Polycarbazole 유도체의 합성과 EL 특성

유정이*, 이태훈, 조종래*, 정수태*, 손세모
부경대학교 인쇄정보공학과, 부경대학교 전자공학과

The Synthesis and EL Properties of Polycarbazole Derivatives

Jung-Yi Ryu, Tae-Hoon Lee, Chong-Rae Cho*, Su-Tae Chung*, Se-Mo Son
Bukyong National Univ.

Abstract

Polycarbazole derivatives have been investigated for emitting materials of PLED. We synthesized two polymers containing carbazole chromophor, which are different from bonding position. We investigated the spectra of their absorption, photoluminescence, electroluminescence.

Key Words : carbazole, Electroluminescence

1. 서 론

유기막을 이용한 EL(Electroluminescence) 디바이스는 대형 평면 디스플레이로의 적용 가능성으로 인해 많은 연구의 대상이었다[1, 2]. 특히 고분자 발광 물질은 구동전압이 낮고, 박막화가 쉬워 유기 EL 소자에 많이 적용되고 있다.

EL이란 발광층 내로 주입된 전자와 홀이 재결합하면서 여기자를 형성하게 되고 이 여기자가 바닥상태로 떨어지게 되면서 광을 방출하는 것으로 전계 발광이라고도 한다. 이러한 EL의 효율을 높이기 위해 일함수가 낮은 전극을 음극으로 사용하기도 하고, 전자 수송층과 정공 수송층을 도입한 적층 구조로 디바이스를 제작하기도 한다. 이때 정공 수송물질로 아민계 화합물이 주로 사용되고 있다.

Carbazole은 좋은 정공 수송 능력을 가지고 있고, 광전도적 전기 화학적 특성 등으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 특히, poly(N-vinylcarbazole)은 인가 전압 하에서 좋은 홀 이동 특성을 가지고 있어 EL 디바이스에서 홀 주입 물질로 널리 사용되었다[3,4,5].

본 논문에서는 결합 위치가 다른 2종류 Poly carbazole 유도체를 합성하였고, 결합 위치 차이에 의한 흡수, 발광, EL 분광 특성을 알아보았다.

2. 실 험

고분자 합성에 사용한 모든 시약들은 Aldrich사의 시약들을 정제 없이 사용하였다.

