

Poly[4-phenyl-2,6-(*p*-phenoxy)-quinoline]과 전자수용체간의 전하이동착체 형성 및 그의 광전도성

김 유 중 · 김 경 아 · 박 수 영 · 김 낙 중 · 홍 성 일*

한국과학기술연구원 기능성고분자연구실, *서울대학교 공과대학 섬유공학과
(1991년 7월 8일 접수)

Charge Transfer Complexes of Poly[4-phenyl-2,6- (*p*-phenoxy)-quinoline] with Electron Acceptors and Their Photoconductivity

Yoo Joong Kim, Kyeong-Ah Kim, Soo Young Park, Nakjoong Kim, and Sung Il Hong*

Functional Polymers Laboratory, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received July 8, 1991)

요 약 : 새로이 합성된 poly[4-phenyl-2,6-(*p*-phenoxy)-quinoline](PQ)와 전자수용체간의 전하이동착체 형성특성 및 이의 광전도성과의 상관관계에 대해 조사하였다. 우수한 내열성 고분자인 PQ는 요오드 및 2,4,7-trinitrofluorenone(TNF)와 전하이동착체를 형성하며, 착체의 조성비는 대략 1 : 1과 3 : 1임을 자외선-가시광선 분광분석에 의해 확인하였다. PQ와 TNF의 전하이동착체는 뚜렷한 광전도성을 보였으며, 혼합비에 따른 광전도특성의 변화는 전하이동착체의 조성비와 연관시켜 설명할 수 있었다.

Abstract : The formation characteristic and its correlation to the photoconductivity of the charge transfer(CT) complex between newly synthesized polymer, poly[4-phenyl-2,6-(*p*-phenoxy)-quinoline](PQ), and electron acceptors were investigated. UV-VIS spectroscopy revealed that PQ formed CT complex with both iodine and 2,4,7-trinitrofluorenone(TNF) at the composition of about 1 : 1 and 3 : 1, respectively. The CT complex of PQ-TNF showed distinct photoconductivity, and the optimum level of doping which maximize the ratio of photo to dark conductivity could be explained in terms of the composition of the complex.

서 론

근래 각광받고 있는 전자사진 감광기술(electro-

photographic technology)¹은 이미 여러 분야에 응용되어 전자사진방식 복사기, 레이저 프린터, 홀로그래피용 필름 등이 실용화되었으며, 이들 첨단장비의

고성능화를 위하여 그 핵심소재인 광전도체의 개발 노력이 오래전부터 계속되고 있다.² 특히 1950년대에 PVCz(poly[vinylcarbazole])가 실용화될 수 있을 정도의 높은 감광특성을 보인다는 것이 보고된 이래 유기재료, 특히 고분자 재료 광전도체에 대한 연구가 활성화되었다.^{3,4} 그 결과 뛰어난 가공성 및 양산성 등 고분자 특유의 장점과 좋은 광특성을 겸비한 유기고분자재료들이 개발되어 기존의 Se, CdS 등 무기 광전도체를 대체해가고 있으며,^{1~3} 이들에 대한 이론적 기반도 점차 확립되어가고 있는 추세이다.^{4,5} 최근의 고분자 광전도 물질에 대한 연구는 적절한 염료의 증감에 의해 감응범위를 넓히거나^{6,7} 캐리어 생성층과 캐리어이동층의 분리로 광전도성을 향상시키는 등⁸의 방법으로 우수한 특성을 갖는 광전도체를 개발하고 성능을 향상시키는데에 초점이 맞추어지고 있으며, 그 대상물질도 다양화되고 있다.^{9,10}

