

Cyanine 色素 및 그 電荷移動錯體의 光電效果

권태선 · 손세모* · 林 善夫** · 廣橋 亮***

(주)한터기술연구소, *부산공업대학교 인쇄공학과

旭化成技研, *千葉大學 畫像工學科

Photoelectric Effects of Cyanine Dye and Charge Transfer Complex

Tae-Sun Guon · Se-Mo Son* · Y.Hayashi** · R.Hirohashi***

Hanter Technical Institute

* Dept. of Graaphic Arts Engineering,
Busan National University of Technology

**Asahi Chemical R & D center

***Dept. of Image Science & Engineering, CHIBA Universty

Abstract

According to molecular structures,Photoelectric-conductors of organic thin films have individually electric characteristics.

This paper is studied on photoelectric characteristics among cyanine dye used photographic-sensitizer and electronic device, TNQC-Salt and CT complex synthesized with substitutive donnor-group at Meso position of cyanine dye and TCNQ(Tetracyanoquenodimethane).

1. 序 論

有機薄膜 光傳導體는 分子構造에 따라 각각 特徵있는 電氣적 特性을 가지고 있다. 1906년 Anthracerie의 光傳導가 발견된 것과 같이 有機물질의 光傳導는 이미 오래전부터 알려져 있으며, 1950년경부터 本格的으로 研究가 시작되었다.¹⁾ 최근,有機光傳導體를 사용하는 많은 시험이 있으며, 電子寫眞감광체 및 太陽光電池로써는 일부 실용화되어 있는 단계이다.²⁾

有機물체에 光傳導性이 일어나기 위해서는 光吸收가 일어나고, 그 Energy로 carrier 생성을 일으켜, 正 또는 負의 電荷分離된 電子가 이동하여 電氣가 흐르지 않으면 안된

다.³⁾

또한, 光傳導度를 높이기 위해서는 어떤 Donnor 또는 Acceptor를 合成해야 할지, 그로부터 얻어지는 電荷移動錯體의 結晶構造와 分子構造와의 사이에서 어떠한 관계가 있는지 등, 構成의 입장에서 分子設計를 행해야 한다.

이러한 관점에서 본연구에서는 有機electronic素子 또는 寫眞増減劑로 널리 사용되고 있는 Cyanine 色素 및 그 Cyanine色素의 요소ion에 Acceptor性이 더욱 강한 TCNQ(TetraCyanobenzenodimethane)으로 置換시킨 TCNQ-Salt의 光電特性에 관하여 考察하였다.

또한 Cyanine色素 Meso位置의 Donnor性 置換基에 中性TCNQ⁰로써 構成되는 CT-Complex(Charge Transfer-Complex) 및 그것에 Acceptor를 첨가한 系의 光電特性에 관하여 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1. 合 成

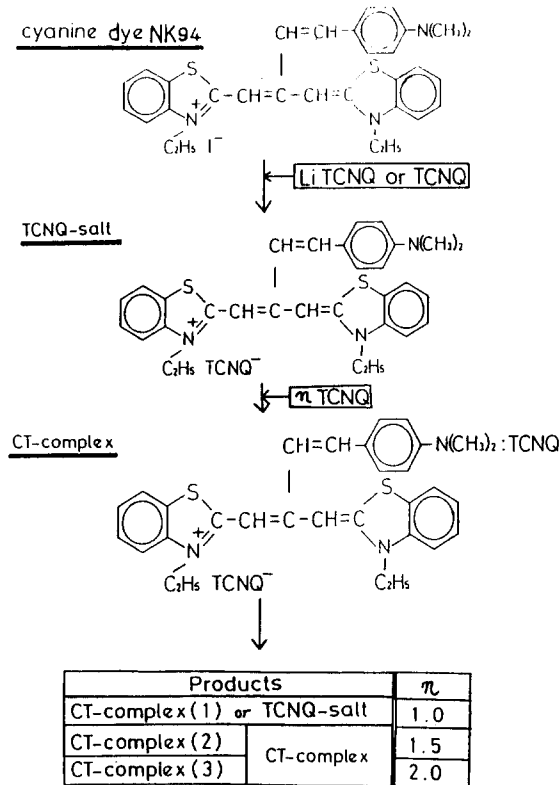


Fig.1 Synthesis of TCNQ-Salt and CT Complex

본 實驗에 이용한 試料는 Fig.1과 같은 化學構造의 Meso位置에 Dimethylamino-style基를 가진 Cyanine色素(NK94:日本感光色素)와 그것으로 부터 合成하여 얻어진 TCNQ-Salt 및 CT-Complex이다.

