

Diphenoquinone 유도체의 합성과 전하이송(II)

Synthesis and Charge Transport of Novel Diphenoquinones(II)

김대영*, 정재훈*, 유경환**, 김범준***, 정수태*, 손세모**

(Dae-Young Kim*, Jae-Hoon Jeong*, Kyoung-Hwan Yu**, Beom-Jun Kim***, Su-Tae Chung*, Se-Mo Son**)

Abstract

We have synthesized novel Diphenoquinone(DQ) derivatives. Electron drift mobility of DQ series was measured and electron affinity(E_a) of them is estimated 3.7~3.9eV by CV. Electron drift mobility(μ) of electric field dependence by time of flight(TOF) technique is $1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (DQ5) at the concentration of 10wt% verse poly(4,4'-cyclohexylidene diphenylcarbonate)(Pc-Z) and $1.66 \times 10^6 \text{ V/cm}$.

Key Words : Diphenoquinone, Electron drift mobility, Time of Flight(TOF)

1. 서 론

고분자에 도핑된 유기 광 수용체의 전하 이송 현상들은 전하 이동 물질로서 기술적인 중요성을 가지므로 이로 인해 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 재료들은 amorphous 상태에서 전하 이동 mechanism을 이해하는데 중요하며, 정공과 전자 이송을 위한 분자들은 그들의 안정된 상태에서 donating 혹은 accepting 되어야 한다고 보고된다.^[1] 유기 화합물에는 정공수송 물질 (Hole transporting materials : HTM)과 전자수송 물질 (Electron transporting materials : ETM)이 있으며 정공 수송물질에는 p-diarylamino stilbene molecules(DAS), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) 등이 보고되고 있고, 전자수송 물질은 di-p-Tolyl-p-nitrophenylamine(DPQ), 1-1'-Dioxo-2-(4-methylphenyl)-6-phenyl-4-(dicyanomethylidene)thiopyran (PTS) 등이 보고되고 있다.^[2] 지금까지의 보고에 의하면 HTM에 비해 ETM의 물질

은 아주 낮은 드리프트 속도를 가지며, 이를 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.^[3]

최근 Yokoyama 그룹과 Bosenberger 그룹에 의하면 Quinone 유도체가 우수한 전자수송능력을 가지고 있다고 보고하고 있다.^[4-5] 두 그룹의 합성 Scheme과 Quinone 구조를 고찰하면 Phenol과 Cresol을 출발 물질로 하여 대칭과 비대칭의 Quinone 유도체를 합성, 평가하고 있다.

본 연구에서는 biphenol를 출발 물질로 하여 Diphenoquinone(DQ)유도체를 합성하고 이들에 대한 이동도를 TOF기법으로 평가하였다.

2. 실험

2.1 DQ유도체의 합성

2.1.1 시약

본 실험에 사용한 시약과 용매들은 TCI와 Aldrich사로부터 입수하였으며 정제 없이 사용하였다.

