

C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 주파수에 따른 전기적 특성

논문
8-2-4

Frequency-dependent Electrical Properties of C₂₂-Quinolinium(TCNQ) Langmuir-Blodgett Films

김태완*, 이상국**, 신동명***, 강도열*

(Tae-Wan Kim, Sang-Kug Lee, Dong-Myung Shin, Dou-Yol Kang)

Abstract

Frequency-dependent electrical properties of C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films were investigated in a frequency range of 10[Hz]~13[MHz] along a perpendicular direction. The films were heat-treated to understand an electrodynamic response in a temperature range of 20~240[°C]. Frequency-dependent dielectric constants show that there are two characteristic dispersions; one is a dispersion occurring near 1[MHz] coming from the orientational polarization of the molecules and the other one is an interfacial polarization effect below 1[kHz] or so when the annealing temperature is above 80 [°C]. The overall frequency-dependent dielectric constant is higher near 80[°C]. It may be due to a softness of the alkyl chains. Several other methods were employed to identify the internal structure change of the films. DSC(differential scanning calorimetry) data of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) molecules shows that there is an endothermic process near 110[°C] and a weak exothermic process near 180[°C]. While the endothermic process is related to a disordering of the alkyl chains, the exothermic process seems to be due to a chemical structure change of the TCNQ molecules. Thickness measurement by ellipsometry shows that there is a thickness drop near 100[°C], and the thickness above 120[°C] becomes around 20[%] of the room-temperature value.

Key Words(중요용어) : Langmuir-Blodgett Films(Langmuir-Blodgett 박막), Frequency-dependent electrical properties(주파수에 의존하는 전기적 특성), C₂₂-Quinolinium (TCNQ)

1. 서 론

그 동안 반도체 산업은 소자의 소형화와 더불어 급속한 발전을 지속하여 왔다. 특히 소자가 소형화됨으로 인하여 정보 처리, 통신 및 전자 산업 등의 분야에서 괄목할만한 성장을 가져왔다. 반도체 제작기술의 향상으로 현재 실리콘 웨이퍼에 약 10¹² [개/m²]의 소자를 가공할 수 있는 수준으로 되고는 있으나, 그 이상의 집적화에는 가공의 한계에 부딪

히고 있다. 따라서 새로운 재료와 제작 방법에 대한 시도가 연구되어야 할 시점에 이르고 있다. 예를 들면, 인간의 두뇌와 같은 인공 지능 기계를 만들기 위해서는 10¹⁶[개/m²] 이상의 소자를 필요로 한다고 하는데¹⁾, 이는 분자의 단위라 할 수 있다.

현재 유기물을 이용한 분자 단위의 소자를 개발하기 위하여 분자 다이오드, 전자 터널 스위치, 분자 트랜지스터, FET(field effect transistor), 생체 센서 등에 대한 연구가 시도되고 있으며, 이를 총칭하여 분자 전자 소자(molecular-electronic devices)라고 한다. 유기 초박막의 제작 방법에는 Langmuir-Blodgett(LB)법, 분자 집합체(molecular assembly)법, physical-vapor deposition(PVD)법, chemical-vapor deposition(CVD)법, 전해중합법 등이 있다. 이 중에서 LB법은 분자 전자 소자 개

* : 홍익대학교 물리학과

** : 홍익대학교 전기제어공학과

*** : 홍익대학교 화학공학과

접수일자 : 1994년 10월 15일

심사완료 : 1994년 12월 24일

발을 위한 기초적인 연구에 유력한 방법으로 각광을 받고 있다.²⁾ 그 이유는 초박막의 제작 원리가 간단하고, 두께의 제어, 분자의 배향·배열 등이 용이하며 제작비가 적게 들기 때문이다. 기계적 강도 등이 약하고, 막 제작 과정에 물이 개재된다는 단점이 있지만 이에 대한 보완은 꾸준히 이루어지리라 본다.

