

# Biphenyl 구조를 가진 새로운 청색 유기 발광 재료의 합성 및 EL 효율과 이동도의 관계에 대한 연구

이태훈, \*\*류정이, \*\*김태훈, 남장현, \*박성수, \*\*손세모  
부경대학교 대학원 인쇄공학과, \*부경대학교 공과대학 응용화학공학부,  
\*\*부경대학교 공과대학 화상정보공학부

## Synthesis of New Blue OLEDs with Biphenyl Structure and Relationship between EL Efficiency and Drift Mobility

*Tae-Hoon Lee, \*\*Jung-Yi Ryu, \*\*Tae-Hoon Kim,  
Jang-Hyun Nam, \*Seong-Soo Park, \*\*Se-Mo Son*

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School, Pukyong National University,  
\*Division of Applied Chemical Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,  
\*\*Division of Image and Information, College of Engineering, Pukyong National University

### Abstract

Organic electroluminescent devices are light-emitting diodes in which the active materials consist entirely of organic materials. Recently, many fluorescent organic materials have been reported and the study on synthesis and application of new organic light-emitting materials has been demanded. This paper reports the optical and electrical characteristics of OLEDs using novel polymers containing biphenyl structure. First, Optical properties of novel light-emitting biphenyl derivatives doped with poly(9-vinyl carbazole)(PVK) are emitted blue, bluish green color, which is attributed to the overlap area between PL spectrum of host(PVK) and absorption spectra of guests(polymer). This is correspondent with Förster energy transfer process in the blends. And, OLED devices were fabricated using poly(3,4-ethylenedioxy thiophene) (PEDOT) as a hole injection material and tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>) as an electron transporting material. EL

devices fabricated as ITO/PEDOT/PVK doped with biphenyl derivatives/Alq<sub>3</sub>/Li:Al and I-V-L characteristics and emitting efficiency of EL devices were examined. Finally, the drift mobility of PVK doped with biphenyl derivatives and Alq<sub>3</sub> were measured by TOF technique varying applied electric field. EL efficiency was increased as the ratio of hole mobility of PVK doped with biphenyl derivatives and electron mobility of Alq<sub>3</sub> was close to one.

## 1. 서 론

차세대 디스플레이 소자로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자는 면 발광 소자로서 시야각이 넓고, 박막화가 가능하여 벽걸이형이나 휴대용으로 응용 가능하고 고 휘도의 발광을 얻을 수 있다. 또한 응답속도가 CRT(Cathode-Ray Tube)와 같은 수준으로 빠르며 구동전압이 낮고 RGB 발광색의 선택이 용이하다. 이러한 이유로 유기 전계 발광 소자는 현재 평판 디스플레이의 주류인 액정 디스플레이와 비교해서 여러 가지 우위성을 가지며 차세대 평판 디스플레이 소자로서 기대되고 있다.<sup>1)~4)</sup>

유기 전계 발광 소자는 1963년 Pope, Kallmann, Magnate 등에 의해 안트라센 (anthracene)의 단결정에서 처음으로 발견되었으나 단결정의 두께에 의하여 100V 이상의 구동전압이 필요하여 디스플레이 소자로서 효용이 떨어지는 결과를 가져왔다. 그 후 지속적인 연구가 진행되어 Vincett 등에 의해 진공 증착법으로 비정질 안트라센 박막을 형성하는데 성공하여 유기 발광 소자의 제작에 새로운 가능성을 제시하였으며, 오늘날까지 유기 전계 발광 소자의 제작에 박막 형성을 위한 표준 방법으로 사용되고 있다.

현재 전 세계적으로 소자의 구조, 소자의 작성방법(진공 증착 방법, 스핀 코팅법 등), 유기 재료의 선택, 전극 재료의 선택, 발광효율의 개선, 내구성의 개선, 발광색의 선택 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이에 본 논문은 유기 전계 발광 소자용 형광체 합성과 이를 이용한 발광 효율 개선 방법에 대한 연구로서 biphenyl를 기본 구조로 가지는 고분자 3종의 청색 유기 전계 발광 재료를 합성하고, 청색 발광의 정공 수송물질로 쓰이는 PVK(poly 9-(vinylcarbazole))에 각각을 도핑 하여 에너지 이동 현상에 대해 알아보고자 하였다. 소자의 구조는 양극전극, 정공 주입층, 발광층, 전자 수송층, 음극전극으로 이루어졌으며 양극전극으로는 ITO(Indium Tin Oxide), 정공 주입층으로는 PEDOT(poly(3,4-ethylene dioxythiophene)), 전자 수송층으로는 Alq<sub>3</sub>, 음극전극으로는 알루미늄(Al)과 리튬(Li) 합금을 사용하였으며, 각 소자에 사용한 물질들의 이동도(drift mobility) 특성을 알아보기 위해 Time-Of-Flight 측정 방법을 이용하여 합성한 유기물의 도핑에 따른 정공 및 전자의 이동도를 측정하였다.<sup>5)~11)</sup> 이러한 결과를 종합하여 유기물 도핑 농도에 따른 EL(Electroluminescence)

발광 효율과 이동도와의 상관관계에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 박막 재료

본 연구에 도핑 물질 및 유기 전계 발광 물질로 사용한 bi-phenyl기를 기본 구조를 가진 고분자 3종은 실험실에서 직접 합성하여 사용 하였다.

발광 및 고분자 매트릭스(matrix) 재료로 사용한 분자량 1,000,000이상의 PVK와 전자 수송 재료 및 발광 재료로 쓰인 Alq<sub>3</sub>는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 정공 주입 재료로는 PEDOT:PSS (Baytron P, Al 4083, Starck GmbH, Leverkusen, Germany)를 사용하였다.

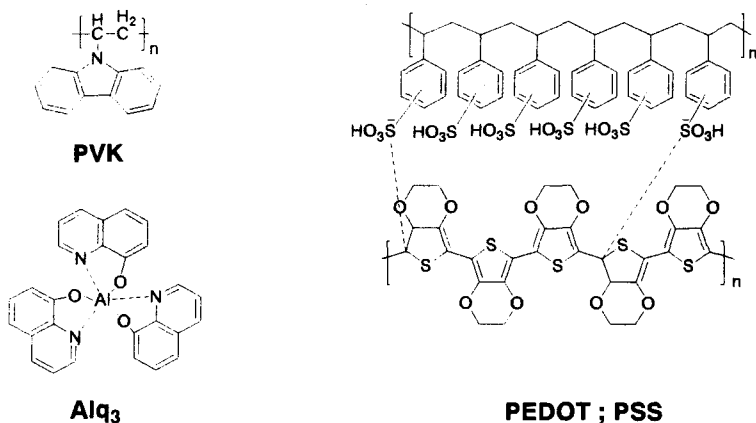


Fig. 1. Chemical structure of materials in study.

