

Octadecylviologen-TCNQ LB막의 물리적 특성

Physical Properties of the Langmuir-Blodgett Films Layered with Octadecylviologen-TCNQ

신 동 명
박 제 상*
강 도 열

홍익대학교 화학공학과
홍익대학교 전기제어공학과
홍익대학교 전기제어공학과

Dong-Myung Shin
Je-Sang Park*
Dou-Yol Kang

Dept. of Chem. Eng., Hong-Ik Univ.
Dept. of Elec. and Ctrl. Eng., Hong-Ik Univ.
Dept. of Elec. and Ctrl. Eng., Hong-Ik Univ.

ABSTRACT

Enhancing the electrical conductivity of the ultrathin organic films using Langmuir-Blodgett technique is important step for the development of molecular electronic device.

The Octadecylviologen-TCNQ was synthesized with Octadecylviologen-Bromide and Lithium TCNQ. Since Octadecylviologen-TCNQ has two TCNQ anion radicals, the conductivity of LB film is expected to increase.

The π -A isotherm showed that the limiting area was $150\text{\AA}^2/\text{molecule}$ and the solid-like transition surface pressure was 25mN/m . The electronic transition of the TCNQ anion radical was observed at 400nm . Intermolecular charge transfer absorption was observed at 600nm and $850\sim 1050\text{nm}$ which may result from the TCNQ anion radical dimer formation.

The electrical conductivity of the viologen-TCNQ LB film was 10^{-6}S/cm . This value was 100 times higher than that of the quinolinium-TCNQ and pyridinium-TCNQ LB films.

1. 서 론

현재 무기물 소자의 집적화에 따른 소자 제작의 한계가 인식됨에 따라 유기물을 이용한 초박막 신소재

개발에 관한 연구가 국내외로 많은 주목을 받고 있다. Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 이러한 유기물 초박막 재료의 개발에 있어서 여타 다른 방법에 비해 가장 각광을 받고 있는 방법 중의 하나이다.

LB법은 무엇보다도 박막을 구성하는 분자의 배열과 배향에 있어서 인위적인 조작성이 다른 방법에 비하여 쉽고, 두께 제어가 가능하여 유기물 초박막으로 제작이 용이하므로 응용의 범위가 넓다.[1]

이러한 장점을 이용하여 본 연구실에서는 지난 수년간 도전성 물질인 TCNQ를 중심으로 pyridinium-TCNQ와 quinolinium-TCNQ를 이용한 Langmuir-Blodgett 유기 초박막의 제작과 박막의 기초적인 물성들을 연구하였고[2~3], 이를 기초로 하여 Octadecylviologen-TCNQ를 이용, 유기 초박막을 제작하고 제작된 박막의 전기 전도도를 향상시키려 하였다. 따라서, 본 연구에서는 Octadecylviologen-TCNQ로 제작된 유기 초박막의 기초적인 물성과 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험 및 결과 검토

2-1. 성막물질의 구조

본 실험에서 사용한 Octadecylviologen-TCNQ는 Octadecylviologen-Bromide 와 Lithium TCNQ로 합성하였다. 합성된 성막물질은 그림 1과 같이 viologen과 2개의 TCNQ anion radical 착체를 친수기로 하고 2개의 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ alkyl chain을 소수기로 구성된 양친매성 구조로 이루어져 있다.

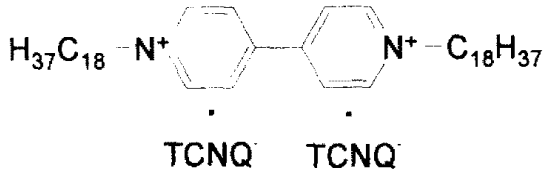


그림 1. Octadecylviologen-TCNQ의 구조

2-2. π -A isotherm 및 A-T 곡선

위의 성막물질을 LB막으로 누적하기 위하여 먼저, 수면상에서의 표면압-표면적 관계(π -A isotherm)을 측정하였다. π -A isotherm의 측정은 KSV-3000 Kuhn type 누적 장치를 이용하였다. 분산 용매는 methylenechloride + acetonitrile(1:1, v:v)의 혼합 용매를 사용하였으며 몰농도는 10^{-4} mol/l, 압축 속도는 $300 \text{ \AA}^2/\text{min}$ 로 하였다. 그림 2는 위의 조건에 따라 측정된 viologen-TCNQ의 π -A isotherm을 나타낸 것이다.

