

양친매성 스쿠아릴리움색소 초박막의 전기적 특성

정 순 옥

금오공과대학교 신소재시스템공학부
(2003년 3월 19일 접수 ; 2003년 5월 30일 채택)

Electrical Properties of Amphiphillic Squarylium Dye Ultra Thin Films

Soon-Wook Jeong

*School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kum Oh National Institute of
Technology, Gumi 730-701, Korea*

e-mail : swjeong@kumoh.ac.kr

(Received March 19, 2003 ; Accepted May 30, 2003)

Abstract : Ultra-thin films of amphiphillic squarylium dye were prepared on the hydrophillic substrate by Langmuir-Blodgett(LB) technique. In this study, the photoelectric properties of a amphiphillic squarylium dye LB film was investigated. The visible light($\lambda = 684\text{nm}$) of xenon lamp was illuminated on the amphiphillic squarylium dye LB films and light absorptivity and photoconductivity were observed. The photoconductivity was nearly constant regardless of nominal layer number. The photoelectric properties of the amphiphillic squarylium dye LB films with bottom electrode showed better than that top electrode.

Keywords : *Langmuir-Blodgett film, amphiphillic squarylium dye, photoconductivity.*

1. 서 론

최근 현대 산업은 새로운 소재의 개발과 재료가공 기술의 진보로 크게 발전하였으며 특히 신소재 개발에 대한 연구 노력은 질적, 양적으로 매우 우수한 기능을 가진 소자를 개발하기에 이르렀다. 이러한 소자는 산업전반에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있으며 새로운 소자 개발노력으로 인하여 기술의 발전이 급진적으로 가속화되고 있다.

특히 나노기술의 획기적 발전이 기대되는 21세기는 전자기술의 핵심적 재료인 실리콘의 기술적 한계성이 예상되어, 이를 극복할 수 있는 재료로서 기능성 유기재료가 각광을 받고 있다.

이것은 기능성 유기재료가 electronics 분야에서 보조재료의 역할에서 주역으로 바뀌게 되는 것을 의미한다. 이와 같은 기술 발전의 추세에 따라 전기·전자 분야의 연구자들도 폭 넓은 소재 및 기초 기반 물성에 대한 연구활동을 전개하고 있으며 21세기에는 현재의 소자 제작기술의 한계를 초월하는 새로운 기술적 진보가 이루어질 것이라는 기대가 점점 확산되고 있다[1-5].

이러한 요구에 부응하여 다양한 기능성 유기재료가 합성되고, 또한 이들을 이용한 분자전자 소자가 개발되고 있다. 이들 중 squarylium 색소는 optoelectronics를 출발점으로하는 Hi-technology의 발전에 따라 높은 광흡수율을 가진 특성으로 인하여 기능성 색소의 하나로 주

목받게 되었다[6-7]. 이러한 기능성을 이용하여 전자사진 감광체의 전하발생제, 레이저광에 의한 광기록매체, 태양전지용 흡광재료 등으로의 응용이 검토되어 현재 일부 실용화되어 있다 [8-9].

일반적으로 이들 기능성 색소를 감광체나 광기록용 소자로의 응용에는 색소분말을 binder중에 분산시키거나, 유기용제에 녹인 후 spin coating하는 등의 방법이 행하여지고 있다. 그러나 이들 방법으로는 비교적 얇은 막을 만들 수는 있어도 색소분자의 형태나 배향을 충분히 제어할 수 없다. 유기박막제작에 적용되는 여러 가지 방법들 중에서 수면상에서 분자의 흡착을 이용하는 Langmuir-Blodgett법 (이하 LB법)은 수면상에 물리적으로 유기단분자막을 형성시킨 후 고체기판상에 누적하는 방법이다[10-11]. 이러한 LB법은 다른 박막 제작기술에 비교해서 박막제작시 필요한 에너지가 현저하게 적고, 그런 결과 결함이 적은 막을 제조할 가능성이 높다. 또한 비교적 간단한 실험기술로 수면상에 일단 흡착시켜 분자의 집합상태를 제어하는 것이 가능하고, 박막제작시 분자를 단분자층으로 배열할 수 있어 고도의 분자질서를 가지는 막을 얻을 수 있다. 따라서 박막제작시 열에 의해 분해할 염려도 적고, 균일하게 큰 면적의 막을 용이하게 제작할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 전보에 이어 높은 기능성이 기대되는 양친매성 squarylium 색소 (이하 SQ색소) LB막의 전기적 특성을 측정하여 분자전자소자로서의 응용 가능성을 알아보고자 하였다[10].

