

Flavin-TCNQ LB막으로 구성된 분자전자소자

김민진, 조정상, 최정우, 오세용, 이원홍, 신동명*
서강대학교 화학공학과, 홍익대학교 화학공학과*

Molecular Electronic Device Consisted of Flavin-TCNQ Hetero-Langmuir-Blodgett Films

M.J. Kim, G.S. Cho, J.W. Choi, S.Y. Oh, W.H. Lee and D.M. Shin*
Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ., Dept. of Chem. Eng., Hong Ik Univ.*

서론

전자소자 분야에서 기존의 반도체 칩의 집적화에 한계가 나타남에 따라, 고집적화를 위해 1개의 분자를 전자소자요소로서 기능시키도록 하는 분자소자의 개발이 진행되고 있으며, 최근 molecular diode, molecular transistor, FET(field effect transistor) 등과 같은 유기물질을 이용한 분자전자소자가 연구되고 있다[1-3].

생체내 전자전달계에서는 광합성의 초기단계에서 광 전자전이 일어나고, 이어서 생체 분자들을 통하여 여러단계의 효율적인 전자전달이 발생한다[4,5]. 이러한 산화-환원 전위차에 의한 생물체내의 전자전달현상의 원리를 응용하여 인공적으로 생물 및 유기분자들을 적절히 배열한다면 생체내 전자전달현상을 구현하는 분자전자소자를 구현할 수 있다.

본 연구에서는 생물전자소자 중 기초적인 분자소자인 광다이오드 개발을 수행하였다. 생물분자인 Flavin, 유기분자인 TCNQ 유도체가 각각 sensitizer(S), electron acceptor(A)로 쓰였다. 분자박막의 구성은 분자들의 배열을 쉽게 조절할 수 있고 단분자막을 형성하기에 용이한 Langmuir-Blodgett(LB)법을 사용하였다. ITO Glass 와 Aluminum 사이에 S와 A의 복합분자막을 구성하여 Metal/Insulator/Metal(MIM) 구조의 분자소자를 구성하였다. Fluorescence quenching을 통하여, 광합성에서와 같은 S와 A사이의 일방향 전자전달(one-way electron transfer)을 확인하였다. 구성된 MIM소자의 photo-switching 현상과 정류현상을 조사하여 광다이오드 특성을 연구하였다.

실험

물질

본 실험에서는 electron acceptor로서 N-Docosylquinolium-TCNQ를 사용하였고, sensitizer로는 flavin(7,8-dimethyl-3,10-dinonylisoalloxazine)을 사용하였다. TCNQ는 합성되었으며, Flavin은 일본의 Mitsubishi 전기중앙연구소에서 제공받았다. 생물분자인 flavin은 방향족의 3고리축합 탄화수소인 형광양자수율이 38인 anthracene구조를 가지고 있으며, 빛을 받으면 청색의 형광을 발한다.

LB막 형성

용매로는 chloroform을 사용하였고, subphase는 deionized ultrapure water를 사용하였다. LB막 누적장치는 circular type의 Nima model 2022(Nima Tech., London)을 사용하였다. LB막 누적을 위한 적정 표면압을 알아보기 위하여 π -A isotherm을 측정하여 누적 압력을 결정하였으며, flavin과 TCNQ의 누적압력은 각각 30, 45 mN/m로 결정되었다.

일방향 전자전달(One-Way Electron Transfer)

빛에 의해 여기된 flavin(S) LB막과 TCNQ(A) LB막 사이의 광유발 전자전달(photo-induced electron transfer)현상을 정상상태 fluorescence quenching 실험을 통하여 검증하였다. 석영기판위에 TCNQ와 flavin순으로 LB막을 누적하였으며, flavin LB막의 층수는 10으로 고정시키고 TCNQ의 층수를 6,10,16로 변화시켜가면서 그에 따른 fluorescence의 감소를 측정하였다. 광원은 340nm 파장의 빛을 내는 dye laser를 사용하였다.

광전류 측정

광전류 측정에 대한 개략도는 Fig. 1과 같으며, 광조사를 위한 광원과 LB막으로 구성된 전자소자, 그리고 광전류 측정장치로 구성되었다.

광에 의한 flavin-TCNQ 다층막의 전자전달 현상을 규명하기 위하여 ITO glass를 기판으로한 전자소자를 제작하였다. Glass에 coating된 Indium Tin층이 도전성을 나타내므로 하부전극으로 사용되었다. ITO glass 위에 TCNQ-flavin순으로 다층막을 형성한 후 상부전극인 Al을 증착하였다. 제작된 MIM소자의 구조가 Fig. 2에 나타나있다.

