

정공 전달물질 및 적색발광 물질이 결사슬에 포함된 비공액 고분자의 합성과 특성 분석

심나영 · 이후성[†]

서강대학교 화학과

(2005년 7월 11일 접수, 2005년 7월 27일 채택)

Synthesis and Characterization of Non-Conjugated Polymers with Hole-Conductor and Red-Emitter in Side-Chain

Na Young Shim and Hoosung Lee[†]

Department of Chemistry, Sogang University, 1-1 Shinsoo-Dong, Mapo-Gu, Seoul 121-742, Korea

(Received July 11, 2005; accepted July 27, 2005)

초록 : 적색을 낼 수 있는 물질을 만들기 위해 비공액 주사슬로 되어 있는 고분자의 결사슬에 스티렌 분자가 연결되어 있는 트리페닐아민, 반응성 있는 작용기를 가진 아미노벤즈알데히드 그룹, 및 PM(4-(dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-4H-pyran) 그룹을 도입하였다. 이 고분자의 전자 흡수 스펙트럼은 용액과 필름 상태에서 비슷하였다. 모든 고분자는 전기화학적 활성을 보였으며, 전기 발광 소자를 작동하였을 때 700 nm 근처에서 적색을 보였다. ITO/PPV/P5-PM/BCP/Alq₃/Al로 구성된 소자는 50 mA/cm²의 낮은 전류 밀도에서 120 cd/m²의 밝기를 보였으며, 외부 양자 효율은 0.67%를 나타내었다. 발광 고분자 층에서의 균형있는 전하의 재결합을 유도하여 소자의 발광 효율을 높일 수 있었다. 이중 기능성(bifunctionalized)을 도입함으로써 적색 발광을 내면서 효율이 높은 발광 고분자를 개발하였다.

Abstract: Into a non-conjugated polymer chain we have introduced side chains with a styrene-linked triphenylamine segment as a π -electron donor, styrene-linked aminobenzaldehyde segment as a tunable reactive -CHO group, and PM (4-(dicyanomethylene)-2-(*tert*-butyl)-4H-pyran) moiety as a π -electron acceptor for red emitting materials. The thermal stability and the optical properties of the statistical copolymers have been studied. All the polymers were electrochemically active and showed electroluminescent emission at around 700 nm. The EL device of P5-PM based on the structure of ITO/PPV/polymer/BCP/Alq₃/Al showed a maximum brightness of 120 cd/m² at 50 mA/cm² with an external quantum efficiency of 0.67%. It was possible to enhance the external quantum efficiency by balancing the charge recombination. A red-emitting polymer with high external quantum efficiency was developed by incorporating bifunctionality.

Keywords: polymer light emitting diode, non-conjugated polymer, red emitter, hole conductor.

1. 서론

최초의 고분자 발광 소자(polymer light-emitting diodes, PLEDs)가¹ 개발된 이래 공액 고분자에 대한 많은 연구가 진행되었다. 발광 고분자층은 일반적인 발광 소자의 제조 방법보다 저렴한 스핀코팅(spin-casting)법에 의해 제조될 수 있다. Eastman Kodak사의 염료(DCM class)는 저분자의 적색 발광 물질로 잘 알려져 있다.² 모든 DCM류의 적색 염료는 전자 받개(electron acceptor)로서 2-pyran-4-ylidenemalononitrile(PM) 유도체를 포함하고 있다. 이 염료들은 일반적으로 Alq₃ 층에 도핑되어 사용된다. 그러나, Alq₃에 염료를 도핑시켜 제작한 소자는 낮은 효율과 좋지 않은 색 순도를 가진다. 높은 도핑 농도에서는 효율이 낮아지며, 낮은 도핑 농도에서는 Alq₃에서 적색 도핑물질(red dopant)로의 에너지전이(energy transfer)가 완전하지 못하다. 결과적으로, 적색 발광은 Alq₃로부터의 녹색 발광과 혼합되어 주황색의 발광을 일으킨다.³ 따라서, 적색 고분자 발광소자(PLED)재료

로 높은 양자 효율과 색순도를 가진 물질이 요구되고 있다.

이런 관점에서, 정공 전달 물질과 적색 발광 물질이 결사슬에 포함된 비공액 고분자가 필요하다. 이런 형태의 고분자들은 라디칼 고분자 반응(radical polymerization)에 의해 공중합될 수 있다. 일반적으로, 발광 재료와 전극(예, indium titanium oxide) 사이에 정공 전달층(hole transporting layer)을 사용하면 발광 재료만을 사용한 단층 구조의 소자에 비해 소자의 성능을 개선시킬 수 있다.^{4,5} 트리페닐아민(TPA)은 가장 많이 이용되는 정공 전달 물질 중 하나이다.⁶ 적색 발광 물질로 제안된 고분자는 정공 주개(donor)로 TPA를 사용하고 정공 받개(acceptor)로 PM을 이용하고 있다.

본 연구에서는 결사슬에 정공 전달기와 PM을 포함하는 고분자의 합성과 특성에 대하여 논하고자 한다. 또한, 이들 새로운 비공액 고분자의 소자 성능과 전기화학적 성질 및 광물리적 성질을 연구하였다. 이들 고분자의 이중기능성(bifunctionalized)은 고분자의 정공 이동도를 향상시키고 적색 DCM 도판트(dopant)의 문제 중 하나인 self quenching을 개선시킬 것으로 기대된다.