TCNQ 착체는 일반적으로 전기 전도성이 좋은 물질로 잘 알려져 있으며, 약 10²[S/cm]의 전도도를 나타내는 물질이 보고된 적이 있다.³⁾ 본 연구실에는 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB 초박막을 제작하여 이의 기초적인 물성 실험을 진행하여 오고 있다. 이방성 전기 전도도⁴⁾, 온도 변화에 따른 전류-전압 특성⁵⁾, 그리고 열처리에 따른 UV/visible 흡광도 변화를 이미 연구 발표한 바 있다. 이러한 연구를 통하여 시료의 전기적인 특성과 광학적인 특성 및 이들의 상호 관계를 파악할 수 있었다. 또한 열처리 온도에 따른 UV/visible 흡광도 측정으로부터 180[°C] 부근에서 TCNQ의 화학적 변화가 있음을 알았다. 시료 구성 성분 중의 하나인 알킬기는 100[°C] 부근에서 연화되는 것으로 알려져 있으나, UV/visible 흡광도 측정 영역에서는 이의 역할을 관측할 수 없었다. 본 논문에서는 온도에 따른 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) 성막 물질의 DSC(differential scanning calorimetry) 측정과, 열처리 온도 (20~240[°C])를 변화시키면서 LB막의 두께와 유전 특성을 10[Hz]~13[MHz]의 주파수 영역에서 살펴보았다.

2. 실험 방법

2. 1. 시편 제작

광학 현미경용 유리 기판(76×26×1mm)을 초음파 세척기(Branson 2400)를 이용하여 아세톤과 2차 증류수(약 18[MΩ·cm])에 각각 30분씩 3회 세척한 후, K₂Cr₂O₇을 H₂SO₄에 용해한 용액에 12시간 이상 침적하여 친수 처리를 하였다. 친수 처리한 유리 기판을 초음파 세척기에서 2차 증류수로 40분씩 3회 세척한 후 항온조에서 건조시켰다. 이렇게 처리한 유리 기판위에 10⁻⁵[Torr]의 압력 하에서 Al을 진공 증착하여 하부 전극을 만들었으며, 그 위에 LB막을 누적하였다.

LB막을 누적하기 위한 조건은 수면 위에서 표면압 π와 단분자가 점유하는 면적 A의 관계(π-A 등온선)를 조사하여 알아낼 수 있다. π-A 등온선은 외부 환경에 따라 변화하므로 적절한 LB

막의 누적 조건을 알아내려면 수면의 온도, pH 및 barrier의 이동 속도 등을 변화시키면서 조사하여야 한다. π-A 등온선의 측정 및 LB막의 누적은 수조(trough)의 면적이 약 570[cm²]인 Kyowa사의 Kuhn type 누적 장치(model: HBM-H)를, 그리고 subphase는 2차 증류수를 사용하였다. 막의 누적은 π-A 실험의 결과에 따라 상온, 45[mN/m]의 표면압 하에서 Z-type으로 누적하였다.⁶⁾ 이와 같이 제작된 LB막 위에 Al을 다시 진공 증착하여 상부 전극을 형성하였다. 이 때 전극의 단면적은 9[mm²]로 하였으며, 시편의 구조는 그림 1과 같다.

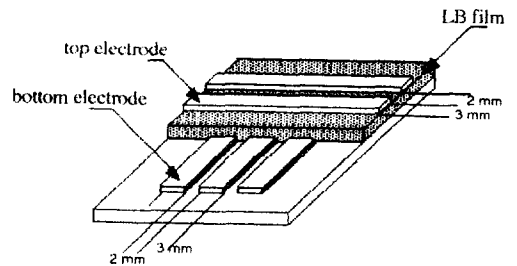


그림 1. 전기적 실험을 위한 시편의 구조

Fig. 1. Structure of the electrodes for an electrical measurement.

