

# Diphenoquinone과 Stilbenquinone 유도체를 혼합한 PVCz의 PL과 EL 특성

이태훈, 류정이, 이문학, 김태훈, \*정수태, 김성빈, \*\*박성수, 손세모  
부경대학교 인쇄공학과, \*부경대학교 전자공학과, \*\*부경대학교 고분자공학과

## Photoluminescence and Electroluminescence properties of poly(9-vinylcarbazole) blended with diphenoquinone and stilbenquinone derivatives

*Tae-Hoon Lee, Jung-Yi Ryu, Mun-Hak Lee, Tae-Hoon Kim,  
\*Su-Tae Chung, Sung-Bin Kim, \*\*Seong-Soo Park, Se-Mo Son*

Dept. of Image Science and Information Engineering, Pukyong National University,  
\*Division of Electronics, Computer and Telecommunication Engineering, Pukyong National University,  
\*\*Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

### Abstract

The photoluminescence and electroluminescence of poly(9-vinylcarbazole) (PVCz) containing different ratio 1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-diphenoquinone (MBDQ), 1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-stilbenquinone (MBSQ) were characterized. As the contents of DQ and SQ increased, the intensity of peaks at 516 and 540nm increased in PL spectra. The results of TOF measurement were shown that the hole mobility of PVCz decreased as the ratio of DQ or SQ increased. On the other hand, the electron mobility of PVCz increased. Therefore Electron transport is more favorable than hole transport in these charge transfer complexes, due to the stronger localization of the holes. Evidence for better electron transport is the higher mobility of electrons in pure DQ or SQ compared to hole mobility in pure PVCz, and lower DQ or SQ concentration required for equivalent mobilities in the charge-transfer complexes.

## 1. 서론

그 동안 새로운 디스플레이 소자에 대한 연구가 많이 진행되어 오면서 여러 가지 디스플레이용 물질들이 많이 개발되었다. 특히 유기 EL(electroluminescence)은 모든 색상을 나타낼 수 있고, 다양한 형태로 소자를 제작 할 수 있어 많은 주목을 받아 왔다. 그러나 수명이 비교적 짧고, 풀 컬러 재현을 위한 패턴 작업의 어려움 등의 문제점들이 지적되고 있다. 이러한 문제점을 개선하고, 좀 더 나은 EL소자를 만들기 위해서 EL소자의 효율과 안정성을 향상시키고, 발광 파장영역을 넓히는 등의 연구가 진행되어 왔다.<sup>1)</sup>

이에 본 연구에 사용한 PVCz (poly(9-vinylcarbazole)는 에너지 갭이 넓은 블루 EL 소자이며 Gill에 의해 처음으로 제작되었으며, 또한 여러 다른 물질을 혼합함으로써 발광층 내로 전자와 홀이 같은 양으로 많이 주입 시켜 발광층 내부에서 재결합이 많이 일어나도록 하여 효율을 높일 수 있다는 것이 여러 연구 결과에 나타나 있다.<sup>2~4)</sup> 그러나 효율이 좋은 반면 PVCz OLED의 ON 전압은 높은 편이다.( $>10V$ )<sup>5)</sup> 일반적으로 PVCz의 박막은 반투명 전도 산화물(ITO) 과 금속전극 (Al, Mg, Ag) 사이에 샌드위치 형태의 단순한 구조를 이룬다. 전극 사이의 효과적인 전하 주입은 OLED 성능을 나타내는 중요한 요소로써 모든 소자의 밴드 구조는 전극/고분자 계면에서의 장벽을 감소하기 위해서 최적화 되어야 한다. 이에 본 연구에서는 PVCz를 기반으로 한 유기 EL소자에서 PVCz의 에너지 갭을 감소 시켜 금속 전극 사이에서의 캐리어 주입을 용이하도록 하기 위해서 전자 수송 재료인 MBDQ(1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-diphenquinone), MBSQ(1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-stybenquinone)을 합성하여 PVCz에 대해 농도별로 혼합하여 EL소자로써 전기 광학적 특성을 알아보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 측정기기

본 연구에 사용한 시약 2,6-Dimethylphenol(99%), 2,6-Di-tert-butylphenol (99%), 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl phenol(99%), 2,4,6-Trimethylphenol(97%), Potassium permanganate, Potassium ferricyanide, poly(9-vinylcarbazole)은 Aldrich Chemical 사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 그리고 용매로 사용한 chloroform, benzene, Dichlorobenzene, Dichloromethane 은 Junsei chemical의 특급시약을 사용하였다.