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

2. 실험

2.1 단량체의 합성

4-Diphenylaminobenzaldehyde(**1**),⁷ (4-diphenylaminophenyl)-methanol(**2**),⁷ 2,2,6,6-tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)-piperidine(**5**),⁸ 및 2-(2-*tert*-butyl-6-methylpyran-4-ylidene)-malononitrile은^{9,10} 문헌의 방법에 따라 합성되었다.

Diphenyl-[4-(4-vinylbenzyloxymethyl)-phenyl]-amine(**3**) : Sodium hydride (60% dispersion in mineral oil, 223 mg, 5.58 mmol)를 질소 충전된 삼구 플라스크에 넣고 헥산으로 3번 세척(washing)했다. 질소를 이용하여 건조시킨 후, THF를 가하고 40 °C에서 20분간 유지시켰다. THF(50 mL)에 녹인 화합물 **2**(2.18 g, 5.58 mmol)와 *p*-vinylbenzyl chloride(1.18 g, 5.58 mmol)를 주사기를 이용하여 천천히 가하였다. 혼합물을 70 °C에서 18시간 동안 교반한 후 증류수를 사용하여 반응을 종료시켰다. 수용액 층은 ethyl acetate(250 mL)로 세 번 추출했다. 모아진 유기 층을 증류수(250 mL)와 brine(250 mL)을 이용하여 세척한 후 MgSO₄로 건조시켰다. 용매를 감압하여 제거한 후, 얻어진 고체 물질을 hexane과 ethyl acetate(7:3 in volume)의 혼합용매를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(silica gel column chromatography)로 정제하였다. 얻어진 생성물의 수율은 82%였다. 질량분석 결과는 *m/z* 391.6[M⁺]였고, ¹H-NMR 결과는 (300 MHz, CDCl₃): δ 4.47(2 H, s), 4.57(2 H, s), 5.24(1 H, d, *J* = 11.0 Hz), 5.74(1 H, s, *J* = 17.5 Hz), 6.71(1 H, dd, *J* = 17.5 그리고 11.0 Hz), 6.99(2 H, t, *J* = 7.5 Hz), 7.07(6 H, m), 7.23(6 H, m), 7.33(2 H, d, *J* = 8.0 Hz), 7.40(2 H, d, *J* = 8.0 Hz)였으며, ¹³C-NMR 결과는 (500 MHz, CDCl₃): δ 147.9, 147.6, 138.1, 137.1, 136.7, 132.5, 129.4, 129.2, 128.2, 126.4, 124.4, 124.1, 122.9, 114.0, 72.1, 72.0. C₂₈H₂₅NO Anal. Calcd. C, 85.90; H, 6.44; N, 3.58. Found: C, 85.10; H, 6.55; N, 3.36 였다.

4-{Methyl-[2-(4-vinylbenzyloxy)-ethyl]-amino}-benzaldehyde(**4**) : Sodium hydride(60% dispersion in mineral oil, 312 mg, 7.81 mmol)를 질소로 충전된 삼구 플라스크에 넣고 hexane을 사용하여 3번 세척했다. 질소를 이용하여 건조시킨 후 THF를 가하고 40 °C에서 20분간 유지시켰다. THF(50 mL)에 녹인 4-(2-hydroxyethyl)-methylanino-benaldehyde(2.15 g, 7.81 mmol)와 *p*-vinylbenzyl chloride(1.18 g, 7.81 mmol)를 주사기를 이용하여 천천히 가하여 주었다. 혼합물을 70 °C에서 12시간 동안 교반한 후 증류수를 이용하여 반응을 종료시켰다. 상분리가 일어난 후, 수용액 층을 ethyl acetate(3 × 250 mL)를 사용하여 추출했다. 모아진 유기 층을 증류수(250 mL)와 brine(250 mL)을 이용하여 세척하고 MgSO₄를 사용하여 건조했다. 용매를 감압하여 제거한 후, 얻어진 고체 물질을 hexane과 ethyl acetate(20:1 in volume)의 혼합용매를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(silica gel column chromatography)로 정제하였다. 얻어진 결과물의 수율은 75%였다. 질량분석 결과는 *m/z* 295.4 [M⁺]였고 ¹H-NMR 결과는 (500 MHz, CDCl₃): δ 3.10(3 H, s), 3.66(4 H, m), 4.50(2 H, s), 5.24(1 H, d, *J* = 10.0 Hz), 5.73(1 H, s, *J* = 17.5 Hz), 6.71(3 H, m), 7.24(2 H, t, *J* = 7.5 Hz), 7.36(2 H, d, *J* = 7.5 Hz), 7.71(2 H, d, *J* = 9.0 Hz), 9.73(1 H, s)였으며 ¹³C-NMR 결과는(500 MHz, CDCl₃): δ 190.4, 153.7, 137.7, 137.2, 136.6, 127.9, 126.4, 125.4, 114.1, 111.2, 73.2, 67.6, 52.3, 39.5 였다.

2.2 나이트록시드 개시제를 사용한 단일 중합

고분자 P-TPA : 슈렌크 플라스크(Schlenk flask)에 **3**(0.245 g, 0.626

mmol)과 **5**(0.0197 g, 0.0754 mmol)를 넣고 diphenyl ether(0.25 mL)를 가했다. 세 번의 freeze-and-thaw법에 의해 수분과 산소를 제거하고 125 °C에서 교반했다. 24시간 후에는 반응 플라스크 내 혼합물의 점성도가 약간 높아졌다. 이것을 THF에 용해시키고 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 여과한 후에, 메탄올을 사용하여 Soxhlet extraction을 48시간 동안 시행했다. 상온에서 감압, 건조시켜 얻은 노란색의 결과물(0.192 g, 수율 78%)을 얻었다. 수평균 분자량은 $M_n = 1.31 \times 10^4$ g/mol 였고 분산지수는 PDI = 1.2였다.

