

기술특집

OLED용 고분자발광재료

신원석¹, 김미경¹, 진성호¹, 제갈영순² (¹부산대학교 화학교육과, 플라스틱정보소재연구센터, ²경일대학교, 교양학부)

I. 서론

정보화 사회가 심화됨에 따라 가볍고 얇으며 휴대가 편리한 표시장치에 대한 필요성이 날이 증대되고 있는 실정이다. 현재까지는 음극선관(cathode ray tube: CRT)에 비해 가볍고 전력소비가 적은 액정표시장치(LCD)를 가장 많이 사용하고 있으나, 수광소자인 LCD의 공정의 복잡성, 응답속도, 밝기, 대조비(contrast ratio), 시야각과 대면적화의 기술적 한계를 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이를 개발하려는 노력이 활발하게 전개되고 있다. 그 중 Organic Light-Emitting Diode (OLED)는 자체발광형이기 때문에 LCD에 비해 응답 속도가 빠르고, 시야각, 대조비 등이 우수하며 공정의 단순화가 가능하고 backlight가 필요하지 않기 때문에 더 얇은 구조로 제작이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하다. 더구나 OLED는 진공이나 가스층이 없이 기판과 박막으로 이루어진 고체 소자이므로 차세대 웨어러블 PC의 플렉시블 디스플레이로 사용할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

특히, 고분자계 OLED는 정공주입, 정공수송, 전하수송체들의 재결합, 전자수송, 전자주입 등의 기능을 나누어 적층형으로 디바이스를 구성해야 하는 저분자계 OLED와는 달리, 단일 박막층으로 디바이스를 구현해도 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 낮은 직류 구동 전압, 발광 빛의 균일성 등을 보이므로 공정상 많은 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 열에 대해 취약한 저분자계 OLED의 단점을 보완한 재료로 평가받고 있다.^[1]

1963년 Pope^[2] 등에 의해 최초로 유기물(안트라센 단결정)에서 electroluminescence(EL) 특성이 나타남을 확인한 이후 (구동전압 400V), 1987년의 Tang과 Van Slyke^[3]에 이르러 Alq₃를 발광층으로 사용하여 상대적으로 낮은 구동전압(10V)과 높은 효율을 얻을 수 있어 상업적인 응용을 염두에 둔 연구의 시발점이 되었다.

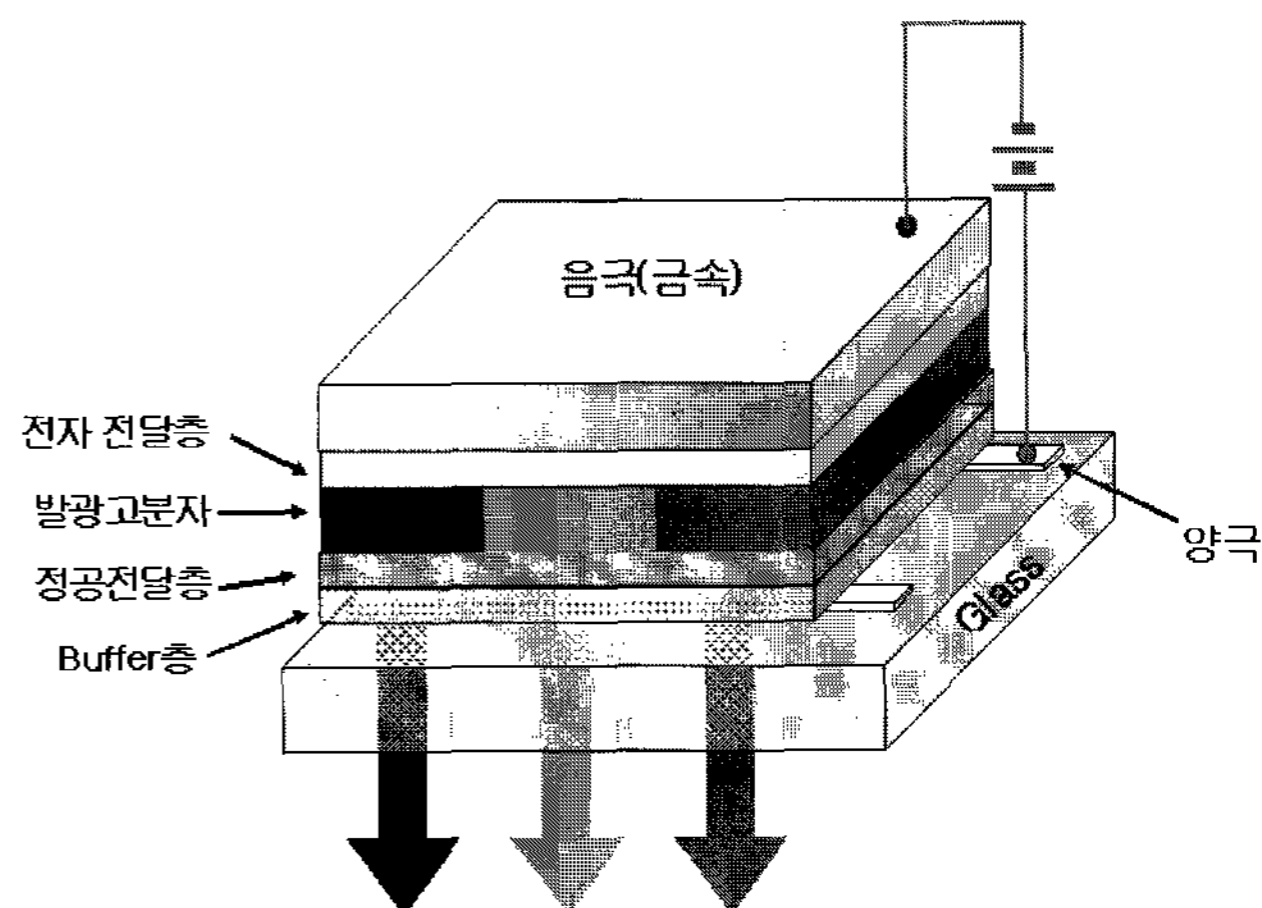
1990년 영국 Cambridge 대학의 Friend 그룹에서 poly(p-phenylenevinylene) (PPV)를 OLED의 발광물질로 사용^[4]함으로써 스피코팅이나 딥코팅과 같은 고분자의 좋은

물성적 특징들을 이용한 제조 방법을 OLED에 도입할 수 있게 되었다.

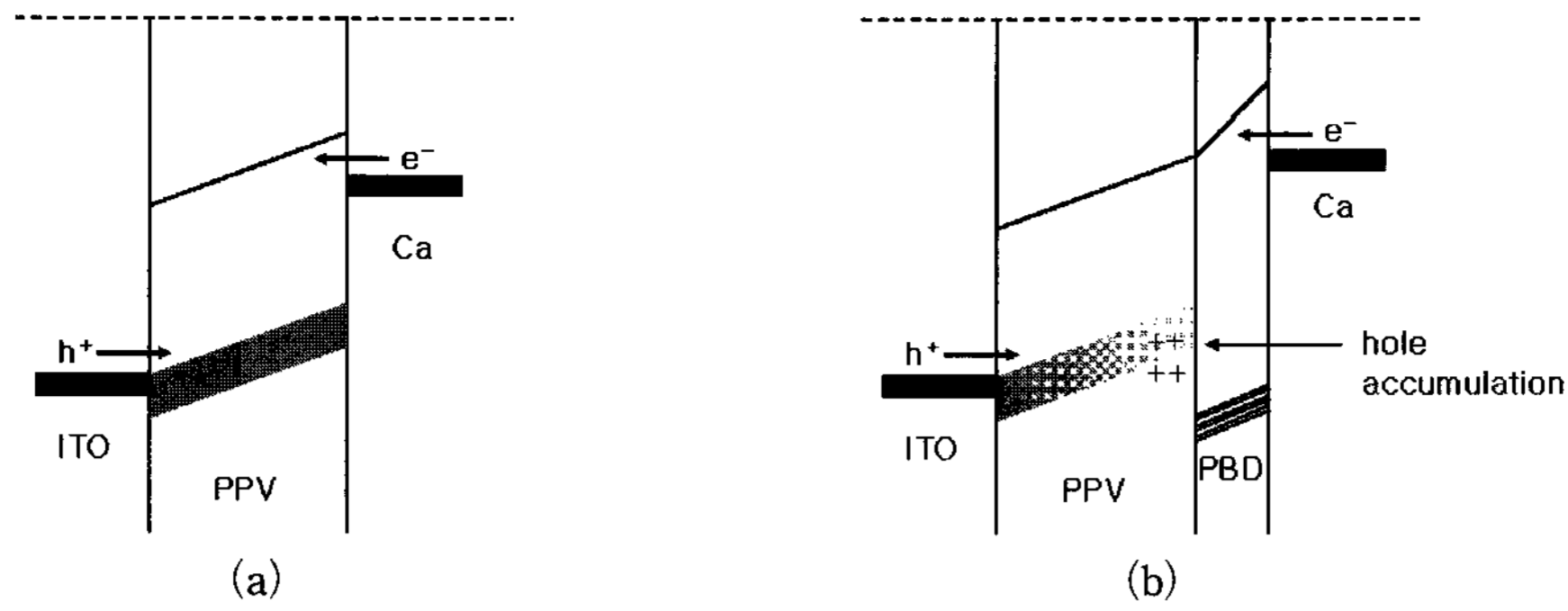
II. 고분자계 OLED 구조

양극(anode)으로는 주로 유리에 코팅된 indium/tin oxide(ITO)를 사용하고, 음극(cathode)은 일함수가 적은 Ca, Mg이나 Al을 사용한다. 고분자는 ITO 기판 위에 용액을 스피 코팅이나 딥코팅으로 약 100nm 두께로 박막을 형성한 후, 음극인 금속을 고분자 박막 위에 증착시켜서 만든다. [그림 1]은 고분자계 OLED의 구조를 나타낸 것이다.

