

하이퍼브랜치 PPV를 이용한 유기 EL 소자의 제작

Organic Electroluminescence using Hyperbranched Poly(Phenylene Vinylene)

인인식^{1,a}
(insik in^{1,a})

Abstract

Hyperbranched conjugated polymers (p-HPPV and m-HPPV) with para and meta linkages were synthesized from A₂ and B₄ type monomers through Wittig polycondensation. The synthesized p-HPPV and m-HPPV were completely soluble in common organic solvents such as chloroform, tetrahydrofuran, 1,2-dichloroethane, etc. and thermal gravimetric analyses showed that p-HPPV and m-HPPV are stable up to 350 °C. The molecular weights (from GPC), UV-visible, and photoluminescence maximum peaks of p-HPPV and m-HPPV are characterized in detail. The fabricated EL devices using the synthesized hyperbranched polymers, (ITO/(p-HPPV or m-HPPV)/Al), showed EL emission at about 507 nm and 481 nm (681 nm), respectively. Especially, EL device from m-HPPV were found to exhibit nearly white emission with approximate CIE coordinates of (0.31, 0.34) compared with (0.310, 0.316) of NTSC white color at 100 cd/m². The good photophysical properties combine with good film-form ability could make these hyperbranched polymers to be a potential candidate for the EL materials.

Key Words : Hyperbranched polymer, A₂ + B₄ polymerization, Wittig polycondensation, Organic electroluminescence, White emission

1. 서 론

최근 유기 반도체 소재는 유기 태양전지, 유기 트랜지스터, 유기 EL (electroluminescence) 디스플레이까지 광범위한 광전자 소재 영역에서 기존의 무기 반도체 재료를 대체하며 주목을 받고 있는 차세대 소재이다[1,2]. 유기 반도체 소재는 유기물이 가지는 장점을 십분 발휘하여 첨단 전자 소자의 경량화, 충격에 강한 유연한 디스플레이 소자 제작, 잉크젯 프린팅 공정 등을 구현하게 해주는 등 첨단 전자 산업의 발전을 위해서는 없어서는 안 될 중요한 핵심 소재로 주목받고 있다[3,4]. 특히 유기 EL 재료들은 제작 공정이 단순화되고 단

분자 및 고분자의 분자 수준의 디자인을 통하여 구조 변화 및 그 전기/광학적 특성의 변화가 무한히 가능하다는 점에서 차세대 EL 디스플레이의 핵심 소재로 자리 잡고 있다. 특히, poly(phenylene vinylene) (PPV)으로 대표할 수 있는 공액성 고분자들은 간단한 용액 코팅 공정으로 박막을 제작할 수 있고 다양한 환경 요인 하에서 열적, 기계적으로 안정정인 EL 구동이 가능하다는 점에서 단분자 유기 EL 소재와 더불어 많은 연구가 진행되고 있다[5,6].

PPV와 같은 공액성 고분자의 경우 주로 사용되는 분자 디자인 기술은 크게 두 가지이다. 첫 번째로, MEH-PPV와 같이 PPV 주쇄에 알킬 (alkyl) 그룹과 같은 치환체를 도입하여 용해도를 상승시키는 방법이 많이 사용되고 있으며 두 번째로, polyfluorene (PF)와 같이 공액성 고분자 주쇄 자체의 분자 구조를 변화시키는 방법이 있다. 이 두 가지 기술 모두 유기 EL 디스플레이 소자의 구동 효율을 높이거나 적색, 녹색, 황색의 선명한 색상

1. 충주대학교 나노고분자공학과
(충북 충주시 대학로 72)

a. Corresponding Author : in1@cjnu.ac.kr

접수일자 : 2008. 12. 29

1차 심사 : 2009. 1. 15

심사완료 : 2009. 1. 23

구현을 가능케 하고 유기 EL 조명용으로 많은 관심을 받고 있는 백색 발광이 가능케 하는 등의 다양한 성과를 이루어 내었다[7,8].

