

有機材料의 電子物性和 그의 應用

Electronic Properties of Organic Materials and It's Applications

박대회, 박춘배
원광대학교 전자재료공학과

1. 서론

유기재료의 종류는 수없이 많으나 대부분은 절연물로서 이용되어 지고 있다. 그러나, 최근에는 유기재료의 전자 및 광학적인 물성에 관한 많은 연구가 진행이 되어서, 그의 응용이 크게 기대가 된다. 유기재료의 물성에 관한 연구중에는 1906년에 이탈리아의 Pocchettino⁽¹⁾ 및 1913년에 독일의 Volmer⁽²⁾에 의해서 광전도 측정으로 부터 시작되었다. 그후에 전자전도를 나타내는 많은 반도체적인 유기물질이 발견되었으며, 그들의 대부분은 방향족화합물⁽³⁾이었다. 1973년에 이르러서, Heeger⁽⁴⁾에 의해서 금속성 성질의 유기물, TTF-TCNQ가 발견되어 접과 함께 많은 금속성질을 나타내는 유기물이 합성되어져 연구되어지고 있다⁽⁵⁾. 1981년에는 덴마크의 Bechaard⁽⁶⁾는 압력하에서 극저온에서 초전도를 나타내는 (TMTSF)₂PF₆를 발견하였고, 현재 8k의 고온의 유기초전도⁽⁷⁾를 나타내는 많은 종류의 재료가 연구되고 있다⁽⁸⁾.

이와 같은 연구를 통하여 유기재료는 기체, 액체, 고체, (결정, 비결정), 이온화합물, 또한 다른특성 면을 보면 절연물, 반도체, 금속, 초전도체와 종래의 금속, 무기물의 갖고 있는 물성의 거의를 망라하고 있다. 뿐만아니고 유기재료의 특유한 유점성결정이나 액정까지 등장하였고, 현재에는 유기재료에서 보이지 않는 것은 강자성체와 내열재료정도이나, 그의 가능성 이 보이고 있다. 그러나, 최근에는 내열성고분자의 합성연구⁽⁹⁾나 고밀도 Spin 유기분자의 연구⁽¹⁰⁾에 의해서 유기내열재료나 유기강자성체 합성의 가능성도 보여지고 있다. 이와같은 상황은 유기재료가 전자재료로서의 응용이 더욱 넓어질 것으로 보인다.

따라서, 본 보고는 유기재료가 새로운 전자재료로 개발하기 위한 기초연구를 하는데, 하나의 방향이 되도록 유기재료의 기본물성 및 응용에 대하여 기술한다.

2. 유기재료의 기본적인 성질

2.1 결합의 종류와 구조

유기분자의 주된 구성원소인 탄소가 다른원소와 결합하는 경우, 탄소의 전자궤도는 S전자와 P전자와의 혼성으로 되어 각각의 결합각이 109° 28', 120°, 180° 의 SP³, SP², SP되는 혼

성궤도로 설명되어지고 있다⁽¹¹⁾. 이 가운데, SP³궤도의 결합은 σ 결합이라고 하는 단결합(일중결합)을 만들고, σ 결합만으로 이루어져 있는 전형적인 물질이 Diamond이다. SP²궤도는 SP궤도에 전자가 1개이고, 이 전자는 π 전자라 한다. SP²궤도의 탄소간에 결합이 생기면 SP²궤도의 탄소간에 결합이 생기면 SP²궤도에 의한 σ 결합만이 아니고, π 전자에 의한 π 전자결합도 형성되어, 이것이 소위 이중결합으로 Graphite이다.

그림 1은 Diamond(a)와 Graphite(b)이다. 전자의 실온의 전기전도도는 σ_{RT}는 2x10⁻¹⁶S/cm 이고⁽¹²⁾, 후자의 전기전도도 σ_{RT}는 10⁴S/cm⁽¹³⁾이다.

유기재료의 전자물성은 저분자나 고분자도 σ 결합과 π 결합이 적당하게 나누어져 구조를 형성되어 나타내고 있는 것이다.

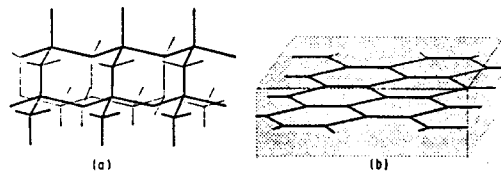


그림 1. Diamond(a)와 Graphite(b)의 구조

2.2 共鳴

유기화합물의 기본적인 특징에 共鳴⁽¹¹⁾이 있다. 단결합과 이중결합 혹은 삼중결합이 반복하여 연결된 결합을 공역결합이라 하고, 공역결합으로 구성되어져 있는 화합물은 공역계 화합물이라고 부른다. 이 공역결합이 길면 길수록, 또 공역결합의 면적이 넓으면 넓을수록, 그 결합에 존재하고 있는 π 전자를 여기시키기 위한 필요 에너지가 적게되는 성질이 共鳴이다. 화학구조간의 공명이라는 것은 보통 공역계 화합물의 화학적, 물리적성질을 결정하는 기본적인 성질의 하나이며, L. Pauling에 의해서 처음으로 도입되었다. 또한, 유기재료의 공진은 이온화 Potential, 쌍극자능률, 흡수 Spectrum등의 다양한 물성에 관계한다.

