

C₂₂-Quinolinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett 박막의 열처리 온도에 따른 광학적 및 유전 특성

논문
8-4-9

Optical and electrical properties of C₂₂-Quinolinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett films depending on the annealing temperatures

홍 언 식*, 유 덕 선**, 김 태 완***

(Eon-Sik Hong, Deok-Son Yoo, Tae-Wan Kim)

Abstract

The optical and electrical properties of C₂₂-Quinolinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett films have been studied depending on the annealing temperatures. The optical properties were investigated using UV/visible(300~800[nm]) absorption spectra and FTIR(Fourier-transformed infrared) absorption measurements. The electrical properties were investigated in a frequency range of 10[Hz] ~13[MHz]. The UV/visible absorption spectra at room temperature show that there are four characteristic peaks at 320, 380, 494 and 678[nm]. These absorption peaks decrease very rapidly above the annealing temperature of 180[°C], which is due to a structural change of TCNQ. The FTIR absorption measurements strongly support the result of the UV/visible absorption spectra, because the absorption peak of TCNQ⁻ at 2181[cm⁻¹] also decreases above 140[°C]. The frequency-dependent dielectric constant shows that there is a dielectric dispersion near 1[MHz] which is due to an orientational polarization of the molecules inside the film. The overall frequency-dependent dielectric constant is higher near 80[°C]. It may be due to a softness of the alkyl chains.

Key Words (중요 용어): Langmuir-Blodgett Films(Langmuir-Blodgett 박막), C₂₂-Quinolinium(TCNQ), Frequency-dependent dielectric properties (주파수에 의존하는 유전 특성), FTIR measurements (FTIR 측정).

1. 서 론

실리콘을 바탕으로 하는 현재의 반도체 산업은 마이크로미터(10⁻⁶[m]) 크기의 소자를 이용하고 있으나, 앞으로는 이보다 더 작은 나노미터(10⁻⁹[m]) 시대가 예상된다.¹⁾ 나노미터 크기 소자의 제작은 기존의 무기물 재료를 이용한 반도체 기술 이외에 새로운 재료와 제작 방법이 요구되고 있다. 모든

생물체가 유기물인 것처럼, 인간의 두뇌와 같은 인공 지능 소자를 무기물보다는 유기물로 개발하고자 하는 시도가 진행되고 있다.²⁾

유기물을 이용한 분자 단위의 소자로서 분자 다이오드, 전자 터널 스위치³⁾, 분자 트랜지스터, FET(field effect transistor) 등에 대한 연구가 시도되고 있으며, 이를 총칭하여 분자 전자 소자라 한다. 유기 초박막의 제작 방법에는 여러 종류가 있으나, 이 중에서 Langmuir-Blodgett(LB) 법에 대한 관심이 점차 증대되고 있다.⁴⁾ LB법을 이용하면 박막의 두께 조절이 용이하며, 분자의 배향 및 배열을 자유롭게 할 수 있는 장점이 있다.

유기 화합물인 TCNQ(tetracyanoquinodimethane) 착체는 단결정의 축 방향으로 전기 전도도가

* : 홍익대학교 전자전산공학과
** : 홍익대학교 전기제어공학과
*** : 홍익대학교 물리학과
접수일자 : 1995년 3월 30일
심사완료 : 1995년 6월 28일

10⁴ [S/cm] 까지 올라가는 양호한 도전성 물질이다. 본 연구에서 사용한 C₂₂-Quinolinium(TCNQ)는 TCNQ에 Quinolinium을 착체한 후, LB막으로 누적시키기 위하여 절연성의 소수성 직쇄 포화 지방산을 합성한 것이다. 이 성막 물질을 LB막으로 제작하여 막의 수평 방향과 수직 방향의 "이방성 전기 전도 특성" 등에 관한 연구 결과를 이미 발표한 바 있다.²⁾

본 연구진은 분자 전자 소자의 재료로서 도전성의 기능을 갖는 TCNQ 계의 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막이 소자로 이용되는 데 기여할 수 있도록 기초적인 광학적, 유전 특성을 열처리 온도에 따라 고찰하였다. 광학적인 특성은 UV/visible(300~800[nm]) 흡광도와 FTIR(Fourier-transformed infrared) 흡수 측정을 이용하여 연구하였고, 유전 성질은 10[Hz] 부터 13[MHz]의 주파수 영역에서 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

(1) 성막 분자의 구조

실험에 사용한 성막 물질 C₂₂-Quinolinium(TCNQ)는 대표적인 유기 전도체인 TCNQ를 착체로 한 대표적인 도전성 유기 물질 중의 하나이다.

