

청색 발광 가용성 PPV 공중합체의 합성 및 특성

Synthesis and Characteristics of Blue Light Emitting Soluble PPV Copolymer

이경민*, 최병수**

(Kyung-Min Lee*, Byung-Soo Choi**)

Abstract

In this study, blue light emitting, soluble PPV copolymers were synthesized by Wittig reaction and characterized. ITO/copolymer/Ca and ITO/copolymer/Al structured light emitting diodes(LED) were fabricated and their I-V characteristics were examined.

Copolymers showed $\pi-\pi^*$ transition in UV-Vis/NIR spectra. The PL and absorption spectrum showed the symmetric vibration modes with mirror images which means that copolymers are highly aligned. By introducing aliphatic hydrocarbon group on polymer main chain, the solubility of copolymers was improved and no significant effects of substituent were observed.

The band offset of copolymers are well suited as light emitting material for LED application than monomer or oligomer does. The band offset of copolymers is $\sim 3 eV$ in PL spectrum and the threshold voltages of ITO/copolymer/Ca and ITO/copolymer/Al structured LED 3V, 12V respectively. In the case of ITO/copolymer/Ca LED, it is believed that the amount of electrons and holes is well balanced and the recombination of opposite charges occurs easily because the work functions of Ca and Al electrodes are 2.9 and 4.3eV respectively and the difference in barrier height between polymer and electrode was small.

Key Words : LED, copolymer, oligomer, PL, EL, cross-linking

1. 서론

최근, 각종 무기물을 재료로 하는 현대 반도체 제작 기술이 소자의 소형화와 더불어 급속히 발전하여 왔으나 소자 가공에 있어서 한계에 부딪침에 따라 새로운 재료와 제작 방법, 즉 무기물 전자 소

자를 유기물로 대체 또는 보완하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

일반적으로 알려진 경량성, 내부식성, 유연성, 성형 가공성 및 탄성 등 많은 장점을 가지고 있으나 전기적으로 부도체이기 때문에 전기소자로의 적용이 어려웠다. 그러나 1906년 안트라센이 측정 가능한 정도의 전기전도성을 가지고 있다는 발표가 있는 후 전기전도성을 보이는 유기반도체의 가능성이 시사되었고, 1977년에는 금속성을 보이는 도핑된 폴리아세틸렌 필름이 보고되면서 전도성 고분자에 관한 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. 전도성 고분자의 대부분은 공액 고분자(이하 컨쥬게이션) 결합에서 π -전자의 비편재화로 밴드들이 형성되며,

* : 삼화콘덴서공업(주) R&D Center
(경기도 용인시 남사면 복리 124,
Fax : 031-332-7661,
E-mail : kmlee@samwha.com)

** : 경문대학 전기과

2000년 12월 28일 접수, 2001년 1월 29일 심사완료

이렇게 형성된 밴드 사이의 에너지 차이는 고분자 내의 컨주게이션이 증가함에 따라 감소하게 된다. 그리고 이러한 고분자는 산화-환원제 등의 도판트로 도핑하면 도판트의 농도에 따라서 다양한 전기 전도도를 가질 수 있도록 가공할 수가 있다. 이러한 컨주게이션된 고분자의 예로는 PPP[poly(*p*-phenylene)], PPY[polypyrr], PANI[polyaniline], PT[polythiophene] 및 PPV[poly(1,4-phenylene vinylene)] 등이 있으며 몇가지 전도성 고분자들은 발광특성을 나타내고 있다.

일반적으로 가장 잘 알려진 발광고분자인 PPV [poly(*p*-phenylene vinylene)]는 발광효율은 높으나 고분자 자체가 일반적인 유기용매에 대해 불용성이기 때문에 전구체(precursor route)의 과정을 거쳐 열전환을 시켜야 하고, 전구체 자체가 대기 중에서 안정성이 떨어지기 때문에 보관이 힘들뿐만 아니라 발광색상의 조절이 어렵다.

