

주사슬에 설편기를 함유하는 전기발광 공액 고분자의 합성과 특성분석

강민성 · 정호국 · 박수영[†] · 김장주

서울대학교 재료공학부

(2005년 2월 15일 접수, 2005년 6월 14일 채택)

Synthesis and Characterization of Electroluminescent Conjugated Polymers Containing Sulfone Group in the Main Chain

Min Sung Kang, Ho Kuk Jung, Soo Young Park[†], and Jang-Joo Kim

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University,

San 56-1, Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

(Received February 15, 2005; accepted June 14, 2005)

초록 : 중합체의 공액길이를 제어하고 이들이 갖는 에너지 준위를 조절하며, 발광성능향상과 발광과장을 조절하려는 목적으로 설편기가 포함된 페닐렌-비닐렌계의 새로운 전기발광 고분자들을 Wittig 중합을 통해 합성하였다. 합성된 고분자들은 일반 유기 용매에 좋은 용해성을 보였고 400 °C 정도의 초기분해온도와 200 °C 전후의 높은 유리전이온도를 가짐으로써 열적 안정성이 매우 높음을 확인하였다. 각각의 고분자는 용액과 필름상태에서 모두 설편기의 꺾임에 의해 공액길이가 짧아질수록 UV 흡수와 발광 스펙트럼이 단파장으로 이동하였고 이를 통해 설편기가 효율적으로 발광과장을 제어하는 것을 확인하였다. 또한 CV측정과 이론적인 계산을 통해 전자친화도가 큰 설편기에 의해서 합성된 고분자들의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위가 상대적으로 낮아짐으로써 소자의 전기발광특성이 향상됨을 확인하였다.

Abstract: As a new class of electroluminescent (EL) polymers, PPV-based polymers containing sulfone group in the main chain were synthesized through Wittig polymerization reaction to control π -conjugation length and energy levels for predictable light emission and enhanced device performance. These EL polymers showed good solubility in common organic solvents and high thermal stability with initial decomposition temperature of ca. 400 °C and glass transition temperature around 200 °C. Emission colors were tuned from green to deep blue by reducing π -conjugated length between sulfone groups. It was also noted from the cyclic voltammetry (CV) measurements and semiempirical calculations that sulfone group with high electron affinity effectively lowered HOMO-LUMO energy levels to enhance EL device performance.

Keywords: electroluminescence, sulfone, charge carrier balance, PPV.

1. 서론

최근 광통신과 멀티미디어 분야의 빠른 성장에 따라 ‘광자(photon)→전자(electron)’ 또는 ‘전자→광자’의 에너지 변환을 이용하는 광전자(optoelectronics) 소자가 현대 정보 전자 산업의 성장동력이 되고 있다. 이러한 광전자 소자를 목지한 기능성 신소재의 개발은 광섬유를 이용한 고속 광통신, 광자기 디스크와 같은 고밀도 대용량 정보기록, 그리고 반도체 부품의 광접속(optical interconnect) 등에서 부분적으로 기술개발과 상용화가 활발히 이루어지고 있으며 보다 고차적인 신개념의 광정보처리와 통신, 그리고 기록에 대한 연구도 의욕적으로 수행되고 있다.¹³ 이러한 광전자 기술의 눈부신 발전에 따라 광을 발생시키는 발광소자에 대한 요구성능도 점차 고도화되고 있으며, 특히 기존의 액정표시소자(LCD)로 대표되는 평판표시소자에 있어 보다 고선명, 고화질, 고속응답, 대화면의 고성능 발광소자를 실현하기 위해 다각적인 연구노력이 경주되고 있는데, 이들 중에서도 고분자계 전기발광 소자의 실용화가 일부 개시되었다.

고분자에 의한 전기발광(electroluminescence, EL) 현상은 1990년에 Cambridge의 R. H. Friend 교수팀에 의해 처음 발견된 후⁴ 전세계적으로 활발히 연구되고 있으며 비교적 짧은 기간임에도 불구하고 가시광 영역에서의 효율이 기존의 무기물 반도체로 만들어진 발광 다이오드(light-emitting diode, LED)를 능가하는 고분자 LED가 개발되었을 뿐만 아니라 color display에 필요한 적색, 녹색 및 청색 LED가 개발되었다. 특히 전기발광 고분자소자는 무기재료에 비하여 낮은 구동전압, 고효율 삼원색 발광에 의한 전색화(full-color) 표시, 빠른 응답속도, 높은 표시 품질 등의 장점을 가지고 있으며 뛰어난 가공성으로 평판 대형 디스플레이의 제조가 가능하다.⁵⁶ 또한 분자 구조의 단순성과 분자 설계에 의한 다각적인 화학 구조의 제어를 통해 소자의 효율향상을 도모할 수 있는 장점도 아울러 가지고 있다. 이러한 고분자계 전기발광소자의 동작원리는 실용의 발광 다이오드와 마찬가지로 전극으로부터의 전하주입과 이의 이동, 그리고 상대극성 전하와의 재결합에 의한 여기상태의 형성과 이로부터의 후속 형광방출이라는 복합적인 과정으로 설명된다. 따라서 우수한 전기발광성 고분자로서 갖추어야 할 기본적인 요건은 형광성, 전하이동(전도)성, 그리고 분자에너지 준위에 의존하는 전극으로부터의 전하주입특성