분자의 구조는 그림 1에 나타난 바와 같이 Quinolinium과 TCNQ anion radical을 친수기로, C₂₂H₄₅ 직쇄 포화 지방산을 소수기로 하는 양친매성 분자로 이루어져 있다.

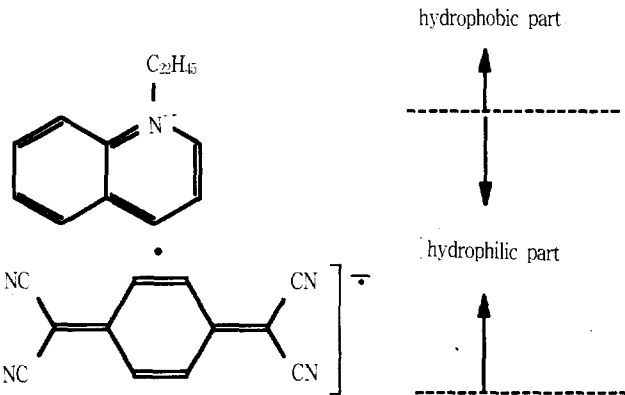


그림 1. C₂₂-Quinolinium(TCNQ)의 성막 분자의 구조.

Fig. 1. Schematic structure of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) molecule.

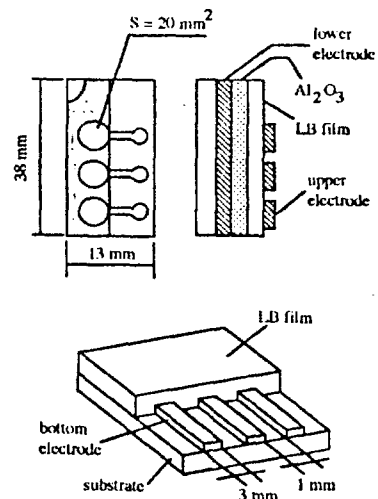
(2) 실험 방법

기판은 광학 현미경용 슬라이드 유리(76[mm]×26[mm]×1[mm]), UV/visible 흡광도 및 전기적 특성 측정용)와 실리콘(50[mm]×20[mm] 0.65[mm], FTIR 측정용)을 사용하였으며, 2차 순수(18[MΩ cm])를 사용하여 세척하였다. 기판의 친수 처리는 표 1과 같은 과정으로 하였다.

표 1. 기판의 세척 및 친수 처리 과정.

차 례	세 척 용 액	방 법	시 간
1	아세톤	초음파	30분
2	증류수 (1회)	세 척	...
3	증류수 (3회)	초음파	30분×3회
4	중크롬산칼륨	침 적	12시간
5	증류수 (2회)	세 척	...
6	증류수 (5회)	초음파	30분×5회

수직 방향의 전기적 및 광학적 특성 변화를 관찰하기 위하여 전극의 모양과 구조를 그림 2와 같이 제작하였다. LB막은 Kuhn 형의 누적 장치(K-



(a) UV 및 FTIR 측정용 기판의 구조

(b) 수직 방향의 전기적 특성 측정용 전극 구조

그림 2. 광학적 특성 측정용 기판의 구조와 전기적 특성 측정용 전극의 구조.

Fig. 2. Structure of substrate for an optical measurement, and that of electrodes for an electrical measurement.

yowa 사의 HBM-H와 KSV 사의 KSV3000)를 이용하여 45[mN/m]의 표면압에서 Z-type으로 각각 8, 12, 250층을 누적하였다.