### 2-2. 시료 및 측정기기

본 연구에 사용한 시약은 Aldrich Chemical사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용 하였다. 그리고 용매로 사용한 chloroform, benzene, Dichlorobenzene, Dichloromethane은 Junsei chemical사의 특급시약을 사용하였다.

시료의 측정 기기로는 DSC thermogram (DSC 60 SHIMATSU Co., Ltd.), 400MHz <sup>1</sup>HNMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL社(Japan)), UV 분광 광도계 (M-3150, Shimadzu Co., Ltd.), Fluorescence Spectrophotometer (F-4500 Hitachi Co., Ltd.), cyclic voltammogram (WPG-200 WonA-tech Co., Ltd.), Electroluminescence: current/voltage source (Keithley-238), optical power meter (Newport 818-SL), optical detector (Topcon BM-7), Time-of-flight: nitrogen gas laser (337nm, 3-ns duration, 0.1 mJ/pulse), DC Power supply (Unicorn, VP300), Digital oscilloscopes (Lecroy Co.,

Waverunner LT 322)를 사용하여 측정하였다.

### 2-3. 고분자 중간체 합성

#### 2-3-1. 4,4'-Bis-(methoxymethoxy)biphenyl 중간체 합성 (1)

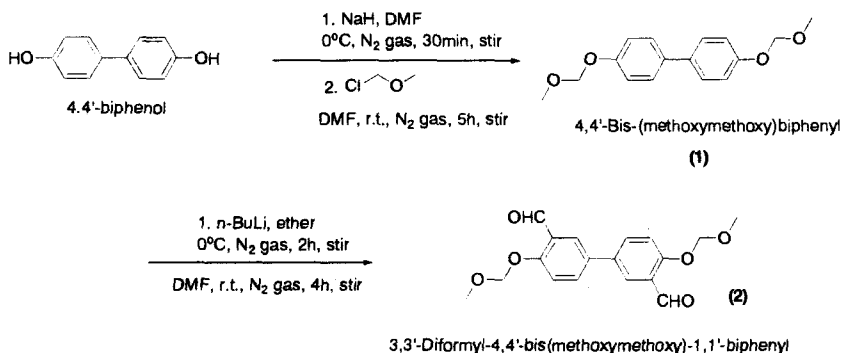
삼구 둥근 바닥 플라스크에 0℃ 이하의 질소분위기 하에서 NaH와 DMF의 혼합액을 넣은 뒤 4,4'-biphenol(3.72g, 0.02mol)을 천천히 적하(dropping)한 후, 0℃ 이하의 온도를 유지하면서 30분간 교반한다. methoxymethyl chloride(3.65ml, 0.048mol)를 DMF에 희석시킨 용액을 천천히 적하하고 실온에서 5시간 동안 교반 한 후 증류수(H<sub>2</sub>O)를 넣어 반응을 종료시킨다. hexane과 ethylacetate로 수회 반복 재결정을 하여 65% 수율의 흰색 고체 결과물을 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 3.3897(s, 6H), 5.2135(s, 4H), 7.0708-7.0923(d, 4H, J=0.0215)

#### 2-3-2. 3,3'-Diformyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (biphenyl - intermedia te)의 합성 (2)

삼구 둥근 바닥 플라스크에 4,4'-Bis-(methoxymethoxy)biphenyl(1)(2.7g, 0.01mol)와 ether에 넣고 교반하면서 질소 분위기 상태에서 n-BuLi(2.5M in hexane, 9ml, 0.022mol)을 천천히 주입한다. 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 0℃ 까지 냉각시키고 DMF(1.85ml, 24mmol)을 천천히 주입한다. 주입이 끝난 후, 실온까지 온도를 올려 4시간 동안 교반하고 포화 NH<sub>4</sub>Cl수용액 50ml를 넣어 반응을 종료시킨다. ethylacetate와 hexane으로 수회 재결정을 하여 50% 수율의 연 노랑색 고체 결과물을 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) :3.4599(s, 6H), 5.4162(s, 4H), 7.3927-7.4147(d, 2H, J=0.0220), 7.9331-7.9395(d, 2H, J=0.0064), 7.9615-7.9899(dd, 2H, J=0.0064, J=0.0064), 10.4417(s, 2H)

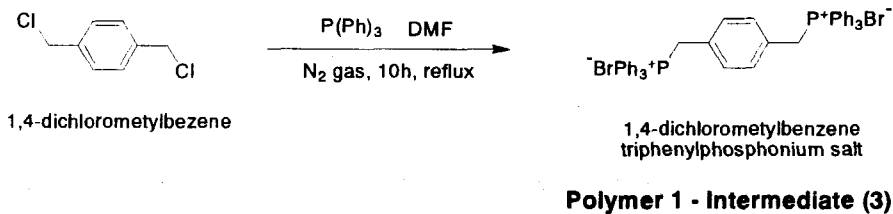


#### Biphenyl - Intermediate

Scheme 1. Synthetic scheme of biphenyl intermediate.

### 2-3-3. 1,4-Dichloromethylbenzene triphenylphosphonium salt (P1-interme diate)의 합성 (3)

삼구 둥근 플라스크에 1,4-dichloromethylbenzene(9g, 0.05mol)을 DMF에 완전히 녹인 후 실온에서 질소 분위기 상태에서 triphenylphosphine (30.4g, 0.11mol)을 천천히 넣는다. 100℃에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시킨다. 일구 삼각 플라스크에 차가운 ether 500ml를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 결과물을 95% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>HNMR(DMSO, ppm) : 5.14-5.18(d, 4H, J=0.04), 6.81(s, 4H), 7.66-7.92(m, 30H)



Scheme 2. Synthetic scheme of polymer 1 intermediate.