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: parksy@snu.ac.kr

이 대표적이라 할 수 있다.⁷ 그러나 일반적으로 이러한 세가지의 기본성능을 단일 고분자 구조에서 기대하기는 매우 어렵기 때문에 실제로 고분자 재료가 LED나 정보디스플레이에 사용되기 위해서 발광소자의 신뢰성과 함께 발광 효율의 향상을 높일 수 있는 방법들이 다각적으로 연구되어왔다.^{8,9}

고분자 내에서의 운반자(carrier) 이동도에 대한 연구보고들에 의하면 일반적 π -공액 고분자가 갖는 비교적 낮은 전자친화력에서 예상되는 바와 같이 정공이 전자보다는 쉽게 이동한다는 여러 가지 실험적 증거가 있다.^{10,11} 이럴 경우 고분자 박막 내의 정공의 이동거리가 전자에 비해 길어져서 여기자의 형성은 고분자와 음극 계면에 가까운 영역에서 일어나게 되는데 이러한 전극 부근은 여기자의 비발광 소멸이 많이 발생되는 영역이므로 결국 이러한 전자와 정공의 이동도 차이는 소자의 양자효율을 떨어뜨리게 된다. 따라서 소자효율의 향상을 위해서는 고분자 박막 내로의 전자, 정공의 주입과 이동에 균형을 꾀하는 것이 필요하다. 이상적인 전기발광 소자는 양극 및 음극 금속들의 Fermi 준위 일함수와 고분자의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 및 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital) 준위가 각각 일치하여 운반자 주입의 에너지 장벽이 없도록 하는 것이다. 이와 같은 관점에서 소자의 양자효율을 증대시키기 위한 방법은 크게 세 가지가 있는데 첫번째 방법은 칼슘(Ca)이나 마그네슘(Mg)과 같은 일함수가 작은 금속을 사용하여 고분자의 LUMO 준위와 음극의 Fermi 준위를 맞추는 것이다.¹² 그러나, 일함수가 작은 금속은 공기나 습기에 약한 결함을 가지고 있어서 사용에 제약을 받는다. 두번째 방법은 밴드갭이 상이한 두 개 이상의 고분자를 써서 이중 접합 구조의 다층형 소자를 만드는 것이다.^{13,14} 이러한 이중 접합 구조의 경우에 여기자의 생성영역이 발광층과 전자수송층 계면 근처로 고정되어 전극 근처에서의 여기자의 비발광 소멸이 줄어들며, 정공이 계면에 축적됨으로써 전자수송층에서부터 접근하는 전자의 정공과의 만남이 보다 효과적으로 이루어지고 또한 동시에 이 부근에서 발생하는 공간 전하장의 영향으로 음극으로부터의 전자의 주입이 용이해지는 부수적인 효과도 있게 된다. 그러나 이런 다층 접합 구조의 소자는 고분자의 경우 주로 스핀코팅에 의해서 이루어지기 때문에 쉽게 제작하기 어렵다는 제약이 따른다. 세번째 방법은 알루미늄(Al)과 같은 금속을 음극으로 사용하면서 전자친화력이 큰 $-CN$,^{15,16} $-F$,^{17,18} oxadiazole¹⁹ 등의 기능성기를 갖는 발광고분자를 사용하는 것이다. 이러한 고분자들은 전자친화도가 큰 작용기들을 고분자사슬에 도입하는 것이 일반적이며 CN-PPV와 같이 PPV의 주사슬에 니트릴기를 도입하여 고분자의 LUMO 준위를 PPV에 비해 0.9 eV 정도 낮춤으로써 전자에 대한 에너지장벽의 높이가 줄어들어 알루미늄을 전극으로 사용한 경우와 칼슘을 사용한 경우 거의 비슷한 양자 효율을 보인 것을 그 예로 들 수 있다.¹⁵ 그러나 이와 같은 전자친화도가 큰 작용기를 고분자사슬에 도입하는 경우에는 실제 발광파장이 장파장쪽으로 크게 이동하기 때문에 효율이 높은 청색 발광의 고분자를 얻기에는 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 PPV의 주사슬에 전자친화도가 큰 설펀기를 도입함으로써 정공과 전자의 주입의 에너지 준위를 조절하고 또한 설펀기의 꺾임구조를 통하여 실질적인 π -공액길이를 조절하여 발광파장을 제어할 수 있는 새로운 전기발광 고분자를 설계하여 합성하고 그 특성을 분석하고자 하였다. 이를 위하여 설펀기를 중심으로 π -공액길이를 조절한 고분자를 각각 합성하여 Figure 1에서와 같이 PPVS0, PPVS1, PPVS2라 명명하였고 PPVS2의 중간에 니트릴기가 포함된

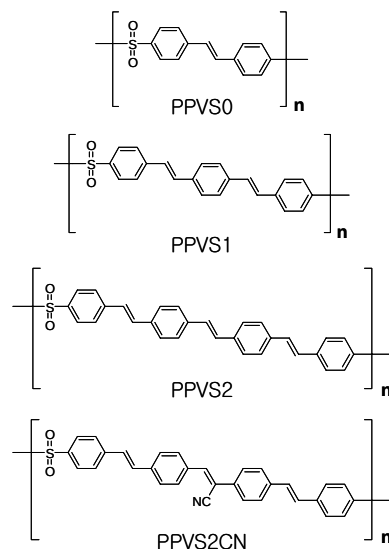


Figure 1. Electroluminescent polymers with sulfone group in the main chain.

고분자를 PPVS2CN이라 명명하였다.