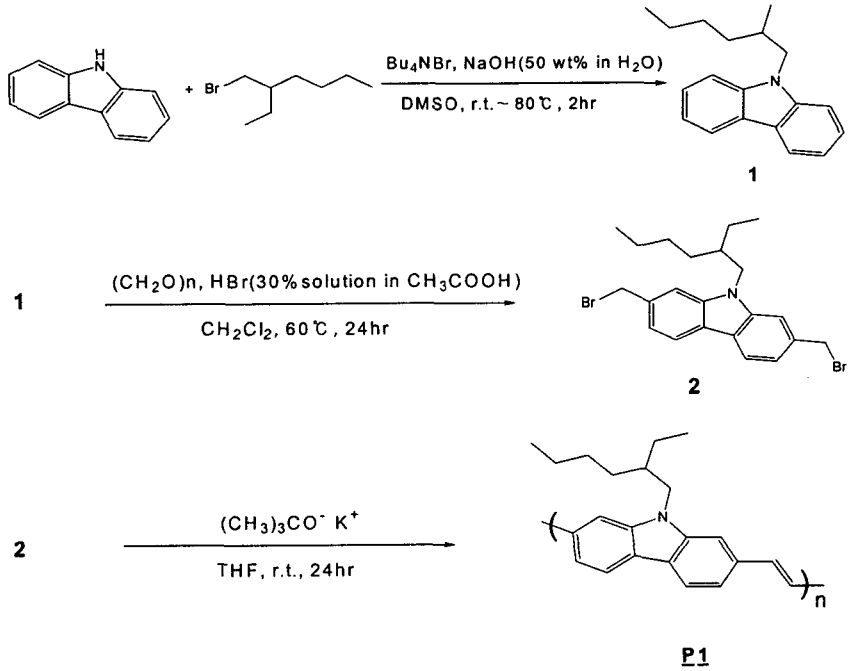
2.1 합성

2.1.1 Poly(N-2-ethylhexylcarbazole-2,7-vinylene) (P1)

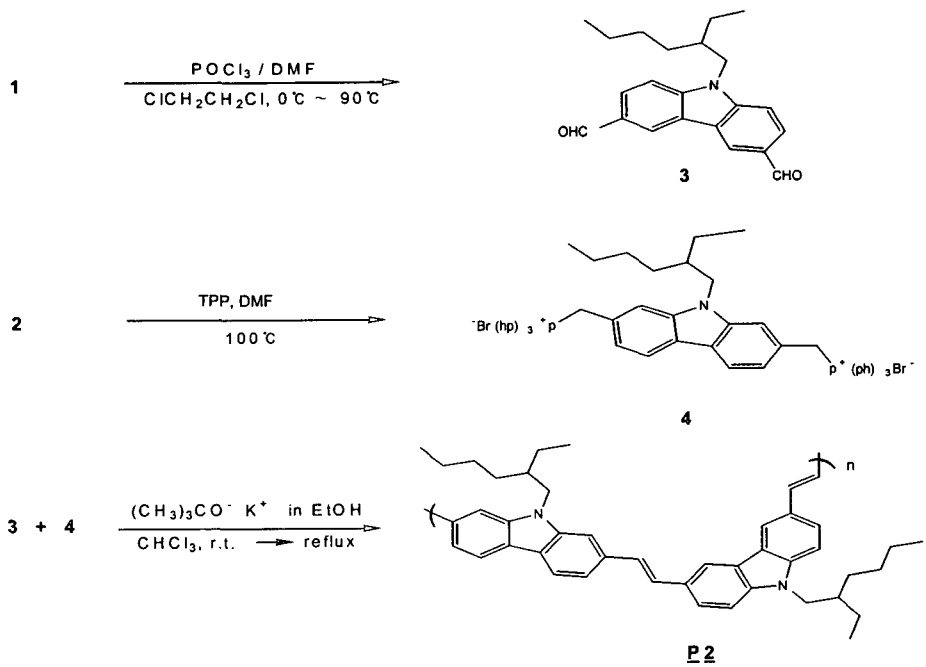
합성 과정은 Scheme1에 나타내었다. N-2-ethylhexylcarbazole(1)은 2-ethylhexylbromide와 carbazole를 DMSO, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 내에서 상 전이 촉매인 TBAB(tetrabutyl ammoniumbromide)을 첨가하여 합성하였다. 2,7-dibromomethyl-(N-2-ethylhexylcarbazole)(2)은 중간체1과 포름알데히드, HBr 30% 초산 용액과 dichloromethane을 넣고 60℃에서 교반하여 합성하였다. 중간체 2를 모노머로 하여 Potassium *tert*-butoxide와 THF를 이용한 Gilch중합을 통해 P1을 합성하였다[6].

2.1.2 Poly(N-2-ethylhexylcarbazole-2,3,6,7-vinylene)(P2)

반응 과정은 Scheme 2에 나타내었다. 3,6-diformyl -(N-2-ethylhexylcarbazole)(3)은 중간체 1에 phosphorylchloride, DMF, 1,2-dichloroethane을 이용하여 합성하였다. 2,7-dibromo-(N-2-ethyl hexylcarbazole)triphenylphosphonium salt(4)는 중간체 2과 triphenylphosphine, DMF를 이용하여 합성하였다. 중간체 3과 중간체 4를 모노머로 하여 Wittig 반응으로 고분자(P2)를 합성하였다[7].



scheme 1



scheme 2.

2.2 측 정

흡수 스펙트럼은 UV/vis spectroscopy (Shimadzu, uv-2101/3101pc)를 이용하였고, 발광 스펙트럼은 Fluorescent Spectro-photometer(Hitachi, F-4500)을 이용하여 측정하였다. 합성 고분자의 산화 환원 준위는 Cyclic Voltammetric(WPG 100, WonATech co.)를 이용하여 측정하였다.

EL 디바이스는 chlorobenzene에 두 고분자를 0.5wt%로 각각 녹여 ITO층에 2000rpm으로 스핀코팅하고 그 위에 Al 전극을 진공 증착하여 제작하였다. EL 분광 스펙트럼은 최대 발광 피크를 나타내는 전압인 14V의 인가 전압(Keithley 237) 하에서 측정하였다.

3. 결 과

P1의 흡수와 발광 스펙트럼을 Fig1에 나타냈다. 흡수 스펙트럼에서 307nm에서 또 하나의 피크가 나타남을 알 수 있는데 이것은 고분자 뼈대의 vinyl기와 carbazole 각각의 흡수 피크로 생각된다. Fig2는 P2의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. P2의 스펙트럼은 P1처럼 308nm에서 갈라짐이 나타났고, Stock Shift는 P1보다 더 많이 일어났다.

Table1은 P1, P2의 CV 측정 결과를 정리한 것이다. 시료는 전해질인 Tetrabutyl ammonium perchlorate(0.3mol)이 포함된 Dry Acetonitrile 안에 P1과 P2를 Pt 전극(working)에 코팅하여 사용하였다. Counter 전극으로 백금 spiral을 사용하였으며, reference 전극으로는 $Ag/Ag^{+}Cl^{-}$을 사용하였다. CV 결과 P2가 P1보다 밴드갭이 더 작았다. P1의 경우양극으로 홀이 주입될 경우 에너지 장벽은 ITO의 일함수 값을 4.7eV라고 했을 때 0.9eV이고, 음극으로 전자가 주입될 경우 에너지 장벽은 Al의 일함수를 4.3eV라고 했을 때 1.63eV이다. 이것으로 P1은 홀이 다수 운반자로 작용하는 고분자라고 할 수 있다. P2의 경우도 마찬가지로 홀 주입 장벽은 0.85eV이고, 전자 주입 장벽은 1.48eV이므로 홀이 다수 운반자로 작용함을 알 수 있다.