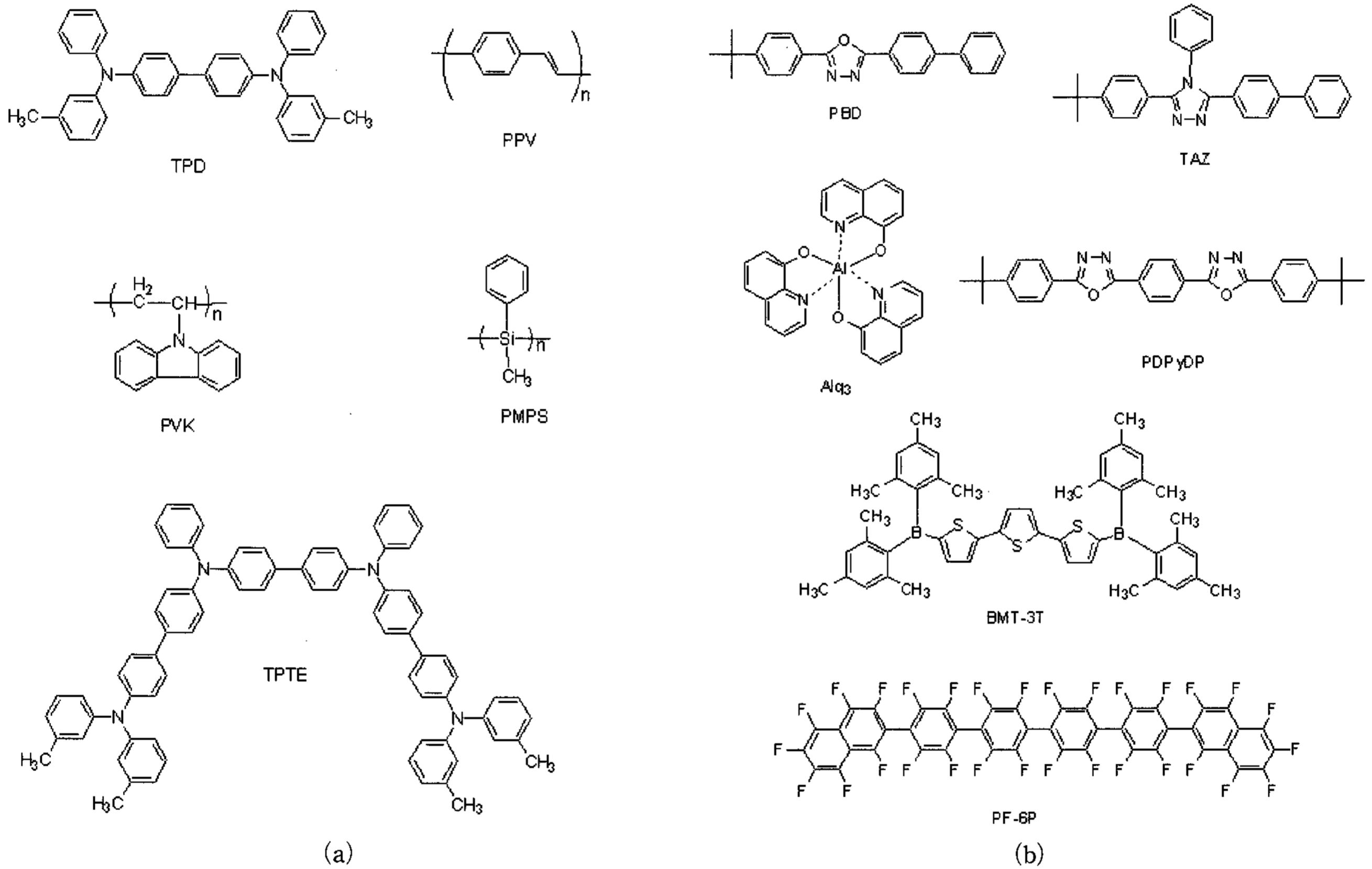
일반적으로 새로운 고분자 발색단의 확인과 EL 및 photoluminescence(PL) 특성을 알아보기 위해서는 단층 구조의 OLED를 제작하여 특성을 평가한다. 그러나, [그림 2] (a)에서 보는 바와 같이 전자와 정공의 주입이 균형을 이루지 않는 경우에는 어느 한 쪽 전하의 흐름이 더 많아지고, 그 전하는 상대적으로 적은 상대전하와 만나지 않고 소자를 통과하게 되는 경우가 많이 생겨 소자의 효율을 떨어뜨린다. 그래서 최대의 효율을 끌어내고자 하는 소자의 경우 전하를



[그림 1] 고분자계 OLED의 구조, 정공주입층과 전자주입층은 선택 사항임



[그림 2] Forward bias가 걸려 있는 OLED의 도식, (b)는 PPV와 일함수가 적은 음극 사이에 전자전달-정공 blocking층 (PBD)이 도입된 경우



[그림 3] 정공전달 재료(a) 와 전자전달 재료(b)

전달하거나 blocking할 수 있는 물질을 유기물층과 전극 사이에 넣어 재결합하지 않고 통과하는 전하를 막아주어야 한다. 또한 고분자와 전극 사이에서 exciton이 생기는 경우에도 OLED의 효율이 떨어지게 되는데, 특히 이 접점부분에 가장 많은 결함이 있어 quenching site로 작용한다. 이때 전하 전달층의 도입으로 발광층과 금속 전극과의 직접적인 접촉을 막아 exciton quenching을 줄여 줄 수 있다.

정공전달 재료는 주로 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼이 안정화될 수 있는 방향족 아민이 많이 사용되고 있으며 그 대표적인 분자들을 [그림 3] (a)에서 보여 준다. 전자전달 재료는 시안기, 옥사디아졸, 트리아졸과 같이 공명에 의해 전자를 잡아당기는 작용기를 포함하고 있는 화합물들이 주로 쓰인다([그림 3] (b)).

III. 고분자계 발광재료

현재까지 고분자계 발광재료로 많이 연구되어온 poly(p-phenylenevinylene) (PPV), poly(thiophene)s (PTh)s, Cyano-PPV, poly(p-phenylene) (PPP), poly(fluorene)s, 실리콘 및 질소를 포함한 고분자들의 특징들을 서술함으로써, 향후 원하는 특성의 OLED용 발광고분자 재료를 합성하기 위해서 이들 작용기를 고분자에 어떤 조합으로 어떻게 위치시킬 것인가에 대한 기본 개념을 가지는데 도움이 되었으면 한다.

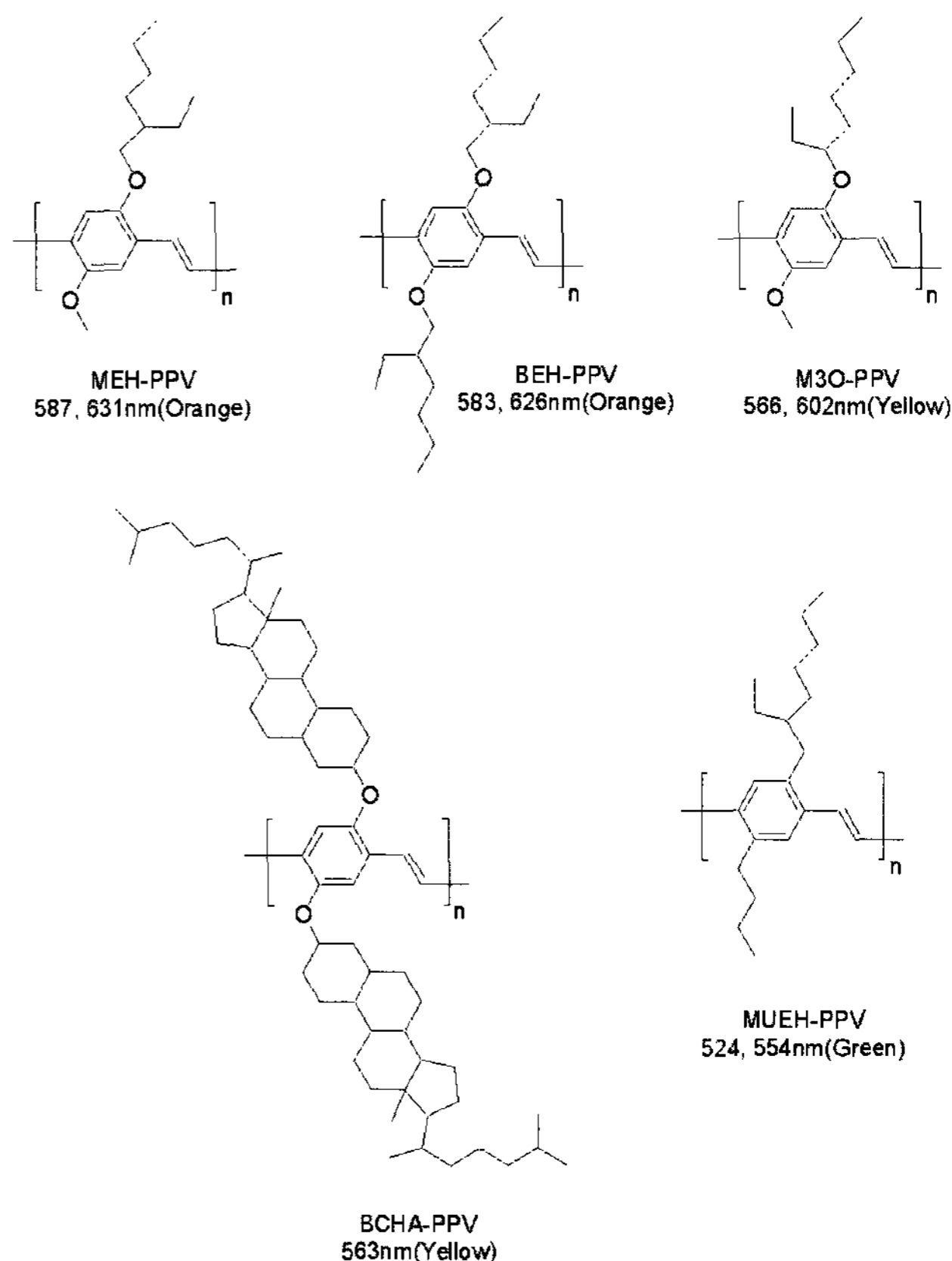
1. PPV와 그 유도체

대부분의 공액고분자 재료와 마찬가지로 semiconducting 고분자는 유기용액에 용해도가 매우 낮다. 최초의 PPV계 고분자도 Wittig, Knoevenagel 또는 Siegrist의 방법을 이용한 고분자 중합방법으로는 그 용해도 때문에 올리고머 이상의 분자량을 가지는 고분자를 직접 중합할 수 없어 술포늄 전구체 경로(Wessling method)에 의해서 합성을 하였다. 이것은 먼저 용해 가능한 술포늄 고분자 중간체를 만든 후 이것을 적당한 기판에 casting한 후 열처리를 통하여 최종 공액고분자를 얻는 것이다. 열처리시 이탈기를 완전히 제거시키지 못해 생기는 결함을 해결하고, 생성된 고분자를 다루기 쉽게 하기 위해서 유기용매에 녹는 PPV 개발 쪽으로 연구가 진행되었다.

할로젠 전구체를 통한 방법은 Gilch와 Wheelwright에 의해 처음 사용된 방법으로 1,4-bis(halomethyl)arenes에 potassium tert-butoxide를 1당량 사용하여 -OH기가 없는 유기용매에서 중합을 보내는 것으로 초창기 가장 성공적인 PPV 합성법의 하나라 할 수 있다. 술포늄 전구체를 이용한 방법이 더 많은 종류의 치환기가 있는 경우에 응용할 수 있기 때문에 널리 사용되고는 있으나, 할로젠 전구체를 이용한 방법이 근본적으로 더 결함이 적은 고분자를 만들 수 있으며, 더구나 할로젠 전구체를 통할 때 더 regioselective한 고분자를 얻을 수 있었다. 이러한 regiochemical randomness는 고체상태의 morphology와 electronic states에 큰 영향을 준다. PPV의 phenylene 고리에 전자 공여체인 알콕시 그룹을 도입함으로써 band gap을 줄여서 발광색을 녹색에서 적색 영역으로 이동시킬 수 있다. 불소, 클로린, 브롬과 같은 할로젠이 치환된 PPV의 경우에도 그렇지 않은 경우에 비해 적색편이 됨을 보여준다.