TCNQ-Salt 및 CT-Complex의 合成은 Cyanine NK94色素에 同mol量의 Li-TCNQ를 작용시켰다.

이는 NK94色素의 요소(I)를 Acceptor性이 더 강한 TCNQ⁻로 置換시킨 후, 요소 ion을 Li-I로 분리하여 TCNQ⁻를 결합시켜 TCNQ-Salt를 얻었다.

그리고 CT-Complex의 경우 NK94色素의 요소 ion대신 TCNQ⁻를 作用시킨 TCNQ-Salt色素에 Meso位置의 Dimethylaminolstyle基에 中性TCNQ⁰를 1 mol, 1.5 mol, 2 mol 添加하여 合成하였다.

용매는 모두 acetonitril를 사용하여 78-80°C를 유지하면서 1시간동안 교반하면서 反應시킨 후, 상온 및 냉각(-10°C)沈澱시켜 粒狀結晶을 얻었다.

2.2. 測定用 Cell

NK94色素 및 TCNQ-Salt 측정용 Cell은 Fig.2에서와 같이 sandwich型 PVCz分散膜으로 하였고, Ag 및 Au전극은 모두 Sputtering법에 의해 제작하였다.

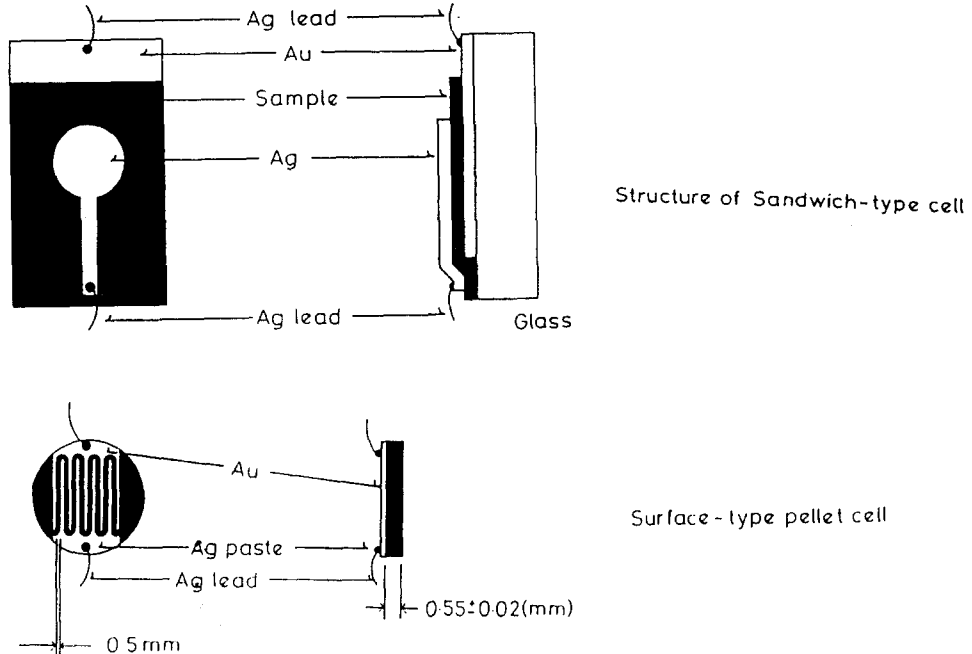


Fig.2 Structure of Sandwich-type Cell and Surface-type pellet Cell

또 同그림 하단부에 있는 表面型 Pellet Cell은 CT-Complex를 微粉末化하여 이것을 紫外線Spectrum 측정용 정제성형기를 이용하여 로터리 단위의 眞空中에서 10분간 가압하여 製作하였다.

2.3. 測定

暗電流 및 光電流의 측정계의 Apparatus Diagram은 Fig.3과 같다.

sandwich型 cell 및 表面型 pellet cell을 cryostat內筒 眞空度 약 0.7Pa에서 定電壓電源(菊水電子MODEL103)에 의해 引荷電壓을 걸고, 광원은 1576mW/cm²의 Xenon Lamp를 利用하였으며, 또 광원에서 방사되는 열을 방지하기 위해 熱線吸收filter를 사용하였다.

定常光電流電壓測定은 振動容量型을 사용하여 眞空中 및 大氣中에서 行하였다. 아울러 電流測定値는 전압인압 혹은 光照射後, 안정된 값을 이용한 data이다.

