J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 18, No. 1. March, 2001. 49~54

유기전하이동착체 랭뮤어-블로젯 초박막의 광전도 특성

정 순 욱

금오공과대학교 신소재시스템공학부

(2001년 1월 31일 접수 ; 2001년 3월 1일 채택)

Photoelectric Properties of Organic Charge Transfer Complex Langmuir-Blodgett Ultra Thin Films

Soon-Wook Jeong

School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kum Oh National University of Technology,
#188 sinpyung-dong, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea
(Received January 31, 2001 ; Accepted March 1, 2001)

Abstract : Ultra-thin films of organic charge transfer complex were prepared on a hydrophilic substrate by Langmuir-Blodgett(LB) technique. In this study, the photoelectric properties of a LB film consisting of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex was investigated. The visible light(λ: 700 nm) of xenon lamp was illuminated on the LB films and light absorptivity and photoconductivity were observed. The photocurrent increased linearly and was saturated at the light intensity of 23 $\mu W/cm^2$.

Keywords : *Charge transfer complex, Langmuir-Blodgett, Photocurrent, (N-docosyl quinolinium)-TCNQ.*

1. 서 론

전자 산업의 발달과 함께 반도체 소자가 점점 고속화, 고밀도화, 고집적화 및 미세화 됨에 따라 신기능 소재의 개발과 microelectronics circuit 제조공정이 절실히 요구되고 있다. 이에 따라, 분자단위의 차원에서 제어 기능을 가진 유기 초박막 소자의 개발이 활발히 연구되고 있다[1,2]. 유기재료는 분자설계 및 합성이 다른 재료와 비교하여 비교적 간단하며 그 기능성 또한 풍부하여 유기분자 특유의 현상을 이용할 수 있으므로 분자 level에서의 기능성 재료로서도 기대되고 있다. 이러한 유기재료의 초박막을 제작하기 위한 기술 중 Langmuir-Blodgett(이하 LB)법은 수면 상에서의 흡착현상을 이용한 것으로 진공 증착법 등과 비교하면 에너지가 현저하게 적게 들며, 결함이 적은 막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 비교적 간단한 실험 기술로 분자의 배열, 충진 및 분자간의 상호작용 등 많은 정보를 얻을 수 있다는 장점이 있다[3,4]. 이러한 LB법은 subphase위에 유기 단분자막을 형성하

고, 이를 기판 위에 누적하여 분자 두께의 단분자 층을 제작할 수 있고, 다층막으로 얼마든지 누적할 수 있어 소자화가 가능하다. 따라서 LB법은 앞으로 전자 산업의 신기능 소자의 개발에 중요한 기술이 될 것으로 기대된다.

7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane(이하 TCNQ)계 착체는 유기 전도성 재료로 널리 알려져 있으며 1960년대 처음으로 합성되었고[5,6],일반적으로 유기전하이동착체로서 전기전도성이 좋은 물질로 상온에서 그 값이 10^2 S/cm로 보고된 바도 있다[7,8]. 이러한 유기전도성 재료를 LB법을 이용하여 박막화하면 spin-coating법 등에 비하여 박막의 두께 및 분자수준에서의 배열과 배향을 자유롭게 제어할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 전보[9,10]에 이어, 기능성이 기대되는 TCNQ계 유기전하이동착체 LB초박막을 제작하여 광전도 특성을 측정하여 광전소자로서의 응용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. LB 막의 제작

광전도 특성 측정을 위한 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착체의 LB막 제작을 위하여, 분산용액은 분산용매로 acetonitrile-benzene(1:1,v/v)을 사용하여 10^{-3}M의 농도로 하였으며, subphase는 pH가 약 6.0인 완충용액($4x10^{-4}$M $CdCl_2$와 $5x10^{-5}$M $NaHCO_3$)을 사용하여 전보[9]와 같은 방법으로 subphase 온도 25 ℃에서 고압 막(43 mN/m)과 저압 막(28 mN/m)으로 구분하여 Z-형으로 각각 누적하였으며, 누적상태는 매우 양호하였다.