### 2-3-4. 9,9'-Di-n-octylfluorene의 합성 (4)

삼구 플라스크에 Fluorene(8g, 0.05mol)과 DMSO의 혼합액을 넣은 뒤 질소 상태에서 tetrabutyl ammonium bromide(TBAB)과 50wt%의 NaOH 수용액을 넣고 교반한다. 완전히 용해된 후 1-octylbromide(19g, 0.1mol)를 넣고 실온에서 2시간 동안 교반한 후 차가운 얼음물에 반응물을 부어 반응을 종결 시킨다. ether로 유기물 층을 추출한 후, MgSO<sub>4</sub>로 건조하고 필터 후 ether를 제거하였다, 이 결과물을 hexane으로 flash chromatography를 하여 끈기가 있는 투명한 액상의 결과물을 92%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0.45-1.02(m, 30H), 1.32-1.35(m, 4H), 7.23-7.45(m, 8H)

### 2-3-5. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene의 합성 (5)

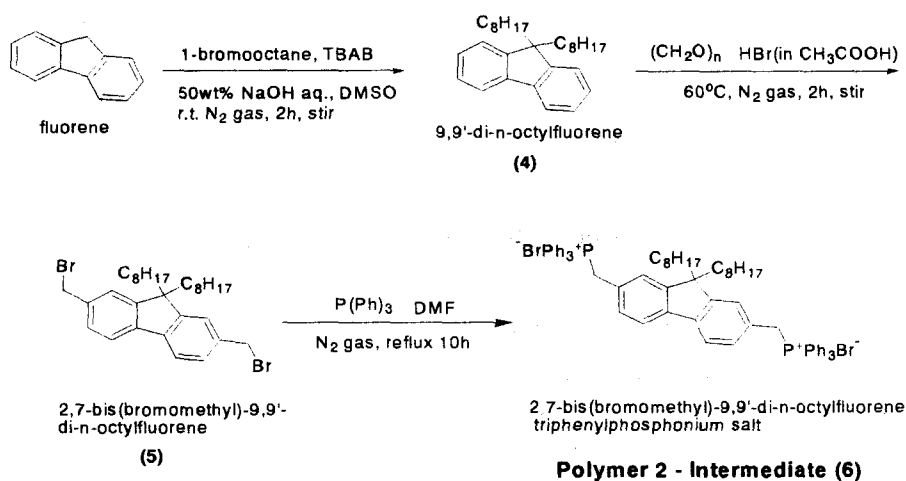
삼구 플라스크에 9,9'-di-n-octylfluorene(4)(7.8g, 0.02mol)과 paraformaldehyde를 넣고 교반한다. 질소 분위기 상태에서 HBr(30% solution in CH<sub>3</sub>COOH)를 천천히 투입하고 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 온도를 실온까지 떨어뜨리고, 찬 얼음물에 천천히 투입하여 반응을 종결 시킨다. chloroform으로 유기물층을 추출하고, 물로 3회 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 건조한다. 필터 후 chloroform을 제거하고 hexane으로 flash chromatography를 하여 끈기가 있는 투명한 액상의 결과물을 88%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0.51-1.11(m, 30H), 1.35-1.42(m, 4H), 4.62(s, 4H), 7.32-7.48(d, 4H), 7.61-7.66(d, 2H)

### 2-3-6. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene triphenylphosphonium salt (P2-intermediate)의 합성 (6)

삼구 플라스크에 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene(5)(5.8g, 0.01mol)을 넣고 DMF를 이용하여 완전히 녹인 후 triphenylphosphine(5.7g, 0.022mol)을 천천히 넣고, 100°C에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시킨다. 차가운 ether 500ml를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 결과물을 92%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(DMSO, ppm) : 0.78-1.19(m, 30H), 1.46-1.50(m, 4H), 5.28-5.32(d, 4H), 6.91-6.93(d, 2H), 7.09(d, 2H), 7.63-7.93(m, 32H)



Scheme 3. Synthetic scheme of polymer 2 intermediate.

### 2-3-7. 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene의 합성 (7)

4-Methoxybenzene (12g, 0.05mol)을 아세톤에 녹인 후 질소 분위기 하에서 potassium carbonate(10.4g, 0.075mol)을 넣어 준다. 30분간 환류한 후 2-ethylhexyl bromide을 천천히 주입하고 12시간 동안 환류 한다. 반응이 종료되면 온도를 실온까지 냉각시킨 후 필터하고 용매를 제거한다. 실리카겔로 충전된 컬럼관을 이용하여 hexane으로 용출시켜 투명한 액상의 결과물을 80%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0.9344-0.9747(m, 6H), 1.3221-1.5909(m, 8H), 1.7146-1.7898(m, 1H), 3.7822(s, 3H), 3.8340-3.8360(d, 2H), 6.8598-6.8652(d, 4H, J=0.0054)

### 2-3-8. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene의 합성 (8)

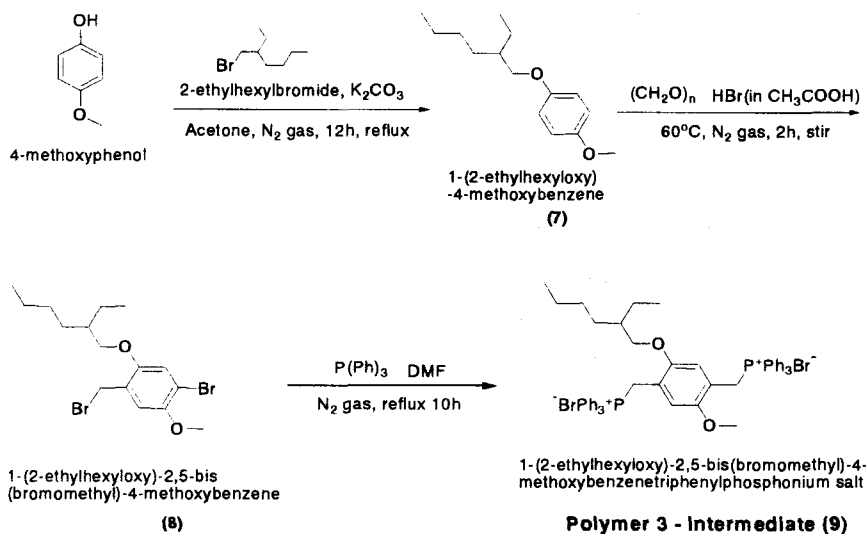
1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene(7)(10g, 0.0424mol)과 para-formaldehyde (6.4g, 0.21mol)의 혼합물에 질소를 주입하면서 hydrogenebromide (30wt% solution in acetic acid, 20.24ml)을 천천히 주입한다. 12시간 동안 60℃에서 교반한 후 실온까지 냉각시키고 얼음물에 천천히 붓는다. 용매를 제거한 후, ethylacetate와 hexane의 혼합 용매로 flash chromatography를 하여 흰색 결과물을 82%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) : 0.9146-0.9516(m, 6H), 1.3232-1.3427(m, 4H), 1.4240-1.5758 (m, 4H), 1.7250-1.7848(m, 1H), 3.8639(s, 3H), 3.8733-3.8867(d, 2H), 4.5298(s, 4H), 6.8588-6.8669(d, 2H, J=0.0081)

### 2-3-9. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene triphenyl phosphonium salt (P3-intermediate)의 합성 (9)

1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene(8)(8.2g, 0.02mol)을 DMF에 완전히 녹인 후 triphenylphosphine(10.5g, 0.04mol)을 천천히 넣고, 100℃까지 승온한다. 100℃에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시키고, 차가운 ether 500ml를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 결과물을 95%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>HNMR(DMSO, ppm) : 0.71-0.89(m, 6H), 1.05-1.09(m, 8H), 1.19-1.23(m, 1H), 2.82 (s, 3H), 2.96(s, 2H), 4.90-4.96(d, 4H), 6.45-6.46(d, 1H), 6.66-6.67(d, 1H), 7.57-7.92 (m, 30H)



Scheme 4. Synthetic scheme of polymer 3 intermediate.