고분자 P10 : 고분자 **P10**은 **4**(0.313 g, 1.06 mmol)와 **5**(0.0132 g, 0.0505 mmol)를 사용하여 고분자 **P-TPA**와 같은 방법에 의해 합성되었으며, 역시 얻은 노란색의 결과물(0.150 g, 수율 50%)을 얻었다.

2.3 AIBN 개시제를 사용한 공중합

고분자 P5 : **3**(0.391 g, 1.00 mmol)과 **4**(0.295 g, 1.00 mmol)를 벤젠(5 mL)에 용해시키고 AIBN(7 mg, 0.042 mmol)을 개시제로 사용하여 48시간 동안 72 °C에서 중합 반응을 진행하였다. 반응이 종료된 후, 용매를 제거하고 결과물을 최소량의 THF에 녹인 후 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 여과한 후에, 메탄올을 사용하여 Soxhlet extracion을 48시간 동안 시행했다. 그 후, 상온에서 감압, 건조시켜 결과물(0.335 g, 수율 85%)을 얻었다.

고분자 P7 : **3**(0.235 g, 0.600 mmol)과 **4**(0.413 g, 1.40 mmol)를 사용하여 고분자 **P5**와 같은 방법으로 합성되었으며, 얻은 노란색의 결과물(0.276 g, 수율 43%)을 얻었다.

2.4 PM[2-(2-*tert*-butyl-6-methylpyran-4-ylidene)-malononitrile]을 사용한 축합 반응

고분자 P5-PM : 고분자 **P5**(0.200 g)와 **PM**(0.067 g, 0.313 mmol)을 chloroform(30 mL)에 녹이고 piperidine(0.10 mL)을 가하여 질소 분위기에서 36시간 동안 환류시켰다. 상온으로 냉각후 용매를 제거하고 결과물을 최소량의 THF에 녹였다. 메탄올을 사용하여 침전시킨 후 얻어진 침전물을 여과하고 메탄올을 사용하여 Soxhlet extraction을 48시간 동안 시행하였다. 결과물의 무게평균 분자량은 $M_w = 4.99 \times 10^4$ g/mol 였고 분산지수는 PDI = 2.9였다.

3. 결과 및 토론

3.1 단량체 합성

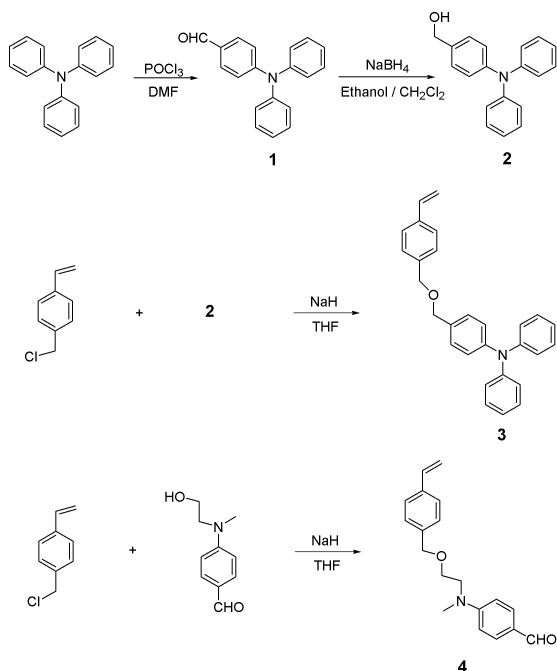
트리페닐아민 단량체(**3**)는 세 단계의 합성반응을 거쳐 스티렌에 도입되었다. DMF에서 트리페닐아민과 phosphorous oxychloride를 반응시켜 얻어진 4-diphenylaminobenzaldehyde(**1**)은 NaBH₄를 사용하여 hydroxyl group으로 환원시키고(**2**), 염기성 분위기 하에서 4-vinyl benzyl chloride와 반응시켰다.¹¹ 이 반응을 통하여 산소 원자에 의해 스티렌에 붙어있는, 트리페닐 아민을 포함하는 단량체(**3**)을 얻을 수 있었다(Scheme 1). 한편, 적색 도판트 역할을 하는 PM 도입을 위한 알데히드기를 생성시키기 위해, 4-{methyl-[2-(4-vinylbenzyloxy)-ethyl]-amino}-benzaldehyde(**4**)를 질소 분위기 하에서 4-vinyl benzyl chloride과 반응시켰다.

3.2 고분자 합성 및 특성

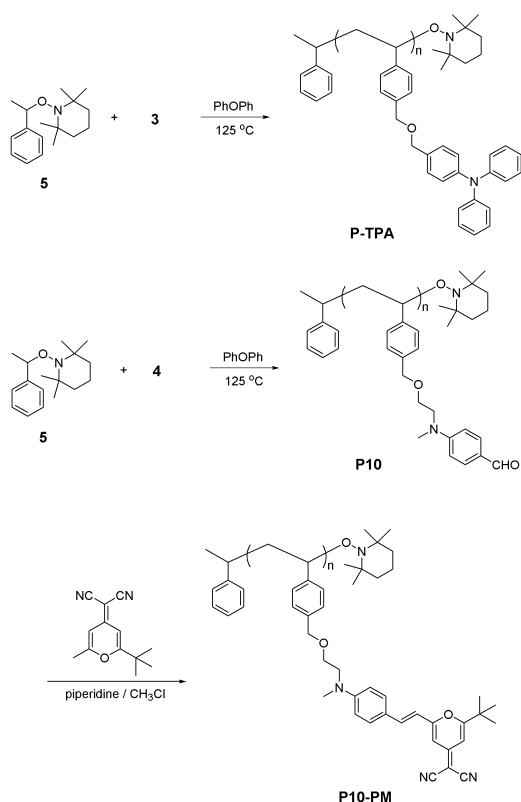
스티렌이 연결된 트리페닐아민 단량체(**3**)과 2,2,6,6-tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)-piperidine(**5**)로 합성되어진 고분자 **P-TPA**는 겔사슬에 정공 전달기를 갖고 있는 비공액 주사슬이다.¹² 화합물 **5**는 라디칼 중합을 조절하기 위한 개시제로 사용되었고, 고분자 **P10**은 스

