



## [ 요약문 ]

공액 이중결합으로 이루어져 있는 유기 화합물을 형광체로 이용하는 유기발광 소자는 최근 모바일용 디스플레이의 상용화를 시작으로 TV, PC용 디스플레이, 플렉시블 디스플레이로의 상용화에 대한 관심을 불러일으키고 있다. 본 글에서는 지금까지 개발된 다양한 기능성 소재 및 발광 소재에 대하여 소개 하고자 한다.

## 1. 서론

현대는 초고속 정보화 사회로 초고속 유·무선 인터넷이 발달함에 따라 시간과 장소에 구애받지 않고 화상정보를 이용할 수 있는 디스플레이의 중요성이 더욱 증가하고 있다. 특히 인터넷을 통한 지식 정보나 컴퓨터, TV에서 나오는 영상 정보를 개개인의 생활에 이용하도록 하기 위한 개인용 휴대 단말기(personal digital assistant, PDA), 휴대용 PC, 대형 평면 TV 등의 디스플레이에 대한 수요가 급격히 커지고 있다. 휴대화·저전력화·경량화·평면화 등의 개념이 도입되면서 시간과 장소에 구애받지 않는 유비쿼터스 개념의 디스플레이가 요구되었다. 이때 이러한 시대의 실제 도래를 위해서는 정보화기기의 간편한 '휴대성(Portability)' 과 휴대 시 기기의 '견고성(Durability)' 이 절대적으로 요구되는데, 이를 위해서는 두루마리 형태 등으로의 소형화가 가능하고, 경량화가 이루어지면서도 한편으로는 외부충격에도 안전한 '플렉서블 소자(Flexible Device)' 의 개발이 필수적이라 하겠다. 이러한 이유로 현재 많은 국가들이 플렉서블 소자개발에 상당한 물적/인적 자원을 투자하여 이 분야의 기술 개발에 심혈을 기울여 왔다. 기존 디스플레이의 제약으로부터 정보화 사회에 보다 부합하는 디스플레이의 필요성이 제기 되었고, 결과적으로 평판으로 제작이 가능할 뿐만 아니라, 화면을 구부릴 수도 있으며, 대형 화면을 구현함에 있어서 다른 디스플레이들과 비교할 수 없을 만큼 제작공정이 간단한 이점이 있는 유기반도체 재료를 이용한 전기발광 소자(Light emitting diodes: LED)의 연구가 활발히 진행되고 있다.

유기 반도체 재료를 이용한 유기 LED(OLED)는 저분자에서 1987년 Eastman Kodak의 Tang 연구팀에 의해서 처음 발표되었고, 고분자 발광다이오드가 1990년 영국의 Cambridge그룹에서 개발된 이후로 연구가 활발히 진행되었다. 저분자 LED의 경우 발광재료의 합성이 간단하여 다양한 형태의 물질을 합성할 수 있고 발광재료의 고순도 정제가 용이하므로 고효율의 발광특성을 구현할 수 있으며 발광 색의 조절이 용이한 장점을 가지고 있다. 고분자를 이용한 유기 LED 소자는 저분자 유기 LED 소자보다 늦게 연구 개발되기 시작했다. 실용화 측면에서도 유기 LED에 비하여 늦게 시작 되었다. 2002년 필립스사에 의해 실용화 되기 시작했으며 대면적화가 가능한 잉크젯 법을 이용한 대면적 디스플레이가 시험 제작 되기도 하였다. 그러나 아직도 장수명/고색순도를 가지는 청색 발광 고분자의 개발이 부진하여 저분자 LED소자에 비해 상업화 속도가 느리다. 하지만 용액 공정을 이용한 소자의 구현이 가능하다는 측면에서 많은 연구자들에게 관심을 받고 있는 분야이기도 하다. 본 고에서는 그 동안 개발된 저분자 및 고분자 LED 소재들에 대하여 소개 하고자 한다.



## 2. 본 론

### 2.1 유기 LED 구조 및 발광 원리

유기 LED는 양극(ITO)이 코팅 되어 있는 투명 기판위에 정공 주입층, 정공 전달층, 발광층, 정공/여기자 저지층, 전자주입층, 음극(금속 전극)이 순차적으로 형성되어 있는 형태로 상당히 복잡한 구조를 갖고 있다(그림 1 (a)). 유기 LED 소재는 크게 정공 및 전자 전달 소재, 정공 저지층 등의 기능성 소재와 LED의 가장 중요한 요소인 발광 소재로 구성 되어 있다. 진공증착이 가능한 단 분자의 소재들로 소자가 구성 되어 있을 경우 유기 LED, 진공 증착이 불가능 하지만 용액 상을 이용하여 박막을 형성 시켜 소자를 구성 할 수 있는 고분자 LED로 구분할 수 있다.

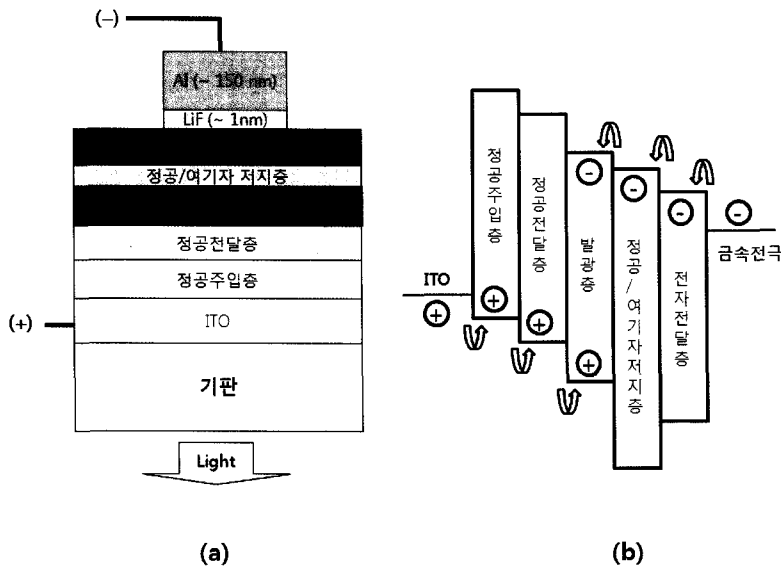


그림 1. 유기 LED 소자의 구조 및 작동 원리

유기 LED의 경우 진공 증착 법을 이용하여 박막을 형성시키기 때문에 다양한 구조(다층 구조)의 소자를 제작 할 수 있으나, 고분자 LED의 경우 용액 공정에 의해 소자를 구성하므로 유기 LED와 같은 다층 구조의 소자를 구성하기 어렵다. 하지만 진공 증착법을 혼용 할 경우 고분자 LED 역시 다양한 구조의 소자를 구현 할 수 있다. 발광 소재는 LED 소자의 여러 구성 요소 중 가장 중요하다고 할 수 있다. 발광 소재는 발광 메커니즘에 따라 단일항 여기자(singlet exciton)에서 유래되는 형광 재료와 삼중항 여기자(triplet exciton)에서 유래되는 인광 재료로 나눌 수 있다. LED 소자를 위한 발광소재는 삼원색인 청색, 녹색, 적색 발광 소재가 필수적이며 보다 나은 천연색을 구현하기 위하여 노란색 및 주황색 발광 소재가 필요하다. 또한 고효율, 장 수명을 기대하기 위해 높은 소재의 순도, 열적 안정성 및 전기화학적 안정성이 보장 되어야 한다. 그림 1 (b)는 발광 과정을 도식화 한 그림으로 양극과 음극에서 각각 정공과 전자가 주입되어 정공은 정공 주입층, 정공 전달층 및 발광층으로 순차적으로 주입되고, 전자는 전자 전달층, 여기자 저지층 및 발광층으로 순차적으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 발광층에서 결합되어 여기자가 형성된 후 바닥상태로 이완 되면서 가시광 영역의 빛을 방출 하게 된다. 이 때 방출되는 빛의 파장은 발광 소재의 밴드 갭에 의해 결정된다. LED소자에서의 발광효율은 수십 1처럼 표현 할 수 있다.

$$\Phi = \chi \cdot \eta_{e-h} \cdot \Phi_{ph} \cdot Q$$

$\Phi$  : 발광의 양자효율

$\chi$  : 정공과 전자의 주입밸런스

$\eta_{e-h}$  : 정공-전자의 재결합확률

$\Phi_{ph}$  : 발광소재의 양자효율

$Q$  : 생성된 여기자중 음극 소광 영향을 받지 않을 확률

### 수식 1. 발광의 양자효율

## 2.2 유기 LED의 소재

### 2.2.1 정공 주입/전달 소재

정공주입소재는 흔히 버퍼층(buffer layer)으로도 알려져 있으며 통상적으로 같이 혼용하여 사용한다. 정공주입 소재는 양극(ITO층)과 발광층 사이에 존재하여 정공의 주입을 원활하게 해주는 역할을 한다. 이는 양극의 일함수와 발광소재의 에너지 장벽의 차이를 극복할 수 있는 적절한 호모에너지 준위를 갖는 소재를 사용한다.

