

# LB법을 이용한 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>의 박막 제작과 물리적 특성 연구

<sup>o</sup>이용수\*, 신동명\*, 김태완\*\*, 강도열\*  
\*: 홍익대학교 공과대학 전기제어공학과  
\*\*: 홍익대학교 물리학과

## A study on the deposition conditions and physical properties of the Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub> thin films with Langmuir-Blodgett technique

<sup>o</sup>Yong soo Lee\*, Dong Myung Shin\*, Tae Wan Kim\*, Dou Yol Kang\*

\*: Department of Electrical & Control Engineering, Hong-ik University  
\*\*: Department of Physics, Hong-ik University

### ABSTRACT

Enhancing the electrical conductivity 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 as out of the ways of deposition ultrathin films. We have studied manufacturing conditions and physical properties of Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub> LB films made by Kuhn type apparatus. A  $\pi$ -A isotherm shows that a limiting area is around  $180\text{\AA}^2/\text{molecule}$  and a proper surface pressure for a deposition is around  $22\text{mN/m}$ . A transfer ratio shows that Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub> is able to be deposited as an Y-type. UV/visible absorption spectra shows that TCNQ dimer peak is appeared at about  $600\text{nm}$  in LB films. In solution, TCNQ peak is observed at about  $400\text{nm}$  and charge transfer band at  $830\sim 900\text{nm}$ . A horizontal conductivity of the Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub> LB film is about  $10^{-7}(\text{S/cm})$ .

### 1. 서론

현재 실리콘을 기반으로 한 무기물 소자의 한계가 인식됨에 따라 유기물을 이용한 분자전자소자의 개발에 대한 연구가 국내외로 많은 주목을 받고 있다. Langmuir-Blodgett법(이하 LB법)은 이러한 유기 초박막

제작에 있어서 A급 단위로 두께를 조절할 수 있는 등 여타의 다른 방법에 비해 가장 각광을 받고 있는 방법 중 하나이다.

LB법은 무엇보다도 박막을 구성하는 분자의 배열과 배향에 있어서 인위적인 조정이 타 방법에 비해서 쉽고, 두께 제어가 가능하여 유기초박막 제작으로 용이하고 그 범위가 넓다.[1]

본 연구실에서는 도전성 물질인 TCNQ를 중심으로 pyridinium-TCNQ, quinolinium-TCNQ, viologen-TCNQ 등을 이용하여 LB막의 제작과 기본적인 물성들을 연구한 바 있다.[2~4]

본 논문에서는 도전성 물질인 TCNQ를 사용한 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>를 이용한 유기초박막의 제작과 이의 물리적, 전기적 특성을 측정하였다.

### 2. 실험 및 결과 검토

#### 2-1. 성막물질의 구조

본 실험에서 사용한 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>는 Dipyridinium Bromide와 Lithium TCNQ로 합성하였다. 합성된 성막물질은 그림 1과 같이 Dipyridinium과 2개의 TCNQ anion radical 착제를 친수기로 하고 2개의 C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> alkyl chain을 소수기로 구성된 양친매성 구조로 이루어져 있다.

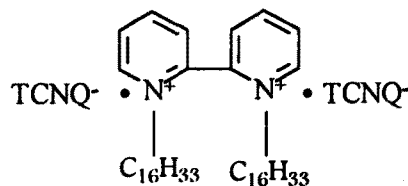


그림 1. Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>의 구조.

#### 2-2. $\pi$ -A isotherm 및 $\Lambda$ -t 곡선

위의 성막물질을 LB막으로 누적하기 위해 먼저 수면상에서 표면압-면적 관계를 측정하였다.  $\pi$ -A isotherm의 측정에는 HBM-M(Kyowa Co.) Kuhn type 누적장치를 사용하였다. 분산 용매는 Methylene Chloride + Toluene (v:v, 1:1)의 혼합 용매를 사용하였으며, 몰농도는  $10^{-4}(\text{mol/l})$ , 압축속도는  $15(\text{cm}^2/\text{min})$ 로 하였다. 그림 2는 위의 조건에 따른  $\pi$ -A isotherm을 나타낸 것이다.

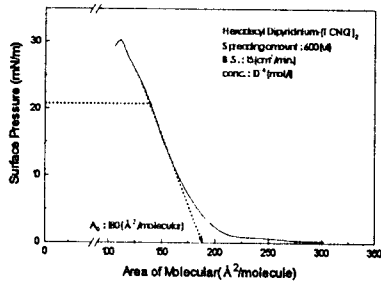


그림 2. Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>의 표면압-면적 관계.