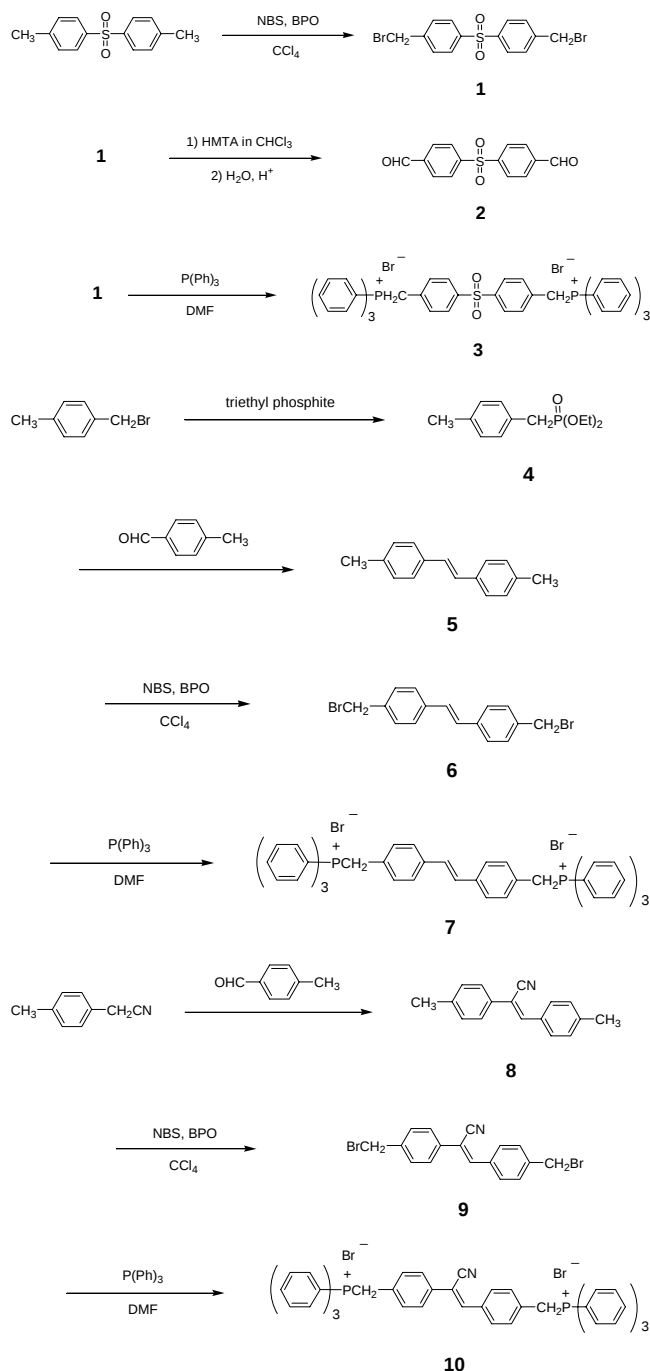
2. 실험

2.1 단량체의 합성

Bis(bromomethyl-*p*-phenyl)-sulfone (1): *p*-tolyl sulfone(10 g, 41 mmol)과 *N*-bromosuccinimide(22 g, 123 mmol)를 250 mL의 CCl_4 에 녹이고 benzoyl peroxide(0.1 g, 0.41 mmol)를 투입하였다. 이 용액을 24시간 동안 환류교반한 후 냉각시켰다. 감압 여과에 의해 얻어진 용액을 과량의 물로 세척하고 anhydrous magnesium sulfate로 건조한 후 용매를 제거하여 노란색의 고체를 얻었다. 얻어진 고체는 더 이상의 정제과정없이 다음 단계의 반응에 사용되었다. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) 7.91 (d, 4H), 7.53(d, 4H), 4.46(s, 4H); IR(KBr, cm^{-1}) 1303(S=O), 1151(S=O).

Bis(formyl-*p*-phenyl)-sulfone (2): 1(5 g, 12.4 mmol)과 hexamethylenetetramine(5.2 g, 37.2 mmol)을 클로로포름 80 mL에 녹이고 12시간 동안 환류교반하였다. 상온으로 냉각한 후 반응물을 여과하여 흰색의 salt를 얻었다. 진공건조기에서 하루를 건조한 salt를 H_2O /acetic acid(1/1, v/v) 60 mL에 녹이고 24시간 동안 환류교반한 후 5 mL의 HCl을 투입하였다. 1시간을 더 반응한 후 상온으로 냉각하고 과량의 물에 침전시켰다. 이를 1 N의 NaOH 용액으로 중화하고 클로로포름을 사용하여 추출하였다. 감압하에 클로로포름을 제거하고 얻어진 생성물을 column chromatography(silica gel, ethyl acetate/n-hexane = 1/1)로 정제하여 0.48 g(Y = 14%)의 흰색 고체 2를 얻었다. 1H NMR(DMSO- d_6 , 300 MHz) 10.09(s, 2H), 8.23(d, 4H), 8.13(d, 4H); IR(KBr, cm^{-1}) 1710(C=O), 1330(S=O), 1157(S=O); Elem anal. Found(Calcd) : C, 61.65(61.30); H, 3.57(3.67).

