

# Langmuir - Blodgett(LB)법을 이용한 (3-docosyl benzimidazolium) - TCNQ(1:1) 착물의 초박막 제작(1)

정순옥 · 황교현\* · 손병청\*\*

금오공과대학교 재료공학과  
\*대전산업대학교 공업화학과  
\*\*홍익대학교 화학공학과

## Fabrication of Ultra Thin Films with (3-docosyl benzimidazolium) - TCNQ(1:1) Complex by Langmuir - Blodgett(LB) Technique(1)

Jeoung, Soon - Wook · Hwang, Kyo - Hyun\* · Sohn, Byoung - Chung\*\*

*Dept. of Materials Science and Engineering, Kum - Oh National  
University of Technology*

*\*Dept. of Industrial Chemistry, National Industrial University of Taejon*

*\*\*Dept. of Chemical Engineering, Hong - Ik University*

(Received Sep. 13, 1994)

### ABSTRACT

Ultra thin organic films, (3-docosyl benzimidazolium) - TCNQ(1:1) complex, were deposited onto ordinary microscope slide glass substrates with a Langmuir - Blodgett technique.

II - A isotherms were studied to find optimum conditions of deposition by varying temperature.

Anisotropic dc electrical conductivities were measured at room temperature. They are about  $5.21 \times 10^{-12}$  S/cm along the direction of film surface, and  $(2.73 \sim 4.40) \times 10^{-16}$  S/cm in the vertical direction.

### I. 서 론

전자산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 고속화, 고밀도화, 고집적화 및 미세화 됨에 따라 microelectronics circuit 제조공정 기술개발이 절실히 요구되고 있다. 이에 따른 molecular electronic 기술개발이 국내외적으로 많은 관심을 모으고 있지만 기술응용보다는 도입형태로 연구가 소수에 지나지 않

고 있다. 이에 따라 무기 및 유기 화합물을 이용한 전기, 전자재료의 한계를 극복하고 전자의 이동이 용이하며, 분자단위차원에서의 제어기능을 가진 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기 초박막 소자의 개발을 위하여 기능성을 갖는 유기 초박막 소자를 위한 노력이 국내외적으로 활발히 진행되고 있다.<sup>1~8)</sup>

이에 따라 본 연구자들은 LB막 제작의 성막재료로서 양호한 특성이 기대되는 유기전하이동착체인 (3-docosyl benzimidazolium) - TCNQ(1:1)착물의

LB막을 제작하여 그 기초적 특성을 연구하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 측정기기

(3-docosyl benzimidazolium) - TCNQ(1:1) 착물 (이하 DBBITCNQ(1:1))의 LB막 제작에는 Kuhn Type의 KSV 3000을 사용하였으며 Subphase를 위한 초순수(18M-cm)의 제조에는 Milli-Q reagents system을 사용하였다. 또한 LB 막의 전기적 특성 측정에는 Keithley사의 617 programmable electrometer와 Keithley 236 source unit 기판의 전극증착에는 대륜진공사의 진공증착기 DSVE-400A를 사용하였다.

LB막의 막두께 측정에는 PLASMOS사의 ellipsometer를 사용하였다.

### 2. 면압-면적(II-A)곡선 측정

DOBITCNQ(1:1) 착물의 II-A 측정에는 분산용매를 acetonitrile-benzene(1:1, V/V)를<sup>9)</sup>, subphase는 초순수를 사용하였으며, 이때 barrier speed는 10mm/min로 하여, subphase의 온도 10, 15, 20, 25 및 30°C 에서 각각의 II-A곡선을 측정하였다.

### 3. LB막의 제작

DOBITCNQ(1:1) 착물의 LB막 제작을 위해 기판으로 slide glass(3.8cm×1.3cm×0.1cm)를 다음과 같은 순서로 처리하여 사용하였다.

