유기 초박막의 광전변환 기술

(Photo-electric Conversion Technique in Ultra-thin Organic Films)

김 정 수
(Jung-Soo KIM)

1. 서 론

인간의 생명이 창조된 이후로부터 지금까지 모든 생명활동의 에너지원을 밝혀보면 그것은 태양 에너지라 할 수 있다. -오늘날 문명의 발달요인은 석유, 천연가스, 석탄 등이었으나 이들도 이제 고갈 상태의 에너지라 할 수 있고 새로운 에너지 개발이 인류가 번영하는 길이라 할 수 있다.

그런데, 태양 에너지는 무궁한 양을 가지고 있으나 희박해서 비교적 저밀도라 할 수 있다. 이러한 에너지를 우리가 사용하기 쉬운 전기 에너지나 화학 에너지로 변환하여 이용하기 위해서는 장치나 재료가 효율적이어야 하고 내구성이 요구된다. 또 대규모화, 대면적화 되고 값이 싸야하고 소형화 되지 않으면 안된다. 그러기 위해서는 유기 박막이 요구되고 특히 광 에너지를 화학 에너지로 할 수 있는 유기박막이 점점 그 자리를 구축하기 시작했다.

이와 같이 태양 에너지의 빛을 이용하여 유기박막을 수광체, 감광체로 할때 광 에너지를 화학 에너지로 변환하는 방법을 살펴보고 또 광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 광정변환법을 기술 하고자 한다. 광전변환법은 정보화 사회를 담당하는 광센서 및 태양 에너지의 이용을 목적으로 하는 광 에너지 변환으로 인해 점점 그 중요성이 높아지고 있다.

종래 무기재료가 주로 사용되었던 분야에 이르기까지 유기박막의 이용이 급속도로 잠식되어 가는 이유로서 유기화합물을 사용한 새로운 원리에 기초하여 변환소자구축의 가능성, 기능 및 설계의 다양성, 분자 디바이스(Device)등의 실현성의 접근 이외에도 유기박막을 사용함에 따라 간편성, 생산성, 경제성이 밝혀지고 있기 때문이다.[1)]

유기박막이 광전변환기능을 나타내기 위해서도 유기반도체로서의 이용, 무기반도체와의 조합 이라든지 또는 광전이동반응계의 설계등이 조건이 된다. 이런분야는 기초적 연구의 단계로서 실용화 하기는 아직 어렵고 장래가 크게 기대되는 영역으로서 이제까지 관련된 연구로 일본 東工大 生命工學部 생체고분자공학과에서 관찰한 내용을 소개하므로 금후 연구에 도움이 되었으면 한다.

2. 광 에너지의 화학에너지로의 변환

유기박막이 관계하고 있는 광에너지를 화학에너지로 변환하는 방법으로는 그림 1과 같다.

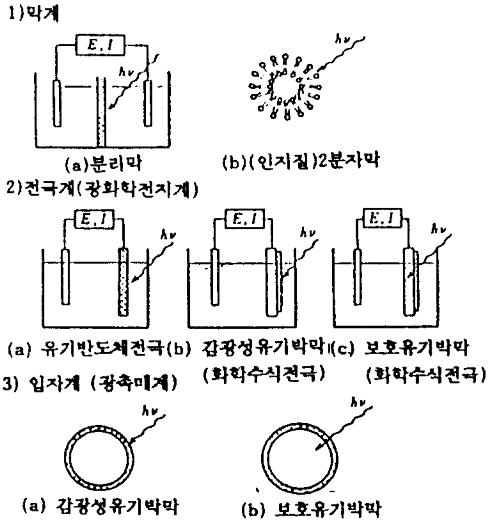


그림1. 유기박막이 관여하는 광에너지의 화학에너지로의 변환법

두 종류의 액체의 격막으로 사용되고 있는 유기박막은 사용하는 방법에 따라 분리막과 Vesicle(2분자막)이 밝혀지고 있다. 이때 막은 광을 흡수하는 감광막으로 되는 것이다.

광화학 전지(혼식 광전지)을 조성하는 광전극으로서 유기박막이 관여하고 있는 것이 많다. 이때 유기막 자체가 유기반도체전극으로서 활동할때와 기판으로 금속전극이나 반도체 전극의 표면에 코팅(Coating)하여 활동하는 수식 전극으로 나뉘어진다.

반도체의 미립자나 콜로이드(colloid)를 용액중에서 현탁해서 사용하고 있는 광촉매에 관한 연구도 최근에 많이 성행되고 있다.

유기박막으로 반도체미립자의 전면 또는 표면의 일부를 코팅(Coating)하면 특이한 광화학반응이 기대되며 이러한 연구도 시작하게

되었다. 그림1에 나타난 유기박막에 관한 광 에너지의 화학 에너지로의 변환에 대하여 소 개한다.

그림 1의 막계는 분리막과 2분자막 즉 Vesicle로 나눠진다. 이들 가운데 포스포로우즈(Phosphororuse)지질 2분자막계는 광합성계를 생각할 경우의 기본요소 중의 하나로서 최근에 많은 연구자가 관심을 갖고 연구하고 있다.

가) 분리막 : 相澤[2)]등은 cis-trans 광이성화를 나타내는 스피로피랜(spiropyran) 화합물을 포스포로우즈(Phosphororuse)지방질에 의하여 아세틸 셀루로우스(Acetyl cell-ulose)막에 고정된 감광막을 사용하여 광유기막 전위를 측정하고 막의 구조를 2층으로하여 한쪽면만에 스피로피랜(Spiropyran)이 함유된 막을 사용하거나[2)] 스피로피랜(Spiropyran)대신에 시물질(視物質)로서 유명한 레티날(Retinal)이 사용된다.[3)] 이들의 막전위는 20mV정도이고 광에너지 변환계로서 주목하기는 적당치 않으나 눈에 보이는 생체막 기구를 해명하는데 도움이 된다. 또 감광성을 갖는 고분자막에 의한 물의 분해작용이 연구되기 시작하였다.[22)]

나) 2분자막(Vesicle 계) : 식물에서 태양 에너지가 화학에너지로 변화하는 것에 직접 관계하고 있는 엽록체는 기본적으로 유기물에서 이루어지는 분자집합체이다.

특히 포스포로우즈(Phosphorouse)지방질 2분자막은 엽록체와 기능이 유사함을 알 수 있다. 이런 방향의 연구는 몇가지 우수한 해설이 있다.[4)] 이것이 광에너지가 화학에너지로 변환되는 방법에 이용하고 있는 예를 알아보자.

Calvin등은[5,6)] 2분자막으로 담지된 Ru착체(Ru의 Polypyridine착체)를 광여기를 행하고 있는 전자의 막내 수송실험을 하였다.

이것은 Vesicle내부의 환원체(EDTA)에서 외측[용액중에 존재하는 산화제(Methylbiologen MV^{2+})]으로 전자이동 반응을 일으키는데 성공한 계이다.

다) 유기반도체 전극 : 그림 1의 (2)(a)에 나타난 유기반도체 전극으로 안트라센(Anthracene), 나프탈렌(Naphthalene)등이 광전극으로서 검토되었다.[7,8)] 따라서 밴드갭(Band-gap)이 크고 캐리어(Carrier)의 이동도가 적기 때문에 그의 전기저항이 커서 매우 미소한 광전류가 관측되었다.