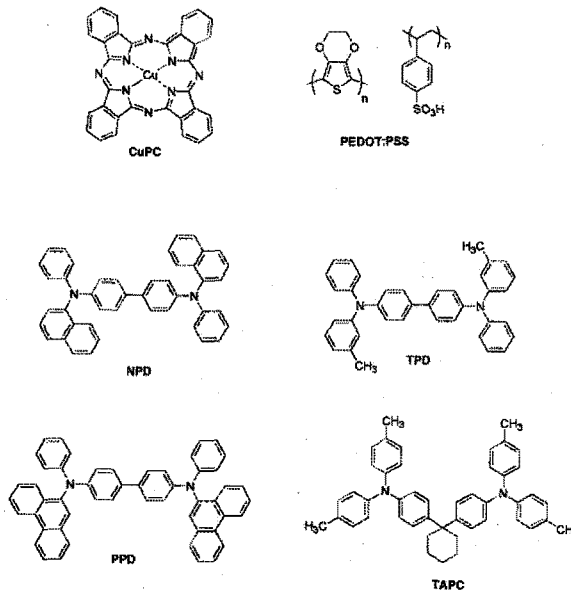


그림 2. 정공주입/전달 소재

또한 무기물인 양극과 유기물인 발광 소재 사이의 계면 특성을 향상시켜 접착력 등을 향상 시키는 역할을 하기도 한다. 가장 널리 사용되던 정공주입소재는 구리 프탈로시아닌(Copper phthalocyanine, CuPc)으로 열 및 화학적인 안정성이 매우 높으나 가시광영역의 빛을 흡수하는 단점이 있다. 또한 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜(poly(ethylenedioxythiophene), PEDOT)을 기본으로 한 PEDOT:PSS 역시 널리 이용되고 있는 정공 주입소재이다. 하지만 PEDOT:PSS의 경우 매우 강한 산성을 띄므로 양극을 부식시켜 소자의 성능 및 장기적 안정성을 저하시키는 단점이 있다. 이외 방향족 아민계의 화합물이 정공 주입소재로 널리 사용되고 있다. 방향족 아민 화합물 중 TPD (N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)이 가장 널리 알려진 정공 주입/전달 소재로 정공의 이동도가  $1.0 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 에 이르지만 유리전이온도가  $60^\circ\text{C}$ 로 낮은 것이 단점으로 대두되고



있다. 그래서 지금까지의 정공주입/전달 소재의 개발 방향은 열적안정성 즉, 유리전이 온도를 증가시키는 방향으로 전개되어 왔다. 유리전이 온도를 높이기 위해 arylenediamine, 가지가 많은 star형, spiro형태 biphenyl 또는 naphthalene기를 도입하는 노력들을 하였다. 또한 소자의 구동 시 생성되는 라디칼 양이온의 안정화를 위하여 파이 전자수를 증가 시키는 동시에 유리전이 온도를 상승 시키는 노력을 해왔다. 그림 2는 이러한 특성을 갖는 대표적인 정공 주입/전달 소재들의 화학구조들이다.

### 2.2.2 유기 형광 소재

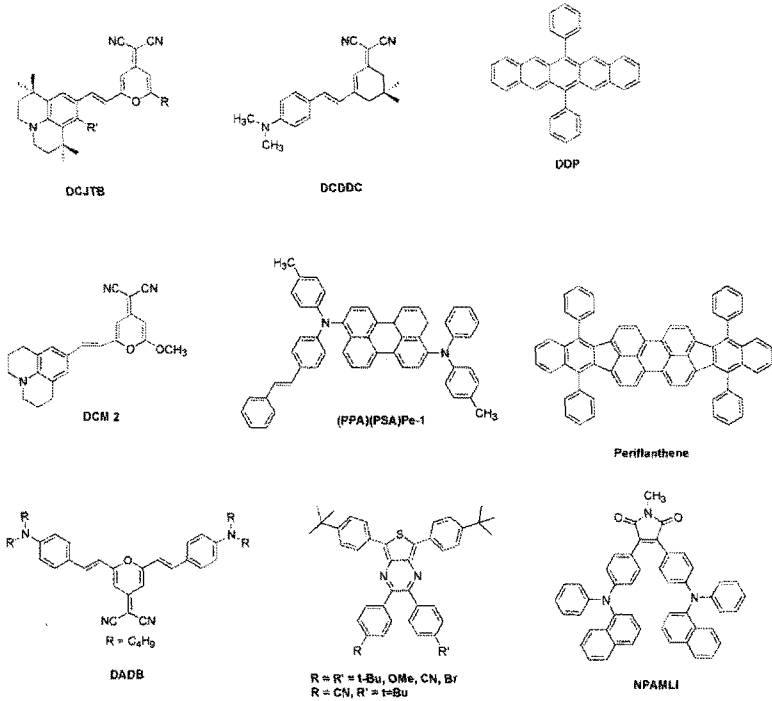


그림 3. 적색 형광 소재

발광현상이 단일항 여기자(singlet exciton)에서 유래되는 소재를 일반적으로 유기형광소재라 일컫는다. 일반적으로 발광재료는 빛의 삼원색인 적색·녹색·청색만 있으면 full color 구현이 가능하다고 알려져 있다. 하지만 하나의 발광재료만 적용하는 경우 단독으로 색을 낼 수는 있지만, 분자들 간의 self-packing으로 인하여 색의 순도와 발광효율이 떨어지는 단점을 극복하기 위하여 호스트(host) 물질과 도판트(dopant) 물질로 분류한다. 호스트물질의 발광스펙트럼과 도판트의 흡수스펙트럼이 일치하는 호스트/도판트 계를 이용하여 색 순도와 발광효율을 증가시키는 개발이 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 호스트의 적색·녹색 발광 재료는 도판트보다 넓은 밴드 갭을 가져야 한다. 적색 발광 재료는 낮은 발광효율, 고농도시 분자간 파이전자의 상호작용에 의한 발광효율 저하, 넓은 발광 대역으로 인한 색 순도의 저하 등의 단점을 가지고 있어 단독으로 사용되기 보다는 호스트물질에서부터 도판트인 적색발광물질로의 에너지 전이를 이용함으로써 효율을 증가시키고 있다. 널리 알려진 적색 발광재료는 코다사의 DCJTb계, DCDDC, DPP, [(PPA)(PSA)Pe-1] 등이 있다.

대표적인 녹색 발광 재료(그림 4)로 알려져 있는 것은 1987년 코다에서 발표한 재료인 Alq<sub>3</sub>와 같은 물질로, 최근에는 Alq<sub>3</sub>에 도핑해서 사용하거나 quinacridone 유도체, carbazole 유도체들이 많이 보고되고 있다.

청색 발광 재료는 주로 방향족 무극성 구조를 가지며, 대표적인 재료로는 Idemitsu사의 디스트릴(distryl) 화합물, spiro-oligo(p-phenylene), TBSA, terfluorene 등이 있다. 청색발광물질(그림 5)은 3.0eV 이상의 넓은 밴드 갭을 가지고 있고, 색 순도 및 효율의 장기적 열안정성 문제로 인해 실용화에 충분한 수명을 갖지 못하는 단점이 있어 연구 개발이 시급하다.

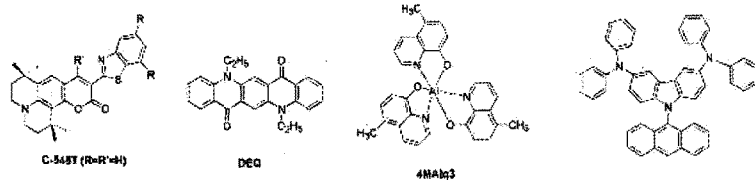


그림 4. 녹색 형광 소재

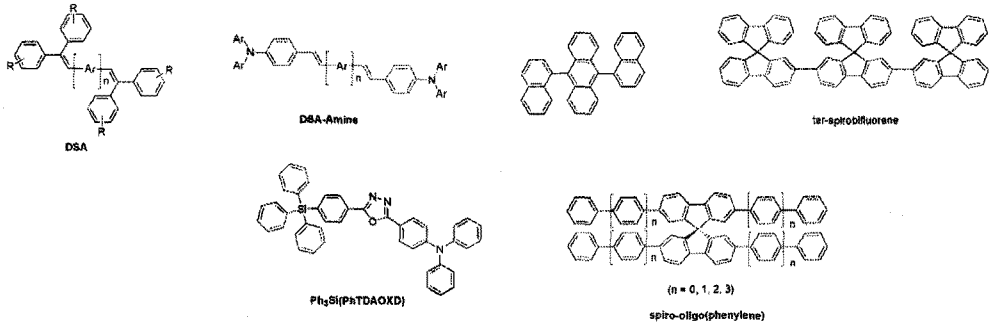


그림 5. 청색 형광 소재

### 2.2.3 유기 인광 소재

발광현상이 삼중항 여기자(triplet exciton)에서 유래되는 재료를 일반적으로 유기인광소재라 일컫는다. 화합물 내에서 전자의 여기상태는 단일항 상태와 삼중항 상태가 있는데, 단일항 상태의 확률은 1/4이며 삼중항 상태의 확률은 3/4이다. 단일항 상태에서 기저상태로 떨어지는 것이 형광이며 삼중항 상태에서 기저상태로 떨어지는 것이 인광이다. 지금까지 알려진 유기 인광 소재는 이리듐(Ir) 계를 중심으로 한 재료가 보고되고 있다. 이리듐 중심금속에 배위되어 있는 리간드의 전자친화도를 제어함으로써 적색에서 청색까지 여러 발광색이 얻어지고 있으며, 대표적인 예로서 적색은 Btp2Ir(acac), 녹색은 Ir(ppy)<sub>3</sub>, 청색 인광물질은 (Firppy) 등이 보고되었다.(그림 6,7,8)

