

정공 및 전자 전달체의 기능기를 가진 공중합체를 사용한 단층형 유기 발광소자의 특성에 관한 연구

이창호 · 김승욱 · 오세용[†]

서강대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 4월 22일 접수, 2002년 5월 28일 채택)

Studies on the Characteristics of Single-Layered Organic EL Device Using a Copolymer Having Hole and Electron Transporting Moieties

Chang Ho Lee, Seung Wook Kim, and Se Young Oh[†]

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

[†] e-mail : syoh@sogang.ac.kr

(Received April 22, 2002; accepted May 28, 2002)

요약: 결사슬에 정공 및 전자 전달체로 triphenylamine moiety와 triazine moiety를 갖는 새로운 공중합체를 합성하였다. ITO/공중합체와 발광물질 (DCM, coumarin 6, DPvBi)/Al로 구성되는 단층형 유기 EL 소자는 정공 전달 단위체와 전자 전달 단위체 비율이 6:4와 발광물질의 함유량이 30 wt%일 때 최고의 외부 양자 효율을 나타내었다. 특히 위에서 제작한 유기 EL 소자는 각각 발광물질에 상응하는 빨강 (620 nm), 초록 (520 nm)과 파랑색 (450 nm)의 빛을 발광하였다. 최고 휘도는 DC 12 V에서 ITO/공중합체 (6:4)와 DCM (30 wt%)/Al로 구성되는 소자를 구동하였을 때 500 cd/m²이었다.

ABSTRACT : We have synthesized a novel carrier transporting copolymer having triphenylamine moiety as a hole transporting unit and triazine moiety as an electron transporting unit in the polymer side chain. Single-layered organic electroluminescent (EL) devices consisted of ITO/copolymer and emitting materials (DCM, coumarin 6, DPvBi)/Al exhibited maximum external quantum efficiency when the ratio of hole transporting unit and electron transporting unit is 6:4 and the content of emitting material is 30 wt%. Especially, the devices emitted the light of red (620 nm), green (520 nm) and blue (450 nm) corresponding to the emitting materials, respectively. A maximum luminance of ITO/copolymer (6:4) and DCM (30 wt%)/Al EL device was about 500 cd/m² at a DC drive voltage of 12 V.

Keywords : electroluminescence, carrier transporting copolymer, single layer, emitting material, luminance.

서 론

유기 발광소자는 저전압 구동, 자기 발광, 박막형, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 등의 많은 장점을 가지고 있는 디스플레이로 무기 반도체의 *p-n* 접합소자를 이용한 발광 다이오드와 유사한 동작기구를 가진 캐리어 주입형 소자이다. 이 발광소자는 소자의 구성과 사용되는 물질에 의해 공액 고분자로 이루어진 단

층형 발광소자와 저분자로 이루어진 적층형 발광소자로 나눌 수 있다.¹⁻⁴ 공액 고분자를 이용한 단층형 발광소자는 안정성이 뛰어나고 가시광선 영역의 모든 색을 구현할 수 있으나 단일 물질로 구성된 단일층으로 이루어져 있어 캐리어 (carrier)의 전달 불균형으로 인한 제한된 발광효율이 문제점으로 지적되어 왔다.^{5,6} 단층형 발광소자의 문제점을 개선하기 위해 저분자 유기물을 이용한 적층형 발광소자에 대한 연구

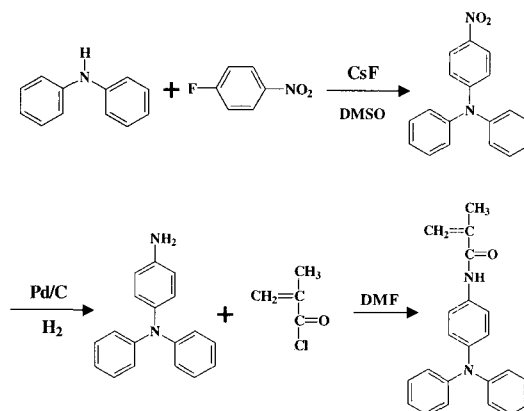
가 진행되어 많은 연구 결과가 발표되고 있는데 이와 같은 적층형 발광소자는 사용되는 유기 물질을 바꾸어 캐리어의 전달속도를 효과적으로 제어하여 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있다.^{7,8} 그러나 적층형 발광소자의 각각의 층은 일반적으로 증착에 의해 제작되며 증착 시 저분자 유기물에 대한 열 안정성과 소자의 구동 시 발생하는 열에 의한 저분자 물질의 응집으로 소자의 열화가 발생되고, 반복되는 증착 공정으로 인해 제작공정 또한 복잡하여 디스플레이 시장에서 경쟁력 확보가 어려울 수 있다.⁹