- 1) 아세톤으로 30분간 초음파 세척
- 2) 초순수로 1회 세척
- 3) 초순수로 30분간 초음파 세척
- 4) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 15g과 진한 황산 500ml의 용액에 12시간 침적
- 5) 초순수로 2회 세척
- 6) 초순수로 30분간씩 5회 초음파 세척

위와 같이 처리한 기판을 subphase에 담그고, 시료를 300 $\mu$ l 분산하여 15분간 방치시킨 후 분산용매를 완전히 증발시켜 표면압 40mN/m에서 Y-형 LB막을 제작하였으며 이때의 제작조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Conditions applied on LB film deposition

Factor	Condition
subphase	Ultra pure water(18M-cm)
Temperature	20°C
surface pressure	40mN/m
spreading solution	1mmole/l in acetonitrile-benzene(1:1, v/v)
Rate of deposition	5mm/min
barrier speed	10mm/min
Type of substrate	slide glass, Al on slide glass, Si wafer

### 4. LB막의 두께 측정 및 전기적 특성

LB막의 막두께 측정에는 기판으로 Si wafer를 사용하여 각각 한 층의 Y-type의 LB막을 제작하여 25°C, 대기압하에서 PLASMOS사의 ellipsometer로 측정하였다. 또한 LB막의 전기적 특성 측정을 위하여 Fig. 1의 구조를 갖는 소자를 제작하였으며 하부 전극과 상부전극은 Al(99.99%)을  $2 \times 10^{-5}$  torr에서 진공증착 하였다. 증착할때 열에 의한 LB막의 파괴를 방지하기 위하여 가열기와 기판 지지대 사이를 25.6cm로 유지하고, 그 사이에 설치한 shutter를 개폐하면서 증착을 실시하였으며, 전기적 측정은 법선방향은 7, 9, 11 및 13층의 LB막을, 막면방향은 10층의 LB막을 각각 누적하였으며 전압인가 1분 후의 전류값을 대기 중에서 측정하였다

## III. 결과 및 고찰

### 1. II-A곡선 측정

DOBITCNQ(1:1) 착물을 분산용매로서 acetonitrile-benzene(1:1, v/v)를 사용하여 subphase온도를 10, 15, 20, 25, 30°C로 변화시켜 II-A를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타낸바와 같이 II-A곡선은 온도에 따라 변화하고 있으며, LB막 제작 가능한 표면압은 약 40mN/m임을 알 수 있었다.