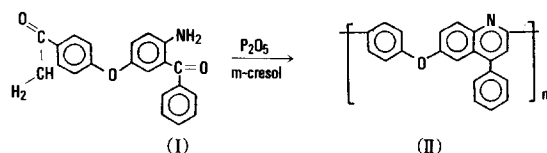
이러한 광전도체를 이용한 전자사진 감광의 경우 강한 자외선-가시광선의 반복조사와 고전압의 반복 대전 과정이 필수적이므로 이에 대한 내구성도 감광체의 고성능화에 필요한 기본적인 요구물성이라 할 수 있다. 따라서 본 연구팀은 고성능 고분자 감광체, 특히 고내열성 고분자 감광체의 개발에 관심을 갖고 용매가용성의 폴리퀴놀린계 축합고분자인 poly[4-phenyl-2,6-(*p*-phenoxy)-quinoline](PQ)을 새로이 합성하여 그 구조 및 특성을 확인한 결과, 초기분해 온도 550°C 이상의 뛰어난 내열성을 보였으며 전자 수용체인 2,4,7-trinitrofluorenone(TNF) 사이에 형성된 전하이동착체(1:0.4)의 경우 가시광선에 의한 뚜렷한 광전도성이 있음을 보고하였다.¹¹ 따라서 본 연구에서는 이러한 광전도성 발현의 기본원리인 전하이동착체의 형성특성 및 광전도성과의 상관관계에 대해 상세히 검토하였다.

실 험

PQ의 합성

PQ (II)는 전보에서와 같이¹¹ P₂O₅/m-cresol 용액에서 4-amino-4'-acetyl-3-benzoyl diphenyl ether(I)

의 자체축합반응으로 중합하였다. 이렇게 합성된 PQ 중합용액을 10%의 triethylamine을 함유한 에탄올 용액에서 침전시킨 후, 미반응의 단량체와 촉매 잔류물을 에탄올로 24시간 이상 속슬렛 추출기를 사용하여 제거한후 건조하였다. 정제된 PQ의 대수점도(inherent viscosity)는 30°C에서 클로로포름을 용매로 하였을 때 1.50 dl/g으로 측정되었다.



전하이동착체의 분광분석

PQ와 전자수용체간의 전하이동착체 형성여부와 그 조성비를 확인하기 위해 일본 Shimadzu사의 UV-240 분광분석기로 자외선-가시광선 분광분석을 실시하였다. 시료는 분광분석용 용매에 농도 10⁻²-10⁻⁴ M로 녹여 1 cm 길이의 석영용기에 주입하여 용액상태로 흡수스펙트럼을 얻었다. PQ와 전하이동착체를 형성시키기 위한 전자수용물질로 TNF와 요오드(I₂)를 사용하였다. TNF는 Aldrich사(미국, 순도 80%) 제품을 아세트산으로 재결정하여 사용하였고, 요오드는 Kanto사(일본, 순도 99%) 제품을 그대로 사용하였다.

광전도성의 측정

PQ 단독 또는 일정무게비(1:0.1 - 1:1)의 PQ-TNF 혼합물의 클로로포름 용액(농도 2-5 wt. %)을 2.5×2.5 cm² 크기의 산화인듐주석이 코팅된 유리판(ITO glass) 위에 캐스팅하여 두께 10-20 μm의 시료막을 얻었다. 이때 TNF가 첨가되면 PQ 용액의 색깔이 옅은 노랑색에서 주홍색으로 변하는 것으로 전하이동착체가 형성됨을 간접적으로 확인할 수 있었다. ITO 위에 형성된 막은 대기중에서 안정하였고 비교적 균일하였으며, 특히 무게비 1:0.3 - 1:0.5에서 막의 상태가 가장 양호하였다. 이들 전하이동착체막을 50°C에서 4시간 이상 진공건조한 뒤 상부 전극으로 사용할 금을 1.8 cm²의 크기로 반투명하게

진공증착함으로써, 금과 산화인듐주석을 전극으로하는 샌드위치형 시료⁴를 제작하였다.

광전도도와 암전도도는 시료의 전극 양단에 직류 전압(미국 Keithley사의 247 High Voltage Supply)을 인가한 상태에서 정상상태 전류를 electrometer(동사의 617 Programmable Electrometer, input impedance $> 10^{14}\Omega$)로 측정하였다. 광전도도 측정용 광원은 실내조명조건 (약 0.06 mW/cm^2)의 형광등을 이용하였고, 파장별 광전도도는 400W 제논 램프(미국 Oriel사의 66084 광원계와 6260 램프)에서 나온 빛을 단색화(동사의 77250 단색화장치와 77298 회절격자)하여 조사하며 측정하였다.

