

Poly[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline]과 2,4,7-Trinitro-9-fluorenone 전하이동착체의 광전도성 및 광기전성

김 유 중 · 이 은 주 · 최 동 훈 · 박 수 영 · 김 낙 중
한국과학기술연구원 고분자설계연구실
(1992년 8월 8일 접수)

Photoconductivity and Photovoltaic Property of Poly[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline] and 2,4,7-Trinitro-9-fluorenone Charge Transfer Complex

Yoo Joong Kim, Eun Ju Lee, Donghoon Choi, Soo Young Park, Nakjoong Kim
Polymer Chemistry Laboratory, KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
(Received August 8, 1992)

요 약 : 복소환계 고분자인 Poly[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline](PQ)는 전자수용체인 2,4,7-trinitro-9-fluorenone(TNF)와 전하이동착체 형성을 통하여 뚜렷한 광전도성을 나타냈다. 착체형성 조성비 1 : 0.4에 해당하는 비율로 혼합 제조한 시료에서 가장 높은 광전도 효율을 보였으며, 이때 실내 조명 조건하 10⁵V/cm에서 광전도도 대 암전도도의 비는 80정도였다. 또한 PQ-TNF로 제조한 적층형 시료의 경우 뚜렷한 광기전성 소자로서의 거동을 보였으며 제작된 광전소자의 개방회로 전압은 약 0.7V였고, 광전변환 효율은 10⁻²%였다.

Abstract : Poly[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline](PQ) containing heterocyclic quinoline unit in the main chain exhibited excellent photoconductivity when doped with electron acceptor, 2,4,7-trinitro-9-fluorenone(TNF). Employing 35~45 wt% of TNF composition the ratio of photo and dark conductivity was measured to be about 80 at the applied electric field of 10⁵V/cm. Additionally, PQ-TNF double layered sample exhibited significant photovoltaic effect. The open circuit voltage was about 0.7 V and the conversion efficiency was about 10⁻²%.

서 론

최근 급속한 산업의 발달로 모든 분야의 정밀화, 고도화, 완전 자동화가 진전 되면서 첨단 기술 개발에 관심이 집중되어 이에 편승되는 각종 신소재 개발

연구가 활발히 진행되어 지고있다.^{1~2} 신소재로서 고분자물질은 유기 고분자 소재의 다양성 및 분자설계의 용이성, 성형가공의 용이성, 경량특성 등이 타 소재에 비해 우수하기 때문에 고분자 소재를 기능재료로 이용하고자 하는 노력이 오래전 부터 계속되어

왔다.

그중 고분자의 광전도성은 유기재료에서 보이는 여러가지 유용한 기능중의 하나이며 1950년대에 poly(N-vinylcarbazole)(PVCz) 이 전자복사용 감광드럼에 사용될 정도의 높은 광전도성을 보임이 발표된 이래 높은 관심 속에서 계속 연구되어져 왔다.^{3~4} 광전도성 물질은 전기 절연성 물질(통상 비전도도가 10^{-8} S/cm 이하)이 광의 조사에 의해 전기 전도도가 증가 하는 물질로 대체로 PVCz로 대표되는 공역계가 유리된 방향족 고분자에서 잘 나타난다. 그러나 유기물에서는 소재 본연의 광전도성에 기인하는 분자간의 전자전이는 에너지적으로 일어나기 어렵고, 주변의 금속전극이나 첨가된 혼입물(dopant) 또는 불순물등과의 상호 작용에 의해 전하 운반체가 생성되는 과정(extrinsic mechanism)이 상대적으로 유리하므로 고분자와 전자수용체와의 전하이동착체를 형성시키거나 또는 적절한 염료의 증감에 의해서 가시광 영역으로 감도영역^{5~7}을 확장시키고 광전도효율도 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 전하이동착체 형성을 통한 광전도성의 발현은 광자에 의해 전하이동착체가 여기된 상태에서 전자공여체로부터 전자수용체로 전자가 이동되어 전하 운반체쌍이 형성되고, 이들이 전기장하에서 분리되고 이송되어 이루어진다고 생각된다.^{8~10}

