

Septithiophene의 배향 특성에 관한 연구

박재훈*, 문지혜**, 이응수*, 최종선*, 신동명**, 조옥래***, 이신두***
 *홍익대학교 전기제어공학과, **홍익대학교 화학공학과, ***서울대학교 전기공학부

A study on the molecular orientation effect of septithiophene

J.H.Park*, J.H.Moon**, Y.S.Lee*, J.S.Choi*, D.M.Shin**, W.R.Cho***, S.D.Lee***

*Dept. of Electrical and Control Eng. Hongik Univ.

**Dept. of Chemical Eng. Hongik Univ.

***School of Electrical Eng. Seoul National Univ.

Abstract - We have investigated a molecular orientation effect of septithiophene(7T), the conjugated linear septenary of thiophene, on its optical and electrical properties. Vacuum evaporation of septithiophene on a substrate induces a upright orientation. We rubbed the pre-layer to lie down molecules. As a result, we could get a horizontal molecular orientation. Dichroic ratio is about 2 at 418nm from UV/visible absorption spectrum. To investigate the electrical characteristics, we fabricated devices with septithiophene as a semiconducting material. The conductivity with horizontal septithiophene orientation is about one order greater than that of upright septithiophene.

1. 서론

지난 10여년 동안, oligothiophene은 전기재료로서 지난 잠재력으로 인해서 많은 관심을 모으고 있다. 예로서, 박막 트랜지스터, light-emitting diodes, light modulators, laser microcavities, 광기전 태양전지 등 oligothiophene을 반도체 물질로 사용한 장치들이 있다(1). Oligothiophene은 소중합체로서 갖는 뛰어난 공정성과 반도체적 성질 이외에도, 분자 배향에 있어서 일정한 방향성을 갖는 특징이 있다(2). 이러한 물질의 전기적, 광학적 특성은 분자의 배향에 크게 의존한다(3). 배향으로는 기판에 대하여 수직인 방향과 수평인 방향의 배향이 있는데, 이 중 기판에 대하여 수평인 방향으로의 배향이 수직인 방향으로의 배향보다 광흡수도와 전하수송 능력에 있어서 향상이 있는 것으로 보고되고 있다(4).

본 연구에서는 septithiophene을 사용해서 분자의 배향에 따른 전기적, 광학적 특성의 변화를 살펴보았다. 배향 방법으로는 기존의 LCD 공정에서 사용되며, 쉽고 간단한 러빙 방법을 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 물질은 oligothiophene의 하나인 septithiophene(이하 7T 표기)로서 분자 구조는 그림 1과 같다. 그림에서 보면 7T는 thiophene이 7개 연결된 청어뼈 모양의 물질이다. 7T는 합성 후 vacuum sublimation을 통해 정제 과정을 거친 뒤 사용되었다.

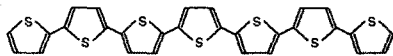


그림 1. Septithiophene의 분자 구조.

일반적으로 진공 증착된 7T는 기판에 대해서 수직인 방향으로 배향을 이루게 된다. 따라서 배향에 따른 특성 변화를 조사하기 위해서 약 10^{-6} Torr에서 10nm 이하의 7T pre-layer를 성장한 후, 러빙을 실시하였다. 러빙에 의해서 7T 분자는 기판에 눕게된다. 러빙 이후 다시 같은 진공도로 약 40nm의 7T를 재성장 시켰다. 재성장에 의해서 성장된 층은 pre-layer의 방향을 따라서 배향을 하게 된다(4). 이를 통해서 기판에 대해서 수평인 방향으로 배향된 7T 박막을 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 광학적 특성을 측정하기 위한 시편과 전기적 특성을 측정하기 위한 소자를 제작하였다. 광학적 특성 연구를 위해, 러빙에 의해 배향된 7T를 50nm 두께로 석영(quartz) 기판 위에 진공 증착하여 시편을 제작하였다. 전기적 특성을 연구하기 위해 사용된 시편은 ITO(Indium Tin Oxide)를 양극으로, 10^{-6} Torr에서 진공 증착한 50nm 두께의 7T와 러빙에 의해 성장된 7T를 반도체 층으로 사용하였고, 여기에 음극으로 Al과 Au를 각각 같은 진공도에서 150nm 두께로 진공 증착한 두 종류의 소자를 제작하였다. 이 때, 제작된 소자의 면적은 0.09 cm^2 이다.