이와같이 유기재료에서는 성능이 좋은 광전지를 만들어서 화학에너지로 인출하여 사용하는 것은 아직은 무리라 할 수 있다.

최근 합성금속[8)]으로서 주목되고 있는 폴리아세틸렌(polyacethylene)등을 광전극으로서 전기출력을 인출하기 위해 습식 광전지가 제작되고 있으나[9)] 아직 그 변환효율은 낮고 금후 새로운 유기재료의 개발이 기대 되리라 본다.

라) 수식전극에 의한 화학 에너지의 합성 : 수식전극이란 전극 표면에 어떤 종류의 기능성 화합물을 물리적, 화학적으로 고정시키고 전극재료 그 자체에 없는 기능을 부여한 전극을 수식전극이라 한다.

이와같은 수식전극이 광전극계로서 사용할 때 어떤 화학 에너지가 어떤 전극 표면에서 생성 되는가를 정리하면 그림 2와 같다.

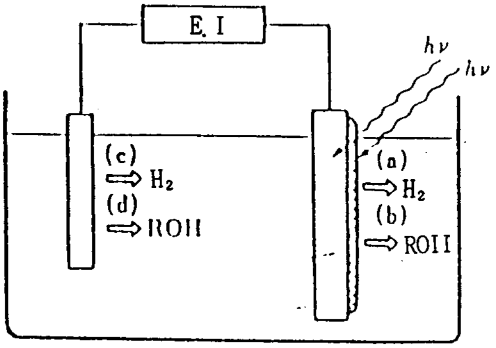


그림2. 유기박막에서 생성하는 화학 energy

3. 단분자막의 고체광화학 과정의 색소 증감의 기구

장쇄 알킬 그룹(alkyl group)과 같이 물의 불용성의 부분(소수기)과 카르복실 그룹(carboxyl group) 즉 이온성 색소와 같이 물의 가용성의 부분(친수기)을 가진 분자를 클로르포름(chloroform) 등의 휘발성 용매에 녹여서 수면상에 적하(떨어뜨림) 하면 친수기는 물쪽에 소수기는 공기측에 배향하여 2차원 압을 나타내며 가압과 더불어 2차원 결정을 형성하여 소위 단분자막이 이루어진다. 또 이와 같이 수면상에 전개하여 단분자막(수종류의

분자의 혼합물로도 설계가 된다)이 겹겹이 쌓여서 누적막이 만들어진다.

이와같은 단분자막이나 누적막을 목적에 따라 설계하고 막자체의 물성이나 막 내부의 화학반응 혹은 다른 물질과의 물리적 화학적 상호 반응을 연구하고 또 막의 기능이 어떤 종류의 고체광화학반응(Halogen화 은의 광분해 사진에 이용)의 색소증감 기구를 해명하는데 이용되기도 한다.

가) H. Kuhn의 초기실험 : 장쇄 알킬 그룹(Alkyl group)을 가진 시아닌색소(Cyanine dye) 그림 3과 전기적으로 절연체인 아라킨산(Arachididc acid $CH_3(CH_2)_{18}COOH$) 카드뮴(Cadmium)염과의 용융법으로 만든 AgBr sheet 결정을 사용하고 그림 4에서 설명한 방법을 반복하여 행하면 그림 5의 ABC와 같은 구성으로 3종류의 시료를 만들고 여기에 색소의 흡수광을 조사한 후 표면을 현상하여 각 경우에 따라 AgBr sheet 표면의 감광 정도를 측정하였다. 그 결과 시료A에서는 결정 표면이 현저하게 흑화되고 시료B에서는 약간 흑화되고 시료C에서는 분명이 흑화가 보이지 않았다. 즉 이 실험에서 색소발색단을 AgBr 표면에서 55Å 떨어진 경우의 색소만이 흡수되는 광에 따라서 AgBr의 감광을 보였다.

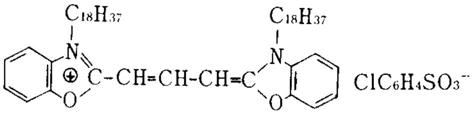


그림3. 장쇄 Alkyl기를 갖는 Cyanin색소

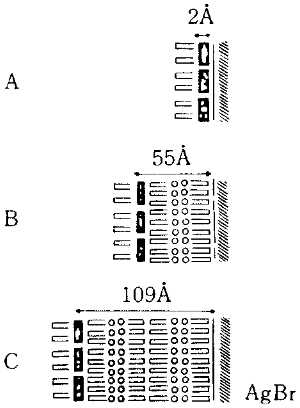


그림5. 색소발색단이 AgBr표면에 접촉(A), Arachidic Acid염 절연층을 끼우고 AgBr 표면에서 55Å(B), 109Å(C) 떨어져서 만들어진 3종의 시료.

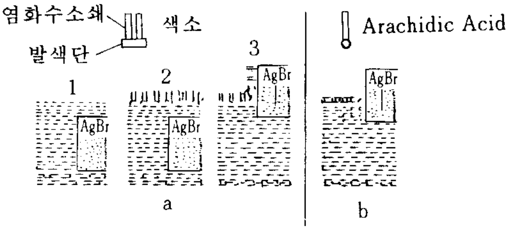


그림4. AgBr Sheet 결정 표면에 색소단분자막 (a) 또는 Arachidic Acid염 단분자막 (b)로 옮긴 방법. a의 1,2,3의 순서로 AgBr표면에 색소 발색단(또는 Arachidic Acid의 친수기 부분)이 접촉한 색소 단분자막(또는 Arachidic Acid염 단분자막)을 이동하여 취한다. b는 소수기를 AgBr표면에 접촉시켜 이동한 경우(1층 만큼 옮겼을 때는 밀고 들어간 결정을 끌어올리기 전에 수면의 단분자막을 제거할 필요가 있다). 화살표는 결정판의 이동방향을 나타내고, 적당한 표면압을 유지하면서 적당한 속도로 이동시킨다.

이론적인 계산에 의하면 색소발색단을 AgBr 표면에서 30Å 떨어진 경우 전자이동기구에 의한 전자의 전달에는 약 1초가 요하고 에너지 이동 기구에 의한 에너지 전달에는 10^{-11}초가 요한다. 또 색소발색단이 AgBr 표면에 접촉 흡착하고 있을 때는 전자이동기구, 그리고 에너지 이동기구에 의해서도 거의 같은 10^{-11}초가 요한다. 한편 색소분자의 형광수명, 즉 광여기상태의 존재시간은 약 10^{-9}초임을 알았다. 따라서 55Å떨어진 경우의 색소

에서 AgBr에의 여기 에너지의 전달은 에너지 이동기구에 따라서 일어날 수 밖에 없다. 이처럼 Kuhn등은 색소단 분자막법을 사용한 실험에 의해서 색소증감의 기구로서 에너지 이동기구로 끌어 올리게 된다. 따라서 그 중의 실험에 사용한 AgBr sheet 결정은 용융 AgBr을 2매의 bicolor glass에 가는 물줄기로 급냉하면 만들어 지므로 표면에 물리적인 구조 결함이 많이 생긴다. 또 화학적인 불순물의 혼입의 염려가 많기 때문에 이를 보완하기 위한 연구로 AgBr 증착막을 사용한 실험도 하였다.[23]

나) H.Kuhn의 최근의 실험 : Kuhn일파는 물론 이것에 대하여 손을 떼지 않고 표면을 물리적 화학적으로 가능한 한 평탄하게 한 시편을 사용해서 실험을 반복하여 여러 문제점을 보완 하면서 실험하고 또 최근에 약간 수정한 것도 있다. 가장 크게 수정한 점은 발색단이 AgBr표면에서 수10Å이상 떨어진 경우의 색소 증감은 역시 에너지 이동 구조에 의한 것이며 실제로 사진에서 사용하고 있는 조건, 다시 말하면 발색단이 직접 AgBr표면에 접촉흡착 할때는 에너지이동, 전자이동과 더불어 일어남으로 전자이동이 지배적이라 할 수 있다. 이제 최근의 Kuhn group의 실험결과[24]의 일부를 비교적 상세히 소개한다.