최근에는 단일층 내에 전자 전달 기능과 정공 전달 기능을 동시에 부여한 단층형 발광소자의 제작이 시도되고 있다.¹⁰ 이와 같은 방법을 이용하면 단일 용매 내에 캐리어 전달물질과 발광물질을 녹여 스핀 캐스팅만으로 소자제작이 용이하여 제작공정을 최소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 캐리어의 전달속도를 제어함으로써 소자의 발광효율을 향상시킬 수 있는 적층형 발광소자의 장점은 물론 고분자의 장점도 동시에 실현할 수 있다고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 우수한 정공 전달기능을 가진 triphenylamine과 전자 전달기능을 가진 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine을 결사술로 가지는 poly-methylmethacrylate 유도체를 합성하고 고분자의 구조 및 물리적인 특성을 검토하여 캐리어 전달물질로의 활용 가능성을 조사하였다. 여기에 고효율의 다양한 저분자 발광물질을 도입함으로써 청·녹·적색의 손쉬운 발현이 가능함과 동시에 우수한 가공성과 안정성 및 높은 효율을 갖는 단층형 발광소자의 제작 가능성과 소자의 광·전기적 특성에 대해 검토하였으며 발광물질의 농도와 결사술의 비율에 따른 소자의 효율을 조사함으로써 단층형 발광소자의 최적 구성조건을 확립하였다.

실 험

시 약. 단량체의 합성 시약 중에서 1-fluoro-4-nitrobenzene, diphenylamine, CsF, Pd on activated carbon, 4-fluorobenzaldehyde, aniline, methacrylic acid는 Aldrich Chem. Co.의 특급시약을 정제과정 없이 사용하였고, methacryloyl chloride, triethylamine, bezamidine hydrochloride는 TCI Co.의



Scheme 1. Synthetic routes of *N*-(*p*-diphenylamine)phenyl methacryl amide.

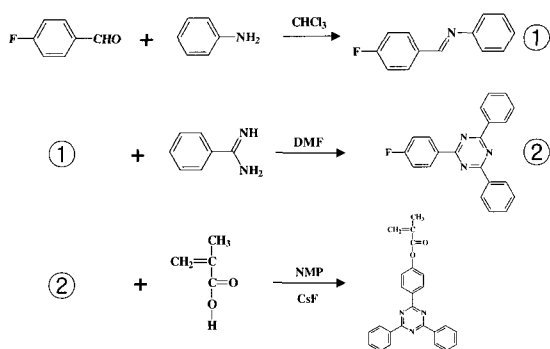
특급시약을 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. 합성 용매로 사용한 DMSO, DMF는 시판되는 1급 시약을 종류하여 사용하였으며, THF와 클로로포름은 J. T. Baker의 특급시약을 사용하였고, 중합 개시제로 사용한 AIBN은 Junsei Chem. Co.의 특급시약을 사용하였다. 발광물질로 사용한 DCM, Coumarin 6, DPVBi는 Aldrich Chem. Co.의 특급시약을 사용하였다.

N-(*p*-diphenylamine)phenyl methacrylamide (DPMA)의 합성. 정공 전달 물질 단량체의 합성은 Scheme 1에 나타난 3단계의 방법으로 행하였고, 자세한 내용은 다음과 같다. 먼저 1단계에서는 1-fluoro-4-nitrobenzene 9.88 g (70 mmol)과 diphenylamine 11.85 g (70 mmol)이 함유된 DMSO 용액에 촉매인 CsF 10.63 g (70 mmol)을 넣어 120 °C 질소 분위기 하에서 40시간 동안 반응시키고 반응물을 물에 침전시킨 후 석출된 고체를 acetic acid로 재결정하여 1단계 목적물을 얻었다 (수율 : 92.2%). 2단계에서는 1단계 목적물 8.13 g (28 mmol)과 촉매인 5%의 Pd 3.60 g (28 mmol)을 DMF 용액에 넣고 상온 수소 분위기 하에서 반응시킨 후 촉매로 사용한 Pd를 여과시키고 물에 침전시켜 석출된 고체를 물로 반복 세척하여 6.72 g의 2단계 목적물을 얻었다 (수율 : 51.0%). 최종적으로 2단계 목적물 2.70 g (25.8 mmol)과 triethylamine 2.61 g (25.8 mmol)을 벤젠에 첨가하여 10 °C에서 40시간 동안 교반시켜 DPMA 단량체를 합성하였다. 합성 혼합물을 1 M HCl 수용액, 물,