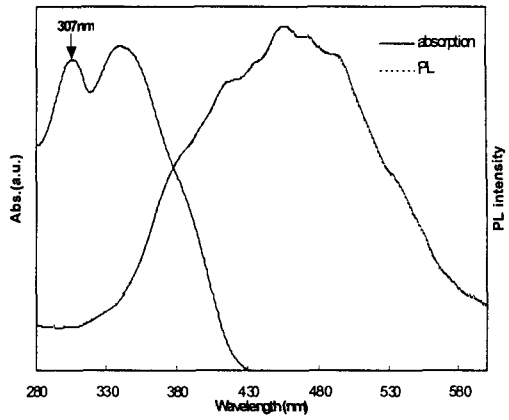


Fig. 1. absorption and photoluminescence spectrums of P1.

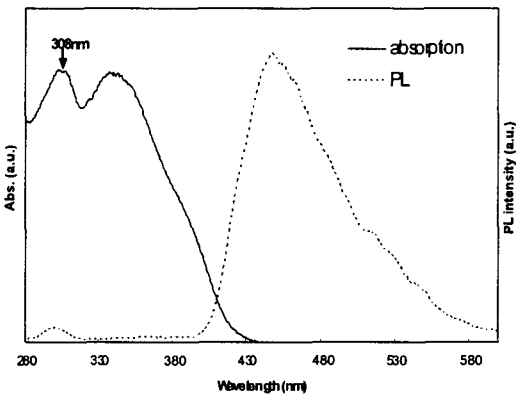


Fig. 2. absorption and photoluminescence spectrums of P2.

Table 1. HOMO, LUMO energy level and band gap of P1, P2.

	P1	P2
HOMO level(eV)	5.6	5.55
LUMO level(eV)	2.67	2.82
Band Gap (eV)	2.93	2.73

Fig3은 P1의 EL 스펙트럼이다. PL과 유사하게 전체적으로 넓은 파장 영역을 나타냄을 알 수 있다.

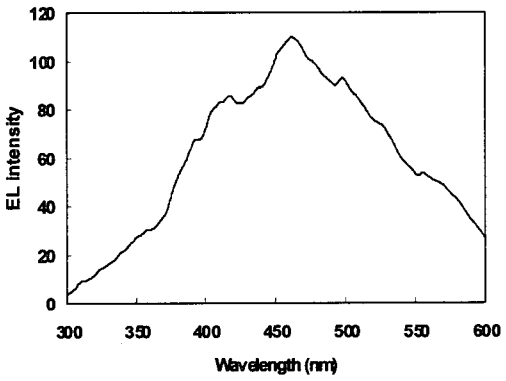


Fig. 3. EL spectrum of P1.

Fig 4는 P2의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. P1에 비해 EL 강도도 강하고, 좀더 sharp한 형태를 나타냄을 알 수 있다. CV의 결과에서도 알 수 있었듯이 홀 주입 장벽과 전자 주입 장벽 모두 P1보다 P2가 낮아 캐리어 주입이 더 많이 되었기 때문이라고 사려된다.

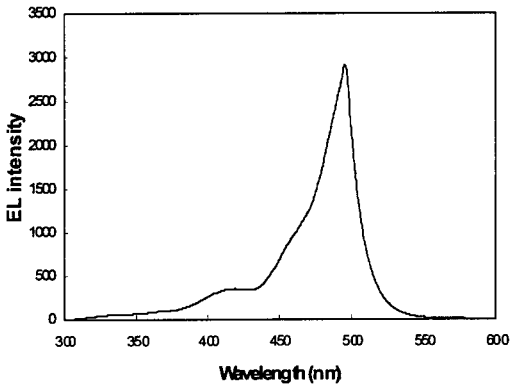


Fig. 4. EL spectrum of P2.

참고 문헌

[1] W. C. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett, Vol. 51, p. 913, 1987.

[2] A. Dodabalapur, L.J.Rotherberg and T. M. Miller, Electron. Lett., Vol. 30, p. 1000, 1994.

[3] H. Naarmann and D. Strohriegel, in H. R. Kricheldorf(ed.), Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, New York, p. 1404, 1992.

[4] M. Strolka and D. M. Pai, in H. J. Cantow, G. Dallasta, K. Dusek, J. M. Ko, H. N. Cho and S. K. Choi, J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem., Vol. 32, p. 27, 1994.

[5] J. W. Park, J. H. Lee, H. N. Cho and S. K. Choi, Macromolecules, Vol. 26, p. 1191, 1993.

[6] Sung-Ho Jin, Hye-Jin Park, Jin-Young Kim, Kwanghee Lee, Sang-Phil Lee, Doo-Kyung Moon, Hyung-Jong Lee, Yeong-Soon Gal, Macromolecules, Vol. 35, p. 7523, 2002.

[7] Ho-Kuk Jung, Chang-Lyoul Lee, Jin-Kyun Lee, Jai Kyeong Kim, Soo-Young Park and Jang-Joo Kim, Thin Solid Film, Vol. 401, p. 111, 2001.