티렌에 연결된 aminobenzaldehyde(4)를 단량체로 하여 고분자 **P-TPA**와 같은 방법으로 합성되었다(Scheme 2).

일반적으로, 나이트록시드가 포함된 반응은 몇 가지 장점을 갖는



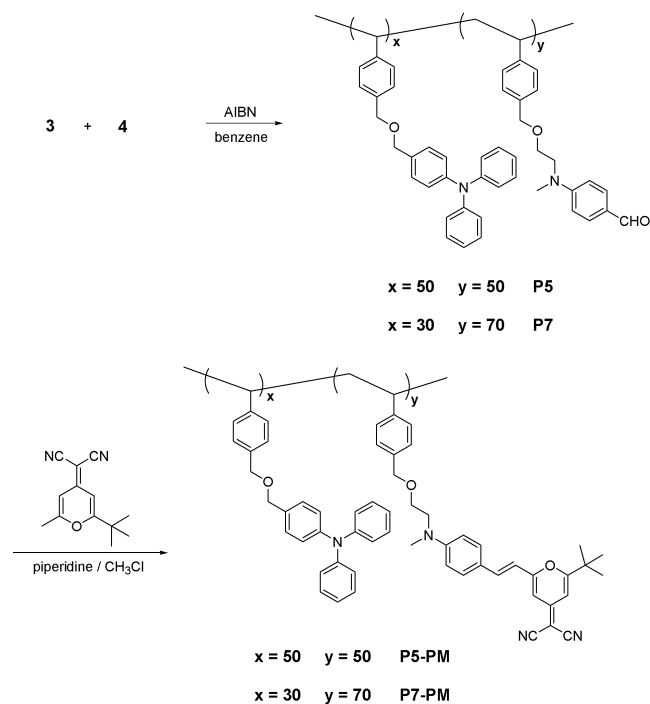
Scheme 1. Synthetic route to the monomer **3** and monomer **4**.



Scheme 2. Synthetic route to the **P-TPA** and **P10-PM**.

다. 이 반응은 금속 촉매 화합물을 필요로 하지 않으므로, 고순도의 낮은 분산지수를 갖는 고분자를 얻을 수 있다.¹³ 또한, 나이트록시드 말단기를 가진 고분자는 블록 공중합 반응을 하는데 용이하다. 한편, 고분자에서의 PM과 트리페닐아민의 성분비에 따른 광물리적 성질과 소자 성능을 관찰하기 위하여, 2,2'-azo-bis isobutyronitrile(AIBN)을¹⁴ 사용한 다양한 구성의 공중합체를 자유 라디칼 중합 반응을 통하여 합성하였다. 나이트록시드를 이용하여 원하는 고분자를 얻으려고 시도하였으나 PM과의 축합 반응 후에 얻어진 블록 공중합체가 chloroform에 녹지 않았다. 고분자 **P5**를 얻기 위해 트리페닐아민과 aminobenzaldehyde 단량체의 투입 분율을 5:5로, 고분자 **P7** 경우 투입 분율을 3:7로 하여 AIBN을 사용한 라디칼 개시 반응에 의해 공중합체를 합성하였다(Scheme 3). 비발광(non-emissive) 고분자에 PM을 축합시키기 위해, 고분자 **P5**, **P7**, 및 **P10**을 각각 Knoevenagel condensation 하였다.¹⁵ 합성된 고분자 **P5-PM**, **P7-PM**, 및 **P10-PM**은 침전, 여과 및 Soxhlet extraction에 의해 효과적으로 정제되었으며 chloroform에 비교적 잘 녹았다. 그러나 충분한 시간 동안 반응기 내부를 교반하였음에도 불구하고 반응물의 알데히드가 상당량 남아 있음을 ¹H-NMR을 통해 확인할 수 있었다.

¹H-NMR 차트상의 oxymethylene기의 적분비를 통해 고분자 **P5-PM** 내의 트리페닐아민과 aminobenzaldehyde의 구성 비율이 1:1임을 확인하였으며, 이 값은 단량체의 투입 분율과 일치하고 있다.¹⁶ 그러나, 고분자 **P7-PM**의 경우 aminobenzaldehyde의 비는 투입 분율보다 큰 1:5 정도를 보였다. 나이트록시드를 통해 합성된 고분자 **P-TPA**의 수평균 분자량(M_n)은 약 1.3×10^4 g/mol이었다(분산지수 PDI는 1.2). 그러나, AIBN을 사용한 자유 라디칼 반응은 비교적 넓은 분자량 분포를 나타내었다(PDI > 2). 고분자 **P5-PM**과 **P7-PM**의 수평균 분자량(M_n)은 약 1.7×10^4 (PDI는 2.9)과 1.3×10^4 g/mol(PDI는 2.4)였다.



Scheme 3. Copolymerization of monomer **3** and monomer **4** leads to **P5** and **P7**.