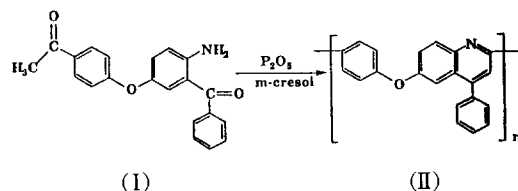
현재 이러한 고분자 재료의 광기능성중 산업화가 이루어진 대표적인 기술로는 전자사진 감광용 광전도성 고분자 재료로서, 이 경우 강한 자외선 가시광선의 반복 조사와 고전압의 반복대전 과정이 필수적이므로 이에 대한 내구성도 감광체의 고성능화에 필요한 기본적인 요구 물성이라 할 수 있다. 본 연구팀은 고성능 고분자 감광체, 특히 고내열성 고분자 감광체의 개발에 관심을 갖고 용매 가용성의 폴리퀴놀린계 축합 고분자인 poly[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline](PQ)을 새로이 합성하여 그 구조 및 특성을 확인한 결과, 초기 분해온도 550°C 이상의 뛰어난 내열성을 보였으며 전자 수용체인 2,4,7-trinitro-9-fluorenone(TNF)사이에서 형성된 전하이동착체의 경우 가시광선에 의한 뚜렷한 광전도성이 있음

을 보고하였다.¹¹ 따라서 본 연구에서는 PQ-TNF 착체가 광전도성을 나타낸다는 것을 바탕으로하여 PQ-TNF 적층 시료의 광기전성 소자로서의 특성과 빛의 세기에 따른 광전 변환효율에 대하여 상세히 연구하였다.

실 험

PQ의 합성

PQ(II)는 아래 합성 경로에 보인 바와 같이 P_2O_5 /m-cresol 용액에서 4-amino-4'-acetyl-3-benzoyl diphenyl ether(I)의 자체 축합반응으로 중합하였다.¹¹ 이렇게 합성된 PQ 중합용액을 10%의 triethylamine (Junsei Chem. 1급)을 함유한 에탄올(Merck Co.) 용액에서 침전시킨 후, 미반응의 단량체와 촉매 잔유물을 에탄올로 24시간 이상 속슬렛 추출기를 사용하여 제거한 후 건조하였다. 정제된 PQ의 고유 점도 (inherent viscosity)는 30°C에서 클로로포름(Mallinckrodt Co.) 용매로 하였을 때 1.50 dl/g으로 측정되었다. 중합시 사용한 m-cresol은 Tedia사 제품을 61.0°C에서 진공 분별증류 하여 사용하였고, P_2O_5 는 Kanto사 제품을 구입하여 사용하였다.



시료의 제조

① 적층형 시료의 제조

유리판위에 진공도 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ torr에서 금을 반투명하게 진공 증착시켜 금전극($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$)을 형성한 후 이 금전극위에 PQ의 클로로포름 3 wt. % 용액을 스핀 코팅하고 45°C 전후의 온도에서 진공 건조하여 0.5~1 μm 두께의 필름을 얻었다. 다시 이 필름 위에 TNF의 메틸에틸케톤 2 wt. % 용액을 스핀 코팅하여 TNF의 얇은 막이 형성 되도록 하고 이

를 진공 건조 하였다. 이 막위에 알루미늄을 진공 증착시켜 원형 전극(dia. 1.5 cm)을 형성하여 직층형 시료를 제조하였다. 측정시에는 금 전극을 양으로 알루미늄 전극을 음으로 연결한 후 측정하였다.

② 균질 단층형 시료의 제조

PQ-TNF를 클로로포름에 용해하여 2.0 wt. % 농도의 용액을 만들었다. 이 용액을 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 의 유리판 위에 증착된 Indium Tin Oxide(ITO) 위에 도포하여 필름을 얻었다. 45°C 의 진공 건조기 내에서 ($10^2 \sim 10^{-1} \text{ torr}$) 완전히 건조되도록한 후 이 필름위에 다시 진공도 $10^6 \sim 10^{-5} \text{ torr}$ 에서 금을 반 투명하게 (광 투과도 약 30%) 진공 증착하여 금전극($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$)을 형성 시켜 제조하였다. ITO 와 금 두 전극을 도선으로 직류 전원에 연결하여 전기 전도도를 측정하였는데 이때 금 전극은 양으로, ITO 전극은 음으로 연결시켜 측정하였다.