### 2. LB막의 누적평가 및 두께측정

DOBITCNQ(1:1) 착물의 LB막을 UV-vis spec-

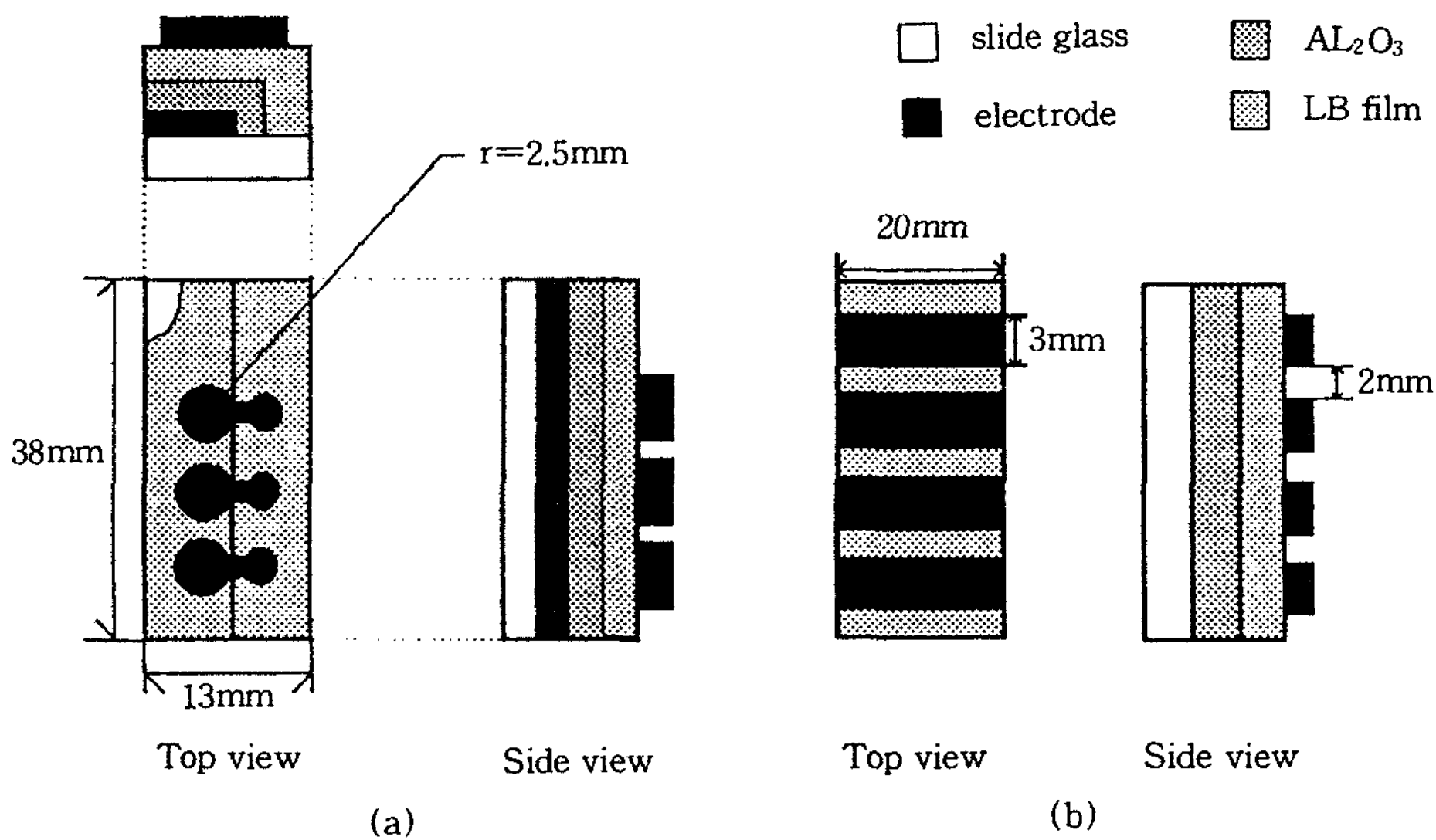


Fig 1. Schematic representation of the sample geometrics.

