

페릴렌과 트리아진을 측쇄로 가지는 청색 발광 공중합체의 전기발광 특성

이창호 · 류승훈 · 오환술* · 오세용†

서강대학교 공과대학 화공생명공학과, *전국대학교 정보통신대학 전자공학부
(2004년 3월 2일 접수, 2004년 8월 12일 채택)

Electroluminescence Characteristics of Blue Light Emitting Copolymer Containing Perylene and Triazine Moieties in the Side Chain

Chang Ho Lee, Seung Hoon Ryu, Hwan Sool Oh*, and Se Young Oh†

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University,
1 Shinsoo Dong, Mapo Gu, Seoul 121-742, Korea

*Department of Electronics Engineering, Konkuk University,
1 Hwayang Dong, Gwangin Gu, Seoul 143-914, Korea

†e-mail : syoh@sogang.ac.kr

(Received March 2, 2004; accepted August 12, 2004)

초록 : 발광체로 페릴렌기와 전자 전달체로 트리아진을 측쇄로 가지는 새로운 비공액계 청색 발광 공중합체를 합성하였다. 제조한 공중합체는 클로로벤젠, THF, 클로로포름, 벤젠과 같은 일반 유기 용매에 매우 잘 녹았다. 전도성 투명 전극 (ITO)/ 공중합체 / 알루미늄으로 구성된 단층형 유기 발광 소자는 공중합체에서 트리아진의 함유량이 30%일 때 캐리어 균형이 잘 맞았고 최고의 외부 양자 효율 (0.003%)을 나타내었다. 특히 위에서 제작한 유기 발광 소자는 페릴렌 발광체에 상응하는 청색 발광 (479 nm)을 나타냈다. 구동 전압은 5 V로 매우 낮았고, 색 좌표는 X 값이 0.16, Y 값이 0.17이었다.

ABSTRACT : Novel non-conjugated blue light-emitting copolymers containing perylene and triazine moieties as light emitting and electron transporting units, respectively in the polymer side chain were synthesized. The resulting copolymers were soluble in most organic solvents such as chlorobenzene, THF, chloroform and benzene. The single-layered electroluminescence (EL) device consisting of indium tin oxide (ITO)/copolymer/aluminium (Al) exhibited a maximum external quantum efficiency (0.003%) and a good carrier balance when the triazine content was 30%. In particular, the device emitted blue light (479 nm) corresponding to the emission of perylene moiety. The drive voltage was observed at 5 V and the CIE coordinate was $x = 0.16$, $y = 0.17$.

Keywords : blue light-emitting copolymer, electron transporting unit, single-layered EL device, carrier balance, drive voltage.

1. 서론

최근 전기적 활성을 갖는 유기 화합물을 사용한 유기 발광 소자, 유기 트랜지스터, 유기 광전 소자와 전자 페이퍼들과 같은 신개념의 유기 전자 소자에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,4} 특히 저분자 유기 물질 또는 기능성 고분자를 사용한 유기 발광 소자는 박막형 평판 디

스플레이로의 응용 가능성 때문에 많은 관심을 모으고 있다. 공액계 고분자 또는 전기적 활성을 갖는 고분자를 사용한 유기 발광 소자는 유연성을 갖는 평판 디스플레이 제작 뿐만 아니라 잉크젯 기법과 같은 간단한 공정에서 많은 강점을 가지고 있다.⁵ 전도성 고분자 재료를 사용한 유기 발광 소자는 낮은 문턱 전압 뿐만 아니라

기계적 강도가 우수하여 많은 연구가 진행되어 왔다.^{6,7} 하지만 전도성 고분자를 사용한 유기 발광 소자는 정공과 전자 전달의 불균형 때문에 낮은 효율을 나타내는 단점을 갖고 있다.⁸ 또한 전도성 고분자는 용해 특성이 떨어지고 분자 설계가 복잡하다. 더욱이 최근 잉크젯을 사용한 소자의 제작 시 노즐 막힘 현상과 같은 문제점이 제기되고 있다.⁹ 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 측쇄에 전기적 활성의 작용기를 갖는 비공액계 고분자 발광 물질 및 전달체 등에 관한 많은 연구가 진행되어왔다.¹⁰⁻¹⁴ 이러한 측쇄형 고분자는 다양한 측쇄 분자의 설계가 가능하고 화학적 안정성이 뛰어나며 용해 특성이 매우 좋아 소자 제작이 간편하다.

