J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 5, October 1998, 710-714

# PPV 발광층 및 전자 수송층을 가진 이종 접합구조 EL 소자의 제작 및 특성

박 이 순† · 한 윤 수 · 김 성 진 · 신 동 수* · 신 원 기* · 김 우 영** · 이 충 훈**

경북대학교 고분자공학과, *창원대학교 화학과, **현대전자(주)
(1998년 3월 26일 접수, 1998년 6월 5일 채택)

# Fabrication and Characteristics of Hetero-junction EL Devices Containing Electron Transport Layer and PPV as Emitting Layer

Lee Soon Park†, Yoon Soo Han, Sung Jin Kim, Dong Soo Shin*, Won Gi Shin*, Woo Young Kim**, and Choong Hun Lee**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
*Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea
**Hyundai Electronics Industries Co., Ltd., Ichon, Kyoungki-do 467-701, Korea
*(Received March 26, 1998; Accepted June 5, 1998)*

요 약: Poly(*p*-phenylene vinylene), PPV를 발광층으로 하고 전자수송층(electron transport layer, ETL)이 도입된 이중 접합구조 유기 전기발광소자(electroluminescence device, ELD)를 제작하고 전기 발광 특성을 조사하였다. 전자 수송제로는 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)를 사용하고 이를 분산시킬 기재 고분자(matrix polymer)로는 stilbene계 공단량체를 포함하는 poly(styrene-co-*p*-vinyl-*trans*-stilbene (PVTS)), poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST)를 합성하였다. 이들 재료를 이용하여 이종 접합구조 ELD를 제조하였으며 poly(styrene-co-PVTS)를 기재 고분자로 쓴 EL 소자가 최대의 휘도를 나타냄을 확인하였다. Poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST) 등 전자 주게 성질을 가진 methoxy기를 함유하는 기재 고분자를 쓴 EL 소자는 전자 수송층이 없는 ITO/PPV/Mg 단층 소자와 휘도가 유사 혹은 낮게 나타났다. Poly(styrene-co-PVTS)를 ETL에 쓴 EL 소자에 있어서 styrene보다 긴 conjugation 길이의 증가가 EL 발광 스펙트럼에 미치는 영향은 크지 않고 실제 발광은 PPV에 의해 주로 일어남이 관찰되었다.

**Abstract:** Organic electroluminescence devices (ELD) with hetero-junction structure were fabricated utilizing poly(*p*-phenylne vinylene) (PPV) as emitting layer and electron transport layer (ETL). 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) was used as an electron transport agent. Copolymers with stilbene type comonomers, such as poly(styrene-co-PVTS), poly(styrene-co-MeO-PVTS) and poly(styrene-co-MeO-ST) were synthesized to be used as a matrix polymer to disperse electron transport agent (PBD). Among the hetero-junction EL devices fabricated with the above materials, the device with poly(styrene-co-PVTS) as matrix polymer for ETL gave the highest luminance (120.7 cd/m$^2$, 13 V). EL devices made with poly(styrene-co-MeO -PVTS) or poly(styrene-co-MeO-ST) matrix exhibited lower luminance than the one with polystyrene matrix and the single layer EL (ITO/PPV/Mg) device.

***Key words:*** *Poly(p-phenylene vinylene) (PPV), Molecularly Doped Electron Transport Layer, Hetero-junction Electroluminescence Device, Spin Coating Method*

## 1. 서 론

멀티미디어 시대에 있어서는 대형화 및 평면화, 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적일 것으로 전망된다. 1987년 Tang이 $\pi$-공액 구조의 색소를 이용하여 유기 전기 발광 소자(electroluminescence device, ELD)를 제작[1]한 이 후, 유기 EL에 대한 연구가 급격히 증가하였다[2-7]. 유기 EL 소자의 발광층으로 사용되는 유기물 색소는 합성 방법이 다양하므로 full color화가 용이한 특성이 있다. 그러나 유기물을 이용한 발광 소자는 강도가 낮고, 소자의 장기 사용시 유기 색소의 내구성에 문제가 있다. 따라서 1990년 영국의 R. H. Friend 팀에 의해 고분자 EL 소자가 개발[8]된 이 후 많은 연구가 뒤따랐으며, 전도성 고분자 중에서 특히 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 및 그 유도체들이 높은 발광 효율, 가공성의 이점 등으로 인해 발광층으로 많이 쓰여지고 있다.