하지만 위와 같은 분자 디자인 기술들은 일련의 많은 유기 합성 과정을 통하여 새로운 단량체의 제작이 필요하기 때문에 그 활용이 쉽지 않고 따라서 분자 구조의 변화는 제한적이라고 할 수 있겠다. 본 연구팀은 최근 단순한 고분자 합성법의 변화를 통하여 기존의 선형 고분자가 손쉽게 하이퍼브랜치 고분자와 같이 3차원적으로 구조가 제어된 고분자로 변화되는 기술에 대한 다양한 연구를 발표하였다[9]. 본 연구에서는 기존의 A₂ + B₂ 형태의 단량체를 사용한 PPV의 중합 반응 대신 A₂ + B₄ 형태의 단량체를 사용하여 하이퍼브랜치 poly(phenylene vinylene) (HPPV)를 합성하였다. A₂ 단량체의 변화를 통하여 따라서 p-HPPV와 m-HPPV가 제작되었고 이를 사용하여 EL 소자를 제작하고 그 전기/광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

A₂ 단량체인 terephthalaldehyde와 isophthalaldehyde는 씨그마-알드리치에서 구입하였고 정제 과정 없이 바로 사용하였다. B₄ 단량체인 1,2,4,5-tetrakis(triphenylphosphoniomethyl)benzene tetrabromide는 1,2,4,5-tetramethyl benzene으로부터 브로민화 반응과 포스포늄 형성 반응을 통하여 합성되었다. t-BuOK은 진공 건조 후에 그리고 에탄올, 클로로포름, ethylhexylbromide 등의 유기 용매는 Wittig 중합반응 직전에 저압 증류를 통하여 얻어졌으며 즉시 사용되었다.

2.2 p-HPPV와 m-HPPV의 합성

HPPV는 그림 1과 같이 terephthalaldehyde를 A₂ 단량체로 하고 B₄ 단량체와 같은 몰수 (3 mmol) 로 사용되어 Wittig 중합 반응을 통하여 합성되었다. HPPV의 일반적인 유기용매에 대한 용해도를 증가시키는 목적으로 중합 반응의 말기에 6 mmol의 ethylhexylbromide를 첨가하여서 말단 그룹에 ethylhexyl 그룹을 치환하였다. 반응의 종료 후에는 과량의 메탄올에 침전하고 필터로 거른 후 물과 메탄올로 각각 3회씩 씻어준 후 40 °C에서 24시간 진공 건조하여 HPPV를 얻었다. m-HPPV는 p-HPPV의 합성법과 동일한 조건에서 반응하

여 합성하였다. 합성된 고분자들은 에탄올을 사용하여 속실텟 추출장치로 올리고머를 제거하고 사용하였다.

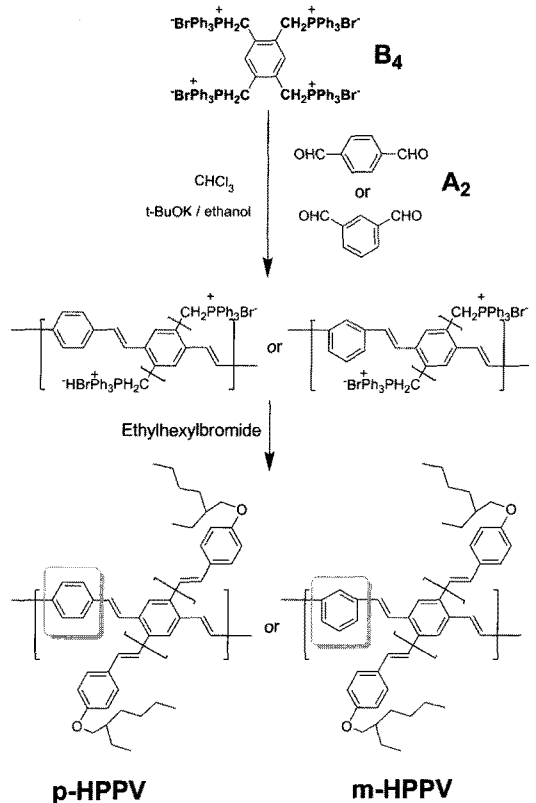


그림 1. p-HPPV와 m-HPPV의 합성.
Fig. 1. Synthesis of p-HPPV and m-HPPV.