따라서 본 연구에서는 이러한 단점들을 보완하고자 π -공액 길이를 조절하여, 현재 가장 발광이 어렵다고 생각되는 색 중의 하나인 청색발광을 목표로 각기 다른 작용기들을 가지고 있는 가용성 청색 발광물질들을 합성[1]하고 특성들을 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 공중합체들은 크게 두 단계를 거쳐 합성하였다. 첫 번째 단계는 가용성 작용기를 치환하여 단량체를 합성하였고, 두 번째 단계에서는 첫 번째 단계에서 합성된 단량체를 Wittig 반응을 이용하여 중합하였다. 이렇게 합성된 공중합체들은 그 자체를 크게 두 부분으로 나누어 생각할 수 있다. 한 쪽은 발광특성을 갖는 부분으로 페닐기와 비닐기가 결합하여 공액구조를 이루고 있는 rigid한 부분이고, 다른 한쪽은 용매가 침투하기 용이한 flexible한 부분으로 이루어져 있다. 즉, 벤젠 고리에 methoxy기가 달려 있고 한쪽에 포화탄화수소가 결합된 형태를 기본구조로 하였다. 이 기본구조로부터 methoxy기를 제거한 것과, 가용성 작용기 부분을 상대적으로 용해도가 낮은 xylene으로 치환한 것으로부터 각각의 공중합체를 합성하였다. 합성된 공중합체들의 구조를 그림 1에 나타내었다.

본 연구에서는 이들 공중합체를 발광물질로 사용하고, 진공장비를 이용하여 간단한 발광다이오드로 제작하였다. 또한 발광 층에 전자주입전극으로 Al과 Ca를 진공증착하여 사용했고, 정공주입전극으로 ITO (indium-tin-oxide)기판을 사용하여 양전극/발광층/음전극 구조의 EL 소자를 제작 하였다(그림

2). 이렇게 제작된 EL소자는 전원 source로 AC power supply(AP 6634A)를 사용하여 I-V특성을 측정하였다.

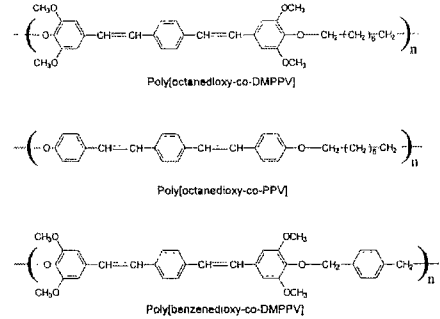


그림 1. PPV에 기초를 둔 혼성 공중합체들.
 Fig. 1. Various copolymers based on PPV.

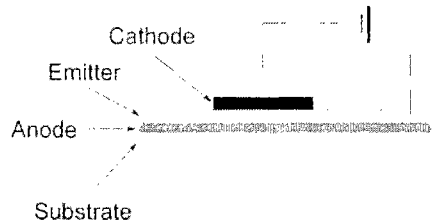


그림 2. 일반적인 빛 방출소자의 모식도.
 Fig. 2. Schematic representation of the simplest sandwich structure of conjugated polymer light-emitting diode.

본광학적 특성을 측정하기 위하여 UV-Vis/NIR 분광기(Model UV-3100)를 사용하여 190~600nm에서 측정하였으며, pulse화된 3rd harmonic인 355nm의 Continum NY61-30Nd Laser분광계를 사용해 방출되는 연속파장의 PL를 0.5m emission monochromator(Digiknom 480)에서 grating(2400 groove/mm)의 분산에 의해 각각의 파장으로 분리해 광증배관(Hamamadzu R943-02 photomultiplier tube)에서 전기적 신호로 증폭, 검출해서 이들 신호를 Boxcar Averager(Stanford SR250)에서 laser pulse에 따른 신호 획득의 조절 및 시료들의 주기적인 평균으로 불연속적인 noise를 제거하여 S/N비를 크게 하여, 합성된 공중합체의 물리적 특성과 그들

의 광특성, 그리고 발광물질로서의 적합성을 조사하였다. 본 연구에서는 이로부터 얻어질 결과로 청색 발광 고분자 물질의 개발 및 높은 효율의 발광 다이오드 제작을 위한 이론적 발판을 마련하는 데 연구의 목적을 두었다.