진공 증착법으로 제작한 박막의 광학적 특성을 측정하기 위해서 HP 8452A를 이용하여 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 측정하였다. 유기물의 두께 측정을 위해서 Ellipsometer(Plasmos, SD-2100)를 사용하였고, 금속의 두께 측정을 위해서 α -step profiler를 이용하였다. 또한 전기적 특성 연구를 위해서 Keithley 238 electromter 사용하여 I-V 특성 곡선을 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 조사하기 위한 시편의 구조이다(4). 그림 2의 (a)는 러빙 방법에 의해 제작된 7T 박막의 구조이며, (b)는 일반적인 열증착에 의해서 기판에 수직으로 서있는 7T 박막의 구조이다. 이때 $E_{//}$ 와 E_{\perp} 는 기판에 대해서 수평인 방향과 수직인 방향으로 편광된 빛을 말한다. 이와 같은 방법으로 측정된 UV/vis. 흡광도 스펙트럼을 그림 3에 나타내었다. 그림 3에 나타난 $A_{//}$ 와 A_{\perp} 는 각각 기판에 수평인 방향으로 편광되어 입사하는 빛에 대한 흡수도와 수직인 방향으로 입사하는 빛에 대한 흡수도를 의미한다. 그림 3의 (a)에서, 식(1)에 의해 418nm에서의 dichroic ratio는 약 2로 측정되었다. 이는 러빙에 의해 제작된 박막이 러빙 방향으로 분자 배향을 이루었음을 보여주는 것이다. 또한, 러빙 방향에 대해 수평으로 편광된 빛을 조사하였을 경우 흡수도가 더 크다. 이는 분자의 장축방향으로 편광되어 입사하는 빛이 7T 분자에 더 많이 흡수되는 것을 보여주는 것이다(4). 러빙을 실시하지 않은

7T 박막의 경우, 그림 3의 (b)에서 보는 것과 같이 수평한 방향으로 편광된 빛과 수직한 방향으로 편광된 빛에 대한 흡수도의 차이가 거의 없음을 볼 수 있다. 또한 그림 3의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, 배향된 박막에서 넓은 파장대의 빛이 더 큰 intensity를 가지고 흡수되는 것을 볼 수 있다. 따라서 러빙에 의해 배향된 막의 광흡수도가 향상되었음을 알 수 있다[4],[5],[6].

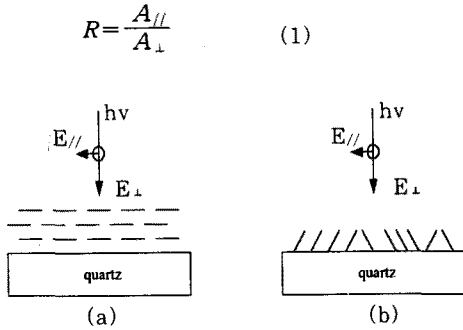


그림 2. UV/vis. 스펙트럼 조사를 위한 (a) rubbing-aligned 7T의 시편과 (b) non-rubbed 7T의 시편구조[4].

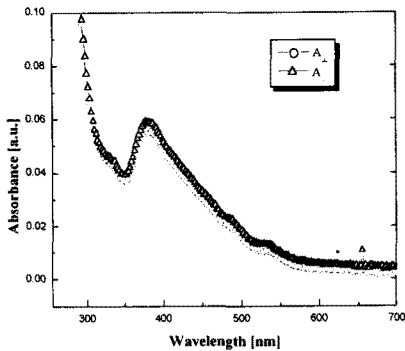
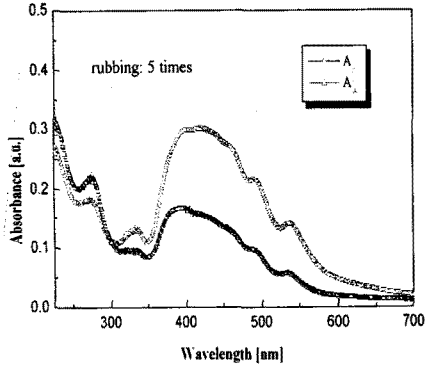


그림 3. (a) rubbing-aligned septithiophene의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼과 (b) non-rubbed septithiophene의 UV/vis. 흡광도 스펙트럼.