EL 소자의 성능을 향상시키기 위해 소자의 양자 효율을 높이려는 연구[9-11]가 활발히 진행되고 있으며, 이를 위하여 발광층으로 사용된 고분자의 LUMO 준위와 음극의 Fermi 준위를 맞추거나, 전자와 정공이 전극 부근이 아니라 발광층 중앙에서 재결합되도록 전자나 정공의 이동 특성을 조절하는 방법들이 검토되었다. 또한 소자 구조적인 측면에서 밴드 갭이 다른 두 개 이상 이종 접합 구조 EL 소자를 만들어 발광 효율을 높일 수 있음이 보고되었다[9].

PPV를 발광층으로 하고 전자 또는 정공 수송층이 도입된 이종 접합 구조의 고분자 EL 소자의 제작 및 특성에 대하여 전보에 발표를 하였다[12-14]. 이중에서 PPV를 발광층으로 하고 전자 수송제로서 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)를 기재 고분자(matrix polymer)인 polystyrene에 분산시킨 전자 수송층을 가진 이종 접합 고분자 EL 소자가 우수한 발광 특성을 나

† 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)

타내었다.

본 연구에서는 styrene보다 conjugation 길이가 긴 2종류의 stilbene계 단량체를 합성하고 이를 이용하여 styrene과 공중합체를 합성하였다. 그리고 합성된 공중합체를 기재 고분자로 사용하여 전자 수송제(2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD))를 분산시키고 이를 전자 수송층(electron transport layer, ETL)으로 포함하는 이종접합 구조의 EL 소자(ITO/PPV/ETL/Mg)를 제작하고 이들의 발광특성에 대해 조사를 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 재료

Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV)의 합성에 사용된 $\alpha,\alpha'$-dichloro-*p*-xylene과 tetrahydrothiophene은 각각 TCI와 Aldrich Chemical사의 1급 시약을 그대로 사용하였으며 sodium hydroxide 및 hydrochloric acid 수용액은 사용 직전 증류수를 사용하여 제조하였다. 투석(dialysis)에 사용된 cellulose membrane은 Sigma Chemical사의 tubing(cut limit ca. 12,000 g/mol)을 전처리하여 사용하였다. Stilbene계 비닐 모노머 합성 및 정제에 이용된 4-vinylbenzyl-chloride, triethylphosphite, 3,4-dimethoxybenzaldehyde, benzaldehyde, NaH, $NaHCO_3$ 및 $MgSO_4$는 Aldrich Chemical사의 시약급 그대로 이용하였다. 또한 공중합체 합성에 이용된 3,4-dimethoxystyrene (MeO-ST) 및 styrene도 Aldrich Chemical사의 시약급을 그대로 사용하였으며, 라디칼 개시제로 쓰인 2,2-azobisisobutylonitrile (AIBN)은 Wako사의 시약급을 methanol로 재결정하여 사용하였다. 전자 수송재로 사용된 2-(4-biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD)은 TCI사의 시약급을, 기재 고분자로 사용된 polystyrene(Mw = 280,000 g/mol)은 Aldrich Chemical사의 시약을 그대로 사용하였다. 반응용매 및 반응물 정제에 이용된 메탄올, 아세톤, THF, hexane, toluene 및 chloroform 등은 사용직전 탈수, 정제하여 사용하였다. EL 소자의 음극 재료는 순도 99.99% 이상의 Mg를 사용하였다.

### 2.2. PPV 합성

PPV의 합성은 Marase 및 Karaz 등이 발표한 수용액 precursor 법을 이용하였으며[15], PPV precursor 수용액을 spin coating한 후 열변환(thermal conversion)시켜 PPV를 얻었다.