LB막의 전기적 특성을 측정하기 위한 시료는 AL/LB막/Al의 구조인데, 하부 전극은 공동(common)으로 하고 상부 전극은 5개를 진공 증착하여 형성시켰다. 이렇게 제작한 이유는 누적한 LB막의 여러 부분을 측정하여 통계적으로 처리함으로써 측정의 신뢰성을 높이기 위한 것이다.

UV/visible 흡광도의 측정에는 휴렛패커드사의 자외-가시 분광기(HP 8452A)를 사용하여 300~800[nm] 범위에서 측정하였다. 또한, FTIR 흡수 측정은 BIO-RAD 사의 FST3200을 사용하여, 500~4000[cm⁻¹]의 범위에서 해상도 4[cm⁻¹], 투과 mode로 측정하였다.

열처리에 의한 특성 변화를 측정하기 위하여 모든 시편을 항온조에서 분당 2[°C]의 승온 속도로 각각 20, 60, 100, 140, 180, 220[°C]까지 상승시킨 후 자연 냉각하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 광학적인 특성

1) LB막의 열처리 온도에 따른 UV/visible 흡광도

성막 분자의 내부 또는 분자 사이의 전자 전이 관계를 살펴볼 수 있는 UV/visible 흡광도를 온도에 따라 측정한 것은 그림 3과 같다. 이 그림은 Z-type으로 누적한 12층의 Quinolinium(TCNQ) LB막을 2[°C/min]의 승온 속도로 증가시키면서 일정 온도까지 올린 후 다시 상온으로 자연 냉각하여 측정한 것이다. 그림에서 보듯이 320[nm], 380[nm], 494[nm], 678[nm]의 파장에서 특징적인 흡수 피크가 관찰되었다. 380[nm]의 흡수 피크는 TCNQ에 의한 것이고, 320[nm]와 494[nm]는 TCNQ⁰, 그리고 678[nm]는 (TCNQ)₂에 의한 흡수 피크로 추정되고 있다. 이는 다른 연구팀의 결과와도 일치하고 있다.⁶⁾ 상온에서부터 220[°C] 범위에서 열처리 온도에 따른 변화를 보면 180[°C] 부근에서 흡수 피크의 감소가 뚜렷이 일어나고 있음을 알 수 있다. UV/visible 흡광도로부터 열처리 온도에 따라 LB막의 구성 분자인 TCNQ의 구조적인 변화가 180[°C] 부근에서 일어남을 알았다. 그러나 이 실험에서는 성막 물질을 구성하는 알킬기와 quinoline 분자의 영향을 관찰할 수는 없었다. 따라서 이번에는 분자들의 결합 상태를 알 수

있는 FTIR 투과 측정을 하였다.

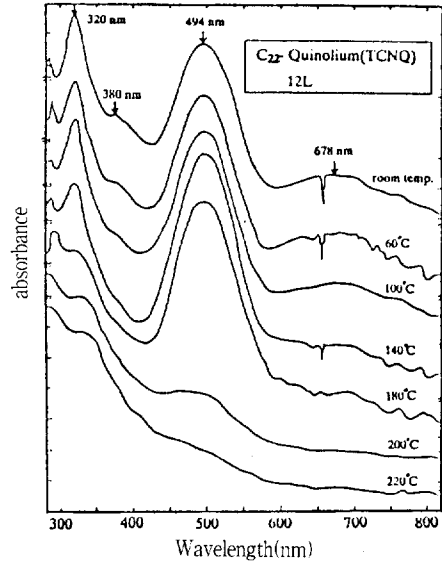


그림 3. 열처리 온도에 따른 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 UV/visible 흡광도.

Fig. 3. UV/Visible absorption spectra of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures.

