

열경화가 가능한 poly(*p*-phenylenevinylene)계 정공전달 물질의 합성 및 특성

최지영 · 이 봉 · 김주현[†]

부경대학교 공과대학 응용화학공학부 고분자공학과
(2008년 2월 12일 접수, 2008년 3월 26일 채택)

Synthesis and Characterization of Thermally Cross-linkable Hole Transporting Material Based on Poly(*p*-phenylenevinylene) Derivative

Jiyoung Choi, Bong Lee, and Joo Hyun Kim[†]

Division of Applied Chemical Engineering, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received February 12, 2008; accepted March 26, 2008)

열경화가 가능한 PPV유도체인 poly[(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)-*alt*-(1,4-phenylenevinylene)] (Cross-PPV)를 Heck coupling 반응을 이용하여 합성하였다. Cross-PPV 박막은 200 °C에서 경화 시키면 일반적인 유기용매에 용해되지 않는 불용성의 고분자 박막이 된다. 열경화 전 후의 Cross-PPV의 구조는 FT-IR로 확인하였으며 구조의 차이는 크지 않았다. 경화된 Cross-PPV는 일반적인 유기용매에 대하여 내용매성이 강하다. 순환전압전류법과 흡수분광법으로 측정된 경화된 Cross-PPV의 호모 및 루모 에너지 준위는 각각 -5.11 eV와 -2.56 eV으로 ITO로부터의 정공주입장벽(hole injection barrier)이 작아(약 0.1 eV) 정공주입층으로 효과적으로 사용 할 수 있다. 호모 및 루모 에너지 준위가 각각 -5.44 eV, -3.48 eV인 poly(1,4-phenylenevinylene-(4-dicyanomethylene-4*H*-pyran)-2,6-vinylene-1,4-phenylene-vinylene-2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (PM-PPV)을 발광층으로 사용하여 두층의 구조(bilayer structure)를 갖는 소자(ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/Al)를 제작, 특성을 평가한 결과 최대 효율은 0.024 cd/A, 최대 발광세기는 45 cd/m²으로 단층형 소자(ITO/PM-PPV/Al)(최대 효율 = 0.003 cd/A, 최대 발광세기 = 3 cd/m²)에 비하여 매우 월등한 성능을 나타냄을 확인하였다. 또한 두층의 구조를 가지는 다층형 소자의 발광스펙트럼은 단층형 소자의 발광 스펙트럼과 동일하다. 이러한 사실들로 보아 ITO 및 Al에서 주입된 전자는 모두 발광층인 PM-PPV층에서 재결합(recombination)되어 여기자(exciton)가 형성되는 것으로 사료된다.

A thermally cross-linkable polymer, poly[(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)-*alt*-(1,4-phenylenevinylene)] (Cross-PPV), was synthesized by the Heck coupling reaction. In order for the polymer to be cross-linkable, 20 mol% excess divinylbenzene was added. The chemical structure of Cross-PPV and thermally crosslinked Cross-PPV were confirmed by FT-IR spectroscopy. From the FT-IR, UV-Vis, and PL spectral data, thermally crosslinked Cross-PPV was insoluble in common organic solvents. The HOMO and LUMO energy level of thermally cross-linked Cross-PPV were estimated -5.11 and -2.56 eV, respectively, which were determined by the cyclic voltammetry and UV-Vis spectroscopy. From the energy level data, one can easily notice that thermally crosslinked Cross-PPV can be used for hole injection layer effectively. Bilayer structured device (ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/Al) was fabricated using poly(1,4-phenylenevinylene-(4-dicyanomethylene-4*H*-pyran)-2,6-vinylene-1,4-phenylenevinylene-2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylenevinylene (PM-PPV) as the emitting layer, which have HOMO and LUMO energy levels of -5.44 eV and -3.48 eV, respectively. The bilayered device had much enhanced the maximum efficiency (0.024 cd/A) and luminescence (45 cd/m²) than those of a single layer device (ITO/PM-PPV/Al, 0.003 cd/A, 3 cd/m²). The enhanced performance originated from that fact that cross-linked Cross-PPV facilitate the hole injection to the emissive layer and the injected hole and electron from ITO and Al are recombined in emitting layer (PM-PPV) effectively.