결과 및 고찰

서론에서 지적한 바와 같이 PQ는 우수한 물리적 성질을 갖는다.¹¹ 즉 화학구조(II)로부터 예측할 수 있듯이 주사슬에 도입된 에테르 고리의 유연성 때문에 범용 유기용매인 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라클로로에탄 등에 좋은 용해도를 갖는다. 더우기 PQ는 고내열성을 갖는 방향족 고분자로 알려진 폴리퀴놀린계이므로 기대했던 대로 상당히 높은 초기열분해온도를 보였다. 실제로 측정된 유리전이온도는 235.4°C 이며, 용융현상은 400°C 까지 관찰되지 않았다. 외삽법에 의하여 초기분해온도를 추정한 결과, 질소분위기에서는 551.7°C 부터, 공기분위기에서는 548.5°C 부터 열분해가 시작되는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 PQ를 단독으로 캐스팅하여 제작한 샌드위치형 시료에 전기장을 변화시키면서 암전류밀도를 측정한 결과이며, 이로부터 PQ 자체의 (암)전도도는 10^{-15} – $10^{-16} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 계산되었다. 한편 실내조명조건의 백색 형광등 조사시(약 0.06 mW/cm^2) 전도도의 변화가 거의 관측되지 않았으며, 400W 제논 램프의 강한 백색광 (약 2.5 mW/cm^2)을 조사하였을 때 전도도가 2배 가량 증가하였다. 이러한 사실로부터 PQ는 유기고분자의 보편적 특성인 높은 절연성을 보이며 자체의 광전도성은 매우 미약한 것을 알 수

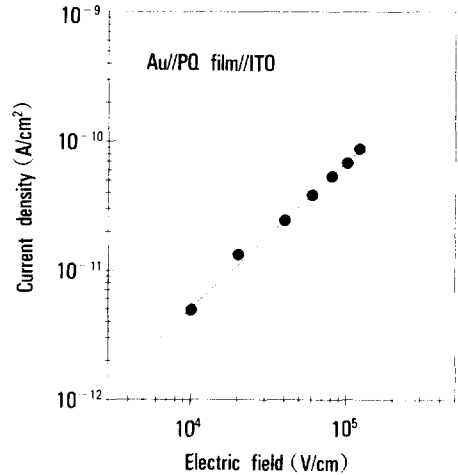


Fig. 1. Dark current-voltage characteristics of PQ film. The thickness of the film is $24.6 \mu\text{m}$.

있다.

한편 광전도성의 발현은 몇 가지 다른 메커니즘에 의해 가능한데,⁴ 본 연구에서는 PQ가 전자공여체로서 전자수용체와 전하이동착체를 형성할 수 있음에 주목하였다. 일반적으로 전자수용체와 공여체의 혼합물에서 전하이동착체의 형성은 전자전이 스펙트럼 상에서 새로운 밴드나 테일 형태로 나타나는 전하이동밴드로 확인할 수 있으며, 이러한 전하이동착체의 형성은 광전도성을 보일 수 있는 잠재성으로 간주된다. 그 메커니즘은 광자에 의해 전하이동착체가 여기된 상태에서 공여체로부터 수용체로 전자가 이동되어 전하운반체쌍이 형성되고, 이들이 전기장하에서 분리되고 이송되어 광전도성이 발현된다고 생각되고 있다.⁵ 본 연구에서는 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 통하여 PQ가 요오드, TNF 등의 전자수용체와 전하이동착체를 형성함을 알 수 있었다.