실험에 사용한 시료는 2종류이고 그 하나는 용융정제한 고순도 Halogen화은 대결정의 〔100〕면을 1M KCN가 함유된 부드러운 벨벳 그로스(Velvet gloss)로 화학처리 하고 그위에 1M KCN 수용액 중에 30분 침적한뒤 취소수에 담그고, 표면에 흡착하고 있는 불용성의 은 시아노(Cyano (CN^-))착체를 제거한 단결정을 간섭현미경으로 테스트 한다. 그리고 결정표면의 거치름은 약 250Å으로 유지한다. 다른 하나는 현미경용 Slide glass에 고순도의 Halogen화은을 진공증착하여 얻은 평균 1μm 정도의 미결정의 모자이크(Mosaic)상 다결정이다. 이 표면의 진 표면적은 기하학적으로 구한값의 3.5배 이었다. 증착막은 사진적인 실험에 의하면 재현성이 좋은 것으로 여기에서도 사용되고 있다(이중 어떤 시료는 역시 이상적인 평탄면을 가질 수 없음을 주의할 것).

단분자막은 클로로포름(Chloroform ($CHCl_3$)) 또는 클로로메탄(Chloromethane)에 녹인 시료를 2.5×10^{-5}M $CdCl_2$ 수용액 또는 순수한 공기 수계면에서 전개하였다. $CdCl_2$는 단분자막이 경도를 유지하는데 필요하다. 또 아라킨산(Arachid acid)은 그것을 단독으로 사용하는 것보다 아라킨산(Arachid Acid)의 메틸에스텔(AME)과 아라킨산(Arachid Acid)과의 mol비가 1 : 9의 혼합물로 하여 사용하면 단분자막의 이동이 용이하게 된다. 이동한 이동막의 두께(단분자막의 두께 27Å×층×수에서 계산)는 엘립소메타(ellipsometor)에 의하여 측정된 두께와 거의 일치하였다. 이것은 층이 이루어져 구성되고 있는 증거중의 하나이다. 이 실험에 사용한 장쇄상의 여러가지 시약의 화학구성식과 여러 성질은 표1과 같이 정리한다.

(1) 전자 수용체에 의한 도너(Donor)의 소광과 그의 속도

그림 6은 도너(Donor D)로서 표1의 색소Ⅲ을 사용하고 전자 수용체 A로서 표1의 2가 카치온(Cation) V를 사용하여 그 사이에 여러가지 종류의 장쇄지방산(표2)을 끼워서 D와 A의 거리 d를 변화할때 D의 형광이 A의 존재에 의하여 여하이 소광되는가를 표시하고 있다. V는 색소Ⅲ에서 전자는 수용되지만 에너지는 수용하지 않는다. 이때 D의 형광강도 I와 A가 존재하지 않을 때의 D이 형광강도 I_0와의 비는 다음 식과 같다.

$$\frac{I}{I_0}=K_{fth}/(K_{fth}+K_{DA})=1/(1+K_{DA}/K_{fth})$$

여기서는 K_{fth}는 A가 존재하지 않을때의 D의 실활(失活)속도 정수(형광에 의한 실활과 열에 의한 실활이다.)

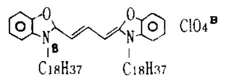
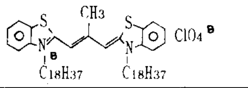
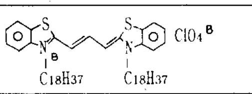
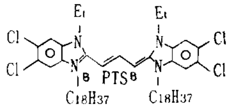
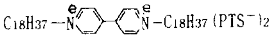
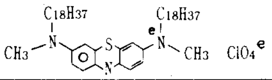
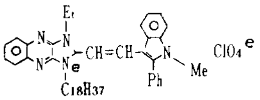
K_{DA}도 D에서 A쪽으로의 전자이동의 속도정수이다.

이식에서

$\frac{I}{I_0}-1=K_{DA}/K_{f\cdot th}$를 얻어 log를 취하고,

$\log[\frac{I}{I_0}-1]$대 d를 풀롯(plot) 하면 부의 구배의 직선이 얻어진다.

표1. 사용한 시약

번호	구 조 식	단분자층중 흡수극대	단분자층중 광극대	색 소 arachidic acid	표면압 (dyn cm^{-1})	산화전위 (V. AgCl)	환원전위 (V. AgCl)	pK, or pH1/2	λ max (MeOH) nm
Ⅰ		475(D) 507(M)	515nm 541nm 571nm	0.1	30±2	+0.97 (+0.94)	−1.22 (−1.26)	−0.95	484
Ⅱ		520(D) 552(M) 589(J_1)	585nm	0.2	30	+0.85 ±0.02 (+0.87)	−0.91 ±0.02 (−1.04)	+1.49 ±0.04	541
Ⅲ		576(M)	600nm	0.01	30	+0.82 (+0.75)	−0.89 (−1.00)	+0.38	557
Ⅳ		535(M) 572(J_1)	550(M) 573(J_1)	pure dye layer	35	+0.60 (M)	−1.50 (M)	+5.63 (M)	533
Ⅴ		−400	no fluor	0.5	30	>1.1	−0.64	−	390
Ⅵ		670(M) 608(D)	no fluor	0.1	30	+1.17	−0.37	−	652
Ⅶ		524(M)	574nm	0.1	30	+1.33	−0.61	−	497

또 K_{flh}는 일정하므로 이것은 K_{DA}가 d에 대하여 지수함수적으로 감소함을 의미한다. K_{DA}와 d의 지수함수적 관계는 양자역학적 터널효과의 곳이라 할 수 있다.

그러므로 그림6은 색소Ⅲ에서 전자수용체 V로의 터널효과에 의한 전자이동을 표시하고 있다. 그림 6에서 d=21Å일때 $K_{DA}/K_{flh}=1$이 된다. 이 거리에서의 D의 형광의 50%가 A로의 전자이동이 더하여진다. 그림 6의 직선의 좌우로 외삽된 경우에는 색소가 전자수용체와와 54Å 떨어진 경우(그림 7의 b)에서 각각 $K_{DA}(d=3Å)/K_{flh}=10^2$, $K_{DA}(d=54Å)/K_{flh}=10^{-4}$ 을 얻는다.

즉 d=3Å일때의 D의 형광은 A에 의해서 거의 소광되고 d=54Å일때는 D의 형광은 A에 의해서 거의 소광되지 않는다.

