

## 술폰기를 함유하는 전기발광 고분자의 합성과 특성분석

강민성, 이창렬\*, 이경복\*, 정호국, 김상국, 박수영, 김장주\*

서울대학교 섬유고분자공학과, \*광주과학기술원

## Synthesis and Characterization of Electroluminescent Polymers Containing Sulfonyl Moiety

Min Sung Kang, Chang-Ryoul Lee\*, Kyung-Bok Lee\*, Ho Kuk Jung, Sang Kook Kim, Soo Young Park and Jang-Ju Kim\*

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea

\*Dept. of Materials Science and Engineering, K-JIST, Kwang-Ju, Korea

### 1. 서 론

고분자에 의한 전기발광 (electroluminescence, EL) 현상은 Friend 교수 팀에 의해 처음 발견된 후 전세계적으로 활발히 연구되고 있는 분야이다<sup>1)</sup>. 전기 발광 고분자 소재는 무기 재료에 비하여 낮은 구동전압, 고효율 삼원색 발광에 의한 full-color 표시, 빠른 응답 속도, 높은 표시 품질 등의 장점을 갖고 있다. 또한 분자 구조의 단순성과 분자 설계에 의한 다각적인 화학 구조의 제어를 통해 소자의 효율향상을 도모할 수 있어 무기 재료에서는 얻기 힘든 고효율 청색 발광을 쉽게 구현시킬 수 있는 장점도 아울러 가지고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 고분자의 주쇄내에서 꺾임 구조를 가지면서 전자친화성이 큰 sulfonylene기<sup>3)</sup>를 PPV에 도입함으로써 공액길이의 제한과 에너지 준위의 조절, 용해성의 향상을 통해 양자효율의 증가를 기대할 수 있는 새로운 전기발광 고분자를 분자 설계하여 합성하고 특성을 분석하였다. 그리고 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 nitrile기<sup>4)</sup>의 도입도 시도하였다. 이렇게 하여 4가지 중합체를 합성하였으며 각각 PPVS0, PPVS1, PPVS2, PPVS2-CN으로 명명(Figure 1)하였다.

### 2. 중합

술폰기를 함유하는 고분자들의 합성에는 2관능성 aldehyde 단량체와 2관능성 phosphonium salt 단량체의 비율을 1:1로 하여 잘 알려진 Wittig 중합법을 통해 중합하였다. 용매로는  $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$  혼합용매를 사용하였고, 염기로는 potassium *tert*-butoxide를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

얻어진 중합체는 1,1,2,2-tetrachloroethane, NMP, THF, DMF, DMSO 등에 좋은 용해성을 보였다. 중합체들의 분자량은 높지 않았으나 스핀코팅을 통해서 균일하며 광학적 투명성을 갖는 고분자 필름을 얻기에 충분했다. 또한 DSC와 TGA를 통하여 열적 특성을 평가한 결과 이들 고분자들은 모두 160°C 이상의 유리전이온도와 400°C 이상의 초기분해온도를 보여 매우 높은 열안정성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이 결과들은 Table 1에 정리하였다.

중합체의 광학적 특성은 회박용액과 필름상태에서 각각 측정하였고, 그 결과를 Table 2에 요약하였다. 용액상태의 UV 흡수 스펙트럼을 보면 공액길이가 늘어날수록 (PPVS0→PPVS1→PPVS2)  $\lambda_{\max}$ 와  $\lambda_{\text{cut off}}$ 가 장파장 쪽으로 30~50 nm 정도 이동하는 것을 관찰할 수 있다. PPVS2-CN의 경우에는 유사 구조인 PPVS2에 비하여  $\lambda_{\max}$ 와  $\lambda_{\text{cut off}}$ 가 단파장으로 수 nm 이동하는 것이 관찰되는데 이것은 nitrile기의 도입으로 stilbene 구조의 planarity가 감소하여 실제로 유효한 공액길이가 줄어든 영향으로 보이며, 이와 같은 경향성은 필름상태의 측정에서도 그대로 나타났다. Photoluminescence (PL)의 경우에도 대체로 UV 흡수 스펙트럼에서와 비슷한 경향을 보였으며 특징적으로 vibronic peak들이 관찰되었다(Table 2). 중합체들의 EL 스펙트럼은 PPVS1에서부터 PPVS2와 PPVS2-CN으로 갈수록  $\lambda_{\max}$ 가 장파장으로 50 nm 정도씩 이동하는 것을 관찰할 수 있었으며(Figure 2), PPVS0의 경우에는 발광되는 빛이 불안정하여 수목하지 않았다. PPVS2-CN 중합체의 경우에는 EL 스펙트럼의  $\lambda_{\max}$ 가 PL에 비해 장파장으로 64 nm나 이동하였다. 이렇게 PL과 EL의 스펙트럼이 다른 현상은 self absorption과 vibronic transition에 의한 효과로 해석되고 있다. 실제로 관측되는 EL의 색은 PPVS0, PPVS1, PPVS2, PPVS2-CN의 경우에 각각 deep blue, blue, green, yellow였다.