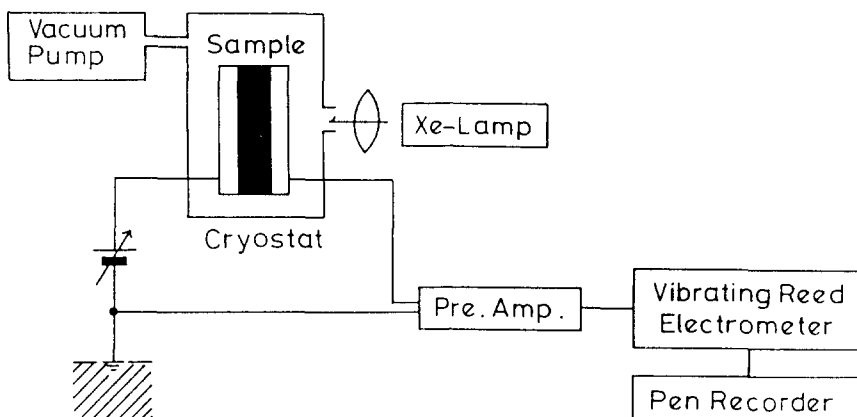


Fig.3 Apparatus Diagram for Measurement of dark and Photocurrent

3. 結果 및 考察

3.1. 紫外, 可視吸收spectrum

Fig.4는 cyanine色素 및 TCNQ-Salt 그리고 CT-Complex를 형성했을 때의 各 吸收 spectrum을 나타내었다.

Fig.4의 a)는 cyanmine色素 NK94이며, b)는 TCNQ-Salt, c)가 CT-Complex의 吸收 spectrum이다.

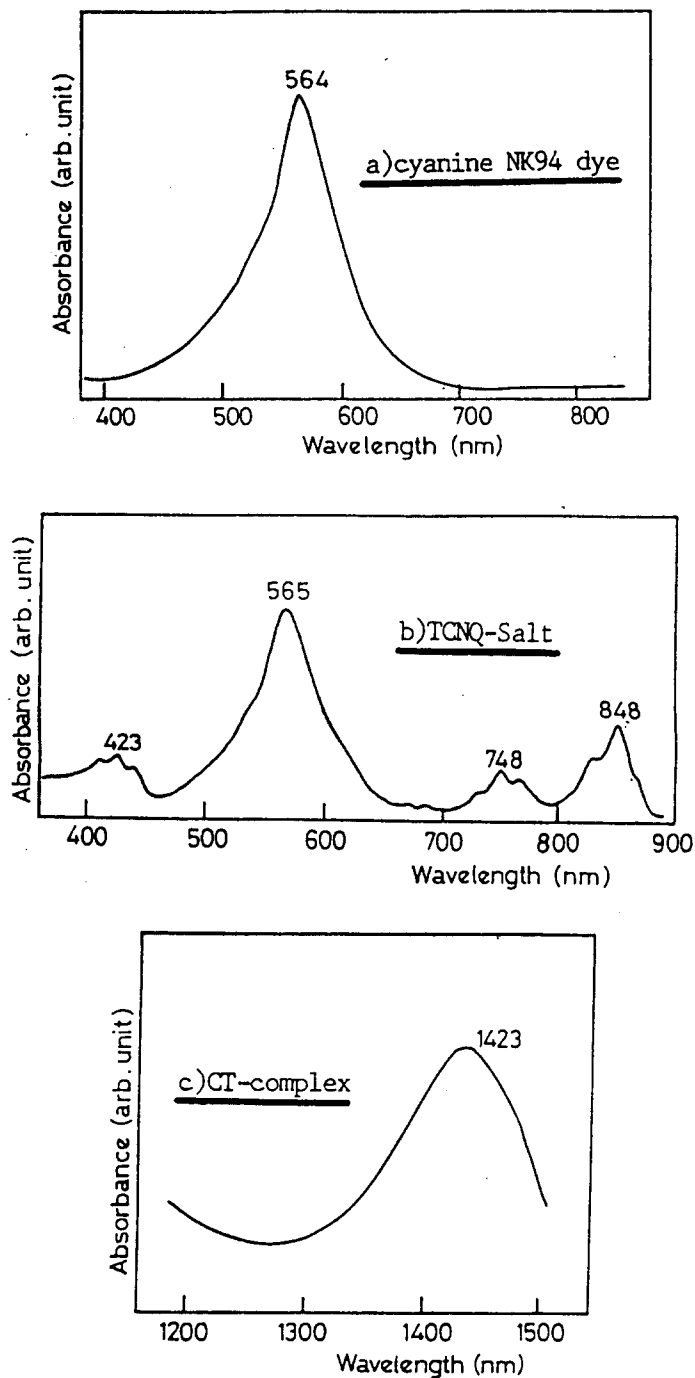


Fig. 4 Absorption spectra of a) cyanine NK94 dye, b) TCNQ-Salt, and c) CT-complex in DMF, respectively

a)의 564nm는 cyanine色素 NK94의 吸收spectrum이다.