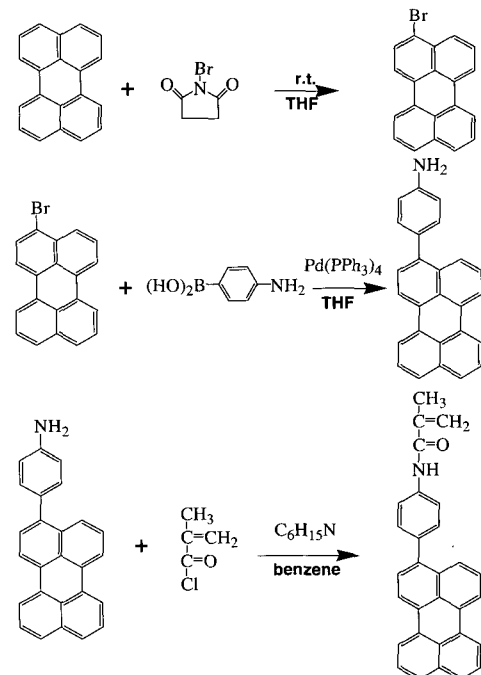
고분자 발광 다이오드에서 높은 효율과 소자의 수명을 갖기 위해서는 정공 및 전자의 주입과 전달이 균형을 이루어야만 한다. 일반적으로 많이 알려진 폴리비닐 카르비졸은 정공 전달 특성은 좋지만 전자 전달 특성이 떨어지고 발광 파장이 420 nm로 짙은 청색을 나타내나 엑시머 형성이 크기 때문에 원래의 색상을 나타내지 못하는 특성을 나타낸다.¹⁵ 또한 유기 발광 소자에서 엑시톤이 음극 전극 부근에서 많이 형성되면 비발광 소멸 과정이 증가하여 발광 효율이 떨어진다.

이전 연구에서 정공 및 전자 전달 단위체를 갖는 캐리어 수송 공중합체와 페릴렌을 측쇄로 갖는 청색 발광 고분자의 블렌드로 구성되는 단층형 고분자 발광 소자의 특성에 대하여 보고한 바 있다.¹⁶⁻¹⁸ 페릴렌계 저분자 화합물은 전자 전달 특성에 비해 정공 수송 능력이 좋은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 청색 발광 단위체로 페릴렌과 전자 전달 특성으로 트리아진기를 측쇄로 갖는 공중합체를 합성한 후 단층형 고분자 발광 소자를 제작하여 광전기적 특성을 조사하였다. 특히 전자 전달 단위체의 함유량에 따른 공중합체의 구조 변화가 발광 특성 및 효율 향상에 미치는 물리적 영향을 검토하였다.

2. 실험

시약. 단량체의 합성 시약 중에서 *N*-bromosuccinimide, potassium carbonate, tetrakis(triphenylphosphine)palladium, triethylamine은 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 정제 과정 없이 사용하였고, methacryloyl chloride, triethylamine, perylene, 4-aminophenylboronic acid는 Tokyokasei Co.의 특급 시약을 구입하여 정제 과정 없이 사용하였다. 합성 용매로 사용한 THF, 벤젠, 메탄올과 클로로포름은 J. T. Baker의 특급 시약을 사용하였고, 중합 개시제로 사용한 AIBN은 Junsei Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였다.

***N*-[*p*-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide 단량체의 합성.** 정공 전달 및 청색 발광 특성을 갖는 perylene moiety를 포함하는 methacrylamide 단량체의 합성은 3단계 반응으로 진행하였다 (Scheme 1). 3구 둥근 플라스크에 들어있는 THF 용매에 perylene 4 g (16 mmol)과 *N*-bromosuccinimide 2.82 g (16 mmol)을 넣고 24시간 동안 상온에서 교반시킨다. 브롬화 반응이 종료된 후 반응 혼합물을 물에 적하시킨 다음 교반시킨다. 생성된 침전물을 여과시킨 다음 진공하에서 건조시킨 후 클로로포름 용매로 재결정하여 5 g (94%)의 정제된 3-bromoperylene을 얻었다. 두 번째 단계의 반응 과정은 다음과 같다. Potassium carbonate 수용액 10 mL (1 M)을 3-bromoperylene 2.3 g (7 mmol)과 4-aminophenylboronic acid 1.2 g (7 mmol)의 THF 용액(300 mL)에 넣고 교반시킨다. 이 혼합 용액에 30 mg의 tetrakis(triphenylphosphine)palladium이 함유된 THF 용액 5 mL를 적하시키고 24시간 동안 환류시키면서 반응시킨다. 반응이 종료된 다음 반응 혼합물을 물에 넣고 생성된 침전물을 여과시킨 다음 메탄올로 세척시킨 후 진공하에서 12시간 동안 건조시킨다. 최종적으로 클로로포름 용매를 사용하여 재결정에 의해 노란색의 *p*-(perylene-3-yl)phenylamine의 분말을 얻었다 (1.9 g, 수율 81%). 마지막 단계의 반응은 methacryloyl chloride 0.6 g이 들어있는 벤젠 용액 10 mL를 *p*-(perylene-



Scheme 1. Synthetic route of *N*-[*p*-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide.