Keywords: polymer light-emitting diode (PLED), thermally crosslink, hole injection layer, multilayer structured EL device, PPV, insoluble

[†] 교신저자(e-mail: jkim@pknu.ac.kr)

1. 서 론

최근 organic light emitting diode (OLED)와 polymer light emitting diode (PLED)는 디스플레이 소자로써 각광 받고 있으며, 많은 연구가 진행되어 왔다. SDI에서 5.59 cm (2.2 인치)급 full color OLED의 양산에 성공하여 시판하고 있다. OLED는 진공증착 방식에 의하여 제작하기 때문에 다층구조의 소자 제작이 가능하여 정공(hole) 및 전자(electron)의 주입 또는 전달을 효과적으로 조절 할 수 있다. 하지만 PLED는 용액공정(spin coating 또는 ink-jet printing)에 의하여 소자를 제작하기 때문에 다층구조의 소자 제작이 어려워 정공/전자 주입 및 전달의 균형을 효과적으로 맞추기 어렵다. 따라서 성능이 우수한 소자를 제작하기 위하여 정공주입층이 반드시 필요하다. 이러한 시도의 하나는 Heeger 그룹에서는 산이 도핑된 polyaniline[1]을 정공주입층으로 사용하여 구동 전압을 낮추고 효율을 향상시켰다. 또한 polystyrene sulfonic acid (PSS)가 도핑된 poly(ethylenedioxy thiophene) (PEDOT: PSS)[2,3]을 정공주입층으로 사용하여 성능을 향상 시키는 노력도 시도되었다. 이 PEDOT: PSS의 경우 최근 가장 많이 사용되고 있는 정공주입층이다. 하지만 강한 산성을 갖는 도핑물질인 PSS에 의하여 ITO가 부식되는 부반응이 일어나 소자의 장기적인 안정성(long-term stability)이 떨어진다는 보고가 있다. 이러한 PEDOT: PSS의 단점을 개선하기 위하여 열경화가 가능한 trifluorovinyl ether가 도입된 triphenylamine (TPA) 또는 triphenyldiamine (TPD)을 개발하여 소자의 성능을 향상 시켰으며[4-6], 다층구조의 소자의 제작이 가능하게 하였다. 또한 Marks그룹[7]에서는 자기조립(self assemble)이 가능한 정공전달층을 개발하여 소자 성능을 향상 시켰다. 또한 KAIST의 심홍구교수 그룹[8]에서도 자기조립이 가능한 TPA 유도체를 개발하여 다층 구조를 갖는 PLED에 적용하였다. 이외 매우 다양한 종류의 정공전달 물질이 개발되었다. 하지만 이러한 물질들은 여러 단계의 합성 과정을 거쳐야 한다는 단점이 있다.

본 연구에서는 매우 간단한 합성방법을 통하여 열경화가 가능한 PPV유도체를 합성하고, 이러한 정공주입용 고분자를 사용하여 다층형 소자 제작을 시도하였다. 이 이중층 소자는 단층형 소자보다 우수함을 보이려 한다. 발광 물질로는, 비교적 호모에너지 준위가 낮은 적색발광고분자인 poly(1,4-phenylene-vinylene-(4-dicyanomethylene-4H-pyran)-2,6-vinylene-1,4-phenylenevinylene-2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (PM-PPV) [6]를 사용하였다. 그리고, 새로운 정공주입/전달 고분자의 합성 및 열경화에 따른 고분자의 특성과 전기화학적인 특성과 다층형 구조의 전기발광소자에의 적용에 대하여 토의하고자 한다.