시료의 측정 기기로는 **Photoluminescence**: fluorescent spectrophotometer (F-4500, Hitachi), **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 사용하였다.

**2-2. 1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-diphenoquinone (MBDQ)의 합성**

2,6-Dimethylphenol(3.6mmol, 0.44g)과 2,6-Di-tert-butylphenol(3.6mmol, 0.75g)를 chloroform(15ml) 속에 넣어 혼합한 뒤 Potassium permanganate (36mmol, 0.57g)을 넣고 24시간 동안 reflux 시킨다. 반응종료 후 실온에서 냉각시키고 혼합물 속에 남아있는 무기물은 필터 후 제거한다. 그리고 남은 여과 액은 Vacuum evaporator로 용매를 제거하고 이 적갈색 고체를 column chromatography (silica gel) 으로 분별하고 진공건조기 (60℃)에 넣어 24시간동안 건조하여 아래의 물질을 얻었다.<sup>5), 6)</sup>

**2-3. 1,3,5-dimethyl-3,5-di-tert-butyl-4,4-stylbenquinone (MBSQ)의 합성**

2,4,6-Trimethylphenol(3.6mmol, 0.495g)과 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl phenol(3.6mmol, 0.801g)를 Benzene(15ml) 속에 넣어 혼합한다. 이 혼합 용액 속에 Potassium hydroxide (36mmol, 2.38g)를 2차 증류수(15ml)에 녹인 용액을 넣어 준 뒤 Potassium ferricyanide (36mmol, 1.21g)을 넣고 24시간 동안 80~90℃에서 reflux 시킨다. 반응종료 후 실온에서 냉각시키고 혼합물 속에 남아있는 무기물은 필터 후 제거한다. 그리고 남은 여과 액은 Vacuum evaporator로 용매를 제거하고 이 고체를 column chromatography (silica gel)로 분별하고 진공건조기(60℃)에 넣어 24시간동안 건조하여 아래의 물질을 얻었다.<sup>5), 6)</sup>

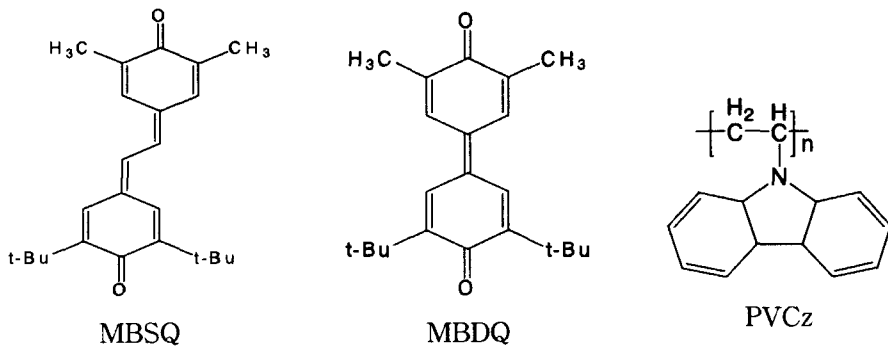


Fig. 1. Molecular Structures of Binary Blends ( MBSQ, MBDQ, PVCz).