3-yl)phenylamine 1.9 g (5.7 mmol)과 triethylamine 0.6 g (5.9 mmol)이 함유된 벤젠 용액 (500 mL)에 10 °C 하에서 적하시킨 후 24시간 동안 교반시킨다. 반응 종료 후 반응 플라스크를 상온으로 한 다음 염산 (1 N) 수용액, 물 그리고 수산화나트륨 (1 N) 수용액의 순서로 추출한 후 유기 용액을 증발시키고 아세톤으로 재결정하여 최종 목적물인 *N*-[*p*-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide 단량체 1.1 g (수율 52.6%)을 얻었다. 단량체의 NMR, FT-IR 및 원소 분석 결과는 다음과 같다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 7.958 (d, 2H), 7.926 (d, 4H), 7.592 (m, 7H), 7.380 (m, 3H), 5.821 (s, 1H), 5.493 (s, 1H), 2.065 (s, 3H); FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3426, 3156, 3048, 2950, 1882, 1783, 1611, 1583, 1537, 1442, 1388, 805, 762, 703; Calculated C: 87.1%, H: 5.6%, N: 3.4%, O: 3.9%; Found C: 87.5%, H: 5.1%, N: 3.4%, O: 4.0%.

전자 전달체 *N*-[*p*-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl]methacrylamide 단량체는 이전에 보고한 방법에 의해 합성하였다.¹⁶

Poly[*N*-[*p*-(perylene-3-yl)phenyl]methacrylamide-co-*N*-[*p*-(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl]methacrylamide] (PPPMA-co-DTPM)의 합성. 신규 청색 발광 공중합체 PPPMA-co-DTPM의 상세한 중합 과정은 다음과 같다. 페릴렌을 함유하는 단량체 0.1 g (0.25 mmol)과 트리아진을 함유하는 단량체 0.045 g (0.11 mmol)을 중합용 Schlenk flask에 넣고 THF 용매 8 mL를 첨가한다. 개시제로 AIBN 0.003 g (0.018 mmol)을 위 용액에 넣고 48시간 동안 70 °C의 질소 분위기 하에서 교반시키면서 중합시킨다. 중합이 종료되면 반응 용액을 과량의 메탄올 용매에 적하시키면서 침전시킨다. 공중합체 분말을 여과시킨 다음 메탄올로 세척한 후 24시간 동안 진공 건조시킨다. 공중합체의 수율은 메탄올에 녹지 않는 성분만으로 측정하였고 75%의 높은 값을 나타내었다.

소자 제작 및 기기분석. 면 저항이 15 Ω/cm²인 ITO 기판 (2×2.5 cm²)을 염산 수용액과 마그네슘 금속 파우더로 에칭한 후 isopropyl alcohol과 DI water에 침적시킨 다음 초음파로 세척한다. 마지막 단계로 묽은 황산으로 표면 처리를 행하고 아세톤으로 세척한 후 질소 가스로 건조시킨다. 세척된 ITO 기판 위에 공중합체의 THF 용액 (2.5 wt%)을 2500 rpm의 속도로 30초 동안 스핀 캐스팅하여 500 Å의 고분자 박막을 제조한다. 이 캐스팅 필름 위에 ULVAC VPC-260F 진공 증착기를 사용하여 1×10⁻⁵ Torr 진공하에서 Al 전극을 1000 Å으로 증착시킨다. 박막 두께의 제어는 ULVAC사의 CRTM-5000 gauge를 사용하였다. 이와 같이 제작된 유기 발광 소자의 전류-전압-