한 분자당 극한면적은 약 180(Å<sup>2</sup>/molecule)로 나타났고, 적정 누적 표면압은 약 22(mN/m)로 관측되었다.

그림 3은 앞의 결과에서 얻어진 고체막이 형성되는 구간에 대해 19(mN/m)와 22(mN/m)에서 시간에 따른 면적의 감소 변화 정도를 나타낸 것이다.

그 결과, 약 30분이 지나면 면적의 감소 변화가 크지 않음으로서 수면상에서 단분자막이 유지되는 것으로 생각된다. 이것은 alkyl chain의 길이가 짧기 때문에 안정된 단분자막을 유지하는데 시간이 필요한 것으로 생각된다.

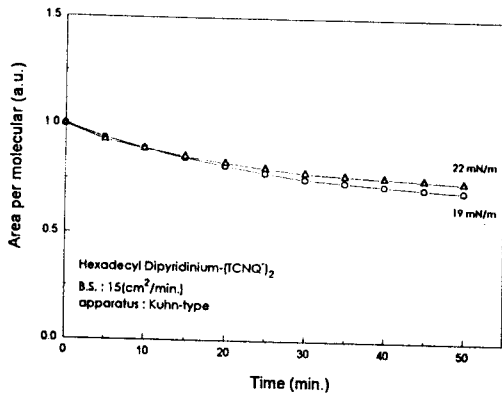


그림 3. 시간에 따른 면적의 감소 변화.

### 2-3. LB막의 누적

#### 2-3-1. 전이비(Transfer Ratio)

그림 4는 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>를 Y-type으로 누적하면서 누적 층수에 따른 전이비를 나타낸 것이다. 기판으로는 친수처리된 slide glass를 사용하였으며, 압축속도는 15(cm<sup>2</sup>/min), 기판 누적속도는 기판 상승과 하강시에 모두 0.5(cm/min)로 하여 7층을 누적하면서 전이비를 측정하였다.

기판 상승시가 하강시보다 전이비가 약간 더 높게 나타났고 전체적인 누적과정에서 볼 때 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>는 Y-type으로의 LB막 누적이 가능한 것으로 생각되어진다.

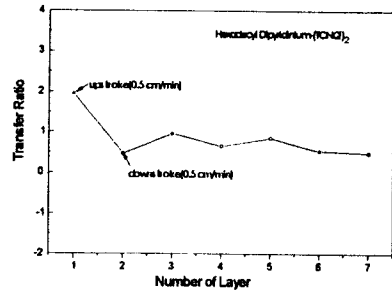


그림 4. LB 막 누적에 따른 전이비.

#### 2-3-2. LB막의 UV/visible 흡수 스펙트럼

Uv/visible spectrum은 UV-3101 pc(Shimadzu)를 사용하였다. 그림 5는 성막 물질인 Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>를 10<sup>-6</sup>(mol/l)로 Acetonitrile에 용해시킨 solution인데, 400(nm)와 650~800(nm)에서 TCNQ에 의한 peak를 확인할 수 있었다.

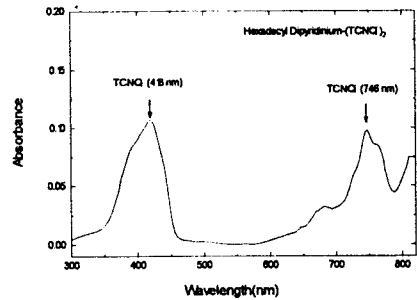


그림 5. Acetonitrile 용매를 사용한 UV/visible spectrum.

그림 6은 성막물질을 Methylene Chloride + Toluene (v:v, 1:1) 혼합 용매에 10<sup>-6</sup>(mol/l)로 용해시킨 solution과 20층(bilayer)으로 누적된 LB막의 파장에 따른 흡수도를 나타낸 것이다.

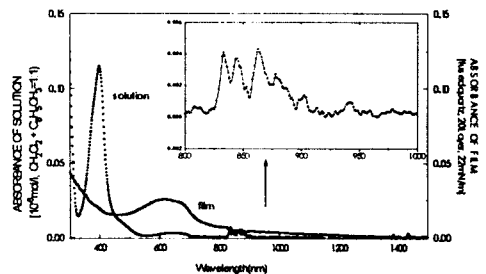


그림 6. Hexadecyl Dipyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub>의 solution과 film의 UV/visible spectrum.