그림 4에서 음극으로 Al을 사용한 ITO / 7T (50 nm) / Al 와

ITO/rubbed 7T(10nm)/7T(40nm)/Al의 구조로 소자를 제작하였다. 그림 5는 그림 4의 구조로 제작한 소자의 J-V 특성 곡선이다. 그림 5에서 살펴보면 그림 4의 (a) 구조는 약 3.8V에서 소자가 turn-on되며 (b) 구조는 1.3V에서 소자가 turn-on되는 것을 알 수 있다. 즉, 러빙에 의해서 배향된 7T 박막을 반도체 층으로 사용하였을 때 약 3배 정도 더 낮은 전압에서 turn-on되는 것을 볼 수 있다.

π^* -electron은 7T 분자의 장축 방향을 따라서 이동한다고 가정한다[4]. 이 때, π^* -electron의 분포확률은 7T 분자들의 끝 부분에서 중첩되는 영역이 더 크게 나타난다. 그러므로 7T 분자가 기판에 수직하게 서있는 경우에 비해서 수평하게 누워있을 때 전하의 수송이 더 유리하게 된다[7],[8]. 또한 분자의 장축방향으로 수직 한 전계가 인가되었을 때 전하이동도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[9]. 따라서 러빙에 의해 수평하게 배향된 7T를 반도체 층으로 사용하였을 경우 전기적 특성이 향상하는 하는 것을 확인할 수 있었다.

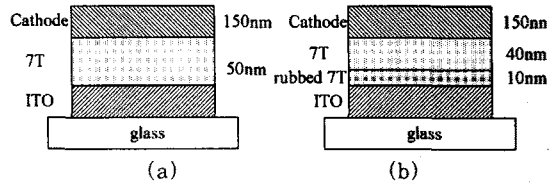


그림 4. (a) ITO/7T/Al 구조와 (b) ITO/rubbed 7T/7T/Al 구조.

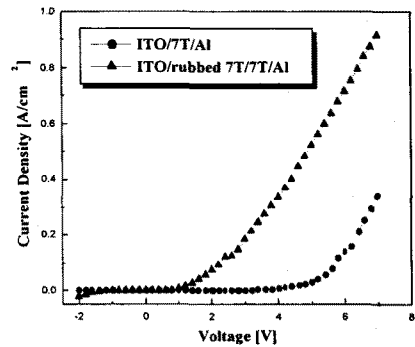


그림 5. ITO/7T/Al 와 ITO/rubbed 7T/7T/Al 구조의 J-V 특성 곡선.

그림 6은 그림 4에서 음극으로 Au를 사용한 ITO/7T/Au 와 ITO/rubbed 7T/7T/Au 소자 구조의 J-V 특성 곡선을 나타낸다. 실험에서 사용된 이 구조에서는 Au의 큰 일함수로 인해서 전자들이 7T 박막으로 주입하지 못하고 양극의 hole만 7T 박막으로 주입된다. 그림에서 보듯이 러빙에 의해서 배향된 7T 박막을 반도체 층으로 사용하였을 때 더 많은 전류가 흐름을 알 수 있다. 식 (2)를 이용해서 conductivity를 계산했다.

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (2)$$

여기서 L은 유기 박막의 두께, S는 소자의 면적이다. 그림 6으로부터 구한 저항값은 그림 4의 (a) 구조에서 44.35Ω이며, (b) 구조에서 37.70Ω이다. 이 때, conductivity는 (a)구조에서 $1.25 \times 10^{-6}(\text{S/cm})$ 로 계산 되었으며, (b)의 구조에서는 $1.7 \times 10^{-5}(\text{S/cm})$ 로 계산되었다.