회도 특성을 Kiethley 237 electrometer와 New port 1030-c photodiode로 조사하였다. 공중합체의 ¹H-NMR 측정은 Varian Gemini FT-NMR (600 MHz) 기기를 사용하였고, 용매는 1% TMS가 포함되어 있는 CDCl₃를 사용하였다. 분자량 측정은 Waters HT6E 컬럼과 JASCO V4 UV 검출기가 설치된 GPC를 사용하였고 polystyrene 보정 곡선을 사용하여 계산하였다. 공중합체의 산화·환원 전위는 cyclic voltammetry (EG&E model 62)와 UV-Visible 스펙트럼을 토대로 구하였다. Cyclic voltammetry 측정은 공중합체를 녹인 클로로포름 용액을 캐스팅한 백금 전극 (1×1 cm²)을 사용하였고, 대전극과 기준 전극은 백금 (2×2 cm²)과 Ag/AgCl를 사용하였으며 전해질 용액은 NaCl을 용해시킨 DI water를 사용하였다. 공중합체의 UV-Visible 측정은 THF 용매 하에서 JASCO V570을 사용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 수율과 수평균 분자량의 결과를 나타내었다. 공중합체의 수율과 수평균 분자량은 두 단량체의 공급 비율에 상관없이 75%와 수평균 분자량 7200 전후를 나타내었다. 이러한 결과는 정공 전달 능력을 갖는 PPMA 청색 발광 단량체와 전자 전달 능력을 갖는 DTPM 단량체의 라디칼 중합 활성이 비슷하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 두 단량체의 공급 비율을 조절하여 생성된 공중합체의 정공 및 전자 캐리어의 전달 균형을 개선시키기 위하여 공중합체의 비율을 조절하였다.

Figure 1에 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 공중합체의 스펙트럼에서 단량체의 비닐 그룹에 해당되는 5~6 ppm의 특성 피크가 완전히 사라진 것으로 보아 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2(a)는 THF 용액 하에서 DTPM의 공급 함유량에 따른 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 PL 스펙트럼 결과이다. 전자 전달체 DTPM 유니트의 공급 함유량에 따른 공중합체의 최고 PL 피크는 PPPMA 단독 고분자의 경우 473 nm, 20%일 때 464 nm, 30%일 때 460 nm와 40%

Table 1. Number Average Molecular Weight and Yield of PPPMA-co-DTPM under Various Monomer Ratios

sample No	PPMA:DTPM feed ratios	number average molecular weight (Mn)	yield (%)
1	1.0 : 0	8000	80
2	0.8 : 0.2	7200	75
3	0.7 : 0.3	7300	75
4	0.6 : 0.4	7100	75

일 때 461 nm를 나타내었다. 이와 같이 공중합체의 PL λ_{max} 값은 DTPM 함유량이 증가할수록 단파장으로 이동되고 30% 이상에서는 그러한 경향이 포화되는 것을 알

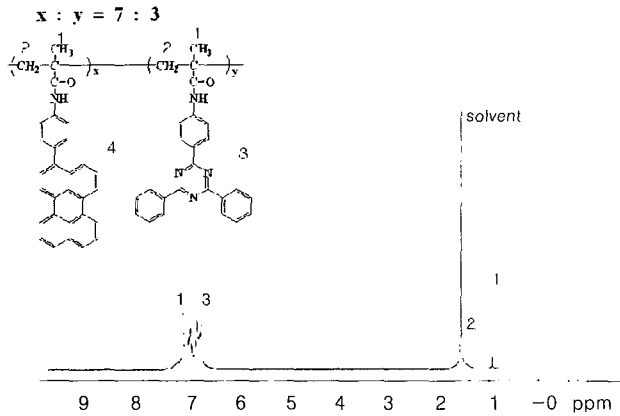


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of PPPMA-co-DTPM copolymer.

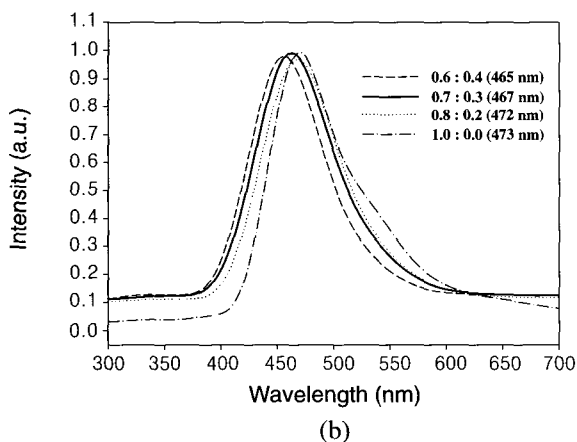
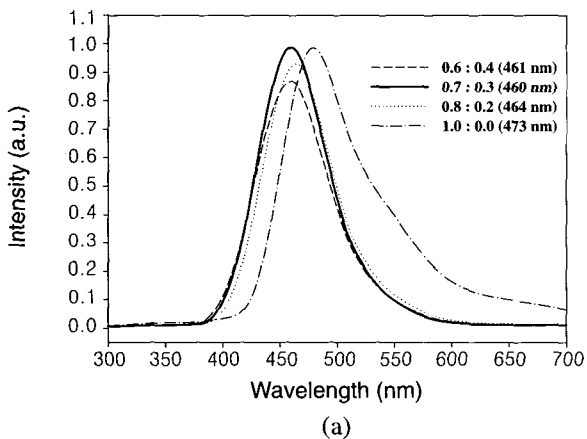