#### 2.2.1. 단량체의 합성

$\alpha,\alpha'$-Dichloro-*p*-xylylene (10.00 g ; 57.12 mmol)과 tetrahydrothiophene (25.00 g ; 283.54 mmol)을 메탄올 (100 mL)에 녹인 후 50 ℃에서 19 hr 동안 교반하면서 질소 기류 하에서 반응시켰다. 반응물을 상온으로 냉각시킨 다음 2 L의 아세톤 (0 ℃)에 부어 침전시켰다. 침전물을 여과하여 회수한 후 상온에서 48 hr 동안 진공 건조하여 PPV precursor의 단량체인 1,4-phenylenedimethylene-bis (tetramethylene sulfonium chloride)를 얻었다.

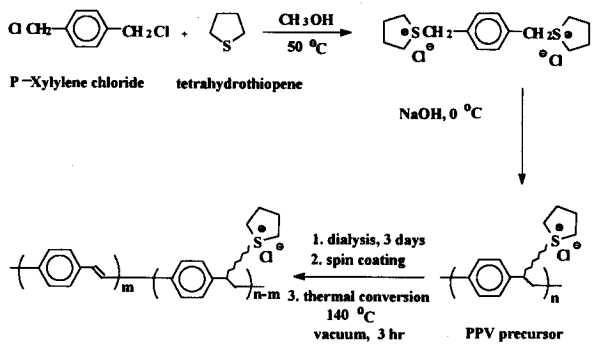
yield : 74%.

$^1$H-NMR ($D_2O$), $\delta$:7.47 (s, 4H, Ar), 4.42 (s, 4H, $CH_2Ph$), 3.37 (m, 8H, $S^+$-$CH_2$), 2.17 (m, 8H, $CH_2$).

Anal. Calcd for $C_{16}H_{24}S_2Cl_2$: C, 54.69; H, 6.88; S, 18.25. Found: C, 54.69; H, 7.26; S, 17.87.

#### 2.2.2. PPV precursor의 합성 및 열변환

1,4-Phenylenedimethylene-bis(tetramethylene sulfonium chloride) (5.0 g, 14 mmol)를 메탄올(30 mL)에 용해시키고 ice-bath를 이용하여 0 ℃로 냉각 시켰다. 이 용액에 sodium hydroxide 수용액(0.4 mol/L, 14 mmol)을 20분 동안에 걸쳐 적하하고 60분 교반시킨 후 반응물에 hydrochloric acid 수용액(0.4 mol/L)을 가하여 약산성 (pH = 6.8)이 되도록 하므로서 반응을 중단시켰다. 남아있는 저분자 물질 및 부산물들을 제거하기 위해 반응물 용액을 튜브형 cellulose membrane에 넣고 증류수가 담긴 용기내에서 3일 동안 투석하였다. 투석에 의해 정제된 PPV precursor 수용액을 ITO 유리 위에 회전 도포하고 건조한 후 140 ℃ 진공 오븐에서 열처리 하여 PPV로 전환시켰다. 이상의 PPV 합성과정을 Scheme 1에 나타내었으며 PPV의 IR 분석은 다음과 같았다.




**Scheme 1.** Synthesis of PPV precursor and thermal conversion to PPV.

IR (KBr), $cm^{-1}$: 3023 (Ar CH), 2930 (aliphatic CH), 964 (*trans* vinylene CH).

### 2.3. Matrix Polymer용 Stilbene계 단량체의 합성 및 공중합

#### 2.3.1. p-Vinyl-trans-stilbene (PVTS) 및 3,4-dimethoxy-4'-vinylstilbene (MeO-PVTS)의 합성

4-Vinylbenzyl chloride(1 eq.)와 triethylphosphite(1 eq.)를 혼합한 후 120 ℃로 승온하여 12시간 반응시켰다. 반응물 중 미반응 triethylphosphite는 감압하여 제거하고, 칼럼 크로마토그래피 (EtOAc/Hexane = 1 : 1)를 사용하여 Horner-Emmons phosphonate [16]를 90%의 수율로 얻었다. 얻어진 Horner-Emmons phosphonate (10.3 g, 40.5 mmol)와 benzaldehyde (2.86 g 27 mmol) 및 NaH (0.38 g, 32.4 mmol)를 THF 50 mL에 용해시켜 36 시간 동안 교반하였다. 반응 완료액을 증류수와 ethyl ether로 추출하고, 유기층을 $NaHCO_3$로 씻어 낸 다음 $MgSO_4$로 건조하였다. 용매를 감압하에서 제거하고 칼럼 크로마토그래피(EtOAc/Hexane = 3 : 1)로 분리하여 순수한 *p*-vinyl-*trans*-stilbene (PVTS)를 얻었다. 또한 3,4-dimethoxy-benzaldehyde (4.48 g, 27 mmol)와 Horner-Emmons phosphonate (10.3 g, 40.5 mmol)를 PVTS 합성과 동일한 조건에서 반응시키고 정제하여 순수한 *trans*-3,4-dimethoxy-4'-vinylstilbene (MeO-PVTS)를 얻었다(Scheme 2 참조).