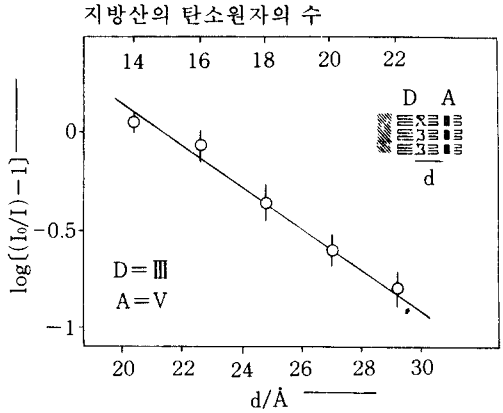


그림6. 전자이동 Donor D(색소Ⅲ)과 전자수용체(2가 CationV)와의 거리 d, I와 D의 형광광도, I와 D의 형광강도, I_0와 A가 없을때의 형광강도. D의 단분자층은 dyeⅢ : AME : Arachidic Acid=1 : 10 : 90, A의 단분자층은 V : AME:Arachidic Acid=2 : 5 : 5

표 2. 장쇄 지방산

脂肪酸	構造式	1層の厚み(Å)	炭素の數
myristic acid	$C_{13}H_{27}COOH$	20.4	C_{14}
palmitic acid	$C_{15}H_{31}COOH$	22.6	C_{16}
stearic acid	$C_{17}H_{35}COOH$	24.8	C_{18}
arachidicacid	$C_{19}H_{39}COOH$	27.0	C_{20}
docosanoicaci	$C_{21}H_{43}COOH$	29.2	C_{22}

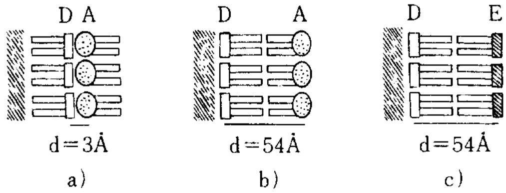


그림7. Donor와 전자수용체 A 또는 energy 수용체 E에 의한 누적막. D, A 및 E의 단분자층은 모두 Arachidic Acid와 혼합물층 이지만 간단하므로 그림에서는 생략

4. 광 에너지의 전기 에너지로의 변환

광 에너지의 전기 에너지로의 변환. 즉, 광전 변환은 정보화 사회를 담당하는 광 센싱(Sencing) 및 태양 에너지 이용을 목적하는 광 에너지 변환으로 중요도가 점점 높아지고 있다.[18,19,27,28] 종래 무기재료가 주로 사용하여 오던 분야에서 유기박막의 이용이 급속도로 주목을 끌고있다. 그 이유로는 유기화합물을 사용한 새로운 원리에 기초해서 변환소자 구축의 가능성, 기능 및 설계의 다양성, 분자디바이스(divice) 실현으로의 어프로치(approach)하는 것이 유기막을 사용하므로 간편하고 생산성, 경제성이 높아지고 있기 때문이다.[6]

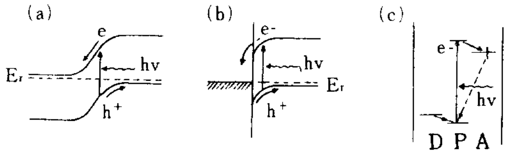
유기박막이 광전 변환 기능을 발현하기 위해서는 유기 반도체로서의 이용, 무기 반도체와의 조합, 광전자 이동 반응계의 설계등이 조건이 된다. 이 분야는 또 기초적 연구의 단계로서 실용화 수준은 아니지만 장래가 크게 기대되고 있는 영역으로서의 종래의 관련연구를 소개하여 금후의 전개의 지침으로 하고자 한다.

가) 광전변환 기능의 발현과 설계

유기박막이 관여하는 광전변환은 주로 반도체의 **광물리과정** 또는 광화학과정의 이용에 의한 실현이다.

표3에 표시한 것처럼 광전변환기능을 발현하기 위한 기본적인 과정은 광여기 전하분리, 피분리 전하의 이동 전류에 의한 출력 인출로 집약된다.[1,24] 간단히 설명하면 반도체의 광물리과정을 이용하는 광기전력형 소자 및 광화학과정에 기초한 소자의 원리도는 그림 8에 표시된다.

전자의 대표 예로는 반도체의 pn접합(a) 및 쇼트키(schottky) 접합(b)과 광화학과정(c)에 근거로 변환소자는 종래 거의 예가 없었지만 유기박막의 이용으로 처음으로 가능한 새로운 변환원리[2]에 의하여 다양한 설계가 기대되고 있다.



n형반도체 p형반도체 금속 p형반도체

그림8. 대표적인 광전변환의 원리. (a) 반도체의 pn접합, (b) 반도체의 Schottky 접합, (c) 광화학적 과정. E_F, Fermi-Level;D, Donor분자;P, 광반응중심분자;A, Acceptor분자.

덧붙여 말하면 지상의 모든 생명활동의 근원인 식물의 광합성반응은 그의 반응중심에서 같은 광화학 과정이 100%에 가까운 광전하분리를 실현하고 있다. 인공계에서도 설계차원에서 높은 변환효율도 달성 가능하다.

그 밖의 고분자박막의 이상광기전력 효과도 최근에 많은 화제가 되고 있다. 광기전력에 관여하는 유기박막은 그 자신이 변환기능 중심으로서 일하는 것과 타의 변환소자의 기능을 향상시키는 것으로 대별된다. 기능별로 분류하면 다음과 같다.

(1), (4)는 전자 (2), (3)은 후자의 범주에 속한다.

(1) 반도체 유기박막

(2) 증감 기능막
(3) 액 접합형 무기 반도체의 안정화막
(4) 광화학반응에 기초한 변환기능막

박막의 형태로는 단분자막, 다분자막 고분자막 저분자화합물의 흡착내지 화학결합막이 있다. 또 막의 작성방법으로는 Langmuir-Blodgett법(LB법)에 의한 단분자 내지 다분자막의 제작, 진공흡착법, 고분자용액의 건조에 의한 막의 제작(cast법)전착법 흡착법 등이 사용되고 있다. 광전변환소자로는 위에 말한 (1)~(3)은 소위 광볼터(Photovoltaic)형이 있고 (4)는 광갈바니(Photogalvanic)형이 있다. 또 소자의 형식은 건식 흡식의 양자가 가능하다.

이상의 분류된 내용중 위의 (1), (2) 2종류만 소개하려고 한다.