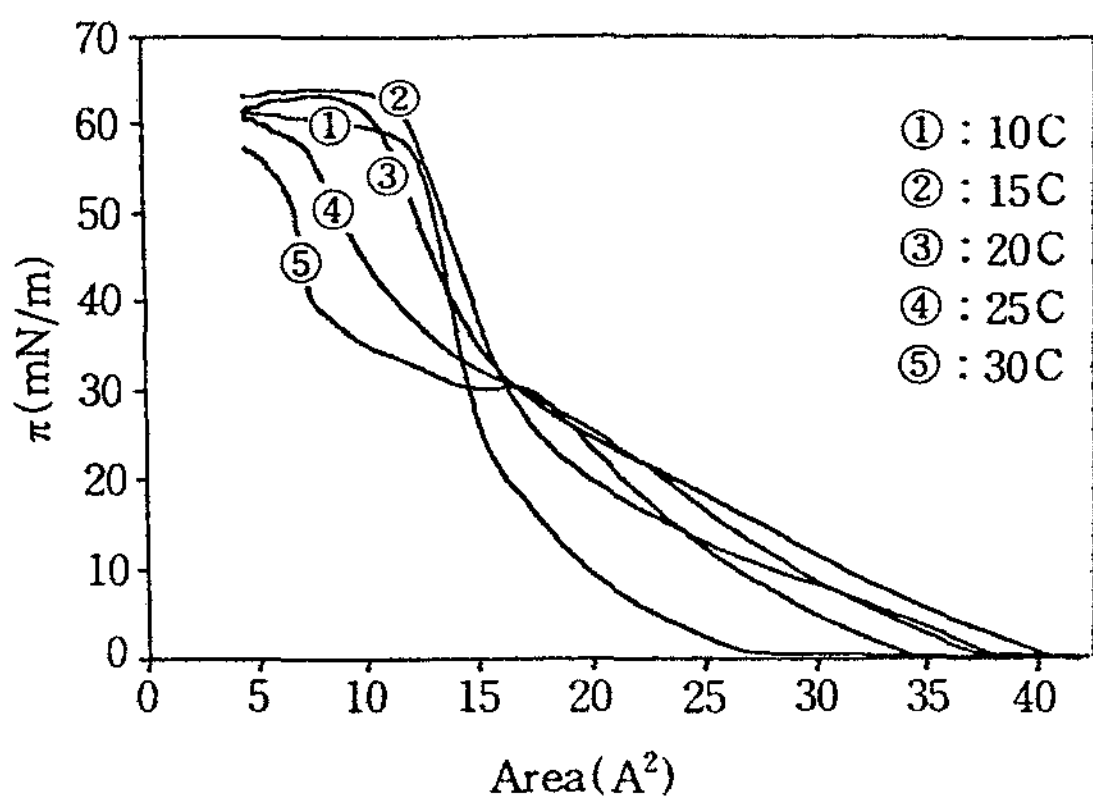


Fig. 2. Surface pressure/area isotherm for (3-docosyl benzimidazolium)–TCNQ(1:1) complex on subphase.