### 2-4. 고분자의 합성 (P1, P2, P3)

Biphenyl-monomer(7.3g 2.2mmol)와 P1, P2, P3중간체(2.2mmol)를 ethanol(40ml) 과 chloroform (20ml)의 혼합용매에 용해시킨 후 argon 가스 분위기 하에서 sodium ethoxide (21wt% solution in ethanol, 2.47ml, 6.6mmol)을 천천히 주입한다.

실온에서 12시간 동안 교반한 후 chloroform 300ml을 넣어 희석 시킨다. 물로 여러 번 세척한다. 이것을 MgSO<sub>4</sub>로 건조한 후 필터하고 클로로포름을 제거하면 끈적한 반응물이 얻어진다. 이것을 10ml의 THF에 다시 용해시킨 후 500ml의 메탄올을 교반하면서 이 THF 용액을 천천히 떨어뜨리면 결정이 석출 된다. 이것을 감압 필터한 후 용매를 제거하고, 메탄올로 수회 세척하여 결과물(P1, P2, P3)을 얻을 수 있었다.

**Polymer 1** 수율 : 50%, pale green solid

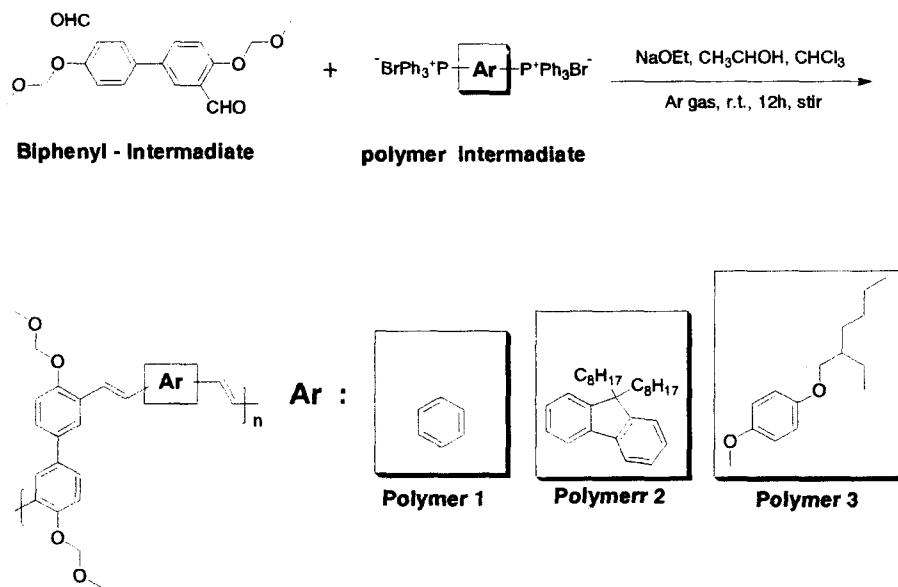
<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) 3.5077-3.5649(m, 6H), 5.2367-5.3066(m, 4H), 6.3179-7.2318(m, 6H), 7.2842-7.6504(m, 4H)

**Polymer 2** 수율 : 35%, pale green crystal

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) 0.7779-0.8541(m, 6H), 0.9458-1.2274(m, 24H), 1.9498-1.9753 (m, 4H), 3.3513-3.5840(m, 6H), 5.2364-5.2364(m, 4H), 6.5931-7.2496(m, 6H), 7.3013- 7.6346(m, 4H)

**Polymer 3** 수율 : 42%, pale yellow crystal

<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) 0.8746-0.9378(m, 6H), 1.2570-1.5728(m, 8H), 1.7340-1.7351(m, 1H), 3.4651-3.5658(m, 6H), 3.9469(s, 3H), 3.9603(s, 2H), 5.1813-5.3136(m, 4H) 6.5120-7.2435(m, 6H), 7.266-7.6998(m, 4H).



Scheme 5. Synthetic scheme of polymer derivative.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. GPC를 이용한 분자량 측정

고분자를 THF용매(HPLC Grade)에 녹여 membran filter 로 불순물을 제거 한 후 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 분자량을 측정하였다. 합성한 고분자의 수 평균 분자량(Mn)과 무게 평균 분자량(Mw)은 table 1과 같다. 분자량과 그 분포가 낮게 나타난 것은 고분자 중합 과정에서 중합 속도의 제어가 빠르게 진행하여 올리고머의 상태로 생성 되었으며, 그중 P2의 경우가 가장 높음을 알 수 있었다. 또한 올리고머 상태이기 때문에 용해도가 매우 좋아지는 장점을 가지게 할 수 있었다.

Table 1. GPC data sheet

	Mw	Mn	PDI
P1	2754	1659	1.66
P2	6434	4141	1.55
P3	4666	1541	3.03

#### 3-2. 고분자 도핑시의 광학적 특성

P1을 1, 3, 5wt%로 혼합하여 흡광도 및 발광 특성을 fig. 2에 나타내었다. 우선 흡수 스펙트럼에서의 변화는 P1의 흡수 영역은 PVK에 도핑 함으로써 P1만의 흡수 파장은 나타나지 않음을 볼 수 있었으며, 발광 파장에서는 PVK 및 P1의 발광 파장이 아닌 450nm 부근에 새로운 발광 파장이 나타났으며, 도핑 농도의 증가에 따라 강도가 증가함을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 에너지 이동 이론 중의 하나인 Förster energy transfer 이론에 부합 되는 350~420nm에서 PVK의 발광 파장과 P1의 흡수 파장이 오버랩(overlap)됨으로써 이 부분에서 도너(donor) 역할의 PVK 의 여기 된 폴라론이 바닥상태로 떨어질 때 에너지가 억셉터(accepter)인 P1로 에너지가 전달되어 폴라론이 여기 된 상태가 되어 다시 바닥상태로 떨어짐으로써 P1의 발광 파장에 가까운 영역에서 새로운 발광 스펙트럼이 나타난 것으로 사료된다.

P2의 흡수 및 발광 스펙트럼을 fig. 3에 나타내었다. P1과 마찬가지로 PVK에 혼합 시 P2의 흡수 영역은 나타나지 않았으며, 발광 파장은 420~450nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났다. 마찬가지로 Förster energy transfer 이론에 부합되는 350~430nm에서 PVK의 발광 파장과 P2의 흡수 파장이 오버랩(overlap)됨으로써 에너지 이동이 일어나 P2의 발광 파장에 가까운 새로운 발광 스펙트럼 나타났다. P3의 흡수 및 발광 스펙트럼

을 fig. 4에 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 350~455nm 부근에서 P3의 흡수영역과 PVK의 발광 영역이 오버랩(overlap)되어 470nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났으며, 이는 Förster energy transfer 이론으로 설명되어 진다.