(1) 반도체 유기박막

반도체의 유기박막은 종래 광전변환소자에 사용되고 있는 무기반도체 대신에 원리적으로는 가능하나 실용화 하기는 반도체로서의 특성향상, 안정성 신뢰성의 대폭적인 개선등의 문제를 해결하지 않으면 안된다. 유기반도체는 이제까지는 전기저항이 컷기 때문에 전력을 인출하는 광기전력 소자 로서의 이용은 기대하지 않았다. 그런데 폴리아세틸렌(Polyacetylen(PA))막의 합성, 도핑(doping)에 의한 전도도의 비약적 향상 및 pn 접합의 형성에 의한 유기박막 태양전지에 대한 기대가 일층 높아지고 있다.[11,12]

p-및 n-PA막에 의한 Homo접합의 쪽이 타의 무기반도체(silicon등)나 금속과 조합한 헤태로(Hetero)접합과 쇼트키(Schottoky) 접합을 사용한 광전변환이 보고 되었다.[11,12] 개방광기전력(V_{oc})는 0.4~0.8V, 단락광전류(J_{se})은 ~$20mAcm^{-2}$에서 변환효과는 4~7%가 얻어지고 있지만 곡선인자(fill factor FF)은 0.5정도로 그리 좋지 않다. 문제점은 산소 및 수분공존화에서의 열화, 도펀트(dopant)의 응답등으로 이들의 해결이 실용화로 향하는 열쇠라 할 수 있다. 이들의 고분자 반도체막은 전해질용액중에서 광응답이 일어난다. PA막을 메틸 비오로겐(methylbiologen) 수용액에 침적하여 광전류를 발생시킨다. P-PA막을 테트라 알킬 암모니움(tetraalkylammonium)염의 아세토니트릴

표 3. 대표적 광전변환의 기본과정

기본과정		반도체의 기본과정		
		Band 기구	Excition기구	광화학
광여기	광자와 물질전장간의 상호작용. 전자배치의 변화로서 나타난다.		여기자 (Excition)의 생성	기저상태에서 여기상태로의 전자천이
전하분리	Carrier의 생성	대전자대에서 전도대로의 전자천이. 불순물 준위와 대간의 전자천이동	ion 대 생성 (여기자의 ion화, 인가전압 또는 불순물과의 반응에 의함)	여기종과 Donnor또는 Aceptor간의 전자이동 반응
피분리 전하의 이동	Carrier의 이동	전장구배에 근거로 전자와 정공의 반대방향으로의 이동 (Band Model 또는 Hopping Model)		에 2의 Aceptor 또는 Donor 사이의 전자 이동 반응 또는 전극과의 교환
출 력	전극을 개입하여 피분리 전하의 인출	전극에 의한 전하의 접수		

이상의 분류된 내용중 위의(1), (2) 2 종류만 소개할까 한다.

(acetonitrile)용액에 침적하여 광조사 하면 광 doping이 일어나 Cathod 광전류가 얻어진다.[12]

이 기구는 PA-용액계면의 쇼트키(schottky)접합으로 인한 반도체막을 단지 전해질 용액중에 침적한 것이다. 그리고, 이것은 계면에 쇼트키(schottky)형 접합이 생기므로 광기전력형소자가 된다. 따라서'앞으로 재미있는 응용분야가 열려질것이라고 생각된다.

프타로시아닌(phthalocyanine : Pc) 포르피린(porphyrin)과 merocyanine(MC)등의 색소막을 네사그래스(nesa glass) 전극(SnO_2 등)과 금속전극 사이에 끼워 sandwitch형 광전지로한 연구가 비교적 옛부터 알려져왔다.[25,26] 반도체로서의 색소막과 금속계면의 쇼트키(schottky)장벽이 광기전력발생에 작용한다. 색소막은 주로 진공증착법으로 만들어져

왔지만 색소를 합성고분자중에 분산시켜서 캐스팅(casting)법을 사용하면 용이하게 광전지화 되고 효율이 증가한다.[7] 그림 9의 광전지에 의한 단색광(670nm)하에서 변환효율 6%가 보고되고 있다.[8] 유전율이 높은 고분자는 높은 국소전계를 형성하는데 따라 여기자에서의 캐리어(carrier)생성을 촉진하여 효율을 증가 시킨다.[20]

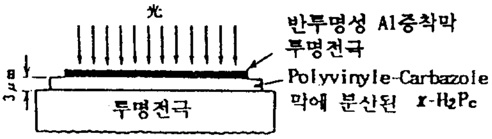


그림9. Sandwitch형 유기박막전지의 예

무기반도체의 n-CdS막을 p형의 금속 프타로시아닌(phthalocyanine)막과 사용된 네사그래스(nesa glass) n-CdS/P-MPc/Au형 광전지에서는 V_{oc}=0.54V, J_{sc}=285μAcmj^{-2}, 효율 0.10%(백색광)이 얻어졌다.[9] 색소를 계면활성형으로 하면 용이하게 박막화 된다. 계면 활성형 AlPc(1)의 코로이드(Colloid)용액에 네사 그래스(nesa glass)를 침적해서 정의 전압을 인가하면 박막으로서 피복되고, Al/AlPc/Ag형 광전지가 만들어진다.[9] 계면 활성형 메로시안(merocyaninne : 감광색소의 일군 2 : P형) 및 크리스탈 바이올렛(crystal violet:$C_{25}H_{30}ClN_3$ 3:N형)을 사용하고 LB법에 의한 다분자막이 만들어 지고 Al/3/2/Ag형 광전지로 pn접합이 된다.

이밖에도 폴리에스터 필름(Polyester Film)에 증착한 MC에 의한 가소성 광전지[13], 절연체 이지만 폴리-P-페닐렌(Poly-P-Phenylene)박막을 Al과 Cu사이에 삽입된 광전지가 보고되고 있다.[14]

(2) 증감 기능막

밴드(Band)폭이 큰, 즉 자외광 밖에 이용되지않는 무기 반도체의 감광파장역을 가시부로 넓히기 위해 유기박막에 의한 증감이 주목되고 있다. n형반도체를 예로들면 증감기구는 그림 10과 같다.

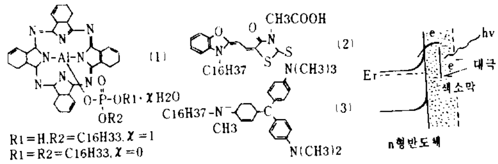


그림10. n형 반도체의 증감기구

즉 색소박막의 가시광여기와 그의 여기상태에서 반도체 전도대로의 전자주입대극을 결쳐서 색소의 기저상태로의 전자수송에 의한 증감광전류가 생긴다. PC가 n-TiO_2, n-ZnO등을 증감하였다.[14] 또한 TiO_2/MC막/Au, 증감형 광전지가 보고되었다.[15] 투명전극으로서 알려진 n-SnO_2의색소막피막에 의한 증감의 예도 많다. 장쇄 알킬(Alkyl)기를 가진 트리스-비피리딘(Tris-bipyridine) 루테늄(Ruthenium(Ⅱ)complex) 착체($Ru(bpy)_3^{2+}$의 단분자막의 여기상태에서 SnO_2전극으로의 전자주입, 고분자고정화 $Ru(bpy)_3^{2+}$막으로 피복한 SnO_2광전지등 이외도 PC나 테트라 페닐 프로피린(tetra phenyl Prophyrine)(TPP)막[16] 응집, MC막, MC나 로다민(rhodamine, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)B로 결합한 폴리비닐알콜(polyvinyl alchol, PVA)나 폴리에틸렌이민(polyethyleneimin)막[17]을 사용하는 예도 있다.