NaOH 수용액 순으로 세척한 후 무수황산 나트륨으로 24시간 동안 건조시켰다. 그 후 벤젠과 헥산의 혼합용매로 재결정하여 4.33 g의 순수한 단량체를 얻을 수 있었다 (수율 : 51%).

Calcd.	C : 80.46%	H : 6.14%	N : 8.53%
Found	C : 80.24%	H : 6.18%	N : 8.57%

N-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine) phenyl methacrylate (DTPM)의 합성. 전자 전달 물질 단량체의 합성은 Scheme 2에 나타난 3단계의 방법으로 행하였고 자세한 방법은 다음과 같다. 먼저 1단계에서는 클로로포름에 녹인 4-fluorobenzaldehyde 12.4 g (100 mmol)에 아닐린 9.3 g (100 mmol)을 첨가한 후 48시간 동안 60 °C에서 반응시키고 클로로포름을 제거하여 1단계 목적물 15.5 g을 얻을 수 있었다 (수율 : 78%). 2단계에서는 1단계 목적물 9.95 g (50 mmol)과 bezamidine hydrochloride 15.7 g (100 mmol)을 DMF에 넣고 80 °C 질소 분위기 하에서 48시간 동안 반응시킨 후 5 °C로 냉각시켜 석출된 고체를 메탄올로 세척하여 침상 결정의 2단계 목적물 12.2 g을 얻을 수 있었다 (수율 : 75%). 최종 3단계에는 2단계 목적물 6.5 g (20 mmol)과 methacrylic acid 1.73 g (20 mmol)이 함유된 DMF 용액에 촉매인 CsF 3.03 g (20 mmol)을 넣어 120 °C 질소 분위기 하에서 40시간 동안 반응시키고 반응물을 물에 침전시켜 얻어진 단량체를 클로로포름에 재결정하여 순수한 단량체 4.71 g을 얻을 수 있었다 (수율 : 60%).



Scheme 2. Synthetic routes of *N*-(2,4-diphenyl-1,3,5-triazine)phenyl methacrylate.

Calcd.	C : 76.3%	H : 4.9%	N : 10.7%
Found	C : 76.1%	H : 4.8%	N : 10.9%

이와 같이 합성한 2가지 단량체의 정량·정성 분석은 HPLC, FT-IR, ¹H-NMR로 행하였다.

공중합체 합성. 공중합체의 합성은 DPMA 단량체와 DTPM 단량체를 다양한 비율로 혼합하여 AIBN 개시제에 의한 용액 중합으로 행하였다. 자세한 공중합체의 합성순서는 다음과 같다. 개시제로 AIBN 0.028 g (0.17 mmol)을 THF 30 mL에 넣은 다음 DPMA 단량체 0.67 g (2 mmol)과 DTPM 단량체 0.53 g (1.3 mmol)을 첨가하여 60 °C의 질소 분위기 하에서 48시간 동안 중합시켰다. 중합용액을 과량의 메탄올에 넣어 침전시키고 세척 및 여과 후 진공 건조시켜 흰색 분말의 공중합체 PDPMA-co-DTPM 0.97 g을 얻었다 (수율 : 81%, 수평균분자량 : 8000).

공중합체 분석. 공중합체의 ¹H-NMR 측정은 Varian Gemini FT-NMR 기기를 사용하였고, 용매는 1 % TMS가 들어 있는 CDCl₃를 사용하였다. 분자량 측정은 Waters HT6E 컬럼과 JASCO V4 UV 검출기가 설치된 GPC를 사용하였고, polystyrene 보정곡선을 사용하여 계산하였다. 고분자의 열적 성질은 DSC (Perkin Elmer DSC 7)와 TGA (TA instruments 2950 TGA)를 사용하여 질소 분위기 하에서 조사하였다. 공중합체의 산화·환원 전위는 cyclic voltammetry (EG&G model 362)로 공중합체를 녹인 클로로포름 용액을 캐스팅한 백금전극 (1×1 cm²)을 사용하였고, 대전극과 기준전극은 백금 (2×2 cm²)과 Ag/AgCl를 사용하였으며 전해질 용액은 NaCl을 용해시킨 DI water를 사용하였다. 공중합체 박막의 표면은 AFM (Auto Probe CP, Park Scientific Instruments)을 사용하여 관찰하였다.