(a) PVTS

yield : 78%, $\lambda_{max}$: 316.10 nm, THF.

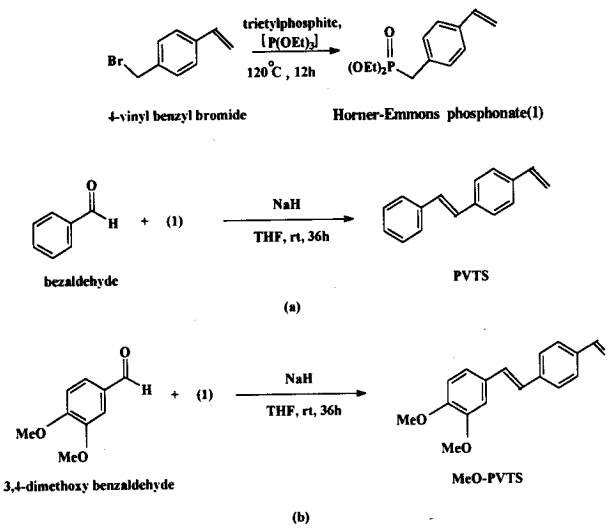
$^1$H-NMR ($CDCl_3$), $\delta$:7.12~7.60 (m, 11H, Ar and CH=CH), 6.72~6.80 (q, 1H, vinyl CH), 5.80~5.29 and 5.28~5.36 (m, 2H, vinyl $CH_2$).

IR(KBr), $cm^{-1}$: 3021 (Ar CH), 2924 (aliphatic CH), 1623 (C=C).

(b) MeO-PVTS

yield : 85%, $\lambda_{max}$: 342.80 nm, THF.

$^1$H-NMR ($CDCl_3$), $\delta$:6.86~7.48 (m, 9H, Ar and CH=CH), 6.68~6.78 (q, 1H, vinyl CH), 5.74~5.80 and 5.23~5.27 (m, 2H, vinyl $CH_2$), 3.91~3.96 (d, 6H, $OCH_3$).




Scheme 2. The synthetic route to (a) PVTS and (b) MeO-PVTS.

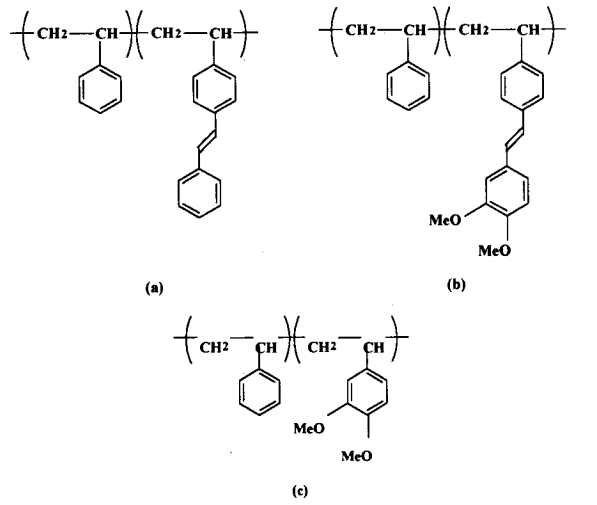


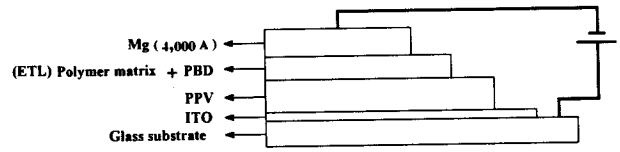

Figure 1. The structures of coploymer as polymer matrix for electron transport layer ; (a) poly(styrene-co-PVTS), (b) poly-(styrene-co-MeO-PVTS), (c) poly(styrene- co-MeO-ST).