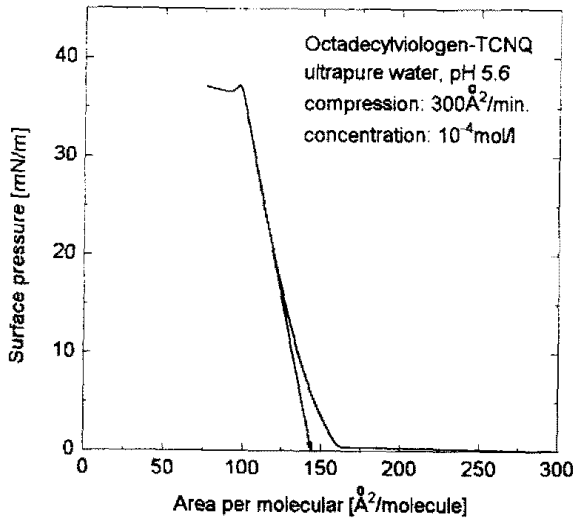


그림 2. Octadecylviologen-TCNQ의 표면압-표면적관계

1 분자당 극한 면적은 약 $150 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 로 이론적인 극한 면적인 약 $160 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 에 가깝게 나타났고, 적정 누적 표면압은 약 25 mN/m 로 관측되었다. 또한, 이론적 전개 면적은 $320 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 로 실험적 전개 면적인 약 $300 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 와 큰 차이가 없는 것으로 나타나 단분자막으로 전개되어 초박막 누적이 가능한 것으로 관측되었다.

그림 3은 앞의 결과에서 얻어진 고체막이 형성되는 구간($20 \text{ mN/m} \sim 30 \text{ mN/m}$)중 25 mN/m 을 적정 누적 표면압으로 설정하여 시간에 따른 면적의 감소 변화 정도를 나타낸 것이다.

그 결과, 일정 시간이 지나도 면적의 감소 변화가 크지 않은 것으로 보아 수면상에 형성된 viologen-TCNQ 단분자막이 유지되어 지는 것으로 생각되어진다.

2-3. LB막의 누적

2-3-1. 막 누적시의 전이비

그림 4는 Octadecylviologen-TCNQ를 Y-type LB막

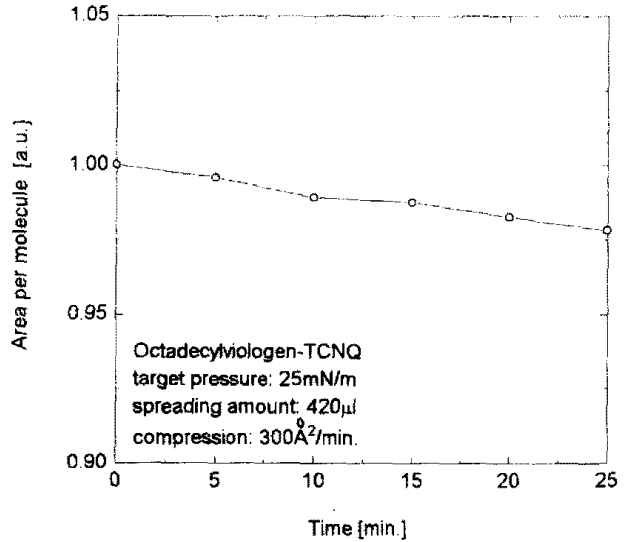


그림 3. 25 mN/m 로 압축된 상태에서 viologen-TCNQ의 시간에 따른 면적의 감소 변화

으로 누적하면서 누적 층수에 따른 전이비를 나타낸 것이다. 기판으로는 친수처리된 slide glass를 사용하였고, 압축속도 $300 \text{ \AA}^2/\text{min}$, 기판 누적속도는 기판 상승시에 50 mm/min , 기판 하강시에는 10 mm/min 로 하여 10층을 누적하면서 전이비를 측정하였다.