2.3 치환기의 효과

치환기는 유기분자의 성질에 크게 영향을 미치며, 화학반응에 대한 치환기효과로서 많은 연구가 되어 지고있다. 치환기는 유기화합물의 모체 구조로부터 전하를 끌어 당기거나, 전하를 부여하는 것만이 아니고, 용해도도 변하게 한다. 이와같은 분자의 화학적 및 물리적인 성질을 변화시키는 치환기의 능력을 Group Moment라 하며, 표 1에 나타냈다. 이들의 성질은 방향족 화합물의 반응을 지배하는 치환기 효과로서 Hammett⁽¹⁴⁾에 의해 연구되어, Hammett의 법칙으로서 널리 알려져있다.

표 1. 치환기의 Group Moment

-CN>	-NO ₂ >	-CHO>	-COCH ₃ >	-COOH>	-Cl
>-OH>	>-Br>	>-I>	>-F>	>-H>	>-CH ₃ >
>-SCH ₃ >	>-OCH ₃ >	>-NH ₂ >	>-NHCH ₃ >	>-N(CH ₃) ₂	

치환기는 유기화학반응에 영향을 주는 것만이 아니고, 분자의 물리적성질에 대해서도 많은 영향을 주고 있다. 예를들면, 유기전하이동매체의 성질을 결정하는 하나로 생각되어지는 이온화Potential (IP)과 전자친화력(EA)이 치환기를 도입하는것에 따라서 각각 변화한다. 또

한, 치환기의 도입에 따라서 임의의 쌍극자능률을 분자에 부여하는 것도 가능하다.






































2.4 분극율

분극율 가운데, 전자의 분극율은 물질의 제성질, 예를들면, 굴절율이나 유전율, 전기전도등을 결정하는 중요한 Parameter이다. 유기재료의 분극율이나 그것에 관련한 굴절율등에 대하여 이미 Smyth⁽¹⁵⁾, Wang⁽¹⁶⁾, Denbigh⁽¹⁷⁾에 의해서 상세하게 연구되어 있다. 결합의 분극율을 미리 알면, 대부분의 유기화합물의 분극율을 예측할 수 있다. 또한 결합의 분극율은 결합방향과 그의 수직방향에서 이방성(異方性)이 존재하나, 그의 비는 결합의 종류에 의하지 않고 거의 일정하다. 결합의 분극율의 결합의 차수를 선택하여, 적당한 원자량의 원소에서 분자를 합성하면 분자의 분극율도 제어할 수 있다.

2.5 유기분자에 의한 주기표의 Simulation

치환기에 의한 이온화 Potential (IP), 전자친화력(EA)의 변화, 결합 방식에 의한 분극율의 변화등을 조합하므로써 분자의 성질이 서서히 변화하여 가는 모양을 주기표의 원소 대신에 유기 분자에 따라 Simulation 할 수가 있다 <표 2>에 Benzene (C₆H₆)와 그의 유전체를 예로서 나타냈다.

표 2. Benzene과 치환기를 이용한 원소 주기표의 Simulation

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0
1									CF ₄ He
2									C ₂ F ₆ Ne
3									C ₃ F ₈ Ar
4									C ₄ F ₁₀ Kr
5									C ₅ F ₁₂ Xe
6									C ₆ F ₁₄ Rn
7									

주기표의 제 1족의 수소원소를 C_6H_6 에서 아래로 가면 IP가 낮게 됨을 알 수 있고, 또 제 2주기의 Li에 상당하는 $C_6H_5CH_3$ 로부터 우측으로 가면 전기 음성도에 상당하는 EA가 크게 되는 것을 알 수 있다.

2.6 광흡수

유기화합물의 광흡수의 Spectrum은 분자 자신의 성질을 나타낸다고 말해도 좋다.