2. 2. 측정

성막 물질의 온도에 따른 화학적 변화 상태를 상온에서 220[°C]까지 일정한 속도로 온도를 상승시키면서 DSC(Stanton Redcroft DSC 700)로 측정하였다. 전기적인 측정을 위해서 시편의 상부 및 하부 전극에 도전성 접착체인 silver paste로 지름이 0.25[mm]인 도선을 연결하였다. 열처리는 항온조(Tokyo Testing Machine Mfg. Co., Ltd.)를 이용하여 20[°C]에서 240[°C]까지 승온 속도를 2[°C/min]로 하면서 20[°C] 간격으로 공기 중에서 열처리하였다.

주파수에 따른 전기적인 특성은 그림 2와 같이 HP 4192A LF impedance analyzer에 연결하여 주파수를 10[Hz]에서 13[MHz]까지 변화시키며 conductance G와 susceptance B를 측정하였다. 이로부터 시료의 복소 유전율 $\epsilon''(\omega) = \epsilon' - i\epsilon''$ 은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) B \quad (1a)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{d}{A} \right) G \quad (1b)$$

여기서 ω 는 주파수, ϵ_0 는 진공의 유전율, 그리고 d 와 A 는 LB막의 두께 및 전극의 단면적을 각각 나타낸다.

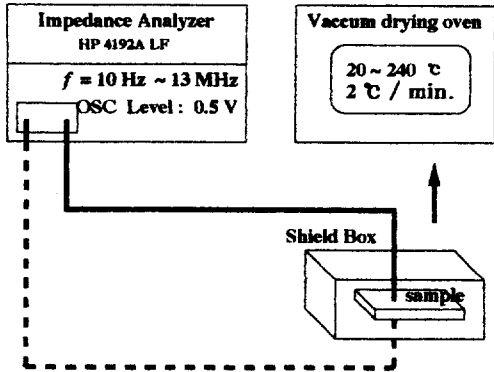


그림 2. 유전율 측정을 위한 실험 구성도
 Fig. 2. Schematic set-up for a measurement of dielectric constants.

두께 d 는 A 크기까지 정밀도를 갖는 ellipsometer(Gaertner L116C, $\lambda = 632[\text{nm}]$)를 이용하여 측정하였다. 두께 측정을 위해서 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였으며, 10층의 LB막을 여러 개 제작하여 측정을 하였다. 테이타의 신뢰성을 위하여 하나의 LB막에 9군데의 서로 다른 위치를 잡아 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 승온 속도를 $2[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 로 하였을 때 C_{22} -Quinolinium(TCNQ) 분자의 DSC 측정 결과이다. $110[^\circ\text{C}]$ 부근에서 흡열 반응이 크게 일어나고 있으며, $180[^\circ\text{C}]$ 부근에서는 발열 반응이 약하게 일어남을 알 수 있다. $110[^\circ\text{C}]$ 부근의 흡열 반응은 소수기인 알킬기의 연화 때문인 것으로 판단되며, 이는 다음의 그림 4에서 설명할 두께 측정의 결과와도 일치한다. $180[^\circ\text{C}]$ 부근의 발열 반응은 TCNQ의 화학적 변화에 기인하는 것으로 보이는데, 이는 UV/visible 흡광도, FTIR 측정 결과로도 확인되었다.⁷⁾ $300\sim 800[\text{nm}]$ 의 범위에서 측정한 UV/visible 흡광도는 $494[\text{nm}]$ 에서 TCNQ에 의한 흡수 피크가 $180[^\circ\text{C}]$ 부근에서 급격히 감소하는 것으로 나타났으며, FTIR 측정에서도 TCNQ에 의한 $2181[\text{cm}^{-1}]$ 의 피크가 이 온도 부근에서 감소하는 것이 관측되었는데, 이에 대한 자세한 것은 추후에 발표할 예정이다.