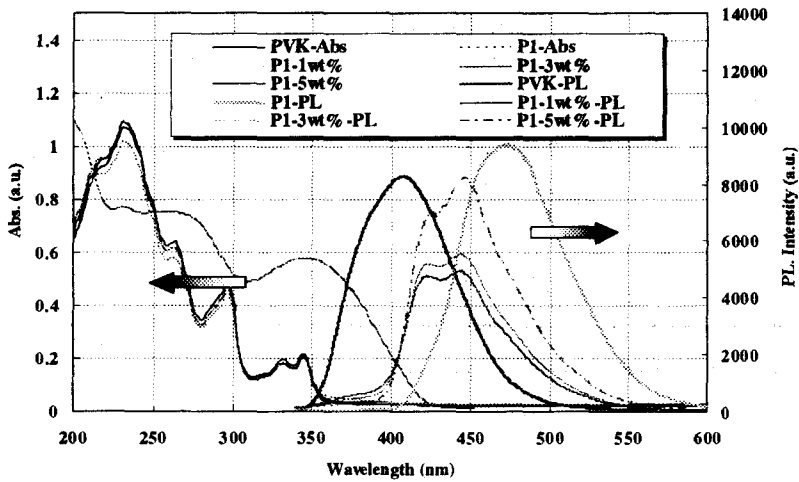


Fig. 2. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : polymer 1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

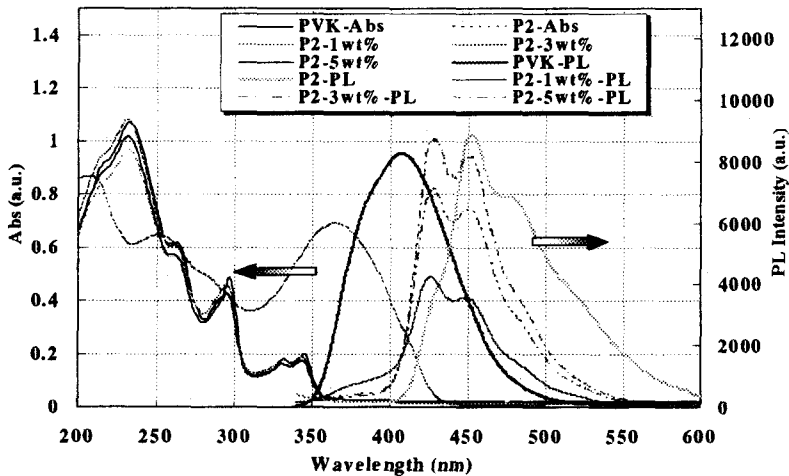


Fig. 3. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : polymer 2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

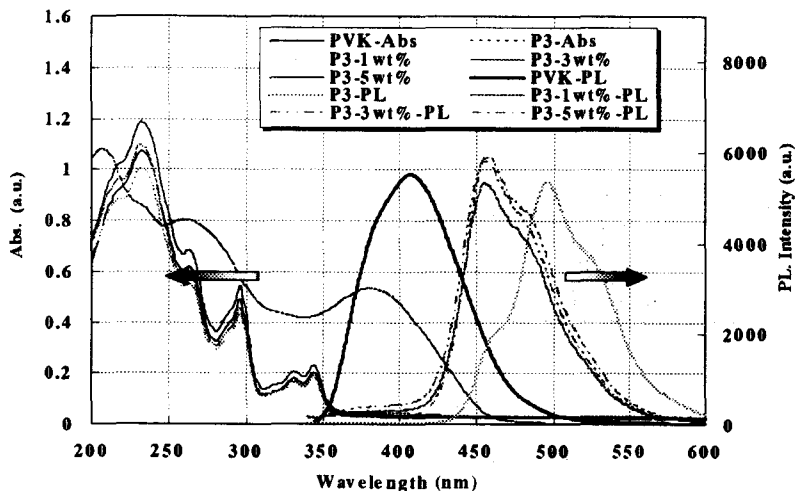


Fig. 4. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : polymer 3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

Table 2. UV/vis. abs., PL, and band gap data of each material and doping sample

	P1	PVK + P1	P2	PVK + P2	P3	PVK + P3
Max abs (nm)	350	235	368	235	385	235
Max PL (nm)	467	450	450	430	497	460
Band gap(eV)	2.97	2.97	2.88	2.88	2.88	2.88

### 3-3. 순환 전압-전류 측정 결과

순환 전압-전류 법을 이용하여 물질의 에너지 밴드 갭을 알아보고 UV/vis 흡광도 측정 결과와 비교하여 밴드 갭을 다음과 같이 나타내었다. 이 밴드 갭을 얇으므로 보다 효과적으로 발광 효율을 높일 수 있으므로 물질의 에너지 갭을 측정 하는 것이 중요하다.

Fig. 5에 합성 유기물의 에너지 밴드 갭을 나타내었다. 측정 결과를 분석 한 결과 polymer 1, 2, 3 중에 전자 주입이 원활히 이루어지기 위해서는 Alq<sub>3</sub>의 LUMO준위인 2.84eV보다 낮으면서 가장 근접한 준위를 가지는 물질일수록 전자의 주입이 원활한데 P2 > P1순으로 근접 했으며 P3의 경우는 Alq<sub>3</sub>의 LUMO준위 보다 높아 전자 주입 시 장벽의 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다. 정공 주입을 살펴보면 PEDOT의 HOMO 준위 값 5.0eV에 근접하면서 높을수록 정공의 주입이 원활히 이루어진다. P2 > P1 > P3 의 순으로 근접한 수치가 나왔으며, 이러한 결과로 OLED 소자 구성할 때 각각의 재료

선택 시 중요한 요소인 HOMO, LUMO 준위 값을 알 수 있었으며, 이를 통해 P2가 OLED 특성에서 우수한 효율을 나타낼 것으로 간접적으로 예상할 수 있었다.

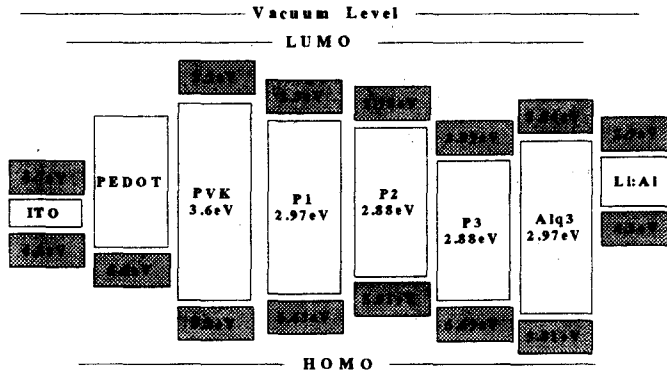


Fig. 5. Energy band diagram of materials.

