

## Diphenoquinone 유도체의 합성과 전자이동도(I)

### Synthesis and Electron Drift Mobility of novel Diphenoquinones(I)

여기호\*, 차예진\*\*, 이태훈\*\*, 김범준\*\*\*, 손세모\*\*, 정수태\*

(Ki-Ho Yeo\*, Ye-Jin Cha\*\*, Tae-Hoon Lee\*\*, Beom-Jun Kim\*\*\*, Se-Mo Son\*\*, Su-Tae Chung\*)

#### Abstract

Some diphenoquinone(DQ) derivatives were synthesized and electron drift mobility of them measured by Time of Flight (TOF) apparatus. Electron drift mobility of DQ series is linearly on increasing electric filed dependent.

Drift mobility of ADQ mixture is  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  at  $1.1 \mu\text{m}$  thickness and  $8.1 \times 10^4 \text{V/cm}$ .

**Key Words** : Diphenoquinone, Time of Flight, Electron drift mobility

#### 1. 서 론

CTM(Carrier Transporting Material)재료는 electrophotography, 유기EL 디바이스, 광굴절 디바이스의 광 수집 물질로 많이 이용된다. 일반적으로 CTM은 저분자 화합물이 주종이다.

CTM은 두 가지 그룹인 HTM(Hole Transporting Material)과 ETM(Electron Transporting Material)으로 나누어진다. HTM은 쉽게 산화되고 정전하 특성을 가지며 ETM은 전자를 쉽게 받아들이고 부전하 특성을 가진다. 지금까지 HTM재료에 대해 많은 연구가 이루어져 있다.<sup>[1]</sup> 그러나 HTM에 비하여 ETM의 연구가 적으며 TMF, Fluorenone, Oxadiazole 정도이다.

그 이유로서는 HTM에 비하여 이동 능력이 떨어지고 바인더 고분자와의 상용성, 발암물질을 함유, 낮은 용해도 등의 이유로 연구 개발이 지연되고 있는 실정이다.

따라서 본 논문에서는 Quinone유도체의 출발

물질인 새로운 Phenol유도체를 합성한 후 ETM 재료인 Diphenoquinone 유도체를 문헌에 따라 합성하였다. 이들의 전자 드리프트 이동도를 TOF (Time of Flight)기법으로 고분자 내에서의 전자 드리프트 이동도를 측정하여 전자 드리프트 이동 현상을 Poole-Frenkel이론으로 해석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 원료물질

출발 물질인 Phenol 유도체, Allylbromide 등 본 연구에 사용된 출발물질과 용매들은 Aldrich사로부터 구입하였으며 정제 없이 사용하였다.

##### 2.2 2-allylphenol 유도체의 합성(1)

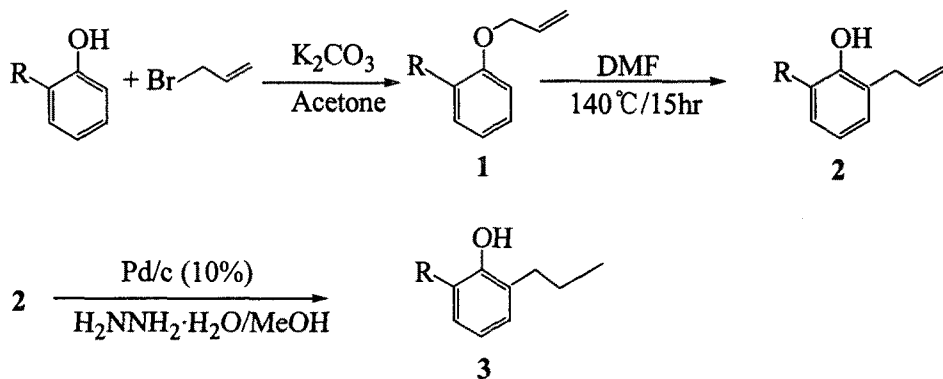
2-allylphenol 유도체의 합성은 문헌에 따라 합성하였으며 Scheme1에 합성 과정을 나타내었다.<sup>[2]</sup>

TLC상으로 Cleizen rearrangement된 것을 확인 후 정제 없이 다음 반응으로 진행하였다.