3.3 광학적 성질

고분자의 광학적 성질을 측정하기 위하여 자외선-가시광선 분광법과 형광 분광법이 사용되었다. Figure 1은 박막 상태의 전자 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 각각 302~340 nm와 490~500 nm에서 두 개의 흡수 띠가 존재한다. 전자는 TPA의 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 것이고, 후자는 풍부한 전자를 가진 TPA로부터 전자가 부족한 DCM으로의 전하 전달 전이(charge-transfer transition) 현상에 기인한다.¹⁷ 최대 피크는 PM의 분율이 커질수록 약간씩 긴 파장으로 이동하고 있다.

박막형태의 PL스펙트럼은 Figure 2에 나타내었다. 670 nm 근처에서 나타나는 최대 피크는 고분자내의 전자가 풍부한 트리페닐아민과 전자가 부족한 PM 사이의 전하 전이(charge transfer)에 의한 것이다.¹⁸

3.4 열분석

단일 중합체와 공중합체의 열적 성질은 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)과 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 분석하였다. 열중량 분석 결과로부터 고분자 P-TPA의 열적 분해 반응이 일어나는 초기 온도는 230 °C이며 이는 나이트록시드 말단기의 열 분해에 의한 것으로 분석하였다. 300 °C에서 5%의 중량 감소를 보여 비교적 좋은 열적 안정성을 나타냈다.

Figure 3은 결사슬에 기능성을 가진 비공액 고분자들의 DSC curve를 보여주고 있으며 크게 세 개의 흡열 피크를 나타낸다. 고분자 P-TPA와 P5-PM에서는 292 °C 근처에서 첫번째 흡열 곡선이 나타나고 있으며, 이는 트리페닐아민과 관련이 있다. 고분자 P7-PM과 P10-PM에서는 390 °C 근처에서 두번째에 해당하는 흡열 곡선이 나타나고 있으며 aminobenzaldehyde의 열적인 움직임과 밀접한 관련이 있다. 모든 고분자는 460 °C 근처에서 세번째 흡열 곡선을 보이고 있

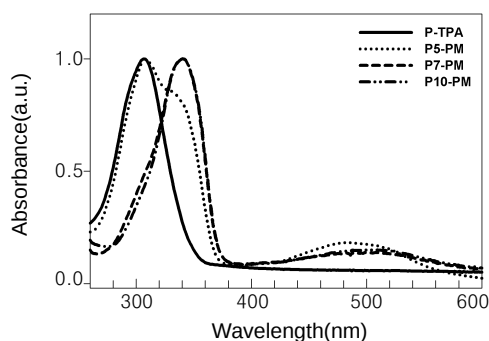


Figure 1. UV-Vis absorption spectra of the polymers in solid states.

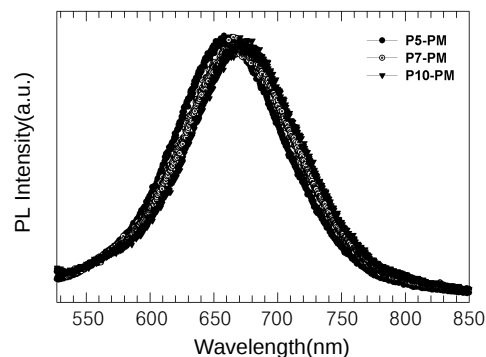


Figure 2. Photoluminescence spectra of the polymer thin film.

다. 열중량 분석 자료와 비교하여보면 이 피크들은 모두 질량 변화와 관계 없이 나타나고 있어 cross-linking과 같은 상전이를 일으키는 것으로 해석된다.

3.5 전기발광 성질

비공액 고분자를 이용한 발광 소자는 ITO/polymer/BCP/Alq₃/Al의 구조로 제작되었다. Alq₃는 전자 전달 층으로 사용하였으며, BCP는 정공 차단 층으로서 Alq₃의 발광을 억제하기 위하여 사용하였다. 전기발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼은 Figure 4에서와 같이 넓은 파장에 걸쳐 적색 발광을 나타내었다. PM 분율이 커질수록 긴 파장 쪽으로 이동하고 있으며, 700 nm 근처의 발광은 트리페닐아민에서 PM으로의 전하 이동에 의한 것으로 보인다.

ITO/polymer/BCP/Alq₃/Al의 구조로 제작된 소자의 전류-전압-발광(이하 I-V-L) 곡선은 Figure 5에 나타내었다. 고분자 P5-PM으로 구성된 소자는 P7-PM과 P10-PM보다 더 높은 전류 밀도를 가졌다. 고분자 P5-PM 소자의 경우 최대 20 cd/m²(30 V)의 휘도를 보인 반면, 고분자 P7-PM과 P10-PM의 경우는 매우 낮은 밝기를 보였다. 고분자 P5-PM 소자의 최대 외부 양자 효율은 0.45%이며, 이 값은 P7-PM과 P10-PM 소자의 경우보다 2~4배 정도에 높은 효율에 해당한다.

