

Pyrrolylaryl 유도체의 합성과 광전특성

손세모 · 김성빈

부경대학교 공과대학 화상정보공학부

(2000년 7월 22일 접수, 2000년 8월 19일 최종수정본 접수)

Synthesis and Photoconductive Characteristics of Pyrrolylaryl derivatives

Son Se-Mo · Kim Sung-Bin

Division of Image and Information, College of Engineering,
Pukyong National University, Namgu, Pusan 783-809, Korea

(Received 22 July 2000, in final form 19 August 2000)

Abstract

We synthesized hexapyrrolylbenzene (HPB) and octapyrrolylenaphthalene (OPN) and measured photocurrent and darkcurrent of them. At the result, photocurrent of HPB/TiOPc and OPN/TiOPc systems were 1.81×10^{-11} and 1.04×10^{-10} at electric field 4.4×10^3 V/cm, and efficiency of them were 16 and 167 respectively.

1. 서 론

1990년초부터 Laser Beam Printer(LBP)등 여러 분야에서 유기반도체(Organic Photoconductor: OPC)가 응용되기 시작하면서 고감도 OPC의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. OPC는 종래의 유기반도체와 비교하면 감도와 내구성이 떨어지지만 디바이스 제작이 용이하며 제조원가가 저렴하기 때문에 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1) 4)} 이러한 단점을 보완하기 위해서는 신 물질 개발이 필수적이며 분자설계, 합성, 물성평가 등 학계와 산업계에서 많은 연구가 진행되고 있다. 보다 고감도의 OPC재료를 설계하기 위해서는 Carrier생성층(Carrier Generation Layer:CGL)과 Carrier이송층(Carrier Transport Layer:CTL)으로 분리되는 기능 분리형 적층 구조가 이용되고 있으며 적층 분리 구조는 Carrier생성 기능과 Carrier이송 기능을 분리함으로써 분자 설계가 용이하며 또한 유기재

료의 특징을 이용하여 각각 최적의 재료를 선택가능하다는 이점을 살릴 수 있는게 특징이다.

Carrier수송기구를 고려하면 광생성 또는 Carrier주입에 의하여 발생한 Carrier를 여하이 효율 좋게 물질 층을 이송할 수 있을까가 광전도성을 좌우하게 된다. 따라서 보다 큰 CTL재료가 요구되고 있으며 현재에는 구조적 결함을 가진 고분자 계에서 저분자 수지분산 계로의 연구가 활발이 진행되고 있는 실정이다.^{5) 7)}

저분자 분산계의 특징으로는 분자 결정화가 일어나기 쉬우므로 고분자와 같이 고농도의 분산이 불가능하다는 단점을 가지고 있으나, Carrier의 분자간 이동거리가 커져 전하이동의 지연이 발생되는 반면 고분자에서 나타나는 구조적인 결함인 Trap이 발생하지 않으므로 결과적으로 고분자계 보다 높은 이동도를 나타내게 된다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 전도성기능을 가진 Pyrrole기를 방향족화합물에 다수 도입한 Hexapyrolebenzene(HPB)와 Octapyrolenaphthalene(OPN)을 합성하고 Carrier이송재료로서의 광전특성에 대하여 검토한 결과를 보고 한다.

2. 실 험

본 실험의 합성에 필요한 시약인 Pyrrole, Hexafluorobenzene, Octafluoro-naphthlene, DMF, NaH등은 Aldrich사로부터 구입하여 정제없이 사용하였다. 구조 확인을 위한 ¹H NMR은 일본전자 FX-400형 핵자기공명장치를 사용하였으며 질량분석장치로는 Shimadzu사의 QP5050형, 융점측정 기로는 Electrothermal IA9000을 사용하였다.

분광특성을 위한 UV/Vis는 Shimadzu UV-2101PC으로 측정하였다.

2.1 Hexapyrolebenzene(HPB)의 합성⁸⁾

500ml 3구 플라스크중에 dry DMF 250ml를 넣고 0℃ 로 유지한 후 NaH 4.4g(0.18 mol)와 Pyrrole 12.1g(0.18 mol)를 넣고 N₂가스 분위기 하에서 30분간 교반하였다. 용액이 완전히 노란 갈색으로 변하면 hexafluorobenzene 5.1g(0.27mol) 를 10ml에 녹인후 30분간에 걸쳐서 투입하여 2시간 교반하였다. 반응 종료 후 반응물을 과잉의 냉각수에 투입하여 하얀 결정을 얻었으며 CH₃CN으로 재결정하였다. 무색결정, 수율 : 86%, m.p=350℃

C₃₀H₂₄N₆, M = 468.57 ; Elemental Analysis-Found(Calcd.) : C76.95(76.90), N17.85(17.94), H6.00(5.16); GC/MS(m/z)468.