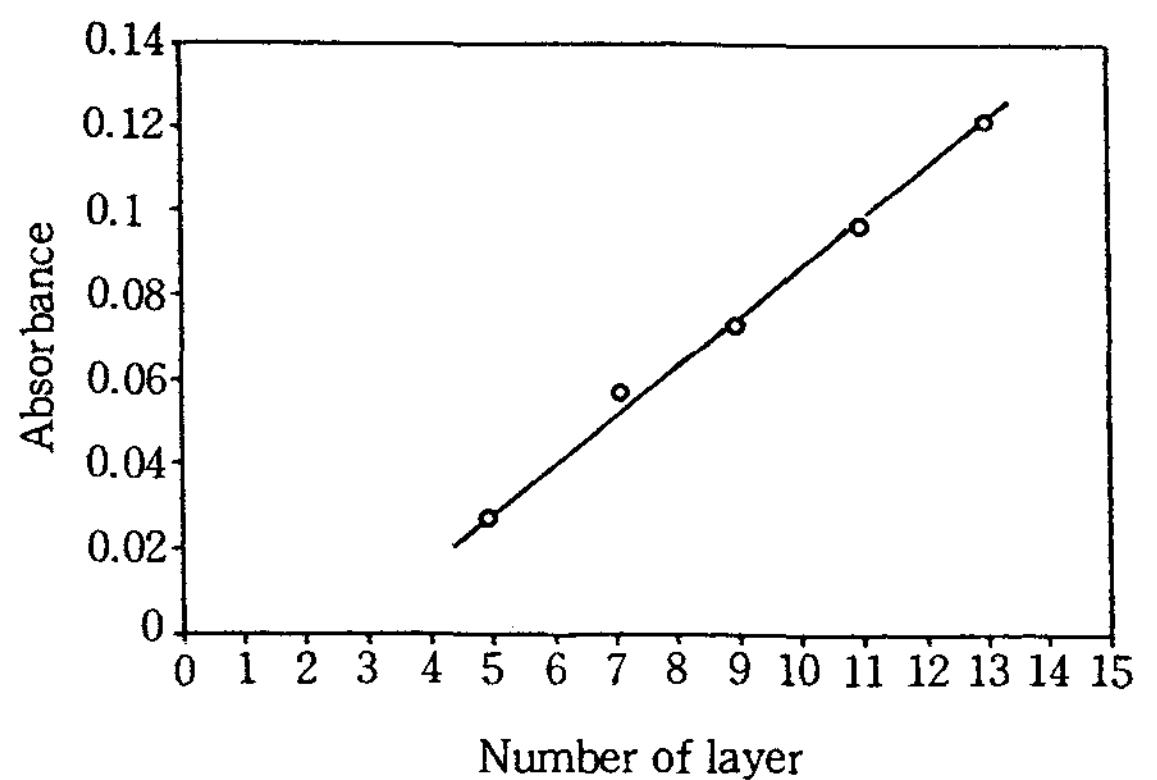


Fig. 3. Number of layers vs. maximum absorbance of the langmuir-blodgett films (3-docosyl benzimidazolium)–TCNQ(1:1) complex at 494 nm.

trometer를 사용하여 누적상태를 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타낸바와 같이 누적층 수에 따라 흡착도가 직선적으로 변화하고 있어 비교적 양호한 Y-형의 LB막이 누적되었음을 알 수 있었으며, 이때 한 층당 LB막의 두께는 32.12Å이었다.

### 3. LB막의 전기적 특성

DOBITCNQ(1:1)착물의 LB막에 대한 전기적 특

성 측정하기 위하여 LB막을 각각 7, 9, 11, 13층으로 누적한 다음 막의 법선 방향의 전류-전압특성을 각 층별로 20회 정도 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 각 층에서의 전류값은 전압 증가에 대하여 직선적으로 비례함을 알 수있다. 각 직선의 기울기는 누적층수에 관계없이 거의 비슷하며, 층 수가 증가함에 전류는 감소하고 있다. 이러한 현상은 막이 누적됨에 따라 법선방향으로 늘어선