RO-PPV의 경우 RO-의 길이를 C5에서 C12로 증가시키면 EL intensity가 증가함을 볼 수 있는데 그것은 excitons이 체인간 상호 작용을 통해 trap으로 이동하는 것을 막아주기 때문이다.^[6] 이러한 치환은 주로 phenylene ring의 2-, 5- 위치에 도입하는 것이 일반적이나, 2-, 3- 위치에 tert-butoxide를 도입한 경우에 산소의 비공유 전자쌍이 aromatic ring과의 overlap을 막아주고 또한 그 큰 입체적 크기 때문에 distortion되어 2-, 5- 치환된 경우에 비해 청색편이 되는 경향이 있다.^[6] 일반적으로 BEH-PPV와 같이 symmetry한 경우에는 packing이 잘되기 때문에 PL 효율이 떨어진다. 반면 비록 symmetry 하지만 BCHA-PPV와 같이 bulky한 side 그룹이 있는 경우에는 PL 효율이 높다 ([그림 4]).^[7]

Large band gap 고분자의 발광밴드와 low band gap 고분자의 흡수밴드가 겹치면, large band gap 고분자에서 low band gap 고분자로의 에너지 이동이 가능하다. 이러한 large band gap 고분자와 low band gap 고분자의 블랜딩은 에너지의 이동 뿐만 아니라 low band gap 고분자를 희석시켜 줌으로써 charge carrier를 blocking하여 intermolecular non-radiative decay를 줄여 줌으로써 효율이



[그림 4] 대표적인 PPV계 유도체와 측쇄 치환기에 따른 영향

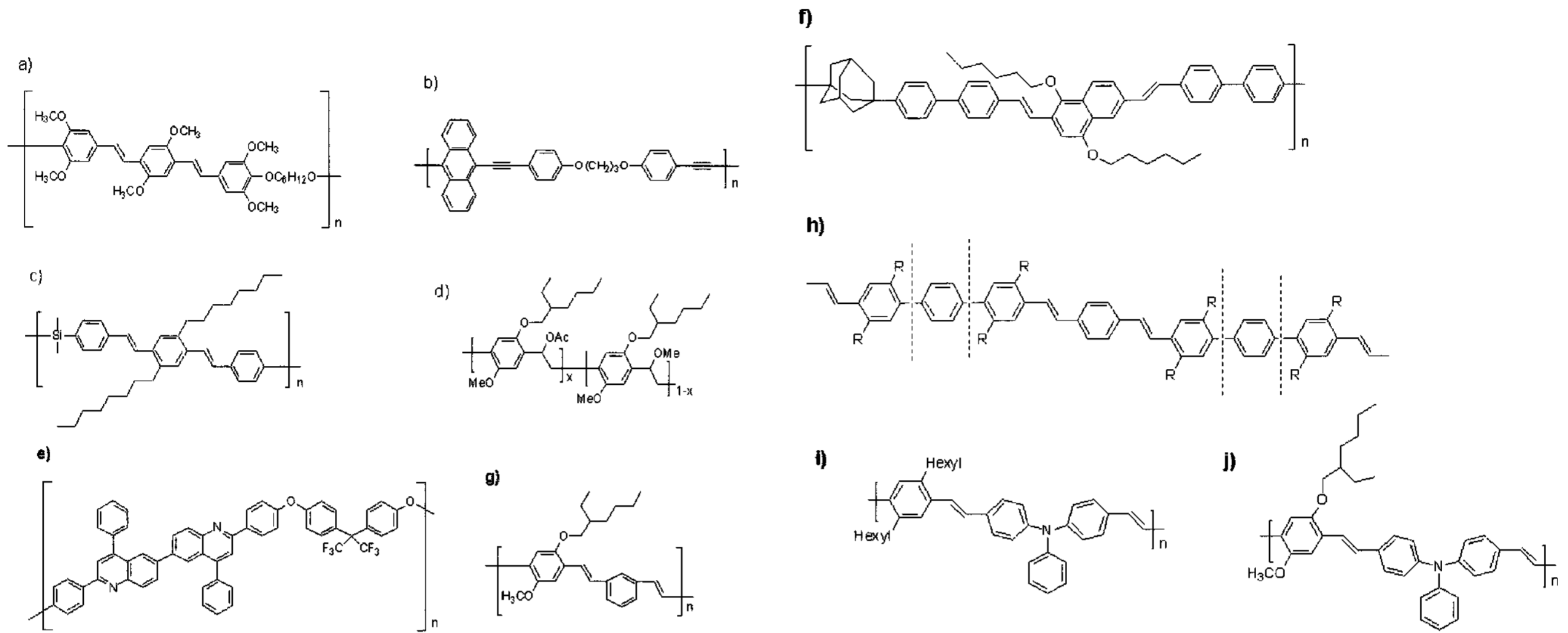
높아진다.

지금까지 발표된 재료 중 대표적인 PPV 계열 재료로는 Covion사의 Super Yellow라는 고분자로 2.7V에서 100 cd/m², 6V에서 10,000cd/m²의 발광휘도와 peak efficiency가 16lm/W에 이르며 수명이 100cd/m²에서 15,000 시간 정도로 얻어지고 있다.

2. Conjugation length의 조절

올리고머를 모델로 이용한 실험에 따르면 발광고분자의 유효공액거리(effective conjugation length)는 반복단위가 7-10을 넘지 않는다.^[8] 충분히 conjugation된 고분자의 경우 conjugation 길이에 따라 에너지 갭이 달라져 그에 따른 분포도에 따라 빛이 나와야 하지만 실제로는 에너지 전이 때문에 낮은 에너지 갭의 발색단에서만 발광하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 시도 중 가장 성공적인 방법이 conjugation을 well-defined된 길이로 confinement하는 방법인데,^[9] well-defined emitting unit에 non-emitting block을 사이에 끼워 넣은 공중합 고분자를 만드는 것이다(conjugated-non-conjugated block copolymers, CNCP). 이때 발광색은 inert spacer에 영향을 받지 않으나 그 효율은 spacer의 길이가 늘어남에 따라 증대한다([그림 5]).^[10]

Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV)의 경우 공액고분자의 길이가 길



[그림 5] Conjugation confinement의 개념을 도입한 발광고분자

어질수록 형광 양자 효율이 떨어지고^[11], 다른 poly(dialkoxy-1,4-phenylenevinylene)의 경우도 conjugation의 중간을 non-conjugate unit으로 치환함으로써 PL과 EL 효율이 증대됨을 볼 수 있었다.^[12] 이것은 conjugation이 많이 된 경우에 더 많은 체인간 interaction이 존재하기 때문이다. 이와 같은 confinement에 의한 방법은 특히 청색 발광 물질을 만드는데 적합하다. 그 이유는 생성된 charge carriers가 chain을 따라 이동하지 않기 때문에 quenching site로 이동할 염려가 없다. 이와 같은 이동의 제한으로 큰 $\pi-\pi^*$ 밴드 갭을 얻을 수 있다. 주로 사용되는 CNCP를 만드는 방법은 Wittig type 커플링 반응인데, non-conjugated segment는 π -전자를 제한 시키는 것 이외에도 필름의 용해도와 균일성을 향상시킨다. 일반적으로 공액고분자 합성의 경우 Wittig 방법은 어느 정도 중합이 진행되면 용해도가 나빠져 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 없으나, CNCP의 경우 spacer가 어느 정도 높은 분자량의 물질을 만드는 것을 가능하게 한다. 본 연구그룹에서도 [그림 5] i), j)에서와 같이 aromatic amine을 confinement 그룹으로 도입하여 정공의 수송능력과 열적 안정성을 함께 증가시킨 예를 보고한 바가 있다.^[13]

3. Poly(thiophene)s (PTh)s계 고분자

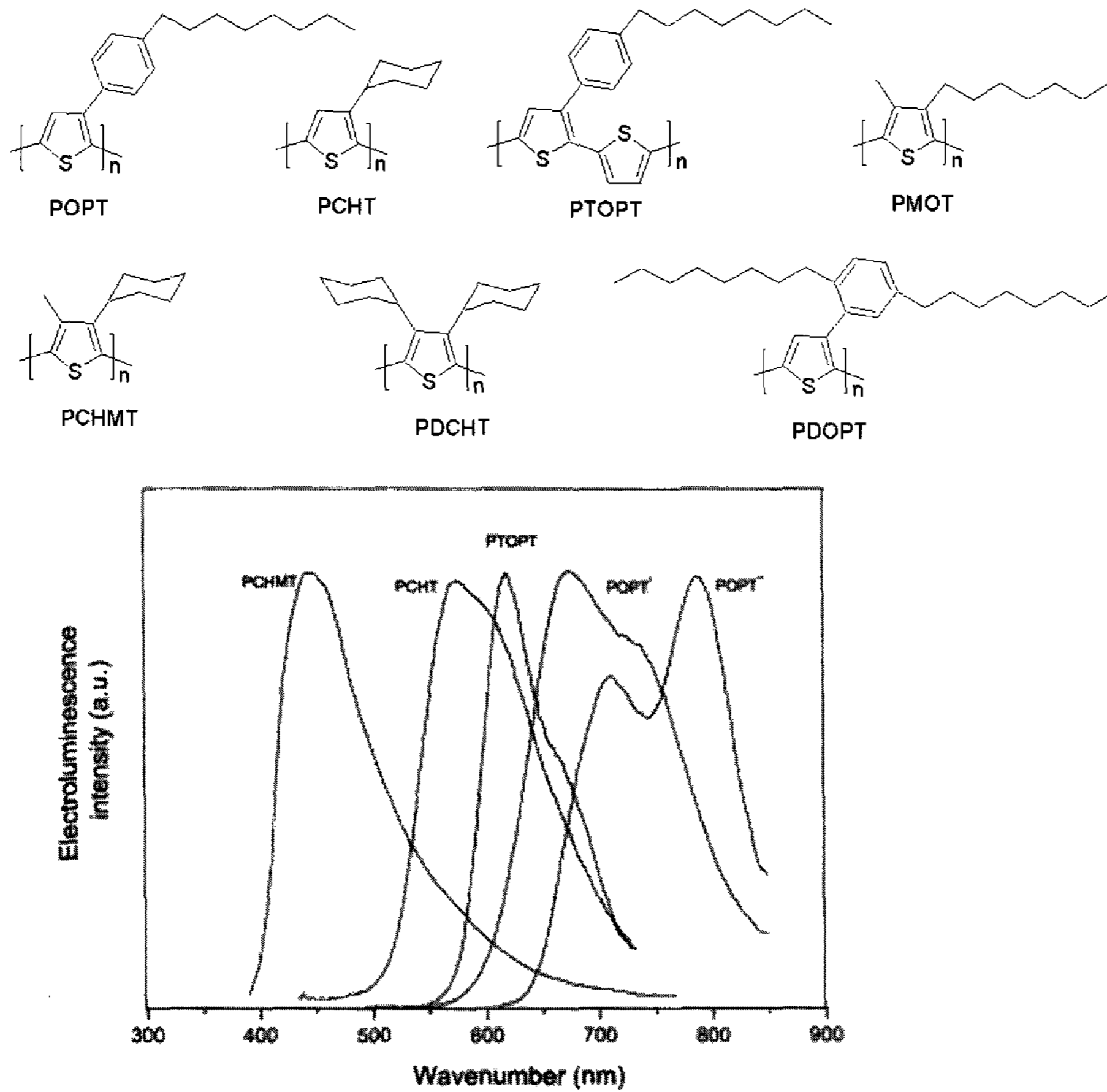
Poly(3-alkylthiophene)s (PTh)s는 최초의 가용성이며, 가공성이 용이한 전도성 고분자로서 많은 관심을 끌고 있는데, 이 물질의 EL 특성이 Ohmori^[14]에 의해 처음 알려진 이후 현재는 치환기를 바꿈으로써 UV에서 IR영역까지 발광영역을 조절할 수 있게 되었다.^[15]