### 3-4. 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성 분석

#### 3-4-1. PVK + Polymer 1 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Polymer 1(1, 3, 5wt%) / Alq<sub>3</sub> / Al:Li)의 특성 곡선을 fig. 6에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 인가 전압 25V 일 때 각각 1wt% : 151, 3wt% : 119, 5wt% : 309 A/m<sup>2</sup>의 값이 나타났으며, 휘도는 1wt% : 107, 3wt% : 73, 5wt% : 284 cd/m<sup>2</sup>를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 14V에서 나타났다. 또한 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 30V에서 최대 휘도값 890cd/m<sup>2</sup>를 나타내었다.

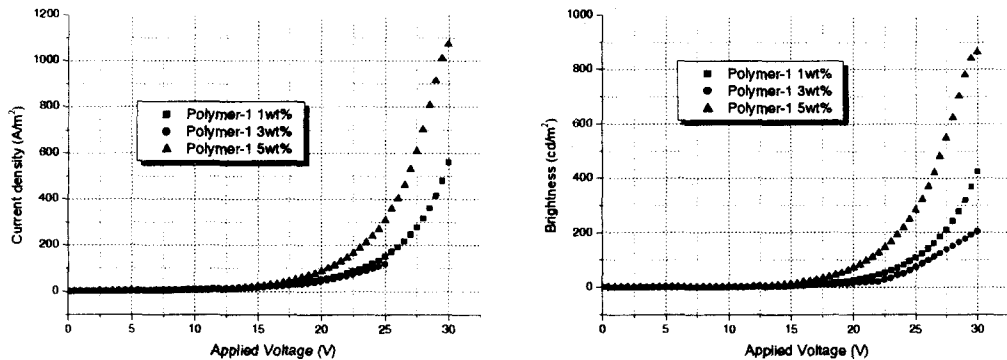


Fig. 6. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq<sub>3</sub>/Al:Li.

### 3-4-2. PVK + Polymer 2 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 PVK+Polymer 2(1, 3, 5wt%)의 특성 곡선을 fig. 7에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 189, 3wt% : 140, 5wt% : 738 A/m<sup>2</sup>의 값이 나타났으며, 휘도는 1wt% : 194, 3wt% : 94, 5wt% : 765 cd/m<sup>2</sup>를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 12V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 765cd/m<sup>2</sup>를 나타내었다.

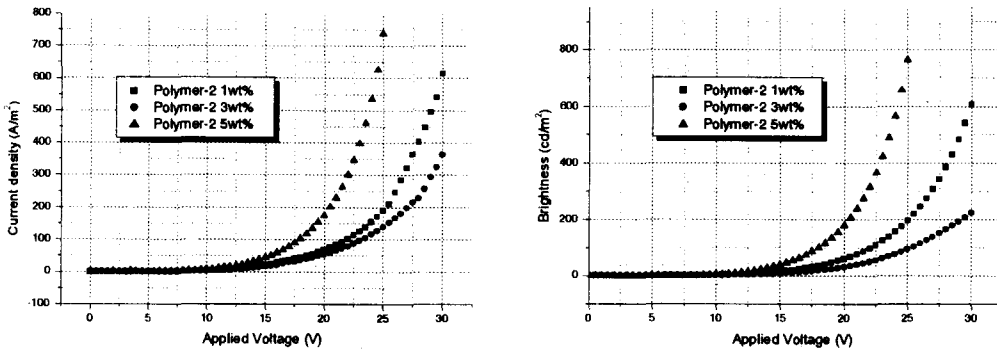


Fig. 7. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq3/Al:Li.

### 3-4-3. PVK + Polymer 3 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 PVK+Polymer 3(1, 3, 5wt%)의 특성 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 20V 일 때 각각 1wt% : 416, 3wt% : 157, 5wt% : 540 A/m<sup>2</sup>의 값이 나타났으며, 휘도는 20V 일 때 1wt% : 370, 3wt% : 94, 5wt% : 656 cd/m<sup>2</sup>를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 12V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 22V에서 최대 휘도값 1111cd/m<sup>2</sup>를 나타내었다.

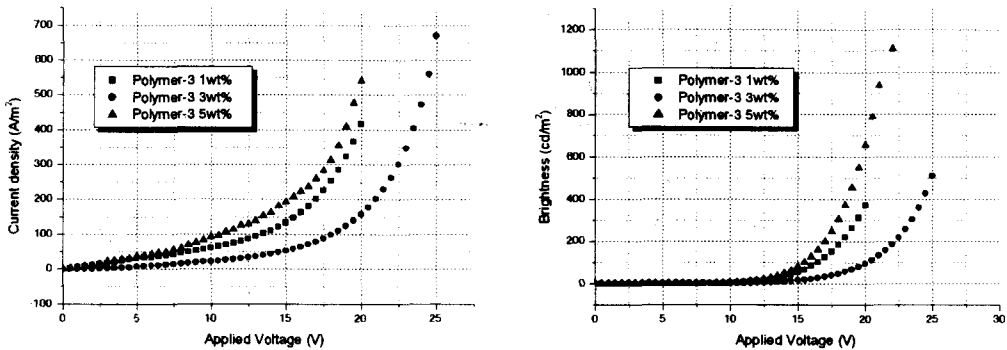
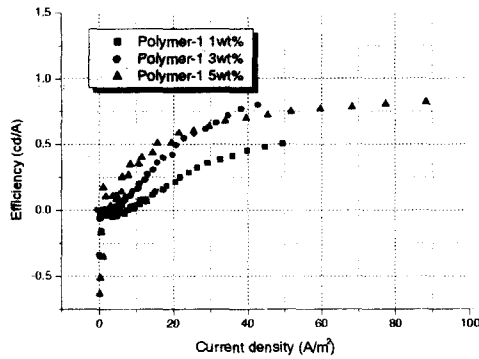


Fig. 8. J-V-L characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq3/Al:Li.

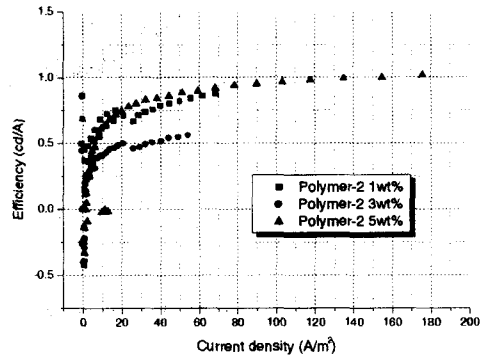
### 3-5. 고분자를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율

유기 OLED에 사용되는 효율값은 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 J-V-L 측정 데이터를 이용하여 광소자의 발광 효율을 나타내는 cd/A의 EL효율을 구하였다.