전하이동착체의 분광분석

PQ 와 TNF의 전하이동착체 형성 여부를 확인하기 위해 일본 Shimadzu사의 UV-240 분광 분석기로 자외선 가시광선 분광 분석을 실시하였다. 시료는 PQ-TNF를 클로로포름에 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ 로 녹여 2, 500~3,000 rpm으로 석영판에 스핀 코팅하여 필름 상태로 흡수 스펙트럼을 얻었다. 측정시 사용한 TNF는 Aldrich사 제품을 아세트산으로 재결정하여 사용하였다.

광기전성의 측정

얇은 두께($1 \mu\text{m}$)로 제조한 직층형 시료에 $-3\text{V} \sim 3\text{V}$ 의 직류전압 범위에서 전류 변화를 조사하여 폐쇄 회로 전류(short circuit current: I_{sc})와 개방회로 전압(open circuit voltage: V_{oc})을 측정하였다. 측정시 광전도도와 암전도도는 시료의 전극양단에 직류전압(미국 Keithley사의 617 Programmable Electrometer)을 건 상태에서 정상 상태의 전류를 같은 Electrometer로 측정하였다. 광전도도 측정시 광원은 400 W 제논 램프(미국 Oriel 사의 66084 광원계와 6260 램프)에 water filter(동사의 61940)를 부착하여 사용하였고, 파장별 광전도도는 400 W 제논 램프에서 나온 빛을 단색화(동사의 77250 단색화 장치와 77

298 회절격자)하여 사용하였다.

광전도성의 측정

PQ-TNF 균질 단층형 시료의 광전도도와 암전도도는 시료의 전극 양단에 직류 전압(미국 Keithley사의 247 H. V. Supply)을 건 상태에서 정상 상태 전류를 Electrometer로 측정하였다. 광전도도 측정시 광원은 광기전성 측정시와 같다.

결과 및 고찰

앞서 지적한 바와 같이 PQ 는 물리적 성질이 탁월하며 범용 유기용매에 대한 용해도가 좋아 캐스팅이나 스핀코팅에 의해 필름을 쉽게 제조할 수 있는 등 양호한 가공성을 가지며 내열성도 뛰어나 광전도 소자로 사용하기에 좋은 물리적 성질을 갖음을 알 수 있다.¹¹

PQ를 단독으로 캐스팅하여 제작한 샌드위치형 시료에 전기장을 변화시키면서 암전류 밀도를 측정한 결과 PQ 자체의 암전도도는 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 계산되어 고분자 특유의 높은 절연성을 보였다. 한편 실내 조명조건의 백색 형광등 조사시(약 0.06 mW/cm^2) 전도도의 변화가 거의 관측되지 않았으며, 400 W 제논 램프의 강한 백색광(약 1.45 mW/cm^2)을 조사하였을 때 전도도가 2배 가량 증가하였다. 이러한 사실로부터 PQ 자체의 광전도성은 매우 미약한 것을 알 수 있었으며, 보다 높은 광전도성의 발현을 위해서는 착체형성 등의 방법을 통한 개질이 필요하므로,⁴ PQ가 전자공여체로서 전자수용체와 전하이동착체를 형성할 수 있음에 주목하였다.¹² 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼을 통하여 PQ가 TNF와 전하이동착체를 형성함을 알 수 있었고,¹² PQ와 TNF와의 전하이동밴드를 Fig. 1 에 나타내었다. 그림에서 보듯이 PQ는 400nm 에서 매우 적은 흡광도를 보였다.

한편 PQ와 TNF의 혼합물의 경우 400nm 부근에서의 흡광도가 크게 증가하였을 뿐 아니라, PQ 및 TNF 에서는 볼 수 없었던 새로운 영역에서 테일형태의 전하이동밴드를 보임으로서 두 물질 간의 전하

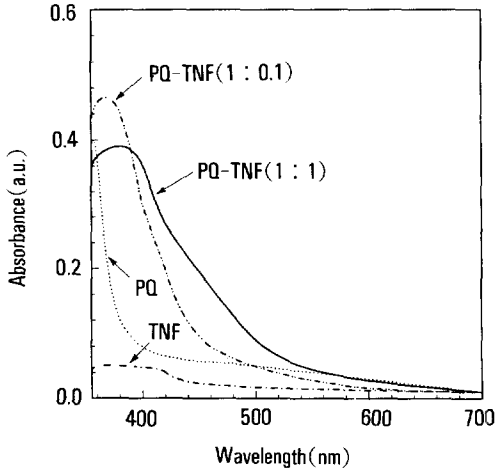


Fig. 1. Absorption spectra of PQ, TNF, and PQ-TNF in the solid state.