더 높은 외부 양자 효율을 얻기 위하여, poly(phenylenevinylene) (PPV)를 정공 전달 층으로 사용한 ITO/PPV/polymer/BCP/Alq₃/Al 소자를 구성하였다.¹⁹ 이 경우 PPV를 사용하지 않았을 때보다 소자에 흐르는 전류는 낮음에도 불구하고 P5-PM 소자의 경우 최대 휘도는 20 cd/m²에서 120 cd/m²로 증가하였다(Figure 6). 이때 최대 외부 양자 효율은 0.67%를 나타냈으며 P10-PM으로 구성된 소자는 0.14%였다. PPV 대

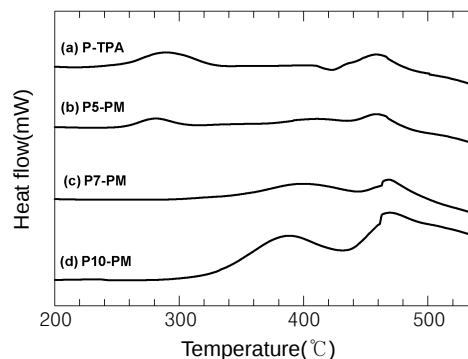


Figure 3. Differential scanning calorimetry (DSC) traces of homo- and co-polymers (under nitrogen at a heating rate of 10 °C/min).

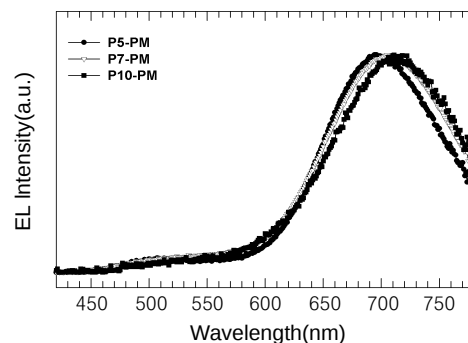


Figure 4. EL spectra of the devices with the configuration of ITO/polymer/BCP/Alq₃/Al.

신 PEDOT을 사용할 경우, 소자에 흐르는 전류의 양은 비슷함에도 불구하고 외부 양자 효율은 매우 낮았다(0.008~0.02%). 또한 정공 주입 혹은 정공 전달 층을 사용하여 제조된 소자는 비교적 높은 turn-on 전압을 보이는데 이는 증가된 박막의 두께 때문이다.²⁰

모든 고분자들은 비교적 높은 turn-on 전압을 가지고 있다. 단량체 3과 단량체 4의 구조에 포함된 스티렌이 한가지 원인으로 판단된다. 절연체로 알려져 있는 스티렌이 고분자 구조에 포함되어 정공 전

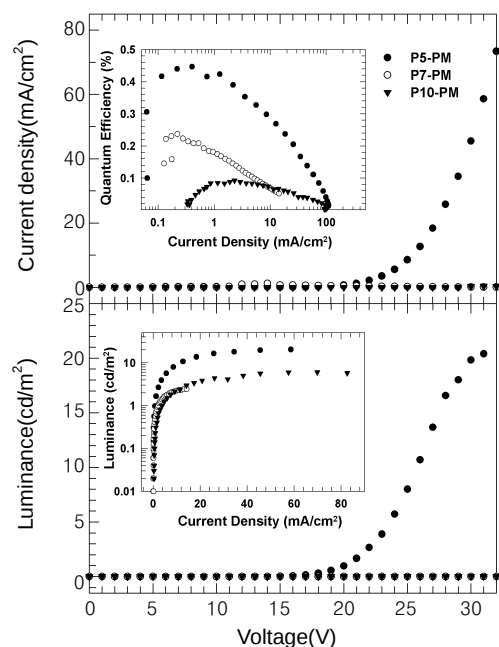


Figure 5. Current density-voltage-brightness (I-V-L) characteristics of the LED device based on ITO/polymer/BCP/Alq₃/Al.

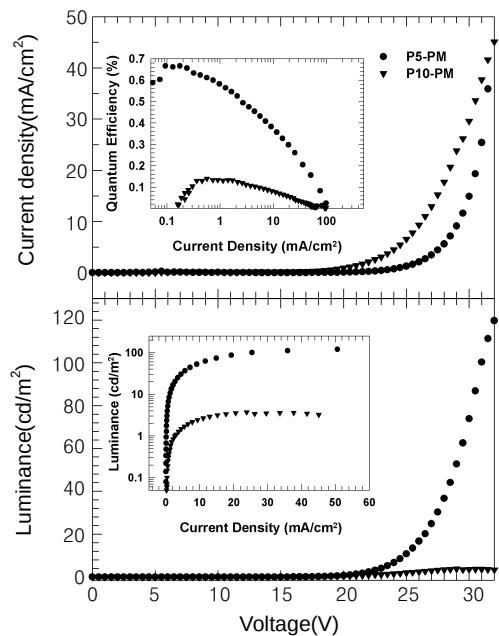


Figure 6. Current density-voltage-brightness (I-V-L) characteristics of the LED device based on ITO/PPV/polymer/BCP/Alq₃/Al structure.

달층의 역할인 전하 주입과 전하 전달을 방해하는 것으로 보인다.²¹ 또 다른 설명으로, 활성 부분(트리페닐아민 및 PM)과 비활성 부분(스티렌 및 aminobenzaldehyde)의 비율이 적당하지 못한 원인을 들 수 있다. 고분자 P5-PM에서는 약 70%가 비활성 부분이지만, P7-PM의 경우 약 90% 정도가 비활성 부분에 속한다. 결국, 고분자 P5-PM으로 구성된 소자의 경우 더 나은 소자 성능을 나타내었다.