IR (KBr), $cm^{-1}$: 3004 (Ar CH), 2929 (aliphatic CH), 1595 (C=C).

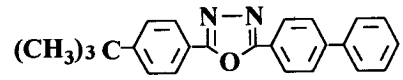
### 2.3.2. Matrix Polymer용 공중합체의 제조

전자수송층 (ETL) 형성을 위한 기재 고분자(matrix polymer)로서 styrene과 PVTS의 공중합체 [poly(styrene-co-PVTS)], styrene과 MeO-PVTS의 공중합체 [poly(styrene-co-MeO-PVTS)] 및 styrene과 MeO-ST (3,4-dimethoxy styrene)의 공중합체 [poly(styrene-co-MeO-ST)] 등의 3종류를 합성하였다.

Styrene(0.12 mol) 및 PVTS(0.06 mol)를 톨루엔에 20 wt %로 용해하고 이 용액에 AIBN 개시제 0.026 g을 가하여 용해시키고 반응기 내부를 질소로 치환시킨후 밀봉하여 80 ℃에서 15 시간 정치 중합 시켰다. 반응액을 메탄올에 가하여 중합체를 침전, 여과, 세척한 후 진공 건조하여 poly(styrene-co-PVTS)를 합성하였다. 동일한 방법으로 styrene 0.12 mol과 MeO-PVTS 0.05 mol을 이용하여 poly(styrene-co-MeO-PVTS)를 합성하였으며, 스티렌 0.12 mol과 MeO-ST 0.075 mol을 이용하여 poly(styrene-co-MeO-ST)를 합성하였다. 이상 ETL 형성에 사용된 3종류 공중합체의 구조를 Figure 1에 나타내었다.




(a) EL device with electron transport layer




(b) PBD

Figure 2. EL device with heterojunction and structure of electron transport agent (PBD).

### 2.4. 이종 접합구조 EL 소자의 제작

초음파 세척된 ITO 유리 위에 PPV precursor 수용액을 적하한 후 500 rpm (10초), 2000 rpm (30초)의 조건으로 회전 도포한 후 이를 진공 용기 내에 장착하고 140 ℃ 감압 (1~2 mmHg) 하에서 3시간 동안 처리하여 PPV precursor를 PPV로 열변환(thermal conversion)함으로서 ITO상에 PPV층 (ITO/PPV)을 형성하였다. 전자 수송층의 형성을 위해 앞 절에서 합성된 각 공중합체와 전자수송제인 PBD를 1 : 1의 비율로 하여 0.1 wt %의 농도로 chloroform에 용해하였다. 이 용액을 ITO/PPV층 위에 적가하여 1000 rpm(5초), 1500 rpm(15초)의 조건으로 회전 도포한 다음 50 ℃ 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. Mg 전극은 진공증착기(Thermal Evaporator System KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 진공도 $2.0\times10^{-5}$ torr 이하에서 electron-beam법으로 증착하였다. 또한 상대평가를 위하여, ETL의 기재 고분자를 polystyrene(Mw = 280,000 g/mol)을 사용하여 위와 동일한 조건으로 EL 소자를 제작하였다. 이상의 과정에 의해 제조된 EL 소자(ITO/PPV/ETL/Mg) 및 PBD의 구조를 Figure 2에 나타내었다.