2.3 EL 소자의 제작 (p-HPPV와 m-HPPV)

합성된 p-HPPV와 m-HPPV 각각의 필름을 ITO 음극과 알루미늄 양극 사이에 샌드위치 하는 방식으로 단일층 EL 소자가 제작되었다. 우선 투명한 ITO 층이 코팅된 유리를 이소프로필알콜과 아세톤에 각각 초음파 세척하고 질소 기류에서 건조한 후 가열하여 제작하였다. 고분자를 클로로벤젠에 녹인 용액(15 mg/mL)을 ITO 코팅된 유리위에 3000 rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다. 이 위에 알루미늄 전극(100 nm)을 진공 (2×10⁻⁶ Torr) 증착하여 2 mm 지름의 원형 EL 소자를 제작하였다.

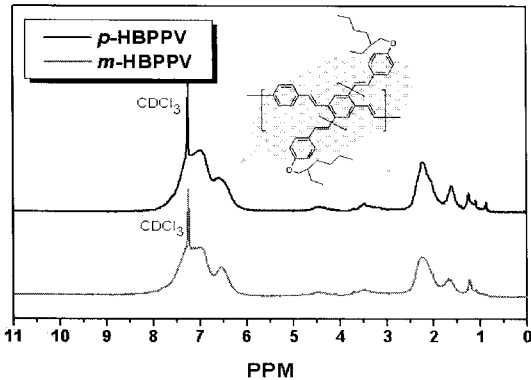


그림 2. p-HPPV와 m-HPPV의 ^1H -NMR 스펙트럼.
Fig. 2. ^1H -NMR spectra of p-HPPV and m-HPPV.

2.4 분석

합성된 고분자의 구조는 ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 통하여 CDCl_3 를 용매로 사용하여 분석되었다. DSC와 TGA를 사용한 열분석은 Dupont 9900 Analyzer를 사용하여 분당 10°C 씩 온도를 상승하며 이루어졌다. 고분자의 분자량은 Waters GPC-150 모델을 사용하여 tetrahydrofuran을 사용하여 폴리스티렌을 표준물질로 보정하여 측정되었다. UV-visible 분석은 Shimadzu UV 3100S 스펙트로미터를 이용하여 이루어졌다. PL (photoluminescence) 분석은 Spex Fluorolog-3(모델 FL3-11)을 사용하여 고분자를 석영 기판위에 스핀 코팅하여 필름으로 제작한 후 이루어졌다. 색차표는 PR-650 SpectraScan colorimeter를 이용하여 1931 CIE (Commission International de l'Eclairage) 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{A}_2 + \text{B}_4$ 형태의 Wittig 중합 반응을 통하여 합성된 p-HPPV와 m-HPPV의 ^1H -NMR 스펙트럼이 그림 2와 같이 분석되었다. 두 고분자 모두 6.0에서 8.0 ppm 사이의 피크로부터 PPV 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었고 또한 1.0에서 2.5 ppm 사이의 피크로부터 ethylhexyl 그룹이 말단에 위치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 두 피크의 비율로부터 계산된 평균적인 고분자의 구조는 그림 1에서 제시한 구조와 동일한 것을 각각 확인하였다.

p-HPPV와 m-HPPV의 무게평균 분자량(M_w)은 각각 12,500 g/mol과 9,600 g/mol로 유사하였으며

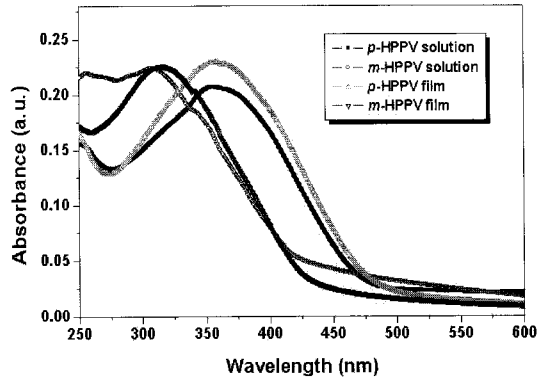


그림 3. 용액과 필름에서의 p-HPPV와 m-HPPV의 UV-visible 스펙트럼.
Fig. 3. UV-visible spectra of p-HPPV and m-HPPV in solutions and thin films.