3.6 전기 화학적 성질

고분자들의 산화 환원 거동은 cyclic voltammetry(CV)을 통해 tetrabutylammonium hexafluorophosphate를 acetonitrile에 녹인 용액(0.10 M)을 사용하여 관찰되었다. 백금 작업 전극, 대전극, 그리고 Ag/Ag⁺(0.01 M in acetonitrile) 기준 전극을 사용하였으며 내부 기준 물질로는 ferrocene이 사용되었다. Figure 7(a)는 고분자 P-TPA의 가역적인 산화 과정을 보여주고 있다. Onset은 0.38 V에서 나타나 0.55 V와 0.64 V에서 산화가, 0.42 V와 0.53 V에서는 그에 따른 환원이 일어나고 있다. 0.55 V에서 나타나는 전기화학적 산화 피크는 주로 트리페닐아민

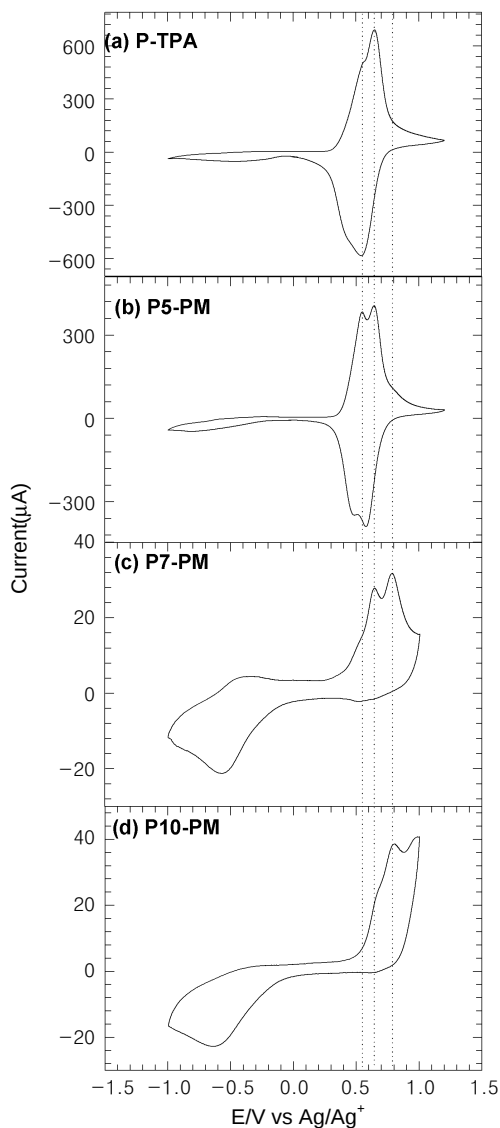


Figure 7. Cyclic voltammograms of the polymers recorded from thin films coated onto platinum plate electrodes (Scan rate = 50 mV s⁻¹).

부분의 산화 때문에 일어난다.²² Figure 7 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 적색 발광 고분자인 **P5-PM**는 0.55 V와 0.65 V에서 뚜렷한 두 개의 산화 곡선을 보여주고 있으며, 또한 0.58 V와 0.47 V에서 *p-dedoping*이 일어나고 있다.²³ 일반적으로 유기물의 방향족 알데히드 유도체는 약 -1.7 V에서 환원 피크를 보이는 것과 달리, 이 경우에는 환원 주사 영역에서 피크가 관찰되지 않았다.²² 이렇게 알데히드가 환원 과정에서 전기화학적으로 활성을 보이지 않는 이유는 불안정한 축합 반응 때문이다. **PM**과의 축합반응에 참여하지 않고 남은 -CHO기의 *para* 위치에 존재하는 아민그룹이 전자 주개로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

고분자 **P5-PM**의 전기 화학적인 산화 메커니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다: 저분자량의 triarylamine과 유사하게 트리페닐아민기는 포텐셜을 서서히 높여 주게 되면 초기에 가역적으로 라디칼 양이온이 되고, 연속적으로 dication으로 변화된다.²⁴ 정공 전달 기를 포함하는 고분자의 라디칼 양이온 구조는 acetonitrile에 녹을 수 있다. 따라서, 고분자의 박막이 분해되기 시작하고 약한 환원 피크를 보이는 것으로 생각된다.²⁵ 이러한 결과는 강하게 분극화된 결과물을 생성하여 용해도를 증가시킨다. **PM** 분율이 증가함에 따라, 두가지 산화 상태를 보이는 CV 피크는 더 높은 포텐셜로 밀려서 나타나고 있다. Figure 7(c)의 **P7-PM** 경우 **P5-PM** 보다 높은 0.64 V와 0.79 V에서 두 개의 산화 피크를 보인다. **P10-PM**에서도 비슷한 결과가 관찰되었다 (Figure 7(d)). 한편, **P7-PM** 및 **P10-PM** 경우 박막을 통과하는 전류의 양은 **P-TPA**보다 훨씬 적다. 트리페닐 아민의 환원 반응 전류는 매우 낮게 나타나고 있다. 즉, **P7-PM** 및 **P10-PM** 경우 백금 전극을 통한 전류의 흐름을 어렵게 만드는 저항 성분이 포함되어 있는 것으로 보인다.

3.7 에너지 준위(Energy Level)

HOMO와 LUMO의 에너지 준위는 순환전류법과 흡수 스펙트럼으로부터 계산하였다. Figure 8은 이 고분자들의 HOMO와 LUMO 값이 각각 ~5.10 및 ~3.1 eV로 매우 유사함을 보여준다. 정공 전달 물질로 PEDOT 대신 PPV를 사용하여 소자를 제작한 경우에 소자 성능이 크게 향상되었다. 이러한 결과는 발광층으로 정공이 주입되기 위한 에너지 장벽이 LED 성능에서 주요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 발광 효율의 향상은 발광 고분자 층에서 전하의 재결합이 균형을 이룰 수 있었기 때문이다.

