

# PPV-Copolymer를 이용한 고분자 EL소자의 제작 및 특성연구

## Synthesis and Characteristics of Polymer Electroluminescent Device Using PPV-Copolymer

김화영\*, 임동준\*, 임석범\*, 문형돈\*, 김은옥\*\*, 길상근\*\*\*, 김영호\*  
(H.Y. Kim\*, D.J. Lim\*, S.B Lim\*, H.D. Moon\*, E.O. Kim\*\*, S.K. Gil\*\*\*, Y.H. Kim\*)

### Abstract

In this study, It is to synthesize PPV-copolymer and to make polymer electroluminescence device in single layer of ITO/PPV-copolymer/metal. and then it has been realized basic characteristics for display device through analysis and recognized application possibility by luminous material. PPV-copolymer is used spin coating method and electrode is evaporated of vacuum deposition method by changing materials. The result of experiment, The PPV-copolymer used this study emitted blue color, could be discovered a change of emttion characteristic by electrode material.

**Key Words** : OELD, Electroluminescence, PPV (Poly (*p*-phenylenevinylene)), Spin coating, Thermal evaporation.

### 1. 서론

21세기 정보화 사회로 움직임이 가속화되면서 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제한 없이 주고 받을 수 있는 정보표시장치가 대단히 중요하게 되었다. 이에 저전압구동, 자체발광, 경량 박형, 광시야각, 그리고 빠른 응답속도 등의 장점을 가진 유기EL (organic electroluminescence) 디스플레이는 차세대 평판 디스플레이 중의 하나로 제품화를 위해 기업과 정부에서 기술개발을 활발히 진행하고 있다.

이 유기EL 중에서도 고분자 전계발광소자는 저분

자 전계 발광소자보다 스�핀 코팅을 통해 증착하므로 보다 제조 공정 비용이 매우 작다는 장점을 가진다.

본 논문에서는 연구가 미비한 고분자 유기EL 소자용 재료인 청색을 띄는 Poly [octanedioxy-co-DMPPV]를 합성하여 그 재료적 특성을 분석하고, ITO/PPV-copolymer/metal의 단층구조를 가지는 소자를 제작하였다. PPV-copolymer의 고분자 유기EL 소자용 청색발광물질로의 응용성과 이에 알맞은 전극물질을 확인함으로써 고분자 유기EL소자로 활용 가능성을 확인하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 PPV-copolymer의 합성

시료를 합성하는데 사용한 시약은 Aldrich사의 1,4-xylene bis(triphenyl -phosphonium bromide),  $\alpha, \alpha'$ -dichloro-pxylene, iodine, potassium carbonate, TCI사의 4-hydroxybenzaldehyde, 1,8-dibromooctane과 Fluka사의 sodium을 사용했고,

\* 수원대학교 전자재료공학과

\*\* 수원대학교 화학과

\*\*\* 수원대학교 전자공학과

(경기 화성시 봉담읍 와우리 산2-2,  
Tel:031-223-4769 Fax:031-223-4769  
E-mail : brawler@mail.suwon.ac.kr)

용매로는 DMF(Dimethylformaldehyde), 톨루엔(toluene), 에탄올 및 클로로포름(chloroform) 등을 증류하고 molecular sieve로 수분을 제거한 후 사용하였다.

공중합체들은 각각 크게 두 단계를 거쳐 합성되었다. 첫째 단계는 가용성 작용기를 치환하여 단량체를 합성, 둘째 단계는 첫째 단계에서 합성된 시료를 이용하여 중합하는 것이다.

### 2.1.1 1, 2-bis(4-formyl-2,6-dimethoxyphenoxy) octane의 합성

4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde(syringaldehyde) 3.64 g (0.02 mol)과 1,8-dibromooctane 용액 2.72 g (0.01 mol)을 DMF(dimethylformaldehyde) 150 ml내에서 교반하고 약 150 °C로 올린 후 potassium carbonate 3.0 g (0.022 mol)를 천천히 첨가하였다. 이 용액을 24시간 이상 같은 온도에서 충분히 reflux한 후 2 l 이상의 증류수 속에 넣어 황토색 침전물이 생성됨을 확인할 수 있었다. 생성된 침전물을 상온에서 4시간 이상 방치한 후 수집하여 상온에서 건조한 다음 에탄올로 재결정하고, 다시 상온에서 건조하여 황토색의 dialdehyde를 합성하였다.