Bis(bromomethyl-*p*-phenyl)-sulfone triphenyl phosphonium salt(3): 1(5 g, 12.4 mmol)과 triphenyl phosphine(9.6 g, 37.2 mmol)을 30 mL의 DMF에 녹이고 2시간 동안 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 이것을 교반되고 있는 300 mL의 에테르에 서서히 부어 침전을 발생시



Scheme 1. Synthetic scheme of monomers.

켰다. 이를 여과하여 얻은 갈색의 고체를 과량의 에테르로 세척한 후 에탄올로 재결정하여 7 g(Y=60%)의 노란색 고체 3을 회수하였다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$ 7.38-7.80(m, 38H), 5.58(d, 4H); IR (KBr, cm^{-1}) 1442(P-CH₂); Elem anal. Found(Calcd) : C, 63.91(64.66); H, 4.26(4.56).

(4-Methyl-benzyl)-phosphonic acid diethyl ester (4): 4-methylbenzyl bromide(12 g, 64.8 mmol)를 triethyl phosphite(20 mL, 117 mmol)에 녹이고 100 °C에서 12시간 동안 교반시켰다. 반응하지 않은 triethyl phosphite와 ethyl bromide를 감압하에 제거하였다. 얻어진 무색의 액체 4는

더 이상의 정제과정 없이 다음 단계에 사용되었다. $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz})$ 7.18(d, 2H), 7.11(d, 2H), 3.95(q, 4H), 3.15(s, 1H), 3.08(s, 1H), 2.32(s, 3H), 1.25(t, 6H).

1,2-Di-*p*-tolyl-ethene (5) : THF/DMF(4/1, v/v) 100 mL에 sodium hydride(60% oil-dispersed, 3.6 g, 90 mmol)을 분산시키고 4(15.7 g, 64.8 mmol)를 투입하였다. 여기에 *p*-tolualdehyde(7.81 g, 65 mmol)를 투입하고 55 °C로 승온한 후 1시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각한 후 물 500 mL에 침전하여 1 N의 HCl 수용액으로 중화하였다. 생성된 고체를 여과를 통해 회수하고 과량의 물로 세척하였다. 이를 진공 건조기에서 건조시킨 후 에탄올로 재결정하여 8.2 g(Y=61%)의 흰색 결정을 얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 300 \text{ MHz})$ 7.47(d, 4H), 7.18(d, 4H), 7.15(s, 2H), 2.31(s, 6H); IR(KBr, cm^{-1}) 1516(C=C); Elem anal. Found (Calcd) : C, 91.60 (92.26); H, 6.23 (7.74).

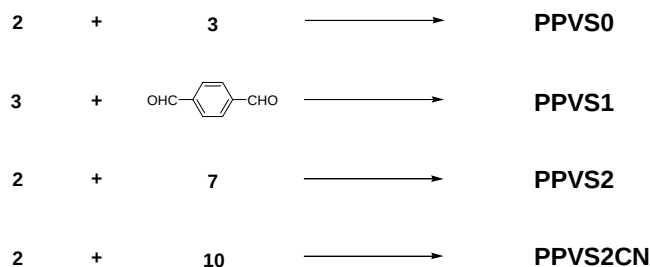
1,2-Bis-(4-bromomethyl-phenyl)-ethene (6): CCl_4 150 mL에 5(3.0 g, 14.4 mmol)를 녹이고 여기에 *N*-bromosuccinimide(7.7 g, 43.2 mmol)와 benzoyl peroxide(0.14 g, 0.56 mmol)를 투입하였다. 이 용액을 24시간 동안 환류교반한 후 냉각시키고 여과에 의해 얻어진 노란색의 액체를 과량의 물로 세척하였다. 이를 건조하고 용매를 제거하여 노란색의 고체를 얻었다. 얻어진 고체는 더이상의 정제 과정없이 다음 반응에 사용되었다. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 300 \text{ MHz})$ 7.65(d, 4H), 7.49(d, 4H), 7.47(s, 2H), 4.73 (s, 4H).

1,2-Bis-(4-bromomethyl-phenyl)-ethene triphenyl phosphonium salt (7): 6(5.6 g, 15.3 mmol)과 triphenyl phosphine(12.0 g, 46 mmol)을 DMF 40 mL에 녹이고 2시간 동안 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨 후 반응액을 교반되고 있는 400 mL의 에테르에 서서히 부어 침전을 발생시켰다. 이를 여과하여 얻은 갈색의 고체를 과량의 에테르로 세척한 후 에탄올로 재결정하여 2.9 g(Y=21%)의 갈색 고체 7을 얻었다. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 300 \text{ MHz})$ 6.93-7.91(m, 40H), 5.15(d, 4H); IR (KBr, cm^{-1}) 1516(C=C), 1443(P-CH₂); Elem anal. Found (Calcd): C, 67.34(70.12); H, 4.94 (4.98).

2,3-Di-*p*-tolyl-acrylonitrile (8): 180 mL의 *tert*-butanol에 potassium *tert*-butoxide(10.1 g, 90 mmol)를 분산시키고 여기에 4-methylbenzyl cyanide(8 g, 61 mmol)와 *p*-tolualdehyde(8.4 g, 70 mmol)를 투입한 후 55 °C로 승온하였다. 2시간 동안 반응한 후 과량의 물에 침전을 발생시키고 1 N의 HCl 수용액으로 중화하였다. 여과를 통해 생성된 고체를 회수하고 건조한 후 에탄올로 재결정하여 7.8 g(Y=55%)의 8을 회수하였다. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 300 \text{ MHz})$ 7.95(s, 1H), 7.84 (d, 2H), 7.65(d, 2H), 7.35(d, 2H), 7.32(d, 2H), 2.37(s, 6H); IR(KBr, cm^{-1}) 2218(nitrile), 1516(C=C); Elem anal. Found(Calcd): C, 86.83(87.52); H, 5.00(6.48); N, 5.98 (6.00).