유기 발광소자의 제작 및 발광특성. 16 Ω/cm²의 면저항을 가지는 ITO 기판 (2×2.5 cm²)에 염산 수용액과 magnesium metal powder를 사용하여 에칭한 후 isopropyl alcohol과 KOH 30 wt%의 혼합용액에 침적시켜 20분 동안 초음파 세척기로 세척하였다. 그 후 DI water에 침적시켜 세척한 후 물은 황산용액을 사용하여 표면처리를 행하고 이를 질소 가스로 건조시켰다. 세척한 ITO 기판 위에 합성한 공중합체인 PDPMA-co-DTPM과 발광물질인 DCM, Cou-

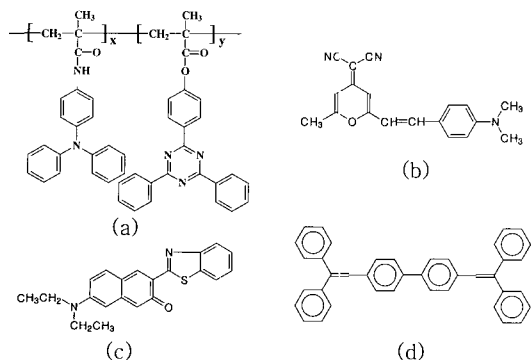


Figure 1. Chemical structures of (a) carrier trans – porting copolymer and emitting materials : (b) DCM, (c) Coumarin 6, (d) DPvBi.

marin 6, DPvBi 중 하나를 monochlorobenzene에 용해시켜 1 wt%의 블렌드를 제조한 후 2000 rpm의 속도로 스핀 캐스팅시켜 500 Å 두께의 박막을 제조하였다. Figure 1에 본 실험에 쓰인 물질의 화학구조를 나타내었다. 형성된 블렌드층 위에 진공증착 방법을 사용하여 알루미늄 전극을 1000 Å 두께로 증착하였다. 진공증착은 ULVAC VPC-260F model을 사용하여 1×10^{-5} Torr 이하의 진공상태에서 행하였고, 막 두께의 제어는 CRTM 5000 gauge (ULVAC Co.)를 사용하였다. 이와 같은 방법으로 제작된 유기 발광소자의 전류-전압-휘도 (I-V-L) 특성은 Keithley 237 electrometer와 Newport 1830-c photodiode로 조사하였다.

결과 및 고찰

공중합체의 구조. 본 연구에서 제조한 공중합체 PDPMA-co-DTPM은 THF 등에 용해되어 스핀 캐스팅으로 단일 막을 제조하기 용이하며 결사술로 정공 전달 기능기인 triphenylamine과 전자전달 기능기인 triazine moiety를 가지고 있어 정공과 전자전달이 가능하다. Figure 2에 단량체인 DPMA, DTPM과 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. DPMA와 DTPM의 스펙트럼에서는 비닐기의 C=CH₂ 신축진동 피크가 1620 cm⁻¹에서 나타나고, 공중합체의 스펙트럼에서는 각 단량체의 비닐기에 해당되는 이중결합의 피크가 사라지는 것으로 보아 중합이 진행된 것

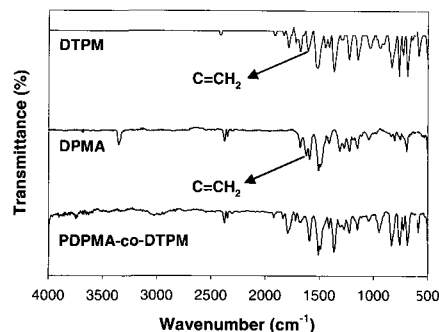


Figure 2. FT-IR spectra of DTPM, DPMA and PDPMA-co-DTPM.

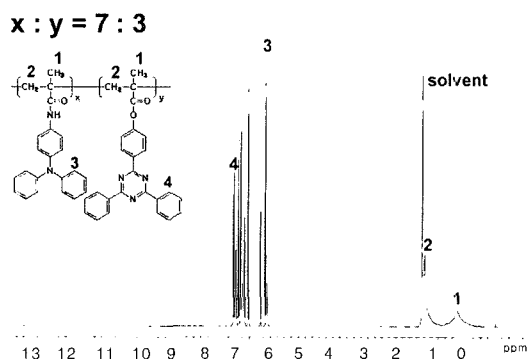


Figure 3. ¹H-NMR spectrum of PDPMA-co-DTPM.