LB막에서는 600(nm)에서 락락내에 형성된 TCNQ 이합체(dimer)에 의한 흡수가 나타났고, solution 상태에서는 400(nm)에서 TCNQ의 peak가, 830~900(nm)에서는 CT(Charge Transfer) band에 의한 peak를 확인할 수 있었다.

용매로 Acetonitrile을 사용했을 때는 Methylene Chloride + Toluene (v:v, 1:1)을 사용했을 때와 달리 수면상에서 단분자막이 유지되지 않는 것으로 나타났고 LB막으로의 누적이 불가능하였다. 두가지 solution 상태에서 peak가 다르게 나타난 것은 극성이 높은 용매인 Acetonitrile에서는 TCNQ와 pyridinium 사이의 거리가 멀어져서 CT band가 고 에너지 영역에서 나타난 것으로 생각되어진다.

### 2-3-3. LB막의 전압-전류 관계

그림 7은 누적된 LB막의 전압-전류 관계 측정을 위한 시료의 구조를 나타낸 것이다. 먼저 친수처리된 slide glass상에 극간 거리를 1(mm)로 Aluminium을 진공증착하여 전극을 형성한 후 그 위에 LB막을 누적하였다.

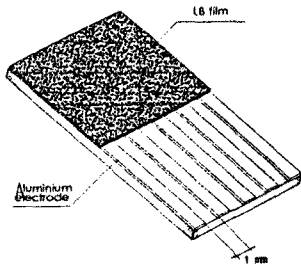


그림 7. 전극의 구조.

전압-전류 관계는 Keithley 238 electrometer를 이용하여 측정하였다. 그림 8은 전압을 0V에서 5V까지 1V 간격으로 인가하면서 전압인가에 따른 LB막의 수평방향으로 흐르는 전류의 변화를 나타낸 것이다.

전압-전류 관계를 통하여 계산한 Hexadecyl Dipyrindinium-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 수평 방향 도전율은 7층의 경우, 최대  $0.9 \times 10^{-7} (S/cm)$ 로 계산되었다.

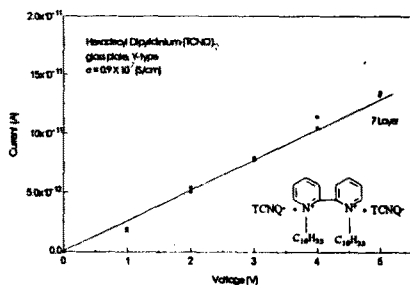


그림 8. 전압-전류 관계.

### 3. 결론

본 실험에서는 새로운 TCNQ 유도체인 Hexadecyl Dipyrindinium-(TCNQ)<sub>2</sub>를 이용하여 이를 LB막으로 제작한 후, 제작된 박막의 기본적인 물리적 특성과 전기적 특성 등을 측정하였다. 그 결과,

(1) LB막 제작을 위한 적정 누적 표면압은 22(mN/m)로 나타났고, 이때의 한 분자당 극한 면적은 약  $180 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ 로 나타났었다.

(2) 수면상에 형성된 단분자막의 시간에 따른 면적 감소 변화와 누적시의 전이비 측정으로 Y-type으로의 LB막 누적이 가능함을 확인할 수 있었다.

(3) Methylene Chloride + Toluene (v:v, 1:1)을 사용한 solution에서 400(nm)에서 TCNQ에 의한 peak가, 830~900(nm)에서는 CT(Charge Transfer) band에 의한 peak가 나타났으며, LB막에서는 600(nm)에서 TCNQ 이합체(dimer)에 의한 peak가 나타났었다.

(4) Hexadecyl Dipyrindinium-(TCNQ)<sub>2</sub> LB막의 수평방향 도전율은 수평방향의 경우 최대  $0.9 \times 10^{-7} (S/cm)$ 로 나타났다.

### REFERENCES

- (1) G. G. Roberts, Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, 1990.
- (2) 신동명, 최강훈, 김정수, 손병청, 강도열, "기능성 유기초박막의 제작기술과 성막물질의 합성 연구", 대한전기학논문지, 41권, 7호, pp. 753~759, 1992.
- (3) 김태완, 박승규, 홍언식, 홍진표, 강도열, "박막의 누적조건, 누적확인 및 전기적인 특성", 한국전기전자재료 학회지, 5권, 4호, pp. 411~419, 1992.
- (4) 신동명, 박제상, 강도열, "Octadecylviologen-TCNQ LB막의 물리적 특성", 한국 전기전자재료 학회지 춘계학술대회 논문집, pp. 77~80, 1995.