데, 본 연구에서는 분자 단위의 초박막을 제작할 수 있고, 분자의 배향과 배열을 인위적으로 제어할 수 있는 Langmuir-Blodgett법(LB법)을 사용하였다. 일반적으로 유기물은 절연성을 강하게 나타내지만, 유기물에 전도성을 부여한 TCNQ, TTF 등의 합성으로 인해 많은 연구가 이루어지고 있다[1][2].

본 연구실에서는 N-docosylpyridinium-TCNQ, N-docosylquinolinium-TCNQ, octadecylviologen-(TCNQ) $^-_2$ 등 여러 가지의 전하 이동 착체를 이용하여 LB막의 제작과 광학적 특성 및 구조적 특성, 전기 전도 현상 등에 관하여 연구한 바 있다[3][4][5].

본 연구에서는 전도성 유기 재료를 이용한 분자 전자 소자 개발의 기초 연구로서 TCNQ anion radical의 유도체인 N-docosyl N'-methyl viologen-(TCNQ) $^-_2$ (DMVT)를 새로이 합성하여, infrared transmission-reflection spectra, ESR spectra 등을 통해 분자 배향에 관한 정보로서 alkyl chain과 TCNQ plane의 tilt angle을 확인하였고, 전기적 특성으로서 전류-전압(I-V) 관계를 통하여 수평 방향의 전기전도도, 수직 방향의 전기 전도 특성

등을 각각 확인하였다.

그림 1은 본 연구에서 사용한 성막 물질의 구조를 나타내고 있다.

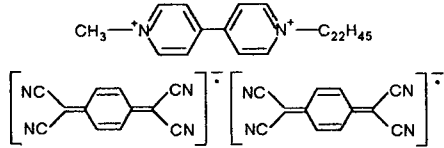


그림 1. 성막 물질의 구조.

2. 실험 결과 및 검토

2-1. DMVT LB막의 분자 배향

그림 2는 기판으로서 Si-wafer, Al이 증착된 유리 기판 위에 누적된 DMVT LB막 15층에 대한 infrared transmission-reflection spectra이다. (a), (b) 모두 약 2920, 2851 cm^{-1} 에서 흡수 피크가 나타나고 있으며, 이는 CH_2 에 의한 비대칭 및 대칭 신축 진동($\text{as}(\text{CH}_2)$, $\text{s}(\text{CH}_2)$)을 나타낸다. 또한 2177, 2171 cm^{-1} 에서는 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축 진동이 나타나고 있다. 이때 각각의 흡수 피크에 대한 이색도(dichroic ratio ; A_T/A_R)는 $\text{as}(\text{CH}_2)$ 의 경우 2.58, $\text{s}(\text{CH}_2)$ 는 2.30, $\text{C}\equiv\text{N}$ 은 1.10이고, 이를 통하여 계산한 각각의 tilt angle은 기판에 수직한 법선에 대해 alkyl chain은 약 13° , TCNQ plane은 약 76° 로 나타났다[6]. 이는 DMVT LB막의 alkyl chain은 기판에 거의 수직하게서 있으며, TCNQ plane은 기판에 거의 평행하게 누워 있음을 의미한다. 그림 3은 각각의 경우에 대한 가상도이다.

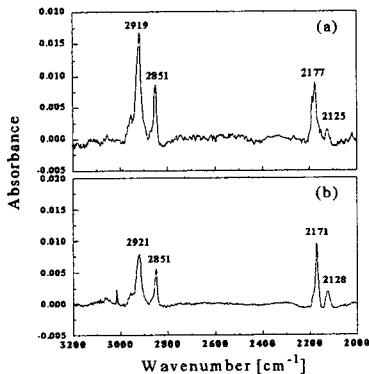


그림 2. Infrared spectra of DMVT LB films ; (a) transmission, (b) reflection.

ESR은 상자성 물질의 비공유 전자쌍에 의한 흡수

spectrum으로 그 전자 상태나 주위의 환경에 대한 정보를 제공하는 방법이다. 그림 4는 quartz plate 위에 누적된 DMVT LB막의 ESR(Electron spin resonance) spectra이다. 0° 부터 90° 사이를 6° 간격으로 기판을 회전시키면서 측정한 것으로 신호가 각도에 의존함을 알 수 있다. 또한 그림 5는 신호의 선폭과 입사 각도와와의 관계로서 각도에 의존하는 특성을 나타내고 있으며, 54° 에서 최저 선폭값을 갖는 것을 알 수 있다(magic angle). 이러한 결과는 DMVT LB막이 기판에 일정한 배향성을 가지며 누적되어 있다는 것을 의미한다[7][8].