2,3-Bis-(4-bromomethyl-phenyl)-acrylonitrile (9) : CCl_4 50 mL에 8(3.0 g, 12.9 mmol)을 녹이고 여기에 *N*-bromosuccinimide(6.9 g, 38.7 mmol)와 benzoyl peroxide(0.12 g, 0.5 mmol)를 투입하여 24시간 동안 환류교반시킨 후 냉각시켰다. 여과를 통해서 얻은 액체를 과량의 물로 세척하고 건조하였다. 감압하에 용매를 제거하여 노란색의 고체를 얻었고 더 이상의 정제과정 없이 다음 단계의 반응에 사용되었다. $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, 300 \text{ MHz})$ 8.08(s, 1H), 7.96(d, 2H), 7.91(d, 2H), 7.61(d, 2H), 7.59(d, 2H), 4.76(s, 4H).

2,3-Bis-(4-bromomethyl-phenyl)-acrylonitrile triphenyl phosphonium salt(10): DMF 30 mL에 9(4 g, 10.2 mmol)와 triphenyl phosphine(8.1 g, 31 mmol)을 녹이고 2시간 동안 환류교반하였다. 상온으로 냉각시킨



Scheme 2. Polymerization of EL polymers with sulfone group.

후 300 mL의 에테르에 서서히 부어서 침전을 생성시키고 여과를 통해 이 고체를 회수하였다. 얻어진 고체를 과량의 에테르로 세척하고 에탄올로 재결정하여 2.3 g(Y=25%)의 노란색 고체 **10**을 얻었다. ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) 7.07-7.97(m, 39H), 5.24(d, 4H); IR(KBr, cm^{-1}) 2214(nitrile), 1516(C=C), 1439(P-CH₂); Elem. anal. Found(Calcd): C, 67.23(69.52); H, 4.10(4.73), N, 1.68(1.53).

2.2 중합

Bis(formyl-*p*-phenyl) sulfone (**2**) (0.6 g, 2.1 mmol)과 bis(bromomethyl-*p*-phenyl)-sulfone triphenyl phosphonium salt (**3**) (2.0 g, 2.1 mmol)을 클로로포름/에탄올(v/v, 2/1) 혼합용매에 녹였다. 질소 기류하에서 potassium *tert*-butoxide(0.6 g, 0.5 mmol)를 에탄올 20 mL에 녹여 이를 클로로포름 20 mL와 함께 반응액에 서서히 적하하였다. 상온에서 12 시간 동안 교반시켜 중합반응을 수행한 후 500 mL의 메탄올에 부어 고분자를 침전시켰고 이를 감압여과에 의해 회수하였다. 이어 소량의 THF에 녹인 후 메탄올에 재침전하는 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 해서 중합체 PPVS0를 0.39 g(Y=77%)을 얻었으며 PPVS1, PPVS2, PPVS2CN 등의 다른 고분자들도 이와 유사하게 중합하였다 (Scheme 2).

2.3 PL과 EL 시편의 제작 및 측정

용액상태에서의 photoluminescence(PL)는 1,1,2,2-tetrachloroethane을 용매로 하여 각 중합체의 10^{-4} M의 용액을 만들어 측정하였다. 필름 상태의 PL은 각 중합체를 1,1,2,2-tetrachloroethane에 1.5 wt%로 녹인 후 이것을 0.2 μm syringe filter로 여과하고 여과액을 quartz 표면 위에 스핀코팅하여 측정하였다. EL 측정은 ITO(indium-tin-oxide)가 입혀진 유리 표면 위에 고분자용액을 스핀코팅하여 필름을 얻고 여기에 알루미늄을 진공증착하여 전극의 단면적이 지름 1 mm인 단층 EL소자를 제작하였다.

PL과 EL의 측정에는 monochromator(Spex 270M)와 current/voltage source(Keithley 236), optical powermeter(Newport 818-SL)를 사용하였으며 모든 실험은 상온에서 진행되었다.

2.4 Cyclic Voltammetry(CV) 측정

중합체들의 이온화에너지는 EG&G Princeton Applied Research의 model 362를 이용하여 Ag/AgCl 전극과 보정표준시료로 ferrocene/ferrocenium redox system(-4.8 eV)을 사용하여 상온에서 20 mV/s의 scan rate로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 중합 및 열적 성질

각각의 단량체들에 대한 합성은 ^1H NMR, FT-IR, 원소분석과 질량

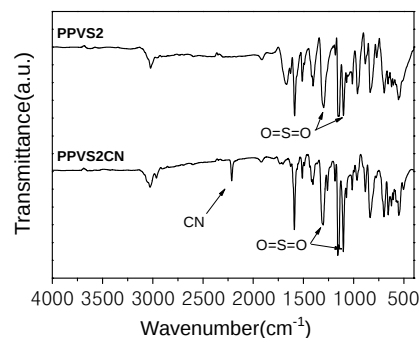


Figure 2. IR spectra of PPVS2 and PPVS2CN.