이것은 b)의 TCNQ-Salt에도 나타나고 이으며,848nm에 나타나는 吸收peak는 TCNQ의 anion radical의 吸收이다.

또한 423nm의 吸收peak는 DMF용매의 극성에 의한 것이다⁴⁾.

그리고, c)에 있어서 1423nm의 吸收peak는 電荷移動錯體를 형성했을 때 생기는 吸收로써,Donnor性인 NK94色素의 Meso位置의 Dimethylaminostyle기와 中性 TCNQ⁰로부터 생성되는 CT-Complex에 해당되는 것으로 推定가능하다^{5),6)}.

3.2. Cyanine 색소 및 그 TCNQ Salt의 광전특성에 미치는 분위기 효과

NK94色素 및 TCNQ-Salt의 cast成膜cell에 있어서의 暗電流, 光電流의 절대치의 電界強度 依存性을 Fig.5 및 Fig.6에 각각 나타내었다.

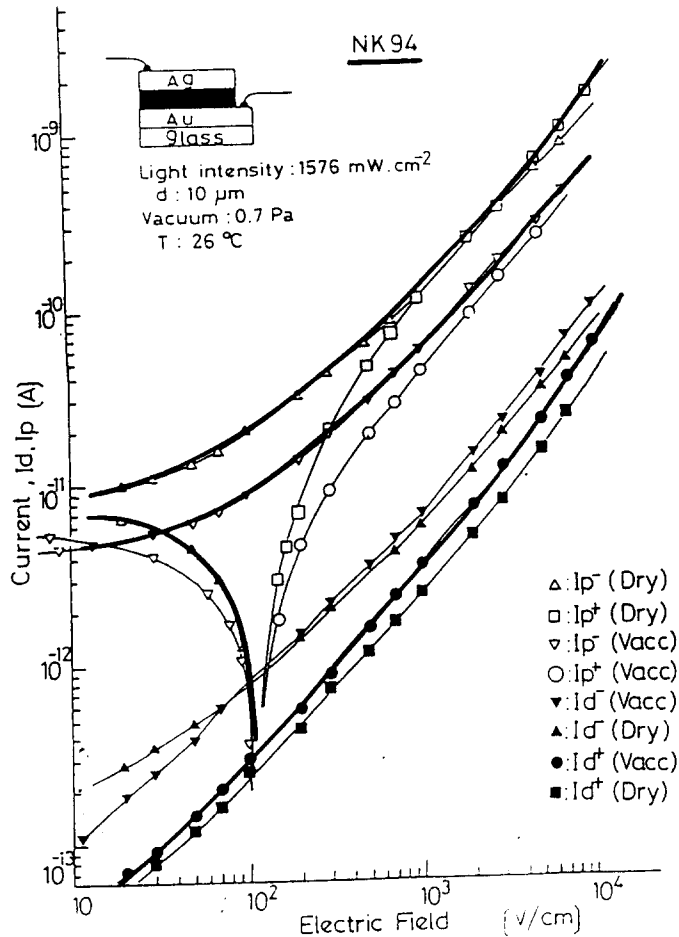


Fig. 5 Electric field dependence of dark and photocurrent for NK94

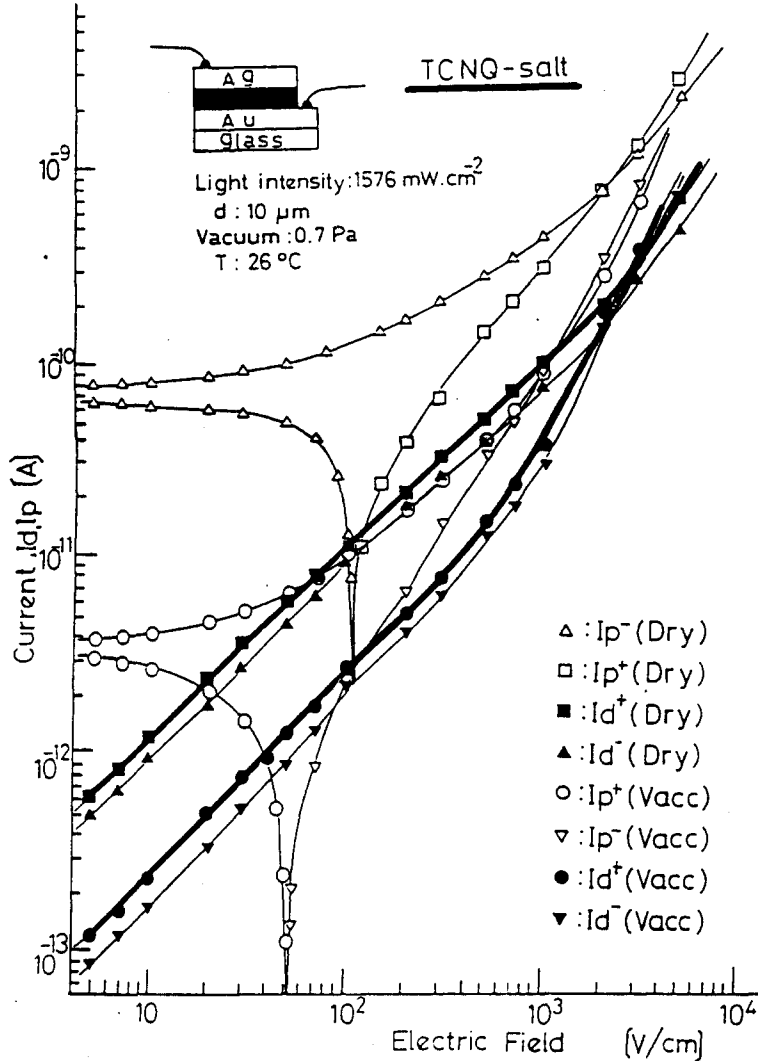


Fig. 6 Electric field dependence of dark and photocurrent for TCNQ-Salt(1)

光電流의 크기는 眞空中 및 乾燥大氣中에서 NK94色素가 TCNQ-Salt에 비해 크게 나타나고 있다. NK94色素의 暗電流에 관해서는 거의 차이가 없으나 TCNQ-Salt의 경우 乾燥大氣중에서 크게 나타나고 이음을 알 수 있다.

이것은 Cyclic Voltammetry法에 따른 酸化還元電位測定の 결과, 酸化還元電位는 각각 NK94色素가 0.58V, TCNQ-Salt가 0.22V로 나타났다.

이러한 결과는 TCNQ-Salt가 요소(I)를 포함하고 있는 NK94色素보다 電位値가 낮

음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 電子密度가 증가하면 酸化電位가 내려가며 電子의 放出 즉, 電子의 受授작용이 용이하게 되고, 따라서 暗傳導度가 증가한다고 생각된다.