¹H NMR(CDCl₃) (fromTMS) δ = 6.17(12H,dd,J=2.2Hz),6.07(12H,dd,J=2.1Hz)

2.2 Octapyrolenaphthalene(OPN)의 합성

OPN의 합성은 상기의 HPB의 합성을 참고로 하였으며 노란색 결정을 얻었다.

노란색결정, 수율 : 86%, m.p>350°C.

$C_{42}H_{32}N_8$, M = 648.78 ; Elemental Analysis-Found(Calcd.) : C76.30(77.76), N17.23(17.27), H5.10(4.97); GC/MS(*m/z*) 648.

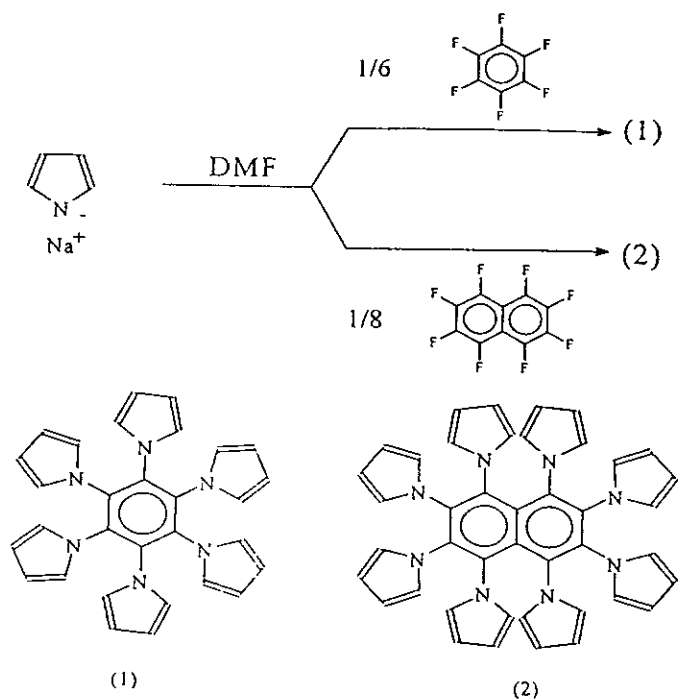
1H NMR($CDCl_3$) (fromTMS) δ = 6.19(8H,m), 5.98(16H,m), 5.82(8H).

3. 결과 및 고찰

3.1 Hexapyrrolylbenzene(HPB)과 Octapyrrolylenaphthalene(OPN)의 합성

일반적으로 $SnAr$ 반응에서는 보다 극성 용매일수록 효과적이므로⁸⁾ 본 실험에서는 dry DMF를 용매로하여 hexafluorobenzene와 pyrrolylsodium를 반응시켰다.(Scheme 1)

Pyrrolylsodium은 dry DMF에 분산시킨 NaH 용액에 pyrrole를 가함으로서 노란갈색의 용액으로 변화하였다. 본 혼합용액을 0°C 유지하면서 hexafluorobenzene 또는 octafluoronaphthalene를 DMF에 녹여 서서히 투입하면 적갈색 용액으로 변화하며 반응 종료 후 냉각수에 혼합용액을 투입하면 백색결정 또는 노란색 결정이 석출되었다. 본 반응은 심한 발열반응이므로 0°C 이하로 혼합용액을 유지하지 않으면 안되었다. 현재 XRD로 구조분석을 행한 결과 pyrrole이 aryl환에 45°의 각도를 유지하면서 결합하고 있으며 금후 이들 결정구조에 대하여 상세히 보고하기로 한다.



Scheme 1

3.2 분광특성

THF 용매중에 HPB, OPN의 UV/Vis 흡수 spectrum을 측정한 결과를 Fig.1에 나타내었다. HPB의 경우 254nm에 흡수 λ_{max} peak, 300nm에서 어깨 peak가 보이며 OPN의 경우는 288nm에서 λ_{max} peak, 340nm에서 어깨 peak가 각각 나타났다. 양자에서 어깨 peak가 나타나는 이유로서는 pyrrole기가 중앙의 phenyl기와 공평면성을 유지하려는 성질이 크며 또한 pyrrole기가 가지는 구조 자유성이 phenyl환과의 뒤틀림 각도가 비교적 넓은으로 인하여 양자에서 어깨 peak가 나타났다고 사려된다. OPN이 HPB보다 λ_{max} 가 장파장으로 이동한 것은 π 공역계가 넓어졌기 때문이라 사려된다.