2) LB막의 열처리 온도에 따른 FTIR 측정

이 절에서는 열처리 온도 변화에 따른 UV/visible 흡광도 측정 결과를 보완하기 위하여 FTIR 측정으로 성막 분자의 결합 구조를 관찰하였다. 500[cm⁻¹] 부터 4000[cm⁻¹] 사이에서 얻은 250층 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB 막막의 FTIR 측정 결과는 상온에서 그림 4와 같다. 9개의 고유 피크가 2922, 2850, 2181, 1577, 1506, 1352, 1176, 1105, 613[cm⁻¹]에서 관측되었는데, 2922, 2850 및 1352[cm⁻¹]의 피크는 알킬기(탄화 수소)에 의한 것이며, 2850, 2181과 1176[cm⁻¹]의 피크는 TCNQ에 의한 것이다. 특히, 2181[cm⁻¹]는 TCNQ⁰의 C≡N⁻ stretching 모드에 의한 것으로서 LB막이 전하 이동 착체로 형성되어 있음을 나타낸다.⁶⁾ 그리고 1577, 1506, 1105, 613[cm⁻¹]의 피크는 quinoline에 의한 것으로 판명되었다.

상온에서 290[°C]까지 열처리 온도에 따른 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 FTIR 측정 결과는 그림 5와 같다. 성막 물질의 고유 파장값에서 peak의 크기가 열처리 온도에 따라 변화하고 있음이 관찰되었다. 상온에서부터 100[°C]까지 열처리 한 FTIR 측정 결과는 차이가 거의 없었기 때문에

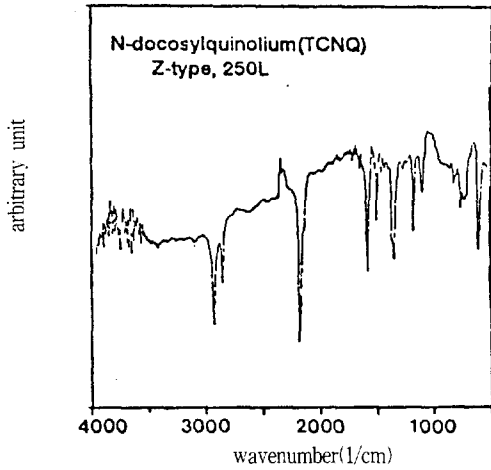


그림 4. 상온에서 찍은 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 FTIR 스펙트럼.

Fig. 4. The FTIR spectrum of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films measured at room temperature.

그림 5에는 100[°C] 이상의 결과만 나타내었다. 이들 중에서 피크가 가장 큰 TCNQ에 의한 2181과 2850[cm⁻¹]는 상온에서부터 열처리 온도 100[°C]까

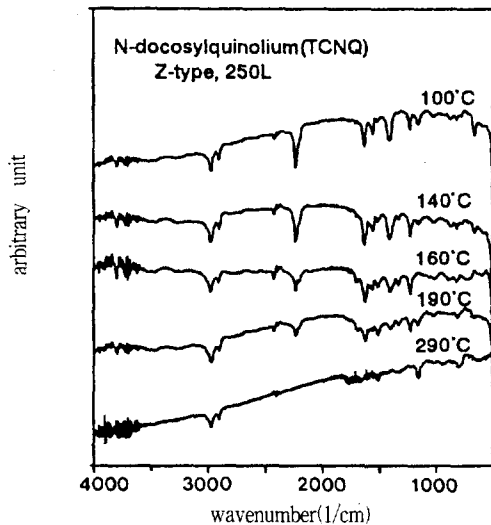


그림 5. C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB 박막의 열처리 온도에 따른 FTIR 스펙트럼.

Fig. 5. FTIR spectra of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures.

지는 피크의 값이 거의 큰 변화가 없으며, 140[°C]부터 190[°C]까지는 열처리 온도에 따라 피크값의 크기가 크게 감소함을 알 수 있다. 특히 290[°C]의 열처리 온도에서는 피크가 없어진 것으로 보아 TCNQ가 파괴된 것으로 생각된다.

소수기인 알킬기는 100[°C] 부근에서 연화되기는 하지만, 2922[cm⁻¹]의 피크가 290[°C]까지 남아있는 것으로 보아 아직 시료 내부에 존재하고 있음을 알 수 있다. quinoline의 경우도 613[cm⁻¹]의 피크로 볼 때, 이 온도 영역에서 변화가 없음을 알 수 있다.