Yoshino는^[16] PTh의 측쇄의 알킬 체인의 길이가 12, 18, 22로 탄소의 수가 증가함에 따라 EL intensity가 비례해서 증가함을 보고하였는데, 22개의 탄소의 경우 12개 때보다 5배 증가한다. 그 이유로는 측쇄의 길이가 늘어남으로써 quenching의 가능성이 줄어들기 때문이라고 생각되어진

다.^[17] PTh계 OLED의 경우는 GaAs나 InGaP 반도체 diodes와는 반대로 온도가 올라감에 따라 (20-80°C) 발광 강도가 증가함을 보여주는데^[18], 그 이유는 주쇄 구조의 변화에 따른 유효공액거리가 늘어나 non-radiative recombination이 줄어들기 때문이라 생각된다. PTh 또는 치환된 PTh는 화학적 또는 전기적으로 합성할 수 있는데, 전기적인 합성법으로는 가교된 고분자를 얻을 수 있고, 화학적인 합성법은 FeCl_3 를 사용해 산화중합법을 통한 직접적인 합성법이 쓰이고 있다. PTh의 regioregularity는 그 전기적, 광학적 특성에 크게 영향을 미치므로^[19] regioregular polymer를 얻는 것이 중요하다. Thiophene 고리 사이의 dihedral angle과 π -orbital overlap이 고분자 backbone의 공액 길이를 결정한다. 짧은 공액 길이는 청색 편이된 발광을, 긴 공액 길이는 적색 편이된 발광을 나타낸다. PTh의 공액 길이와 에너지 갭을 조절하는 세 가지 전략은 다음과 같다.

먼저 치환기의 종류를 바꿈으로써 주쇄에 지속적으로 steric torsion을 가해 공액 길이를 바꾸는 방법이 있다. 치환기가 커지면 thiophene ring 사이의 dihedral angle이 커지므로 공액 길이가 짧아져 결국 청색 편이된 발광을 나타낸다. 다른 방법들로는 head-to-tail dyads를 적절하게 조절하여 넣는 방법과 alternating block copolymer를 만들어 PTh의 발광색을 조절할 수 있는 방법들이 있다.

Poly(3-octylthiophene)은 95%의 regioregular한 재료를 얻을 수 있는데, 용액으로부터 스펀코팅으로 얻은 metastable한 필름(POPT*, [그림 6])은 짧은 열처리나 용매에 노출시킴으로써 안정한 상태(POPT**, [그림 6])로 변환된다. 이 변환 동안 필름의 색은 붉은색에서 보라색으로 변하고, EL emission은 orange-red(670nm)에서 근적외선(800nm)으로 변화한다. Synchrotron radiation을 이용한 XRD에 따르면 상변화에 따라 결정성이 증가함을 확인할 수 있다. PMMA를 matrix로 사용해서 한 개 또는 여러 종류의 PTh를 섞어서 만든 OLED의 경우 백색광이



[그림 6] Polythiophenes(PThs)의 치환기가 EL에 미치는 영향. POPT*와 POPT**는 동일한 고분자의 형태만 다른 것

emission됨을 확인하였는데, insulating polymer (PMMA)를 사용함으로써 high band에서 low band로의 에너지 전이를 줄일 수 있기 때문이다.

최근에 poly(3-(2'-methoxy-5'-octylphenyl) thiophene) (POMeOPT)의 전류-전압 특성을 알아본 바에 따르면 그 mobility가 같은 조건에서 MEH-PPV의 7배에 달하는 것으로 측정되었는데, 이는 regioregular polythiophene에서 좋은 전하이동도를 얻을 수 있음을 보여주는 예라 할 수 있겠다.^[20]

4. Cyanopolymers, (CN-PPV)s

대부분의 발광고분자들은 정공의 주입과 전달이 전자의 주입과 전달보다 용이하다. 전자와 정공의 주입의 조화를 이루기 위해서는 전자 전달층의 도입이나 혹은 Ca(공기중에서 불안정)과 같은 낮은 일함수 금속의 사용이 요구된다. 전기음성도가 큰 치환기를 도입하여 고분자의 LUMO 레벨을 낮출 수 있는 경우 전자 전달층이 필요 없어지거나 상대적으로 공기 중에서 안정한 금속을 양극으로 사용할 수 있다는 장점이 있다.

전기음성도가 큰 치환기를 가진 poly(arylenevinylene)은 Wessling 방법으로는 쉽게 합성할 수가 없고 Knoevenagel 방법이나 Gilch 방법으로 합성할 수 있는데, 두 물질의 조성비를 변화시킴으로써 band gap을 조절할 수 있

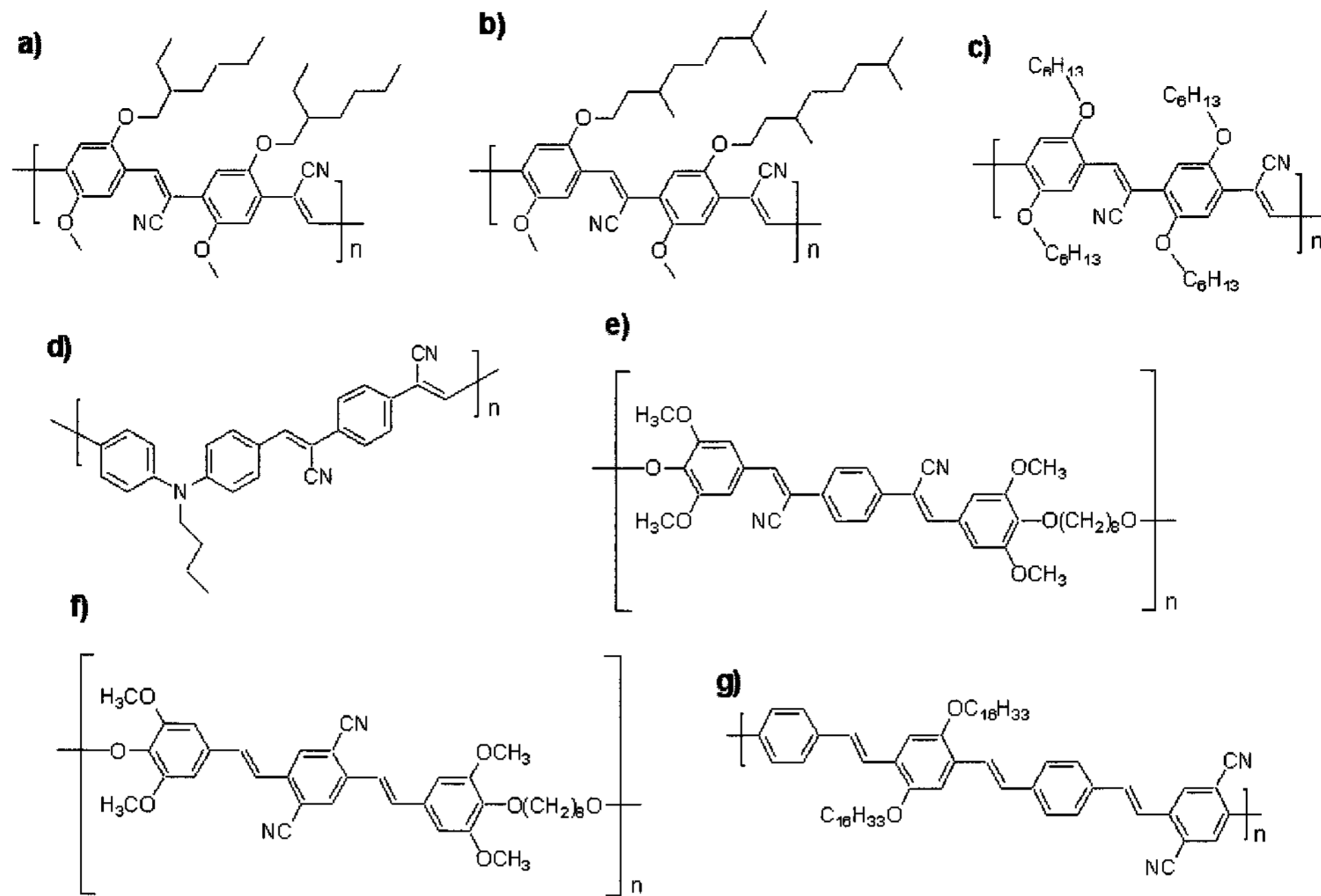
다. Cyano기가 ring에 있는 경우 Knoevenagel 방법에 비해 Wittig type의 축합 반응을 통해 합성하면 더 완벽한 구조의 공액 PPV계의 고분자를 얻을 수 있다.