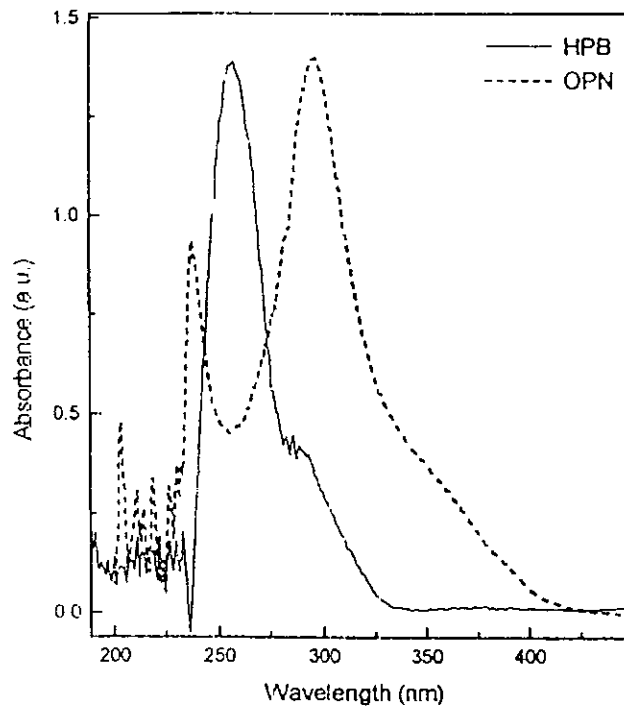


Fig.1 UV/Vis absorption spectra of HPB and OPN in THF.

3.2 암/광전류 특성

암/광전류측정을 위한 Cell은 Sandwich형 Cell을 작성하였으며(Fig.2) CGM층의 형성은 ITO 유리 위에 0.5 μm 의 두께로 Tithanyloxophthalo-cyanine(TiOPc)증착하였으며 CTL층 형성은 HPB 및 OPN을 Polycarbonate-(Z-type:PC-Z)중에 10%씩 분산시켰으며 용제로는 THF를 사용하였다.

반대전극으로는 금(Au)를 증착하여 사용하였다.

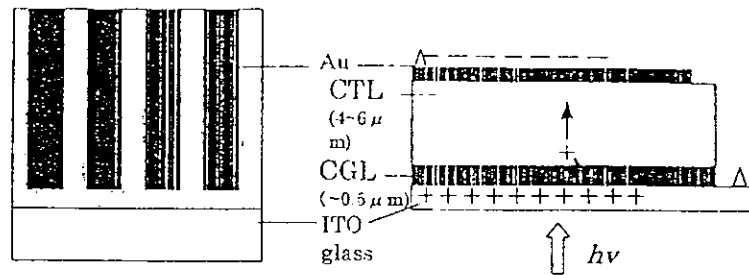


Fig.2 Structure of sandwich type cell.

광전류/암전류의 전계의존성 측정은 sandwich cell을 Cryostat중 장치하여 측정하였다. 정전압 전원 및 전압인가시 회로에 흐르는 전류를 미세전류계(Keithly M-617)으로 측정하였다. 광원으로는 500W의 Xenon Lamp(USHIO UI501C)를 사용하였으며 광원조사시 발생하는 열을 흡수하기 위하여 열 흡수 필터를 통하여 ITO층에서 광조사를 하였다.(Fig.3)

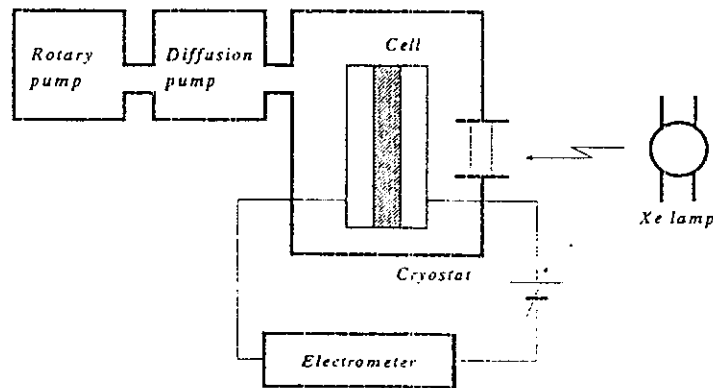


Fig.3 Photo- & dark-current measurement apparatus.

본 시료들에 대하여 암전류와 광전류에 대하여 측정한 결과를 Fig.4에 나타내었으며 얻어진 결과로부터의 광전특성에 대한 결과를 Table1에 나타내었다.