을 알 수 있었다. 또한 단량체의 비율에 따른 공중합체의 비율을 각 단량체에 해당되는 ¹H-NMR 스펙트럼에서 특성피크의 면적비를 통하여 계산하였다. Figure 3에 나타난 것처럼 DPMA에 해당되는 3번 피크와 DTPM에 해당되는 4번 피크의 면적비를 비교한 결과 중합시 단량체 DPMA와 DTPM의 비율이 7:3 일 때 공중합체에서 각각의 면적비가 7 : 2.79로 나타난 것으로 보아 단량체의 비율에 따라 중합이 진행되는 것을 알 수 있었다.

공중합체의 열적 특성. 저분자 물질만으로 구성되는 적층형 유기 EL 소자는 구동 시 발생하는 열과 산소에 대한 내구성이 떨어져 소자의 수명이 짧아지는 단점을 가지고 있다.¹¹⁻¹⁴ 또한 소자의 구동 시 약 150 °C 이상의 열이 유기물질에 가해지므로 이는 저분자 물질의 열화 현상을 촉진시키고 대기 중의 산소와 수분은 저분자 물질의 결정화 현상을 유도하여 표면의 형태를 크게 손상시켜 계면 박리현상을 발생시

키고 결과적으로 계면접촉을 악화시켜 비발광 면적을 증가시키게 된다.^{11,15-17} 따라서 본 연구에서는 합성한 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 열적 안정성을 검토하기 위해 저분자 정공 전달물질과 전자 전달물질인 triphenylamine 및 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine과 함께 DSC와 TGA를 조사하였다. 캐리어 전달 특성을 갖는 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine과 triphenylamine의 녹는점은 각각 230 °C와 128 °C이다. 이에 반해 Figure 4의 DSC 결과에 나타난 것과 같이 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 경우 유리전이 온도가 188 °C로 나타나 소자의 열적 특성이 저분자를 사용한 소자에 비해 향상될 것이라 생각된다. 또한 Figure 5의 TGA 결과에서도 298 °C의 높은 분해온도를 나타내어 뛰어난 열적 특성으로 인한 소자의 안정성이 기대된다.

소자의 열처리에 따른 안정성을 조사하기 위하여 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질로 제조한 박막을 열처리 전과 150 °C에서 8시간 동안 열처리한

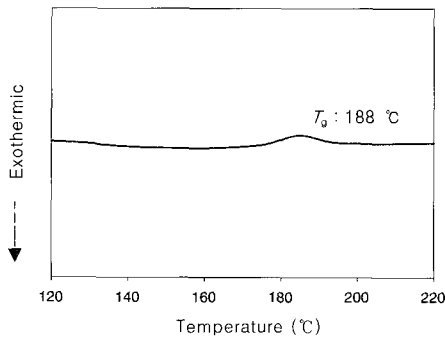


Figure 4. DSC thermogram of PDPMA-co-DTPM.

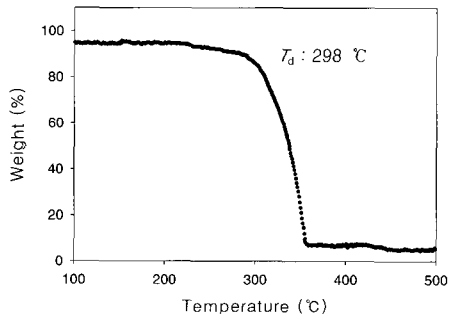


Figure 5. TGA curve of PDPMA-co-DTPM.

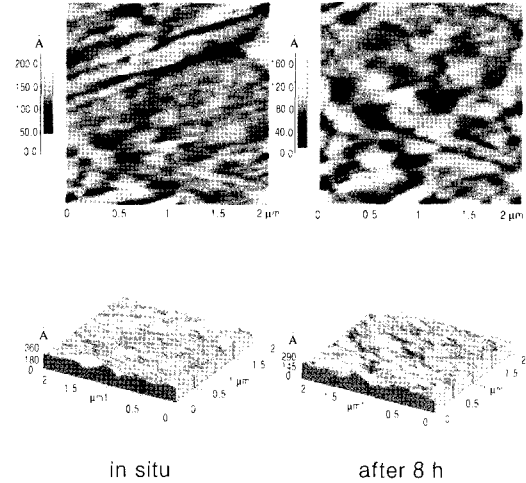


Figure 6. AFM image of PDPMA-co-DTPM surface after heat treatment for 8 hrs.