Figure 2. PL spectra of (a)PPPMA-co-DTPM and (b)PPPMA-co-MMA in THF at various copolymer ratios.

수 있었다. 이러한 광학적 특성의 결과를 좀더 자세히 비교 검토하기 위해 PPPMA 고분자에 DTPM 단량체 대신 광전기적 활성이 없는 methyl methacrylate 단량체를 도입한 PPPMA-co-MMA 공중합체를 합성한 후 같은 용매 하에서 MMA의 함유량에 따른 PL 특성의 변화를 조사하였다. 이 결과를 Figure 2(b)에 나타내었다. PPPMA-co-MMA 공중합체에서도 MMA 단량체가 없는 경우 PL λ_{max} 값은 473 nm로 나타나지만 MMA 단량체가 30% 도입된 경우 467 nm로 단파장으로 이동되고 40% 이상에서는 큰 변화가 없었다. 즉 PPPMA-co-MMA 공중합체에서 MMA 단위체의 공급 함유량이 증가할수록 PL λ_{max} 값은 단파장으로 감소하여 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 PL 특성과 같은 결과를 나타내었다. PPPMA-co-DTPM 공중합체에서 DTPM 단위체는 발광 특성이 없고 페릴렌 분자간의 엑시머를 감소시켜주는 MMA 단위체와 유사한 스페이서 역할을 하는 것으로 사려된다. 따라서 PPPMA-co-DTPM 공중합체에서 DTPM 함유량 증가에 따라 공중합체의 PL λ_{max} 값이 단파장으로 이동하는 것은 페릴렌 측쇄 분자간의 거리가 증가하여 페릴렌 분자간의 희석 효과 때문이라고 생각된다. 또한 PPPMA-co-DTPM 공중합체에서 DTPM 단위체의 도입에 따라 공중합체의 측쇄 분자간의 입체적 효과에 의해 고분자 사슬의 형태가 어긋나는 구조를 가지게 되어 측쇄 분자의 평면성이 나빠지고 결과적으로 PL λ_{max} 값은 블루 이동이 되는 영향도 있는 것으로 생각된다.

Figure 3에 ITO/PPPMA-co-DTPM/Al로 구성된 유기 발광 소자의 EL 스펙트럼을 나타내었다. 이전의 PL 스펙트럼의 결과와 마찬가지로 최고 EL 피이크는 DTPM의 공급 함유량이 증가할수록 감소하여 20%일 때 491 nm, 30%일 때 480 nm 그리고 40%에서 479 nm를 나타내었다. 이와 같은 EL 특성의 변화는 공중합체 사슬내의

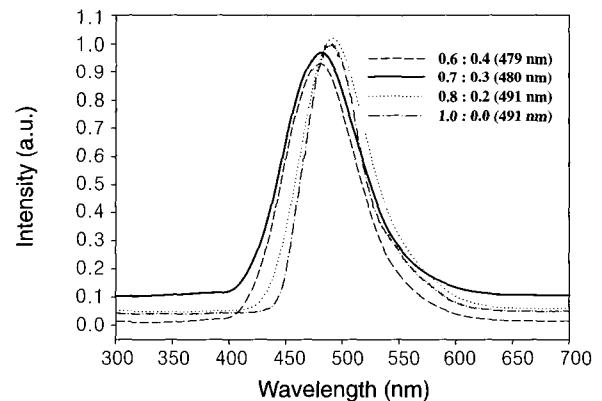


Figure 3. EL spectra of ITO/ PPPMA-co-DTPM /Al devices under various copolymer ratios.

페릴렌 분자간의 상호작용이 작아지기 때문인 것으로 생각되고 특히 PL 특성의 결과와 마찬가지로 DTPM의 공급 함유량이 30% 이상에서는 큰 변화가 없었다. PPPMA-co-DTPM 공중합체의 EL 결과에서도 DTPM 단위체가 공중합체내에서 스페이서 역할을 해주는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 본 연구에서 합성한 PPPMA-co-DTPM 공중합체는 전자 전달 능력을 갖는 DTPM 단위체가 공중합체에서 스페이서 역할을 하여 발광 특성에서도 희석 효과와 입체적 영향 등에 의해 보다 파란색에 가까운 단파장의 빛을 내는 것을 알 수 있었다.