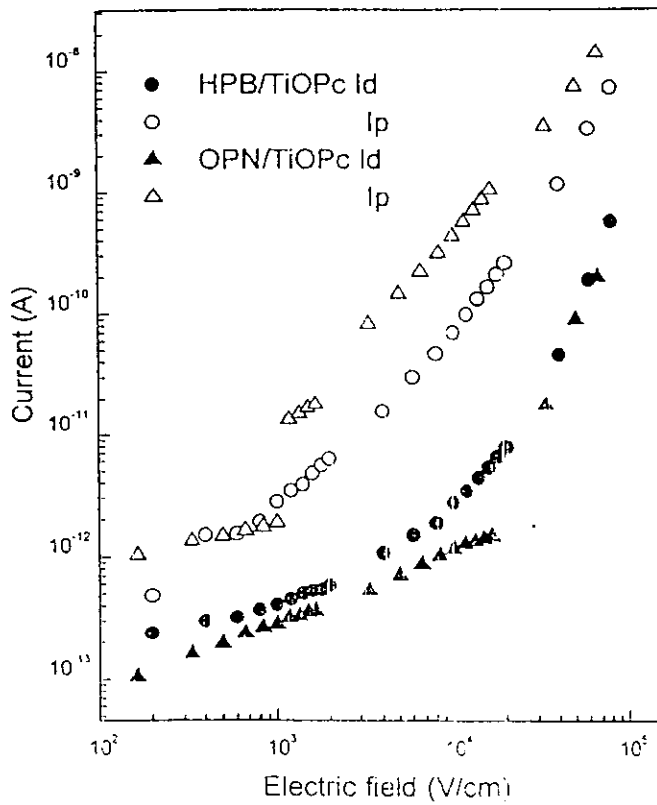


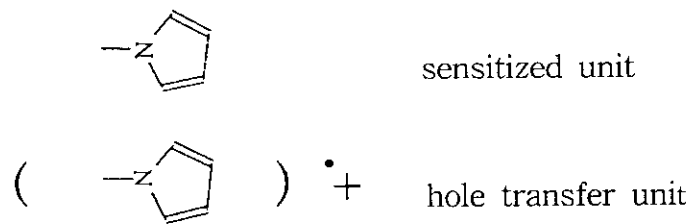
Fig.4 Electric field dependence of Photo- & dark-current for HPB/TiOPc and OPN/TiOPc films.

Table 1 Photoconductive property for HPB/TiOPc and OPN/TiOPc films at electric field 4.4x10³V/cm.

	<i>I_p</i>	<i>I_d</i>	<i>I_p-I_d</i>	<i>I_p/I_d</i>
HPB/TiOPc	1.81E-11	1.13E-12	1.70E-11	16
OPN/TiOPc	1.04E-10	6.24-E13	1.03E-10	167

HPB/TiOPc계와 OPN/TiOPc계 모두 광전류가 증가하고 있음을 알 수 있으며 후자가 전자보다 크게 광전류가 증가하고 있으므로 이는 다음과 같은 원인으로 광전류가 증가하였다고 사려된다.

- (1) 정공(hole)의 최소단위구조를 pyrrole radical 이온 상태라고 생각하면 정공의 최소단위(감응기: sensitized unit)가 단일 분자내 인접한 감응기가 많으면 많을 수록 분자내 에너지이동이 쉽게 일어나며 (Multi-sensitized unit : 다감응성)



- (2) 분자내에서 감응기 간에 쉽게 공명을 일어나 정공상태가 쉽게 이동이 가능함.
(Intra-molecular hole transfer : 분자내 이동성)

4. 결 론

분자내 pyrrole 감응기를 다수 가진 Hexapyrolebenzene(HPB)와 Octapyrolenaphthalene(OPN)를 극성용매중에서 Pyrrolysodium을 형성시킴으로서 쉽게 합성할 수 있었으며, OPN이 HPB보다 광전특성이 우수한 것은 구조적 우위성, 다감응성, 분자내 이동성이 우수하였기 때문이라고 사려된다. 특히 상기의 OPN과 HPB는 큰 π 공역계 화합물이므로 신규 광전변환 재료로서도 흥미 있는 소재로 사려된다. 그러나 XRD 측정결과 높은 대칭성을 가지므로 이는 Hopping 전도에 있어서 trap으로 작용하는 결정성이 강하게 나타날 가능성이 있으므로 결정성을 줄이기 위하여 pyrrole 기의 3 또는 4위에 alkyl기의 도입을 위한 분자설계가 필요로 하며 이는 보다 높은 광전특성을 얻을 수 있으리라 사려된다.

참고문헌

- 1) J.W.Stasiak,T.J.Storch, IS&T, **40**, 299(1996)
- 2) I.Akira et al., *Polymer J.*, **17**, 557(1985)
- 3) P.M.Borsenberger et al., *Chemical Physics*, **234**, 227(1998)
- 4) S.A.Visser et al.,*Chemical Physics*, **240**, 197(1999)
- 5) H.Bassler,et al., *J.Polym.Sci.part B*, **32**, 1677(1994)
- 6) K.Yokoyama, et al., *Solid State Commun.*,**73**,199(1990)
- 7) M.A.Abkowitz M.Stolka, *Synth.Metals*, **49&50** 395(1992)
- 8) H.A.M.Beimans et al., *J.Org.Chem.*, **61**, pp.9012-9015(1996)