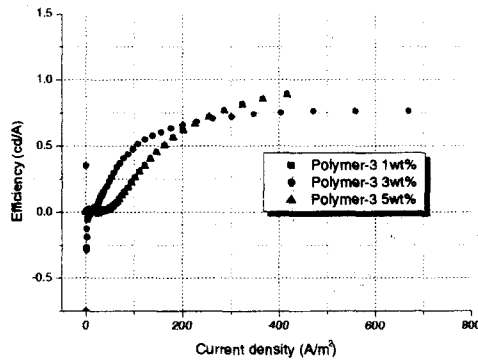
고분자를 도핑한 물질의 발광 효율 결과를 fig. 9에 나타내었다. 분석 결과 PVK에 P2를 도핑했을 시 가장 우수한 발광 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 밴드 다이어그램에서 확인 했듯이 HOMO, LUMO준위 값이 소자의 구성에서 다른 물질 보다 가장 적합한 값을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어져 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. 또한 GPC를 통한 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량에서도 다른 고분자 보다 높은 값을 가지기 때문에 PVK와의 혼합 시 서로 간의 안정화가 우수하여 더 좋은 효율이 나타났다고 예측할 수 있었다.



Polymer 1



Polymer 2



Polymer 3

Fig. 9. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+Polymer/Alq3/Al:Li.

### 3-6. Time-Of-Flight 법을 이용한 drift mobility 측정

#### 3-6-1. PVK와 Alq3의 이동도(mobility)

TOF 방법을 이용하여 fig. 10에 나타낸 것 과 같이 PVK와 Alq3의 정공과 전자의 이동도를 나타내었다. 이들 물질의 이동도를 측정 한 이유는 본 연구에서 제작된 소자에서 전자 수송 재료 및 발광층 및 정공 수송 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자로서의 발광 효율을 알아보고자 이와 같은 물질을 도입 하였으며 또한 합성한 유기물을 PVK에 도핑하여 발광 효율의 변화 및 효율 향상을 가져오게 하는 것이 목표였다. 그러므로 이 두 가지 물질의 이동도를 측정하여 문헌에 나와 있는 이동도 값과 비교한 결과 거의 일치함을 알 수 있었으며, 또한 이들 물질의 정확한 이동도를 이용하여 합성한 유기물 도핑시의 이동도 변화를 유추하여 balance mobility 효과와 효율과의 관계를 알아보고자 하였다. PVK의 정공 이동도는 전계에 대해  $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$  정도의 값을 가지고 있으며, Alq3의 전자 이동도 값은  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ 의 값을 나타내었다. 이 결과는 Baijun Chen etc.의 보고서에서 확인할 수 있었다.<sup>12), 13)</sup>

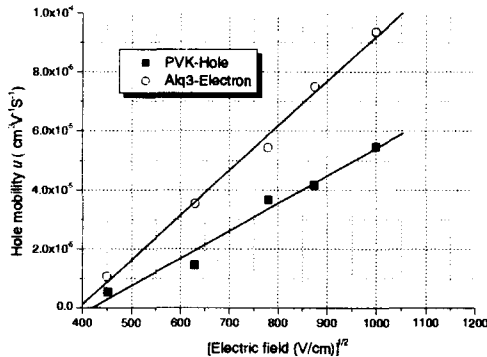


Fig. 10. Drift mobility of electrons in Alq3 and holes in PVK.

#### 3-6-2. Polymer 1의 이동도

PVK에 P1을 도핑 했을 시 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion에 부합되는 결과가 나타났으며 fig. 11에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시  $5 \sim 7 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가 할수록 3배 정도의 정공 이동도 향상을 확인할 수 있었다. 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시  $2 \sim 6 \times 10^{-6}$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정한 이동도 증가폭을 나타내었다. 정공과 전자의 이동도 차이는

약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

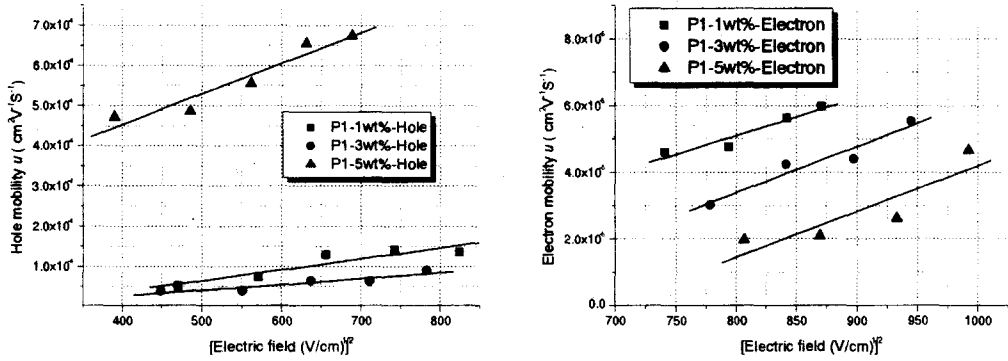


Fig. 11. Hole & Electron mobility of P1 as a function of electric field.

### 3-6-3. Polymer 2의 이동도

PVK에 P2를 도핑 했을 시 P1과 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 fig. 12에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시  $1 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가 할수록 거의 비슷한 정공 이동도 변화를 확인할 수 있었다. 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 1, 3wt%일 때는 일정하게 증가 하다가 5wt% 도핑 시 매우 급격하게 이동도가 변함을 확인할 수 있었으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 1order 정도의 차이를 나타내었다.

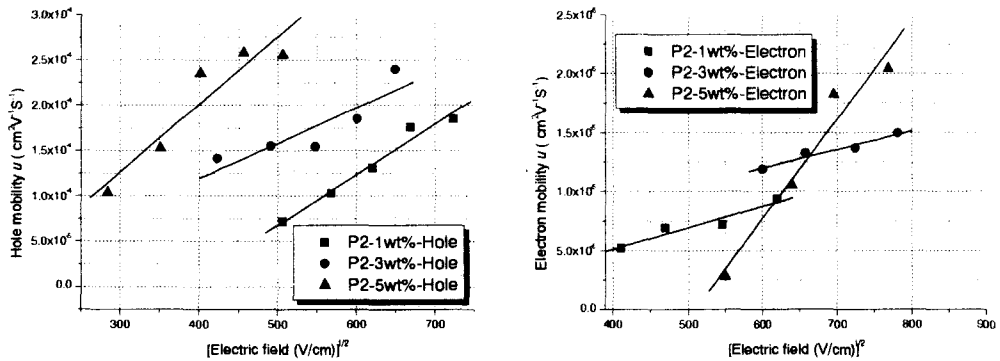


Fig. 12. Hole & Electron mobility of P2 as a function of electric field.