Fig. 2에는 PQ, 요오드, PQ-요오드 혼합물 각각의 클로로포름 용액($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$)의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼이 도시되어 있다. 380–430 nm 부근에 PQ와 요오드 각각에는 없는 새로운 흡수 밴드가 나타나는 것으로부터 전하이동착체의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 전자수용체와 전자공여체 사이의 착체 형성은 일종의 화학반응으로 생각할 수

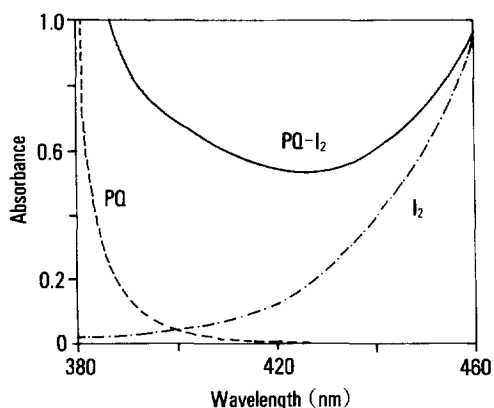


Fig. 2. Absorption spectra of PQ, I_2 , and PQ- I_2 1:1 mixture in $CHCl_3$ solution. Total concentration of each solution is 2.5×10^{-3} M.

있으며, 그 반응비(착체형성에 참여하는 공여체와 수용체의 상대적 수)는 연속변환법(continuous variation method)^{12,13}에 의해 확인할 수 있었다. 즉 전하농도(PQ의 단위체 개수와 요오드의 분자수의 합)는 일정한 상태에서 PQ와 요오드의 몰분율(mole fraction)을 변화시키면서 전하이동밴드상의 특징파장(402 nm)에서 측정된 흡광도의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 상기 파장에서 PQ와 요오드의 흡광도는 착체의 그것에 비해 무시할 수 있으므로 흡광도는 착체의 농도에 비례한다고 간주할 수 있으며, Fig. 3의 결과로부터 PQ와 요오드는 약 1:1의 조성비로 착체를 형성한다고 여겨진다. 단 이 PQ-요오드 착체의 경우는 ITO glass 위에 형성된 필름의 상태가 양호하지 못하여 광전도성을 측정할 수 없었다.

한편 다른 전자수용체인 TNF와 PQ간의 전하이동 밴드를 Fig. 4에서 보였다. PQ-TNF는 조건에 따라 전하이동밴드의 양상이 조금씩 차이는 있으나 모두 약 430 nm 이상에서 테일형태의 전하이동밴드를 보였다. 이는 PQ와 TNF를 섞었을 때 육안으로 관찰할 수 있는 색변화(주황)와 일치한다. PQ와 TNF 전하이동착체의 조성비를 알기위해 연속변환법을 사용하였는데 PQ-TNF 간의 전하이동착체의 경우 뚜렷한 밴드 대신 테일형태의 전하이동밴드를 가지며 그 흡광계수가 비교적 작으므로 단일파장에서보다 몇 개

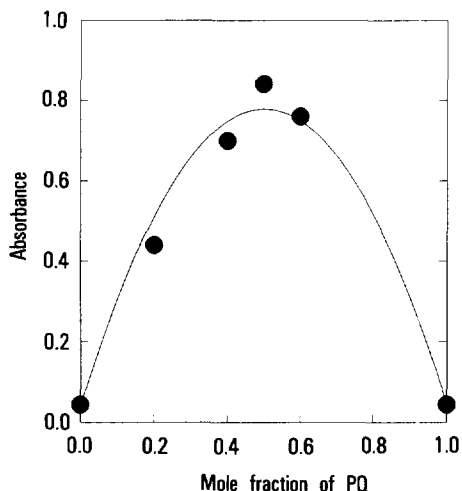


Fig. 3. Variation of absorbance at 402 nm with the mixture composition for PQ- I_2 solution. Total concentration is same for all, 2.0×10^{-3} M.

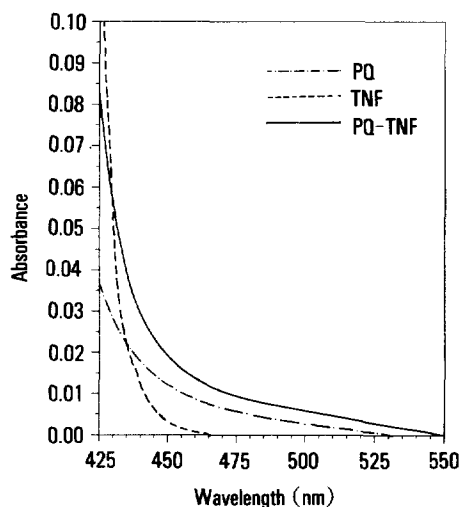


Fig. 4. Absorption spectra of PQ, TNF, and PQ-TNF 1:1 mixture in $CHCl_3$ solution. Total concentration of each solution is 5×10^{-3} M.