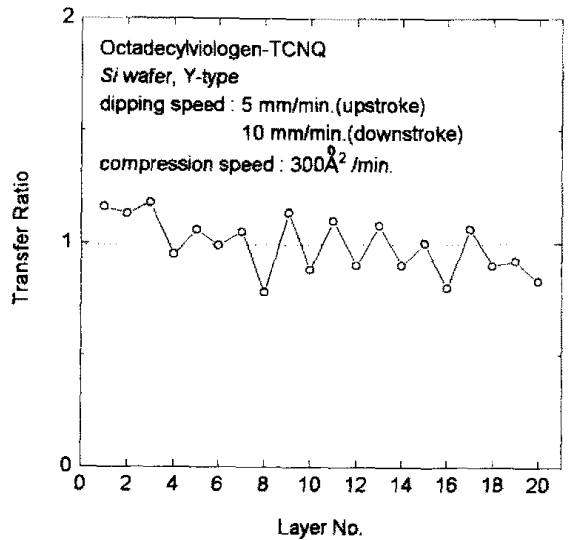


그림 4. Viologen-TCNQ의 LB막 누적에 따른 전이비

기판이 하강할 때보다 기판이 상승할 때의 전이비가 약간 높게 나타난 것으로 관측되었지만 전체적인 누적 과정을 볼때 viologen-TCNQ는 Y-type LB막으로 누적이 가능한 것으로 생각되어졌다.

2-3-2. LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼

그림 5는 성막물질을 methylenechloride + acetonitrile (1:1, v:v) 혼합 용매에 10^5 mol/l로 용해시킨 solution과 누적된 LB막의 파장에 따른 흡수도를 나타낸 것이다.

LB막에서는 TCNQ⁻의 분자내 전하 이동에 의한 흡수대를 400 nm 에서 관측할 수 있었고, 600 nm 에서는 박막

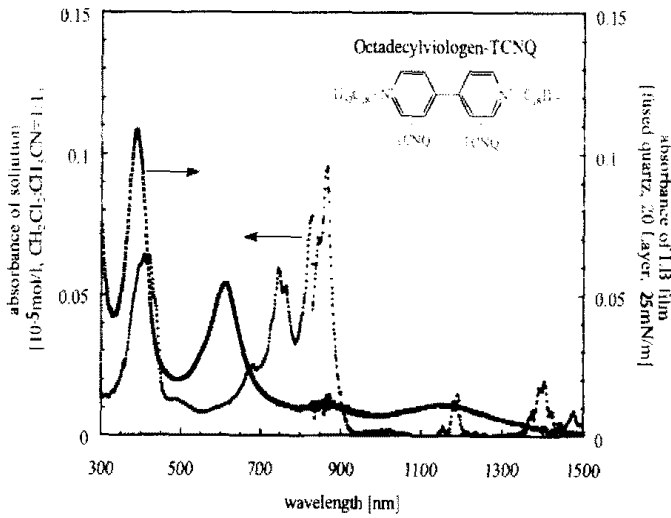


그림 5. Viologen-TCNQ 의 UV-visible 흡수 스펙트럼

내에 형성된 TCNQ 이합체(dimer)에 의한 흡수가, 850nm~1050nm에서는 TCNQ의 분자간 전하 이동에 의한 흡수가 나타났다. 한편, solution 상태에서 나타난 400nm 흡수대가 누적된 막에서는 350nm 파장대로 이동한 것을 관측할 수 있었으며, 이러한 저에너지대(400nm)에서 고에너지대(약350nm)로의 흡수대 전이는 누적된 막의 전기 전도도 향상에 기여하리라 생각되어진다.[4]

2-3-3. LB막의 전압-전류 관계

그림 6은 누적된 막의 전압-전류 관계 측정을 위한 시료의 구조를 나타낸 것이다. 먼저, 친수처리된 slide glass상에 극간 거리를 0.1mm로 Aluminium을 진공 증착하여 전극을 형성한 후 그 위에 LB막을 누적하였다.