2.2. LB 막의 열처리

(N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착체 LB막의 광전소자로서 사용 가능한 온도 범위를 알아보기 위하여, 제작된 LB막을 상온부터 180 ℃까지 10 ℃간격으로 열처리를 행하였다. 이 때 열처리는 주어진 온도에서 30분간 유지한 후 상온까지 냉각하였으며, 이를 UV/vis spectrometer로 평가하였다.

2.3. LB 막의 광전도 특성

LB막의 광전도 특성을 측정하기 위하여, 전보[11]의 방법으로 친수성 처리한 기판을 Fig. 1에 나타낸 구조를 갖는 소자로 제작하여 막의 수평방향에 대한 전류를 측정하였다.

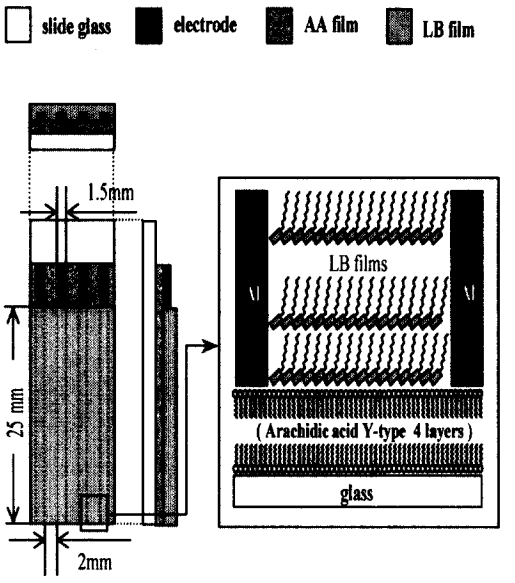


Fig. 1. Structure of the electrode for an electrical measurement.

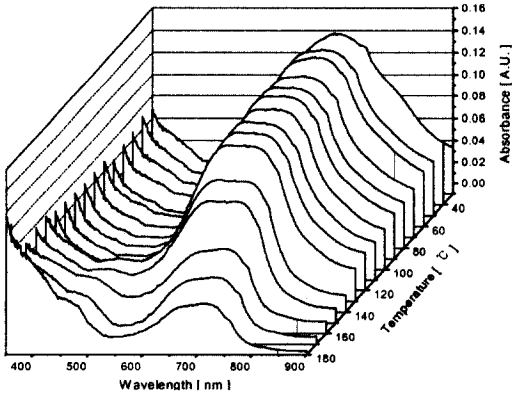
이 때, 소자의 제작은 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착체를 누적하기 전에 기판의 표면 거칠기를 어느 정도 보상함과 동시에 광전류 측정시 기판 표면으로부터 전자가 이동할 수 있는 가능성을 막기 위하여 전기 절연성인 arachidic acid를 Y-형으로 4층 누적하였다. 또한 전극은 알루미늄을 10^{-6} torr의 진공에서 진공증착하여 제작하였다. 한편, 전류의 측정은 제작된 소자들에 대한 외란을 방지하기 위하여 Al shield box를 사용하여 전압인가에 따른 암 전류(dark current)를 대기 중에서 측정하였으며, 그 후 xenon 램프를 광원으로 한 Monochromator를 이용하여 단색광을 각각의 소자에 조사하면서 전류의 변화를 관측하였다. 이 때 광 량은 $5.65x10^{12}$ photons/sec · cm^2이었으며, slit을 이용하여 파장에 따른 광 량을 조절하였다. 또한 제작된 소자의

광 응답 특성을 알아보기 위하여 전압을 인가하지 않은 상태에서 처음 20초간 전류의 변화를 측정한 후 단색광을 20초간 조사하면서 전류의 변화를 측정하였다.