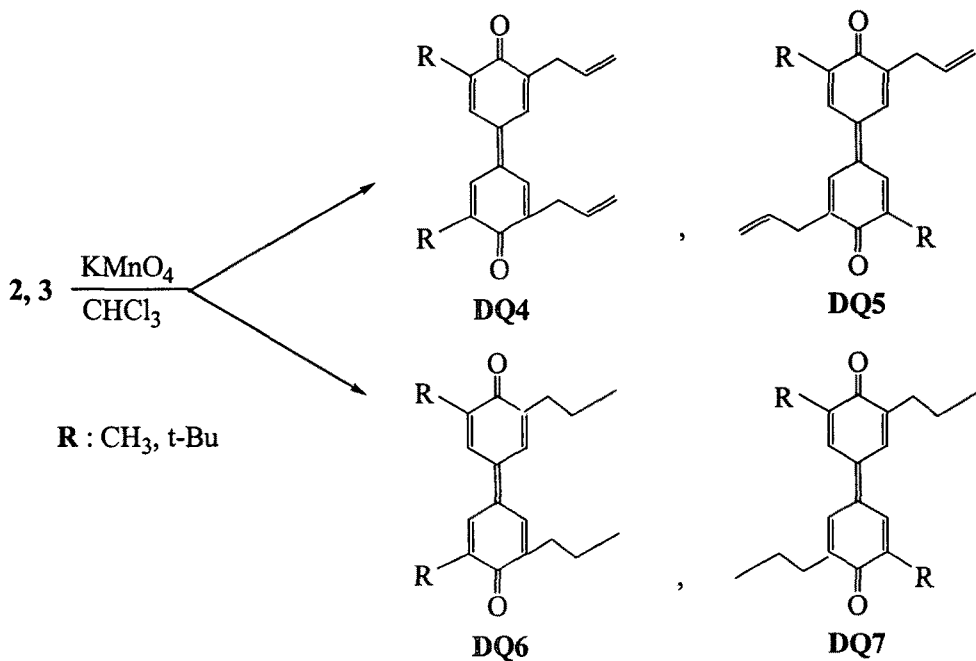
##### 2.3 2-propyl Phenol 유도체의 합성

500ml 둥근 삼구 플라스크에 2-allyl phenol(0.1mol) 유도체,  $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.3mol), dry- $\text{CH}_3\text{OH}$ (100ml) 혼합 후 Pd/C(10% : 10mmol)를 천천히 넣고 칼슘관을 냉각기에 설치 후 6hr 동안 교반하였다. 반응 종료 후 감압 필터를 한 후

\* : 부경대학교 전자공학과  
(부산시 남구 대연3동 599-1  
Tel : 051-620-6451  
E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)  
\*\* : 부경대학교 인체정보공학과  
\*\*\* : 삼성전자 디지털프린팅사업부



Scheme 1



Scheme 2

용매를 제거하여 정량적으로 2-propyl Phenol 유도체가 얻어졌다.

#### 2.4 Diphenylquinone유도체(DQ)의 합성

Diphenylquinone(DQ)유도체는 문헌에 따라 합성하였다.<sup>[3]</sup> TLC 및 NMR의 측정결과 allyl기 및 propyl가 cis 및 trans의 상태로 도입되어 이량체가 존재하였으며 본 논문에서는 이들을 분리하지 않고 실험에 사용하였다.

#### 2.5 디바이스 제작 및 측정

DQ유도체의 Cyclic Voltammetry(WPG100, WonA Tech)를 측정하였다. 시료의 준비는 전해질인 Tetrabutylammonium perchlorate(0.3mol)이 포함된 dry Acetonitrile 안에 DQ유도체(10<sup>-5</sup>mol)를 혼합하였다. working 전극과 counter 전극으로 백금을 사용하였고, reference 전극으로는 Ag/AgCl<sup>-</sup>을 사용하였다.

DQ유도체의 전자 드리프트 이동도를 TOF기법으로 측정하였다. 이동도를 측정하기 위한 디바이

스 제작은 Fig. 1과 같이 준비하였다. 먼저 CGM (Carrier Generation Material)층은 THF 용매를 사용하여 Oxatitanium phthanlocyanice( $\alpha$ -type) (TiOPC)와 PVB를 1:1로 사용하여 1wt%로 만들었다. 그리고 CTM층은 DQ유도체와 poly(4,4'-cyclohexylidene diphenyl carbonate) (PC-Z)를 5wt%의 농도로 만들었다. PC-Z와 DQ 유도체의 비율은 1 : 0.1로 하였다. 이 두 용액을 spin coter를 사용하여 먼저 ITO Glass 위에 CGM(<math>0.2 \mu\text{m}</math>)층을 코팅하고 그 위에 CTM층으로 DQ유도체가 도핑된 PC-Z를 코팅하였다.(약 1.1  $\mu\text{m}$ ) 증착된 시료는 실온에서 24시간 이상 건조하였다. 전극으로는 Al을 진공 증착기를 사용하여 증착하였다.