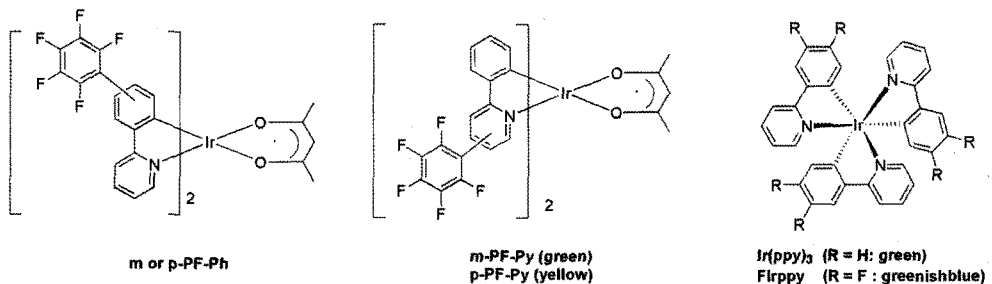


그림 6. 녹색 인광 소재

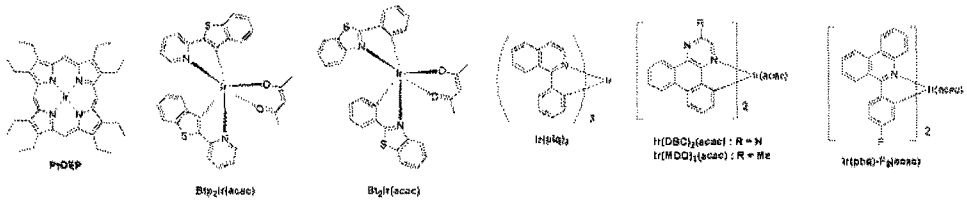


그림 7. 적색 인광 소재

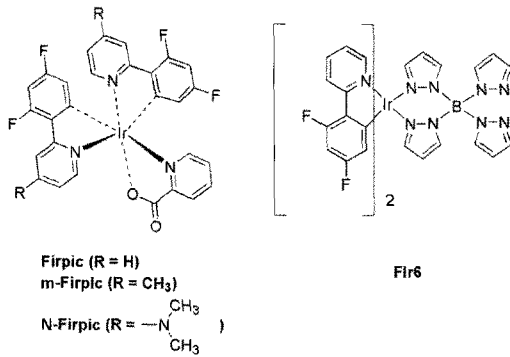


그림 8. 청색 인광 소재

### 2.2.4 전자 주입/전달소재

전자전달재료는 전자를 잘 수용 할 수 있는 금속재료들이나 음극에서 발광층으로 전자를 주입할 때 음이온 라디칼이 생성되어 안정화 될 수 있는 전기음성도가 큰 원소를 보유한 화합물이어야 한다. 이런 전자전달재료에 요구되는 특성으로서는 가역적인 전기화학적 환원, 발광 층 및 금속 전극과 잘 매칭되는 전기음성도와 이온화 경향, 높은 전자 이동도, 높은 유리전이 온도 및 무정형등이 있다. 유기금속화합물이 상대적으로 다른 화합물에 비해 전자 이동도가 좋아 많이 사용되며 그중에서도 그림 9와 같은 Alq<sub>3</sub> 유도체들이 안정성이 우수하고 전자친화도가 높아 대표적으로 잘 알려져 있다. Alq<sub>3</sub>의 전자 이동도를 TOF(time-of-flight)방식으로 측정한 결과  $1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  (정공이동도 :  $2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ )의 높은 전자이동도를 가지고 있으나 다른 층으로 이동하는 단점도 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 음극과의 사이에 전자 주입층 또는 절연층을, 발광층과의 사이에서는 정공/여기자 저지층을 두기도 한다. 전자 주입층용 유기 단분자 재료는 특별히 정해진 것이 없어 LiF등과 같은 무기물과 전달층용 단분자 물질과 음극용 금속을 혼합하는 방법을 주로 사용하고, 정공/여기자 저지층으로 사용하는 전자 전달재료로는 공명에 의해 전자를 잡아당기는 작용기를 가진 시안기·옥사디아졸, 트리아졸 등을 사용한다.

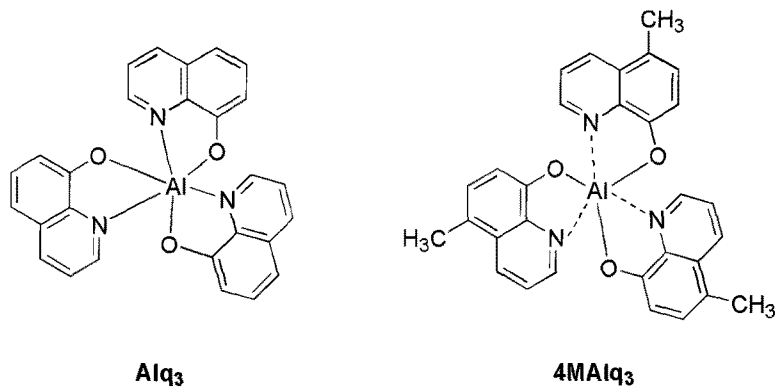


그림 9. Alq<sub>3</sub> 유도체들

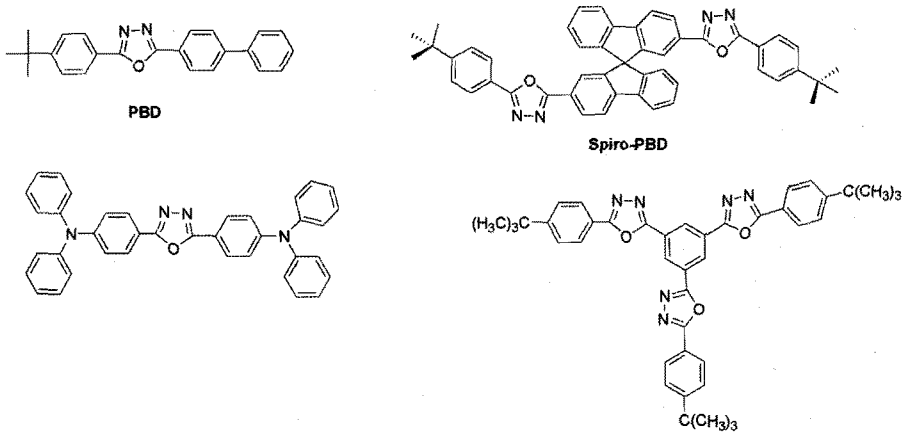


그림 10. 전기음성도가 큰 옥사디아졸을 포함한 전자수송 소재

이러한 작용기를 갖는 전달재료는 정공이 전자 전달층으로 이동하지 못하게 발광층보다 최소한 0.5eV 정도의 큰 이온화 에너지를 갖는 소재들이며, 전자 전달층에서 전자를 얻어 발광층에 잘 전달 할 수 있도록 발광층과 전자 전달층의 중간 값 정도의 전자 친화도를 갖는 특성을 지니고 있다.