Table 1. Summary of Polymerization Results

	PPVS0	PPVS1	PPVS2	PPVS2CN
Yield(%)	77	42	60	69
M_n	1700	2000	6200	2100
M_w	2400	3500	8200	4700
PDI	1.41	1.75	1.30	2.23

Table 2. Thermal Properties of EL Polymers

	PPVS0	PPVS1	PPVS2	PPVS2CN
$T_g(^{\circ}\text{C})$	198	180	187	198
$T_d(^{\circ}\text{C})$	407	420	414	410

분석 등을 통해 확인하였고 단량체들의 중합은 잘 알려진 Wittig 중합법을 사용하였다. Aldehyde 단량체와 phosphonium salt 단량체의 비율은 1 : 1로 하였고, 용매로는 클로로포름/에탄올(v/v, 4/3) 혼합용매를 사용하였다. 특히 PPVS2CN의 경우 반응성이 큰 니트릴기가 중합 과정 후에도 남아있음을 IR로 확인하였으며(Figure 2), ^1H NMR의 경우에도 중합체에서는 aldehyde 단량체의 10.09 ppm에서의 proton 피크와 phosphonium salt들의 phosphine proton 피크가 사라지는 것을 통해 중합이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 중합체들은 용해성이 다소 떨어져서 클로로포름, 아세톤, 에탄올 등에는 녹지 않았으며, THF, DMF, DMSO 등에는 부분적으로 녹았다. 그러나, NMP와 1,1,2,2-tetrachloroethane에는 용해성이 좋아서 용액을 만드는 것이나 고분자 필름을 얻는 데는 문제가 없었다. GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 분자량을 측정하였고 이에 대한 결과를 Table 1에 정리하였다. 합성된 중합체들의 분자량은 낮았으나 스핀코팅을 통해서 균일한 광학적 투명성을 갖는 고분자 필름을 얻기에는 충분하였다.

얻어진 중합체들의 열적 안정성에 대한 결과는 Table 2에 정리하였다. TGA(thermogravimetric analysis) 측정시 초기분해온도(T_d)가 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 매우 높은 열적 안정성을 가짐을 확인하였고 DSC(differential scanning calorimetry) 측정을 통한 유리전이온도(T_g)도 180 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 높은 값을 보여주었다. 실제 전기발광소자의 작동시 줄(Joule) 열의 발생으로 인해 소자안정성이 고분자의 열적안정성에 많은 영향을 받는다는 것을 고려해 볼 때 본 연구에서 합성된 고분자들의 전기발광소자용 고분자로서의 잠재적 우수성을 확인할 수 있었다.²⁰

3.2 중합체의 광학적 특성

Figure 3은 발광고분자의 용액상태에서의 UV 흡수스펙트럼을 보여준다. 용액상태의 스펙트럼을 보면 PPVS0에서 PPVS2로 가면서 실제 공액길이가 늘어나면서 λ_{max} 와 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 가 장파장쪽으로 약 30 nm

정도씩 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이를 통해 발광의 기본단위가 되는 페닐렌-비닐렌의 공액길이가 고분자주사슬에 삽입된 설펀기에 의해서 효과적으로 제어되었음을 알 수 있다. 이와 같은 경향성은 필름상태의 측정에서도 비슷하게 나타났으며 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 는 약 10 nm 정도씩 증가한 값을 보였다. PPVS2CN의 경우에는 유사구조인 PPVS2에 비하여 λ_{max} 와 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 가 단파장쪽으로 수 nm 이동하는 것이 관찰되는데 이것은 니트릴기의 도입으로 용액상에서는 stilbene 구조의 평면성(planarity)이 감소하여 실제로 유효한 공액길이가 줄어든 것에 기인하며 이것은 이론적인 계산에서도 확인되었다.

PL의 경우에도 대체로 UV 흡수스펙트럼에서와 같은 경향성을 보였으며 최대 발광파장은 400 nm의 deep blue부터 530 nm의 green에 이르기까지 공액길이가 길어짐에 따라 장파장쪽으로 이동하였다(Table 3). 또한 특징적으로 vibronic 피크들이 관찰되었는데(Figure 4) 이것은 고분자의 π -공액결합 에너지 준위의 vibronic structure에 기인

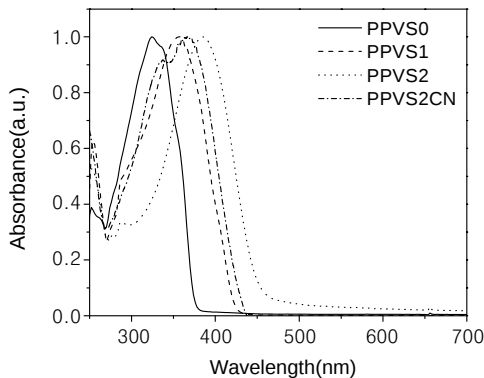


Figure 3. UV-Vis. spectra of polymers in solution.

Table 3. Summary of Optical Properties for EL Polymers

	UV-Vis. Abs.		PL		EL(λ_{max}) (nm)
	Solution(λ_{max})	Film(λ_{max})	Solution(λ_{max})	Film(λ_{max})	
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	
PPVS0	324	326	400	449	-
PPVS1	358	360	452	472	478
PPVS2	384	384	450	526	528
PPVS2CN	378	376	463	522	586

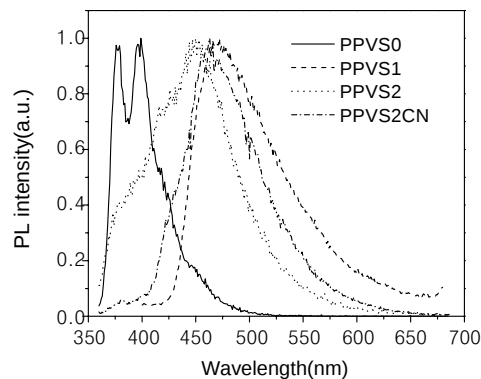


Figure 4. PL spectra of polymers in solution.