5. LB막의 응용

가) 전계효과형 Transistor(FET)

누적막은 고도의 질서구조를 유지한 극히 얇은 절연막이 되므로 금속/막/금속(MIM) 및 금속/막/반도체(MIS) 접합을 형성하여 분자소자로서의 기능이 연구되고 있다. 특히 박막에 의한 양자효과로서 Al/Palmitic Acid 누적막(두께 2.36nm)/Pb에 의한 초전도(그림 11)와 2개의 초전도체로 끼운 누적막계, (Pb-In)/Polystearic acid Vinyle(두께 2.85nm)/(Pb-In)에 의한 직류 조셉슨(Josephson)효과가 보고되고 고속연산자등의 분자 디바이스(device)로도 기대된다. 또 무수 마레익 산(maleic acid)과 옥타데센(octadecen-1) 또는 스티렌(styrene)과의 교호공중합체에서 산무수물기의 부분가수분해

물과 알콜(Alchol)과의 에스터(ester)를 합성하여 그들의 LB막을 사용해서 GaP/막/Au계에 의한 계면장벽이 극성기의 화학구조에 의해서 지배되고 있음을 알았다. 최근 일본에서는 400℃ 이상의 내열성이 우수한 전기 절연성을 갖는 폴리이미드(polyimid) LB막(1층의 두께 약 4Å)이 보고되고 있다. 기본적인 FET특성으로서 Ⅲ－Ⅴ화합물 반도체인 InP의 기판에 스테아린 산 카드뮴(Stearic acid cadmium)을 3층(두께 약 78nm)을 누적하고 게이트(gate) 전압(V_G)에 의한 반도체표면이 캐리어(carrier)농도를 변화시켜 드레인(drain) 전류(I_D)가 제어된다.(그림 12) 이것은 입력 임피던스(Impedence)가 높아서 입력전압도 적어지고 단시간에서 동작하기 때문에 고주파특성인 스위칭(switching) 특성이 우수하다.

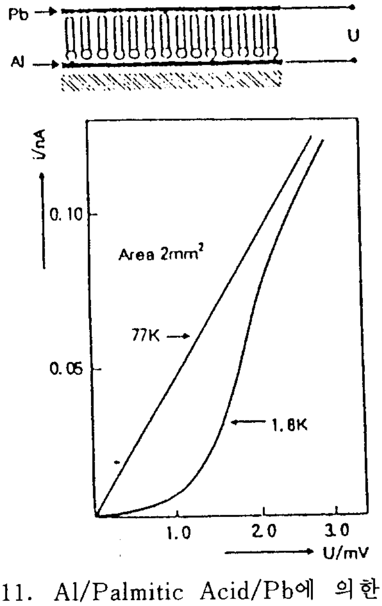


그림11. Al/Palmitic Acid/Pb에 의한 초전도

나) Sensor

각종의 센서에 있어서 고감도, 고기능화도 분자배열이 용이하게 제작할 수 있는 유기초박막에 대한 기대가 크다 할 수 있다. 예를 들면 생체막을 구성하는 각종의 효소나 단백질을 고밀도로 누적하면 항원 생체반응이나 이온(ion)의 선택성을 이용한 바이오－센서(Bio-Sensor)가 만들어지고 그림13에 표시한 ISFET가 제안되고 있다. 또 극성구조를 가진 막분자를 X형 Z형 혹은 무극성분자를 교

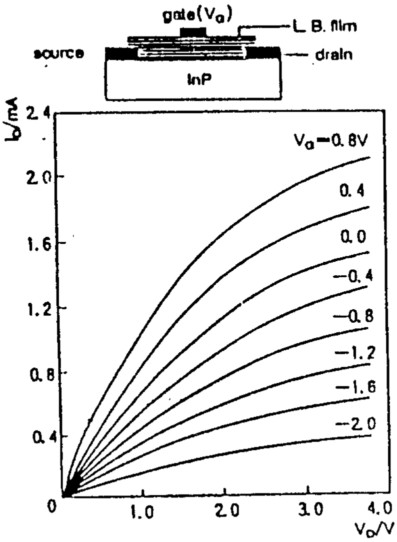


그림12. MIS전계효과형 Transistor
(Stearin산 Cadmium LB막)

호로 끼울 헤테로(Hetero) Y형으로 누적하면 막구조의 비대칭에서 압전초전성소자로서 기대하게 된다. 최근 유기물로서는 비교적 내열성이 좋은 프타로시아닌(phthalocyanine)의 비대칭인 위치로 치환기를 도입한 화합물을 사용해서 NO_2 gas흡착에 의한 그의 누적막의 전도도의 변화를 이용한 기체 센서(Sensor)가 보고되고 있다.(그림 14) 이것은 랜덤(random)하게 배향된 프타로시아닌(phtalocyanine) 증착막에 비해서 감도가 높고 누적막증에 의한 분자의 규칙적 배열이 유리하게 작용되고 있음을 시사하고 있다.

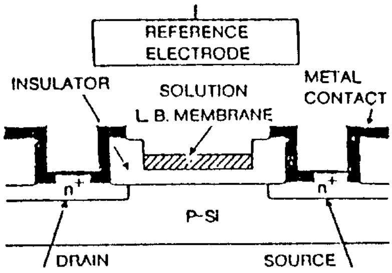


그림13. 누적막을 집어넣은 ISFET

다) 표시소자

누적막을 이용한 MIS전계발생소자나 Electro－chromism가 보고되고 있지만 이런 경우는 단지 절연박막으로서 사용되는 것만이

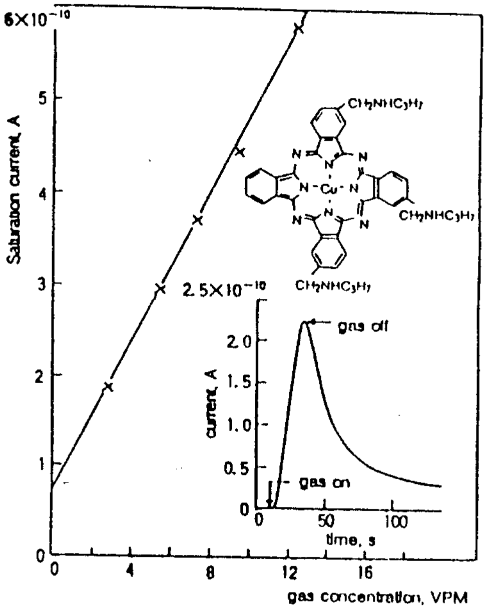


그림14. Al-Au/비대칭 Phthalocyanine 누적막(8층, 두께 6.0nm)/Al의 NO_2 Gas 농도에 대한 포화전류의 변화와 그의 응답시간

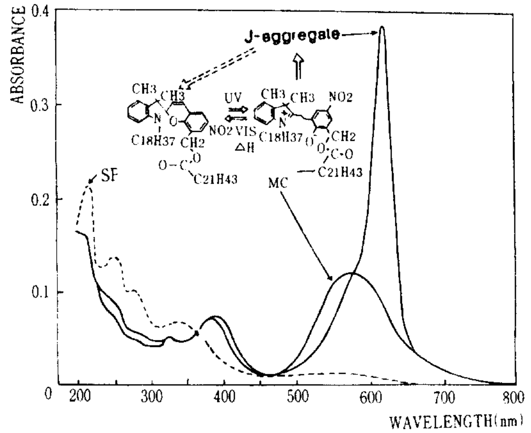


그림15. 누적막중에 의한 Photochromism

아니라 어떤 종류의 자유 전자가 관여하고 있는가를 생각한다. 거기서 π전자계를 포함한 안트라센(anthracene)이나 프타로시아닌(phenanthroline) 및 페난트롤린(phthalocyanine)유도체등이 검토되고 있다.