또한, 분위기에 따른 영향은 Fig.5에서의 NK94色素가 乾燥大氣중에서 크게 나타남을 알 수 있다. 그 이유로는 電子親和力의 크기가

요소(I) = 3.06 eV > TCNQ = 1.7 -2.8 eV > 大氣中の O₂ = 0.4 -0.5 eV로 되어 있으며⁷⁾ 이러한 경향은 上記에서 서술한 酸化還元電位에서도 같은 경향을 나타내었다.

이는 有機分子간을 흐르는 電流는 본질적으로 potential障壁을 가지고 있으며 carrier는 이 障壁을 넘지 않으면 안되기 때문에 산소의 도입에 의해 有機傳導體의 吸着点에서 carrier의 channel을 형성하기 때문으로 생각된다.

따라서, 乾燥大氣중의 산소도입에 의한 큰 변화 즉 영향을 받는 것은 요소(I)를 포함하는 NK94色素分子의 경우이다. 한편, 眞空中에서의 光電流에 관해서는 요소(I)가 산소의 영향을 거의 받지 않기 때문에 potential障壁에 직접 관련하지 않는다고 생각되며 요소(I)를 포함하는 NK94色素는 傳導度가 적어지게 마련으로 생각된다.

3.3. CT-Complex의 光電特性

CT-Complex는 中性 TCNQ-의 첨가에 의해 광학현미경사진(Fig.7)과 같이 a) 1 mol보다, b)의 1.5 mol, c)의 2.0 mol의 순으로 농도가 높아질수록 結晶이 현저히 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서, 成膜試料에 균열이 들어가기 때문에 pellet법 表面形 cell을 이용하여 測定하였으며,

그 결과를 Fig.7의 광학현미경사진으로 확인하였다.

CT-Complex(1),(2),(3)에 있어서의 眞空中에서의 暗電流,光電流의 電界強度 依存性を Fig.8에 나타내었다. 또, Fig.9에 나타낸 것과 같이 이들의 傳導度는 中性TCNQ⁰濃度の 증가와 함께 지수함수적으로 현저히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이 暗電流(Id)의 mol依存性으로부터 다음과 같은 실험식을 얻을 수 있었다.

$$\log I_d = 6.5[TCNQ^0] + \log I_s$$

여기에서 Id는 暗電流, Is는 電流值이다.