알킬 또는 알콕시 그룹과 같은 solubilizing group을 가진 다양한 단량체를 사용하여 가시광선 전 영역에서 발광하는 다양한 종류의 cyano-PPV 고분자를 합성할 수 있다. 계산에 따르면 cyano group의 electron withdrawing effect는 π 와 π^* 모두 binding energy를 키워주어서 π - π^* 의 energy gap은 일정하게 유지시켜준다.^[21] 그럼에도 불구하고 적색 편이가 일어나는 것은 emission species가 물리적인 dimer 혹은 excimer 형성에 의한 interchain excitation으로부터 기인하기 때문이라고 생각되어진다. 계산에 따르면 CN-PPV(체인간의 거리 3.3Å)의 경우 MEH-PPV(체인간의 거리 4.04Å)에 비해 16~20배나 많은 excimer emission 가능성이 있음을 알 수 있다.^[22]

5. Poly(p-phenylene)s (PPP)계와 Poly(fluorene)s (PF)s계

1) Poly(p-phenylene)s (PPP)계

Poly(p-phenylene) (PPP)는 청색 영역에서 발광하고 높은 PL 특성과 그 열적안정성 때문에 electro-optical 응용에 아주 흥미있는 물질이나, 낮은 용해도 때문에 박막으로 제조하는데 문제가 있다. PPP의 합성법으로는 dibromo-치



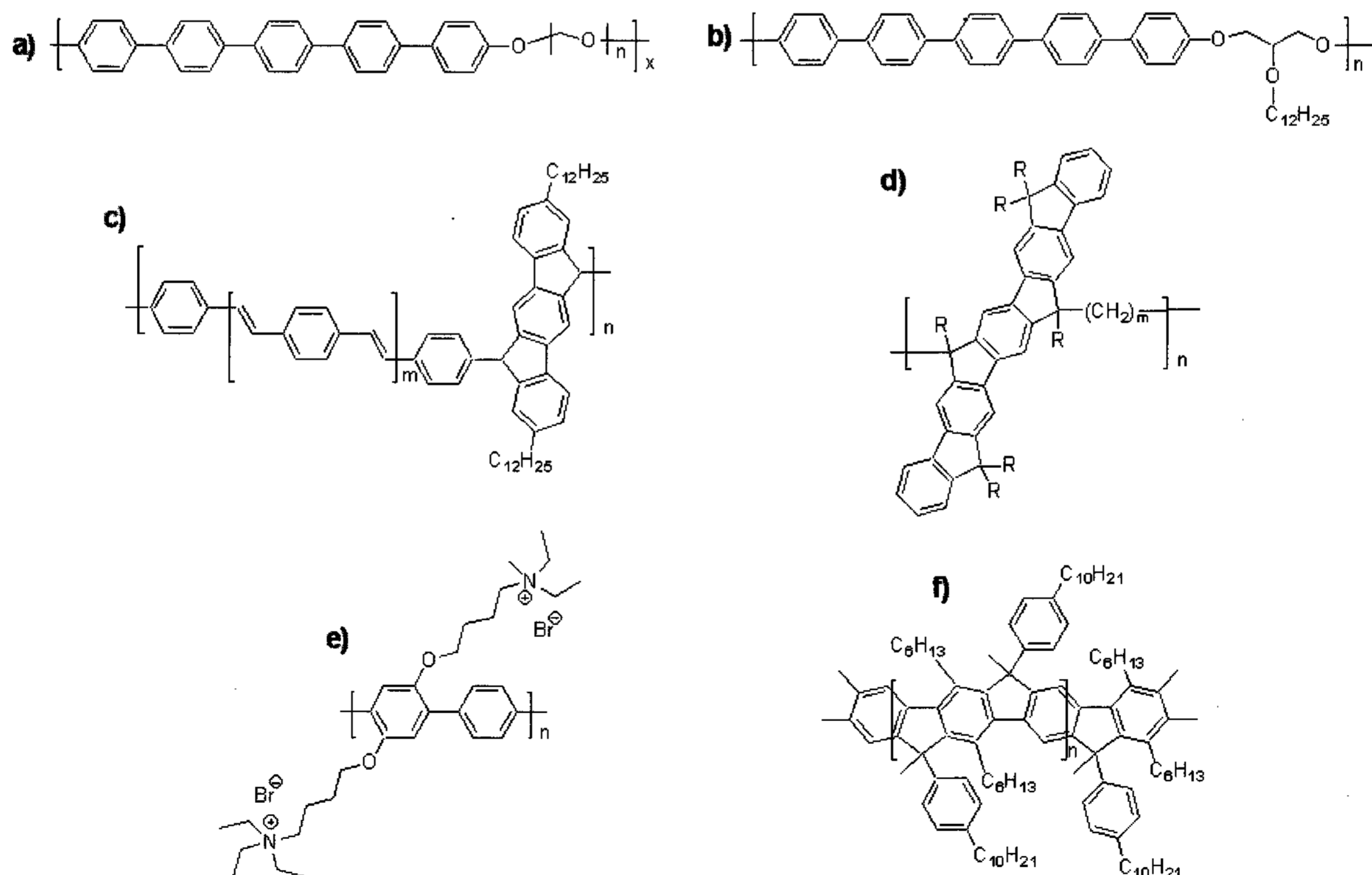
[그림 7] CN-PPV계 발광고분자

환된 arene을 Ni 촉매하에 커플링시키는 Yamamoto 중합법과 organoborone과 organic halide를 Pd 촉매로 커플링시키는 Suzuki cross coupling reaction(SCC)방법이 있다.

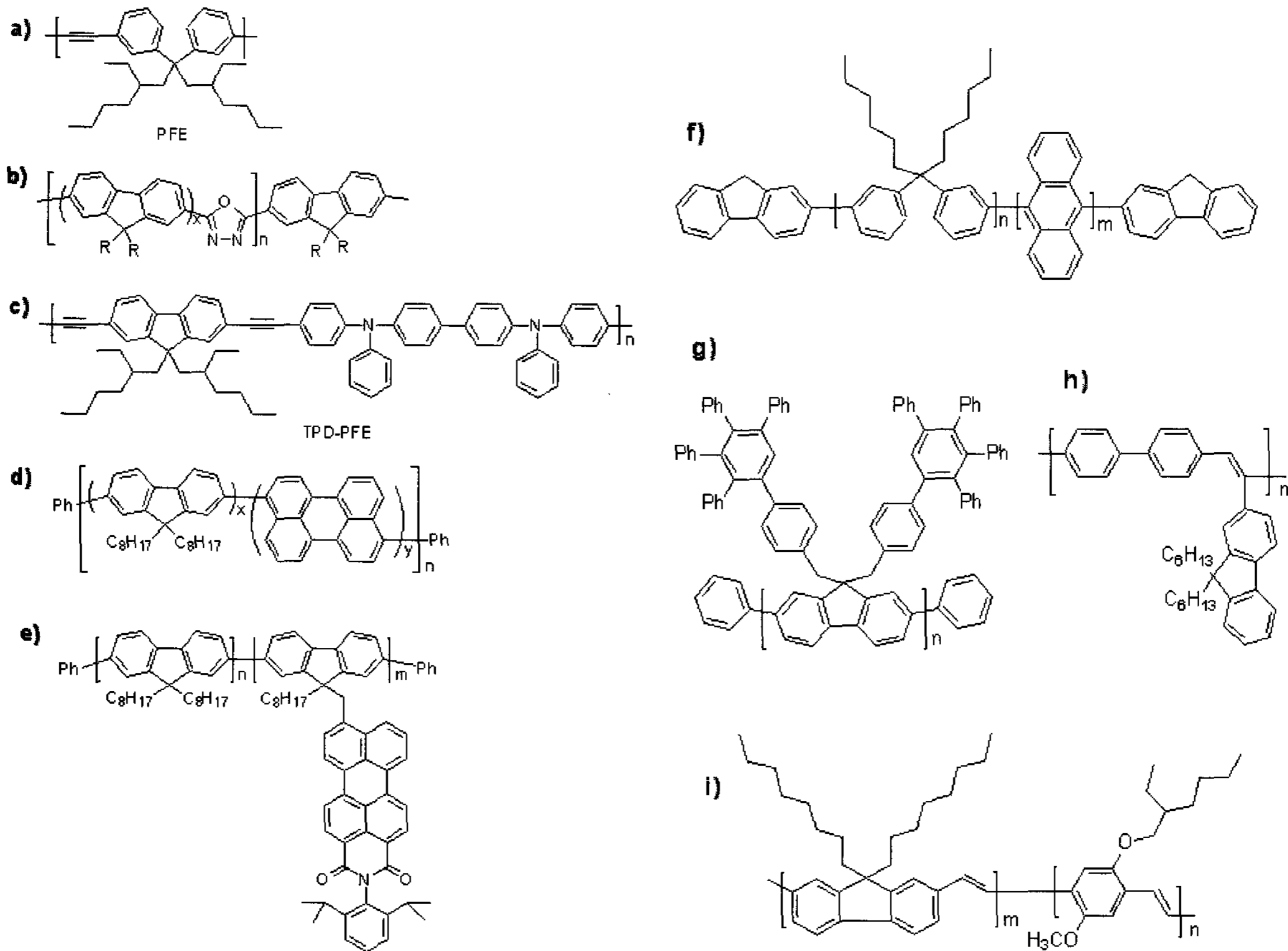
최근에 dihalogenated aromatic compounds(X-Ar-X type)를 0개의 니켈화합물을 이용하여 중합시켜 얻은 8~9개의 phenylene ring을 갖는 선형 PPPs를 진공증착하여 청색 OLED를 만든 예가 있다.^[23]

알킬 치환기를 붙여 용해도를 높인 PPP를 Yamamoto 나 Suzuki 방법으로 합성한 경우 심한 torsion angle을 가지고, 이러한 ring 간의 뒤틀림은 electronic structure와 conjugation length에 중대한 변화를 준다.^[24] 저분자량의 알콕시기가 치환된 PPP의 MALDI-TOF와 HPLC 등의 분석을 통한 결과 유효공액거리는 약 11개의 phenylene unit이다.^[25]

Planar conjugated backbone을 갖는 한 가지 방법은



[그림 8] PPP계 발광고분자



[그림 9] Poly(fluorene)s (PF)s계 발광고분자

각 phenylene ring의 4번 탄소를 이웃 ring의 phenyl ring과 연결하여 사다리 형태 (ladder-type structure, LPPP)로 만드는 것이다. 이때 용해도를 높이기 위해 새로 첨가되는 부분에 soluble side group을 붙인다([그림 8] (f)). 이와 같이 강제적으로 평편하게 만든 약 8개의 phenyl ring의 경우 체인간에 높은 규칙성이 발견된다. EL spectrum에서는 461nm와 600nm의 두개의 emission을 나타내는데 후자는 excimer의 형성에 의한 것이고, 인가된 전압의 변화에 따라 색이 변하는 것을 확인할 수 있다.^[26] 이러한 excimer 생성을 줄이기 위해 사이즈가 큰 치환기를 도입하려는 시도가 이루어지고 있다.

2) Poly(fluorene)s (PF)s

PFs는 열적으로 안정하고 기본적으로 푸른빛을 나타내는데 용액과 필름 모두에서 높은 PL 효율을 보여준다. 또한 이들의 광 안정성과 열적 안정성은 PPVs 보다 뛰어나다. PFs는 두개의 phenyl ring이 평면으로 엮여져 있는 구조이나 C-9 위치의 치환기 때문에 PPP에 비해 conjugated backbone 자체의 steric interaction을 줄여준다. PFs이 PPP의 또 다른 유형이라고 볼 때, PFs는 PPP에서 용해도를 증가시키기 위해 도입한 치환기들 때문에 중심 체인에서 뒤틀림 현상들이 일어나서 생기는 단점들을 보완한 형태라고 생각할 수 있다.