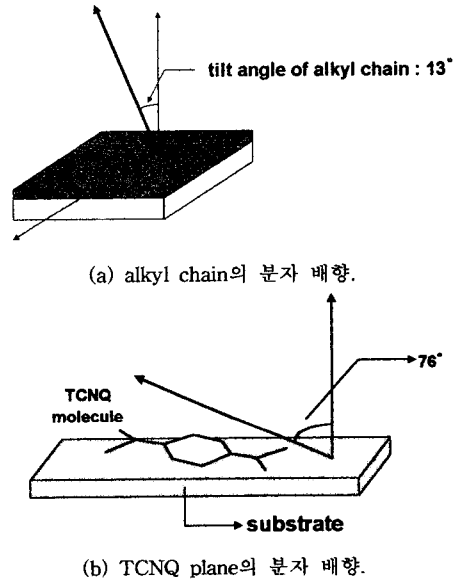


그림 3. DMVT LB막의 분자 배향의 가상도.

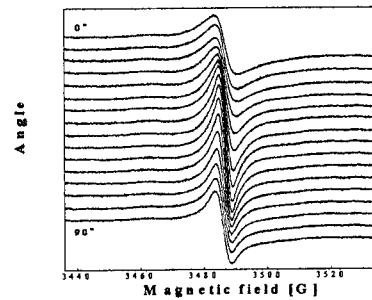


그림 4. DMVT LB 막의 ESR spectra.

2-2. 수평 및 수직 방향의 전기적 특성

그림 6은 수평 및 수직 방향의 전기적 특성 실험을 위한 기판의 구조이다. 기판으로는 유리 기판을

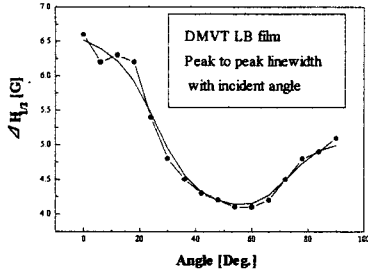


그림 5. 신호의 선폭과 입사 각도의 관계.

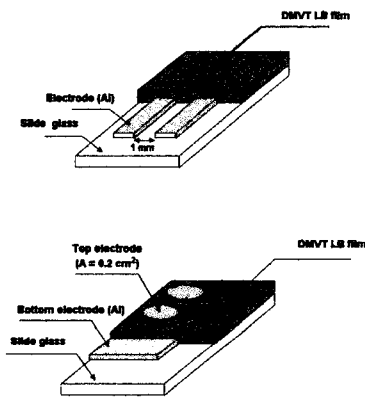


그림 6. 수평 및 수직 방향 측정을 위한 전극 구조.

사용하였고, 전극은 약 10^{-5} Torr에서 진공 증착한 Al을 사용하였으며, electrometer는 Keithley 238을 사용하였다. 수평 방향의 전기전도도는 0~10 V 사이를 500 ms 간격으로 1V씩 전압을 인가한 후 측정하며, 그 때 나타나는 I-V 관계에서 저항값을 알아낸 뒤, $\sigma = l / (R \cdot A)$ 관계식을 이용하여 전도도를 계산하게 된다. 전도도 계산을 위한 LB막의 두께는 ellipsometer를 이용하여 측정하며 DMVT LB막의 한 층당 두께는 약 28Å로 나타났다[9]. 표 1은 1, 11, 21, 31층에 대한 수평방향의 전도도로서 약 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ S/cm의 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 7은 Al/DMVT LB막(Y-type 15층)/Al 구조에 대한 수직 방향의 J-V 특성이다. 0.6 V 이하의 저전계 영역에서는 $J \propto V$ 인 ohmic 영역을 나타냄을 확인할 수 있었고, 2.5~6 V 사이의 영역에서는 $\ln J \propto V^{1/2}$ 인 Schottky 영역으로 생각되며, 이는 금속과 DMVT LB막 사이에서 일어나는 전위 장벽에 의해 형성되는 것으로 추정된다[10]. 또한 약 7~8.3 V의 영역에서는 고전계가 걸리면서 장벽이 낮아져 tunnelling에 의해 전자가 이동하는 Fowler-Nordheim tunnelling 특성이 나타나는 것으로 추정된다 ($\ln J/V^2 \propto -V^{-1}$)[11].

표 1. 수평 방향의 전기 전도도.