### 2.5. 측정 및 분석

Bis-sulfonium salt, PVTS 및 MeO-PVTS의 합성을 확인하기 위하여 300 MHz $^1$H-NMR(Varian사, Unify plus 300)을 사용하였으며 용매는 $D_2O$ 및 $CDCl_3$를 사용하였고 내부표준 시료는 TMS를 이용하였다. 또한 합성된 시료의 적외선 스펙트럼은 KBr pellet법으로 Midac FT-IR 분광광도계를 사용하여 2 $cm^{-1}$ resolution으로 구하였다. 각 중간체의 원소분석은 Carlo Elba model 1106 원소분석기를 사용하여 시료중 C, H, S의 함량을 구하였다. 합성된 3종류 공중합체의 분자량은 styragel HR 5E column을 사용하여, 410 differential refractometer와 510 HPLC pump가 부착된 Waters사 GPC로 측정하였다. 이때 THF를 용매로 사용하고 흐름속도를 1.0 mL로 하였으며, polystyrene을 표준시료로 사용하여 공중합체의 수평균 및 중량 평균 분자량을 구하였다. 합성된 공중합체의 조성은 UV 분광분석법으로 구하였으며, 기기로는 Shimadzu UV-2100을 이용하였다. 용매는 THF를 그리고, UV cell은 석영 cell을 사용하였다. 소자의 EL 스펙트럼 측정은 OMA4 CCD detector가 부착된 Optical multichannel analyzer(EG & G. PARC. USA)를 사용하였다. EL 소자의 작동을 위하여는 DC전원 (0~60V) (Dual DC Regulated Power Supply, Model HC-2330A, Hyun Chang Product Co. Ltd)과 pulse (1 kHz, 50% duty cycle) 전원을 인가하였다. 전

**Table 1.** Yield, Copolymer Composition and Molecular Weight of Copolymers

| Copolymer | Yield (%) | Copolymer Composition (stryene : comonomer[1]) (mol %) | $M_w \times 10^{-4}$ (g/mol) |
|---|---|---|---|
| Poly(styrene-co-PVTS) | 26.4 | 71.3 : 28.7 | 19.75 |
| Poly(styrene-co-MeO-PVTS) | 37.2 | 74.4 : 25.6 | 8.73 |
| Poly(styrene-co-MeO-ST) | 29.7 | 86.9 : 13.1 | 7.97 |

[1]comonomer : PVTS, MeO-PVTS and MeO-ST.

류 측정은 Model 8902A Digital Multimeter (Hyun Chang Product Co. Ltd)를 사용하였고, 휘도측정은 Minolta사 luminance meter LS-100에 close-up lense (No. 110, $\phi$ = 40.5 mm)을 부착하여 상온에서 발광소자로 부터 20 cm 떨어진 곳에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 공중합체의 합성 및 조성 분석

합성된 PVTS, MeO-PVTS 및 MeO-ST 단량체와 styrene을 톨루엔 용매에서 각각 공중합하고 공중합체의 조성분석 및 분자량을 측정하였다. 합성된 공중합체의 조성분석은 UV 분광분석법을 이용하였다. 먼저 각각의 모노머(PVTS, MeO-PVTS 및 MeO-ST)를 이용하여 농도에 따른 흡광도 변화를 조사하여 검정선을 확립한 후 공중합체의 UV spectrum을 얻고, 검정선 및 공중합체의 흡광도를 이용하여 공중합체의 조성을 계산하였다. 또한 GPC로 합성된 공중합체의 분자량을 측정하였으며, 그 결과를 공중합체의 조성과 함께 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 분자량 측정결과에서 알 수 있드시 methoxy기를 함유하는 공단량체(MeO-PVTS, MeO-ST)를 사용할 경우 methoxy기를 포함하지 않는 단량체(PVTS)보다 분자량이 낮게 나타났다. 이는 methoxy기에 의한 사슬 이동 반응에 기인한 것으로 생각되었다.