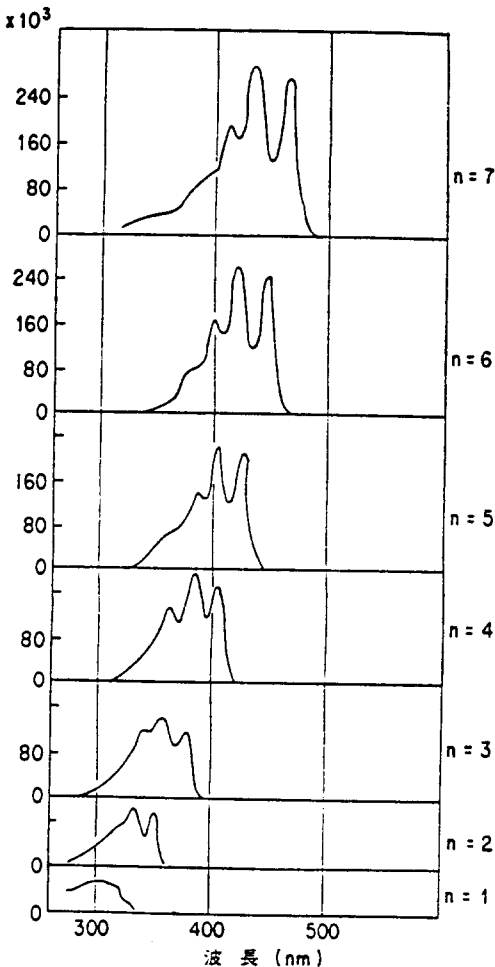


그림 2. 공역계유기화합물 $Ph(CH=CH)_nPh$ 의 n과 흡수 Spectrum의 위치와의 관계

유기재료의 광을 조사하고, 그의 에너지에서 유기재료의 전자를 여기하는 것이 광흡수이다. 여기되어진 전자가 기저상태로 되돌아 올때에 광을 방출하지 않고 격자 진동을 여기하는 것이 무복사 전이이고, 가시광의 방출이 형광으로, 一重項여기상태의해 교환교차과정(Intersystem Crossing)을 거쳐서 三重項여기상태로 기저상태에 전이할때에 발광하는 것이 순광이다.

그림 2에 흡수 Spectrum의 예를 나타냈다. 그림의 $Ph(CH=CH)_nPh$ 의 n의 증가함에 따라서

흡수의 폭이 넓어짐과 함께 그의 위치가 장파장쪽으로 이동하고, 흡광계수는 증가하나, 어떤 파장에서 포화한다. 이 특징은 Polyene이나 방향족 화합물에도 보여지나, 축합다환 방향족 가운데 Benzene, Naphthalene, Anthracene, Tetracene과 같은 Benzene환을 직선적으로 증가, 축합시키면 그의 흡수 Spectrum중에 어떤 Peak의 파장과 Benzene환의수가 비례한다.⁽¹⁸⁾ 이와같이 흡수의 위치를 진공자외에서 적외선까지 비교적 자유로이 선택가능할 수 있도록 분자의 구조의 설계가 가능한것이 유기재료의 특징의 하나이다.

유기화합물의 광흡수, 형광의 각 Spectrum은 분자 자신의 성질을 표현하고 있다고 말 하여도 좋다. 유기재료에 광을 조사하고, 그의 에너지에서 유기재료의 전자를 여기하는 것이 광흡수이다. 여기 되어진 전자가 기저상태로 되돌아 올때에 광을 방출하지 않고 격자진동을 여기하는 것이 무복사 전이이고, 가시광의 방출이 형광으로, 일중항 여기상태에서 교환교차과정을 거쳐서 삼중항여기상태에서 기저상태로 전이하는때에 발광하는 것이 순광이다. $Ph(CH=CH)_nPh$ 의 n이 증가함에 따라 흡수의 폭이 넓게 되는 것과 함께 그의 위치가 장파장쪽으로 이동하고 흡광계수가 증가하나, 어떤 파장에서는 포화한다. 이 특징은 Polyene나 방향족화합물에도 보여진다. Cyanine색소는 n의 증가에 대하여 Peak의 위치가 급속하게 장파장쪽으로 이동하는 현저한 성질을 갖고 있다. 유기화합물은 분자의 흡수 Spectrum의 위치가 진공자외에서 장파장측(적외)으로 이동하는 것으로 비교적 자유로이 선택 가능한 분자구조의 설계가 가능한 것이 하나의 특징이다.

2.7 Chromism

유기 및 무기재료가 전계, 광, 온도에 의해서 반응하여 광흡수 Spectrum이 변화하는 여러 가지현상(Chromism)이 알려져 있다. 유기물의 Electrochromism⁽¹⁹⁾, Photochromism⁽²⁰⁾, Thermochromism⁽²¹⁾, Solvatochromism⁽²²⁾ 등은 대개 각각의 분자 성질이고, Piezochromism⁽²³⁾ 만이 분자집합체에 압력을 가하면 그의 흡수 Spectrum을 변화시키는 현상이다.