3. 결과 및 검토

3.1 발광특성분석

공중합체의 분광학적 분석 중, 전자전이 흡수(UV/Vis 영역) 스펙트럼과 photoluminescence(PL) 스펙트럼 측정은 실용적인 응용(LED 등)의 의미 외에 고분자의 band간 전이(band to band transition)나 구조적 특성(고분자사슬의 배열상태), 화합물의 순도 그리고 가전자대와 전도대 사이의 구조적 차이 등에 관한 정보를 제공한다. 특히 각 스펙트럼의 분석을 통해 얻은 밴드갭 에너지의 측정은 electroluminescence(EL)를 이용한 소자의 제작시 그 일함수를 예측하는 데 큰 도움이 된다.

PPV 계통의 화합물에서 관찰되는 PL스펙트럼은 대칭적으로 나타나고, 흡수스펙트럼의 origin과 PL스펙트럼의 origin이 거의 겹칠 정도로 가까우며, PL스펙트럼에서는 진동모드가 비교적 뚜렷하게 나타난다.[2-4] 특히 흡수스펙트럼과 PL스펙트럼은 형태상 mirror image를 이루고 있지는 않으나, oriented PPV film으로부터 측정된 흡수스펙트럼의 2차 미분을 구하여 그 위치를 비교하면 거의 mirror image를 이루고 있다.[5] 이러한 mirror image의 관찰이나 뚜렷한 진동모드의 관찰은 고분자 내의 사슬의 정렬이 매우 균일하다는 것을 의미하는 것으로, 이들의 분광학적인 특성이 작은 분자단위에서 관찰되는 양상과 유사한 것으로 분석된다. 특히 PL스펙트럼에서 전자전이에 coupling되어 나타나는 진동모드는 *p*-페닐렌 고리내의 C-C stretching frequency에 해당하는 것으로[6,7] 분광학적인 특성을 주도하는 분자단위가 단량체 내의 페닐렌 그룹임을 나타낸다. 이 페닐렌 그룹은 단위구조상, 발광효율이 매우 우수하여, 레이저 염료(dye)로 사용되는 *trans*-stilbene 분자의 형태를 가지고 있다. *trans*-stilbene분자는 C_{2h} 대칭구조를 가지며, 이것은 π orbital과 π^* orbital로 양분되어 있다.[8] 만약 단일분자 내에서 일어나는 전자전이라면 가능한 전이로는 이들 orbital사이에서 단일항 전이($^1A_g \rightarrow ^1B_u$)와 삼중항 전이($^1A_g \rightarrow ^3A_g$)가 가능하지만, 실제 고분자에서는 많은 분자단위의 존재에 따라 이들 π 분자궤도 함수준위가 넓은 band를 형성하므로, 단

일분자와 같은 정확한 전이의 assign이 불가능하다. 그러나 π orbital과 π^* orbital에 의해 생성된 각각의 band들은 서로 겹치지 않고, 일정한 간격의 에너지 차이(밴드갭)를 가지므로 이들 사이에서 band to band transition 또는 가전자대-전도대 전이의 양상을 나타낸다.

보통 전자전이 스펙트럼 상에서 진동모드가 뚜렷하게 관찰되는 것과 PL스펙트럼과 흡수스펙트럼이 분리되어 나타나는 것은 일반적으로 바닥상태와 들뜬상태에서의 구조가 서로 같지 않기 때문이다. 그러나 PPV의 경우, 흡수스펙트럼에서 관찰되는 진동모드가 잘 분리되지 않고 들뜬상태와 바닥상태의 origin이 큰 차이를 나타내지 않는 것을 고려할 때(적은 Stokes shift), 각 준위에서 나타나는 구조상의 차이는 별로 없는 것으로 생각된다.