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

양친매성 SQ색소[11]의 LB막 제작을 위한 분산용매는 Aldrich사의 클로로포름(HPLC급)을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, subphase로 사용된 초순수(18M Ω -cm)의 제조에는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system을, 제작된 LB막의 흡광도 측정에는 Schmidt사의 UV-2300 Spectrophotometer를 이용하였고, LB막의 제작에는 NIMA Technology사의 611D/2B LB trough을 사용하였다. 또한 기판의 세척에는 Nippon Laser & Electronics Lab의 UV-O₃ cleaner를 사용하였으며, LB막의 전기적

특성 측정에는 Keithley사의 model 236 electrometer를, 광전특성 평가에는 Acton Research사의 XS-432 Xenon light source와 SP-150M monochromator를, 기판의 전극 증착에는 한국진공사의 진공 증착기를 사용하였다.

2.2. LB막의 제작

양친매성 SQ색소의 LB막은 전보와 같은 방법으로 제작하였으며[10], LB막의 누적시 각 층의 전이비는 약 1.0으로, subphase 위의 단분자막이 기판에 비교적 양호하게 전이되었음을 알 수 있었다. Table 1에 본 연구에서의 LB막 제작조건을 나타내었다

Table 1. The condition of Amphiphilic Squarylium dye LB film deposition

Factor	Condition
Subphase	Ultrapure water
Temperature (°C)	15
Spreading solution	SQ dye(10 ⁻³ M)
Spreading amount (μ l)	50
Target pressure (mN/m)	18
Dipping speed (mm/min)	12(up) 6(down)
Type of substrate	slide glass (hydrophilic treated)
Type of deposition	Z-type
Nominal layer number	3,5,7,9,11

2.3. 기판의 전극 구조

LB막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 기판을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 두종류의 전극구조를 갖는 소자로 제작하였다. 이 때 전극간 거리는 2mm였으며, 유효전극 면적은 1cm²이었다. 모든 전극은 arachidic acid를 절연층으로 하여, Al(순도 99.99%)을 10⁻⁵ torr 진공중에서 증착하였고, 증착할 때 열에 의한 LB막의 손상을 방지하기 위하여 가열기와 기판 holder사이

에 설치된 shutter를 개폐하면서 증착을 행하였다. 그리고 소자 제작을 위하여 양친매성 SQ색소를 누적하기 전에 강한 절연성의 arachidic acid를 Y-형으로 4층 누적하였는데, 이것은 기판 표면의 거칠기를 어느 정도 보상함과 동시에 광 전류 측정시 기판 표면으로 전자가 이동하는 것을 막기 위해서였다.

2.4. LB막의 전기적 특성 측정

제작된 양친매성 SQ색소 LB막의 전기적 특성 측정에는 측정시 시료에 대한 외란을 방지하기 위하여 Al shield box를 이용하였으며, 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

광 전류의 측정은 제작된 소자들을 shield box 내에 위치시켜 암(dark) 상태를 만든 후 전압인가에 따른 암 전류(dark current)를 측정하였고, 그 후 단색 광을 각각의 소자에 조사하면서 전류의 변화를 관측하였다. 또한, 광 응답 특

성을 알아보기 위하여 전압을 인가하지 않은 상태에서 처음 10초간 전류의 변화를 측정 한 다음 단색 광을 조사하여 10초간 유지하면서 전류의 변화를 측정하였다. 이 때 광량은 5.65×10^{12} photons/s · cm²이었으며, slit을 이용하여 파장에 따른 광량을 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양친매성 SQ색소 LB막의 누적층 수에 따른 광전류

Fig. 3에 Z-형으로 누적한 하부전극 시편(bottom electrode sample, 이하 Z-형 소자)과 Y-형으로 누적한 상부전극 시편(top electrode sample, 이하 Y-형 소자)에 대하여 전압을 인가하지 않은 상태에서 684nm 파장의 빛에 대한 광 전류를 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같

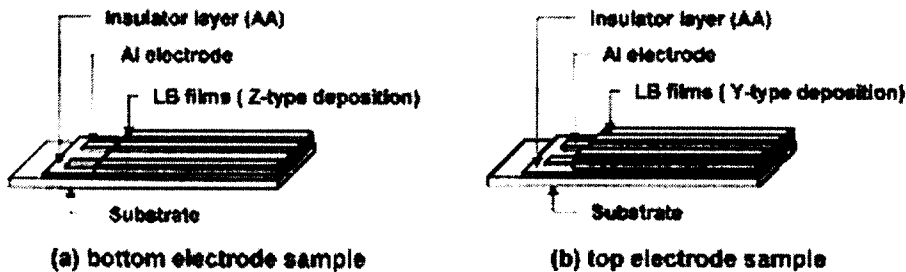


Fig. 1. Schematic representation of the device geometries.