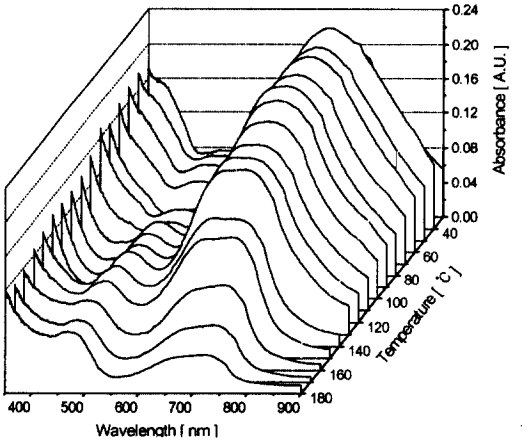
3. 결과 및 고찰

3.1. LB막의 열적 특성

LB막(11층)의 열처리에 의한 내부 또는 분자 사이의 특성을 평가한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 700 nm에서 TCNQ에의한 흡수 피크가 나타나고 있으며, 저압 막과 고압 막 모두 140 ℃이상에서 흡광도가 급속히 감소함을 알 수 있다. 이것은 LB막의 구성분자인 TCNQ의 구조적인 변화로 인한 열화 때문인 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 승온 속도를 2 ℃/min으로 하여 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2)착체 분말의 TG/DTA를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 약 150 ℃부근에서의 흡열반응은 소수기인 alkyl chain의 열화 때문이고, 210 ℃부근에서의 발열반응은 TCNQ에 의한 화학적 변화 때문인 것으로 판단되었다. 한편, Fig. 2를 보면, Fig. 3과는 달리 TCNQ의 화학적 구조 변화가 더 낮은 온도에서 발생하는데 이러한 이유는 LB막의 경우 같은 시편을 반복해서 열처리하였기 때문에 열화가 더 빨리 진행하여 그 온도가 더 낮게 나타나는 것으로 생각되었다.



(a) 28mNm^{-1}(25℃)



(b) 43mNm^{-1}(25℃)

Fig. 2. Temperature dependence of UV/vis absorption spectra of LB films.

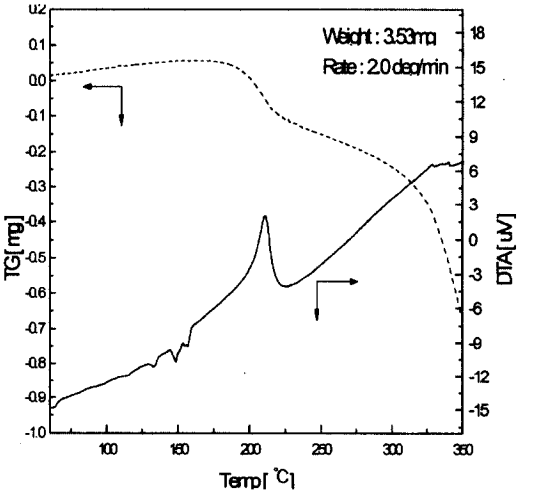
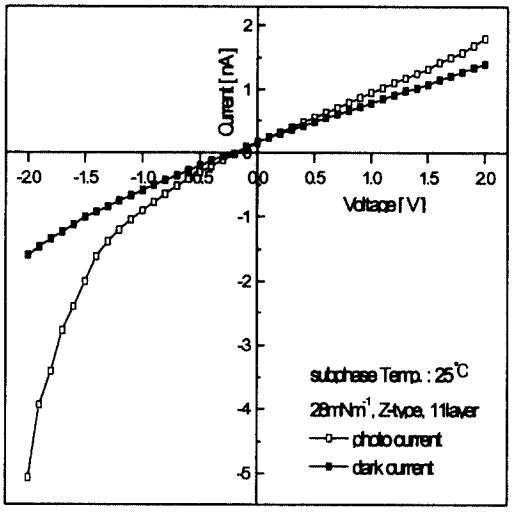


Fig. 3. TG and DTA curves of (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) complex.