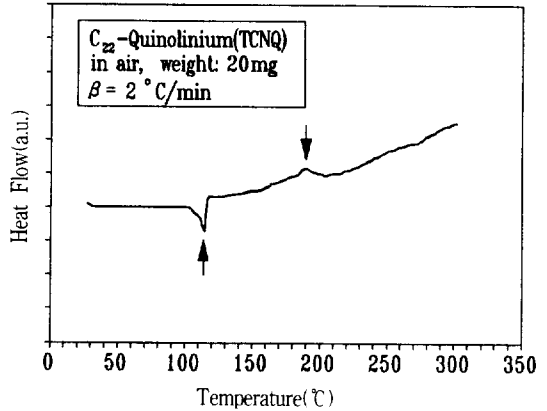


그림 3. C_{22} -Quinolinium(TCNQ) 분자의 DSC 측정
 Fig. 3. DSC measurement of the C_{22} -Quinolinium(TCNQ) molecules.

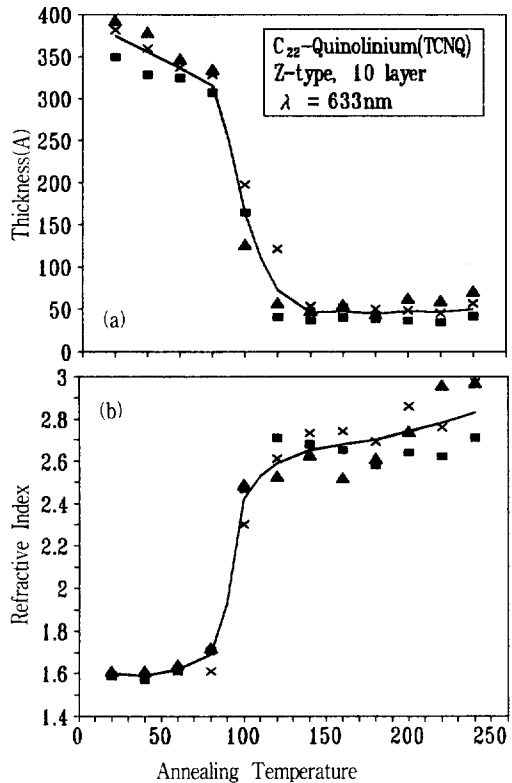


그림 4. Ellipsometry를 이용하여 얻은 열처리 온도에 따른 C_{22} -Quinolinium(TCNQ) LB막의 두께와 굴절률의 변화
 Fig. 4. Annealing temperature-dependent thickness and refractive index of the C_{22} -Quinolinium (TCNQ) LB films using the Ellipsometry technique.

그림 4는 실리콘 기판에 제작한 10층의 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 열처리 온도에 따른 두께와 굴절율의 변화를 ellipsometry 방법을 이용하여 얻은 결과이다. 그림 4(a)에서와 같이 세 개의 시편을 이용하여 두께를 측정된 결과에 의하면 실온에서 LB막 1층의 두께는 약 38[Å] 정도로 나타났다. 이 두께는 열처리 온도가 상승함에 따라 서서히 감소하다가 100[°C] 부근에서 급격히 줄어들고 있으며, 120[°C] 이상에서의 두께는 상온의 막 두께에 비해 약 20[%] 정도밖에 되지 않음을 알 수 있다. 120[°C] 이상에서의 두께 변화는 거의 나타나지 않고 일정하게 유지되고 있다. 100[°C] 부근에서 두께가 급속히 감소하는 원인은 알킬기가 연화되면서 배향이 무질서하게 변하기 때문으로 보인다. 또한 두께 측정 실험과 병행하여 얻은 LB막의 굴절율 변화는 그림 4(b)와 같다. 알킬기의 영향이 지배적인 실온에서의 굴절율은 지방산의 굴절율과 일치하는 1.6 정도로 나타났으며⁸⁾, 열처리 온도가 상승함에 따라 거의 일정한 값을 유지하다가 100[°C]를 기준으로 급격히 상승하고 있음을 알 수 있다. 120[°C] 이후에는 약간의 변화가 있을 뿐 거의 2.7의 값을 유지하고 있다.