### 2.1.2 Poly[ octanedioxy-co-DMPPV ]의 합성

Dialdehyde 2.37 g (0.005 mol)과 1,4-xylene bis(triphenylphosphonium bromide) 3.71 g (0.005 mol)을 무수에탄올 100 ml와 molecular sieve를 사용하여 건조된 클로로포름을 3:1의 비율로 제조한 용매 내에서 교반한다. 별도로 sodium 0.28 g (0.012 mol)을 무수에탄올 15 ml에 녹여 만든 용액을 한 방울씩 천천히 첨가한 후 생성된 점도가 높은 산출물들을 수집하고, 부산물인 triphenylphosphine oxide와 NaCl들을 제거하기 위해 에탄올과 증류수의 비율이 3:1인 용액을 제조하여 철저히 세척하였다. 이렇게 하여 얻어진 생성물을 iodine 촉매로 톨루엔 속에서 4시간 동안 reflux하여 모든 이성질체 형태를 트랜스로 바꾸어 준다. 다음 톨루엔을 제거한 후, 생성물을 클로로포름 10 ml 속에서 해리시키고 미리 준비한 90% 에탄올 200 ml에 천천히 첨가하여 합성된 공중합체를 정제한다. 이와 같이하여 생성된 공중합체는 1주일 동안 0.2 mmHg로 40 °C 진공오븐 속에서 건조시켰다.

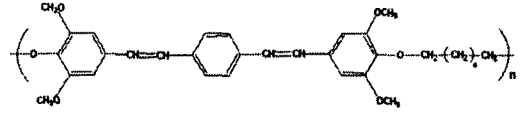


Fig. 1 PPV based copolymer

### 2.2 소자의 제작

소자의 제작시, 기판은 15Ω/□의 면저항 값을 가진 ITO glass를 사용하였고, 마스크 기법을 사용하여 passive matrix 구동방식으로 ITO 기판을 patterning 하였다. 기판의 세정은 ITO cleaner, 아세톤, 에탄올, DI water의 순서로 세정하였고 미세한 오염물을 위해 초음파 세척기를 사용하였다. 합성된 PPV copolymer 시료는 toluene과 chloroform에 1wt %의 농도로 녹여 필터링을 하여 전처리 된 ITO 기판에 스핀 코팅을 하였다. 스핀 코팅시 속도는 (200~4000 rpm)으로 조정하여 박막두께를 조정하였고, 일주일동안 상온에서 건조시켜 여분의 solvent를 제거하였다. 건조된 시편에 음극 금속 전극을 증착하는데 진공 열증착기를 사용하였고, 진공도는  $\sim 10^{-5}$  torr를 유지하였으며 온도는 가하지 않았다. 전극으로는 Al, Mg, Ca, LiF를 사용하였으며, 각각 2000 Å씩 증착하였다. Mg, Ca, LiF의 경우 산화를 막기 위해 증착 후에 Al을 500 Å 증착하였다. 이와 같은 공정을 다음그림에 나타내었다.