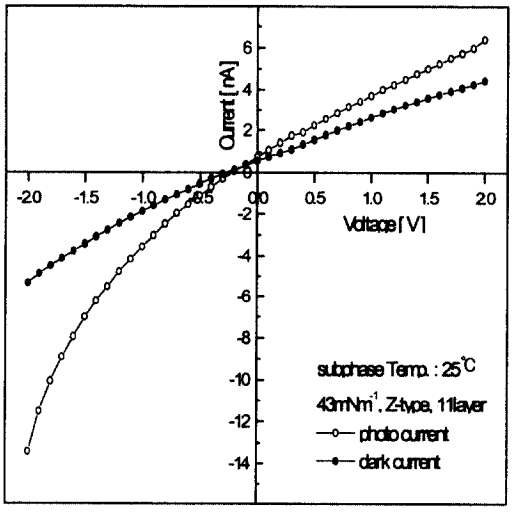
3.2. LB막의 광전도 특성

LB막(11층)의 수평방향에 대한 광전도 특성을 Fig. 4에 나타내었으며, 그 외의 다른 층에서도 이와 유사한 결과가 나타났다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 고압 막의 경우가 저압 막에 비해 높은 광 전류 값을 나타내고 있으며.

이는 고압 막의 경우가 저압 막의 경우보다 더 조밀하게 packing되어 donor와 acceptor간에 carrier의 이동이 더 용이하기 때문인 것으로 생각되었다. Fig. 4로부터 빛을 조사하였을 경우, 전기 전도도를 계산한 결과 10^{-5} S/cm로 빛을 조사하지 않았을 경우보다 약10배정도 증가함을 알 수 있었다.



(a) 28mNm^{-1}



(b) 43mNm^{-1}

Fig. 4. Plots of I-V characteristics of LB films.

한편, Al shield box에 소자를 장치하고 외부의 광원에서 빛의 파장을 400 nm~900 nm까지 변화시켜 광 전류를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착체 LB막의 UV/visible spectra 분석 결과 약 700 nm에서 intermolecular charge transfer에 의한 최대 빛의 흡수가 관측된 것과 같이[11], 빛의 파장 변화에 따른 광 전류도 700 nm부근에서 최대 값이 관측되었다.

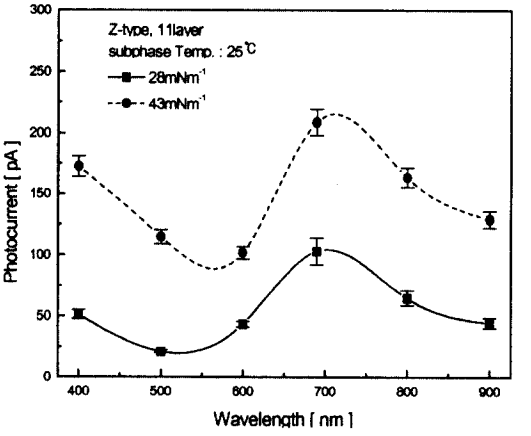


Fig. 5. Wavelength dependence of the photocurrent.

또한, Fig. 6에 빛의 세기 변화에 따른 광 전류를 나타내었다. Fig. 6에서와 같이 각 조건에서 누적된 LB막은 광 량이 증가할수록 광 전류가 서서히 증가하다가 약 23 μW/cm^{2}에서 가장 높게 나타나고 그 이후에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 electron donor가 여기되어 하나의 전자가 π orbital에서 π^* orbital로 이동하는 전자전이 현상 때문인 것으로 생각되었으며, 이를 위한 최대 에너지는 23 μW/cm^{2}로서, 이 값은 Minbo Lan등이 보고[12]한 PTCDI와 AmZnPc의 혼합 LB막의 75 mW/cm^{2}에 비하여 매우 낮은 에너지에서 광응답 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

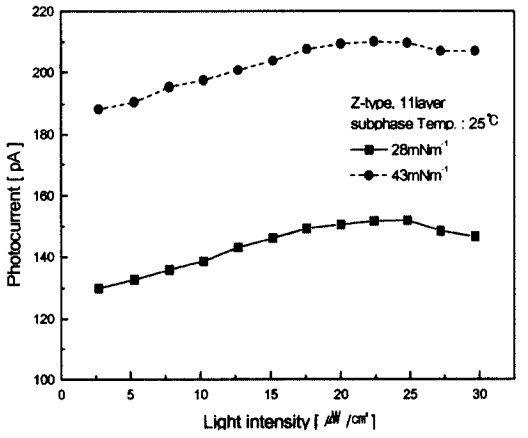


Fig. 6. Light intensity dependence of the photocurrent.