이에 비해 PPV 공중합체는 그림 3에서 보는 바와 같이 스펙트럼에서의 모든 피크들이 PPV에 비해 blue shift하여 PPV oligomer에서 관찰되는 스펙트럼 위치와 거의 같아지며[9], 형태상 PPV보다 뚜렷하지는 않지만 적어도 4개 이상의 피크들이 관찰된다. 그리고 공중합체의 흡수스펙트럼은 PPV에 비해 band 폭이 매우 좁아지고, 진동모드들이 PPV 보다는 잘 분리되어, 스펙트럼의 외형상 PL 스펙트럼과 거의 완전한 mirror image를 이루고 있다. PL과 흡수스펙트럼사이의 대칭성은 흡수스펙트럼의 2차 미분을 통해서도 확인할 수 있으며, 음수로 나타난 2차 미분피크들이 거의 정확하게 PL스펙트럼상의 피크와 형태상 일치하고 있다. 그러나 전자전이 origin을 비롯한 피크들의 세기가 많이 작아져 거의 모두가 shoulder의 형태로만 관찰되고, PL과 흡수 스펙트럼간의 간격이 커져, Stokes shift의 값이 PPV보다 크게(36.4 nm) 나타나고 있다. 이러한 스펙트럼의 경향은 PPV와 마찬가지로 공중합체 역시 그 분광학적 특성이 작은 분자 단위, 즉 *trans*-stilbene에서 관찰되는 특성과 유사함을 나타내며, 특히 Stokes shift의 증가는 바닥상태와 들뜬상태의 결합이 편재화(localized)되어 있음을 의미한다. 공중합체의 스펙트럼에서 관찰되는 강한 피크들은 PPV와 마찬가지로 순수한 전자전이의 진동모드들이 coupling(vibronic coupling)되어 생겨난 피크들로 그 간격이 약 1158 cm^{-1} 이다. 이것은 PPV에서 관찰되었던 진동간격 1207 cm^{-1} 보다는 약간 적은 값으로 PPV의 Raman스펙트럼에서 관찰된 페닐렌 그룹내의 C-C stretching 모드인 1174 cm^{-1} 의 피크와 대응되는 것이다. 그러나 여기서 주목할 만한 것은 위에서 언급한 바와 마찬가지로 바닥준위와

들뜬준위에서의 결합이 각각 편재화 되어 있어 그 결합력이 서로 다르다는 것이다. 이를 이차미분 스펙트럼에 나타난 피크들을 기초로 한 Gaussian fitting을 통해 확인할 수 있었다(그림 4).

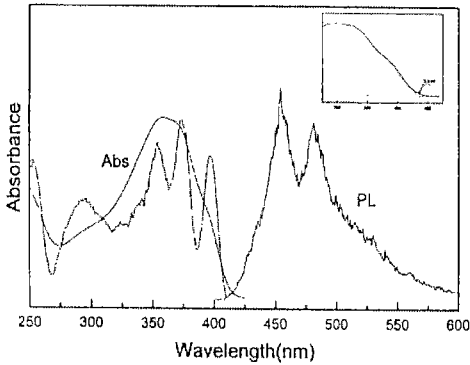


그림 3. Poly[octanedioxy-co-PPV]을 측정된 PL 스펙트럼과 흡수 스펙트럼.

Fig. 3. Photoluminescence and absorption spectra of a poly[octanedioxy-co-PPV]. Thin dotted line is negative numerical second derivative of the absorption spectrum.

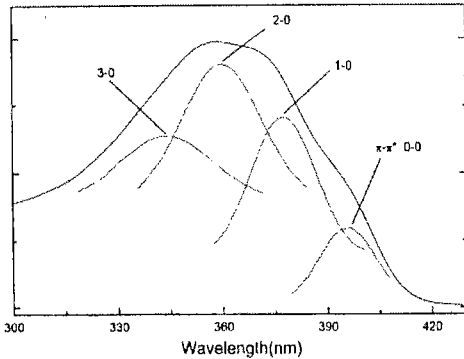


그림 4. Poly[octanedioxy-co-PPV]을 측정된 흡수 스펙트럼의 진동 항목에 대한 Gaussian fitting.

Fig. 4. Gaussian fitting of vibrational components on the absorption spectrum of poly[octanedioxy-co-PPV].