분자량 분포 값 (M_w/M_n) 또한 각각 1.79와 1.74로 유사한 것을 확인하였다. 두 고분자 모두 80% 이상의 수득율로 합성될 수 있었고 chloroform, chlorobenzene, tetrahydrofuran, dichloromethane 등과 같은 유기 용매에 잘 용해되었다.

합성된 고분자를 chloroform에 녹인 후 용액에서 UV-visible 스펙트럼을 측정하고 그 용액을 석영 기판에 스핀 코팅하여 얇은 박막을 형성한 후 다시 UV-visible 스펙트럼을 측정하여 그림 3에 표시하였다.

p-HPPV는 용액에서 356 nm, 필름에서 360 nm의 파장에서 최대 흡수를 나타내고 m-HPPV는 용액에서 310 nm, 필름에서 315 nm의 파장에서 최대 흡수를 나타내었다. p-HPPV가 용액과 필름 모두 m-HPPV보다 최대 흡수 파장 값이 큰 이유는 p-HPPV가 para 연결을 가지는 반면에 m-HPPV는 meta 연결을 가지기 때문으로 오비탈의 공액 길이가 길어짐으로 인하여 더 낮은 에너지 즉, 더 높은 파장에서 최대 흡수가 일어난다. 이로부터 p-HPPV는 녹색, 그리고 m-HPPV는 녹색과 파란색 사이에서의 발광을 할 것으로 예상되었다.

다음으로 합성된 고분자의 발광특성을 조사하기 위하여 앞서와 마찬가지로 각각의 고분자의 용액과 필름을 가지고 최대 흡수 파장을 조사하여 photoluminescence(PL)을 그림 4와 같이 측정하였다. PL 스펙트럼으로부터 p-HPPV와 m-HPPV는 각각 필름에서 515 nm, 479 nm의 최대 발광 파장을 나타냈다. 앞서와 마찬가지로 공액 길이가 길어짐에 따라서 p-HPPV는 높은 파장에서 최대 발광

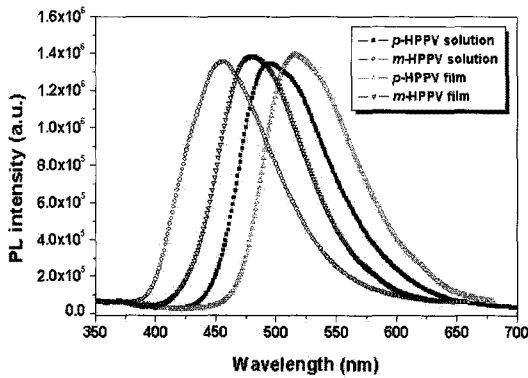


그림 4. 용액과 필름에서의 p-HPPV와 m-HPPV의 PL 스펙트럼.

Fig. 4. PL spectra of p-HPPV and m-HPPV in solutions and thin films.

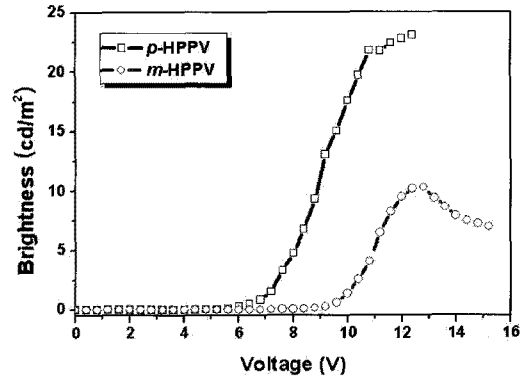


그림 6. p-HPPV와 m-HPPV EL 소자의 전압-휘도 그래프.