이동착체 형성을 확인할 수 있었다. 이러한 전하이동착체 형성은 많은 경우 육안으로 판별할 수 있는 색변화(가시광선 영역에서의 흡광도 변화)를 동반하므로 관찰에 의해서도 간접적으로 착체형성을 확인할 수 있다. 또한 파장에 따른 광전도도를 조사한 결과(Fig. 2) 전하이동밴드와 정확히 일치하지는 않으나 전하이동착체를 형성하는 400 nm 이상의 범위에서 현저한 광전류의 증가 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 PQ-TNF 전하이동착체 형성을 근거로 PQ를 TNF로 증감시켜 광전도성을 조사하였다.¹² 이때 PQ는 TNF와의 착체형성에 의해 암전도도가 순수한 PQ에 비해 약 100배 정도 증가하였다.

Fig. 3 에는 PQ와 TNF의 무게비가 1 : 0.4일 때 가해진 전기장(electric field)에 대한 암전류밀도(dark current density)의 변화를 나타내었다. 광조사시 전도도가 암전도도에 비해 약 100배 정도 증가하였고, 이것으로 PQ-TNF 전하이동착체가 광전도성을 나타낸다는 것을 확인하였다.¹²

Table 1에는 각 전기장에 따른 광전도도와 암전도도의 측정 결과를 나타내었다. 혼합비가 1 : 0.4와 1 : 0.5일 때 암전도도에 대한 광전도도의 비가 가장 크게 나타나는 것으로 이 조성비가 광전도성 재료로서의 최적 조성비임을 알 수 있었다.

또한 본 연구에서는 PQ-TNF 시스템이 계면의 착

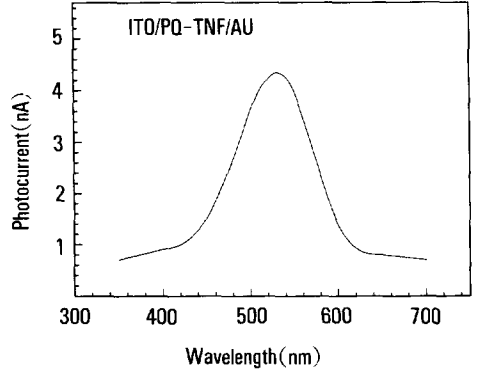


Fig. 2. Photocurrent variation with the change of spectral wavelength in PQ-TNF complexes.

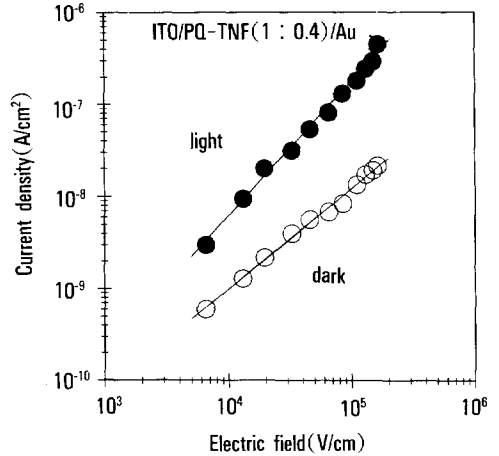


Fig. 3. Photo and darkconductivity of PQ-TNF complex(1 : 0.4 wt.%).

체형성에 의하여 광기전성이 나타남을 측정하였다. Fig. 4는 알루미늄과 금을 전극으로 하는 PQ-TNF의 샌드위치형 적층형 시료에 대해 $-3 \sim +3$ V의 직류 전압 범위에서 암전류를 측정한 것이다.