후의 표면을 AFM으로 조사하였다. Figure 6에서 알 수 있듯이 열처리 전의 표면과 열처리 후의 표면이 모두 고르게 나타나 열처리에 따른 안정성이 뛰어나다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 소자의 구동시 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질로 제조한 박막과 ITO 전극과 금속 전극간의 계면특성을 안정하게 유지시켜 구동시 발생하는 열에 의한 소자의 안정성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

공중합체의 전기적 특성. 단층형으로 구성되는 유기 EL 소자의 발광효율은 각 캐리어 전달체 또는 발광물질이 가지고 있는 HOMO, LUMO 준위와 금속 전극, ITO 전극의 페르미 준위의 차이에 따라 크게 영향을 받는다. 본 연구에서 제조한 ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, DCM 발광물질)/Al로 구성되는 유기 EL 소자에서 공중합체의 에너지 다이어그램을 조사하는 것이 발광특성의 분석에 중요한 요인이 되리라 생각된다. 따라서 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 산화·환원 전위를 측정하여 triphenylamine moiety의 HOMO 준위와 triazine moiety의 LUMO 준위를 계산하였고, 일반적으로 사용되는 정공 전달물질인 polyvinylcarbazole (PVK), 전자 전달물질인 2-4-biphenyl-5-4-*t*-butylphenyl-1,3,4-oxadiazole의 HOMO, LUMO 준위와 비교하여 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전

달물질의 캐리어 주입 특성을 비교·분석하였다. Figure 7에 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 cyclic voltammogram을 나타내었고 이로부터 계산된 PDPMA-co-DTPM의 HOMO, LUMO 준위로부터 PVK와 PBD, 그리고 본 실험에서 사용한 물질들의 에너지 다이어그램을 Figure 8에 각각 도시하였다.

Figure 8에서 알 수 있듯이 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질내에서 정공 주입역할을 하는 triphenylamine moiety의 HOMO 준위 (-5.50 eV)와 PVK의 HOMO 준위 (-5.60 eV)의 차이가 0.1 eV 이고 전자 주입역할을 하는 triazine moiety의 LUMO 준위 (-2.90 eV)와 PBD의 LUMO 준위 (-2.60 eV)의 차이가 0.3 eV인 것으로 보아 ITO로부터의 정공의 주입과 Al로부터의 전자의 주입이 PVK와 PBD보다 뛰어나므로 사료되며, 결과적으로 유기 EL 소자의 효율이 향상될 것으로 사료된다.

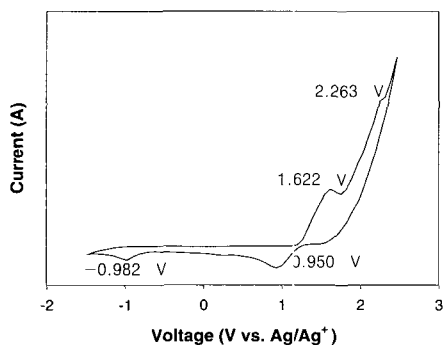


Figure 7. Cyclic voltammogram of PDPMA-co-DTPM.

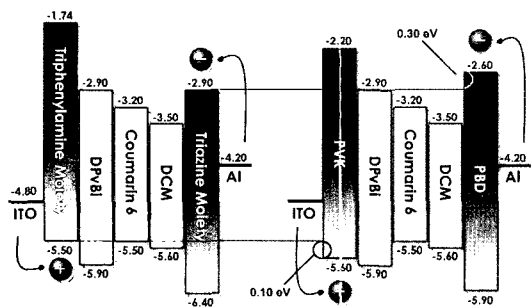


Figure 8. Schematic energy diagram for organic EL device consisted of ITO/PDPMA-co-DTPM and emitting materials : DCM, Coumarin 6, DPvBi/Al.