### 3-6-4. Polymer 3의 이동도

PVK에 P3을 도핑 했을 시 P1과 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 fig. 13에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시  $5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$  의 값을 나타냈었다. 전자 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시  $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$  의 이동도 값을 나타내었다. 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 이상의 차이를 나타내었다.

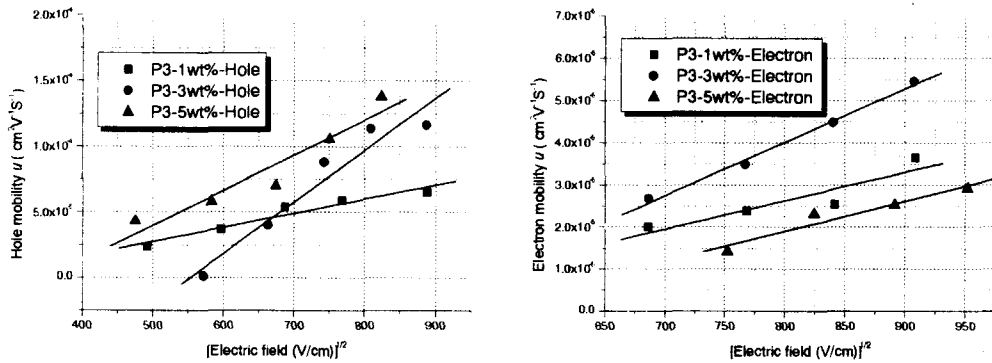


Fig. 13. Hole & Electron mobility of P3 as a function of electric field.

### 3-7. EL 효율과 이동도 균형과의 상관 관계

위에 나타낸 결과를 바탕으로 EL 효율과 이동도와의 상관관계를 table 3에 나타내었다.

Table 3. EL efficiency and balance of mobilities of polymer group

materials	P1			P2			P3		
	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
doping concentration	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
EL efficiency (cd/A)	0.5	0.8	0.8	0.85	0.8	1.2	0.87	0.76	0.87
mobility balance ( $\mu_h/\mu_e$ )	4.65	3.35	3.75	4.87	4.53	1.92	2.44	4.19	1.94

## 5. 결 론

유기 전계 발광 소자용 청색 발광 물질을 합성하기 위해 biphenyl기를 도입하여 고분자 3종을 합성하였다. 주쇄에 전자와 정공의 이동도를 향상시킬 수 있도록 분자 설계를 하였으며, 중합 시 용해도를 높이기 위하여 올리고머 상태의 분자량이 크지 않도록 하여 합성하였다. 마찬가지로 저분자의 경우도 methoxy기를 결사슬에 도입하여 용해도를 높이는 결과를 얻어 낼 수 있었다.

합성된 물질의 광학적 특성을 보기 위해 각 물질의 흡광도 및 발광 파장을 측정한 결과 450~500nm사이의 청색 발광 영역을 확인 할 수 있었다. 또한 유기 전계 발광 소자에서 발광 효율을 높이기 위해 많이 연구되어지는 방법인 고분자 매트릭스에 농도 별로 도핑하여 에너지 전달효과를 알아보기 위해 PVK를 도입하였으며, 측정한 결과 1wt, 3wt, 5wt%의 소량 첨가를 하여도 에너지 이동이 원활히 일어남을 광학적 특성 분석 결과로 확인할 수 있었다. 이는 Förster energy transfer 이론에 부합됨을 알 수 있었다.

유기 전계 발광 소자용 재료로서 발광 효율 및 전기적 특성을 알기 위해 적층형 소자를 제작하여 측정한 결과 인가 전압에 대한 전류 밀도의 크기는 약  $600\sim 1000\text{A}/\text{m}^2$ 의 전류 값이 나타났으며, 휘도-전압 특성 분석 결과 합성물을 도핑함으로써 최고  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  이상의 높은 휘도를 나타내었다. EL효율로 나타낸 결과 전체적으로 약  $0.8\sim 1.5\text{ cd}/\text{A}$ 의 효율을 나타내었다. 또한 turn-on 전압은 약  $10\sim 15\text{V}$ 로 나타났으며 이는 지금까지 보고되어진 PVK 소자의 turn-on 전압( $15\sim 20\text{V}$ )보다 다소 낮은 전압에서 발광이 나타남을 확인할 수 있었다.

마지막으로 TOF 방법을 이용하여 정공 및 전자의 이동도의 balance mobility 값을 EL 효율 효율과 비교해 볼 때 table 3에 나타낸 것과 같이 고분자에서는 EL 효율이 가장 높은 P2가 balance mobility 값 또한 "1"에 가깝게 나왔다. 이 연구를 통하여 PVK에 biphenyl 유도체를 도핑 함으로써 전자와 정공의 이동도 제어 및 EL 효율의 향상을 가능하게 할 수 있었다. 그러므로 유기 전계 발광 소자 재료의 선택 시 물질 간의 균형 있는 이동도는 EL 발광 시 전자와 정공의 원활한 재결합을 가능케 하여 EL효율이 향상됨을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 1) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987).

- 2) C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, Vol. **65**, p. 3610 (1987).
- 3) 박원석, 저분자 유기 EL display의 이해", 월간 반도체, No. 152, p. 52~ 54 (2000).
- 4) P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Förrest , and M. E. Thompson, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol. **44**, No. 8, p. 1188 (1997).
- 5) Koji Itano, T. oshimitsu T. suzuki, Hiromit su Ogawa, Susan Appleyard, Martin R. Wills, and Yasuhiko Shirota, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol. **44**, p. 1218 (1997).
- 6) V. Bulovic, P. E. Burrows, and S .R. Förrest, *Semiconductor and Semimetals*, Vol. **64**, p. 255~257 (1999).
- 7) Junji Kido, Chikau Ohtaki, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama, Katsutoshi Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **32**, p. 917~920 (1993).
- 8) T. etsuo, T. sutsui, 月刊ディスプレイ別冊, Vol. **10**, p. 16~19 (1999).
- 9) P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, Vol. **55**, p. R3308 (1997).
- 10) P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, *J. Appl. Phys.*, Vol. **81**, p. 3227, 1997.
- 11) G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott, *Phys. Rev. B*, Vol. **58**, p. R13411 (1998).
- 12) Szymanski, A., and Labes, M. M., *J. Chem. Phys.*, Vol. **50**, p. 3568 (1969).
- 13) Baijun Chen, Shiyong Liu, *Synth. Mat.*, Vol. **91**, p. 169~171 (1997).