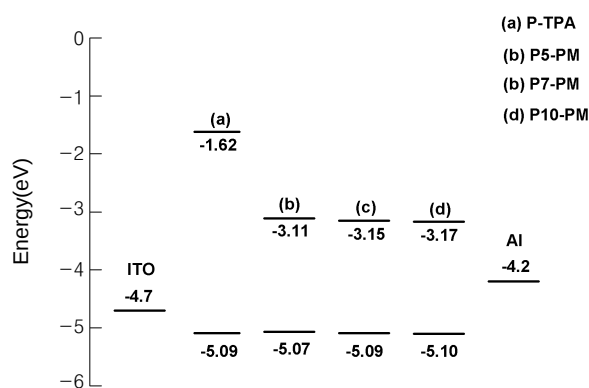


Figure 8. The energy level diagram of the side-chain functionalized polymer.

4. 결론

적색을 낼 수 있는 물질을 만들기 위해 비공액 사슬로 되어 있는 고분자 주사슬에 스티렌 분자가 연결되어 있는 트리페닐아민과, 반응성 있는 작용기를 가진 아미노벤즈알데히드 그룹, 그리고 **PM(4-(dicyanomethylene)-2-(tert-butyl)-4H-pyran)** 그룹을 도입하였다. 트리페닐아민은 π -전자 주개로, **PM** 그룹은 π -전자 받게로서의 역할을 하도록 하였다. 이 고분자의 전자 흡수 스펙트럼은 용액이나 필름 상태에서 비슷하며, 박막 상태의 PL 스펙트럼은 전자가 풍부한 트리페닐아민으로부터 전자가 부족한 **PM**으로의 전하 전이 때문에 670 nm 부근에서 나타났다. 모든 고분자는 전기화학적으로 활성을 보였으며, 특히 트리페닐아민의 nitrogen은 전자 밀도가 높아 쉽게 산화 되어 라디칼 양이온 상태가 된다. ITO/PPV/**P5-PM**/BCP/Alq/Al로 구성된 전계 소자를 작동하였을 때 700 nm에서 적색을 보였으며 50 mA/cm²의 낮은 전류 밀도에서 120 cd/m²의 밝기를 보여, 0.67%의 높은 외부 양자 효율을 나타내었다. 이와 같이 소자의 발광 효율을 높일 수 있었던 요인은 발광 고분자 층에서의 균형있는 전하의 재결합 때문이다. 적색을 낼 수 있도록 **PM** 부분을 도입하고 고분자의 겹사슬에 정공 전달 물질을 매달아 이종 기능성(bifunctionalized)을 가진 고분자가 되도록 하였으며, 이러한 구조는 고분자의 정공 이동도를 향상시켜 발광 효율이 증가하도록 하였다.

참고문헌

1. J. H. Burroughs, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
2. C.H. Chen, K. P. Klubek, and J. Shi, U. S. Patent 5,908,581 (1999).
3. Qiang Peng, Zhi-Yun Lu, Yan Huang, Ming-Gui Xie, Shao-Hu Han, Jun-Biao Peng, and Yong Cao, *Macromolecules*, **37**, 260 (2004).
4. I. D. Parker and M. Marrocco, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65 (1994).
5. S. Son, A. Dodabalaqur, A. J. Lovinger, and M.E. Galvin, *Science*, **269**, 376 (1995).
6. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
7. M. Behl, E. Hattemer, M. Brehmer, and R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 503 (2002).
8. M. Tamada, H. Koshikawa, F. Hosoi, T. Suwa, H. Usui, A. Kosaka, and H. Sato, *Polymer*, **40**, 3061 (1999).
9. C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, *Macromol. Symp.*, **125**, 1. (1997).
10. C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, and K. P. Klubek, *Thin Solid Films*, **363**, 327 (2000).
11. E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Muller, K. Meerholz, and O. Nuyken, *Macromolecules*, **38**, 1640 (2005).
12. R. B. Grubbs, J. K. Wegrzyn, and Q. Xia, *Chem. Comm.*, 80 (2005).
13. Craig J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11185 (1994).
14. S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. peyghambarian, J. D. Anderson, S. R. Marder, N. R. Armstrong, E. Bellmann, and R. H. Grubbs, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3212 (1999).
15. B. J. Jung, C. B. Yoon, H. K. Shim, L. M. Do, and T. Zyung, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 430 (2001).
16. Q. Peng, Z. Lu, Y. Huang, M. Xie, S. Han, J. Peng, and Y. Cao, *Macromolecules*, **37**, 260 (2004).
17. Y. Q. Liu, H. Ma, and A. K-Y. Jen, *Chem. Comm.*, **24**, 2747 (2003).
18. J. Li, D. Liu, Z. Hong, S. Tong, P. Wang, C. Ma, O. Lengyel, C. Lee,

- H. Kwong, and S. Lee, *Chem. Mater.*, **15**, 1486 (2003).
19. R. H. Friend, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 425 (2001).
20. S. K. So, W. K. Choi, L. M. Leung, and K. Neyts, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1939 (1999).
21. T. V. Woudenberg, J. Wildeman, P. W. M. Blom, J. J. A. M. Bastiaansen, and B. M. W. Langeveld-Vos, *Adv. Funct. Mater.*, **141**, 677 (2004).
22. M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, and L. Wujkowski, *Synth. Met.*, **111**, 397 (2000).
23. Q. Fang and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **37**, 5894 (2004).
24. V. Coropceanu, N. E. Gruhn, S. Barlow, C. Lambert, J. C. Durivage, T. G. Bill, G. Noell, S. R. Marder, and J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2727 (2004).
25. E. Bacher, M. Bayerl, P. Rudati, N. Reckefuss, C. D. Muller, K. Meerholz, and O. Nuyken, *Macromolecules*, **38**, 1640 (2005).