그림 5는 상온에서 220[°C] 사이의 열처리 온도에서 측정된 복소 유전율의 주파수 의존성을 나타내는 그림이다. 그림 5(a)를 살펴보면 실수부 유전율 ε'은 상온에서 저주파 영역의 유전율이 약 6.5 정도이며 주파수가 증가함에 따라 약 10⁵[Hz]까지는 매우 서서히 감소한다. 그리고 1[MHz] 부근에서 급격히 감소하는데, 이 영역에서는 쌍극자 분극에 의한 유전 분산이 일어나는 영역이 된다. 이에 대응되는 허수부 유전율 ε''은 그림 5(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 그림 4에서 설명한 바와 같이 약 80[°C] 이상에서 LB막 내부에 알킬기의 배향 변화에 의한 알킬기의 영역과 Quinolinium(TCNQ) 영역이 구별되면서 계면 특성이 나타난 것으로 생각할 수 있다.

그림 6은 그림 5에서 얻는 결과를 10, 10², 10⁴ [Hz]의 주파수별로 열처리 온도에 따른 유전율을

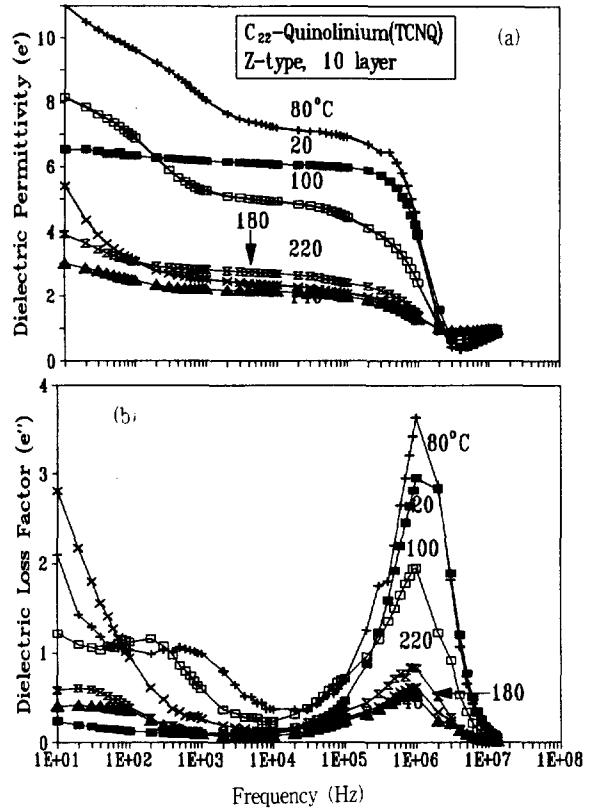


그림 5. C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 변화

Fig. 5. Complex dielectric constants of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures.

나타낸 그림이다. 전반적으로 살펴볼 때 주파수가 낮을수록 실수부 유전율이 크게 나타나고 있으며, 80[°C]와 180[°C] 부근에서 모두 피크를 보이고 있다. 180[°C] 부근의 피크는 10²[Hz] 이상에서 크게 약화되고 있다. 80[°C]와 180[°C] 부근에서 생긴 피크들은 앞에서 설명한 바와 같은 알킬기의 연화와 TCNQ의 화학적 구조의 변화 때문인 것으로 추정할 수 있다.