Electrochromism은 유기전자의 산화 및 환원에 의해서 분자구조는 거의 변화하지 않고 흡수 Spectrum이 비교적 크게 변화하는 현상으로 유기전하이동체의 구성성분인 Electron Donor이나 Electron Acceptor등의 산화환원반응과 깊은 관계가 있다. Electrochromism은 유기분자가 산화 혹은 환원 되어지는 것에 따라서 분자의 공역계가 넓게 되거나, π 전자의 비국재화가 되는 경우에 흡수 Spectrum이 변화한다.

Photochromism의 광의 조사에 의해서 흡수 Spectrum이 변화하는 현상으로 Spiro화합물이나 Fulgide와 같은 물질로서 분자구조가 변화하고, 공역계의 넓이의 변화가 흡수 Spectrum에 영향을 준다.

Thermochromism은 온도에 의해서 흡수 Spectrum이 변화하는 현상으로 대략 Photochromism을 나타내는 분자의 종류가 점유하고 있다.⁽²¹⁾

유기재료의 용액의 흡수 Spectrum은 그의 유기분자에 용매분자가 용매화 하기때문에 흡수 Spectrum의 위치가 조금씩 이동한다. 그의 이동량과 용매의 극성과의 간에는 경험칙⁽²⁴⁾이 있으나, Solvatochromism은 그 가운데 비교적 이동도가 큰경우에 Cyanine색소, Merocyanine 색소등이 연구되어 지고 있다.

한편 분자집합체의 Piezochromism은 압력에 의해서 분자간의 π 전자의 겹침이 크게 되고, 공역계가 넓어짐으로 Spectrum이 변화되는 현상으로 예측된다.

2.8 분자간의 상호작용

분자간에는 여러가지의 상호작용이 존재하나 약한 상호작용으로 부터 강한 상호작용으로 변화하는 것에 의해 그들의 성질을 나타내는 분자는 여러가지의 성질을 갖는 집합체를 만든다 이들의 집합체를 만들기 위하여 응집력을 본질은 van der waals힘이나 쌍극자-쌍극자상호작용, Coulomb힘 등의 분자 상호작용에 의한 것으로, 그들이 독립으로, 혹은 서로 협력하여 분자집합체를 이루고 있다. 유기분자 재료는 van der waals상호작용 및 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의해서 이루어 지는 분자집합체(A)와 Coulomb상호작용에 의해서 이루어 지는 분자집합체(B)로서 다음 표 3과 같다.

- 분자집합체(A) : 유점성결정 (Plastic Crystal)
 액정 (Liquid Crystal)
 LB막
 유기반도체
 유전체
- 분자집합체(B) : 유기이온화합물
 유기전하이동매체
- 표 3. 분자집합체의 구분

3. 유기재료의 Electronic 응용

3.1 형광

분자의 성질중에 형광 나타내는 분자, 예를 들면 Rhodamine-6G, Coumalin Derivatives등 강한 형광을 발하는 많은 색소가 LASER용 색소의 연구에 이용되어지고 있다.⁽²⁵⁾ 유기화합물은 그의 구조를 적당하게 설계하는 것에 의해서 목적으로 하는 광의 흡수파장영역을 선택할 수 있으나, 형광은 항상 여기광의 파장보다 장파장측으로 위치하므로, 몇개의 유기화합물의 구조를 적당하게 설계하여도 지금까지의 발광의 기구를 이용하는 한, 여기광보다도 짧은 파장의 형광을 얻는 것은 불가능하다.

색소 LASER는 장파장측에서는 근적외의 LASER광⁽²⁶⁾까지는 용이하게 얻어지나, 보다 짧은 파장의 LASER를 얻기에는 더욱 짧은 파장의 여기광을 필요로 한다. 향후에 이들의 색소가 산업계에서 이용되어지기 위해서는 보다 짧은 단파장의 자외, 진공자외, X선 등의 각각 LASER

발진의 가능성과 그들에 관련한 새로운 발광기구의 탐색, 내광성이 좋은 신유기색소등의 개발이 중요한 과제의 하나이다.

3.2 각종 Chromism

유기전하이동매체의 용액에 전극을 삽입하고 이것에 전장을 인가하고 있는 동안만 중성의 Donor나 Acceptor를 그의 용액중에 존재 시킬 수 있다. 보통 중성의 Donor나 Acceptor에 비교하여 그들의 양이온 Radical과 음이온 Radical은 장파장측으로 강하게 흡수를 가지고 있는 것으로, 이 현상은 Spectrum이 전장에 의해서 변화하는 Electrochromism⁽²⁷⁾이라고 알려져 있다.