Fig. 6. Voltage-brightness graphs of p-HPPV and m-HPPV EL devices.

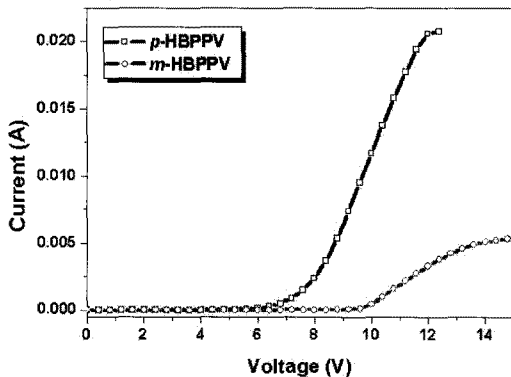


그림 5. p-HPPV와 m-HPPV EL 소자의 전압-전류 그래프.

Fig. 5. Voltage-current graphs of p-HPPV and m-HPPV EL devices.

을 보여주었고 파장 값으로부터 p-HPPV는 녹색 발광을 m-HPPV는 녹색에서 청색 사이의 발광을 하는 것을 관측할 수 있었다.

다음으로 합성된 p-HPPV와 m-HPPV를 사용하여 ITO/(p-HPPV or m-HPPV)/Al 구조의 EL 소자를 제작하였다. 먼저 전압에 따른 전류의 양을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 또한 EL 소자의 전압에 따른 밝기를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 이 두 그림은 거의 유사한 경향을 나타내는데 이것은 EL 구동 시 전류가 증가함에 따라 밝기가 증가되는 것을 보여준다. EL 소자의 구동이 시작

되는 전압인 turn-on 전압은 p-HPPV의 경우 약 6 V이고 m-HPPV의 경우 약 9 V로 p-HPPV EL 소자가 3 V 더 작은 값을 보여주었다. 이는 meta 결합이 있는 m-HPPV의 경우 고분자 공액 구조가 비효율적이기 때문에 전하들의 이동이 힘들어지기 때문으로 고려된다. 측정된 EL 소자들의 밝기는 최대 24 cd/m²으로 낮은 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 하이퍼브랜치 구조의 도입이 고분자 사슬간의 aggregation을 방해하지 못하고 전압에 의하여 형성된 excimer들이 층분치 못하여 생성된 exciton들의 비광학적 붕괴를 증가시키기 때문으로 고려된다. 또는 하이퍼브랜치 고분자의 구조상 여러 갈래의 고분자 공액 구조가 branching이 되면서 서로 가까이 위치하게 되고 따라서 기존의 선형 고분자의 aggregation과 유사한 고분자 체인의 응집 구조를 분자 구조에서 이미 가지고 있기 때문으로 생각된다. 실제로 하이퍼브랜치 고분자의 구조는 분자 모델링 결과 가지가 무성한 나뭇가지와 유사한 형태를 가지고 있으며 이와 같은 branching 구조가 낮은 밝기의 발광 특성을 유도하는 것으로 생각된다[10].

다음으로 p-HPPV와 m-HPPV로 제작된 EL 소자의 EL 스펙트럼을 그림 7과 같이 측정하였다. p-HPPV의 경우 507 nm에서 최대 EL 발광을 나타내었고 이는 실제로 녹색의 빛을 보여주었다. m-HPPV의 경우 특이하게도 481 nm에서 최대 EL 발광을 보여주고 또한 681 nm에서 shoulder를 보여주는 것이 관측되었다. m-HPPV의 EL 스펙트

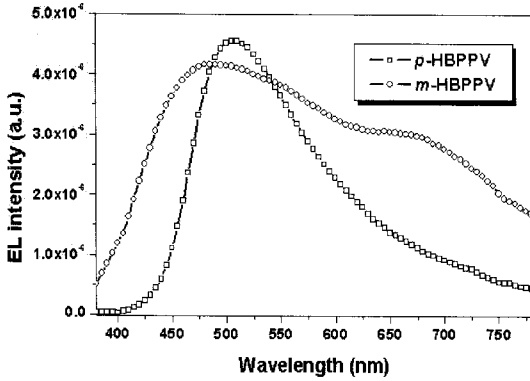


그림 7. p-HBPV와 m-HBPV EL 소자의 CIE 색좌표 그래프.