광원으로는 150W xenon lamp와 340nm 필터를 사용하였으며, 광 조사시 발생되는 전류는 I-V Amplifier로 증폭한 후 Multimeter를 통하여 Computer로 받아들여 측정하였다. 광전류측정실험은 소자 양단에 2.3V의 전압을 정방향과 역방향으로 각각 걸어주어 행하였고, 광 조사시의 on-off는 20초 간격으로 수행하였다. Photocurrent에 의한 다이오드 특성을 알아보기 위하여 전압을 0V-3V로하고 정방향과 역방향일때에 대하여 I-V 관계를 측정하였다.

결과 및 토론

일방향 전자전달

생물체내의 분자의 전자전달 특성은 redox potential차이에 기인한 일방향 전자전달이므로, 전자소자에서 각 물질의 redox potential차이에 대한 연구가 필요하다. Flavin의 peak potential은 -0.3V부근이므로[6], 이것은 TCNQ가 -1가에서 -2가로 환원될 때의 peak potential과 비슷하다. 따라서 기저상태에서의 flavin-TCNQ로의 전자전달은 redox potential차이가 크지않음으로 charge separation이 잘 수행되지 못한다. 광을 조사하면 여기된 flavin분자는 상대적으로 낮은상태인 TCNQ분자에 전자를 주고 다시 기저상태로 되돌아 오며, 이과정을 반복하며 계속적으로 전자를 이동시키게 된다. 따라서 분자들을 적절히 조합하고 광을 조사하면, 원하는 일방향으로 전자를 이동시킬 수 있다.

빛에 의해 여기된 flavin-TCNQ LB막의 fluorescence intensity diagram을 Fig. 3에 나타내었다. Acceptor로 작용한 TCNQ의 층수가 증가할수록 fluorescence intensity가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 여기된 flavin의 전자가 TCNQ로 이동하는 것을 나타내어준다. 따라서 광조사에 의하여 여기된 전자는 두분자사이에서 charge separation이 잘 수행됨을 알 수 있다.

광전류 측정

빛에 의한 flavin에서 TCNQ로의 일방향 전자전달현상에 기본을 둔 MIM 소자를 구성하여, 다음단계인 photo-switching 현상에 대한 조사를 수행하였다. MIM소자의 구성시 TCNQ는 10층을, flavin은 16층을 누적하였다. 너무 많은 층을 누적하게 되면 전자의 diffusion에 어려움이 생기기때문에 적절한 층수의 막이 누적되었다. 실험은 2.3V의 전압을 정방향과 역방향으로 인가하여 수행하였는데, redox potential

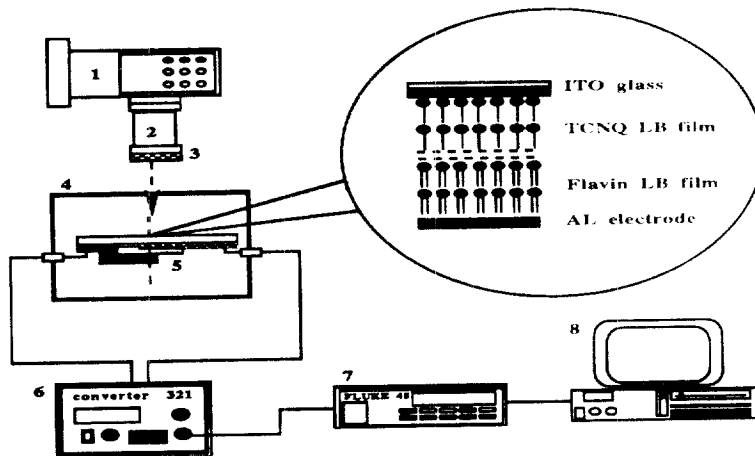
에 의한 전자의 자연스런 흐름방향이 정방향으로 정의되고(forward bias), 반대 방향이 역방향으로 정의되어진다.(reverse bias)

Fig. 4에서보면 약간의 noise는 있으나 광의 조사에따라 명확히 구분되는 photo-switching현상을 볼 수 있다. 광의 조사시 전류의 증가가 상당히 빠른 응답을 보이며, 암전류와의 큰 차이가 나타났다. 이것은 LB막이 잘 형성되었고, flavin-TCNQ LB막의 광전류 특성이 좋음을 의미한다. 인가전압이 역방향일때는 정방향일때와 비교하여 상대적으로 작은값을 나타내고 있다. 그러나 그차이가 아주 크게 나타나지는 않았으며, 그 이유는 빛의 세기에 비하여 비교적 큰 전압을 걸어주었기 때문에 비록 redox potential에 반하는 역전압을 걸어주더라도 전압의 세기에 의해 어느정도의 전류가 흐르기 때문으로 사료된다.