또 비교적 큰 면적의 표시소자를 형성하기 위해 누적막의 방법이 유리하다. 한편 시각기능에 관여하는 레티날(retinal)의 광 이성화 반응은 망막내의 층상조직체에 의해서 진행하므로 그의 모델(model)로서 막중에서 광반응의 제어는 광 메모리(memory)로서 흥미가 있다. 스피로피란(Spiropyran) 장쇄유도체(SP)의 누적막에 자외선을 조사하면 적자색의 메로시아닌(memorocyanine) 유도체(MC)로 변하고 역으로 MC막에 녹색광을 조사하면 무색의 SP로 되돌아간다. 이런 가역적인 Photochromism으로 반응조건을 선택하면 MC형 J회합체를 이루고 역반응이 제어되는 경우도 있다(그림 15). 그밖에 티오인디고(Thioindigo($C_{10}H_8O_2S_2$))나 후르겐산유(fulgide($R_2C=C(COOH)C(COOH)=CR_2$ (R:탄화수소기))의 산무수물의 총칭) 유도체의 LB막에 대해서도 포토크로미즘(photochromism)이 검토되고 있다.

라) 광전변환소자

MS접합의 광기전력은 그 사이에 엷은 절연막을 삽입해서 터널(tunnel) 전자이동과정을 제어하면 대단히 증대한다. n−CdTe의 기판에 안트라센(Anthracene) 유도체(1층의 두께 1.2nm)를 누적하고 그의 전압−전류 특성에 의한 단락전류에 의한 단락전류와 개방전압의 막의 두께에 대한 의존성에서 2층막으로 최대 광전변환효율이 얻어진다. 한편 누적막중에서 전자의 움직이는 방향성을 주어 시도하면 긴 π전자계를 막면에 수직으로 또한 전극간의 임의위치에 집어넣고(그림 16.a) 발색단이 막면에 평행히 배향하는 시아닌(cyanine (염화물은 $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$))염료와 수직이 되는 아조(azo기 −N=N−), 염료를 조직적으로 통합하여, 누적막중에서 π전자계를 도선으로하는 전자이동이 검토되었다(그림 16.b). 또한 p형 반도체특성을 나타내는 장쇄 메로시아닌(merocyanine(감광색소의 일종))염료와 n형의 트리페닐메탄(triphenylmethane($CH(C_6H_5)_3$))계 색소를 조합한 복합누적막으로 p-n접합이 실현 되었다.

마) 광여기 에너지와 전자이동

광합성 모델(model)로서 클로로필(chlorophyll)이나 광합성세균의 누적막에 대

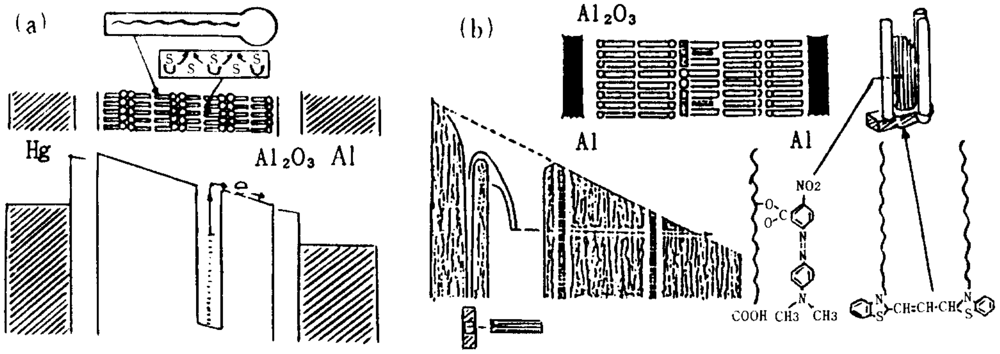


그림16. 도선으로서 π 전자계를 집어넣은 누적막에 의한 광전도

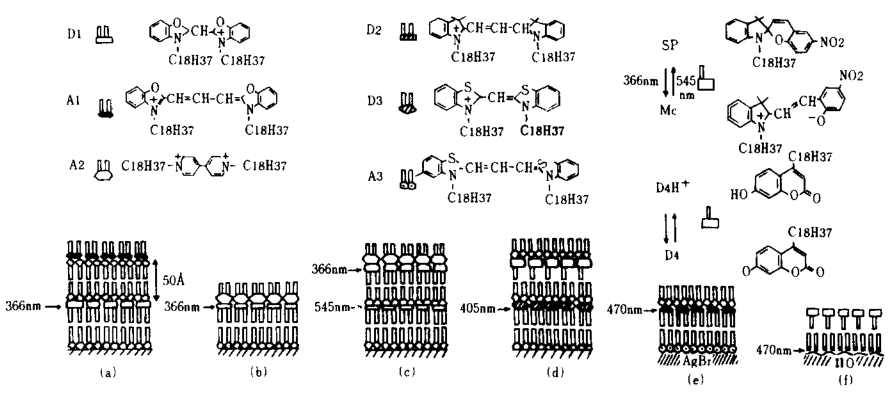


그림17. 발색단을 포함한 장쇄화합물의 복합 누적막에 의한 에너지이동, 전자이동, 정보전달의 제기능

해서 광 에너지(Energy)의 흡수 및 전달기구가 연구되고 있다. 한편 새로운 광 에너지(Energy) 전달소자로서 발색단을 포함한 장쇄화합물을 사용해서 누적막중에 의한 광여기 에너지(Energy)이동과 터널(tunnel) 전자이동과정이 연구되고, 광여기에 의한 막을 이용한 전하분리의 가능성이 검토되었다. 거기서 전자공여체와 수용체의 거리가 변해서 광여기 에너지(Energy)의 완화과정을 명확히 하기 위하여 구축된 다양한 누적막계를 그림 17에 나타내었다.

1) 장쇄염료 D_1은 UV광에서 여기하면 청색의 형광을 나타내고 장쇄지방산염 2층을 끼워서 A_1을 누적하면 공명 에너지이동에 의한 A_1의 황색 형광이 관측된다.
2) D_1에 인접하여 A_2를 누적하면 전자이동에 의한 D_1의 형광은 사라져서 A_2의 레디컬(Radical)이 생성된다.
3) D_2는 545nm에서 여기하면 적색의 형광을 나타낸다. 이것과 50Å 떨어져 D_1과 끌어당겨 A_2를 누적하면 UV광에서 d_1을 여기하여 전자 이동에 의한 A_2의 래디컬(Radical)이 형성될때 D_2의 형광은 에너지이동에 의하여 소광된다.
4) SP→MC의 Photochromism과 에너지이동은 조합하면 MC형의 경우의 D_3의 녹색형광은 소광된다.
5) AgBr 또는 반도체의 위에 누적하고 이것과 50Å떨어져 A_1을 누적하면 A_1의 광여기 에너지는 A_3로 이동하여 AgBr 또는 반도체 전극으로의 전자유입이 일어난다.
6) 수상의 pH에 의한 D_4H^+ 형광성의 D_4로 변화하고 A_1으로의 에너지이동에 의한 ITO 전극으로 전자주입이 증감된다.