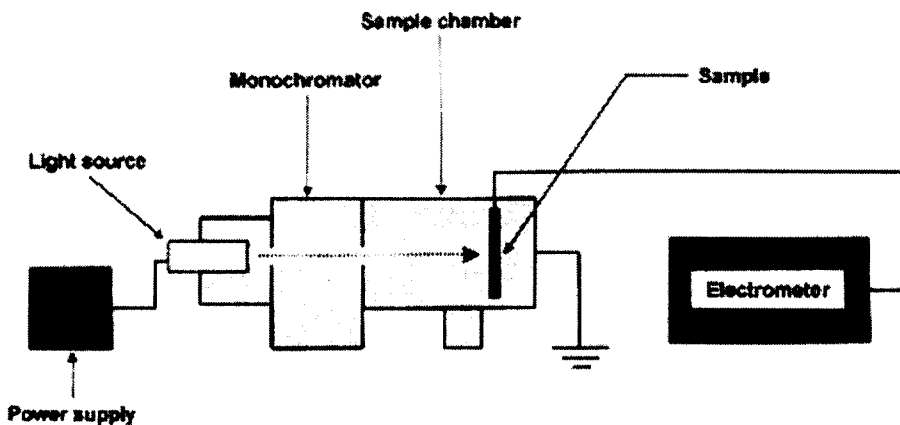


Fig. 2. Schematic diagram of the measuring circuit.

이 광 전류 값은 누적층 수에 관계없이 거의 일정하였으며, Z-형 소자의 경우 0.3nA, Y-형 소자의 경우 0.1nA의 광 전류 값을 나타내었다. Y-형 소자보다 Z-형 소자의 광 전류가 더 높은 값을 나타내는 것은 기능성기인 발색단을 포함한 친수기가 전극과 접하고 있는 구조를 하고 있기 때문이라 생각된다. 따라서 양친매성 SQ 색소 LB막의 광전도 특성은 9층을 누적하여 고찰하였다.

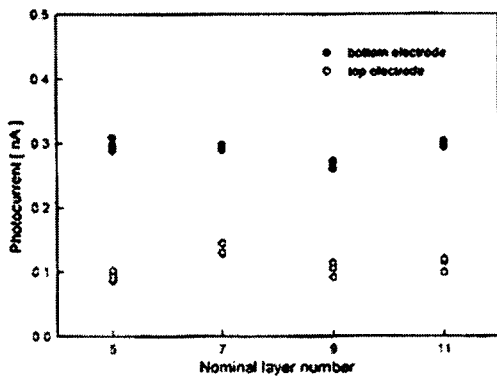


Fig. 3. Nominal layer number vs. photocurrent of amphiphillic squarylium dye LB films.

3.2. 양친매성 SQ색소 LB막의 파장에 따른 광전류 변화

전압을 인가하지 않은 상태에서 빛의 파장을 400nm에서 900nm 까지 변화시키면서 Z-형 소자와 Y-형 소자에 대한 광 전류를 측정하여

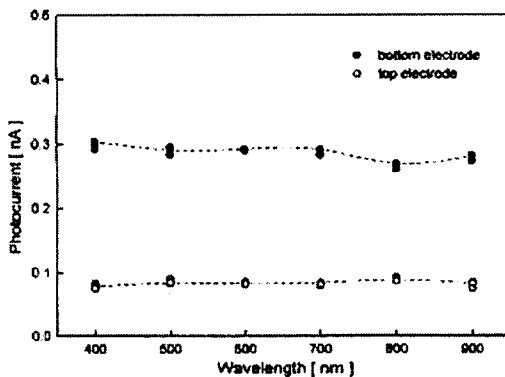


Fig. 4. Spectral response curve for amphiphillic squarylium dye LB films.

Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 광 전류는 파장의 변화에 관계없이 거의 일정하였다. 이와 같이 빛의 파장 변화에 따라 광 전류가 일정한 것은 SQ색소의 LB막 제작을 위하여 도입한 알킬기가 강한 전기 절연성을 나타내기 때문인 것으로 생각되었다.