### 3.2. 이종접합구조 EL 소자의 제작 및 휘도 특성

유기 EL 소자는 발광층의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)에 금속 전극으로부터 전자의 주입 및 HOMO(the highest occupied molecular orbital) level로부터 전자의 이탈에 의한 정공의 주입이 이루어지고 이들의 재결합 에너지에 의해 singlet exciton이 형성되며 exciton이 기저상태로 천이될 때 가시광 영역의 빛을 내게 된다. 유기 EL 소자의 휘도 및 발광 효율과 관련하여 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 낮거나 또는 계면에서의 소실로 인하여 exciton 생성 효율이 낮아진다고 알려져 있다. 따라서 음극 전극과 발광층 사이에 전자 수송층 (ETL)을 형성하여 음극에서 주입되는 전자의 발광층으로의 전달을 용이하게 하고 양극에서 발생되는 정공을 발광층에 가두어 둠으로서 발광층에서 전자와 정공의 결합에 의한 exciton 형성효율을 높이는 것이 가능하다[17]. 이를 위하여는 전자 수송제의 기능을 갖는 저분자 화합물의 구조뿐 아니라 이를 분산시킬 기재 고분자의 구조도 영향을 미치게 된다. 전보의 연구결과에서 기재 고분자로서 polystyrene을 사용하였을 때 EL 소자의 휘도가 PMMA, polycarbonate 등 다른 고분자보다 높게 나타났기 때문에, 합성된 stilbene계 단량체와 styrene을 사용하여 poly(styrene-co-PVTS), poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST)의 세 종류의 공중합체를 얻고 여기에 전자 수송제로서 PBD를 분산시켜 고분자 ETL층을 가진 이종 접합구조 EL 소자를 제작하였다. 또한 기준 소자로서 polystyrene을 기재 고분자로 사용한 ITO/PPV/PS-PBD/Mg 소자 및

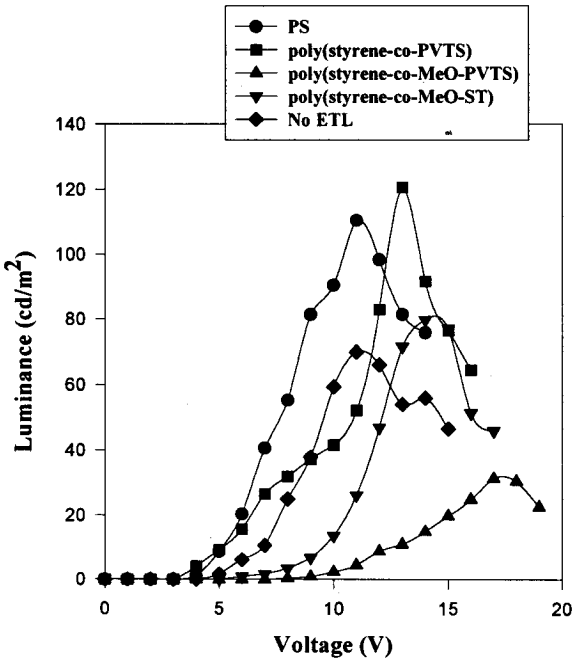



**Figure 3.** Luminance vs. voltage profile of ITO/PPV/ETL/Mg device.

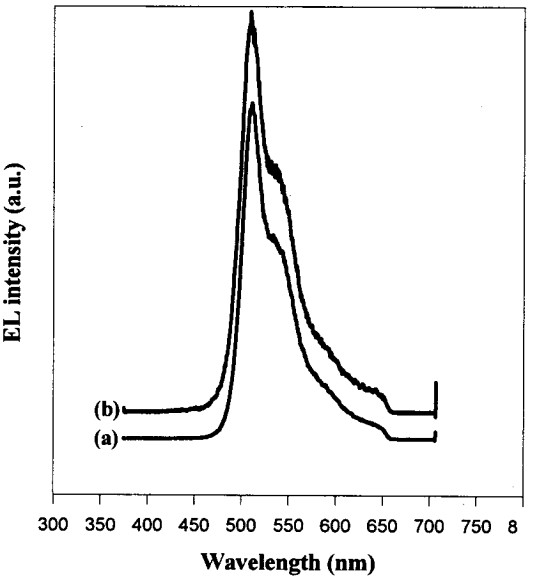



**Figure 4.** EL spectra of (a) ITO/PPV/Mg and (b) ITO/PPV/ETL/Mg EL device.

전자수송층이 없는 ITO/PPV/Mg 소자를 제작하였다. 이상과 같이 제작된 5종의 EL 소자에 대한 전압-휘도 특성을 평가하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 알수 있듯이 ETL용 기재 고분자로서 poly-(styrene-co-PVTS)를 사용하였을 경우 휘도(120.7 cd/m$^2$, 13 V)가 ITO/PPV/Mg 소자(70.06 cd/m$^2$, 11 V)뿐 아니라 ETL층의 기재 고분자로 polystyrene을 사용한 ITO/PPV/PS-PBD/Mg 소자 (115.2 cd/m$^2$, 11 V)보다 높게 나타났는데 이것은 PVTS 공단량체의 conjugation 길이 증가에 따른 전자 이동도의 증가 및 PVTS 반복