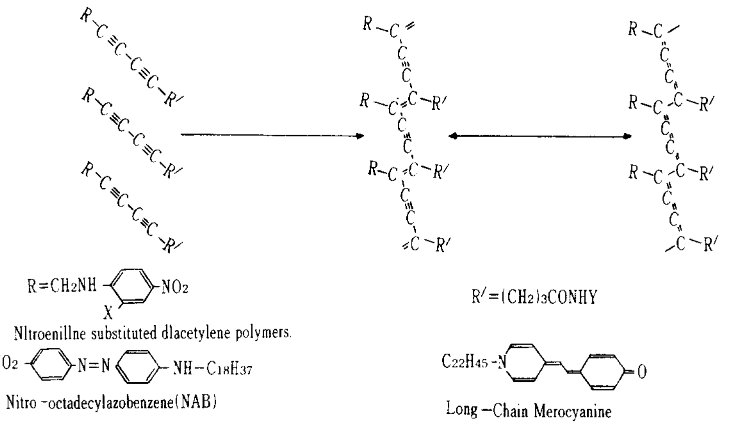


그림18. 누적막에 적용된 비선형 광학재료

바) 비선형 광학소자

π 전자계를 끼워서 도너(donor) 및 어셉터(aceptor)로 되는 관능기를 갖는 분자로 누적막의 수법을 적용하여 중심대칭이 아닌 고차구조로 되는 유기박막이 얻어지면 비선형 광학효과가 기대된다. 이미 보고되었던 화합물의 일례를 그림 18에 나타냈다.[22~27]

더욱이 다양한 화학수식에 의한 기저상태와 여기상태와의 분극의 차가 크게 되도록 분자설계하고 X형 Z형, 헤테로(Hetero) Y형과 같이 막중에서 극성구조가 안정화되면 비선형 광학소자로서 LB막은 유망하다. 또 이것들의 누적막을 광도파로에 적용하여 그의 구조파라미터(Parameter)를 제어하는 것도 시도하고 있다.[28]

6. 맺 는 말

이온(ion)이나 플라즈마(plasma)를 사용해서 박막형성이나 MBE진공증착법에 비해서 분자배열이나 고차구조의 제어 및 그의 다양성에 있어서 LB법에 대한 기대가 크다 특히 습식법인 점에서 생체기능을 짜넣을수 있는 분자소자의 개발에는 불가능하다. 역으로 생체분자의 자기조직화나 정보전달기능을 분자Level로 이해하는 점에서도 LB법은 중요하다고 본다. 또 저차원 자성체 전도체 여기자등 물리량에 의한 차원성을 고찰하는 점에서도 LB막의 거동이 주목되고 있다. 또 자발분극된 강유전성의 고분자 즉 POLY (Vinylidene fluoride)등의 박막에 광조사를 하면 광생성된 캐리어(Carrier)가 내부전계에 따라서 이동하고 ~10^4V 정도의 높은 광기전력을 발생시키는 것도 나타났다.[20] 얻어진 전류는 단지 초전효과를 상회하고 광전류라고 할 수 있다. 쇼트키(Schottoky)형 소자의 금속-반도체의 절연막 층을 MIS (Metal-Insulator-Semiconductor)형 이라고 하며 특성이 향상된다. SnO_2/NiPc/Polyethylene막/Al형 광전지가 만들어 졌다.[21]

광전변환막이 다양한 목적에 사용되리라 사료되며 지금은 초기 연구단계이나 실용화하는데는 많은 시간이 소요되나 간단한 디바이스등과 같은 것은 제작이 가능할 것이며 광에너지로 인한 화학, 전기, 역학 에너지로 변환되는 데는 시간 문제인것 같다. 1년간 일본 동경공업대학 생명이공학부에서 연구한 내용을 정리하여 보았으며 이에 협조하여 주신 문교부 학술진흥재단에 감사드리며 또 藤平연구실에 감사드린다.

참 고 문 헌

1) M. Kaneco, A. Yamada Adv. Polym Sci, 55 1(1984)
2) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, J. Membr. Sci, 1, 289(1976). 2, 39(1977)
3) M. Aizawa, S. Tomono, S, Suzuki, ibid., 2, 289(1977)
4) B. A. Linding, M. A. J. Rodgers, photo-

chem. photobiol, 31, 617(1980)
5) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, Nature, 274, 507(1978)
6) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, Proc, Natl, Acad, Sci. USA, 76, 3590 (1979)
7) W. Mehl, Ber. Bunsenges, phys. chem., 69, 583(1965)
8) W. Mehl, J. M. Hale, "Advances in Electro-Chemistry and Electrochemical Engineering", vol.6, P. Delahay(ed), Interscience, NewYork(1976)
9) S. N. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. Macdiarmind, S. C. Gan, D. L. Peebles, Appl. Phys. Lett., 36, 96(1980)
10) L. V. Szentpaly, D. Mobius and H. Kuhn, J. Chem. Phys., 52, 4618(1970)
11) B. R. Weinberger, phys, Rev. Lrtt., 50, 1693(1983)
12) M. Aizawa, H. Shnohira, S. Watanabe, H. shirakawa, polym. prepr. Jpn, 3, 1719(1983)
13) T. Moriizumi, K. Kudo, Appl. Phys. Lett., 38, 85(1981)
14) C. D. Jager, F. R. F. Fan, A. J. Bard, J. Am, Chem. Soc., 102, 2592(1980)
15) T. Skotheim, J. M. Jang, J. Otovos, M. P. Klein, J. Chem, Phys., 77, 6144, 6151(1982)
16) H. Tien, J. Higgins, chem. phys. Lett., 93, 276(1982)
17) Y. Morishima, M. Isono, Y. Itoh, S. Nozakura, ibid., 1149(1981)
18) H. Kuhn, D. Mobius, H. Bucher, "Physical Methods of Chemistry", vol.I (A. Weissberger, B. W. Rossiter, eds., Willey-interswchience. New York, (1972)Part Ⅱ. B. Chap Ⅶ.
19) Thin Solid Films(Elsevier seguoia,, S. A) vol.99(1983). Vol 132-134(1985)
20) H. Sasabe, T. Nakayama, K. Kumazawa, S. Hiyata, E. Fukuda, Polym. J., 13, 8$976,(1981)
21) K. Misoh, S. Tasaka, S. S. Miyata, H. Sasabe, A. Yamada, T. Tanno, Polym. Prepr, Jpn., 31, 384,(1982)
22) 金子正夫, 戶鳩直樹, 山田瑛, 文獻 6), 12章, p.276
23) 山田瑛, 戶鳩直樹, 金子正夫 編, "光Energy變換", 學會出版 center(1983)
24) 金子正夫, "表面", 19, 368(1981)
25) 金子正夫, "材料科學", 18, 16(1981)
26) D. Whorle, "太陽Energyの生物・化學的利用Ⅲ", 學會出版 center, (1981), p.189
27) 省部博之, 衫道夫, 福田清成 編, "LB膜とElectronics", シ-エムシ-, (1986) 裸
28) 中原弘雄, "應用物理", 55, 895, (1986)

김정수
1936년 3월 28일생. 1960년 연세대 전기공학과 졸업. 1976년 홍익대 대학원 전기공학과(석사). 1985년 홍익대 대학원 졸업(박사). 1990년 12월 9일~1991년 12월 9일 일본 동경공업대 생명공학부 생체고분자공학과 객원교수. 현재 홍익대 전기제어공학과 교수.