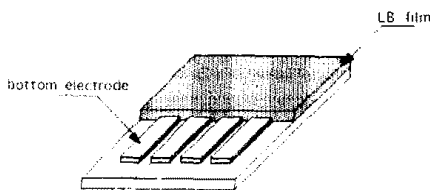


그림 6. 전극의 구조

전압-전류 관계는 Keithley 238 source-measurement unit을 이용하여 측정하였다. 그림 7은 전압을 0V에서 5V까지 1V간격으로 인가하면서 전압인가에 따라 막의 수평 방향으로 흐르는 전류의 변화를 나타낸 것이다.

전압-전류 관계를 통하여 계산한 Viologen-TCNQ LB막의 수평 방향 도전율은 10층의 경우, 최대 $0.22 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로 계산되었다. 이 값은 이전의 연구에서 나타난 pyridinium-TCNQ나 quinolinium-TCNQ LB막의 도전율(약 10^{-8} S/cm)보다 100배 증가한 것이다.[5] 이는 2개의 TCNQ anion radical이 전도도의 증가에 기여했기 때문인 것으로 생각된다.

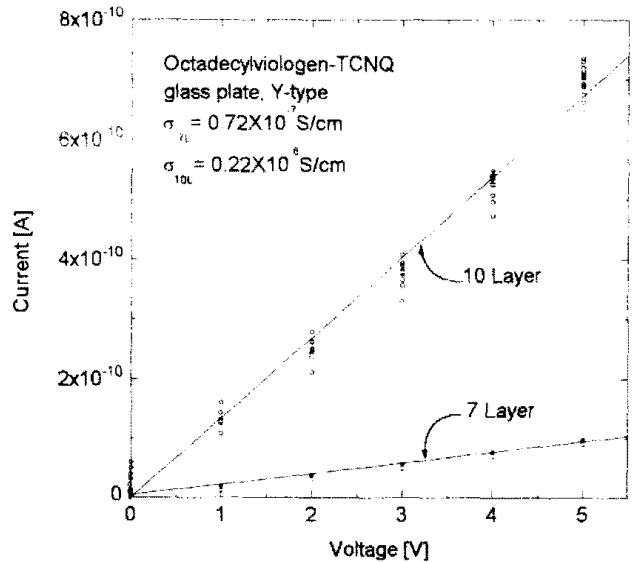


그림 7. Viologen-TCNQ LB막의 전압-전류 관계

3. 결 론

본 실험에서는 새로운 TCNQ 유도체인 viologen-TCNQ를 이용하여 이를 LB막으로 제작한 후 제작된 막의 기본적인 물성과 전기적 특성 등을 측정하였다. 그 결과,

- (1) 막 누적을 위한 적정 누적 표면압은 25mN/m로 나타났고 이때의 1 분자당 극한 점유 면적은 $150 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 로 이론적인 1 분자당 극한 면적에 근접하여 나타났다.
- (2) LB막의 UV-visible 흡수 스펙트럼은 TCNQ에 의한 흡수대가 400nm에서 나타났고, 600nm에서 TCNQ 이합체에 의한 흡수가, 850nm~1050nm에서는 TCNQ의 분자간 전자 전이에 의한 흡수가 나타났다.
- (3) 수면상에 형성된 단분자막의 시간에 따른 면적 감소 변화와 막 누적시의 전이비 측정등을 통해 Y-type LB막의 누적이 가능함을 관측할 수 있었다.
- (4) Octadecylviologen-TCNQ LB막의 수평 방향 도전율은 pyridinium-TCNQ, quinolinium-TCNQ LB막의 도전율 보다 100배 정도 높게 나타났다.

REFERENCES

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, New York, 1991.
- [2] 신동명, 최강훈, 김정수, 손병철, 강도열, "기능성 유기 초박막의 제작기술과 성막물질의 합성 연구", 대한전기학회 논문지, 41권, 7호, pp. 753~759, 1992.
- [3] 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, "박막의 누적조건, 누적 확인 및 전기적인 특성", 한국전기전자 재료학회지, 5권, 4호, pp. 411~419, 1992.

- [4] A. Barraud et al., *Sensors and Actuators*, Vol. 14, pp. 251–257, 1988.
- [5] 신동명, 김태완, 홍연식, 송일석, 유덕선, 강도열, “C₂₂-Quinolinium(TCNQ) LB막의 고전계 전기전도 현상”, *한국전기전자재료학회지*, 7권, 4호, pp. 138 ~144, 1994.