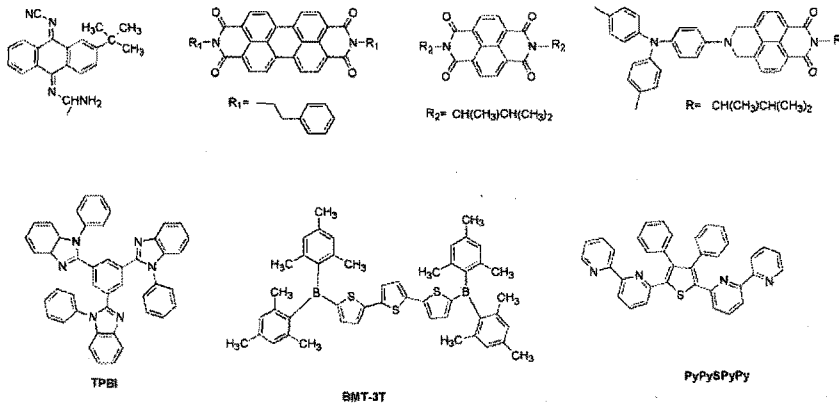


그림 11. perylene, boron, imidazole을 포함하는 전자 수송 소재

대표적으로 전자 전달과 정공 속박의 역할을 하는 화합물로는 PBD (2-biphenyl-4-yl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), spiro-PBD, 여러 개의 imidazole 고리를 갖는 방향족 화합물 perylene 혹은 naphthalene diimide 유도체, boron 화합물과 같은 전자 친화도가 큰 소재, oligothiophene, perfluorinated oligo-p-phenylene, 2,5-diarylsilole 유도체 등이 있다. 시안기 화합물 중 9c와 perylene diimide 유도체는 각각  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $4.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 높은 전자이동도를 가진다. 또 새로운 물질인 TBPI와 PF-6P는 효과적인 전자전달 성질을 PyPySPyPy는 실용화에 가장 중요한 성질인 소재의 장기 안정성을 크게 향상시킨다고 보고되고 있다.

## 2.3 고분자 LED 소재

### 2.3.1 정공 주입/전달 소재

유기 LED에 사용되던 저분자량의 정공 주입/전달 소재는 낮은 충격강도, 발광층 내부로의 확산 및 진공증착을 해야 하는 단점을 가져 이를 보완하기 위한 새로운 정공 주입/전달 소재의 연구가 활발히 진행되어 왔다. LED 소재를



용액 공정으로 제작하기 위해서 정공 주입/전달 소재는 발광층을 코팅 시 사용하는 유기용매에 대한 우수한 내용매성을 지녀야 하며, 정공 주입/전달 물질의 호모에너지 준위가 양극의 일함수와 발광물질의 호모 에너지준위 사위의 적절한 값을 가져야 한다. 또한 열적, 기계적, 전기화학적 안정해야 한다. 용액공정으로 제작 가능한 열에 의한 이마이드 중합을 하는 poly [N,N'-diphenyl]-N,N'-bis(4-aminobiphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diaminepyromellitimide (PMDA-DBABBD PI)는 이전의 진공증착 공정으로 제작되던 유기 LED의 정공 주입/전달 소재보다 우수한 열안정성과 정공 주입/전달 능력을 가지는 것으로 보고되었다.

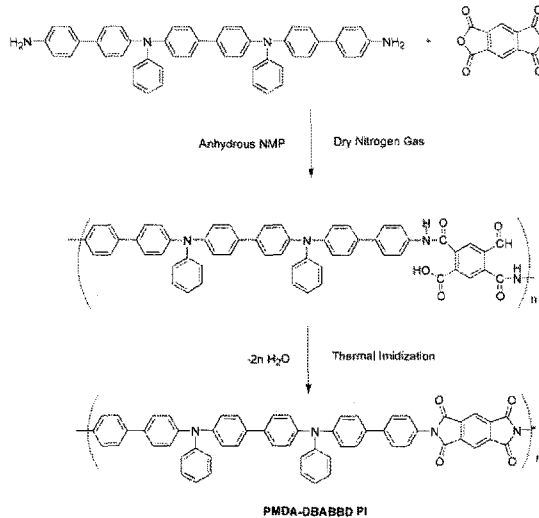


그림 12. PMDA-DBABBD PI의 Thermal Imidization 과정

정공 주입소재로 aromatic amine 유도체에 alkylsiloxane을 도입하여 ITO와 자발적인 상호작용에 의해 단분자막을 형성하여 고분자 LED 소자의 수명을 향상시켰다. 또한 유기용매에 대한 내용매성을 향상시키는 방법으로 가교가 가능한 고분자를 도입하는 것인데, 이 물질들은 소자를 제작하는 동안에는 용액 상태지만 경화 후에는 유기용매에 용해되지 않는다.

경화 방법에는 UV 경화와 열 경화로 나눌 수 있는데, UV-경화가 가능한 oxetane을 도입소재와 열 경화가 가능한 관능기를 가지는 물질을 아릴아민에 도입한 정공전달 고분자가 보고되었으며, triphenylamine의 각 말단에 비닐기를 도입한 고분자도 보고되었다. Perfluorocyclobutane (PFCB)을 도입한 열 경화가 가능한 새로운 형태의 정공 주입/전달 소재를 발표하였다. 또한 이온화경향이 ITO의 일함수와 매우 유사한 phenothiazine을 모체로 하는 열 경화가 가능한 methacrylate (MMA)기를

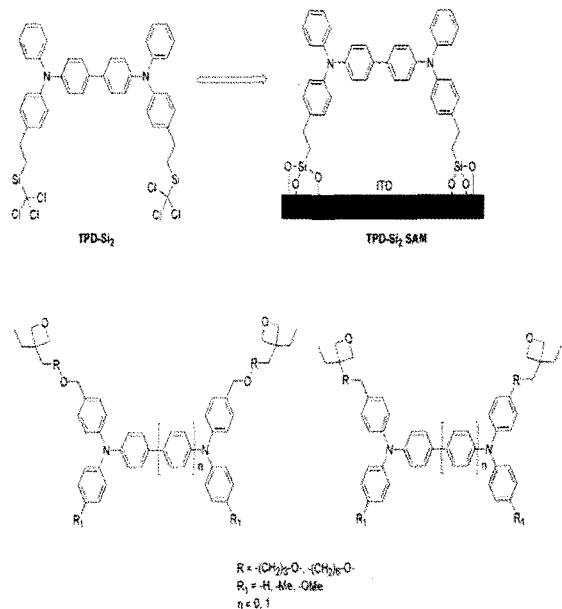


그림 13. ITO와 자발적인 단분자막을 형성하는 정공 주입/전달 소재 및 UV-경화가 가능한 정공 주입/전달 소재



가지는 poly{(10-hexylphenothiazin-3,7-diyl)-alt-[2-methyl-acrylic acid 4-(6-phenothiazin-10-yl-hexyloxy)-benzyl ester-3,7-diyl]} (PTMMA)도 보고되었다.

PFCB와 MMA는 중합할 때 개시제나 촉매 등이 필요하지 않아 중합과정 동안 어떠한 부산물도 형성하지 않는 장점과 높은 화학적 저항성과 열적 안정성, 우수한 광학적 특성을 가지고 있고 산을 유발하지 않기 때문에 소자 수명과 안정성 또한 우수한 것으로 발표되었다.

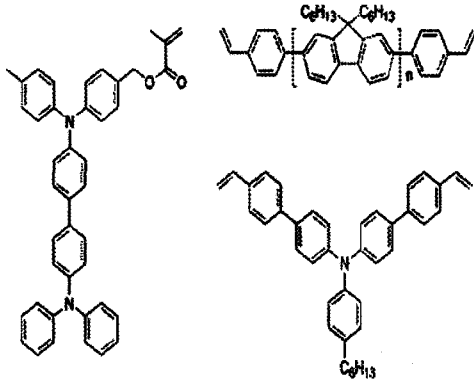


그림 14. 열 경화가 가능한 정공 주입/전달 소재

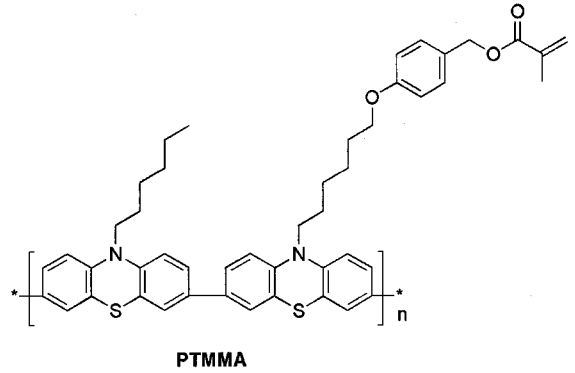


그림 15. MMA를 갖는 phenothiazine계 정공주입/전달 소재

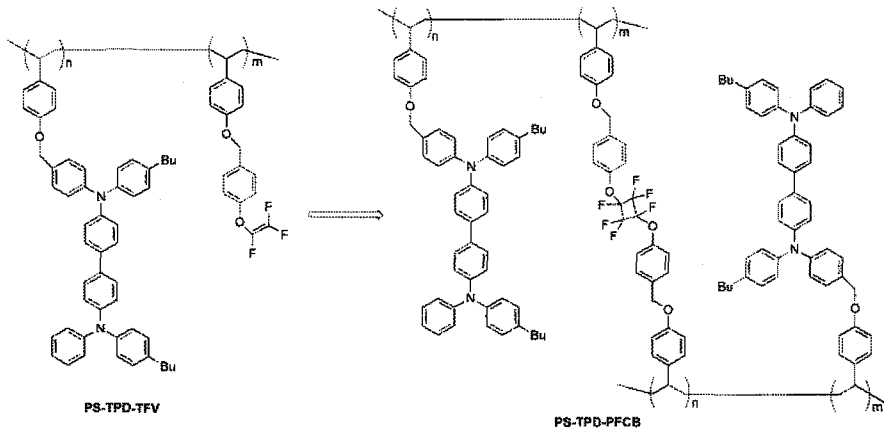


그림 16. PFCB를 가지는 정공 주입/전달 소재

### 2.3.2 고분자 발광 소재

고분자 발광 소재는 저분자 발광 소재와는 다른 특성을 지닌다. 우선 분자량이 저분자 소재에 비해 고분자 소재가 대체적으로 만 배 이상 높아, 박막 제조 공정 면에서도 저분자 소재와 같은 진공 장비를 이용한 건식 공정을 거치지 않고서도 고분자 소재는 적절한 용매에 녹인 후 스핀코팅, 프린팅 등의 방법으로 박막을 형성하는 용액 공정이 가능하다. 따라서 고분자 소재는 저분자 소재의 진공 장비를 이용하면서 생기는 투자비 증가, 디스플레이 크기의 한계 등에 대한 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있다.