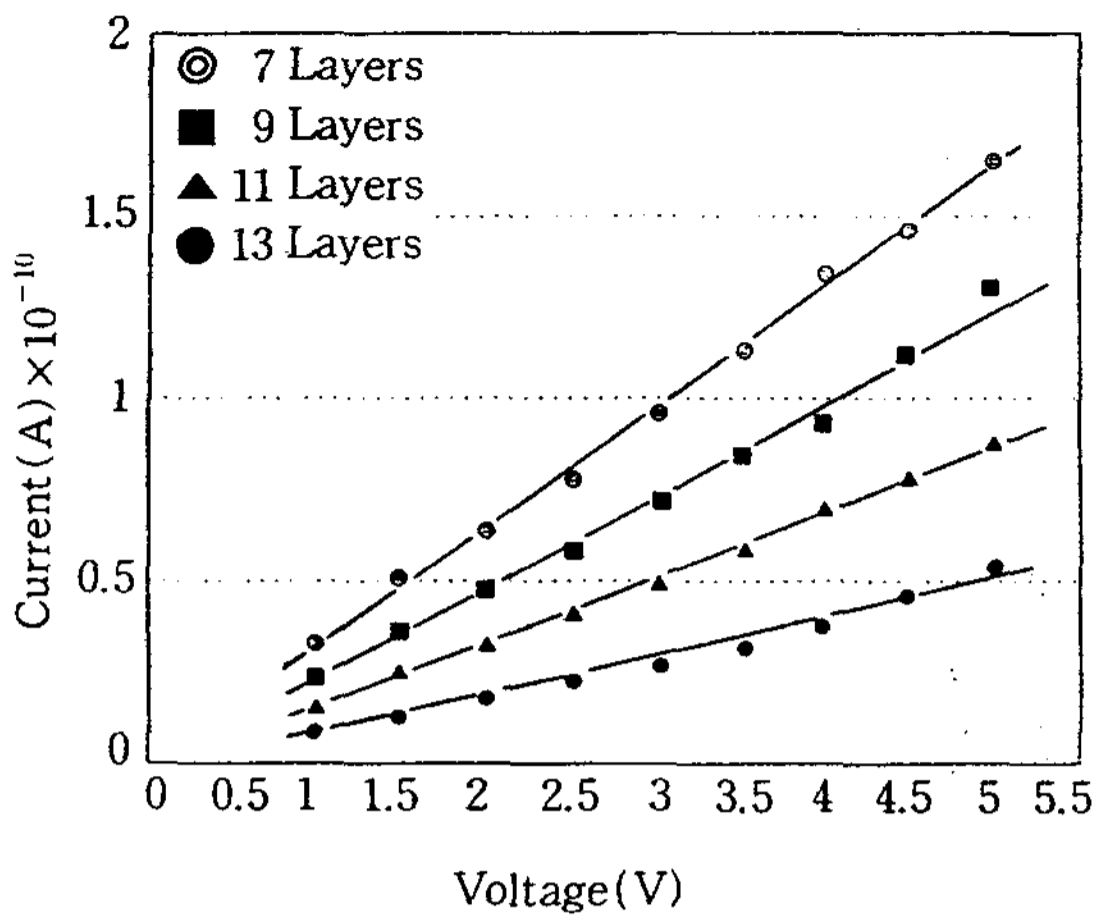


Fig. 4. A plot of current vs. voltage of vertical to langmuir-blodgett film of (3-docosyl benzimidazolium)-TCNQ(1:1) complex.

Table 2. Conductivity of DOBITCNQ(1:1) complex of LB films (vertical)

No. of layers	Conductivity (s/cm)
7	$4.40 \times 10^{-16}$
9	$4.43 \times 10^{-16}$
11	$3.79 \times 10^{-16}$
13	$2.73 \times 10^{-16}$

전기절연성의 Alkyl기의 영향으로 생각된다. Fig. 4의 기울기로부터 전도도를 계산하여 이를 Table 2에 나타내었다.

한편, 막면 방향은 10층에서 전류-전압 특성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5의 직선의 기울기로부터 막면 방향의 전도도를 계산한 결과  $5.21 \times 10^{-12}$  S/cm이었다.

#### IV. 결 론

기능성이 기대되는 DOBITCNQ(1:1)착물의 LB막을 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LB막 제작을 위한 표면압은 40mN/m였다.
2. 누적층수 따라 흡광도가 직선적으로 변화하였