전장대신에 광을 사용하여 분자의 광 Spectrum을 변화시켜 Photochromism에 착안한 소거 가능한 Memory의 연구⁽²⁸⁾가 진행되고 있다.

유기 및 무기재료의 Thermochromism의 응용 연구⁽²⁹⁾도 진행되고 있으나, 온도의 표시나 가스의 위험표시 Tape등에 응용되고 있으나, 아직 Electronic의 응용에는 미치지 못하고 있다

3.3 기록재료

정보화 사회의 진전과 함께 OA기기에 이용되어지는 정보기록지의 수요는 급증하고 있다.

유기재료의 기록과정의 예를 기술한다.

할로젠을 포함하는 유기용매, 예를 들면 CCl_4 에 TTF를 용해한 용액에 광을 조사하면 다음의 반응에 의해 불용의 흑색매체 $(TTF^+)Cl_{0.68}$ 이 생성된다.
 $(TTF)(CCl_4) \rightarrow (TTF^+)(CCl_4) \rightarrow TTF^+ + Cl^- + CCl_3$
 $TTF^+ + Cl^- + nTTF = (TTF^+)Cl_{0.68}$ (고체)
 이 반응을 이용하여 Printer에 응용되어지고 있다. CCl_4 와 TTF를 용해한 용액에도 같은 반응이 일어난다.⁽³⁰⁾

위의 반응에 의하여 기록이 되어진다.

3.4 액정

액정의 실용화는 눈부시게 발전되어져 있다. 예를 들면, 전계에 의한 배향을 이용한 편광의 switch의 문자, 숫자의 표시는 손목시계나 휴대용 계산기에 광스위치에 의한 화상형성을 이용하여 전자 사진 Printer등에 실용화되어, 최근에는 칼라TV에도 이용 시판되고 있다.

지금까지 액정 TV에 이용되어진 Nematic액정에서는 화소의 증가와 함께 Contrast의 저하를 일으키기 때문에, 대신에 강유전성 Smectic 액정의 SmC^* 상이 이용되어지고 있다.⁽³¹⁾ 이 액정은 쌍안정성을 갖고, 이것을 이용하면 전원을 끊어도 화상은 기억 되어지는 것과, 더구나 畫素가 증가하여도 Contrast가 저하 하지 않는 것등이 유망시 되어지고 있다.

3.5 LB막⁽³²⁾

LB막은 그들을 구성하고 있는 개개의 분자의 분자 구조의 대부분을 이루는 무극성 부분의 van der waals상호작용에 의한 분자간의 응집

력에 의해서, 분자집합체를 형성한다. 콜롱힘에 의한 것은 분자의 약간의 극성부분만에 있다. 그 때문에 LB막으로 도전체를 합성하는 데에는 도전성의 부분이 LB막 전체에 대하여 소수이며, 도전체에 필요한 전자의 접촉을 크게 하기 위하여 van der waals힘에 의한 응집력을 이용하지 않으면 안되는 것으로 금속적 LB막이나 초전도성 LB막의 제작은 곤란한 것으로 예상되어진다. LB막의 도전성의 연구에서는 표면도전과 같은 계면 현상이 개재되어지는 의심이 있는 것으로 LB막 고유의 도전성을 뽑아내는 것은 곤란한 것으로 예측되어진다.

최근, 분자전체의 van der waals 상호작용을 이용하여 소부분의 π 전자 공역계를 근접시켜, 새로운 물성의 창조를 시도하는 분자집합체의 연구가 진행되고 있다.⁽³³⁾ π 전자의 접촉을 크게하여 금속성성질을 갖게하기 위하여 필요로 하는 콜롱힘의 정확한 평가가 가능해져, 응용에 필요한 기초적 Data가 얻어질 것으로 보인다. LB막은 분자 Scale의 두께를 갖는 2차원의 막을 제작 가능하기 때문에 Tunnel효과의 초박막 절연층을 시작으로 하여 여러가지 고체계면의 물성을 이루는데 역할이 기대된다.

3.6 유전체

분극율이 큰 유기재료는 직감적으로 콘덴서의 응용이 생각된다. 비교적 큰 쌍극자 눈물을 갖는 분자로 이루어져 있다. 대칭중심을 갖지 않는 결정에서는 분자간에 움직이고 대단히 약하게 van der waals힘으로 이루어져 있기 때문에 압전효과, 역압전효과도 크며, 전왜효과도 큰 것으로 예상된다. 이들의 효과는 음파의 전기신호로의 변화나 전기신호의 음파신호로의 변환. 예를 들면 Microphone이나 Speaker의 응용 압력센서의 응용이 되어지고 있다. 이방성이 큰 결정에서는 외부장의 자극에 대하여 굴절률 등의 변화도 큰 것으로 예상되어, 광학적인 기능소자의 개발에 연결 되는 것으로 기대된다.