Yamamoto 방법으로는 3-10개의 반복단위를 갖는 9-di-hexyl기가 치환된 oligofluorene을 얻을 수 있는 반면,

SCP 방법으로는 monodisperse 올리고머를 유효공액거리의 길이 까지 얻을 수 있으며^[27] 유효공액거리는 약 12개의 fluorene이 붙은 것이다.^[28]

PFs를 이용한 OLED의 경우 전자가 majority carriers 이기 때문에 적당한 HTL를 도입함으로써 효율이 눈에 띄게 증가함을 알 수 있다. Ethylhexyl기를 가진 fluorene의 경우 oxadiazole-, quinoline-, quinoxaline-, phenylencyanovinylene- 등과 같은 전자가 부족한 그룹과의 공중합체를 만들 경우 sharp한 청색 발광을 나타내며, electron transport-hole-blocking 재료로의 응용 가능성이 있다. 용액상태에 비해 필름상태에서는 단지 7-11nm의 적색 편이가 일어나는 것으로 보아 excimer 형성이 억제됨을 알 수 있고, 이것은 fluorene에 붙은 ethylhexyl기가 분자간의 stacking을 막아주기 때문이라고 설명되어진다.

Miller 등의 연구에 따르면, 분자량이 적은 fluorene의 경우가 annealing시 chain mobility가 좋아서 더 많은 excimer를 형성함을 보여준다. 또한 9 위치에 di-hexyl이 있는 경우가 없는 경우에 비해 excimer 형성이 억제됨을 알 수 있다.^[29]

본 연구실에서는 Gilch 중합이 가능한 단량체를 합성하여 처음으로 fluorenylvinylene(FV)계 반복단위를 갖는 발광 고분자를 합성하였으며 MEH-PPV와 공중합체를 개발함으로써 효과적인 Forster type 에너지 전이가 일어남을 확인할 수 있었다([그림 9] (i)).^[30]

현재 대표적인 PFs계 공중합체는 Dow사의 GK2라는

녹색 발광고분자로 발광휘도가 6V에서 15,000cd/m² 이상이며 peak efficiency는 22lm/W까지 보고되었다. 또한, Covion사에서는 두개의 fluorene를 spiro- 형태로 붙인 적색 고분자를 보고하였는데, 구동전압이 비교적 낮고 (1,000 cd/m² at 6V) 수명 안정성이 좋은 것으로 알려져 있다.

6. Silicon을 포함하는 공액 고분자

실리콘 고분자에서 σ 전자가 Si backbone에 편재화되는 것은 π -공액계 고분자에서와 전자적으로 매우 비슷한 특성을 가진다. 그러나 실리콘의 경우는 밴드갭이 약 4eV로 상대적으로 매우 큰 quasi-1D 반도체라 할 수 있다. Polysilane에서의 emission은 Si의 1D excitons의 σ - σ^* 전이에 의한 것이다. Polysilane은 photoconductivity, near-UV에서 강한 흡수와 적은 Stokes-shift로 강한 PL 특성을 보여주며 높은 정공 이동성(10⁻⁴cm²/V·s)을 보여준다. 실리콘 포함한 PPV 유도체의 경우 실리콘은 용해도, 필름형성 특성을 좋게하고 공액길이를 confine하려는 용도로 쓰인다. 공액길이를 confine 하려는 경우, aliphatic segments의 경우는 전하 주입과 움직임에 장벽으로 작용하여 문턱전압이 높아지는 반면, 실리콘의 경우는 같은 spacer로서의 역할을 함에도 낮은 구동 전압을 유지할 수 있는 장점이 있다. 비록 실리콘이 효과적으로 π -conjugation을 제어할 수 있다는 것을 시현하였으나^[31], 아직 실리콘 원자의 d-오비탈이 유효공액거리를 증가시켜 전하의 이동을 돕는 것이 아닌가 하는 논쟁이 있다. 알콕시 그룹과는 다르게 electron donor 특성이 없는 alkylsilicon 그룹을 발광고분자의 가지로 달아서 이들의 가공 특성을 좋게 할 수 있다([그림 10] (c)). [그림 10] (d)는 본 연구 그룹에서 PPV 골격에 alkylsilylphenyl 그룹을 도입하여 열적 안정성과 체인간의

interaction을 효과적으로 제어한 예이며 1000cd/m²에서 500cd/m²로 발광휘도가 감소하는 반감기가 약 120 시간으로 매우 우수한 특성을 보고하였다.^[32]

Polysilane의 특징중의 하나는 Si-Si bond가 UV에서 끊어져 산소 존재하에서 Si-O-Si bond가 형성되는데 이것은 hole을 전달하지 못하는 부도체이다. 이것을 이용해서 patterning-image-OLED를 제작한 예도 있다.^[33]

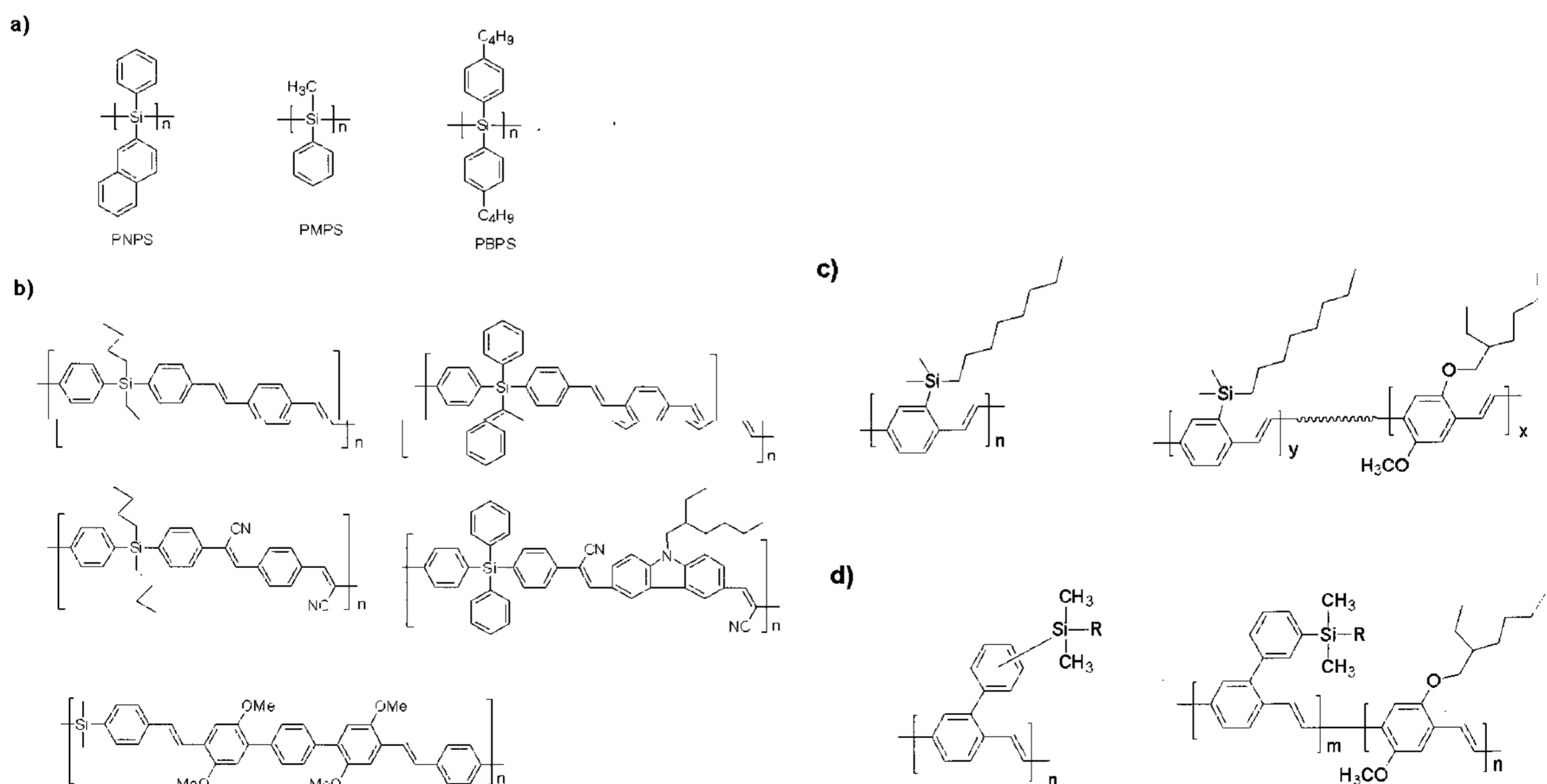
7. 질소를 포함하는 공액 고분자

1) 피리딘을 포함하는 공액 고분자

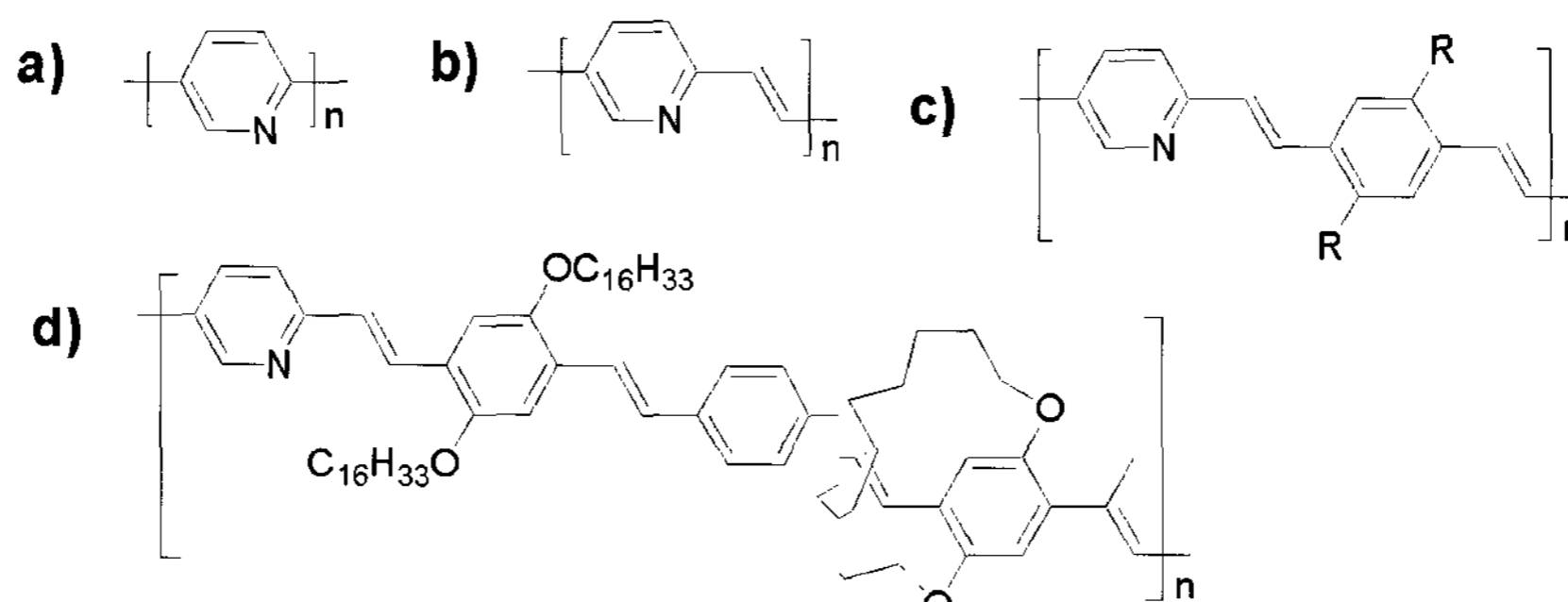
뛰어난 전자 수용성 때문에 질소 원자를 함유한 그룹을 공액 고분자에 도입하는 시도가 많이 되어왔다. 그 중 가장 많이 연구된 분야가 피리딘기를 가진 구조라 할 수 있다.