Fig. 7. CIE color coordinates of EL devices based on p-HBPV and m-HBPV EL devices.

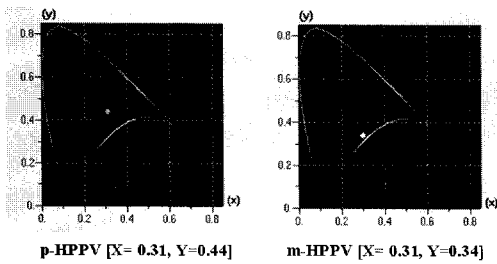


그림 8. p-HBPV와 m-HBPV EL 소자의 CIE 색좌표 그래프.

Fig. 8. CIE color coordinates of EL devices based on p-HBPV and m-HBPV EL devices.

럼은 거의 750 nm를 넘어서는 영역의 파장까지 발광하는 것을 보여주었다. 위의 고분자들의 EL 스펙트럼의 발광 색상을 좀 더 자세히 살펴보기 위하여 chromaticity diagram을 측정하여 정밀한 색상 분석을 그림 8과 같이 수행하였다. p-HBPV의 경우 실제 보이는 녹색에 해당하는 색좌표를 (x=0.31, y=0.44)에서 선명하게 보여주었고 m-HBPV는 (x=0.31, y=0.34)의 색좌표를 보여주었는데 이는 거의 NTSC 기준의 백색 색좌표인 (x=0.310, y=0.316) 값과 유사한 값으로 m-HBPV가 PL 측정시에 녹색과 청색의 사이의 색으로 발광하는 것과 달리 EL 측정에서는 거의 흰색에 유사한 색의 발광을 보여주는 것을 관측하였다. 이는 m-HBPV의 분자 구조로서 설명이 가능한데 p-HBPV가 고분자

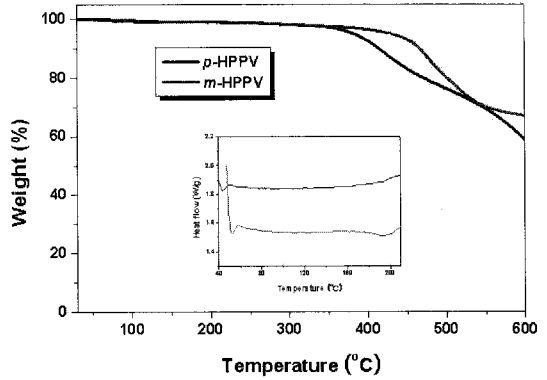


그림 9. p-HBPV와 m-HBPV의 TGA와 DSC 그래프.

Fig. 9. TGA and DSC thermograph of p-HBPV and m-HBPV EL devices.

전체 구조에서 오직 para 공액 연결 구조를 가지는 것에 반해서 m-HBPV는 para 연결과 더불어 meta 연결을 가지고 있다. 통상의 선형 고분자에서는 meta 연결을 가지고 있는 단량체를 사용하면 생성된 고분자 또한 meta 연결을 가지지만 하이퍼브랜치 고분자는 3차원적으로 계속 branching 되면서 뻗어나가기 때문에 p-HBPV와 m-HBPV에서는 다양한 형태의 공액 구조가 가능하다. branching 구조상 p-HBPV는 두 개의 branch로 모두 공액 연결이 가능하며 따라서 전체적으로 하나의 mode의 para 공액 구조를 가지고 있다. 반면에 m-HBPV는 두 개의 branch 중 어느 하나에만 공액 연결이 가능한 구조를 가지고 따라서 전체 분자 구조에서 para와 meta 공액 구조를 동시에 가지는 것을 그림 1에서 볼 수 있다. 이와 같이 m-HBPV가 흰색 발광을 보여주는 두 개의 공액 구조를 가지고 있는 하이퍼브랜치 구조의 m-HBPV의 구조적 특성에 기인하여 것으로 생각된다.