(2) 유전 특성

열처리 온도에 따른 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB 막 내부의 변화가 유전 특성에 어떤 영향을 미치는 지를 조사하였다. 그림 6은 상온에서 220[°C] 사이의 열처리 온도에서 측정된 복소 유전율의 주파수 의존성을 나타내는 그림이다. 그림 6(a)를 살펴보면 실수부 유전율 ε'은 상온에서 저주파 영역의 유전율이 약 6.5 정도이며 주파수가 증가함

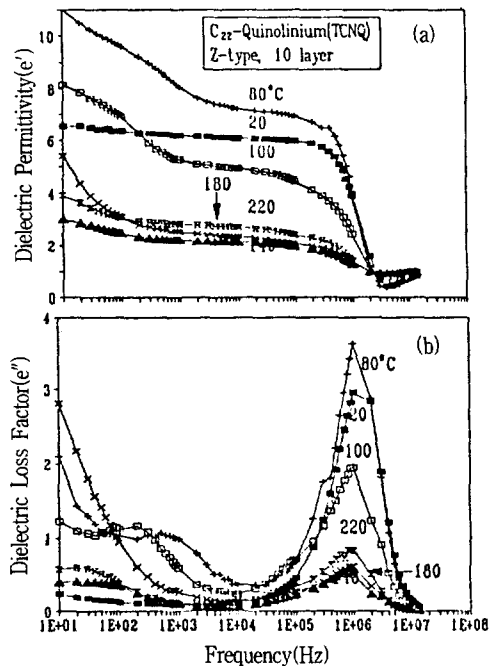


그림 6. C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 변화.

Fig. 6. Complex dielectric constants of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures.

에 따라 약 10^3 [Hz]까지는 매우 서서히 감소한다. 그리고 1[MHz] 부근에서 급격히 감소하는 데, 이 영역에서는 쌍극자 분극에 의한 유전 분산이 일어나는 영역이 된다. 이에 대응되는 허수부 유전율 ϵ'' 은 그림 6(b)와 같이 1[MHz] 부근에서 최대를 이루고 있다. 열처리 온도에 따른 유전 특성은 다음과 같다. 열처리 온도가 상온으로부터 서서히 증가함에 따라 80[°C] 부근까지는 주파수에 따른 유전율이 전반적으로 증가한다. 열처리 온도가 약 80[°C] 이상일 때는 1[kHz] 이하의 저주파 영역에서 새로운 유전 분산이 생겨나고 있음을 그림에서 확인할 수 있다. 이 유전 분산은 계면 분극에 의해 형성되는 영역이 된다. 이와 같은 유전 분산의 원인은 약 80[°C] 이상에서 소수기인 알킬기가 연화되면서 알킬기의 영역과 Quinolinium(TCNQ) 영역이 구별되면서 계면 특성이 나타난 것으로 생각할 수 있다.

그림 7은 그림 6에서 얻은 결과를 10, 10^2 , 10^4 [Hz]의 주파수 별로 열처리 온도에 따른 유전율을 나타낸 그림이다. 주파수가 낮을수록 실수부 유전율이 크게 나타나고 있으며, 80[°C]와 180[°C] 부근에서 모두 피크를 보이고 있다. 180[°C] 부근의 피크는 10^3 [Hz] 이상에서 크게 약화되고 있다. 80[°C]와 180[°C] 부근에서 생긴 피크는 광학적인 특성에서 설명한 바와 같이 알킬기의 연화와 TCNQ의 화학적 구조의 변화 때문인 것으로 추정할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 C_{22} -Quinolinium(TCNQ) LB막의 열처리 온도에 따른 광학적인 특성과 유전 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) UV/visible 흡광도 측정으로부터 320, 380, 494, 678[nm]에서 4개의 고유한 흡수 피크가 관측되었는데, 이는 TCNQ에 의한 것으로 확인되었다. 열처리 온도가 180[°C] 이상에서는 흡광도가 크게 감소하는 것으로 보아 TCNQ의 화학적인 변화가 일어나는 것으로 추정된다.
- (2) FTIR 측정에서는 140[°C] 이상의 열처리 온도에서 $2181[cm^{-1}]$ 의 TCNQ 피크가 많이 감소되었으며, 이는 UV/Visible 흡광도 측정 결과를 뒷받침하고 있다.
- (3) 10[Hz]부터 13[MHz] 사이의 주파수에서 측정된 유전 특성으로부터 1[MHz] 부근에 쌍극자에 의한 유전 분산이 있음을 알았다. 그리고 상