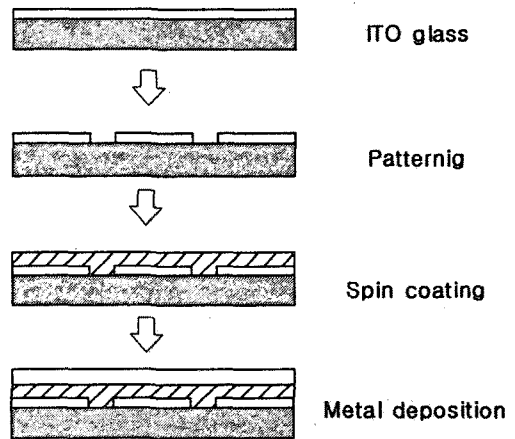


Fig. 2. Manufacturing process of PELD. (polymer electroluminescence device)

### 3. 결과 및 고찰

다음 그림 5의 전자전이 흡수(UV/Vis 영역) 스펙트럼과 PL 스펙트럼 측정에서는 고분자의 밴드간 전이나 구조적 특성 화합물의 순도 그리고 가전자대와 전도대사이의 구조적 차이등의 정보를 제공하여 EL 소자의 일함수를 예측할 수 있다.

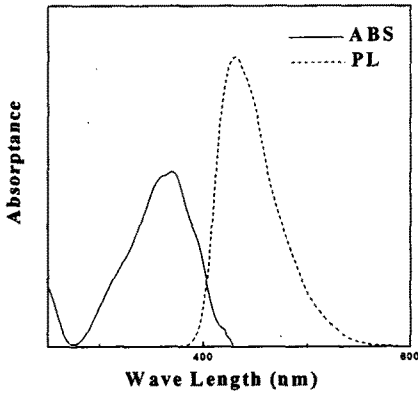


Fig.3. Photoluminescence and absorption spectra of poly[octanedioxy-co-DMPPV]

흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 형태상 mirror image를 이루고 있지는 않지만 흡수 스펙트럼을 2차 미분해보면 거의 mirror image를 이룬다. 이 mirror image는 고분자 내의 사슬 정렬이 매우 균일함을 의미하는 것으로 분광학적인 특성이 작은 분자단위에서 관찰되는 양상과 유사한 것으로 분석된다. 이러한 mirror image의 관찰이나 뚜렷한 진동모드의 관찰은 고분자 내의 사슬 정렬이 매우 균일하다는 것을 의미하는 것으로, 이들의 분광학적인 특성이 작은 분자단위에서 관찰되는 양상과 유사한 것으로 분석된다. 특히 PL 스펙트럼에서 전자전이에 coupling되어 나타나는 진동모드는 *p*-phenylene 고리내의 C-C stretching frequency에 해당하는 것으로, 분광학적인 특성을 주도하는 분자단위가 단량체 내의 phenylene 그룹임을 나타낸다. -OCH<sub>3</sub> 그룹이 없는 순수한 공중합체의 계산된 밴드갭 에너지의 값은 약 3.0 eV로 PPV보다 약 0.5 eV 더 크며, 이러한 밴드갭 에너지 값의 증가는 스펙트럼상에서 전체적으로 관찰되는 blue shift의 폭을 의미한다. -OCH<sub>3</sub> 작용기가 치환된 공중합체의 경우에는 밴드갭 에너지가 약 3.01 eV로 -OCH<sub>3</sub> 그룹이 없는 순

수한 공중합체에서는 치환기가 밴드갭 에너지에 대해 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

PL 스펙트럼을 분석하면 peak 값이 430 nm에서 나타난다. 이는 외부에서 입사한 빛에 의해 분자가 여기되어, 일중항 여기상태의 전자-홀이 결합하고, 이들이 재결합하여 소멸되는 과정에서 그 에너지 차이에 해당하는 빛이 방출되는 것으로 청색 발광에 해당하며, 다른 부 peak는 관찰되지 않았다.

그림 5는 유기EL소자의 전극 변화에 따른 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. Ca의 경우는 증착 후 산화가 바로 진행되어 소자로의 기능을 찾을 수 없었다. LiF는 약간의 누설전류가 있었지만 문턱전압이 약 3 V로 가장 낮게 나타났다. Mg와 Al은 각각 10 V와 13 V 정도로 측정되었다. 이는 금속의 일함수와 관계되는 것으로 일함수가 작은 순서대로 구동전압이 낮게 나타나고 있다. 일함수가 작은 금속은 전자 주입이 원활하므로 상대적으로 문턱전압이 낮아져 구동전압이 낮아지게 되는 결과이다. Mg는 약간의 산화가 진행되어 예상보다 전압이 낮게 관찰되었다.