공중합체의 단량체 비율에 따른 발광특성. ITO/블렌드층(PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, DCM 발광물질)/Al로 구성되는 유기 EL 소자에서 공중합체의 단량체 비율에 따른 외부 발광효율 변화를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 알 수 있듯이 공중합체 전달물질에서 정공을 전달시키는 DPMA 단량체와 전자를 전달시키는 DTPM 단량체의 비율이 6:4인 경우 가장 높은 발광효율을 나타내었다. 이러한 결과는 DPMA 단량체의 정공 이동도보다 DTPM 단량체의 전자 이동도가 빠르기 때문에 결과적으로 공중합체에서 각 단량체의 비율이 6:4일 때 분자 내에서 캐리어의 균형이 적절하게 이루어지는 것에 기인하는 것으로 생각된다.¹⁸

ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, DCM 발광물질)/Al로 구성되는 유기 발광 소자에서 DCM 함유량에 따른 발광특성을 Figure 10에 나타내었다. 발광물질 DCM의 농도가 증가함에 따라 최대 발광파장이 620 nm에서 640 nm로 이동

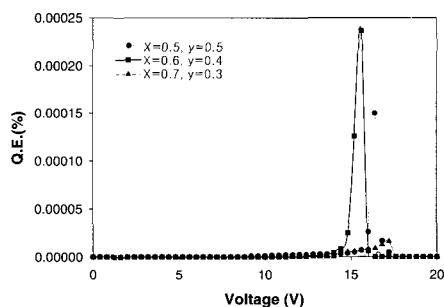


Figure 9. External quantum efficiency of ITO/ PDPMA-co-DTPM and DCM/Al devices.

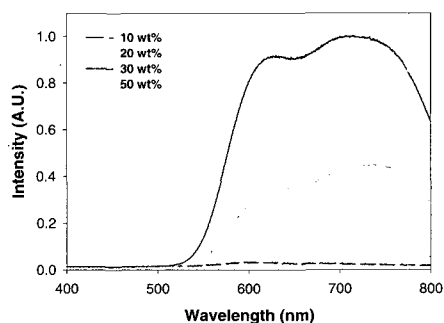


Figure 10. EL spectra of ITO/PDPMA-co-DTPM and DCM/Al devices with various contents of dye.

하며 720 nm에서 shoulder 피크가 생성되었다. 특히 30 wt% 이상의 농도에서는 최대 발광파장이 shoulder 피크 720 nm로 이동하였다. 이와 같은 결과는 DCM의 농도가 증가함에 따라 PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질 내에서 DCM 분자의 응집에 의한 excimer가 형성되어 캐드 중첩에 의한 일중항-일중항 여기자가 낮은 에너지 준위로 전이되어 낮은 에너지 갭만큼 최대 발광파장이 이동된 것으로 사료된다.

Figure 11은 발광물질의 농도에 따른 ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, DCM 발광물질)/Al 소자의 외부 발광효율을 나타낸 결과이다. 발광물질의 농도가 증가함에 따라 발광효율이 증가하다가 30 wt% 이상의 농도에서는 오히려 천천히 감소하여 Figure 10에 나타낸 발광특성의 결과와 같은 경향을 나타내었다. 이와 같이 공중합체 전달물질과 발광물질의 블렌드물에서 DCM의 함유량이 지나

치게 큰 경우 오히려 발광특성이 나빠지는 이유는 DCM 분자의 응집에 따른 분자간 거리가 가까워져 캐드 중첩에 의한 일중항-삼중항 여기자 등의 비발광 소멸 경로가 많아지기 때문이라고 사료된다. Figure 12에 ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, 발광물질 (DCM 20 wt%, Coumarin 6 20 wt% DPvBi 20 wt%))/Al로 구성되는 유기 EL 소자에서 발광물질의 종류에 따른 발광특성을 나타내었다. 공중합체 전달물질과 발광물질의 블렌드물로 제조한 유기 EL 소자는 발광물질의 종류에 따라 각각 다양한 색을 나타내어 DCM의 경우 620 nm, Coumarin 6 520 nm와 DPvBi에서는 420 nm의 최대 발광파장을 보였다. 이와 같은 결과로부터 스핀 캐스팅에 의한 간단한 공정으로 단일층으로 구성되는 유기 EL 소자의 제작 가능성을 확인할 수 있었으며 특히 발광물질의 적절한 선택으로 풀 컬러 발광소자의 제작 또한 가능하다는 것을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서 triphenylamine과 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine을 결사슬로 갖는 polymethylmethacrylate 계의 공중합체를 합성한 다음 공중합체와 발광물질의 블렌드로 구성되는 단층형 유기 EL 소자를 제작하여 광전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 개시제로 AIBN을 사용하여 각 단량체의 비율 별로 용액중합에 의해 평균 80% 이상의 높은 수율로 공중합체인 PDPMA-co-DTPM을 얻을 수 있었으며, 이 공중합체는 모노클로로벤젠, 클로로포름, THF 등과 같은 유기 용매에 잘 녹았다.