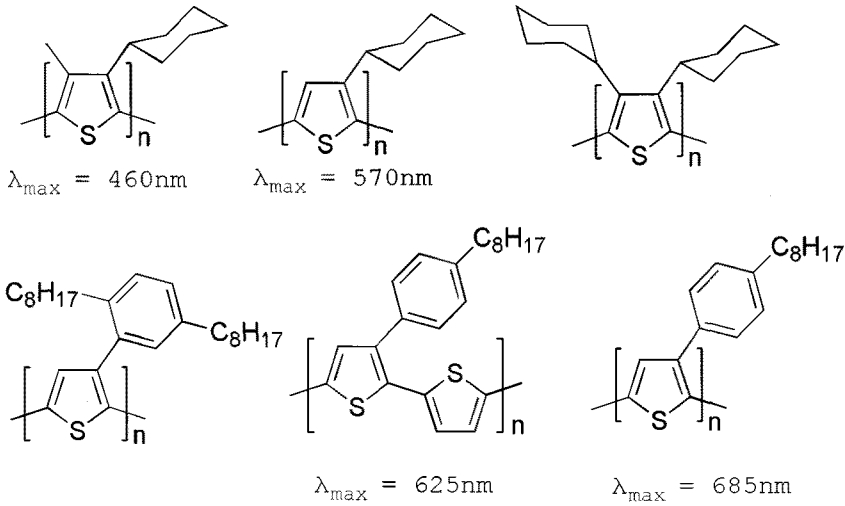


그림 17. Polythiophene(PT) 계 고분자 형광 소재

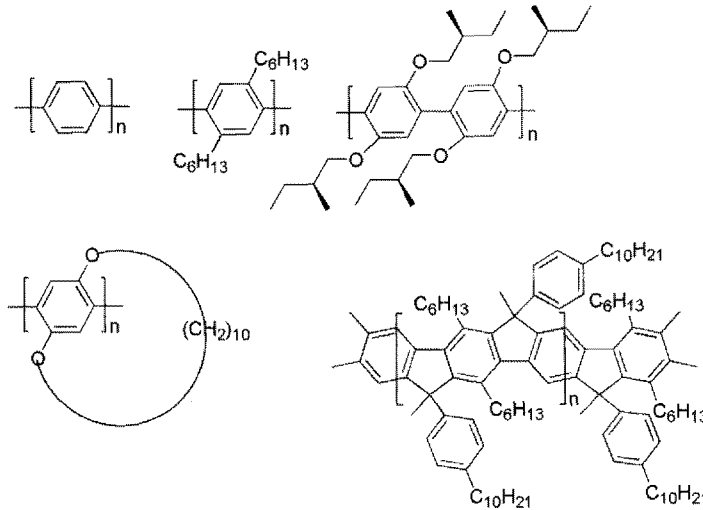


그림 18. Poly(p-phenylene)(PPP) 계 고분자 형광 소재

또한 고분자 전기 발광 소자를 제작했을 경우 구동시킬 때 소요되는 전압이 저분자로 제작된 소자보다 낮기 때문에 디스플레이 응용에 유리하다고 할 수 있다. 하지만 고분자 소재가 저분자 소재보다 좋지 못한 면도 많은데, 그 중 하나가 고분자 소재 합성시 중합 과정에서 첨가된 촉매가 완전히 제거되지 않거나 구조가 변형된 유도체의 합성등으로 인해 저분자 소재에 비해 순도를 높이기 쉽지가 않다는 점이다.

이러한 문제점이 있음에도 고분자 소재가 OLED 소재로 지속적인 관심을 끄는 이유는 대면적 디스플레이로의 응용 면에서 저분자 소재에 비해 높은 가능성을 갖고 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 고분자 발광 소재로는 전도성 고분자로 개발되어 온 공액계 고분자 polythiophene (PT), poly-(pphenylene) (PPP), poly-(p-phenylenevinylene) (PPV), polyfluorene (PF), polyarylenevinylene (PAV)과 그 유도체 등이 있다. 우선 PT계의 고분자 발광 소재의 장점은 높은 열안정성 및 기계적 강도와 적절한 치환체의 도입에 의한 발광색의 조절이 용이하다는 것이나 낮은 용해도로 인해 가공이 어렵고, 수명이 짧고, 색순도가 낮다는 점이 단점이다. 이러한 단점을 보완

하고자 thiophene의 3-위치에 알킬그룹을 치환시켜 용해도를 향상시키는 방법이 있다. 이 경우 치환체에 따라 입체 장애가 생겨 치환된 PT의 발광색이 다양하게 바뀐다. 그렇기에 발광 효율 및 색순도 향상을 위해서는 입체규칙성 고분자를 얻는 것이 무엇보다 중요하다. PPP계 고분자는 청색 영역에서 발광을 띠며, 높은 PL 특성과 산화안정성, 열안정성(대기중에서 450°C, 아르곤 분위기에서 500-550°C) 등의 장점이 있는 반면, 구동 전압이 높고 결정성이 존재하며 낮은 용해도로 인해 분자량이 크지 않고 박막 제조 시 어려움이 크다. 이러한 점을 완화시키기 위해 이웃한 phenyl 링을 서로 fused시킨 사다리형태(ladder-type poly(p-phenylene), LPPP)의 고분자가 연구되고 있다.