Fig. 5는 340nm의 단일 파장을 조사하고, 전압을 변화시키면서 그에따른 전류를 측정 한 I-V curve를 나타낸다. 외부전압의 크기가 증가할수록, 광전류의 세기가 증가하는 현상이 관찰되었다. 이 결과에서 제작된 MIM소자가 좋은 정류특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 생물분자와 유기분자로 구성된 분자전자소자는 광스위칭 특성과 정류특성을 갖는 광다이오드의 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. Petty, M.C., Batery, J. and Roberts, G.G.: *Electron. Lett.*, **20**, 489(1984).
2. Roberts, G.G., Pande, K.P. and Barlew, W.A.: *Procc. IEEE*, Part 1&2, 159 (1978).
3. Barlew, W.A., Owen, E., Roberts, G.G. and Vincett, P.S., UK patent, No. 1,572,181 (1980).
4. Deisenhofer, J.: *Nature*, **318**, 618(1985).
5. Kuhn, H.: *Molecular Electronics: Biosensors and Biocomputers*, ed. by F.T. Hong, Plenum Press, New York(1989).
6. Ueyama, S., Isoda, S. and Maeda, M.: *J. Electroanal. Chem.*, **293**, 125(1990).



1. 150W Xenon Lamp 2. Water filter 3. 340nm filter 4. Shield box 5. MIM Device
6. Current - Voltage Amplifier 7. Multimeter 8. PC (486)

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental System

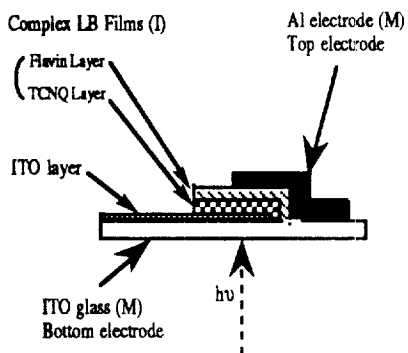


Fig. 2. Structure of MIM device

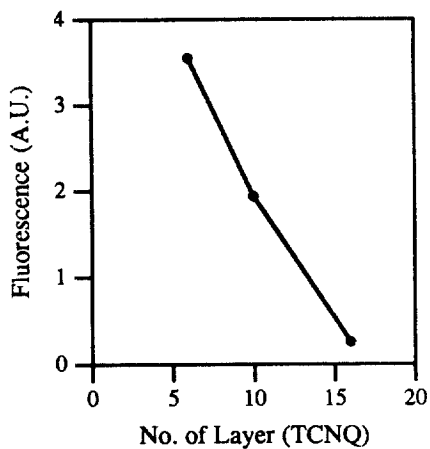


Fig. 3. Fluorescence Quenching between Flavin and TCNQ

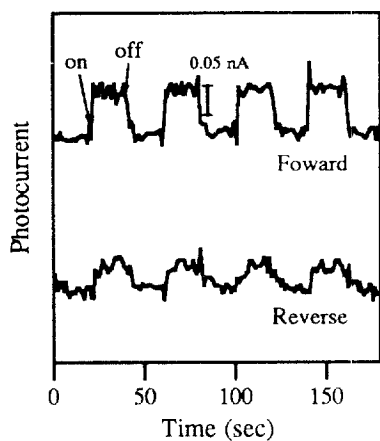


Fig. 4. Photocurrent-Time Response of MIM Device

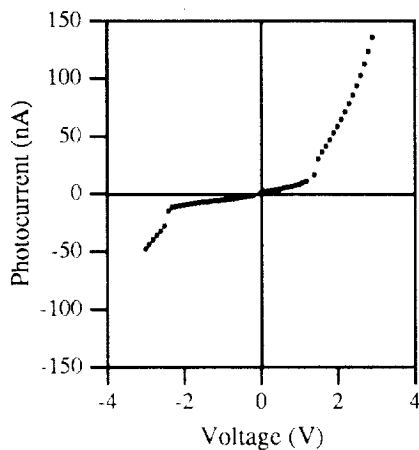


Fig. 5. I-V Characteristics of MIM Device