2.1.2 합성

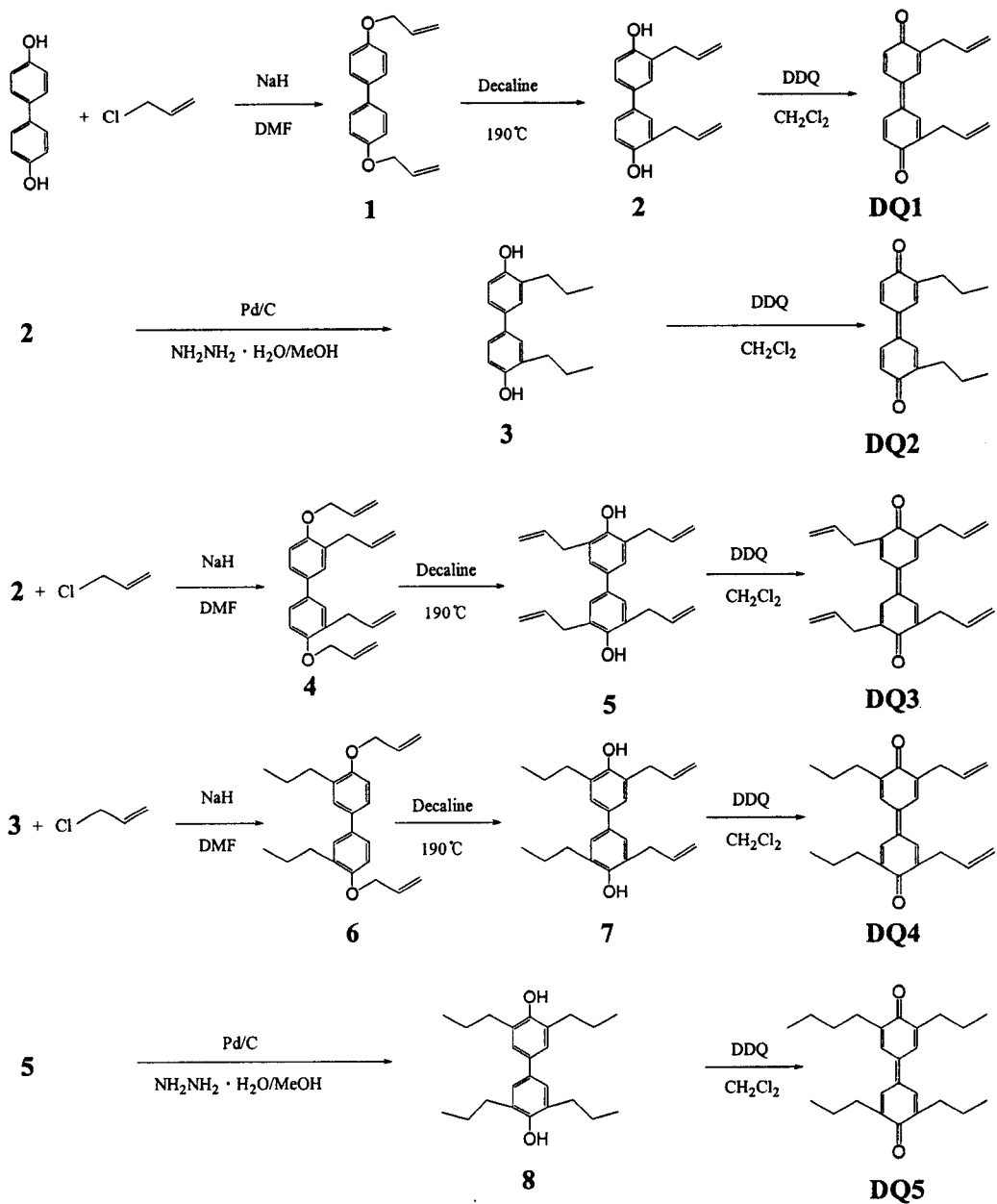
4,4'-di-allyl-1,1'-biphenyl-diether(1)

1L의 3구 둥근 플라스크에 DMF를 300ml와 4,4'-biphenol(0.2mol)을 넣고 N₂가스 분위기 아래

* : 부경대학교 전자공학과
(부산시 남구 대연3동,
E-mail:chungst@mail.pknu.ac.kr)

** : 부경대학교 인쇄정보공학과

*** : 삼성전자 디지털 프린팅사업부



에서 0°C 이하로 유지하면서 NaH(0.3mol)를 서서히 투입한 후 40분간 교반하였다. allylcroide(0.3mol)를 DMF 30ml에 녹인 후 모액을 0°C로 유지하면서 30분에 걸쳐서 서서히 투입하였다. 1시간 경과 후 실온에서 4시간 다시 반응시키고, 2L의 냉각중류수에 모액을 투입, 하얀 고체를 감압 필터하여 60°C의 진공건조기에서 건조시켰다. 건조된 반응물

은 column chromatography를 이용하여 정제하였다. 전개용매(초산에칠/헥산:1:4, Rf:0.8), 수율:85%.

3,3' -di-allyl-1,1' -biphenyl-4,4' -diol(2)

50ml 둥근 플라스크에 4,4' -di-allyl-1,1' -biphenyl-diether(10g)를 decaline 5g를 넣고 Ar가스 분위기 아래서 190°C 8시간 유지하면서 환류시키면 Cleizen 재배열이 일어나 목적의 유도체가 얻

어졌다. 수율:80%

3,3'-di-allyl-diphenoquinone(DQ1)

100ml 등근 3구 플라스크에 합성한 4,4'-di-allyl-1,1'-biphenyl-diether(3g)과 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ:0.5g)을 CH₂Cl₂ (40ml)를 용매로 하여 N₂가스 분위기에서 6시간 환류 반응시켰다. 반응 종료 후 실온에서 여과하여 건조하였다. 수득량:1.2g