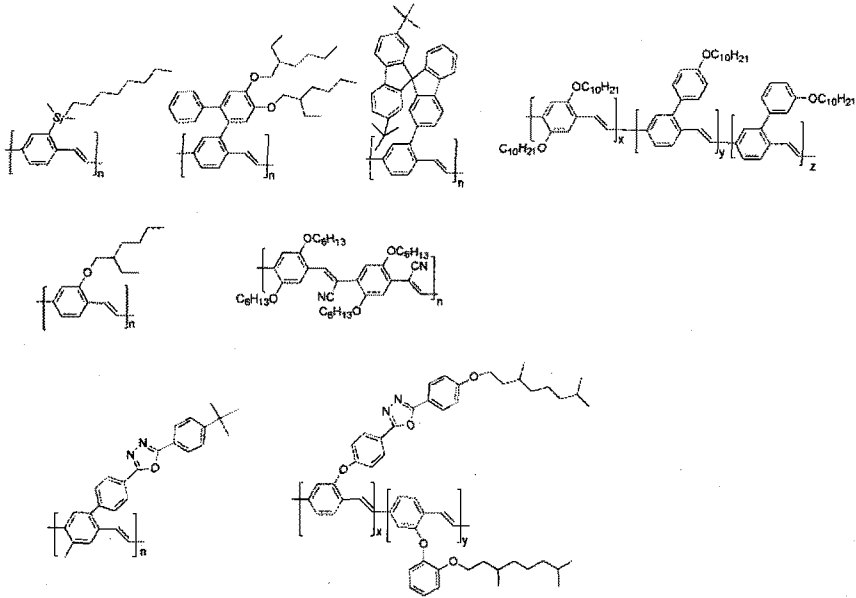


그림 19. Poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 계 고분자 형광 소재

Poly(p-phenylenevinylene) (PPV) 및 그 유도체는 현재까지 가장 많이 연구되어 온 발광소재 고분자 중 하나로 1990년 영국 Cambridge 대학의 Friend 그룹에서 PPV를 OLED의 발광소재로 사용한 이래로 발광 고분자 소재 개발의 시발점이 되었다고 해도 과언이 아니다. PPV는 높은 열안정성, 우수한 필름 성형성, 적절한 치환체의 도입에 의한 발광색의 조절 등 장점으로 인해 수많은 연구가 이루어진 발광 고분자이다. 그러나 치환기가 없는 PPV는 잘 녹지 않아 가공이 어려우며 산화안정성이 낮고, 고분자 중합시 생기는 구조적 결함인 tolane bisbenzyl(TBB) 생성 등의 단점을 가지고 있다. 위의 단점을 해결하고자 용해도가 좋고 분자량을 높일 수 있는 새로운 방법으로 술포늄(sulfonium) 전구체 경로(Wessling method)를 통해 두 단계를 거치는 간접적인 합성법이 개발되었다. 이 합성법은 먼저 용해 가능한 sulfonium 고분자 중간체를 만들어 이것을 기판에 캐스팅한 후 열처리를 통하여 최종 공액고분자를 얻는 방법이며, 다른 방법으로는 Gilch와 Wheelwright에 의해 처음 사용된 할로젠 전구체를 통한 PPV의 합성이 있다. 이 합성법은 1,4-bis(halomethyl)arenes에 potassium t-butoxide를 1당량 사용하여 -OH기가 없는 유기용매에서 중합을 보내는 것으로 초창기 가장 성공적인 PPV의 합성법이라 할 수 있다. sulfonium 전구체를 이용한 방법은 다양한 치환체를 가지는 고분자를 합성할 수 있다는 장점이 있으나 할로젠 전구체를 이용한 중합법이 결함이 더 적은 최종고분자를 만들 수 있으며, sulfonium 전구체를 이용한 방법보다 더 입체규칙적인 고분자를 얻을 수 있다. 이러한 고분자의 입체 규칙성은 고체상태의 몰폴로지(morphology)와 전기적 특성에 큰 영향을 미친다. PPV의 가장 큰 결함 중의 하나인 TBB 효과는 바로 이 입체규칙성이 흐트러졌을 때 만들어진다.

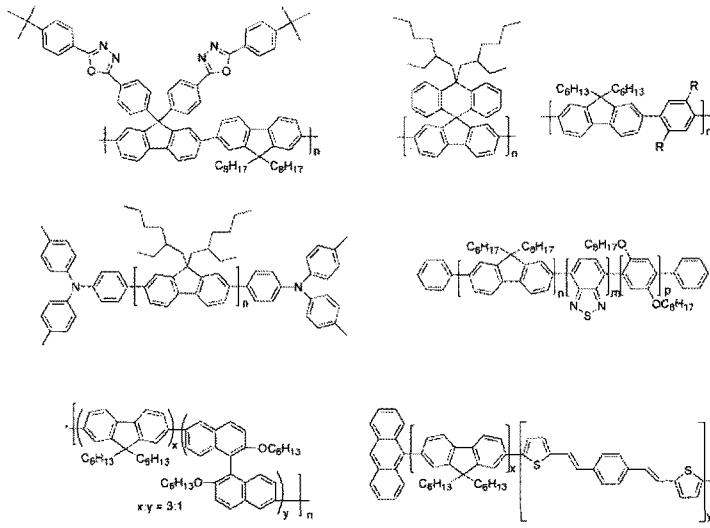


그림 20. Polyfluorene계 고분자 형광 소재

즉 단량체의 중합이 head-tail(H-T)로만 반응했을 때 입체규칙적인 고분자가 얻어지나, H-H 혹은 T-T로 반응했을 때 quenching 사이트로 작용하는 삼중결합과 비공액 구조가 만들어지는 것이다. 이 문제를 해결하기 위해서 큰 입체장애를 갖는 치환체를 도입하는 등의 연구가 많이 진행되었다. 그 예로 PPV의 주사슬에 여러 가지 작용기를 도입함으로써 녹색에서 적색까지의 다양한 발광색을 나타내게 할 수 있는데, 전자 공여체인 알콕시 그룹을 페닐링에 도입하여 적색 편이된 발광을 얻을 수 있으며, 큰 입체장애를 갖는 치환체나 2-, 3-위치에 치환체를 도입하여 본래의 PPV보다 청색 편이된 발광을 얻을 수도 있다. 그러나 아직까지 PPV의 구조만으로는 고색순도의 청색발광을 할 수 없다는 한계가 있다. 발광 효율면에서는 큰 치환체를 도입하는 것이 고분자 사슬간 packing을 막아주어 더 큰 발광효율을 얻을 수 있다. Polyfluorene(PF)계의 고분자 형광 소재의 장점은 본질적으로 청색을 띄며, 열적으로 안정하고, C-9 위치에 다양한 치환기를 도입할 수 있으며 이로 인해 용해도를 증가시킬 수 있고 가공성이 우수하다는 것이다. 또한 이들의 광 안정성과 열안정성은 PPV 보다 뛰어나다고 알려져 있으며 용액과 필름상태에서 모두 높은 양자효율을 나타낸다. 그러나 PF의 평면구조의 한계로 이웃사슬간의 interaction이 증가하게 되고 이에 따라 발생하는 excimer의 형성은 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 PF유도체의 합성은 크게 세 가지로 나눌 수 있는데 첫째는 고분자의 용해도 및 excimer 형성에 의한 발광효율의 저하와 색순도를 개선하기 위해 C-9 위치에 다양한 치환기 그룹을 도입하는 것이다. 고분자의 가공성을 증가시키기 위해 도입된 용해성 결가지들은 우선 공액성 고분자 주쇄에 의한 반도체적 부피 분율이 다소 감소하게 되며 또한 치환기에 의한 입체적 장애로 공액성 고분자 주쇄에 존재하는 파이전자의 비편재화 정도가 다소 떨어지게 될 것이다. 물론 큰 입체장애를 가지는 치환기에 의한 주쇄간 상호작용의 방해로 excimer에 의한 색순도 및 발광효율을 개선시킬 수도 있다. 하지만 근본적으로 PF 유도체가 가지는 excimer에 의한 부작용에서는 완전히 벗어나질 못했으며, 소자를 구동시킬 때 발생하는 열에 의해 녹색쪽으로 색순도가 나빠지는 경향이 있다. 또 다른 방법으로는 전하주입의 균형이나 에너지 전이에 의해 다양한 발광색을 이끌어 낼 수 있는 작용기 단량체와의 공중합에 의한 고분자의 합성이다. 이러한 방법으로는 색순도 및 발광효율의 향상뿐만 아니라 에너지 전이에 의해 청색에서부터 적색까지 다양한 발광색을 가진 PF 유도체를 합성할 수 있다. 일반적으로 PF는 전자보다 정공의 주입이 더 어려운 것으로 알려져 있는데 이를 개선하기 위해 적절한 정공전달 물질과의 공중합을 통해 효율을 증가시킬 수 있다. 마지막으로 PF의 주쇄인 fluorene에 여러 가지 작용기를 치환하는 것이다. 이러한 방법으로 발광효율을 증가시킬 수 있고 또한 fluorene에 직접 치환기를 도입함으로써 분자간 상호작용에 의한 excimer의 형성을 억제할 수 있을 것이다. Polyarylenevinylene(PAV)계 고분자 발광 소재는 PPP의 높은 열안

정성과 산화안정성, 청색발광 등의 장점과 PPV의 높은 열안정성 및 우수한 필름 성형성 등의 장점을 동시에 가지는 고분자이다. PAV는 고분자의 주쇄에 PPP 및 PPV의 구조를 동시에 가지며 이로 인해 PPP나 PPV가 가지는 단점을 보완하며 이 두 고분자의 장점만을 가지는 고분자이다. PAV는 우수한 용해성과 발광특성을 나타내며 적절한 공중합을 통하여 다양한 발광색을 구현할 수 있다.

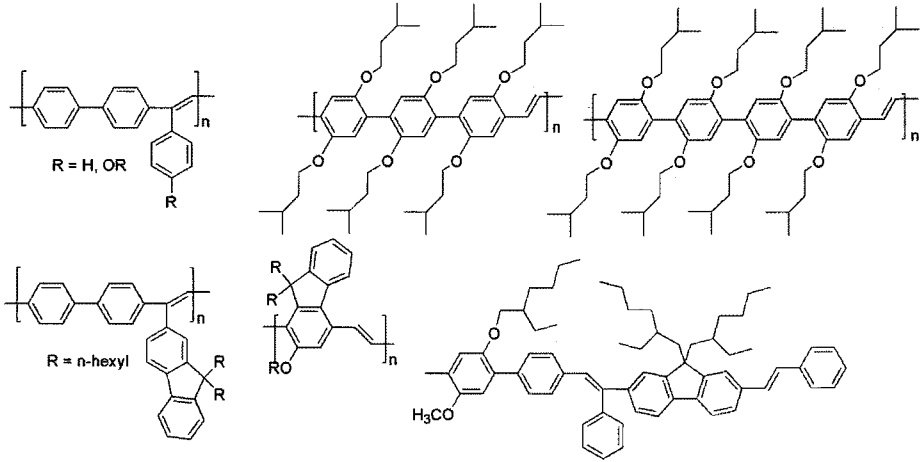


그림 21. Polyarylenevinylene(PAV)계 고분자 형광 소재

### 2.3.3 고분자 인광 소재

고분자 인광소재는 고분자 주사슬에 인광 발광재료가 graft된 grafting형 인광고분자(그림 22), 고분자의 주사슬에 인광 발광재료가 포함되어 있는 main chain 형 인광고분자(그림 23)의 세 가지로 나눌 수 있다. 이러한 고분자 인광 소재는 우수한 인광 발광재료의 발광 효율과 저분자 소재에 비해 제조공정상의 장점을 가지는 고분자와의 결합으로 우수한 발광 특성을 가지는 용액공정용 소재라는 측면에서 많은 관심과 연구가 집중되고 있는 소재이다.