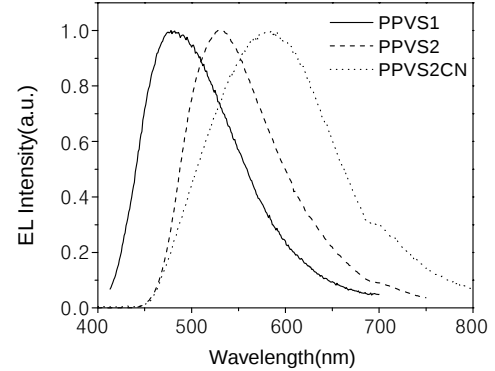


Figure 5. EL spectra of polymers.

하는 것으로 입사광에 의해 여기된 전자가 여기상태의 가장 낮은 진동에너지 준위로부터 기저상태의 여러 가지 서로 다른 진동에너지 준위로 떨어지면서 광발광이 일어나는 것이 그 원인으로 알려져 있다.²¹ 용액상에서는 PPVS0와 PPVS1의 발광파장의 차이에 비해서 PPVS1과 PPVS2의 공액길이에 따른 발광파장의 차이가 거의 없는데 이것은 PPVS2의 경우 설펀기 사이의 페닐렌-비닐렌기들이 PPVS1에 비해 보다 큰 회전 비평면성을 가져 실제 효과적인 공액 길이를 감소시킨 것으로 생각된다. 이에 비해서 필름상태에서의 발광파장 차이는 크게 증가하는데 용액상에서 자유로이 회전하였던 분자사슬이 이웃하는 분자사슬에 의해 영향을 받음으로써 그 자유도를 잃어버렸다고 할 수 있다. 이러한 결과는 필름상태에서의 스펙트럼이 용액상에서보다 폭이 넓은 것에서도 확인해 볼 수 있는데 용액상태의 경우 단일 사슬 혹은 고립 발색단의 일중항 여기자(singlet exciton)가 소멸되면서 발광이 일어나지만 필름의 경우에는 분자간의 상호작용에 의해 보다 낮은 에너지상태에서 여기되기 때문이다.²²⁻²⁴ EL 스펙트럼은 PPVS1과 PPVS2의 경우 각 중합체의 필름상태의 PL(Table 3)과 비슷한 최대 발광파장을 보였으나 PPVS2CN의 경우에는 PL에 비해 장파장쪽으로 약 60 nm 정도의 큰 이동을 보여주었다(Figure 5). 이렇게 PL과 EL의 스펙트럼이 다른 현상은 자기흡수(self absorption)와 vibronic transition에 의한 효과로 해석되고 있다.²⁵⁻²⁷ 실제로 관측되는 색은 PPVS0, PPVS1, PPVS2, PPVS2CN이 각각 deep blue, blue, green, yellow였다.

3.3 중합체의 전기적 특성

각각의 고분자의 기초적 전기발광특성을 평가하기 위하여 전류와 전압간의 관계를 분석하였다. 소자는 ITO(양극)와 Al(음극)에 순방향 전압을 가하였을 때 인가되는 전압이 증가됨에 따라 전류가 비선형적으로 증가하는 전기발광소자의 전형적인 전기특성을 관찰할 수 있었다. 모든 소자에서 가시적인 전기발광을 관측할 수 있었으며 소자의 최대 외부양자효율은 PPVS2의 경우 $5.0 \times 10^{-4}\%$ 로 비슷한 구조의 PPV소자와 비교해 보았을 때 실제 설펀기에 의한 전기발광성능 향상을 확인할 수 있었다.²⁸ 각 소자의 전기발광이 일어나는 electric field 값은 PPVS0의 경우 2.5 MV/cm로 가장 높았고, PPVS2CN의 경우가 1.9 MV/cm로 가장 낮았으며 PPVS1과 PPVS2의 경우는 각각 2.1 MV/cm와 2.0 MV/cm였다. 이러한 경향성은 각 중합체가 갖는 HOMO와 LUMO의 에너지 준위와 전극이 갖는 Fermi 준위간의 에너지 장벽차이로 설명할 수 있으며 이를 위해서 실제 실험을 통한 에너지 준위의 측정과 이론적 계산을 행하였다. 실제 실험적인 에너지 준위 계산을 위하여 cyclic voltammetry 측정을 통해서 HOMO 준

Table 4. Summary of Energy Levels for EL Polymers

	PPVS0		PPVS1		PPVS2		PPVS2CN	
	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.	Calcd.	Exp.
LUMO (eV)	-1.47	-3.03	-1.47	-2.90	-1.44	-2.84	-1.57	-3.16
bandgap (eV)	7.92	3.20	7.34	2.79	7.10	2.54	7.31	2.67
HOMO (eV)	-9.39	-6.23	-8.81	-5.69	-8.54	-5.38	-8.88	-5.83

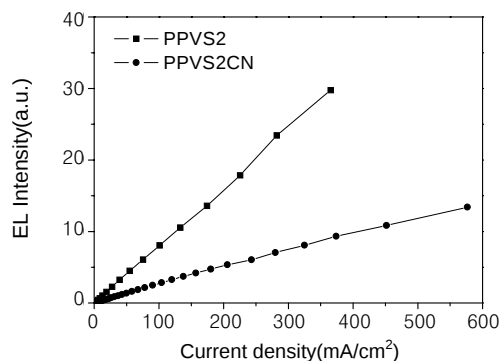


Figure 6. I-L characteristics of PPVS2 and PPVS2CN.