여기서 conductivity의 향상은 이동도의 증가와 관계가 있다. 예로서 7T와 같은 유기물을 이용하는 EL(Electroluminescence) 소자가 power efficiency, quantum efficiency와 관련해서 높은 이동도를 요구하는 것을 생각해 보면, 러빙에 의한 분자 배향은 소자 제작에 있어 그 전기적 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다[10]. 따라서, 러빙에 의해서 기판에 수평하게 배향된 7T박막을 이용해서 음극으로 Au를 사용한 소자를 제작하였을 때도 음극으로 Al을 사용한 소자에서 나온 결과와 마찬가지로 전기적 특성에 향상이 있음을 확인할 수 있었다.

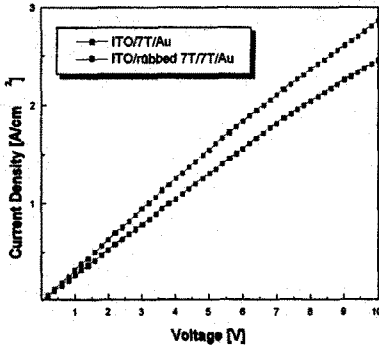


그림 6. ITO/7T/Au 와 ITO/rubbed 7T/ 7T/Au의 J-V특성 곡선.

4. 결 론

본 연구에서는 러빙 방법을 이용하여 수평 배향된 septithiophene 박막을 제작하였고, 광학적 전기적 특성을 연구하였다. 광학적 특성 연구를 위해 UV/vis. 스펙트럼을 측정하였다. Dichroic ratio는 약 2로 나타났으며 러빙에 의한 septithiophene 분자의 수평 배향이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. I-V 특성 곡선을 통한 septithiophene의 전기적 특성 분석에서는 배향된 박막에서 전기전도도가 약 10배 이상 향상하는 것을 확인할 수 있었다. 배향된 박막의 경우 turn-on 전압이 약 세 배 정도 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 배향에 의해 전하 수송능력이 향상된다는 사실을 확인할 수 있었다.

앞으로 본 연구에서는 러빙에 의한 배향의 최적화를 위해 연구를 계속할 것이고, 이를 이용해서 제작된 소자의 전기적, 광학적 특성의 향상을 위한 연구를 계속할 것이다.

본 연구는 1999년도 학술진흥재단 선도 연구자 지원사업에 의하여 연구되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] Denis Fichou, "Structural order in conjugated oligothiophene and its implications on opto-electronic devices", J. Mater. Chem., 10, 571-588, 2000.
- [2] W. Czerwinski, L.A. Linden, J.F. Rabada, "Optical and electrical properties of conjugated oligo(arylenes)", Journal of Materials Science., 35, 455-463, 2000.
- [3] I. Osaka, S. Shibata, R. Toyoshima, K. Akagi, and H. Shirakawa, "Synthesis and properties of

- liquid crystalline polythiophene derivatives", Synthetic Metals, 102, 1437-1438, 1999.
- [4] C. Videlot, D. Fichou, "Influence of molecular orientation on the photovoltaic properties of octithiophene", Synthetic Metals, 102, 885-888, 1999.
- [5] Masanao Era, Tetsuo Tsutsui, and Shogo, Saito, "Polarized electroluminescence from oriented p-sexiphenyl vacuum-deposited film", Appl. Phys. Lett., 67, 2436-2438, 1995.
- [6] Maki Hamaguchi, Katsumi Yoshino, "Polarized electroluminescence from rubbing-aligned poly(2,5-dinoyloxy-1,4-phenylenevinylene)", Appl. Phys. Lett., 67, 3381-3383, 1995.
- [7] H. Yanagi, S. Okamoto, "Orientation-controlled organic electroluminescence of p-sexiphenyl films", Appl. Phys. Lett., 71, 2563-2565, 1997.
- [8] Hiroaki Tokuhisa, Masanao Era, Tetsuo Tsutsui, "Polarized electroluminescence from smectic mesophase", Appl. Phys. Lett., 72, 2639-2641, 1998.
- [9] J.H. Schen, Ch.Kloc, R.A. Laudise, and B. Batlogg, "Surface and bulk mobilities of oligothiophene single crystals", Appl. Phys. Lett., 73, 3574-3576, 1998.
- [10] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, "Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene", Appl. Phys. Lett., 73, 1565-1567, 1998.