일반적으로 π 분자궤도를 가지는 분자에서, 바닥상태 (π orbital)와 들뜬상태 (π^* orbital)를 비교할

때, 그 결합력은 반결합성(repulsive)인 π^* orbital에 전자가 채워졌을 때 그 결합력이 약화된다. 즉 들뜬 상태에서의 결합력이 바닥상태에서의 결합력보다 약화되어 반응성이 커진다. 그러나 fitting을 통해 얻은 data에서는 진동간격이 1200 cm^{-1} 이상의 값을 가져 오히려 들뜬 상태에서의 결합력이 바닥상태보다 더욱 증가하는 것으로 나타났다.

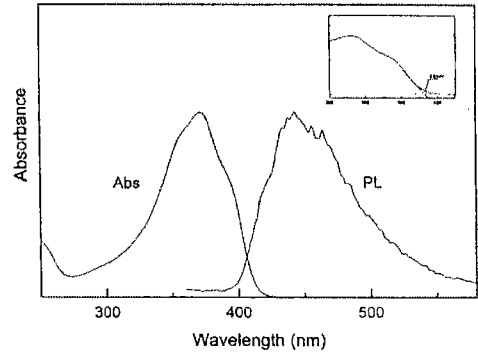


그림 5. Poly[octanedioxy-co-DMPPV]을 측정된 PL 스펙트럼과 흡수 스펙트럼.

Fig. 5. Photoluminescence and absorption spectra of a poly[octanedioxy-co-DMPPV].

이것은 단순한 결합력의 증가에 의해 생긴 현상으로는 생각되지 않으며, 고분자사슬 내의 가교결합(cross-linking)의 증가나 π 전자구조내의 재결합에 의해 생긴 현상일 가능성이 크다. 정확한 진동간격 및 그 assign은 앞으로 수행할 극저온에서의 PL 및 excitation 스펙트럼측정을 통해 규명될 것이다.

작용기에 따른 공중합체의 분광학적 특성변화를 보기 위하여 페닐렌 그룹에 $-\text{OCH}_3$ 작용기가 치환된 공중합체의 흡수 및 PL스펙트럼 측정 결과를 그림 5에 나타내었다. 여기서 흡수스펙트럼은 작용기를 붙인 공중합체와 매우 유사하게 나타나며, 여러 피크가 혼재되어 있어 정확한 피크 위치를 말하기는 힘들다. 그러나 PL 스펙트럼과 비교하면 이 고분자 역시 mirror image를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 mirror image에도 불구하고, 흡수스펙트럼과 PL스펙트럼 모두 그 진동 구조가 $-\text{OCH}_3$ 그룹이 없는 순수한 공중합체보다 약하여, 진동피크들이 모두 작은 shoulder형태로 나타나고 있다. 또한 스펙트럼상의 Stokes shift 역시 $-\text{OCH}_3$ 그룹이

없는 순수한 공중합체와는 달리 작은 값(약 26 nm)을 가져, PPV와 유사하게 각 스펙트럼의 origin이 매우 가까이 위치한다. 진동모드의 분석은 피크의 분리가 잘 되지 않아 그 정확한 assign은 불가능하지만, 대략 1200 cm⁻¹의 진동간격으로 나타나는 것으로 보아 순수한 공중합체보다 약간 증가한 것으로 보인다.

표 1. Poly[octanedioxy-co-PPV]를 측정 한 흡수 스펙트럼 및 진동 피크의 Gaussian fitting과 assignment.

Table 1. Gaussian fitting and assignment of vibrational peaks on e absorption of poly[octanedioxy-co-PPV].

파장 (nm)	band폭 (nm)	진동간격 (cm ⁻¹)	assignment
395.72	10	0	0-0
377.42	10.9	1225	1-0
359.8	13.2	1297	2-0
344	15.5	1276	3-0
329.4	39	1288	4-0
280~310	broad		monomer trace

이들 스펙트럼에서 주목할 만한 것은 관찰되는 진동구조의 감소이다. 특히 작용기가 없는 순수한 PPV에서 공중합체로 갈수록, 그리고 치환기가 붙을 수록 진동구조가 점차 약해지고 하나의 band 형태로 나타나는 경향이 관찰되며, 다른 치환기 즉 spacing aliphatic chain을 벤젠으로 치환시킨 공중합체에서도 이러한 경향이 보인다. 이러한 진동구조의 감소는 앞에서 설명한 전형적인 분자단위의 분광학적 특성이 점차 약해짐을 의미하며, 그 원인으로서는 고분자사슬의 정렬이 치환기의 자리차지에 의한 입체장애(steric hindrance)의 영향으로 불규칙적으로 변화한 것으로 보여진다.