그림에서 보듯 금전극을 양(+전압)에 연결하였을 때와 극성을 반대로 하였을 때 같은 절대값의 전압에서 암전류값은 많은 차이를 보였다. 이러한 정류 현상(rectification)은 금속전극과 PQ-TNF 계면과의 barrier형성에 의한 것으로 광조사시 광전효과를 보일 수 있는 가능성을 시사한다. 실제로 PQ-TNF의 적층형 시료는 광전효과를 보였는데, Fig. 5, 6에는

Table 1. Photo and Darkconductivities of Various PQ-TNF Complexes

Doping ratio (PQ : TNF)	Electric field (V/cm)	Photo Conductivity (A/cm ²)	Dark Conductivity (A/cm ²)
1 : 0.1	2 × 10 ⁵	2.64 × 10 ⁻¹⁰	5.38 × 10 ⁻¹¹
	1 × 10 ⁵	9.20 × 10 ⁻¹¹	2.00 × 10 ⁻¹¹
	5 × 10 ⁴	3.85 × 10 ⁻¹¹	8.72 × 10 ⁻¹²
1 : 0.4	5 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁻⁶	3.1 × 10 ⁻⁸
	1 × 10 ⁵	1.9 × 10 ⁻⁷	1.1 × 10 ⁻⁸
	5 × 10 ⁴	7.6 × 10 ⁻⁸	6.3 × 10 ⁻⁹
1 : 0.5	5 × 10 ⁵	2.1 × 10 ⁻⁶	4.2 × 10 ⁻⁸
	1 × 10 ⁵	2.4 × 10 ⁻⁷	1.3 × 10 ⁻⁸
	5 × 10 ⁴	8.3 × 10 ⁻⁸	7.0 × 10 ⁻⁹
1 : 0.7	5 × 10 ⁵	8.0 × 10 ⁻⁶	2.8 × 10 ⁻⁷
	1 × 10 ⁵	9.6 × 10 ⁻⁷	6.3 × 10 ⁻⁸
	5 × 10 ⁴	1.6 × 10 ⁻⁷	1.9 × 10 ⁻⁸
1 : 1.0	5 × 10 ⁵	7.5 × 10 ⁻⁶	3.2 × 10 ⁻⁷
	1 × 10 ⁵	1.1 × 10 ⁻⁷	8.0 × 10 ⁻⁹
	5 × 10 ⁴	4.9 × 10 ⁻⁸	7.3 × 10 ⁻⁹

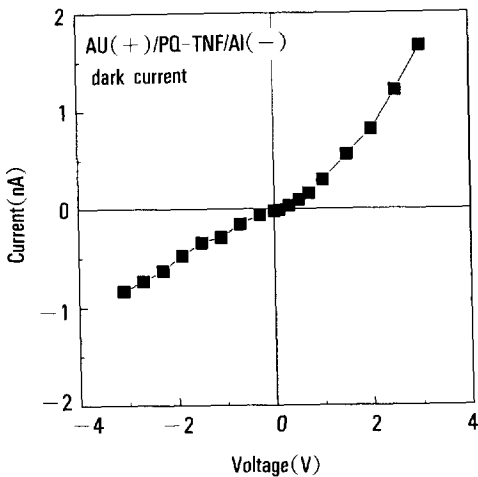


Fig. 4. Dark current-voltage characteristics of PQ-TNF double layered sample.

각각 PQ에 TNF를 스핀코팅한 시료로 광조사 조건에서 측정된 I-V 특성이 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 광세기 0.5~1.5 mW/cm²에서 광전류는 암전류보다 약 10²~10³ 배로 크게 증가 하였으며

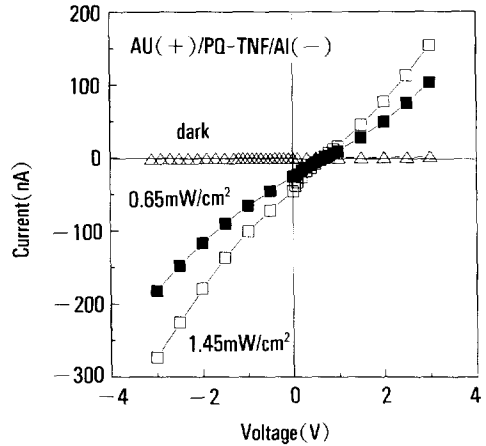


Fig. 5. Current-voltage characteristics of PQ-TNF double layered sample at the various irradiancie.