그림 7은 그림 5의 복소 유전율을 이용하여 그린 Cole-Cole plot 이다. Cole-Cole plot은 실수부 유전율(ε')과 허수부 유전율(ε'')의 관계를 나타내는 것인데, 이로부터 시료 내부의 전기적인 등가 회로를 추정할 수 있으며, 유전 분산을 일으키는 분극의 시정수 τ를 구할 수 있다. ε'과 ε''의 관계가 반원의 형태로 나타난 것으로 보아 저항과

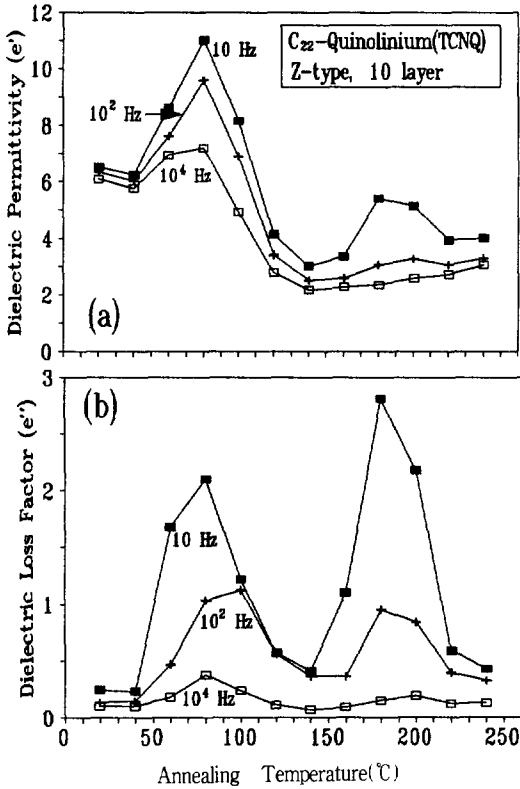


그림 6. 10, 10², 10⁴[Hz]에서의 열처리 온도에 따른 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 (a) 실수부 유전율과 (b) 허수부 유전율

Fig. 6. (a) Real part of dielectric constant and (b) imaginary part of dielectric constant of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films depending on the annealing temperatures at 10, 10², and 10⁴[Hz].

capacitor가 병렬로 연결된 등가 회로인 것으로 추정할 수 있다. 20[°C]에서는 뚜렷하지 않지만, 80[°C] 이상에서는 배향 분극에 의한 큰 반원과 계면 분극에 의한 작은 반원의 일부가 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 식 2의 유전 완화(dielectric relaxation)에 관한 Debye 공식을 이용하면 배향 분극에 의한 시정수 τ는 10⁻⁶[s] 정도가 된다. 시정수는 전계가 유전체에 인가된 후 배향 분극이 완화되는 데 걸리는 시간을 의미하며, 완화 시간보다 더 빨리 변하는 교류 전계를 인가하면 배향 분극은 반응을 하지 못한다.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2a)$$

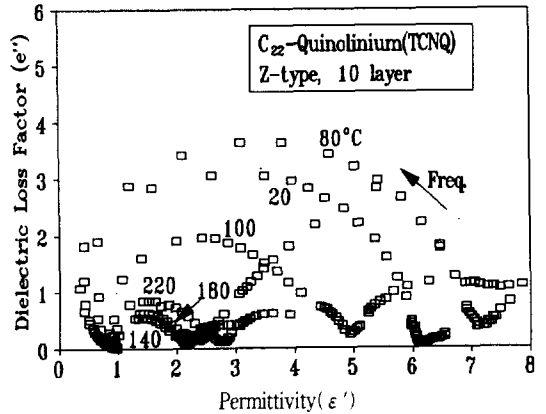


그림 7. C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 열처리 온도에 따른 복소 유전율의 Cole-Cole plot

Fig. 7. Cole-Cole plot of complex dielectric constants of the C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB films at several annealing temperatures.