3.3. 양친매성 SQ색소 LB막의 전류-전압 특성

제작된 양친매성 SQ색소 LB막의 시편에 전압을 1V까지 인가하여, 빛의 파장이 684nm일 때의 광 전류 변화와 암 전류 변화를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전압의 증가에 따라 광 전류와 암 전류가 모두 선형적으로 증가함을 알 수 있었으며, 암 전류의 경우 Z-형 소자와 Y-형 소자 모두 인가한 전압에 따라 같은 기울기로 증가함을 보였으나 광 전류의 경우는 Z-형 소자가 보다 우수한 광전도 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

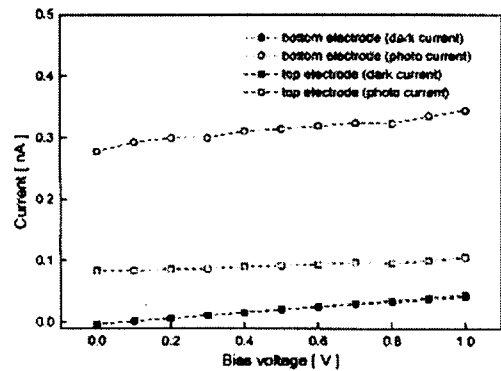


Fig. 5. I-V characteristics for amphiphillic squarylium dye LB films.

Fig. 5로부터 빛을 조사하였을 경우 전기전도도를 계산한 결과 Z-형 소자의 경우 약 3.0×10^{-10} S/cm, Y-형 소자의 경우 약 5×10^{-11} S/cm로 나타났다.

3.4. 양친매성 SQ색소 LB막의 광 응답 특성

양친매성 SQ색소 LB막에 전압을 인가하지 않은 상태에서 파장이 684nm인 빛을 10초 간격으로 10초씩 조사하여 광 응답 특성을 측정된 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 빛을 조사할 때 마

다 광 전류가 발생함을 알 수 있었으며, Z-형 소자의 경우 0.3nA로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 3의 결과와 일치하고 있으며 양호한 광 응답성이 있음을 알 수 있었다.

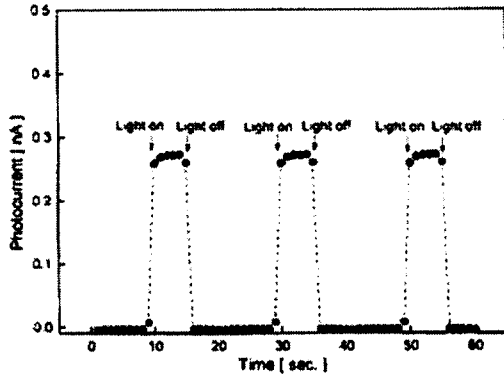


Fig. 6. Photoresponse for amphiphillic squarylium dye LB films with bottom electrode.

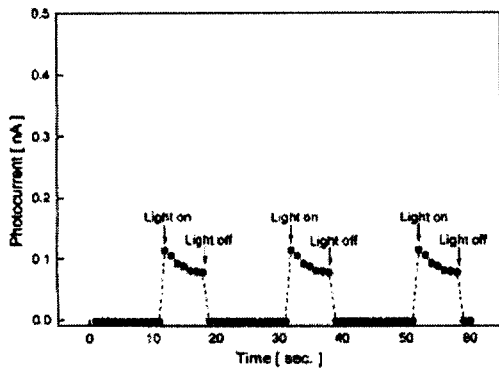


Fig. 7. Photoresponse for amphiphillic squarylium dye LB films with top electrode.

광 전류가 발생하여 양호한 광 응답 특성이 관측되었다. 이상의 결과로부터 양친매성 squarylium 색소의 LB막은 양호한 광 응답 특성을 나타내며, Z-형 소자가 Y-형 소자보다 양호한 광전 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 금오공과대학교의 교내 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. T. Barraud. A, *Mol. Cryst. Liq.*, **120**, 319 (1985).
2. 손병청, 황교현, 정순옥, *한국유화학회지*, **11**, 39 (1994).
3. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films", p. 101 Academic Press, Boston (1991).
4. 岩本光治, 中桐孝誌, *日本結晶學會.*, **28**, 188 (1986).
5. 福田清成, *新實驗化學講座*, **18**, 441 (1997).
6. K. Y. Law., *Chem. Rev.*, **93**, 449 (1993).
7. R. V. Loutfy, C. K. Hsiao, and P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.*, **27**, 5 (1983).
8. V. B. Jipson and C. R. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**, 105 (1981).
9. R. B. Champ and M. D. Shattuck, *U. S. Patent*, 3,824,099 (1974).
10. 정순옥, *한국재료학회지*, **9**, 595 (1999).
11. 정순옥, 황승관, 정희걸, 김성훈, *한국재료학회 춘계학술발표강연 및 논문개요집*, 120 (1998).

4. 결 론

본 연구에서는 양친매성 squarylium 색소를 성막 물질로 하여 LB막을 제작한 후 기초적인 광전소자로서의 가능성을 연구하였다. 그 결과 Z-형 소자의 경우 광 전도도는 $3 \times 10^{-10} \text{S/cm}$ 였으며, 빛의 파장 변화에 따른 광 전도도의 변화는 관측되지 않았다. 또한, 빛을 조사할 때마다