다중결합을 포함하는 유기물질은 보통 분극율이 크며, 유전율이 크고, $\tan \delta$ 의 작은 물질이 콘덴서 재료로서 좋다. 또한 실용화에는 흡습성, 가공성등의 여러가지 문제를 해결하지 않으면 안되는 것으로 Polystyrene, Poly(vinylcarbazole) 등이 실용화 되어지고 있다.⁽³⁴⁾

3.7 유기비선형광학

유기재료의 비선형광학계수가 무기재료에 비해서 큰 것으로 이미 알려져 있으나, 더욱 실용화에 중요한 비선형 광학적 파괴에 대해서 유기재료는 강한 것으로 알려져 있다.⁽³⁵⁾ 이들의 성질을 이용하여 광 Computer의 중요소자로서 응용될 것으로 예상되어진다. 그렇지만, 광 Computer가 어떠한 System으로 될 것인가 알려지지 않은 것으로 응용개발보다는 응용에 대한 기초연구에 멈추고 있다.

예를 들면 1가닥의 광 Fiber에 파장이 다른 편광으로 동시에 정보를 장거리 전달하는 다중통신이 가능한 광 Fiber가 개발되어지면, 광의

감쇄를 증폭하기 위하여 Parametering 증폭의 응용, Faraday 효과를 이용한 자장을 이용하여 파장의 분리등에 응용이 예상된다.

3.8 유기반도체

광에너지를 전기에너지로의 변환에 대한 응용은 광전지와 전자사진이다.⁽³⁶⁾ 광전지의 경우는 가공이 용이하여 대면적의 막이 용이하게 얻어지는 고분자로 여러가지 유기색소를 가하여 Schottky접합등의 계면 현상을 이용한 연구가 진행되고 있다. 그렇지만, 유기색소중의 Carrier의 이동이 대단히 작기때문에 그것을 크게하기 위하여 재료로서 Doping한(CH)₂과 같은 전하이동매체도 연구가 되고 있다. 유기재료는 무기재료의 광변환재료에 비교하여 내광성이 뒤진다. 이것을 해결하기 위하여는 내광성이 우수한 건염염료⁽³⁷⁾의 구조의 연구로 유기재료의 내광성과 광에너지와의 관계를 해명하고, 더욱이 광전에너지 변환효율을 높이기 위하여 Carrier이동도를 크게하는 물질의 개발이 필요하다. 이와 같은 유기물질의 광전지의 실용화에는 해결하지 않으면 안되는 많은 문제가 있다.

3.9 콘덴서

Coulomb힘으로 되어져 있는 비정질의 TCNQ전하이동매체의 유전율은 크다. Isoquinolinium-TCNQ매체를 이용한 콘덴서는 Sanyo전기(주)에서 실용화 시켜, 시판하고 있다. 이 콘덴서는 Tantalum의 콘덴서에 비교해서 체적의 1/10에서 1/40로 동등의 성능을 갖고, 고주파까지 이용 가능하고, 흡습성이 없는 것으로 내구성이 우수한 성능을 가지고 있다.⁽³⁸⁾

3.10 유기금속

유기금속은 M-I 전이를 가지고 있으며, 이 성질은 온도스위치에 응용된다. 또 TTF-TCNQ의 전기전도의 온도 의존성에서 보여지는 M-I 전이는 조성비에 따라 일어나는 것으로, M-I 전이온도를 자유롭게 조성비에 따라 결정할 수 있으며 감열소자로서도 이용할 수 있다.⁽³⁹⁾ 유기금속은 보통 이방성이 큰 것으로, 이 이방성을 이용하여 마이크로파의 편광 Filter등에 응용이 기대되고 있다.

유기용매에 TCNQ, TCNQF₄ 및 TNAP등을 용해한 용액을 동 및 은의 표면에 접촉시켜서 반응에 의해 얻어지는 Cu-TCNQ, Ag-TCNQ등의 매체 박막은 전장에 의해서, 광조사에 의해서 Switching현상을 나타낸다고 보고가 되고 있다.⁽⁴⁰⁾

3.11 유기초전도체

유기전하이동매체의 결정은 보통 약하고, 큰 결정을 얻기가 어렵다. 물론 유기전하이동매체의 일종인 유기초전도체도 예외는 아니다. 더구나, 유기초전도체는 발견된지 얼마 되지않아 응용에 대한 연구가 진행중에 있다. 이와같은 유기초전도체로 초전도선을 제작하고, Magnet의 제작을 생각하는 것보다도 종래의 초전도체

에는 보여지지 않는 유기초전도체 특유의 물성을 발견하여, 이것을 응용에 연결한 연구가 필요하다.