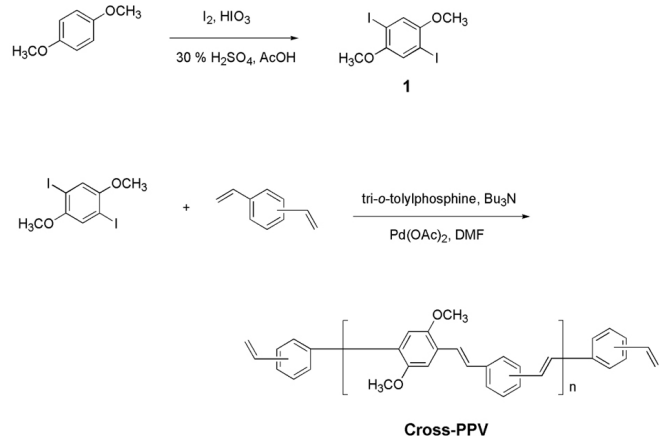
2. 실 험

2.1. 단량체 및 고분자의 합성

모든 시약은 Aldrich 사의 제품을 사용하였다. Divinylbenzene은 문헌의 절차에 따라 정제하여 사용하였다[9].

2.1.1. 1,4-Diiodo-2,5-dimethoxy benzene(1)의 합성

140 mL 초산에 1,4-dimethoxybenzene (13.8 g, 0.100 mol), I₂ (22.7 g, 0.0890 mol), HIO₃ (10.6 g, 0.0600 mol, 30% H₂SO₄ (30 mL), CCl₄ (30 mL)를 차례로 넣는다. 이 반응 혼합물을 75 °C에서 5 h 동안 교반한다. 반응 종료 후, 반응 온도를 상온으로 내린 후, 100 mL의 물과 150 mL의 chloroform을 가한다. 유기층을 분리한 후 100 mL의 NaOH



Scheme 1. Synthesis of monomer and polymer.

수용액(10 wt%)과 100 mL의 소금물로 각각 세 번씩 닦아준다. 유기층을 무수 MgSO₄로 처리하여 수분을 제거한 후 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거한다. 얻은 고체 화합물을 methanol/chloroform으로 재결정하여 80.5% (31.4 g)의 수율로 백색의 고체 화합물을 얻는다. ¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.17 (s, 2H), 3.93 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃, ppm): 152.8, 122.7, 86.3, 70.3. MS: [M⁺], m/z 389.

2.1.2. poly[(2,5-dimethoxy-1,4-phenylenevinylene)-*alt*-(1,4-phenylenevinylene)] (Cross-PPV)의 합성

Cross-PPV는 전형적인 Heck coupling 방법에 의하여 증합하였다. 산소를 제거한 10 mL의 *N,N*-dimethyl formamide에 위에서 합성한 0.05 mmol 화합물 (1), 0.60 mmol의 정제된 divinylbenzene, 0.020 mol의 Pd(OAc)₂, 0.1 mmol의 tri-*o*-tolylphosphine과 0.31 mL의 tributylamine을 넣는다. 이 혼합용액을 120 °C에서 12 h 동안 교반한다. 이 증합용액을 500 mL의 methanol에 부은 후 형성된 침전을 거른다. 걸러낸 침전을 chloroform에 잘 용해시킨 후 150 mL의 초순수(18 MΩ)로 세 번 닦아준다. Chloroform 층을 무수 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후 유기용매를 rotary evaporator를 사용하여 제거한다. 얻은 고분자를 THF에 포화 시킨 후 methanol에 재침전 시킨다. 침전물을 걸러낸 후 진공에서 12 h 이상 건조 시킨다. FT-IR (cm⁻¹): 857, 959, 1094, 1207, 1380, 1415, 1465, 1506, 1608, 2826, 2934, 3000, 3047.

2.2. 측정

Varian 사의 300 또는 500 MHz ¹H-NMR spectrometer를 이용하여 합성한 화합물의 구조를 확인하였다. 열경화 전과 후의 고분자의 구조분석은 Nicolet 205 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼은 Hewlett-Packard 사의 HP8453을 이용하여 측정하였다. 형광 또는 전기발광 스펙트럼들은 Photon Technology 사의 spectrofluorometer를 사용하여 기록하였다. 순환 전압 전류법(Potentiostat 362 (EG & G))을 이용하여 호모 에너지 준위를 측정하였으며, 기준 전극으로 Ag/AgCl (in 3 M NaCl), 보조 전극으로 Pt coil을 각각 사용하였다. 그리고 지지전해질은 tetrabutylammonium tetrafluoroborate를 (0.2 M, 용매: acetonitrile) 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