단위 자체의 EL 발광 휘도에의 기여 때문으로 생각되었다. 한편 methoxy기를 가지는 poly(styrene-co-MeO-PVTS)를 기재 고분자로 사용한 소자(28.19 cd/m$^2$, 14 V) 및 poly(styrene-co- MeO-ST)를 사용한 소자 (79.85 cd/m$^2$, 14 V)의 경우는 휘도가 낮고 최대휘도를 나타내는 전압도 높게 나타났다. 기재 고분자로 사용된 공중합체 내에 MeO-PVTS 및 MeO-ST 반복단위 함량이 30 mol % 이하로 낮음에도 불구하고 polystyrene 단독 중합체보다 휘도가 낮게 나타난 것은 전자 밀어내는기의 성질을 가진 methoxy기의 존재로 인해 음극으로부터의 전자의 주입이 저하됨과 동시에 정공의 음극으로의 이동을 방지하는 기능도 저하한 것으로 해석을 하였다.

Poly(styrene-co-PVTS)를 이용하여 제작된 이종 접합구조 소자와 ITO/PPV/Mg 소자의 EL spectrum을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 510 nm의 최대 발광 피이크에 큰 변화가 없는 것으로부터 poly(styrene-co-PVTS)의 conjugation 길이 증가가 EL 발광 스페트럼에 영향은 크지 않고 실제 발광은 PPV에 의해 주로 일어남을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

PPV를 발광층으로 하고 전자수송층(ETL)을 갖는 이종 접합구조의 EL 소자(ITO/PPV/ETL/Mg)를 제작하였으며, 관련된 재료의 합성, 분석 및 제작된 EL 소자의 특성을 평가한 결과는 다음과 같았다.

1) 전자 수송제인 PBD를 분산시키기 위한 기재 고분자 중에서 poly(styrene-co-PVTS)가 methoxy기를 포함하는 poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST)들보다 분자량이 높게 나타났다.

2) 전자 수송층(ETL)용 기재 고분자로서 PS, poly(styrene-co-PVTS), poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST)를 이용하여 제작된 이종접합 구조의 EL 소자 중에서 poly-(styrene-co-PVTS)를 쓴 경우가 최대의 휘도를 나타내었으며, poly(styrene-co-MeO-PVTS) 및 poly(styrene-co-MeO-ST) 등 공중합체내에 methoxy기를 포함하는 기재 고분자를 쓴 경우는 polystyrene을 기재고분자로 쓴 EL 소자보다 휘도가 감소하였다.

3) Poly(styrene-co-PVTS)를 ETL용 기재 고분자로 사용한 경우 conjugation 길이 증가가 EL 발광 스페트럼에 영향은 크지 않고 실제 발광은 PPV에 의해 주로 일어남을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 '96년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610(1989).
3. H. Okii, H. Hara, and Y. Ohba, Jpn. *J. Appl. Phys.*, **31**, L416 (1992).
4. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489(1989).
5. T. Tsutsui, C. Adachi, and S. Saito, *Synth. Metals*, **41~43**, 1193(1991).
6. Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3250(1993).
7. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332(1995).
8. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, R. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539(1990).
9. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982(1991).
10. C. Zhang, H. V. Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H. W. Schmidt, and A. J. Heeger, *Synth. Metal*, **62**, 35(1994).
11. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradly, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628(1993).
12. L. S. Park, K. S. Shin and S. K. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **295**, 43(1997).
13. L. S. Park, K. S. Shin, S. J. Kim and D. S. Shin, *Polymer (Korea)*, **21**, 4, 590(1997).
14. L. S. Park, S. J. Kim, Y. S. Han, D. S. Shin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (submitted).
15. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, and R. W. Renz, *Polymer*, **28**, 56 (1987).
16. J. P. Mcelhanon, H. Escober, M. J. Wu, U. Chaudry, C. L. Hu, D. V. Mcgrath, *J. Org. Chem.*, **62**, 908(1997).
17. A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenhna, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, and I. D. W. Samuel, *Synthetic Metals*, 55-57(1993), 4031-4040.