또한, 大氣중에 있어서 暗電流, 光電流의 電界強度依存성은 Fig.10에서 알 수 있듯이 眞空中과 거의 같은 경향을 나타내었으며, 霧圍氣의 영향을 받지 않고 있다.

이것은 TCNQ-Salt의 경우에서도 설명한 바와 같이 TCNQ는 산소의 영향을 거의 받지 않기 때문이다.

中性TCNQ⁰는 光carrier 생성에 의해 carrier移動에 기여한다고 생각되는 점에서는 실제의 光電流(Ip-Id)는 그다지 현저히 증가하고 있지 않고 있다.

이러한 현상은 電子收容性이 강한 中性TCNQ⁰가 증가함에 따라서 錯體間에서 TCNQ⁰分子가 퇴적, 중첩되므로 分子間相互作用을 促進시켜 그 결과로써 광여기 carrier가 hopping하기 쉽게 되며 電氣傳導度는 mol濃도에 따라 증가한다고 생각된다.

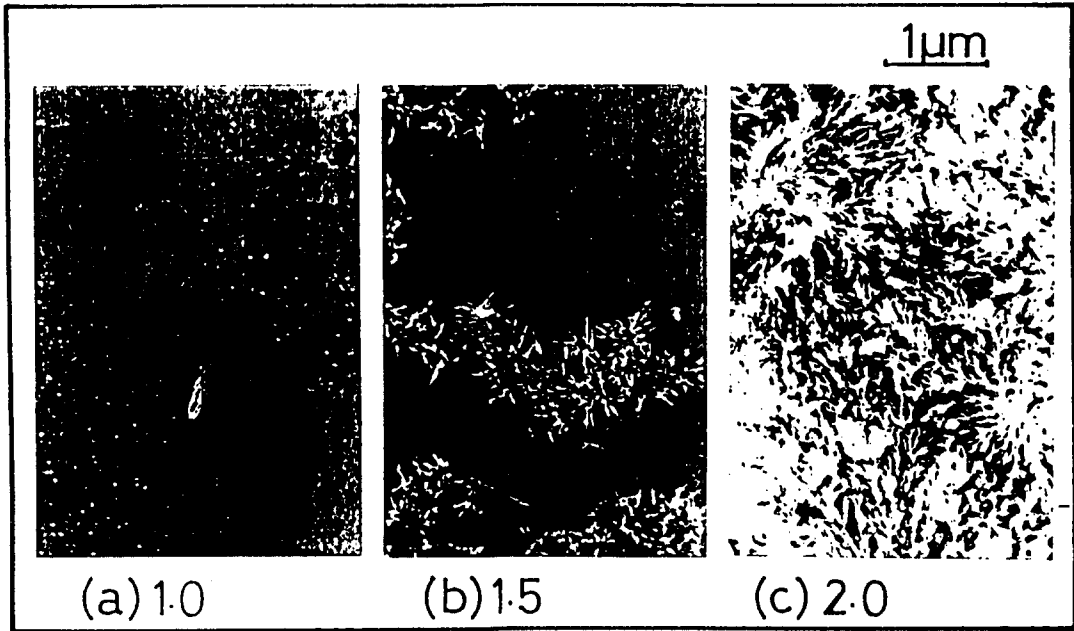


Fig.7 Optical micrographs of The CT-complex at different [TCNQ/CT1]mol ratio

4 結 果

- 1) Sandwich型 cast成膜 cell에 있어서 暗電流가 큰 것은 電子密度가 큰 TCNQ-Salt이며, 霧圍氣의 영향을 받기 쉬운 것은 電子親和力이 큰 요소 (I)을 포함하는 NK94色素인 것을 알 수 있었다.
- 2) CT-Complex의 電氣傳導度는 中性TCNQ⁰濃度の 증가와 함께 지수함수적으로 증가한다.
- 3) TCNQ는 Cast成膜 cell 및 表面型 Pellet cell에서는 酸素의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알았다.