단량체 (1)은 1,4-dimethoxybenzene의 iodination을 통하여 80% 이

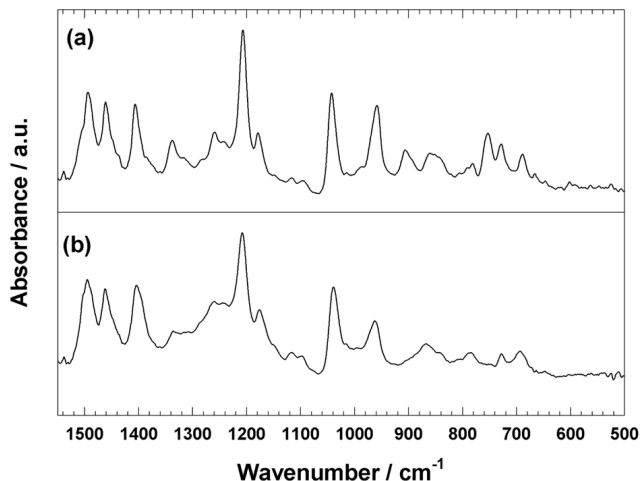


Figure 1. FT-IR spectrum of (a) Cross-PPV and (b) thermally cross-linked Cross-PPV.

상의 수율로 얻을 수 있다. 생성된 고분자의 말단기에 vinyl기가 남아 효과적으로 열경화 반응이 일어나게 하기 위하여 중합 시 divinyl benzene을 20 mol% 과량으로 넣어준다. 중합한 고분자의 수 평균과 중량 평균 분자량은 각각 6500과 13000이며, toluene, chloroform, chlorobenzene과 같은 용매에 매우 잘 용해되는 것을 확인하였다. Figure 1(a)는 중합한 고분자(Cross-PPV)의 FT-IR 스펙트럼으로 전형적인 PPV의 특성 피크가 나타났다. Silicon wafer 위에 chloroform에 용해시킨 고분자 용액을 drop casting하여 FT-IR 시료를 준비하였다. 1207 cm^{-1} 와 1094 cm^{-1} 는 각각 phenyl-oxygen과 alkyl-oxygen의 신축진동에 해당되는 피크이다. 그리고 959 cm^{-1} 의 피크는 trans-vinyl 탄소-수소의 out-of-plane bending에 해당된다[10,11]. 이 시료를 200 °C, 진공상태에서 한 시간 경화시키고 chloroform으로 세척한 후 FT-IR을 측정하였다. Figure 1(b)는 경화시킨 시료의 FT-IR 스펙트럼이다. 경화 후 FT-IR 스펙트럼의 모양이 거의 변화가 없는 것으로 보아 경화 반응에 의하여 PPV의 기본적인 구조는 거의 변하지 않음을 알 수 있다.

Figure 2(a)의 실선은 Cross-PPV 필름의 경화 후의 흡수 스펙트럼이며 접선은 경화시킨 필름을 chloroform으로 세척한 후 측정한 흡수 스펙트럼이다. 세척 전 후 모두 흡수의 최대 피크는 약 350 nm으로 동일하게 나타내었고, 흡광도(absorbance) 역시 거의 변함이 없었다. Figure 2(b)는 경화시킨 필름과 경화한 필름을 chloroform으로 세척한 후의 발광 스펙트럼이다. 세척 전과 후 발광의 최대 피크의 위치(약 520 nm), 발광세기와 스펙트럼 모양에 있어서 차이가 나타나지 않았다. 세척 전 후, 흡수 및 발광 스펙트럼들로부터, 열경화 한 Cross-PPV는 내용매성이 매우 우수한 것을 알 수 있다. 경화시킨 필름의 전기 화학적인 특성은 순환 전류전압법으로 평가하였다. 투명 ITO 전극에 Cross-PPV를 spin coating한 ITO 전극을 위에서와 동일한 방법으로 열경화시킨 후, 작업전극으로 사용하였다. Figure 3은 경화된 Cross-PPV의 순환전압전류 곡선으로 산화의 onset 전위와 피크 전위는 ferrocene에 대하여 각각 0.31 V, 0.51 V로 나타내었다. 순환전압전류 곡선은 전형적인 PPV 유도체의 순환전압전류 곡선들의 모양과 매우 흡사하며[12-15], 산화전압 또한 전형적인 PPV 유도체와 매우 유사하게 나타내었다. 순환전압전류곡선에서 산화 onset 전압에 의하여 산화 Cross-PPV의 호모에너지준위는 -5.11 eV이며, 호모에너지준위와 흡수스펙트럼의 흡수 edge로부터 계산 할 수 있는 루모에너지준위는 -2.56 eV로 관측되었다. 열경화시킨 cross-PPV의 호모에너지