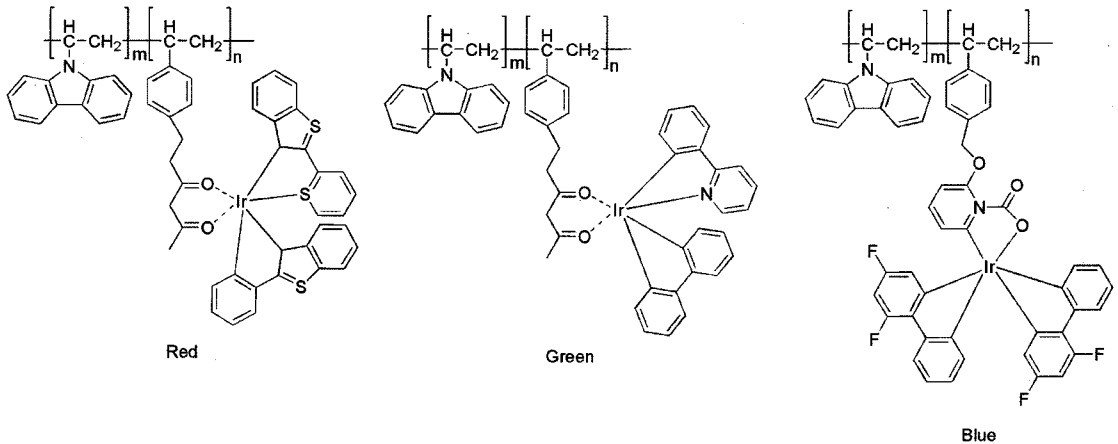


그림 22. Grafting형 고분자 인광 소재

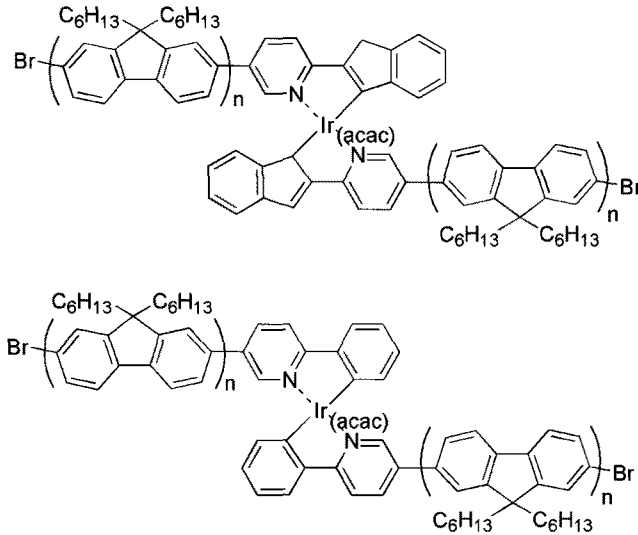


그림 23. MainChain형 고분자 인광 소재

### 3. 결론

현재까지 개발된 소재의 특성상 유기발광 소자는 충분히 실용화 가능하며, 모바일용 능동형 소자의 개발이 실용화되고 있으나 아직 수명의 한계로 인해 대형화 및 장수명화가 요구되는 TV 또는 PC의 디스플레이로의 적용은 미비한 수준이다. 따라서 대형 디스플레이 및 디스플레이 소자에 적용하기 위해 소자의 수명 향상을 위한 새로운 소재의 디자인 및 개발이 시급한 상황이라 할 수 있다. 따라서 보다 폭 넓게 응용하기 위한 유기발광 소자의 실용화를 위해 새로운 소재의 개발이 필요하며, 우수한 성능의 소재 개발 시 발광소자 뿐만 아니라 유기태양전지 및 유기 박막 트랜지스터 관련 분야의 시장까지 석권할 수 있으리라 판단한다.

### ❁ 참고 문헌

- [1] Y. Yang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett., 64, 1245 (1994).
- [2] S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 69, 2160 (1996).
- [4] Z. B Deng, X. M. Ding, S. T. Lee, and W. A. Gambling, Appl. Phys. Lett., 74, 2227 (1999).
- [5] A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, and Y. Taniguchi, Appl. Phys. Lett., 72, 2147 (1998).
- [6] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R., and W. J. Daik, Appl. Phys. Lett., 75, 1679 (1999).
- [7] I. Y. Wu, J. T. Lin, Y. T., and Tao, E. Balasubramaniam, Y. Z. Su, C. W. Ko, Chem. Mater., 13, 2626 (2001).
- [8] I. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, J. Am. Chem. Soc., 119, 6575 (1997).
- [9] U. Mischke and P. Bauerle, J. Mater. Chem., 10, 1471 (2000).
- [10] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. W. Ko, Adv. Mater., 12, 1949 (2000).
- [11] S. Yin, Y. Hua, S. Chen, X. Yang, Y. Hou, and X. Xu, Synth. Met., 111, 109 (2000).

- [12] Y. Shao, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, and K. Shibata, *J. Mater. Chem.*, 10, 157 (2000).
- [13] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, P. Broms, A. Andersson, and W. R. Salaneck, *Adv. Mater.*, 10, 1136 (1998).
- [14] N. Noda and Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9714 (1998)
- [15] Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1832 (2000).
- [16] Y. T. Tao, E. Balasubramaian, A. Danel, and P. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 933 (2000).
- [17] P. Lu, H. Hong, G. Cai, P. Djurovich, W. P. Weber, and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7480 (2000).
- [18] K. Okumotom, T. Ohara, T. Noda, and Y. Shirota, *Synth. Met.*, 121, 1655 (2001).
- [19] Y. H. Kim, D. C. Shin, S. H. Kim, C. H. Ko, H. S. Yu, Y. S. Chae, and S. K. Kwon, *Adv. Mater.*, 13, 1690 (2001).
- [20] Y. Geng, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. and Chen, L. J. Rothberg, *Chem. Mater.*, 14, 463 (2002).
- [21] L. H. Chan, H. C. Yeh, and C. T. Chen, *Adv. Mater.*, 13, 1637 (2001).
- [22] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, and Y. Wang, *Angew. Chem. Int., Ed.*, 41, 182 (2002).
- [23] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, 395, 151 (1998).
- [24] M. D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, AP. Saab, M. B. O'Regan, G. C. Bazan, V. I. Srdanov, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, 11, 1349 (1999).
- [25] C. Adachi, M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4 (1999).
- [26] H. Z. Xie, M. W. Liu, O. Y. Wang, X. H. Zhang, C. S. Lee, L. S. Hung, S. T. Lee, P. F. Teng, H. L. Kwong, H. Zheng, and C. M. Che, *Adv. Mater.*, 13, 1245 (2001).
- [27] S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. and De Cola, *Nature*, 421, 54 (2003).
- [28] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, *Chem. Mater.*, 14, 3852 (2002).
- [29] K. Danel, T. H. Huang, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, *Chem. Mater.*, 14, 3860 (2002).
- [30] Y. T. Tao, C. H. Chuen, C. W. Ko, and J. W. Peng, *Chem. Mater.*, 14, 4256 (2002).
- [31] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, *Adv. Mater.*, 14, 822 (2002).
- [32] H. T. Shih, C. H. Lin, H. H. Shih, and C. H. Cheng, *Adv. Mater.*, 14, 1409 (2002).
- [33] S. C. Lo, N. A. H. Male, J. P. J. Markham, S. W. Magennis, P. L. Burn, O. V. Salata, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, 14, 975 (2002).
- [34] P. Strohriegel and J. V. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, 14, 1439 (2002).
- [35] T. H. Juang, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, *Chem. Mater.*, 15, 4854 (2003).
- [36] P. Kun여, K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, and C. H. Chien, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 445 (2003).
- [37] S. C. Lo, E. B. Namadas, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Macromolecules*, 36, 9721 (2003).
- [38] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, and J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3818 (2003).
- [39] Y. J. Su, H. L. Hung, C. L. Li, C. H. Chien, Y. T. Tao, P. T. Chou, S. Datta, and R. S. Liu, *Adv. Mater.*, 15, 884 (2003).
- [40] P. Wang, Z. Xie, S. Tong, O. Wong, C. S. Lee, N. Wong, L. Hung, and S. Lee, *Chem. Mater.*, 15, 1913 (2003).