3.3. LB막의 광 응답 특성

LB막에 전압을 인가하지 않은 상태에서 파장이 700 nm인 빛을 20초 간격으로 20초씩 조사하여 광 응답 특성을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 빛을 조사할 때 마다 광 전류가 발생함을 알 수 있었으며, 고압 막에서 약 180 pA로 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 5의 결과와 일치하고 있으며 양호한 광 응답성이 있음을 알 수 있었다.

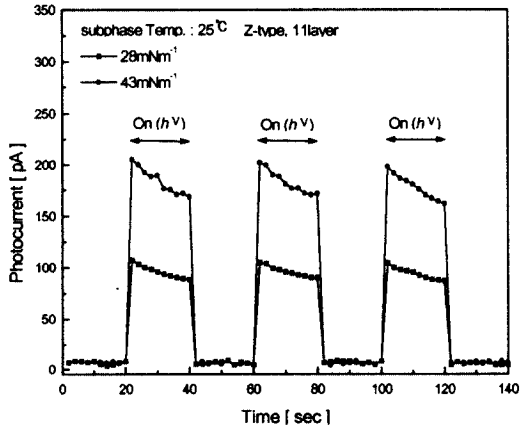


Fig. 7. Photocurrent response of LB films.

4. 결 론

본 연구에서는 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ(1:2) 착체를 성막 물질로 하여 Z-형의 LB막을 제작한 후 기초적인 광전소자로서의 가능성을 연구하였다. 그 결과 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ착체 LB막은 140 ℃이상에서 급격한 열화가 일어나며, 고압 막의 광전도도는 10^{-5} S/cm로 빛을 조사하지 않았을 경우보다 10배정도 증가하였으며, 약 700 nm 파장대의 빛에 의해 최대 광 전류가 관측되었다. 또한, 광 전류는 광 량이 증가할수록 증가하다가 약 23 μW/cm^{2}에서 포화됨을 알 수 있었고, 빛을 조사할 때마다 광 전류가 발생하여 양호한 광 응답 특성이 관측되었다. 이상의 결과로부터 (N-docosyl quinolinium)-TCNQ (1:2) 착체의 LB막은 양호한 광 응답 특성을 나타내며, subphase 온도가 25℃일 때 표면압 43 mN/m에서 제작된 고압 막에서 가장 높은 광전 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행된 논문임을 알려드립니다.

참고문헌

1. Ruaudel-Teixer, Barraud. A, *Mol. Cryst. Liq.*, **120**, 319 (1985).
2. 손병청, 황교현, 정순욱, *한국유화학회지*, **11**(1), 39 (1994).
3. 福田清成, 石井淑夫, 加藤貞二, "LB膜 とエレクトロニクス", p. 1, シーエムシー, Tokyo(1986).
4. T. Nakamura, T. Seiguchi, and Y. Kawabata, J, J. Chem. Soc., **3**, 281 (1986).
5. D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, I. R. Melby, R. E. Benson,

and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).
6. D. S. Acker and W .R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
7. I. R. Melby, R .J. Harder, W. R. Hertler, and W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
8. J. J. Andre, A. Bieber, and F. Gautier, *Ann. Phys.*, **1**, 145 (1976).
9. 정순욱, 정희걸, *한국유화학회지*, **17**(1), 29 (2000).
10. 정순욱, 정희걸, *한국재료학회지*, **10**(8), 564 (2000).
11. 정순욱, 정희걸, *한국재료학회지*, **9**(12), 1229 (1999).
12. Minbo Lan, Shenwu Ren, Jianguang Jia, and Xurui Xiao, *Dyes and Pigments*, **33**(1), 79 (1997).