	평균 전도도 (S/cm)	최대 전도도 (S/cm)
1층	1.19×10^{-6}	1.22×10^{-6}
11층	2.83×10^{-7}	3.57×10^{-7}
21층	5.65×10^{-7}	1.37×10^{-6}
31층	1.11×10^{-6}	1.33×10^{-6}

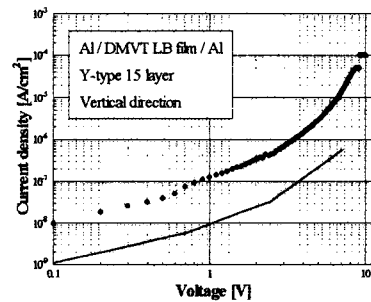


그림 7. Al/DMVT LB막/Al 구조의 J-V 특성.

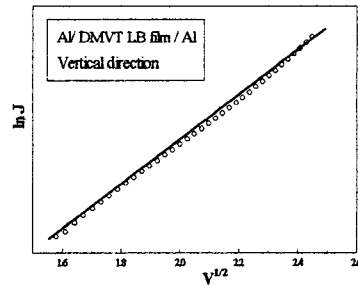


그림 8. Al/DMVT LB막/Al 구조에서의 Schottky 특성.

3. 결론

본 연구에서는 전도성 유기 재료로서 새로이 합성된 DMVT를 LB막으로 제작한 후, infrared transmission-reflection spectra, ESR spectra 등을 이용하여 분자 배향을 알아 보고, 수평 및 수직 방향의 전류-전압 관계 측정으로 시료의 전기적 특성을 확인하였다. Infrared transmission-reflection spectra 측정을 통하여 비대칭 및 대칭 신축 진동, C≡N 신축 진동을 확인하였고, 이색도를 계산함으로써 그 결과를 이용하여, alkyl chain은 기판에 거의 수직하게 배열되어 있고, TCNQ plane은 기판에 거의 평행하게 누워있음을 확인할 수 있었다. ESR

측정을 통하여 신호가 입사 각도에 의존함을 확인할 수 있었고, 신호의 선폭이 최저가 되는 magic angle 은 54° 이고, 이는 DMVT LB막이 일정한 배향성을 가지며 기판에 배열되어 있음을 의미한다. DMVT LB막의 수평 방향의 전기전도도는 층수에 관계없이 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ S/cm의 범위에서 나타남을 알 수 있었다. Al/LB막/Al 구조의 전류-전압 관계 측정에서 0.6 V 이하에서 ohmic 특성, 약 2.5~6 V 영역에서는 Schottky 특성이 나타남을 확인할 수 있었다.

본 연구는 1995년 기초 전력 공학 공동 연구소의 연구비 지원에 의해 수행되었음. (과제 번호 : 95-지-05)

References

- [1] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 1990.
- [2] S. Garelik, J. Vidal Gancedo, A. Figueras, J. Caro, J. Veciana, C. Rovira, E. Ribera, E. Canadell, A. Seffar and J. Fontcuberta, *Synthetic Metals*, **76**, 1996, 309.
- [3] 신동명, 최강훈, 김정수, 손병청, 강도열, *대한전기학회 논문지*, **41(7)**, 1992, 753.
- [4] 김태완, 박승규, 홍인식, 홍진표, 강도열, *한국전기전자재료학회지*, **5(4)**, 1992, 411.
- [5] Dong-Myung Shin, Kang-Hoon Choi, Je-Sang Park, Jong-Sun Choi and Dou-Yol Kang, *Thin Solid Films*, **284-285**, 1996, 523.
- [6] Junzo Umemura, Toshihide Kamata, Takeshi Kawai and Tohru Takenaka, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1990, 62.
- [7] A. Barraud, P. Lesieur, J. Richard, A. Ruau-del-Teixier and M. Vandevyver, *Thin Solid Films*, **133**, 1985, 125.
- [8] M. Vandevyver, J. Richard, A. Barraud and A. Ruau-del-Teixier, *J. Chem. Phys.*, **87(11)**, 1987, 6754.
- [9] Dong-Myung Shin, Yong-Soo Lee, Tae Wan Kim and Dou-Yol Kang, *Proceedings of the 5th ICPADM*, 1996, 596.
- [10] Tae Wan Kim, Jun-Su Park, Jong-Sun Choi and Dou-Yol Kang, *Thin Solid Films*, **284-285**, 1996, 500.
- [11] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films - An Introduction*, Cambridge University Press, 1996.