Phenylene계 고분자에 비하여 피리딘 고분자의 가장 중요한 특징은 큰 전자친화력이라 할 수 있다. 그 때문에 산화에 잘 견디고 전자전도가 잘 되는 특성을 갖는다. 높은 전자친화력은 Al, Cu 또는 Au와 같은 상대적으로 더 안정한 금속이나 doped polyaniline을 전극으로 사용하는 것을 가능하게 한다. 피리딘을 함유한 공액 고분자의 경우 phenylenevinylene과의 공중합을 통해 특히 큰 발광특성을 얻을 수 있다. 1,4-phenylenevinylene과 2,6-pyridylenevinylene의 공중합체(co-(2,6-PyV-PV))의 경우 피리딘을 도입함으로써 EL 효율이 PPV 자체에 비해 5배 증가하였다.^[34]

폴리피리딘의 우수한 용해도는 소자 제조에 있어서 또 다른 장점이다. 또한 질소에 protonation하거나 quaternization할 수 있는 능력은 전기적인 구조를 조절할 수 있어 발광파장의 조절이 가능하게 된다. Protonation 될수록 torsional angle이 커져서 emission maximum peak이 청색



[그림 10] 실리콘을 포함하는 발광고분자 (a) 실리콘이 주쇄로 있는 경우, (b) PPV계 고분자에 실리콘이 spacer로 들어간 경우, (c) (d) 실리콘이 PPV계 고분자의 가지에 도입된 경우



[그림 11] 피리딘 포함하는 발광고분자

편이 한다. Poly(2,5-pyridylene-co-1,4-(2,5-bis(ethylhexyloxy)phenylene)^[35]의 경우 protonation에 따라 형광과 EL emission이 적색 편이됨을 보여주는데, 그것은 protonation된 수소가 이웃에 있는 solubilizing alkoxy group의 산소와 수소결합을 해서 고분자를 더욱 평면으로 만들기 때문이다.

2) Oxadiazole을 포함하는 공액 고분자

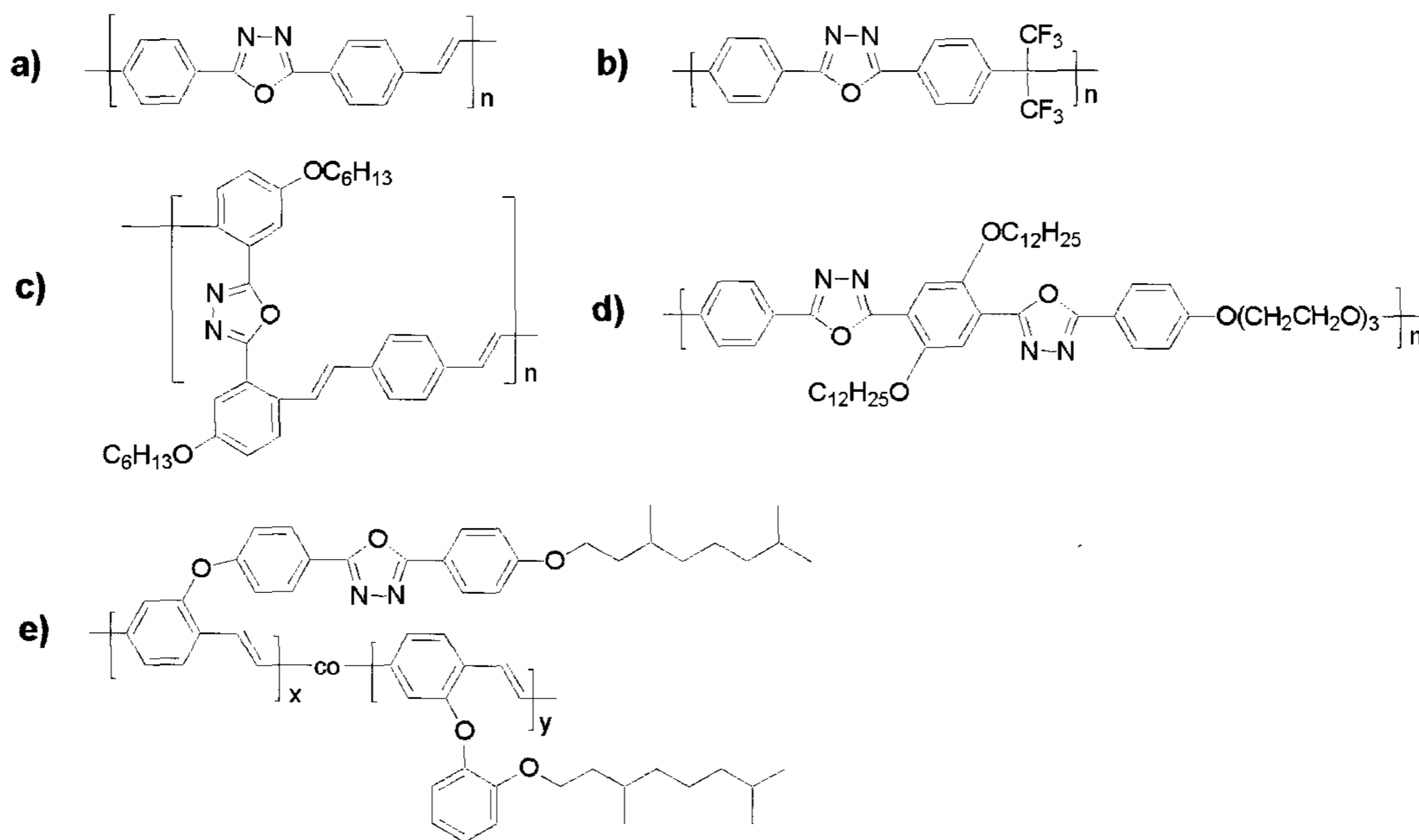
전자를 가장 잘 전달하는 구조중의 하나가 oxadiazole group이다. PBD 구조를 발광 고분자에 공유결합으로 연결하는 것이 OLED 기술에서 자연스러운 흐름이라 할 수 있다. 이렇게 함으로서 소자 제작에서 전자 전달을 위한 새로운 층을 도입해야 하는 불편함이나 작동 중에 새로 도입한 층의 분리가 일어나는 것을 피할 수 있기 때문이다. Oxadiazole group을 도입하는 방법을 크게 두 가지로, 주쇄에 도입하는 방법과 측쇄에 도입하는 것이라 할 수 있는데, 주쇄에 도입은 다양한 형태의 모노머와 Heck reaction 또는 polyhydrazide 전구체로부터 만드는 것이 알려져 있다. 측쇄에 oxadiazole을 도입함으로써 oxadiazole의 높은 전자친화력, 전자 주입과 전달의 특성을 통한 EL 효율의 향상을

도모할 수 있다.

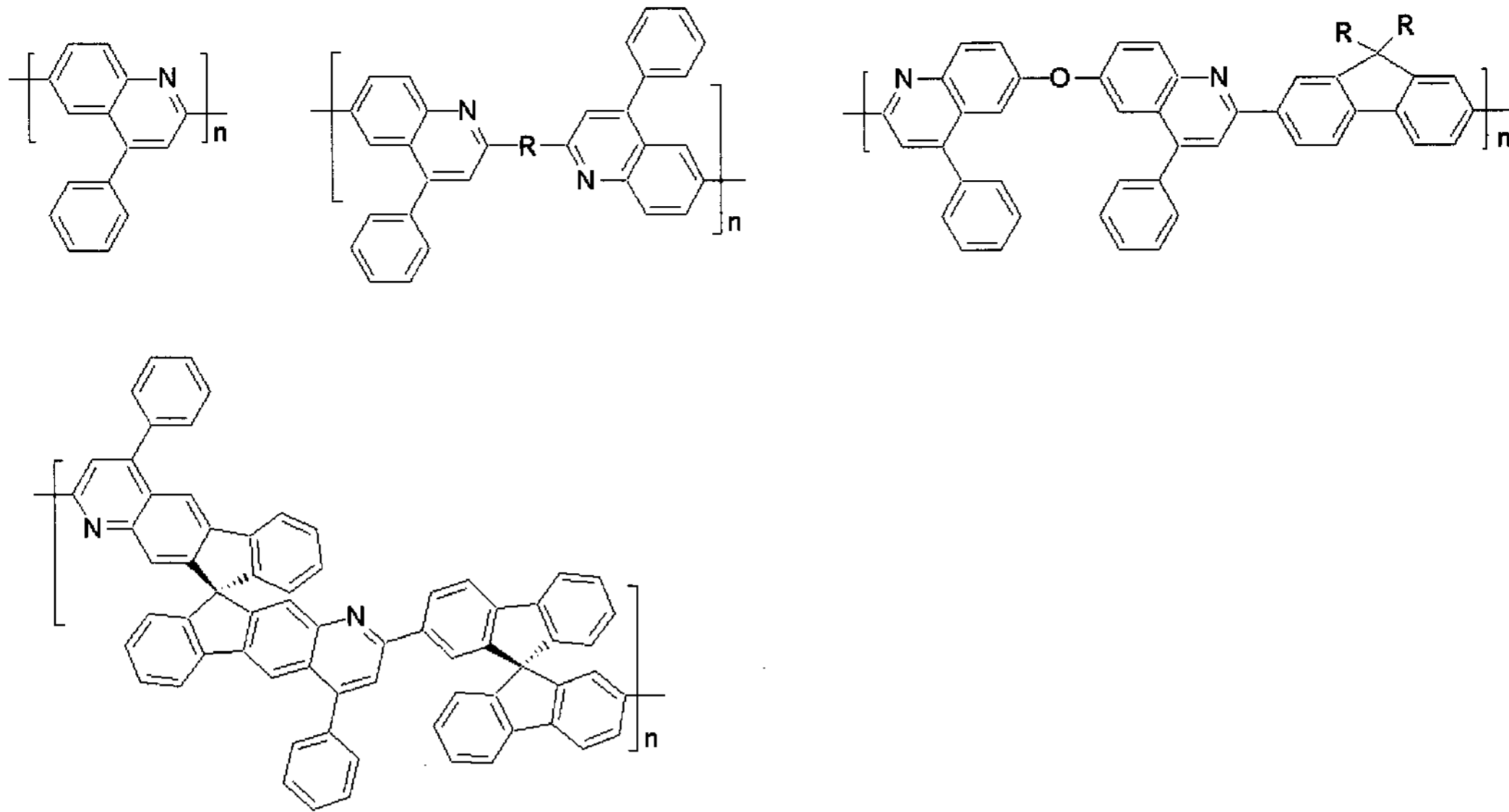
Donor-acceptor 그룹을 같은 backbone에 도입함으로써 전자와 정공의 조화로운 주입과 이동을 이룰 수 있고, 그 결과 중간 전달층을 제거할 수 있는 방법들이 많이 연구되고 있다. 예를 들면 oxadiazole에 PPV^[36], oligothiophenes^[37]과 같은 PPV type과 naphthalimide, fluorene^[38], anthracene^[38], triphenyl amine^[38]과 같은 다른 발색단을 도입하고 있다. 최근에 본 연구그룹에서도 [그림 12] (e)에서 보여주는 바와 같이 PPV backbone의 측쇄 부분에 oxadiazole를 도입하여 14V에서 21cd/A (5930cd/m²)의 높은 EL 효율을 관찰한 바 있다.^[39]