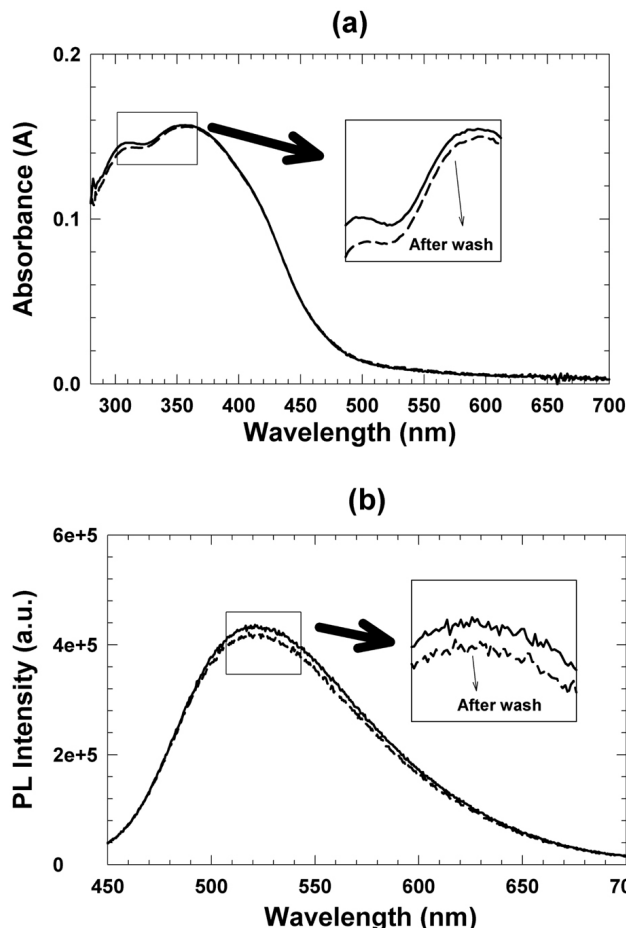


Figure 2. (a) UV-Visible spectrum of thermally crosslinked Cross-PPV before wash (line) and after wash (dash) with chloroform, (b) PL spectrum of thermally crosslinked Cross-PPV before wash (line) and after wash (dash) with chloroform.

준위로부터 정공주입/전달층 물질로 사용이 적합함을 확인하였으며 좋은 내용매성을 가지고 있으므로 다층구조의 소자를 제작할 수 있는 물질로 사료된다.

열경화한 Cross-PPV를 정공 주입층으로 사용하여 소자의 특성평가를 하기 위하여 발광층으로 적색발광 고분자인 poly(1,4-phenylenevinylene-(4-dicyanomethylene-4*H*-pyran)-2,6-vinylene-1,4-phenylenevinylene-2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylenevinylene (PM-PPV)을 사용하였다. 이 물질은 호모 및 루모에너지 준위가 각각 -5.44 eV, -3.48 eV로 양극인 ITO에 비하여 매우 큰 정공 주입 장벽(hole injection barrier)를 가지는 반면 음극인 Al로부터 매우 우수한 전자주입(electron injection)을 가지는 물질로써 알려져 있다[12]. Figure 4는 단층형 소자(ITO/PM-PPV (60 nm)/Al)와 다층형 소자(ITO/crosslinked Cross-PPV (20 nm)/PM-PPV (40 nm)/Al)의 전류밀도-전압 및 발광세기-전압 곡선이다. 단층형 소자와 다층형 소자의 전류에 대한 구동 전압(turn on voltage of current)은 각각 14 V와 9 V이며, 발광에 대한 구동 전압(turn on voltage of luminescence)은 각각 16 V와 7 V이다. 열경화된 Cross-PPV를 정공 주입층으로 사용하였을 때 전류 및 발광에 대한 구동 전압이 현저하게 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 ITO 전극의 일함수와 비슷한 호모 에너지준위를 갖는 열경화된 Cross-PPV를 정공주입층으로 도입함으로써 발광층, PM-PPV로 정공 주입율이 향