의 파장에서 몰분율에 따른 흡광도 변화추이를 관찰함으로써 그 조성비를 가늠할 수 있었다(Fig. 5). 그림에서 보듯 425 nm에서는 TNF의 흡광도가 커서 변화를 감지할 수 없지만 430 nm 정도부터는 TNF의 흡광도가 감소함에 따라 TNF의 몰분율이 0.25인 부근에서 꺾임이 생기기 시작하고 파장이 커질수록 두

러한 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 PQ의 단위체와 TNF가 약 3 : 1의 비로 결합하여 착체를 형성시킨다는 증거이며, PQ와 요오드 착체의 조성비 1 : 1과 비교할때 요오드와 TNF의 상대적 크기를 고려한다면 납득할만한 결과라고 여겨진다.

이상과 같은 PQ-TNF의 전하이동착체 형성을 근거로 PQ를 TNF로 증감시켜 광전도성을 조사하였다. 전보에서 밝혔듯이¹¹ TNF의 증감(무게비 1 : 0.4)에 의해 PQ의 암전도도는 순수한 PQ에 비해 약 100배 정도 증가하였으며, PQ 자체로는 아주 미약했던 광전도성이 크게 증가하여 실내조명조건하 10^5 V/cm에서 광전도도 대 암전도도의 비는 80 정도였

다. 광전도성의 발현은 물론 앞서 지적한 메카니즘처럼 PQ와 TNF의 전하이동착체의 형성에 기인한다고 여겨지며, 따라서 이러한 광전도성은 전하이동착체의 성질과 연관지을 수 있으리라 예상된다.

Fig. 6에는 TNF의 증감비를 변화시키면서 광전도도와 암전도도를 비교한 그림이다. 이 그림에서 보듯이 PQ에 대한 TNF의 상대적 양이 증가할수록 암전도도와 광전도도가 증가하며, 그 비(광전도 효율)는 무게비 1 : 0.4(PQ : TNF, 몰비 1 : 0.37) 부근에서 가장 큰 것으로 나타났으며, 이 혼합비는 PQ-TNF 착체의 조성비(1 : 0.33)와 거의 일치한다. 즉 이 때에 수용체와 공여체 간의 혼합물에서 착체의 농도가 가장 크므로 암전도도에 비해 상대적으로 광전도도가 더 커지는 것으로 생각된다. 한편 파장에 따른 광전도도를 조사한 결과 (Fig. 7) 전하이동밴드와 정확히 일치하지는 않으나 유사한 범위의 가시광선영역에서 가장 감광성이 좋은 것으로 나타났다. 이상과 같은 점에서 볼 때 TNF의 증감에 따른 PQ의 광전도성은 PQ-TNF의 착체의 형성에 의하므로 그 성질과 관계지을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

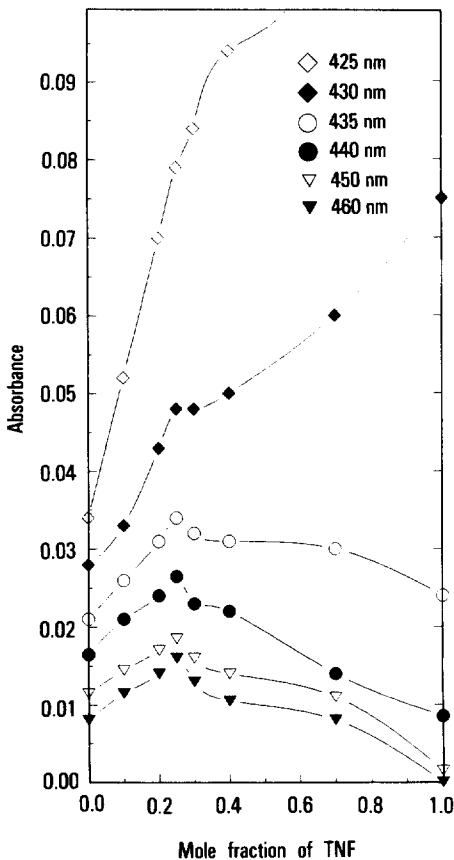


Fig. 5. Variation of absorbance with the mole fraction of TNF for PQ-TNF mixture in CHCl_3 solution. Total concentration is 5.0×10^{-3} M.