마지막으로 p-HBPV와 m-HBPV의 열적 안정성을 TGA (thermography analysis)와 DSC (dynamic scanning calorimetry)를 통하여 그림 9과 같이 분석하였다. TGA 그래프로부터 두 고분자 모두 300 °C 까지 2.2 wt.-% 이하의 무게 감소만을 보여주는 것을 관측할 수 있었고 DSC 그래프에서도 160 °C 근처까지 특징적인 열적 상태 변화가 없는 것을 관측하였다. m-HBPV의 경우 약 190 °C 근방에서 유리 전이 온도 (T_g)와 유사한 거동을 나타내는 것을 관측할 수 있었다. 이와 같은 유기 EL 고분자의 높은 열적 안정성은 단분자 EL 재료가 쉽

계 확보할 수 없는 중요한 특성으로 따라서 p-HPPV와 m-HPPV 등 하이퍼브랜치 공액 고분자에 기반을 둔 EL 소자들이 다양한 환경적 요인 하에서 높은 안정성을 보이면서 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

4. 결론

하이퍼브랜치 고분자 구조에 기반을 둔 p-HPPV와 m-HPPV가 간단한 A_2+B_4 Wittig 중합 반응을 통하여 합성되었다. p-HPPV와 m-HPPV는 모두 높은 열적 안정성을 보였고 각각 녹색과 흰색의 EL 발광 특성을 각각 7 V, 9 V의 구동 전압을 가지면서 나타내었다. 특징적인 것은 단순한 PPV 구조의 선형 고분자에서 기대하기 힘든 백색 발광을 m-HPPV가 나타냈다는 것이고 두 고분자 모두 낮은 발광 효율을 나타낸다는 것이다. 이와 같은 하이퍼브랜치 공액 고분자를 이용한 유기 고분자 EL 소재의 개발은 기존의 유기 고분자 EL 소재의 디자인에서 보였던 단량체의 조성과 구조, 치환체를 바꾸는 복잡한 여러 단계의 유기 합성 과정 없이 중합법에 대한 고찰로서 간단한 구조의 단량체로부터 3차원적인 구조를 가지고 있는 하이퍼브랜치 고분자를 만들고 이로부터 기존과 다른 발광 특성의 유기 EL 소자를 제작하는 것에 그 의의가 있겠다.

감사의 글

이 논문은 2008년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-C00198).

참고 문헌

[1] D. Brown, "Semiconducting polymer LED", *Materials Today*, Vol. 6, p. 32, 2002.

- [2] C. D. Dimitrakopoulos and P. L. Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics", *Adv. Mater.*, Vol. 14, No. 2, p. 99, 2002.
- [3] C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, and Z. Bao, "Organic thin film transistors", *Materials Today*, Vol. 9, p. 20, 2004.
- [4] A. Dodabalapur, "Organic and polymer transistors for electronics", *Materials Today*, Vol. 9, p. 24, 2006.
- [5] 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, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, Vol. 347, p. 539, 1990.
- [6] A. Chaieb, L. Vignau, R. Brown, G. Wantz, N. Huby, J. Francois, and C. Dagron-Lartigau, "PL and EL properties of oligo(p-phenylene vinylene) (OPPV) derivatives and their applications in organic light-emitting diodes (OLED)", *Opt. Mater.*, Vol. 31, p. 68, 2008.
- [7] Y.-Z. Lee, X. Chem, S.-A. Chen, P.-K. Wei, and W.-S. Fann, "Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, No. 10, p. 2296, 2001.
- [8] 강인남, "불소 함유된 고분자를 이용한 안정한 청색 발광 유기 EL", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 6호, p. 568, 2006.
- [9] I. In and S. Y. Kim, "Dendritic nanoparticles with controlled end functionality and topology by $A_2 + B_3$ polymerization", *PMSE Preprints*, Vol. 91, p. 779, 2004.
- [10] C. Gao and D. Yan, "Hyperbranched polymers: from synthesis to applications", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 29, No. 3, p. 183, 2004.