(2) PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 유리 전이온도는 182 °C로 나타났고, 분해온도가 298 °C로 열적 특성이 매우 뛰어난 것을 알 수 있었다.

(3) PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질의 정공 전달 기능기인 triphenylamine moiety의 HOMO 준위와 전자 전달 기능기인 triazine moiety의 LUMO 준위를 측정된 결과 각각 -5.5 eV와 -2.9 eV로 나타나 정공 주입 및 전자 주입이 용이하다는 것을 알 수 있었다.

(4) ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체

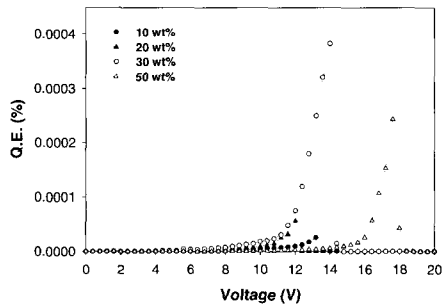


Figure 11. External quantum efficiency of ITO/PDPMA-co-DTPM and DCM/Al devices with various contents of dye.

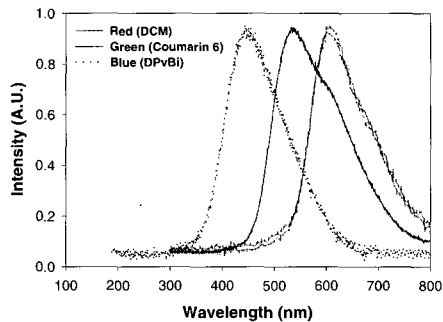


Figure 12. EL spectra of ITO/PDPMA-co-DTPM and emitting materials (DCM, Coumarin 6, DPvBi)/Al devices.

전달물질, DCM 발광물질)/Al의 발광소자 구성시 공중합체 전달물질에서 DPMA 단량체와 DTPM 단량체의 비율이 6:4인 경우 발광물질의 농도가 30 wt% 일 때 가장 높은 발광효율을 나타내었다.

(5) ITO/블렌드층 (PDPMA-co-DTPM 공중합체 전달물질, 발광물질 (DCM, Coumarin 6, DPvBi))/Al 발광소자의 발광특성으로부터 발광물질의 적절한 선택을 통하여 청·녹·적색을 손쉽게 구현할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 중소기업청 중소기업 부품소재 공동개발사업 (과제번호 : H01-011)과 산업기술연구소의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
2. S. Y. Oh, C. H. Lee, J. W. Choi, E. S. Jung, and P. J. Jung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 459 (2001).
3. S. Y. Oh, C. H. Lee, S. Jung, and E. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 265 (2001).
4. S. Y. Oh, S. W. Kim, and C. H. Lee, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **370**, 53 (2001).
5. J. Kido and T. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866 (1998).
6. L. C. Palilis, D. G. Lidzey, M. Redeker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, E. P. Woo, and W. W. Wu, *Synthetic Metals*, **159**, 111 (2000).
7. E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *Synthetic Metals*, **71**, 2009 (1995).
8. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1989).
9. J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, *Chemistry Letters, Jpn.*, **657** (1990).
10. S. Y. Oh, C. H. Lee, H. M. Kim, and S. B. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **349**, 479 (2000).
11. J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Block, R. Dpietro, J. Salein, and J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
12. F. Calciali, R. H. friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synthetic Metals*, **67**, 157 (1994).
13. T. Araki and H. Misawa, *Rev. of Sci. Instru.*, **66**, 5469 (1995).
14. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science*, **273**, 884 (1996).
15. W. Tachelet, S. Jacobs, H. Ndayikengurukiye, H. J. Geise, and J. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2364 (1994).
16. B. Hu, Z. Yang, and F. E. Karasz, *Appl. Phys.*, **76**, 2419 (1994).
17. S. Y. Oh, C. H. Lee, H. M. Kim, J.-W. Choi, and H. W. Rhee, *Synthetic Metals*, **117**, 195 (2001).
18. R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, and H. Schmidt, *Macromolecules*, **30**, 8177 (1997).