3) Polyquinolines과 polyquinoxalines계 공액고분자

Polyquinolines과 polyquinoxalines은 n-type 고분자로 PPVs, PPPs, PATHs 등과 같은 p-type 고분자와의 conjugation을 통해서 OLED 소자를 만드는 것이 일반적이다. Polyquinoxalines의 경우는 quinoline에 비해 imine 그룹이 하나 더 많아 전자친화력이 더 커지고 전자 전도 특성도 증가하게 된다. Poly(2,6-[phenylquinoline])이나 poly



[그림 12] Oxadiazole을 포함하는 발광고분자



[그림 13] Polyquinolines계 발광고분자

(2,6-[*p*-phenylene]-4-phenylquinoline)의 quinoline에 산성 용매에서 methy이나 proton을 도입할 경우 450nm에서 푸른빛을 낸다. 이것은 proton을 치환시키지 않은 경우에 excimer를 형성하는 액정구조를 가져 550-600nm에서 빛을 내는 것에 비해 청색 편이된 것이다. 질소위치에 계속 methy이나 proton이 붙어서 어느 한계를 지나면 분자간의 전기적인 반발로 chain이 서로 떨어지게 되어서 발광되는 빛은 분리된 각 chain으로부터 나온다.^[40]

4) Carbazole을 포함하는 공액 고분자

ITO/PVK/Al 구조의 단층 소자의 경우 426nm에서 보라색의 최고 발광 파장을 보여주고 일부는 UV영역에 걸쳐 있다. Carbazole을 기본으로 하는 고분자는 주로 OLED의 발광효율을 향상시키거나 색조율을 위해서 사용하고 있는데, 다른 고분자에 PVK를 블렌딩한 시스템을 이용한 경우 PVK가 없는 경우에 비해 발광효율이 급격히 증대되는 경우가 많다.^[41] 정공전달의 특징 이외에, PVK는 저분자나 고분자 물질과의 상호작용으로 exciplexes와 같은 새로운 발광 species를 형성하고 결론적으로 발광파장을 이동시킨다. Poly(*p*-phenyl phenylene vinylene)/PVK^[42]의 경우 PVK를 matrix와 정공전달 물질로 동시에 사용하고 있는데 PVK의 양을 늘려감에 따라 EL 스펙트럼은 순수한 PPP에 비해 청색 편이 하게 된다. 이것은 PVK matrix에서 PPP의 molecular conformation이나 aggregation의 변화 때문이라 생각된다.

IV. 결 론

소비자들의 보다 얇고 가벼우며 면적이 넓은 디스플레이에 대한 요구가 커지고 있는 것에 발맞추어, 올해 초 세이코 엠슨에서는 저분자 OLED를 이용해 비록 20인치 기판 4개를 조합한 것이지만 40인치 컬러 TV의 시제품을 내놓았고,

삼성 SDI에서도 17인치급 OLED 모니터 제작에 성공하는 등 이제 기업들에서 본격적으로 OLED를 대면적이 넓은 차세대 디스플레이로 채택하여 상업화를 시도 하고 있다. 궁극적으로 단일기판을 소재로 한 대면적이 넓은 OLED 디스플레이를 만들기 위해서는 고분자 발광재료를 잉크젯 프린팅 방법을 통해 제작하는 것이 현재까지 가장 가격 경쟁력이 있는 방법이라고 생각되고 있다. 이를 위해 고효율 및 장수명을 갖는 고분자 재료의 확보를 위해 다양한 공액 고분자들을 중심으로한 많은 연구가 이루어져 형광 저분자계 EL 소자에 필적할 정도가 되었으나, 인광 저분자계 EL 소자에 비하면 아직 격차가 있다. 따라서, 인광 개념을 고분자에 도입하기 위한 연구가 시작되어 고분자 골격에 인광계 발색단을 측쇄로 도입한 분자 시스템들을 사용해 효율을 높인 결과들이 발표되어 오고 있다. 앞서 언급한 다양한 종류의 공액 고분자와 인광계 발색단과의 적절한 조화를 통해 양자 효율을 더욱 높일 수 있는 혁신적인 재료의 개발이 절실히 필요한 시점이라 할 수 있겠다.

감사의 글

본 연구는 대학 IT연구센터 육성·지원사업의 연구결과로 수행되었음

참 고 문 헌

- [1] (a) 권장혁, 서민철, 한국정보디스플레이학회지 4 1, (2003), 15. (b) 권순기, 한국정보디스플레이학회지 4 1, (2003), 3. (c) L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), 875.
- [2] M. Pope, H.P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.* 38 8 (1963), 2042.

- [3] C.W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 12 (1987), 913.
- [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 6293 (1990), 539.
- [5] Y. Sonoda and K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 3 (1992), 853.
- [6] F. Cacialli, B.S. Chuah, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Synth. Met.* 111/112 1 (2000), 155.
- [7] M.R. Anderson, G. Yu and A.J. Heeger, *Synth. Met.* 85 1-3 (1997), 1275.
- [8] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk and K. Mullen, *J. Chem. Phys.* 95 5 (1991), 3191.
- [9] H. Von Seggern, P.S. Wnkel, C. Zhang and H.W. Schimdt, *Macromol J. Chem. Phys* 195 1-3 (1994), 2023.
- [10] Z. Yang, B. Hu and F.E. Karasz, *J Macromol Sci, Pure. Appl. Chem.* A35 2 (1998), 233.
- [11] G. Padmanaban and S. Ramakrishnan, *J. Am. Chem. Soc.* 122 10 (2000), 2244.
- [12] D. Braun, E.G.J. Staring, R.C.J.E. Demandt, G.L.J. Rikken, Y.A.R.R. Kessener and A.H.J. Venhuizen, *Synth. Met.* 66 1 (1994), 75.
- [13] S.H. Jin, J.E. Jung, I.S. Yeom, S.B. Moon, K. Koh, S.H. Kim, Y.S. Gal, *Eur. Polym. J.* 38(5), (2002), 895.
- [14] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991), L1938. (b) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Solid State Commun.* 80 (1991), 605.
- [15] M. Granstrom and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* 68 2 (1996), 147. (b) S.H. Jin, C.K. Hwang, Y.S. Gal, D.K. Park, S.J. Cho, D.M. Shin, J.W. Lee *Eur. Polym. J.* 40(8), (2004), 1975.
- [16] K. Yoshino, Y. Manda, K. Sawada, M. Onoda and R. Sugimoto, *Solid State Commun.* 70 (1989), 111.
- [17] (a) J. Bisberg, W.J. Cumming, R.A. Gaudiana, K. D. Hutchison, R.T. Ingwall, E.S. Kolb, P.G. Mehta, R.A. Minns and C.P. Petersen *Macromolecules* 28 (1995), 386. (b) M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima and K. Yoshino, *Synth. Met.* 55-57 (1993), 4168.
- [18] Y. Ohmori, C. Morishima, M. Uchida and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 Pt 2(5A) (1992), L 568.
- [19] R.D. McCullough, S. Tritsram-Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe and M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* 115 11 (1993), 4910.
- [20] L.S. Roman and O. Inganäs, *Synth. Met.* 125 (2002), 419.
- [21] J.L. Bredas and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* 217 6/5 (1994), 507.
- [22] E. Conwell, *Trends Polym. Sci.* 5 7 (1997), 218.
- [23] C.H. Lee, G.W. Kang, J.W. Jeon, W.J. Song, S.Y. Kim and C. Seoul, *Synth. Met.* 117 (2001), 75.
- [24] M. Lögdlund, W.R. Salaneck, F. Meyers, J.L. Brédas, G.A. Arbuckle, R.H. Friend, A.B. Holmes and G. Froyer, *Macromolecules* 26 15 (1993), 3815.
- [25] M. Remmers, B. Müller, K. Martin, H.J. Räder and W. Köhler, *Macromolecules* 23 4 (1999), 1073.
- [26] S. Tasch, A. Niko, G. Leising and U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* 68 8 (1996), 1090.
- [27] Z.J. Wang, X.H. Yang, X.H. Chen, Z. Xu and X.R. Xu, *Thin Solid Films* 363 1/2 (2000), 94.
- [28] H. Meng and W. Huang, *J. Organomet. Chem.* 65 13 (2000), 3894.
- [29] J.I. Lee, G. Klaerner and R.D. Miller, *Chem. Mater.* 11 (1999), 1083.
- [30] S.H. Jin, S.Y. Kim, M.Y. Kim, Y.U. Chan, J.Y. Kim, K. Lee, Y.S. Gal, *Macromolecules* 36(11), (2003), 3841.
- [31] Pohl and J.L. Bredas, *Int. J. Quant. Chem.* 63 2 (1997), 437.
- [32] S.H. Jin, M.S. Jang, H.S. Suh, H.N. Cho, J.H. Lee, Y.S. Gal, *Chem. Mater.* 14(2), (2002), 643. (b) S.H. Jin, D.S. Koo, H.U. Seo, Y.I. Kim, Y.S. Gal, D.K. Park, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 42(10), (2004), 2347.
- [33] S. Satoh, H. Suzuki, Y. Kimata and A. Kuriyama, *Synth. Met.* 79 (1996), 97.
- [34] T. Koga, A. Takase, S. Yasuda, S. Yamashita, H. Gorohmaru, T. Thiemann, S. Mataka and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002), 173.
- [35] F. Meghdali, G. Leising, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, T.M. Swager and A.J. Epstein, *Synth. Met.* 102 (1999), 1085.
- [36] W.L. Yu, H. Meng, J. Pei and W. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), 1108.
- [37] J.L. Kim, J.K. Kim, H.N. Cho, D.Y. Kim and S.I. Hong, *Macromolecules* 33 16 (2000), 5880.
- [38] Y. Yang, E. Westerweele, C. Zhang, P. Smith and A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 77 2 (1995), 694.
- [39] S.H. Jin, M.Y. Kim, J.Y. Kim, K. Lee, Y.S. Gal, *J. Am. Chem. Soc.* 126(8), (2004), 2474-2480.
- [40] L. Lu and S. A. Jenekhe, *Macromolecules* 34 (2001), 6249.
- [41] S.H. Jin, Y.K. Sun, B.H. Sohn, W. Kim, *Eur. Polym. J.* 36(5), (2000), 957.
- [42] Zhang, H. Von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, K. H.W. Schmidt and A.J. Heeger, *Synth. Met.* 62 (1994), 35.