유기 발광 소자의 구동 전압과 효율은 사용되는 유기 물과 전극의 퍼텐셜 장벽에 의해 크게 좌우되는 것을 알 수 있다.¹⁹ 특히 이상적인 전극을 사용한 유기 발광 소자의 구동 전압은 정공 및 전자 전달층 물질의 HOMO와 LUMO 준위에 의해 결정되어진다. ITO/PPPMA-co-DTPM/Al로 구성되는 유기 발광 소자의 에너지 다이어그램을 Figure 4에 나타내었다. 공중합체의 HOMO와 LUMO의 에너지 준위는 cyclic voltammetry와 UV-Vis. 측정에 의해 얻었다. 공중합체의 에너지 준위로부터 알 수 있듯이 PPPMA 고분자에 전자 전달 능력을 갖는 트리아진계 단량체를 도입함으로써 정공의 주입 뿐만 아니라 전자의 주입도 용이한 것을 알 수 있다. ITO 전극에서 페릴렌 moiety로 정공이 주입되고 Al 전극으로부터 트리아진 moiety로 전자가 주입된다. 주입된 전하는 정공 전달 능력을 갖는 페릴렌 측쇄 분자와 전자 전달 능력을 갖는 트리아진 측쇄 분자간으로 호핑에 의한 incoherent 과정으로 이동된다.

ITO/PPPMA-co-DTPM/Al로 구성되는 유기 발광 소자의 전류-전압 특성을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에

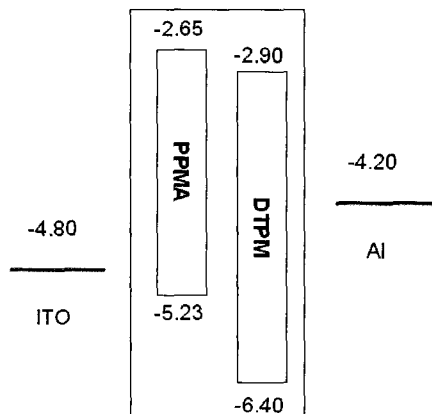


Figure 4. Schematic energy diagram of ITO/PPPMA-co-DTPM/Al device.

서 알 수 있듯이 소자의 구동 전압은 공중합체의 비율에 크게 의존하였다. 특히 최고의 전류-전압 특성은 공중합체에서 DTPM의 공급 함유량이 30% (7:3 비율)일 때 나타내었다. 이러한 결과로부터 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 비율이 7:3일 때 전하 전달의 균형 특성이 가장 뛰어난 것을 알 수 있었다. 즉 공중합체에서 페릴렌 분자간의 정공 이동도가 트리아진 분자간의 전자 이동도보다 빠르기 때문에 트리아진의 함유량이 30%일 때 전하 전달 균형이 잘 맞는 것으로 사려된다. 특히 PPPMA-co-DTPM 공중합체를 사용한 소자의 구동 전압은 5 V의 매우 낮은 값을 보였다. 이와 같이 PPPMA 고분자에 DTPM의 단위체를 도입함으로써 캐리어의 균형뿐만 아니라 전류-전압의 전기적 특성도 매우 크게 향상되는 것을 알 수 있었다.

Figure 6은 ITO/PPPMA-co-DTPM/Al로 구성된 유기 발광 소자에서 단량체의 공급 비율에 따른 외부 양자 효율의 변화를 나타낸 것이다. 소자의 양자 효율은 DTPM

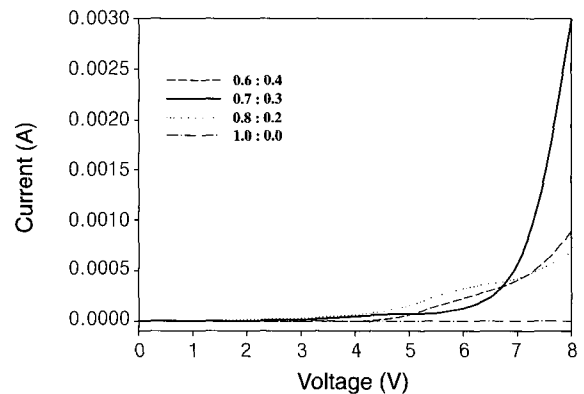


Figure 5. Current-voltage characteristics of ITO/PPPMA-co-DTPM/Al devices under various copolymer ratios.