샘플은 377nm의 펄스를 가지는 N<sub>2</sub> 레이저 (VSL-337ND-S Nitrogen Laser)를 Function Generator를 사용하여 385nm/s의 간격으로 CGM에 가하였다. 가해진 전압은 dc Power Supply (UNICORN, VP-300)를 사용하여 샘플에 펄스를 인가하기 전에 가해주었다. 이렇게 검출된 펄스의 교차점을 이용하여 전송시간( $t_T$ )을 측정하였으며, 이동도의 계산은 식(1)의 방정식으로 계산하였다.<sup>[4]</sup>

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

( $\mu$ 는 이동도, L은 박막의 두께,  $t_T$ 는 전송시간, V는 가해진 전압)

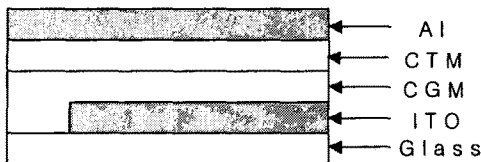


Fig. 1. Device for measuring the mobility

### 3. 결과 및 고찰

전자화학적 redox특성은 Fig. 2에 대표적으로 DQ4를 나타내었다. DQ4의 이산화 에너지  $I_p$  및 전자전하력  $E_a$ 의 값은 산화·환원의 측정으로 구할 수 있는데 이들의  $I_p$ 와  $E_a$ 의 측정은 식(2)의 방정식으로 구할 수 있다.<sup>[5]</sup>

$$\begin{aligned} IP &= E^{ox} + 4.4 \text{ eV} \\ EA &= E^{red} + 4.4 \text{ eV} \quad \text{-----(2)} \end{aligned}$$

여기서  $E^{ox}$ 와  $E^{red}$ 는 각각  $\text{Ag}/\text{AgCl}^-$  기준전극에 대한 산화와 환원의 시작 위치 에너지이다. DQ4 (R:t-Bu 10wt%) 환원점의 시작은 약 -0.8eV이며 전자전하도( $E_a$ )는 3.6eV로 측정되었다.

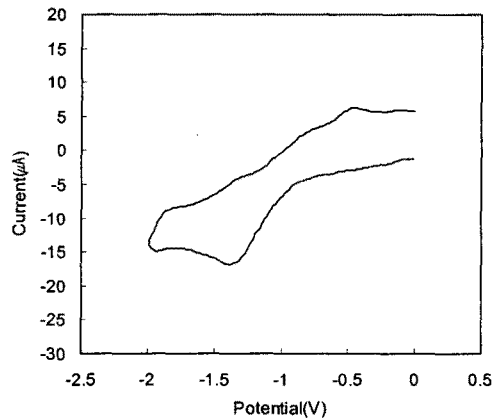


Fig. 2. Cyclic voltammogram at a scan rate of 20mv/s for DQ4(R:t-Bu, 10wt%)

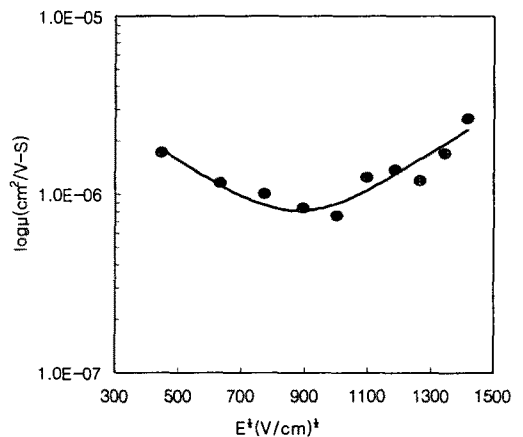


Fig. 3. Field dependence of drift mobility for DQ(R:t-Bu, 10wt%)

Fig. 3에 전자 드리프트 이동도의 전계 의존성을 나타내었다. DQ4(R:t-Bu, 10wt%)의 전자 드리프트 이동도의 전계에 대한 의존성은 인가된 전계가 증가할수록 이동도는 선형적으로 증가함을 보이고 그 이동도는 약  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 나타났다.

본 논문에서는 신규의 Diphenquinone 유도체를

합성하고 TOF(Time of Flight)기법을 사용하여 그들의 전자드리프트 이동도를 구하였으며, 그 결과 DQ4(R:t-Bu, 10wt%)의 전자드리프트 이동도는 전계에 따라 선형적으로 증가하였고 그 측정치는 약  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 였다.

#### 참고 문헌

- [1] H. Sato, H. Masaaki, K. Okamoto, K. Ogino, and Y. Pei, "Synthesis and characterization of electron transporting polymers having thioxanthene derivatives", *Synthetic Metals*, 105, pp. 55-60, (1999)
- [2] B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith and A. R. Tatchell, "VOGEL'S: Textbook of Practical Organic Chemistry", *Longman scientific and Technical*, FIFTH EDITION, pp. 976-978, (1989)
- [3] J.M. Maud, M.E. Cooper and D.M. Haynes, "1,3-Linked Polyaromatics 3 : Extended Diphenoquinones", *Synthetic Metals*, 71, pp. 1939-1940, (1995)
- [4] B. Chen and S. Liu, "Measurement of electron/hole mobility in organic/ polymeric thin films using modified time-off-flight apparatus" *Synthetic Metals*, 91, pp. 169-171, (1997)
- [5] H. Meng and W. Huang, "Novel photoluminescent polymer containing oligothiophene and *m*-phenylene-1,3,4-oxadiazole moieties : Synthesis and spectroscopic and electrochemical studies", *J. Org. Chem*, 65, pp. 3894-3901, (2000)