- [41] J. Li, D. Liu, Z. Hong, S. Tong, P. Wang, C. Ma, O. Lengyel, C. S. Lee, H. L. Kwong, and S. Lee, *Chem. Mater.*, 15, 1486 (2003).
- [42] H. Benmansour, T. Shioya, Y. Sato, and G. C. Bazan, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 883 (2003).
- [43] K. D. Belfield, M. V. Bondar, A. R. Morales, O. Yavuz, and O. V. Przhonska, *J. Phys. Org. Chem.*, 16, 194 (2003).
- [44] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 83 (2004).
- [45] T. D. Anthopoulos, M. J. Frampton, E. B. Namdas, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, 16, 557 (2004).
- [46] W. J. Shen, R. Dodda, C. C. Wu, F. I. Wu, T. H. Liu, H. H. Chen, C. H. Chen, and C. F. Shu, *Chem. Mater.*, 16, 930 (2004).
- [47] M. P. de Jong, L. J. van IJendoorn, and M. J. A. de Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2255 (2000).
- [48] K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao, W. L. Yeung, and C. C. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2788 (2002).
- [49] Youngkyoo Kim, Kijong Han, and Chang-Sik Ha, *Macromolecules*, 35, 8759 (2002).
- [50] Geeta Kheter Paul, Jeremiah Mwaura, Avni A. Argun, Prasad Taranekar, and John R. Reynolds, *Macromolecules*, 39, 7789 (2006).
- [51] B. Choi, J. Rhee, and H. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2109 (2001).
- [52] W. Li, Q. Wang, J. Cui, H. Chou, S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, J. Anderson, P. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, N. R. Armstrong, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 11, 730 (1999).
- [53] J. E. Malinsky, G. E. Jabbour, S. E. Shaheen, J. D. Anderson, A. G. Richter, T. J. Marks, N. R. Armstrong, B. Kippelen, P. Dutta, and N. Peyghambarian, *Adv. Mater.*, 11, 227 (1999).
- [54] J. Cui, Q. Huang, Q. Wang, and T. J. Marks, *Langmuir*, 17, 2051 (2001).
- [55] Q. Huang, J. Chi, H. Yan, J. G. C. Veinot, H. Yan, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 3528 (2002).
- [56] J. Chi, Q. Huang, J. G. C. Veinot, H. Yan, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 14, 565 (2002).
- [57] H. Yan, Q. Huang, J. Chi, J. G. C. Veinot, M. M. Kern, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, 15, 835 (2003).
- [58] H. Yan, Q. Huang, B. J. Scott, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3873 (2004).
- [59] Jianfeng Li, and Tobin J. Marks, *Chem. Mater.*, 20, 4873 (2008).
- [60] Y. -D. Zhang, R. D. Hreha, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and S. R. Marder, *J. Mater. Chem.*, 12, 1703 (2002).
- [61] B. Domercq, R. D. Hreha, Y. -D. Zhang, N. Larriveau, J. N. Haddock, C. Schultz, S. R. Marder, and B. Kippelen, *Chem. Mater.*, 15, 1491 (2003).
- [62] A. Bacher, C. H. Erdelen, W. Paulus, H. Ringsdorf, H. W. Schmidt, and P. Schuhmacher, *Macromolecules*, 32, 4551 (1999).
- [62] E. Bacher, S. Jungermann, M. Rojahn, V. Wiederhorn, and O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 1191 (2004).
- [63] S. Liu, X. Jiang, H. Ma, M. S. Liu, and A. K. -Y. Jen, *Macromolecules*, 33, 3514 (2002).
- [64] W. Jiang, S. Liu, M. S. Liu, H. Ma, and A. K. -Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2985 (2000).
- [65] X. Jiang, S. Liu, M. S. Liu, P. Herguth, A. K. -Y. Jen, H. Fong, and M. Sarikaya, *Adv. Funct. Mater.*, 12, 745 (2002).
- [66] X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, S. Liu, and A. K. -Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 183 (2003).



- [67] Micheele S. Liu, Yu-Hua Niu, Jae-Won Ka, Hin-Lap Yip, Fei Huang, Jingdong Luo, Tae-Dong Kim, and Ales K. -Y. Jen, *Macromolecules*, 41, 9570 (2008).
- [68] Mi Seon Jung, Woong Shin, Sang Jun Park, Hyeri You, Jung Bae Park, Hongsuk Suh, Younhee Lim, Do Yeung Yoon, and Joo Hyun Kim, *Synth. Met.*, 159, 1928 (2009).
- [69] Lei Ying, Jianhua Zou, Anqi Zhang, Bing Chen, Wei Yang, Yong Cao, *J. Organomet. Chem.*, 694, 2727 (2009).
- [70] Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, and Stephen R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1622 (2001).
- [71] Dong Min Kang, Jae-Wook Kang, Jong Won Park, Sung Ouk Jung, Se-Hyung Lee, Hyung-Dol Park, Yun-Hi Kim, Sung Chul Shin, Jang-Joo Kim, Soon-Ki Kwon, *Adv. Mater.*, 20, 2003 (2008).
- [72] Jinsong Huang, Taiki Watanabe, Kazunori Ueno, Yang Yang, *Adv. Mater.*, 19, 739 (2007).
- [73] Sung ouk Jung, Young jin Kang, Hyung-Sun Kim, Yun-Hi Kim, Chang-Lyoul Lee, Jang-Joo Kim, Sung-Koo Lee, Soon-Ki Kwon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3415 (2004).
- [74] Li Hui, Xiang Na, Wang Lei, Zhao Bin, Shen Ping, Lu Junjian, Tan Songting, *J. Polym. Sci. PartA: Polym. Chem.*, 47, 5291 (2009).
- [75] Jun Liu, Quanguo Zhou, Yanxiang Cheng, Yanhou Geng, Lixiang Wang, Dongge Ma, Xiabin Jing, Fosong Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 957 (2006).
- [76] Tae-Hyuk Kwon, Hyo Soon Cho, Myoung Ki Kim, Ji-Whan Kim, Jang-Joo Kim, Kwan Hee Lee, Su Jin Park, Ik-Soo Shin, Hasuck Kim, Dong Mok Shin, Young Keun Chung, Jong-In Hong, *Organometallics*, 24, 1578 (2005).
- [77] Qiliang Chen, Nanliu Liu, LeiYing, Wei Yang, Hongbin Wu, Wei Xu, Yong Cao, *Polymer*, 50, 1430 (2009).
- [78] Sergey Lamansky, Peter Djurovich, Drew Murphy, Feras Abdel-Razzaq, Hae-Eun Lee, Chihaya Adachi, Paul E. Burrows, Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4304 (2001).
- [79] Hongyu Zhen, Changyun Jiang, Wei Yang, Xingrong Zeng, Chi Zhang, Yong Cao, *Synth. Met.*, 155, 196 (2005).
- [80] Kyoung Soo Yook, Jun Yeob Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, 16, 181 (2010).
- [81] Yuguang Ma, Houyu Zhang, Jiacong Shen, Chiming Che, *Synth. Met.*, 94, 245 (1998).
- [82] Po-I Lee, Steve Lien-Chung Hsu, Rong-Fong Lee, *Polymer*, 48, 110 (2007).
- [83] Chongyu Mei, Junqiao Ding, Bing Yao, Yanxiang Cheng, Zhiyuan Xie, Yanhou Geng, Lixiang Wang, *J. Polym. Sci. PartA : Polym. Chem.*, 45, 1746 (2007).
- [84] Wai-Yeung Wong, Gui-Jiang Zhou, Xiao-Ming Yu, Hoi-Sing Kwok, and Ben-Zhong Tang, *Adv. Funct. Mater.*, 16, 838 (2006).
- [85] Ying-Ju Su, Heh-Lung Huang, Chien-Le Li, Chin-Hsiung Chien, Yu-Tai Tao, Pi-Tai Chou, Swarup Datta, Rai-Shung Liu, *Adv. Mater.*, 15, 884 (2003).
- [86] Soon Ok Jeona, Kyoung Soo Yook, Chul Woong Joo, Hyo Suk Son, Sang Eok Jang, Jun Yeob Lee, *Org. Electron.*, 10, 998 (2009).
- [87] Sung Hyun Kim, Jyong sik Jang, Jun Yeob Lee, *Synth. Met.*, 157, 228 (2007).
- [88] Benjamin C. Krummacher, Stefan Nowy, Jorg Frischeisen, Markus Klein, Wolfgang Brutting, *Org. Electron.*, 10, 478 (2009).
- [89] Younhee Lim, Young-Seo Park, Yerang Kang, Do Young Jang, Joo Hyun Kim, Jang-Joo Kim, Alan Sellinger, Do Y. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 1375 (2011)



김 주 현

- 부경대학교 고분자공학과 교수
- 관심분야 : 유기전자소재 및 소자
- E-mail : jkkim@pknu.ac.kr



강 재 욱

- 재료연구소 융합공정연구본부 선임연구원
- 관심분야 : Flexible Electronics & Photonics OPV, OLED
- E-mail : jwkang@kims.re.kr