위를 알아내었고 필름상태에서의 UV 흡수 스펙트럼의 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 수치를 이용하여 bandgap energy를 얻어내는 방식을 통하여 각각의 고분자 에너지 준위를 알아내었다. 이론적 계산을 위해서는 PM3 parameter를 사용하여 반경험적(semiempirical) 분자궤도계산을 수행함으로써 그 경향성을 이론적으로 예측하였으며(단, 계산방식의 제약성으로 HOMO 및 LUMO의 절대적인 값은 실제적인 측정치와는 다르다) 그 결과를 Table 4에 정리하였다. 이를 보면 PPVS0, PPVS1, PPVS2의 순서로 HOMO와 LUMO 준위가 모두 점차 높아지는데 이는 전자친화도가 큰 설폰기 사이의 공액길이를 결정하는 페닐렌-비닐렌기의 수가 점차로 늘어나면서 발생하는 것으로 bandgap energy가 각각 3.20, 2.79, 2.54 eV의 수치를 보이며 순차적으로 감소되는 것 또한 같은 이유로 설명된다. PPVS2CN의 경우에는 전자친화도가 큰 니트릴기가 추가로 도입되었기 때문에 HOMO와 LUMO 준위가 PPVS2에 비해 모두 낮아졌으나 HOMO 준위가 PPVS2에 비해 낮아짐으로써 정공의 주입이 어려워져 PPVS2에 비해 낮은 발광특성을 보여주었다(Figure 6).

또한 계산결과에 의해서도 PPVS2CN의 니트릴기를 중심으로 한 stilbene구조의 평면성이 감소하는 이유로 실제 유효한 π -공액길이가 줄어들어 bandgap energy가 그 유사구조인 PPVS2에 비해 커지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 구조에 따른 에너지 준위변화의 경향성은 반경험적 계산의 결과에서도 그대로 나타났다. 중합체의 기하학적인 형태에 대한 니트릴기의 영향은 반경험적 계산으로 다시 확인하였으며 PPVS2CN의 경우 니트릴기를 중심으로 양쪽의 π -공액구조가 약 60° 정도 뒤틀려있음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 전자친화도가 큰 설폰기를 이용하여 고분자의 공액길이를 조절하고 이를 통해 발광파장을 효율적으로 제어할 수 있는 전기발광 고분자를 합성하고 그 특성을 평가하였다. 실제로 합성된 고분자들은 우수한 열적 성질과 발광특성을 보여주었으며 전

기적 특성평가와 이론적 계산을 통하여 설폰기를 함유하는 고분자가 합성의 용이성, 발광파장의 제어, 우수한 열적 성질 등의 장점과 함께 효율적인 전기적 특성을 갖는 새로운 전기발광용 고분자로서 충분한 가능성이 있음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부의 National Research Laboratory (NRL) program과 한국과학재단(CRM-KOSEF)에 의해서 일부 지원되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
2. W. J. Mooney, *Optoelectric Devices and Principles*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
3. P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*, Prentice Hall, New Jersey, 1994.
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
5. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature*, **382**, 695 (1996).
6. J. Lu, Y. Tao, M. D'orio, Y. Li, J. Ding, and M. Day, *Macromolecules*, **37**, 2442 (2004).
7. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
8. J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1667 (1996).
9. K. A. Killeen and M. E. Thomson, *J. Appl. Phys.*, **91**, 6717 (2002).
10. H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, and B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2030 (1994).
11. D. W. M. Blom, M. J. M. Dejong, and J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 308 (1996).
12. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
13. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7501 (1996).
14. M. Strukelj, R. H. Jordan, and A. Dodabalapur, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1213 (1996).
15. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
16. S. H. Jin, D. S. Koo, C. K. Hwang, J. Y. Do, Y. I. Kim, Y. S. Gal, J. W. Lee, and J. T. Hwang, *Macromol. Res.*, **13**, 114 (2005).
17. I. D. Parker, Q. Pei, and M. Marrocco, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1272 (1994).
18. Y. Jin, J. Kim, S. H. Park, K. Lee, and H. Suh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **26**, 795 (2005).
19. J. H. Kim and H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 652 (2004).
20. T. Zyung, S. Jung, and D. H. Hwang, *Synth. Met.*, **117**, 223 (2001).
21. M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, 1995.
22. D. R. Baigent, A. B. Holmes, S. C. Moratti, and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **80**, 199 (1996).
23. S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **7**, 309 (1995).
24. M. A. Fox and S. Farid, *Science*, **226**, 917 (1984).
25. C. Zhang, D. Braun, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **73**, 5177 (1993).
26. S. Tasch, A. Niko, G. Leising, and U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1090 (1996).
27. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerstrom, and T. Hjertberg, *Adv. Mater.*, **2**, 488 (1994).
28. D. H. Hwang, I. N. Kang, M. S. Jang, H. K. Shim, and T. Zyung, *Polym. Bull.*, **36**, 383 (1996).