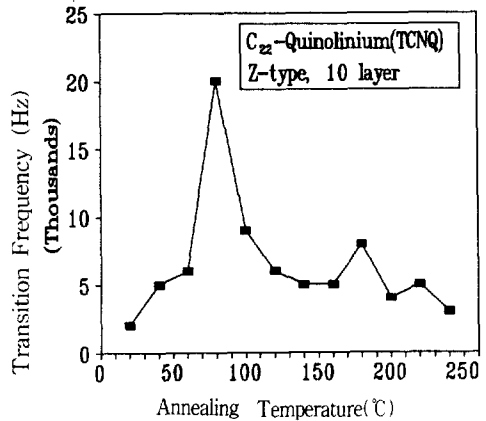


그림 8. 계면 분극으로부터 배향 분극의 영향이 지배적으로 바뀌는 주파수의 온도 의존성

Fig. 8. The annealing-temperature dependence of the characteristic frequency which separates the interfacial polarization effect and the orientational polarization one.

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2b)$$

계면 분극으로부터 배향 분극의 영향이 지배적

으로 바뀌는 주파수는 Cole-Cole plot에서 작은 반원과 큰 반원의 경계로부터 구할 수 있다. 그림 8은 이 주파수를 열처리 온도에 따라 그린 그림이다.

4. 결 론

본 연구에서는 C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 주파수와 열처리 온도에 따른 전기적인 특성을 수직 방향에 대하여 살펴보았다. 그 결과 온도에 따른 시료의 DSC 측정으로부터 110[°C] 부근에서의 흡열 반응과 180[°C] 부근에서의 약한 발열 반응이 일어나며, 110[°C] 부근에서는 알킬기의 연화 현상이 일어나고, 180[°C] 부근에서는 TCNQ의 분해가 일어나는 것으로 추정하였다. ellipsometry 측정에 의하면 상온에서 LB막 1층의 두께는 약 38[Å]으로 나타났으며, 100[°C] 부근에서 두께가 급속히 감소하여 120[°C] 이상에서는 상온에 비하여 20[%]정도밖에 되지 않음을 확인하였다. 끝으로 10[Hz]부터 13[MHz] 사이의 주파수에서 측정된 유전 특성으로부터 1[MHz] 부근에 쌍극자에 의한 유전 분산이 있음을 알았다. 그리고 상온에서부터 220[°C] 사이에서 열처리를 한 시료의 유전 특성은 열처리 온도가 80[°C] 이상으로 올라가면 저주파에서 계면 분극에 의한 유전 특성이 나타남을 확인하였다.

■ 감사의 글

Ellipsometry 측정에 도움을 준 서강대학교 화학과 백운기 교수님과 차완식 대학원생에게 감사를 드립니다. 본 연구는 홍익대학교 교내 연구비와 1994년도 교육부 기초과학연구소 과제번호 BSRI-94-2428의 지원에 의해 이루어졌음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. H. Rohrer, "Limits and Possibilities of Miniaturization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 1335-1341 (1993).
2. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", Academic Press, Boston, pp. 101-102 (1991).
3. M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B.*, Vol. 10, 1298 (1974). T. Ishiguro, S. Kagoshima and H. Anzai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 41, 351 (1976).
4. Tae Wan Kim, Dou-Yol Kang, Eon-Sik Hong and Young-Soo Kwon, "I-V and π -A Characteristics of Ultrathin Langmuir-Blodgett Films", *Thin Solid Films*, Vol. 243, pp. 484-488 (1994).
5. 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, "박막의 누적 조건, 확인 및 전기적인 특성", *전기전자재료학회지*, Vol. 5(4), pp. 411-420 (1992).
6. Tae Wan Kim, Seung-Kyu Park, Dou-Yol Kang, Eon-Sik Hong, and Chul Park, "Anisotropic DC Electrical Conductivity and AC Response in C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB Films at Room Temperature", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 227, pp. 243-254 (1993).
7. Tae Wan Kim, Dong-Myung Shin, Il-Seok Song, Dou-Yol Kang, and Young-Soo Kwon, "Temperature-Dependent I-V Characteristics and Thermal Annealing Effects of C₂₂-Quinolinium (TCNQ) Langmuir-Blodgett Films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 247, pp. 233-242 (1994).
8. G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum Press, New York and London, pp. 162-165 (1990).