4. 물질설계

새로운 물성연구를 진척시키기 위하여 목적으로 하는 기능을 갖는 물질을 설계하는 것은 대단히 중요하다. 재료의 연구를 진보시키기 위한 물질설계의 정리할 필요가 있다. 유기재료의 분자집합체의 물질설계는 분자로 부터 설계를 하지 않으면 안된다. 분자설계는 목표로 하는 분자를 설계하는 용이하지 않다. 목적으로 하는 분자를 설계하기 위해서는 그 분자에 관련된 정보를 많이 모아야 한다. 분자설계의 범위는 그들의 정보량에 의해서 정해진다. 요구되어지는 그들의 정보량으로 결정되어 지는 범위의 외의 설계는 불가능하다.

그러면, 분자설계를 위해서는 그의 목표를 설정하지 않으면 안되는 것으로, 먼저 분자합성의 반응을 선택하고, 최적의 반응 Process 설정하고, 그것에 따라서 목표재료를 합성한다. 그의 결과 얻어지는 분자의 구조결정, 목적으로 하는 분자의 기능의 평가가 행하여진다.

Electronic재료, 소자등을 지향한 물질설계에서는 분자설계만이 아니고, 그들의 분자로 되는 분자집합체의 기능을 어떻게 갖는가도 중요하다.

지금까지 기술한 유기분자로부터 분자집합체가 절연물로 부터 초전도체까지의 범위 내에서 개개의 분자의 분자설계는 용이하다. 또한 보통 van der waals결합으로 구성되어 있는 분자집합체 가운데, 비선형성질을 설계목표로 한다면 분자 자신의 성질이 거의 직접적으로 나타나는 것으로 물질설계는 비교적 용이하다. 비선형성을 목표로 포함하면, 분자설계만이 아니고 비중심대칭결정의 설계도 가능하지 않으면 목표로 하는 물질을 얻을수 없다. 그 때문에 그만큼 물질설계의 어려움이 증가한다. Coulomb 힘으로 이루어지고 있는 유기산이나 유기염기로 이루어진 염형의 화합물은 비선형성질을 포함하지 않는다면 특히 분자설계, 물질설계의 어려움은 느끼지 않는다. 그러나, 유기전하이동매체 가운데, 결정구조가 연결되어 있는 유기금속이나 유기초전도체의 분자설계, 결정설계는 대단히 곤란하다. 특히 유기초전도체의 분자설계는 더욱 어렵다.

장래의 물질설계는 목적으로 하는 물성을 갖는 분자집합체의 설계를 최초로 하고 그 설계도에 기초로하여 그 분자집합체에 적합한 분자의 설계를 최초로 하고 그 설계도에 기초로하여 그 분자집합체에 적합한 분자의 설계를 하여 나아가간다.

유기금속의 설계에 대하여 이미 Heeger의 제안이 있는 것으로⁴⁰⁾ 정리하면 다음과 같다.

分子에 대하여

- ①부대전자가 존재할것
- ②Doner는 이온화 Potential이 작고

Acceptor는 전자치환력이 클것

- ③분자 내에서 부대전자가 비국재화하고 있을것

結晶에 대하여

- ④Chain상의 전도전자의 전자-전자간의 반발의 에너지가 비교적 적고, π 전자 구름의 겹침이 클것
- ⑤하나의 금속 Band에 부대전자가 비국재화 한것 같이 결정일것.

5. 결론

유기재료의 Electronic에 관련하는 물성과 구조와의 관계를, 전자의 공역계분자와 van der waals상호작용과 Coulomb상호작용과의 조합에 의해서 설명하여 왔다. 앞에서 기술한 바와 같이 Electronic에 관련된 유기재료의 응용은, 점점 넓어지고 있는 추세에 있다. 따라서 이를 위한 유기재료의 전자물성의 평가 및 유기재료의 합성에 관한 많은 연구가 요구된다.

또한 유기재료의 미시적인 연구를 통하여 분자 Level의 기능소자도 가능할 것으로 기대되고, 고차구조의 제어에 의한 전자물성의 향상 및 기능의 도출을 통한 그의 응용이 더욱 넓어질것으로 보인다.