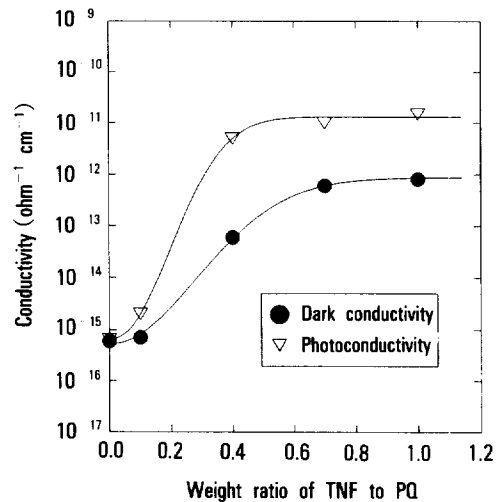


Fig. 6. Photo- and dark-conductivity variation of PQ-TNF complex with the mixture composition.

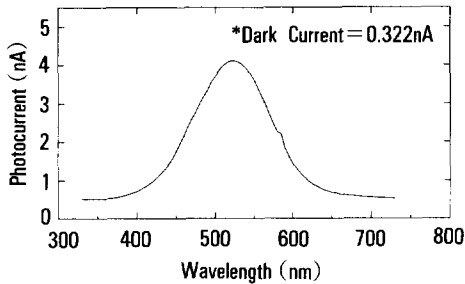


Fig. 7. Spectral dependence of photocurrent in PQ-TNF complex(1 : 0.4 wt. %).

결 론

고내열성 등 우수한 물리적 특성을 갖는 PQ는 전하수용체인 요오드 및 TNF 등과 전하이동착체를 형성하며, PQ-TNF는 착체의 형성에 의해 비교적 높은 광전도성을 보였다. 착체의 조성비는 연속변환법에 의하여 확인할 수 있었으며, PQ-TNF의 경우 이 조성비에 해당하는 비율로 혼합하여 제작한 시료에서 가장 높은 광전도 효율을 보였다.

참 고 문 헌

- Carlson process ; for example see : N. E. Wolff and J. W. Weigl, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., M. Grayson (ed.), Vol. 8, pp. 794-826, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- 김낙중, 박수영, 고분자과학기술, **1**, 358 (1990).
- 日本高分子學會(編), "高分子新素材便覽", pp. 57-74, 丸善株式會社, 東京, 1989.
- A. V. Patsis and D. A. Seanor (eds.), "Photoconductivity in Polymer : An Interdisciplinary Approach", Technomic Pub., Westport, 1976.
- J. M. Pearson, *Pure and Appl. Chem.*, **49**, 463 (1977).
- M. Ikeda, H. Sato, K. Morimoto, and Y. Murakami, *Photograph. Sci. Eng.*, **19**, 60 (1975).
- W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
- 逢坂哲彌, 二瓶公志(編), "最新 機能成膜 プロセス技術", 廣信社, 東京, 1987.
- Y. Takai and M. Ieda, "Developments in Polymer Photochemistry", N. S. Allen (ed.), Vol. 3, pp. 93-123, Applied Science, London, 1982.
- M. Kryszewski, "International Symposium on Polymer for Advanced Technologies", M. Lewin(ed.), pp. 199-224, VCH Pub., Weinheim, 1988.
- Kyeong-Ah Kim, Soo Young Park, Yoo Joong Kim, Nakjoong Kim, Sung Il Hong, and Hiroyuki Sasabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted.
- A. Rembaum, A. M. Hermann, and R. Haack, *J. Polym. Sci. Pt. A-1*, **6**, 1955 (1968).
- Y. Kuwame, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, **12**, 387 (1980).