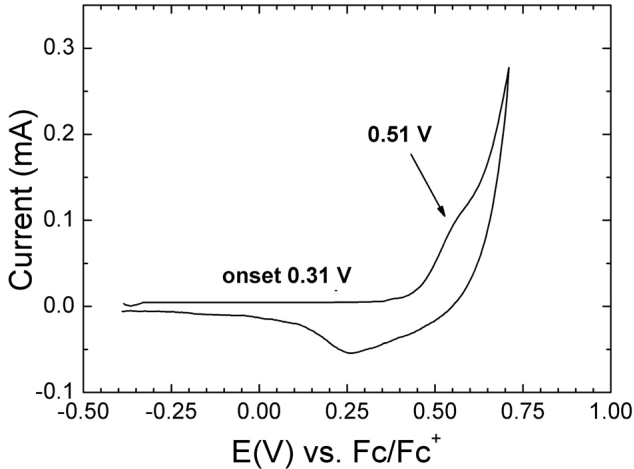


Figure 3. Cyclic voltammogram of thermally crosslinked Cross-PPV onto ITO electrode.

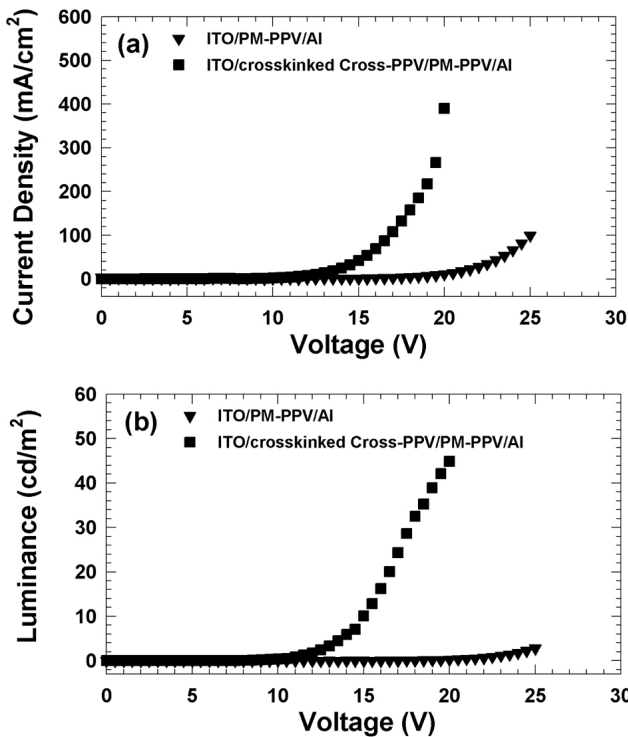


Figure 4. (a) Current density - voltage curves of ITO/PM-PPV/AI (filled triangle) and ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/AI filled rectangular) (b) luminance - voltage curves of ITO/PM-PPV/AI (filled triangle) and ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/AI filled rectangular).