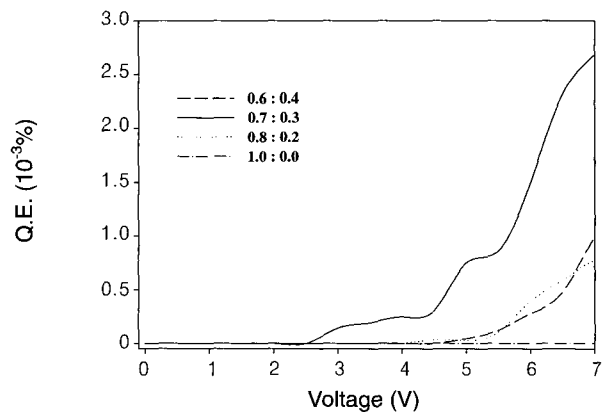


Figure 6. External quantum efficiency of ITO/PPPMA-co-DTPM/Al devices under various copolymer ratios.

의 공급 함유량이 30%일 때 가장 높은 0.003% 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 소자의 I-V 특성 결과에서와 마찬가지로 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 비율이 7:3에서 캐리어의 주입 및 수송이 가장 좋으며 캐리어 균형 또한 잘 맞기 때문인 것으로 생각된다. 특히 위에서 제조한 유기 발광 소자는 DC 10 V에서 200 cd/m²의 밝은 청색 발광을 나타내었다.

고분자 발광 다이오드의 구동 메커니즘은 일반적으로 triangular 장벽을 통한 전계 발광에 의한 턴넬링 (Fowler-Nordheim mechanism)으로 해석될 수 있다.²⁰ 높은 전계장에서 전류 밀도는 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$J(F) = J_0 F^2 (1/\phi) \exp(-k\phi^{3/2}/F)$$

여기서 J_0 는 prefactor, F 는 electric field, ϕ 는 barrier height, k 는 상수 값에 해당된다. 본 연구에서 합성한 공중합체의 구조 변화에 따른 캐리어 주입 장벽의 영향을 검토하기 위해 Au/PPPMA-co-DTPM/Au으로 구성되는 유기 발광 소자의 Fowler-Nordheim 특성을 조사하였다. 이 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 $1/F$ 에 대한 $\ln(J/F^2)$ 경향은 높은 전계에서 직선 형태를 나타내었다. 금 전극과 공중합체 필름 계면에서의 캐리어 주입에 있어서 전자 주입에 대한 장벽 높이가 정공 주입에 대한 장벽보다 높은 값을 가지므로 Figure 7에서의 기울기 값은 정공 주입의 장벽을 반영한다고 생각할 수 있다. 따라서 Figure 7에서 공중합체의 비율에 따라 기울기가 달라지는 결과는 공중합체의 정공 주입에 대한 장벽 변화를 의미한다. 즉 공중합체에서 전자 전달체 DTPM의 공급 함유량이 증가하면 전자 주입에 대한 장벽의 감소로 전자 주입 능력이 증가할 뿐만 아니라 정공 주입에 대한 장벽 또한 증가하게

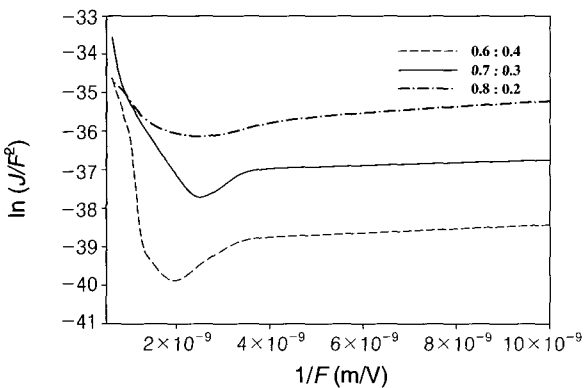


Figure 7. Fowler-Nordheim plots of Au/PPPMA-co-DTPM/Au devices under various copolymer ratios.

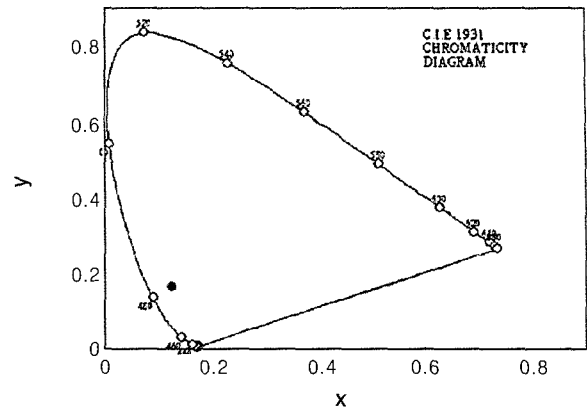


Figure 8. CIE chromaticity diagram of ITO/PPPMA-co-DTPM (7:3)/Al devices.