DQ2~DQ5의 합성

상기와 같은 다단계 반응으로 목적물을 얻을 수 있었으며 DQ series의 전 과정에 대한 합성은 Scheme 1에 나타내었다.^[6-8]

2.2 Device의 제작 및 측정

시료의 Redox potential은 Cyclic-voltammetry (WPG 100, WonA Tech사)를 이용하여 측정하였다. acetonitrile을 용매로 하여 tetrabutylammonium를 25ml 용기에 0.3M의 농도로 녹인 후 각각의 시료(DQ1~5)를 10⁻⁵M의 농도로 투입하였다. Working 전극과 counter 전극은 백금, 백금 spiral을 사용하였으며, reference 전극으로는 Ag/Ag⁺Cl⁻을 사용하였다.

Drift mobility의 측정을 위한 샘플의 제작은 전하 발생층을 형성시킨 후 실험에서 합성한 전하 이송체를 도포하였다. 전하 발생층의 경우 Titanyl phthalocyanin(TiOPc)를 바인더 수지인 PVB와 THF 유기용매(5%)에 녹여 ITO glass위에 spin coating하여 60℃에서 진공 건조하였다(두께 : 약 0.1 μm). 그 후 ETM층을 poly(4,4'-cyclohexylidene diphenylcarbonate)(PC-Z) 고분자에 대하여 10%비율로 혼합하고 THF용매를 사용하여 spin coating하였으며, 실온에서 24시간 건조하였다(두께 : 약 1.3 μm). 전극은 Al을 사용하여 진공 증착하였다.

그림1은 이동도를 위한 Device의 형태를 나타내고 있으며, DQ유도체의 전자 드리프트 이동도는 TOF (Time of Flight) 기법으로 측정하였다. 준비된 Sample은 377nm의 펄스를 가지는 N₂ 레이저(VSL-337ND-S, Nitrogen Laser)를 385nm의 간격으로 가해지도록 하였다. dc Power Supply(UNICORN, VP-300)를 사용하여 샘플에 펄스를 인가하고 교차점을 이용하여 τ_T를 측정하였으며, 이동도의 계산은 다음과 같은 방정식(1)으로 계산하였다.^[9]

$$\mu = L^2/V \cdot \tau_T \quad \text{-----(1)}$$

(μ:이동도, L:박막의 두께, τ_T:전송시간, V:전압)

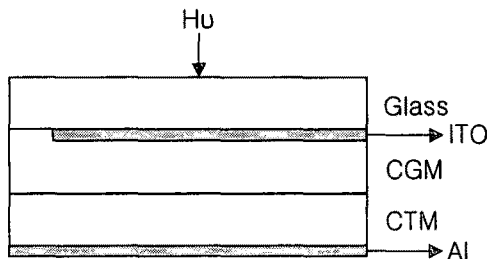


Fig. 1. Device for measuring the mobility

3. 결과 및 고찰

그림2는 DQ1의 CV 곡선을 나타내었다. 방정식(2)를 이용하여 환원 시작점(E^{red})과 전자 친화력 E_a를 측정하였다.^[10]

$$E_a = E^{red} + 4.4 \quad eV \quad \text{-----(2)}$$

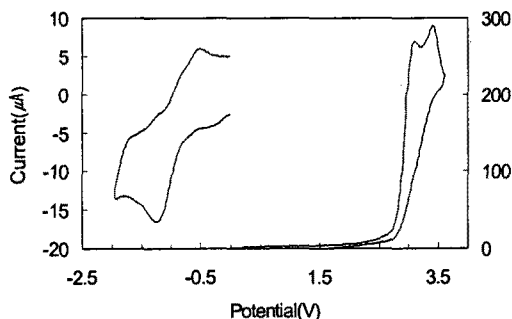


Fig. 2. Cyclic voltammogram of DQ(DQ1-10⁻⁵M) at a scan rate of 100mV/s

DQ1의 경우 -2V~3.5V의 전압범위에서 100mV/sec의 주사 속도로 행하였을 때 환원 시작점(E^{red})은 약 -0.5V, 피크는 약 -1.3V에서 나타났으며 전자 친화도(E_a)는 3.9eV를 나타내었다. Table 1에서는 나머지 시료(DQ2~5)들의 CV결과를 보였으며 이들은 3.7eV와 3.9eV의 전자 친화도를 나타내었다.