상되었기 때문에 사료된다. 또한, 단층형 소자의 최대 발광 효율은 0.003 cd/A, 다층형 소자에서는 0.024 cd/A로 Cross-PPV를 정공주입층으로 사용했을 때 매우 향상된 결과를 나타내었다. 그리고 최대 발광세기는 다층형 소자에서 단층형 소자의 최대 발광 세기(약 3 cd/m²)에 비해, 45 cd/m²로 현저히 향상되었음을 알 수 있다. Figure 5는 소자들의 전기발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼이다. 열경화한 Cross-PPV를 정공주입층으로 사용한 소자(Figure 5(a))에서 정공주입층의 발광(Figure 5(c))은 전혀 관측되지 않았으며 PM-PPV 단층형 소자의 스펙트럼(Figure 5(b))과 동일한 것으로 나타내었다. 이러한 결과

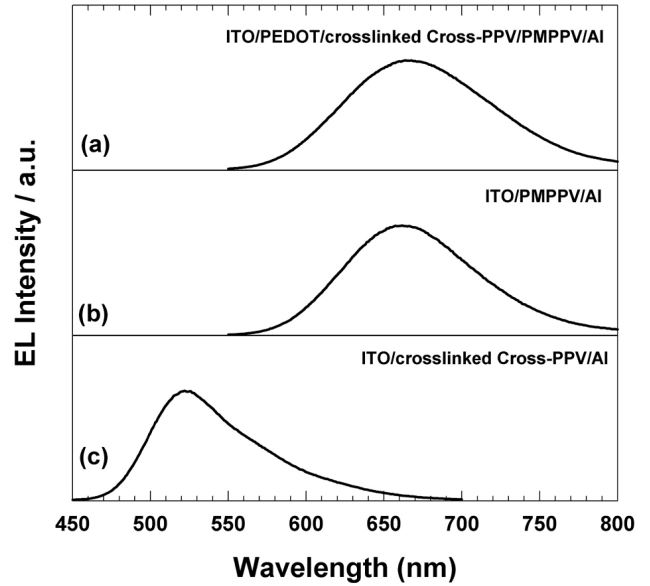


Figure 5. EL Spectrum of (a) ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/AI (b) ITO/PM-PPV/AI and (c) ITO/crosslinked Cross-PPV/AI.

로부터 ITO와 Al 전극에서 주입된 정공과 전자가 모두 발광층인 PM-PPV에서 재결합하여 여기자가 형성되었다는 사실을 예측 할 수 있다.

4. 결 론

열경화가 가능한 Cross-PPV를 Heck coupling 반응을 이용하여 합성하였다. 이 고분자는 일반적인 유기 용매에 매우 잘 용해되며 열경화 후 내용매성이 매우 강하여 다층 구조의 소자의 제작이 가능하다. 열경화가 가능한 Cross-PPV를 정공 주입층으로 사용한 다층형 소자 (ITO/crosslinked Cross-PPV/PM-PPV/AI)의 최대 효율과 최대 발광세기는 각각 0.024 cd/A와 54 cd/m²로 단층형(ITO/PM-PPV/AI) 소자(효율 0.003 cd/A, 발광세기 3 cd/m²)보다 향상된 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2006학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었습니다(PKS-2006-008).

참 고 문 헌

1. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
2. S. A. Carter, T. Grizzi, S. Karg, P. J. Brock, and J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2067 (1997).
3. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **80**, 111 (1996).
4. Y.-H. Niu, Y.-L. Tung, Y. Chi, C.-F. Shu, J. H. Kim, B. Chen, J. Luo, A. J. Carty, and A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **17**, 3532 (2005).
5. B. Lim, J.-T. Hwang, J. Y. Kim, J. Ghim, D. Vak, Y.-Y. Noh, S.-H. Lee, K. Lee, A. J. Heeger, and D.-Y. Kim, *Org. Lett.*, **8**, 4703 (2006).

6. J. Cui, Q. Huang, Q. Wang, and T. J. Marks, *Langmuir*, **17**, 2051 (2001).
7. J. Lee, B.-J. Jung, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, and H.-K. Shim, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3494 (2002).
8. U. S. Patent 2,317,052 (1965).
9. J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
10. H. Neugebauer, C. J. Brabec, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, and N. S. Saricifti, *Synth. Met.*, **102**, 1002 (1999).
11. J. H. Kim and H. Lee, *Chem. Mater.*, **14**, 2270 (2002).
12. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **139**, 471 (2003).
13. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **143**, 13 (2004).
14. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **144**, 169 (2004).
15. J. H. Kim and H. Lee, *Synth. Met.*, **144**, 193 (2004).