PPV의 $\pi-\pi^*$ 밴드갭에너지는 2.5 eV로 실제 관찰되는 PL의 최대 세기파장(maximum intensity wavelength)보다는 더 큰 값이다. 이러한 경향은 공중합체에서도 마찬가지로 나타난다. Figure 3과 5의 오른쪽 상단에는 밴드갭 에너지를 예측하기 위

하여 흡수피크의 tail을 외삽하여 결과를 나타내었다.

Stokes shift가 클 경우 정확한 밴드갭 에너지의 예측이 어렵지만, 위의 공중합체들은 Stokes shift가 그렇게 크지 않아 흡수스펙트럼의 최저 에너지를 근사적인 밴드갭 에너지로 구하였다.

-OCH₃ 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 의미하기도 한다. -OCH₃ 작용기가 치환된 공중합체의 경우에는 밴드갭 에너지가 약 3.01 eV로 -OCH₃ 그룹이 없는 순수한 공중합체보다 약간 증가했지만 거의 차이가 없는 것으로 생각되며, 공중합체에서는 치환기가 밴드갭 에너지에 대해 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 이것은 공액 고분자상에서 나타나는 성질이 치환기에 의한 것이 아님을 의미하며, PPV보다 비교적 뚜렷한 진동구조를 나타내는 것파도 관련이 있다. 특히 단위분자 구조 (*trans*-stilbene)와 유사한 발광특성이나 파장 영역은 공액고분자의 구조가 PPV와 같은 단량체들의 연속구조와는 달리 단량체의 성질을 유지시키려는 성질을 가지고 있음을 의미한다. 이러한 역할을 하는 작용기는 각 단량체 단위 사이에서 spacer로 자리잡고 있는 알킬 탄화수소 그룹으로 추정된다. 앞으로의 연구로서, 이들 알킬그룹의 사슬길이를 변화시킴에 따라 공액 고분자의 단량체에 가까운 성질에 대한 척도를 조절하여, 물리적 특성 및 그 발광영역의 조절이 가능한지 조사할 것이다. 특히 이것은 *trans*-stilbene이 400 nm부근의 단파장에서 발광하며, 공액 고분자가 단량체보다 그 구조적 안정성이나 수명이 높다는 것을 고려할 때 가치가 있을 것으로 여겨진다.

3.2 I-V 특성

금속전극으로는 Ca와 Al이 사용하여 제작된 소자에 silver paste를 사용해 전극을 달아 순방향 바이어스를 걸어준 후 측정 한 전계발광소자의 전류밀도-전압 (I-V) 특성을 그림 6에 나타내었다. 여기에서 문턱전압 (trheshold voltage)에서 전류가 급상승하는 I-V 특성곡선이 나타났다. 이때 전극으로 사용한 금속물질을 바꾼 것을 제외하고는 같은 조건에서 제작된 소자에서 I-V 특성곡선을 측정한 결과 Ca인 경우 3 V이며, Al인 경우 12 V의 값을 나타내어, 문턱전압이 Ca전극을 사용했을 때 보다 Al전극이 더 높은 값을 나타내었다. 그림 6은

poly[octanedioxy-co-DMPPV]를 발광물질로 사용하여 제작한 발광소자의 I-V 특성곡선을 나타내었다. Ca의 경우 일함수가 2.9 eV로 Al의 4.3 eV보다 훨씬 작다. 한편 금속전극으로부터 전자가 주입되는 공중합체의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)는 3.01 eV(발광특성에서의 결과)로 Ca과 공중합체의 LUMO 사이의 차이는 약 0.1 eV 이므로 Al과 공중합체의 LUMO의 차이인 약 1.3 eV보다 훨씬 줄어들게 되므로 전자주입이 용이하게 되어 문턱전압이 작아지고 전자의 주입과 정공의 주입이 어느 정도 균형을 이루게 되어 양자효율도 커질 것으로 예상되어진다.