Table 1. Electrochemical and optical data of various DQ derivatives

시료	E^{red}	E_a
DQ1	-0.5	3.9
DQ2	-0.7	3.7
DQ3	-0.5	3.9
DQ4	trace	trace
DQ5	-0.7	3.7

그림3은 바인더 수지인 Pc-Z에 DQ1~DQ5를 각각 10wt%의 농도로 도핑하여, 전계 의존성에 대한 전자 이동도를 측정한 결과이다. 그 결과 전계가 증가할수록 이동도는 선형적으로 증가함을 보여주고 있다. DQ2와 DQ5 시료의 경우에 이동도가 각각 $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 나타남을 보여주는데 이는 산화된 시료(DQ2, DQ5)가 이중 결합을 갖는 시료(DQ1, DQ3)에 비해 전자 이동이 더 높음을 보여준다.

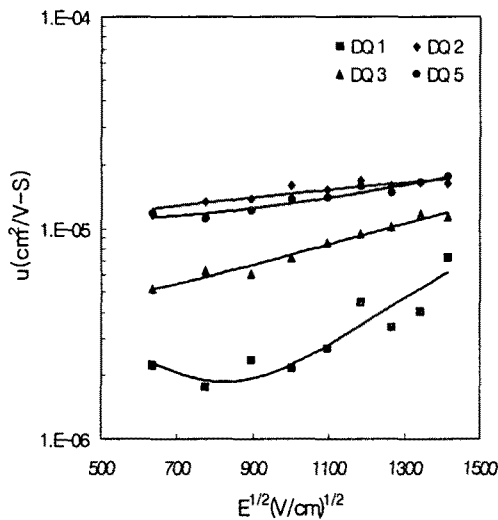


Fig. 3. The Logarithm of the mobility(μ) vs $E^{1/2}$ with DQ derivatives

본 연구에서는 새로운 Diphenoquinone(DQ)유도체를 합성하고 이들의 전자 전송의 특성을 TOF 기법으로써 평가하였다. Cyclic-voltammetry을 이용한 전자 친화도는 3.7~3.9eV에서 나타났다.

10wt%의 농도에서 drift 이동도는 전압 40~200V에서 $0.724 \sim 1.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 나타났다.

참고 문헌

- [1] Yasuhiro Yamaguchi, "Development of new class of electron-transporting compounds and their application to electrophotography", Chem. process Engineering Osaka Univ. 1992
- [2] 조종래, 정재훈, 손세모, "Stilbenquinone이 도핑된 고분자 박막의 전자 이동도", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, vol. 2, no 2, pp. 870-873, 2001
- [3] E. Lebedev, T. Dittrivh, V. Petrova-Koch, "Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique", Appl. Phys. Lett, 71, p.2686-2688, 1997
- [4] Yasuhiro Yamaguchi, Hiroaki Tanaka, Masaaki Yokoyama, "A new electron-transport active compound:3,5-dimethyl-3',5'-di-t-butyl-4,4'-diphenoquinone" J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1990
- [5] P. M. Borsenberger, W. T. Gruenbaum, M. B. O'regan, "Electron transport in acceptor doped polymer: the role of group dipole moments" J. Poly. Sci. PartB:polymer Phy, Vol. 33, p. 2143-2149, 1995
- [6] Yasushi Morota, Atsushi Kashiwagi "Frirst synthesis of alkylthio-substituted 4,4'-biphenol quinones and 4,4'-biphenol hydroquinones" J. Org. Chem, 62, p. 7464-7468, 1997
- [7] J.M. Maud and M.E. Cooper "1,3-linked polyromatics 3 : extended diphenol quinones" Syn. Metals, 71, 1939-1940, 1995
- [8] P.W.D. Mitchell, "The preparation of 2,3-dicyano-5,6-dichloroquinone", Canadian Journal of Chem. Vol. 41, p. 550-553, 1993
- [9] Alek R. Tameev, Aleksey A. Kozlov, "Charge carrier transport in polyimides based on 9,10-bis(p-Aminophenyl)anthracene", Polymer International, Vol. 47, No. 2, 1998
- [10] Zhonghua Peng, Zhenan Ban, Mary E. Galvin "Polymer with bipolar carrier transport abilities for light emitting diodes", Chem. Mater. Vol. 10, No. 8, p. 2086-2090, 1998