EL 소자들의 전기적 특성의 경우 Figure 3에서 보인바와 같이 ITO와 Al 전극에 순방향 전압을 가하였을 때 인가되는 전압이 증가됨에 따라 전류가 비선형적으로 증가하는 EL 소자의 전형적인 전기특성을 관찰할 수 있었다. 각 소자의 작동에 필요한 electric field값은 PPVS0의 경우 2.5 MV/cm로 가장 높았고, PPVS-CN의 경우가 1.9 MV/cm로 가장 낮았다. 이것은 각 중합체가 갖는 HOMO와 LUMO의 에너지 준위와 전극이 갖는 페르미 준위간의 에너지 장벽 차이로 설명되며, semiempirical calculation을 통하여 그 경향성을 이론적으로 확인하였고 그 결과를 Table 3에 요약하였다. Table을 보면 PPVS0, PPVS1, PPVS2의 순서로 band gap이 작아지는데 이것은 sulfonylene기에 의한 공액길이의 제한이 효율적으로 이루어지는 것에 대한 증거가 되고, PPVS2-CN의 경우에는 전자친화도가 큰 nitrile기의 도입으로 HOMO와 LUMO 준위가 PPVS2에 비해 모두 낮아졌으며 nitrile기를 중심으로 양쪽 stilbene 구조의 planarity가 감소하는 이유로 실제 유효한 공액길이가 줄어들어 band gap이 그 유사 구조인 PPVS2에 비해 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 구조에 따른 에너지 준위 변화의 가능성은 이론치에서도 그대로 확인되어 중합체의 기하학적인 형태는 nitrile기를 중심으로 양쪽의 공액구조가 약 60° 정도로 뒤틀려있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

효율적인 발광 다이오드를 제작하기 위해 Wittig 증합을 통하여 주쇄에 sulfone 기를 포함하는 PPV계 전기 발광 고분자들을 합성하였는데 얻어진 고분자는 좋은 필름 형성능과 높은 열적안정성을 보여 주었다. 용액 상태와 필름상태에서의 광학 측정을 통하여 sulfonylene기 사이의 공액길이가 길어짐에 따라 UV 흡수 스펙트럼의  $\lambda_{max}$ 와  $\lambda_{cut-off}$ 가 장파장으로 이동함을 관찰하였고 EL의 경우 PPVS1, PPVS2, PPVS2-CN에 대해 각각 blue, green, yellow의 색을 보여 sulfonylene기의 효율적인 공액길이 절단능을 확인하였다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 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, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- 2) 정태형, "고분자 과학과 기술", **7**, 690 (1996).
- 3) H. K. Jung, J. K. Lee, M. S. Kang, S. W. Kim, J. -J. Kim, and S. Y. Park, *Polym. Bull.*, **43**, 13 (1999).
- 4) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993)

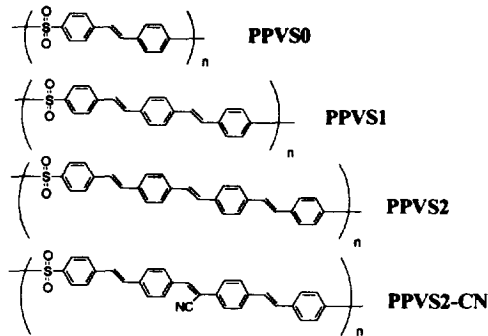


Figure 1. Polymerization of PPVS polymers.

Table 1. Polymerization yield and polymer properties

	PPVS0	PPVS1	PPVS2	PPVS2-CN
Yield (%)	77	42	60	69
$M_n$	1700	2000	6200	2100
PI( $M_w/M_n$ )	1.41	1.75	1.30	2.23
$T_d$ (°C)	407	420	414	410
$T_g$ (°C)	198	164	187	198

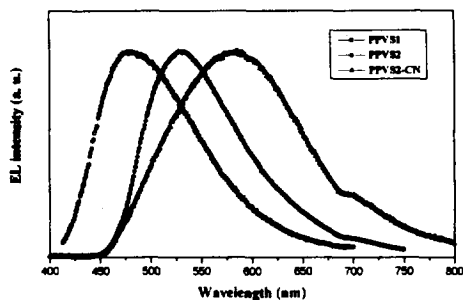


Figure 2. EL Spectra of PPVS polymers.

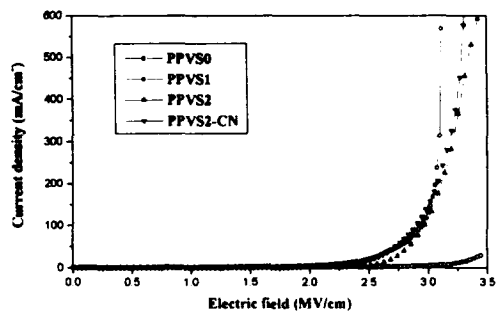


Figure 3. Plots of electric field vs current density for PPVS polymers.

Table 2. Summary of UV-vis. absorption, PL, and EL spectra

	PPVS0	PPVS1	PPVS2	PPVS2-CN
$\lambda_{max} / \lambda_{cut-off}$ (solution)	324 / 375 nm	358 / 423 nm	384 / 451 nm	378 / 443 nm
$\lambda_{max} / \lambda_{cut-off}$ (film)	326 / 388 nm	360 / 443 nm	384 / 488 nm	376 / 464 nm
PL (solution)	400 nm	452 nm	450 nm	463 nm
PL (film)	449 nm	472 nm	526 nm	522 nm
EL	-	478 nm	528 nm	586 nm

Table 3. Summary of HOMO-LUMO energy levels

	PPVS0		PPVS1		PPVS2		PPVS2-CN	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
HOMO (eV)	- 9.39	- 6.23	- 8.81	- 5.69	- 8.54	- 5.38	- 8.88	- 5.83
Band gap (eV)	7.92	3.20	7.34	2.79	7.10	2.54	7.31	2.67
LUMO (eV)	- 1.47	- 3.03	- 1.47	- 2.90	- 1.44	- 2.84	- 1.57	- 3.16

\* Calculated by Hartree-Fock MO methods using PM3 Hamiltonian.