참고문헌

- 1) A. Pocchettino : Accad. Lincei, rend., 15(1), 355(1906).
- 2) M. Volmer : Ann. Physik, 40, 775(1913).
- 3) F. Gutmann and L. E. Lyons : "Organic Semiconductors", John Wiley & Sons, Inc., New York(1967).
- 4) L. B. Coleman, M. J. Heeger : Solid State Commun., 12, 1132(1973).
- 5) 安西弘行, 齋藤省吾 : 電綜研調査報告, No. 194(1977).
- 6) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault and K. Bechgaard: J. Physique, Lett., 41, L-95(1980).
- 7) K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, H. Bando, G. Saito, K. Kajimura and T. Ishiguro: J. Phys. Soc. Japan, 54, 2084(1985).
- 8) S. S. Parkin, F. Creuzet, M. Ribault : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 79, 249(1982).
- 9) 今井淑夫:有機合成化學, 42(11), 1061(1984); 花井 節, 平田晋介 : 有機合成化學, 42(11), 1074(1984).
- 10) A. Izuoka, S. Murata, T. Sugawara and H. Iwamura : J. Am. Chem. Soc., 107, 1786(1985).
- 11) 千原秀昭, 大西俊一, G. C. Pimentel and R. D. Spratley : "化學結合 (CHEMICAL BONDING)" .., 東京化學同人(1977). p. 148.
- 12) J. F. H. Custer: Physica, 20, 183(1954).
- 13) D. L. Carter, R. T. Bate, ed. : "The physics of Semimetals and Narrow-Gap Semicond-

- uctors" Pergamon Press, Oxford (1971) p. 177.
- 14) L. P. Hammett: Chem. Rev., 17, 125 (1935).
 - 15) C. P. Smyth: "Dielectric Behavior and Structure" MacGraw-Hill, (1955).
 - 16) S. N. Wang: J. Chem. Phys., 7, 1012 (1939).
 - 17) K. G. Denbigh: Trans. Farady Soc., 36, 936 (1940).
 - 18) G. M. Badger: "The Structures and Reactions of the Aromatic Compounds" Cambridge University Press (1954). p392.
 - 19) 日本電子工業振興協會: 新電子材料의 관한 調査研究報告書 LX, 有機電子材料調査報告書 I, (1938) p32.
 - 20) R. Exelby and R. Grinter: Chem. Rev., 65, 247 (1965).
 - 21) J. H. Day: Chem. Rev., 63, 65 (1963); J. H. Day: Chem. Rev., 68, 649 (1968).
 - 22) J. E. Kuder and D. Wychick: Chem. Phys. Lett., 24, 69 (1974).
 - 23) 城谷一民: 現代化學, No. 191, 30 (1987).
 - 24) H. H. Jaffe and M. Orchin: "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" John Wiley and Sons, Inc., New York (1962) p266.
 - 25) F. P. Schafer: Topics in Applied Physics "Dye Lasers" Springer Verlag, (1973).
 - 26) L. G. S. Brooker: Rev. Modern Phys., 14, 275 (1942).
 - 27) S. Hunig, B. J. Garner, G. Ruider and W. Schenk: Ann. Chem., 1973, 1036.
 - 28) 日本電子工業振興協會編: "新電子材料에 관한 調査研究報告書 X (有機電子材料調査報告 2)" (1984), p73.
 - 29) 矢作政吉: 紙パロプ技術タイムス, 25, 99 (1982).
 - 30) B. A. Scott, F. B. Kanfman and E. M. Engler: J. Am. Chem. Soc., 98, 4342 (1976).
 - 31) 日經 ニュウマテアル No. 20, p33 (1986).
 - 32) H. Kuhn: Naturwissenschaften, 54, 429 (1967); 黒田新一, 杉 道夫: 高分子, 36, 266.
 - 33) H. Inokuchi, G. Saito, p. Wu, K. Kazuhiko, T. B. Tang, T. Mori, K. Imaeda, T. Enoki, Y. Higuchi, K. Inaka and N. Yasuoka: Chem. Lett., 1986, 1263.
 - 34) 衣川浩平: "コンデンサー" 日刊工業新聞社 (1975).
 - 35) Am. Chem. Soc.: "Nonlinear optical Properties of organic and Polymer Materials ed. by D. J. Williams, (1983), pl.
 - 36) 横山正明: 高分子, 34, 728 (1985).
 - 37) 堀口 博: "合成染料" 三共出版 (1969), p 566.
 - 38) 丹羽信一: 三洋電氣技報, 17, 90 (1985).
 - 39) 村上睦明, 吉村進: 特許 昭52-151886.
 - 40) R. S. Potember, T. O. Poehler, A. Rappa, D. O. Cowan and A. N. Bloch: Synth. Metals, 4, 371 (1982).

著者紹介



박대희

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학 전기공학과 졸업. 1983년 한양대학 전기공학과 (석사). 1989년 일본국립 大阪大學 전자공학과 (공학). 1991년 금성전선(주) 연구소 선임연구원. 현재 원광대학교 전자재료공학과 조

교수.



박춘배

1950년 11월 1일생. 1973년 조선대학 전기공학과 졸업. 1976년 조선대학 전기공학과 (석사). 1993년 현재 원광대학 전자재료공학과 부교수.