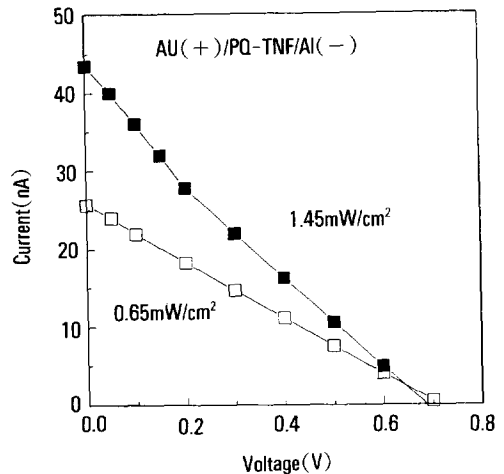


Fig. 6. Photovoltaic property of PQ-TNF double layered sample.

또한 0~7 V의 범위에서 광전소자로서의 거동을 뚜렷이 보였는데, 이는 알루미늄 전극과 접촉시 p형 반도체 특성을 보이는 몇몇 유기 고분자 광전소자의 거동과 유사하다.

이러한 광전효과는 일함수(work function)가 서로 다른 두 금속전극(금과 알루미늄)과 PQ-TNF 착체 계면 사이에 형성된 전위장벽(potential barrier)의 일종인 Schottky 장벽형성에 기인한 것으로 풀이된다. 이렇게 측정된 값을 다음 식에 대입하여 광전

변환효율(photovoltaic energy conversion efficiency, η)을 구하였다.¹³

$$\eta(\%) = 100 I_m V_m / P_i$$

I_m : photovoltaic current density

V_m : photovoltage at maximum power output

P_i : incident power density

위 식에 대입하여 얻은 광전 변환 효율은 광 세기 0.65, 1.45 mW/cm²일때 각각 2×10^{-2} , 3×10^{-2} %로 우수한 광전 변환효율을 나타내었다.

결 론

용해성과 제막성 그리고 열안정성등 물리적 성질이 우수한 폴리퀴놀린계 축합 고분자인 PQ는 전자 수용체로 작용하는 TNF와 전하이동착체를 형성하여 우수한 광전도성을 나타내었다. 무게비 1 : 0.4의 혼합비로 제조한 시료의 경우 가장 높은 광전 효율을 보였으며, 이 때 필름의 제막성이 매우 우수하며 실내 조명 조건하 10^5 V/cm에서 광전도도 대 암전도도의 비가 80이었다. 또한 PQ-TNF는 계면에서의 착체형성에 의해 뚜렷한 광기전성을 나타내었다. 금과 알루미늄 전극사이에 PQ 및 TNF를 적층하여 만든 광전 소자의 경우 개방회로 전압은 약 0.7 V, 광전 변환효율은 10⁻²%로 측정되었다.

참 고 문 헌

1. N. E. Wolff and J. W. Weigl, "Kirk-Othmer Encyc-

lopedia of Chemical Technology", 3rd ed., M. Grayson(Ed.), Vol. 8, pp. 794-826, Wiley-Interscience, New York, 1979.

2. 김낙중, 박수영, 고분자과학과기술, 1, 358 (1990).

3. 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.

4. A. V. Patsis and D. A. Seanor(Eds.), "Photoconductivity in Polymer : An Interdisciplinary Approach", Technomic Pub., Westport, 1976.

5. J. M. Pearson, Pure and Appl. Chem., 49, 463 (1977).

6. M. Ikeda, H. Sato, K. Morimoto, and Y. Murakami, *Photograph. Sci. Eng.*, 19, 60 (1975).

7. W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, 43, 5033 (1972).

8. 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.

9. Y. Takai and M. Ieda, "Developments in Polymer Photochemistry", N. S. Allen(Ed.), Vol.3, pp. 93-123, Applied Science, London, 1982.

10. M. Kryszewski, "International Symposium on Polymer for Advanced Technologies", M. Lewin (Ed.), pp. 199-224, VCH Pub., Weinheim, 1988.

11. K. A. Kim, S. Y. Park, Y. J. Kim, N. Kim, S. I. Hong, and H. Sasabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, accepted.

12. Y. J. Kim, K. A. Kim, S. Y. Park, N. Kim, and S. I. Hong, *Polymer(Korea)*, 15, 729 (1991).

13. K. Yamashita, T. Suzuki, and T. Hino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21(10), 1506 (1982).