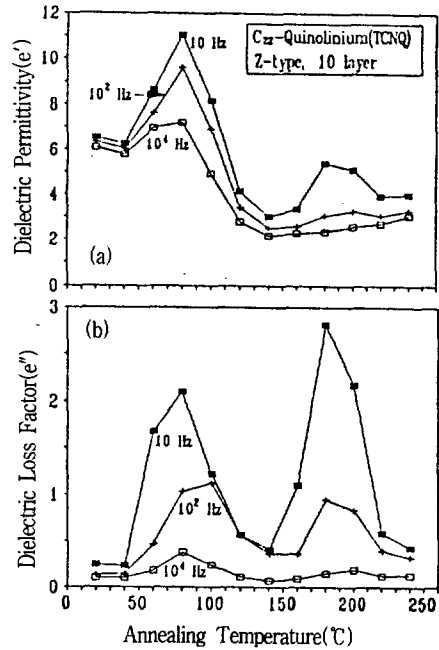


그림 7. 10, 10^2 , 10^4 Hz에서의 열처리 온도에 따른 C_{22} -Quinolinium(TCNQ) LB막의 (a) 실수부 유전율과 (b) 허수부 유전율.

Fig. 7. (a) Real part and (b) imaginary part of dielectric constant of the C_{22} -Quinolinium (TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures at 10, 10^2 , 10^4 Hz

온에서부터 220[°C] 사이에서 열처리를 한 시료의 유전 특성은 열처리 온도가 80[°C] 이상으로 올라가면 저주파에서 계면 분극에 의한 유전 특성이 나타남을 확인하였다.

- (4) 열처리 온도에 따른 유전율은 80[°C]와 180[°C]에서 피크를 보이고 있음이 관측되었다. 80[°C]의 피크는 알킬기의 연화에 의한 효과이고, 180[°C]의 피크는 TCNQ에 의한 영향으로 추정된다.

참 고 문 헌

1. H. Rohrer, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 32 1335 (1993).
2. E.G. Wilson, "Principle of a Three Dimensional Molecular Electronic Memory", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121, 271 (1985).
3. K. Sakai, H. Kawada, O. Takamatsu, H. Matsuda, K. Eguchi and T. Nakagiri,

- "Electrical Memory Switching in Langmuir-Blodgett Films", Thin solid Films, **179**, pp. 137~142 (1989).
4. G. Roberts: "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York (1990).
 5. 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, "LB 초박막의 누적 기술과 이방성 전기전도", 전기학회 논문지, **40**, pp. 82~90 (1991).
 6. A. S. Dhindsa, G. H. Davies, M. R. Bryce, J. Yarwood, J. P. Lloyd, M. C. Petty and Yu. M. Lvov, "Structural Investigation into Multilayer Films of N-Octadecylpyridinium-TCNQ", J. Mol. Electronics, **5**, pp. 135~142 (1989).
 7. K. Kudo, M. Nagaoka, S. Kuniyoshi and K. Tanaka, "Optical and Electrical Evaluation of Adsorptions Langmuir-Blodgett Films of C₁₈TCNQ/TMPD and C₁₈TCNQ/PPD", Synth. Met., (to be published).

저자소개



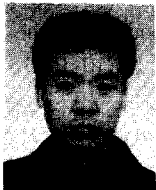
홍연식

1934년 12월 13일생. 1961년 연세대학교 전기공학과 졸업. 1974년 홍익대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과(공학). 현재 홍익대학교 전자전산공학과 교수.



김태완

1958년 7월 5일생. 1981년 연세대학교 물리학과 졸업. 1983년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 1990년 미국 UCLA 물리학과 졸업(박사). 현재 홍익대학교 물리학과 및 전기제어공학과 겸임교수.



유덕선

1965년 5월 2일생. 1988년 홍익대학교 전기공학과 졸업. 1991년 홍익대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 홍익대학교 과학기술연구소 연구원.