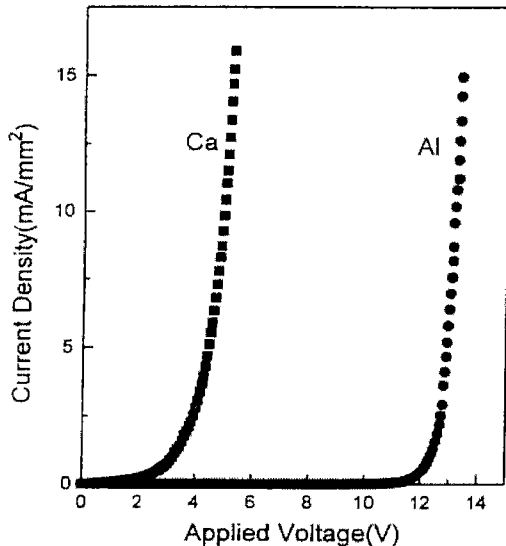


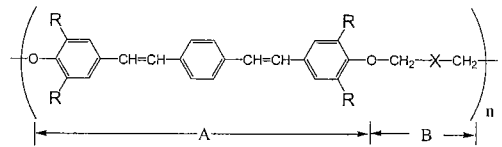
그림 6. ITO /poly[octanedioxy - co - DMPPV] / Ca과 ITO/poly[octanedioxy - co - DMPPV]/Al의 I-V 특성.

Fig. 6. I-V characteristics of an ITO /poly [octane-dioxy - co-DMPPV] / Ca and ITO /poly[octanedioxy-co-DMPPV] /Al.

전압이 문턱전압을 통과하며 발광소자 전면적에서 청색 빛이 관찰되었다. 그러나 수초 안에 빛의 세기가 급격하게 감소하였다. 이것은 고분자의 광산화 (photooxidation) 또는 고분자/금속의 접촉에 따른 손상에 의한 것으로 여겨진다. 이러한 점들은 실험이 대기 중에서 행하였기 때문이라 생각되어지며, 이를 보완하기 위해서는 좀 더 완벽한 실험장비와 packaging 기술이 요구되어진다.

대체로 유기물질의 밴드갭은 무기물질의 밴드갭보다 넓기 때문에 유기물질에서는 무기물질에서 나타내기 가장 힘든 청색영역에서의 빛 방출이 가능하다. 그러나 큰 밴드갭은 그 만큼 효율의 감소나 주입 에너지의 증가에 따라 소재의 퇴화를 가속시키는 결과를 가져와 기존의 유기물질로는 그 제작이 어려웠다.

본 논문에서는 청색영역의 최대 흡수파장스펙트럼을 가지는 PPV 공중합체를 합성하여 그 특성을 연구하였다. PPV 공중합체는 Wittig 반응을 거쳐 본 실험실에서 합성되었고, rigid 블록(A)과 flexible 블록(B)이 교대로 결합된 구조를 가진다.



(A)블록은 적당한 저분자량의 공액분자구조를 가지는 반면에 (B)블록은 포화탄화수소사슬을 가지고 있으므로 이들 두 블록은 상이한 성질을 가질 것으로 예상된다. 공액구조로 된 rigid한 발색단 (A)블록은 공액구조를 가지고 있기 때문에 빛 방출에 있어서 중요한 역할을 하며, 고분자의 matrix 역할을 하는 flexible 블록 (B)은 일반 유기용매에 친화성을 가지고 있기 때문에 높은 용해도를 가지고 가공성을 증가시킨다. 이러한 공중합체는 고분자 matrix 상태에서 깊숙이 박혀 있는 작은 분자를 회복하고, 그들 고유의 동질성과 재결정성 또는 작은 분자의 재배치를 방지해주는 잇점을 가지고 있으며, 일반적인 유기용매에 대한 용해도를 증가시켜준다.