된다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 Fowler-Nordheim 분석에 의해 PPPMA-co-DTPM 공중합체에서 DTPM의 함유량 증가에 따른 캐리어 균형 특성이 향상되는 것은 전자 전달 특성이 개선되는 것 뿐만 아니라 정공 주입에 대한 장벽이 커지는 요인도 작용한다는 것을 입증할 수 있었다.

ITO/PPPMA-co-DTPM/Al으로 구성되는 유기 발광 소자의 색상을 살펴보기 위하여 CIE 좌표를 조사하였다 (Figure 8). 색 좌표 상에 $x=0.16, y=0.17$ 의 값을 나타내는 것으로 보아 제작된 발광 소자는 순수한 청색에 가까운 발광 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PPPMA-co-DTPM을 사용하여 유기 발광 소자를 구성할 경우 형광 물질 및 인광 물질의 도입에 따른 다양한 색상 구현은 물론 단층형으로 구성된 고효율 full color display의 제작이 가능함을 뒷받침해 주고 있다.

4. 결론

본 연구에서 고분자 측쇄에 페릴렌 기능기와 트리아진 기능기를 갖는 신규 청색 발광 공중합체를 합성한 후 단층형 유기 발광 소자를 제작하여 발광 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 라디칼 용액 중합에 의해 합성한 PPPMA-co-DTPM 공중합체의 수평균 분자량은 7100~8000, 수율은 75~80%이었으며 일반적인 유기 용매에 매우 잘 녹았다.
- (2) ITO/PPPMA-co-DTPM/Al으로 구성되는 유기 발광 소자는 공중합체에서 PPMA와 DTPM의 feed ratio가 7:3에서 캐리어의 균형이 가장 좋았고 최고의 외부 양자 효율을 나타내었다.
- (3) 공중합체를 사용한 유기 발광 소자의 EL λ_{max} 값은 DTPM의 공급 함유량이 증가할수록 단파장으로 이동되어 40%의 함유량에서 보다 청색에 가까운 479 nm

의 발광 특성을 나타내었다.

(4) 공중합체에서 트리아진계 DTPM은 전자의 주입 및 전달을 용이하게 할 뿐만 아니라 정공 주입을 방해하여 전하의 주입 및 전달 균형 특성을 향상시키는 것을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국 과학재단의 목적기초 과제(No. R01-2003-000-10493-0)로부터 지원 받은 것으로 이에 감사드립니다.

References

1. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. H. Siringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998).
3. J. Matsui and T. Miyashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 2272 (2003).
4. B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobsen, *Nature*, **394**, 253 (1998).
5. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
6. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature*, **382**, 695 (1996).
7. J. S. Lee, J. S. Suh, and I. H. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 396 (2001).
8. Z. Weihong, H. Cheng, C. Kongcha, and T. He, *Synth. Met.*, **96**, 151 (1998).
9. P. L. Burn and I. D. W. Samuel, *Mat. Today*, **1**, 3 (1998).
10. S. Y. Oh, C. H. Lee, and J. W. Choi, *Synth. Metals.*, **117**, 195 (2001).
11. S. Y. Oh, C. H. Lee, and S. Jung, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **371**, 415 (2001).
12. Y. J. Shirota, *Mat. Chem.*, **10**, 1 (2000).
13. K. A. Killen and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **91**, 6717 (2002).
14. T. W. Lee, O. O. Park, J. Kim and Y. C. Kim, *Macromol. Res.*, **10**, 278 (2002).
15. J. Kido, M. Kohda, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 277 (1993).
16. C. H. Lee, S. W. Kim, and S. Y. Oh, *Polymer(Korea)*, **26**, 543 (2002).
17. C. H. Lee, S. H. Ryu, and S. Y. Oh, *Mat. Sci. & Eng. C*, **24**, 87 (2004).
18. C. H. Lee, S. H. Ryu, and S. Y. Oh, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**, 2733 (2003).
19. F. Nüesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, J. D. Kres, R.L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferrari, *Phys. Rev. B.*, **54**, 14321 (1996).
20. F. Willig, *Chem. Phys. Lett.*, **40**, 331 (1976).