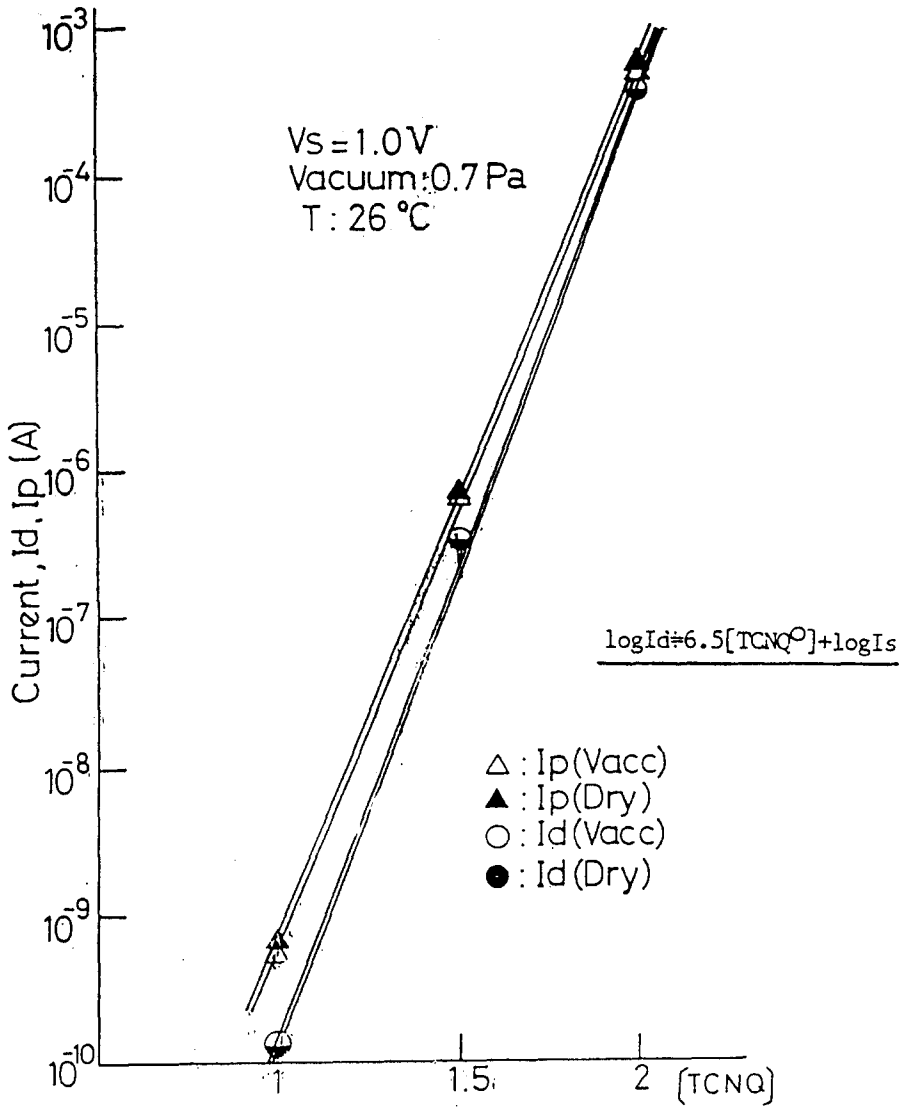


Fig. 9 TCNQ concentration dependence of dark and photocurrent

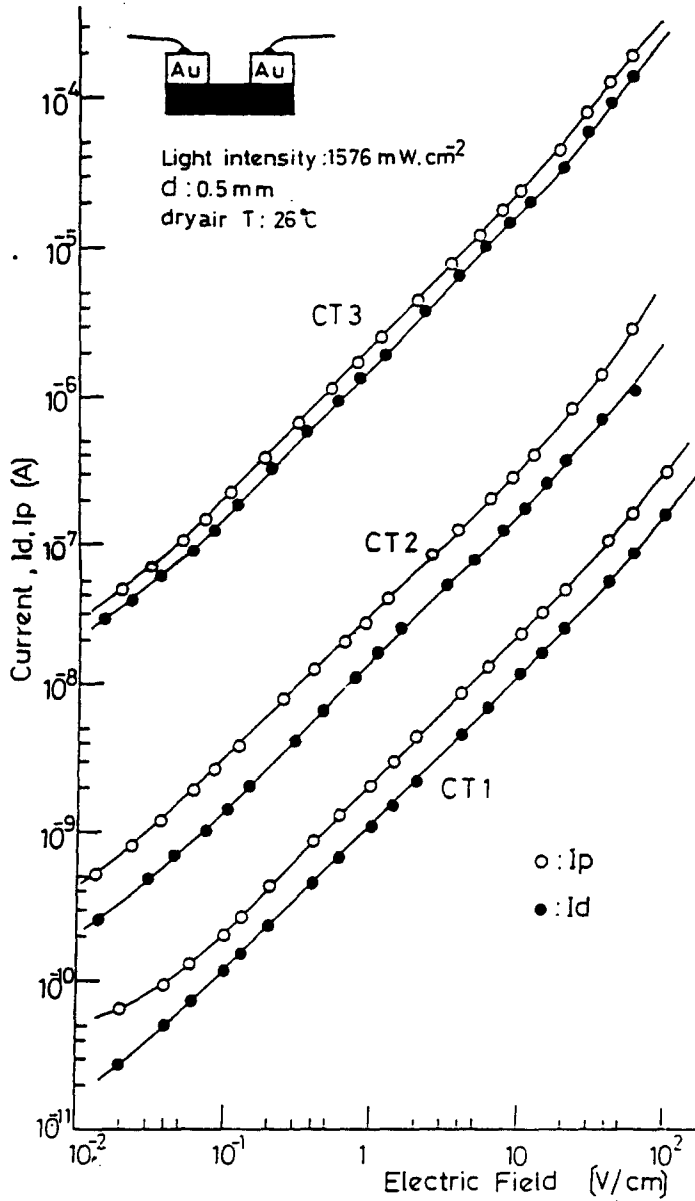


Fig. 10 Electric field dependence of dark and photocurrent for CT-complex on Dry air state

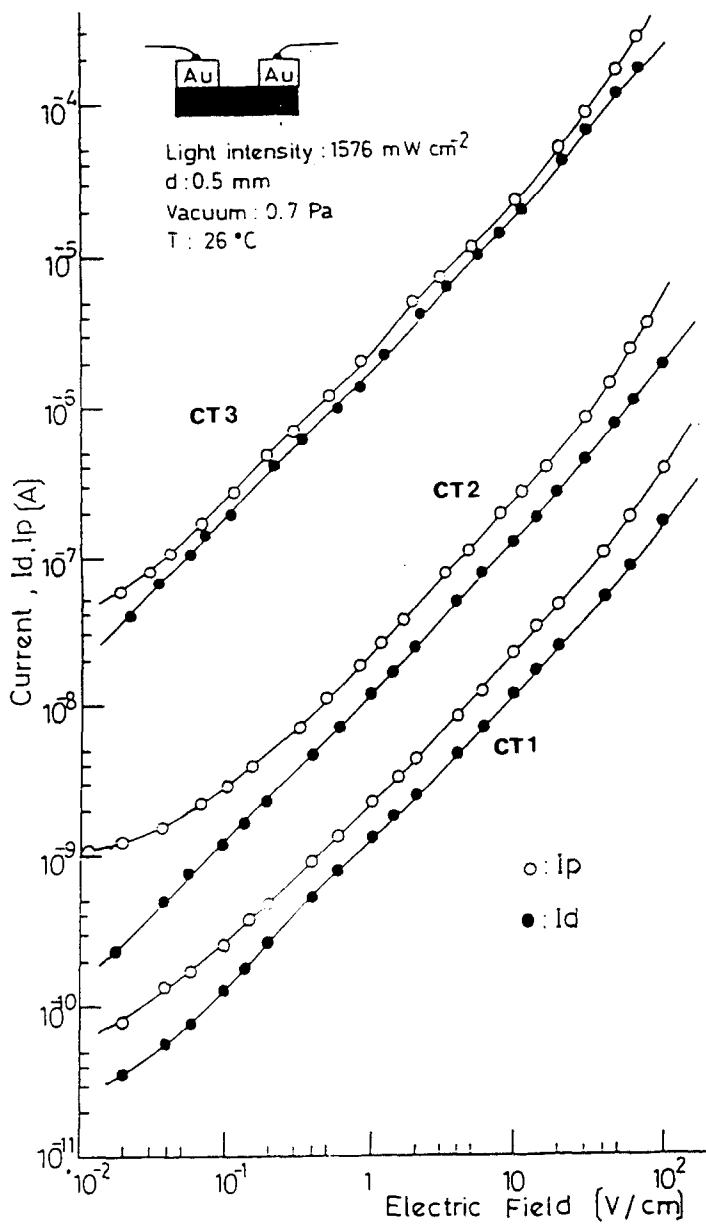


Fig.8 Electric field dependence of dark and photocurrent for CTNQ-Salt(1)

參 考 文 獻

- 1) H.Ahamatsu and H.Inokuchi : J.chem.phys.18,810 (1950)
- 2) 南 伸次 : 電子寫眞學會誌,22,212, (1984)
- 3) 相澤 吉昭,長谷川 悟,高橋 恭介,坂田 俊文 : 電子寫眞學會誌,25,213,(1986)
- 4) W.Klopffer and H.Rabenhorst : J.chem.phys,46,1362, (1962)
- 5) 土田 英侯 : “機能性高分子”,共立出版,(1979) p.418-488
- 6) J.petherz,M.Kryszewski.,Makmol.chem,190,865,(1989)
- 7) 日本化學會編 : “化學便覽”,丸善 (1984)