공중합체는 고분자 자체의 공액구조에 의한 안정성과 사슬길이 증가에 따른 가교결합의 증가에 의하여 단량체일 때보다는 열적 안정성이 뛰어난을 나타내었다.

본 연구에서 합성된 공중합체는 약 3.0 eV의 밴드갭을 가지며, Ca와 Al의 금속전극을 사용하여 발광다이오드로 제작되어졌을 경우 각각 3 V와 12 V의 문턱전압을 나타내었다. 이들 공중합체는 공액구조가 일정한 길이로 반복되므로 이를 발광물질로 사용하여 제작된 소자로부터 발광되어 나오는 빛은 매우 선명하였다. 그러나 life time이 수 초 밖에 되지 않을 뿐만 아니라 밝기도 약하였기 때문에 아직은 상용화에 앞서 많은 어려움을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점들을 보완하기 위한 신소재의

개발과 더불어 산화를 방지할 수 있는 packaging 기술 등 지속적인 연구가 요구되어진다.

4. 결론

청색 전계발광이 있다고 보고된 공액구조를 갖는 공중합체와 그 유도체들을 화학적으로 합성하여 발광 다이오드를 제작하고, 이들 발광 고분자와 발광 소자에 대한 분광학적 특성 및 물리적 성질을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전형적인 전구체방법으로 합성된 PPV계열의 물질에서는 매우 어려웠던 청색발광이 공액구조의 길이의 조절에 따라 가능해졌다.
2. 거대 분자가 가용성 사슬인 aliphatic oligomeric segment에 특정 길이로 된 단위를 가지고 삽입됨에 의해 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 증가하였다. 잘 알려진 가용성 작용기 대신 페닐기로 치환한 공중합체가 일반적인 유기 용매인 톨루엔에 녹는 것으로 보아 입체적인 효과가 용해도에 영향을 미치는 하나의 요인이다.
3. Aliphatic oligomeric segment는 용해도의 증가에 기여하는 것 이외에 고분자내의 vinylene 그룹을 격리시키는 작용을 하여, PPV와는 다른 발광특성이나 물리적특성을 나타나게 한다.
4. Poly[octanedioxy-co-PPV]의 PL 스펙트럼은 PPV의 경우보다 blue shift하였으나, 유사한 진동 구조(스펙트럼 상의 mirror image 등)를 가지고 있었으며, 특히 치환기의 결합에 따라 진동구조의 약화가 관찰되었다.
5. 발광 및 광흡수 특성으로부터 이들의 광학적 특성이 PPV와 마찬가지로 vinylene 그룹에 의한 전이에 의존하며, 스펙트럼상의 특성은 공액 고분자내의 구조적 배열 및 알킬 그룹의 사슬길이와 관계가 있다.
6. 밴드갭 에너지를 측정한 결과 poly[octanedioxy-co-DMPPV]는 3.01 eV 이고 poly[octanedioxy-co-PPV]는 3.00 eV로 rigid 블록 내의 치환체는 밴드갭에 거의 영향을 미치지 않는다.

참고 문헌

- [1] Z. Yang, I. Sokolik and F. E. Karasz, *Macromolecules*, 26, 1188, 1993.
- [2] V. Rauscher, H. Basslev, D. D. C. Bradley,

- M. Hennecke, *Phys. Rev B*, 42(16), 9830, 1990.
- [3] H. S. Woo, S. C. Grane et. al. *Phys. Rev B*, 46, (12), 7379, 1992.
- [4] K. Pichler, D. A. Halliday et. al. *J. Phys. Condens. Matter*, 5, 7155, 1993.
- [5] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 44, 8652, 1991.
- [6] C. Richter and W. Hub, "Time-resolved vibrational spectroscopy" springer proceedings in Phys. springer-verlag, Berlin, pp. 137. 1985.
- [7] D. D. C. Bradley, Univ. of Cambridge, Dissertation for Ph. D, 175, 1987.
- [8] J. W. Blakford, Dissertation for Ph.D Ohio state Univ. 10, 1996.
- [9] H. S. Woo, O. Lhost et. al. *Synth. Met.* 59, 13, 1993.