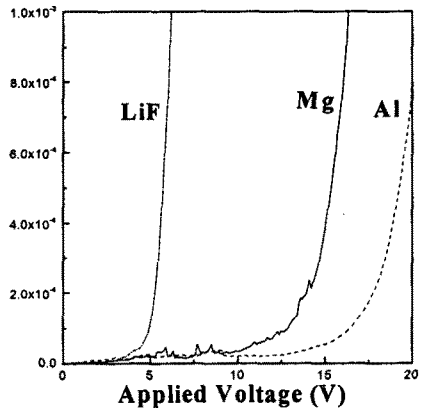


Fig.4. I-V characteristics of an ITO/PPV-copolymer/LiF, ITO/PPV-copolymer/Mg, ITO/PPV-copolymer/Al,

그림 5는 스핀 코팅시 rpm에 따른 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 코팅된 고분자의 두께가 증가할수록 에너지 장벽이 커지므로 turn-on 전압은 증가하게 된다. 고분자의 두께가 너무 두꺼운 경우엔 터널링 효과가 나타나지 않아 소자로의 동작을 하지 않고 고분자의 두께가 너무 얇으면 pin hole이 생겨 전극사이의 절연이 파괴되면서 전류가 흐르는

단락이 일어난다. 고분자의 두께가 얇으면 동작전압이 낮아지는 잇점이 있으나 두께 제약이 따른다.

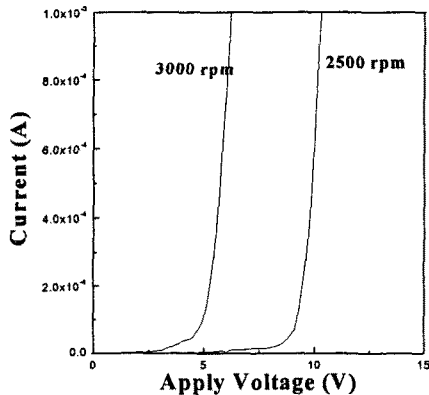


Fig.5. I-V characteristics as a function of PPV-copolymer thickness (ITO/PPV-copolymer/LiF)

#### 4. 결론

본 연구에서는 아직 미비한 고분자 유기EL 소자용 재료인 청색 발광 PPV 계열의 Poly[octandioxy-co-DMPPV]를 합성하여 기본소자를 제작 그 특성을 파악하였다.

1. PL 스펙트럼은 PPV 보다 blue shift하였으나 유사한 mirror image를 지녔다. PL peak가 430 nm의 청색발광을 보였으며, Eg 값은 약 3.0 eV임을 알 수 있었다.

2. I-V 특성 평가에서는 LiF가 3V의 문턱전압을 가져 가장 적합한 전극 물질로 평가되었고, LiF는 일함수가 2.95 eV로 전자의 주입이 보다 원활히 이루어진 것으로 생각된다.

3. 고분자의 코팅 두께에 따른 I-V 특성을 비교하여 얇을수록 저전압에서 구동하나 제약이 따름을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] J. Kalinowski, Electroluminescence in organic, J. phys. D : Appl. Phys., 32, 179-250 (1999)
- [2] C. H. Chen, J. Shi, C. W. Tang, Macromol. Symp., 125, 1 (1997)
- [3] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Device,

2nd Edn, John Wiley & Sons (1981)

- [4] Y. A. Ono, Electroluminescent Display, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1995)
- [5] P. Chandrasekhar, Conducting polymers, fundamentals and applications : a practical approach, Kluwer Academic Publishers (1999)
- [6] G. Hadziioannou and P. F. van Hutten, Semiconducting Polymers : Chemistry, Physics and Engineering, WILEY-VCH (2000)
- [7] Martin Pope, Charles E. Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers (2nd), Oxford Science Publications (1999)
- [8] Hong Xiao, Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, Prentice-Hall Inc. (2001)