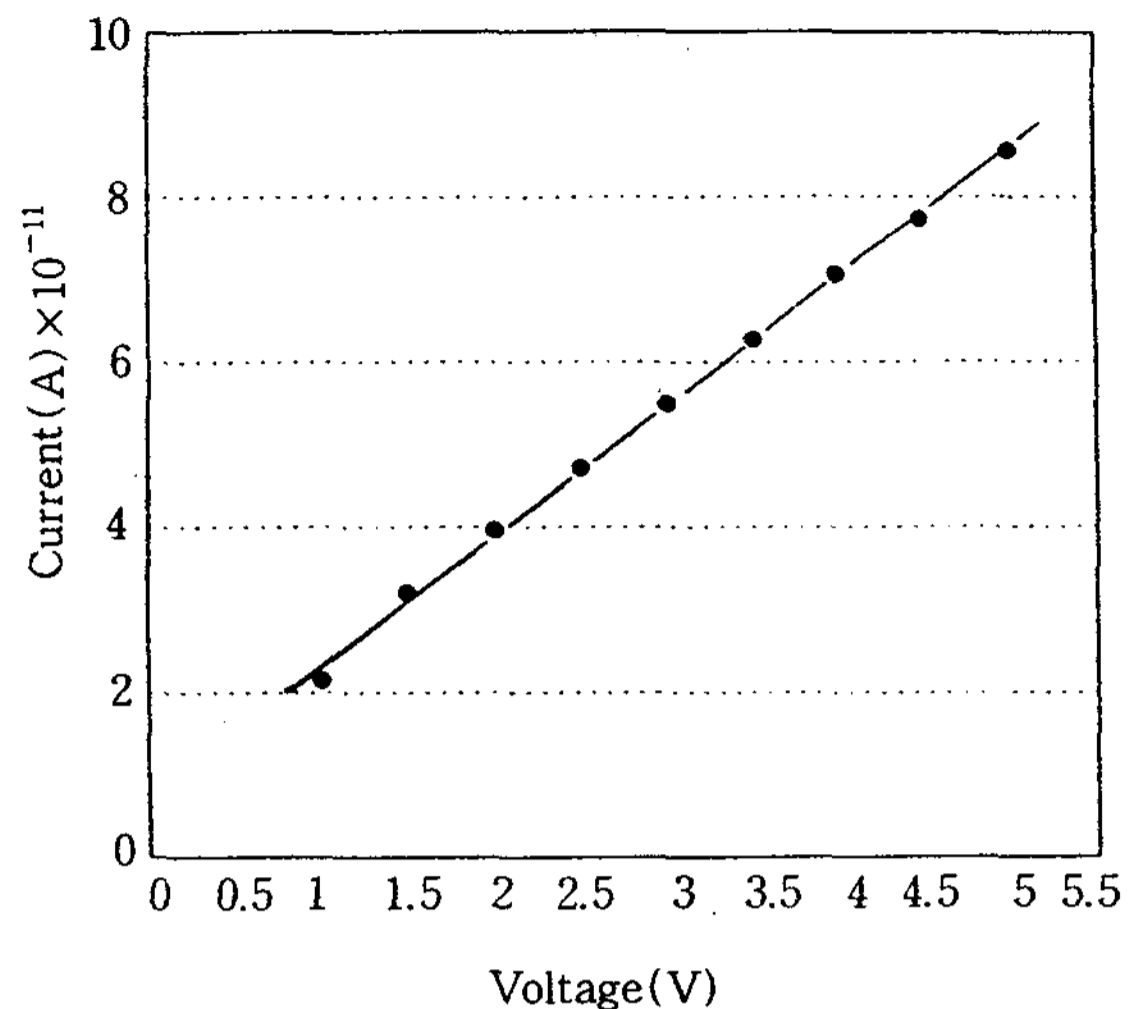


Fig 5. A plot of current vs. voltage of parallel to Langmuir-Blodgett film of (3-docosyl benzimidazolium)-TCNQ(1:1) complex.

으므로 막제작은 매우 양호하였다.

3. DOBITCNQ(1:1)착물의 LB막의 한층당 두께는  $38.12 \text{ \AA}$ 이었다,

4. LB막의 수직방향에 대한 전도도는  $(2.73 \sim 4.40) \times 10^{-16}$  S/cm로 나타내었으며, 막 면방향에 대한 전도도는  $5.21 \times 10^{-12}$  S/cm이었다.

#### 문 헌

1. 藤平正道 : 化學工業, 7, 17(1986)
2. 岩本光正, 中桐孝誌 : 日本結晶學會地, 28, 188 (1986)
3. 福田清成 : 新實驗化學講座, 18, 441(1977)
4. 入山啓治 : 化學工業, 8, 708(1987)
5. 川端康治郎, 中村貴義 : 化學, 42(1), 46(1987)
6. M. Kakimoto, M. Suzuki et al : Chem. Lett, 823(1986)
7. Ruaudel-Teixer, Barraud. A : Mol. Cryst. Liq. Cryst, 120, 319(1985)
8. 日野太郎 : J. IEE. Japan, 105(11), 1043(1985)
9. 손병청, 황교현, 정순옥 : 한국유화학회지, 11(1), 39(1994)