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 PVCz에 대한 MBSQ, MBDQ 각각의 농도를 6가지(0, 20, 30, 50, 80, 100 %)로 혼합한 시료의 PL 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. MBSQ, MBDQ를 혼합하지 않은 PVCz의 최대 파장은 410nm 정도에서 나타났으며, MBSQ, MBDQ 각각의 시료만의 PL 파장은 나타나지 않았다. 6가지 혼합한 시료의 PL 파장은 PVCz의 파장보다 장파장 쪽으로 이동한 512nm(MBDQ), 525nm(MBSQ)에서 최대 파장이 나타남을 볼 수 있다. 또한 혼합물의 농도가 올라갈수록 PVCz의 PL 강도가 작아짐을 볼 수 있으며 반대로 혼합시료의 PL강도는 올라감을 볼 수 있다. 이는 PVCz의 에너지 갭보다 혼합시료의 에너지 갭이 작아짐을 나타낸다. Fig. 3, 4는 혼합시료의 current-voltage-luminescence 스펙트럼을 나타낸 것으로 혼합물의 휘도는 10mV/cm에서 약 1.2~1.7 cd/m<sup>2</sup> (MBSQ), 0.7~1.3cd/m<sup>2</sup> (MBSQ)의 휘도를 나타내고 있으며 구동 전압은 약 3~5 mV/cm를 나타내었다. 이 측정 결과 혼합 시료의 휘도는 좋지 않지만 구동 전압은 기존의 PVCz의 구동전압 보다 작아졌음을 알 수 있었다.

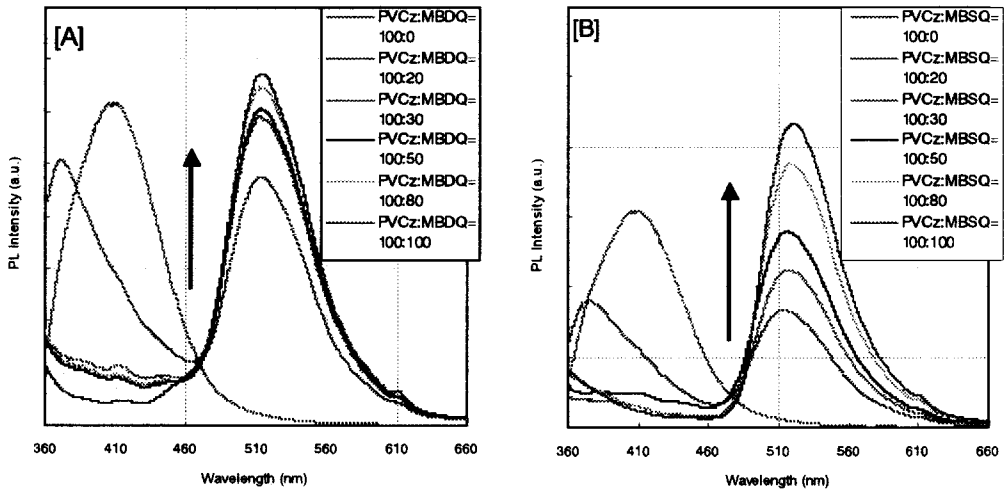


Fig. 2. PL emission spectra for PVK-MBDQ, MBSQ Blend thin films.

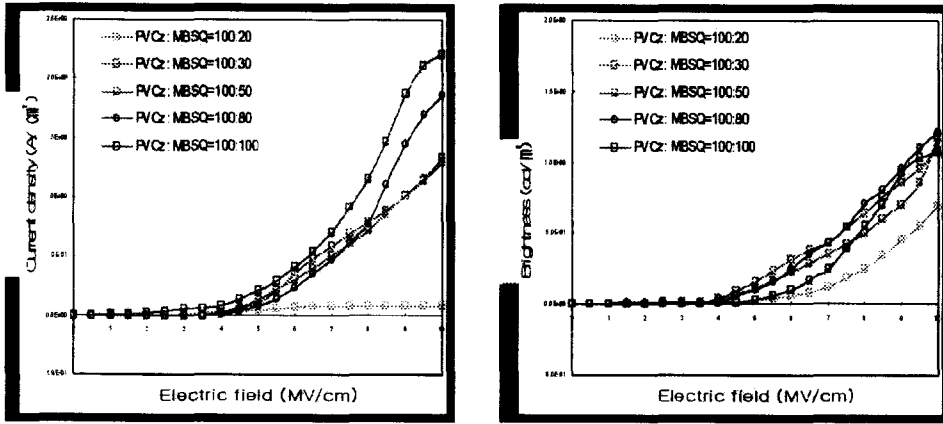


Fig. 3. I-V-L curves of the ITO/PVCz:MBSQ/Al device.

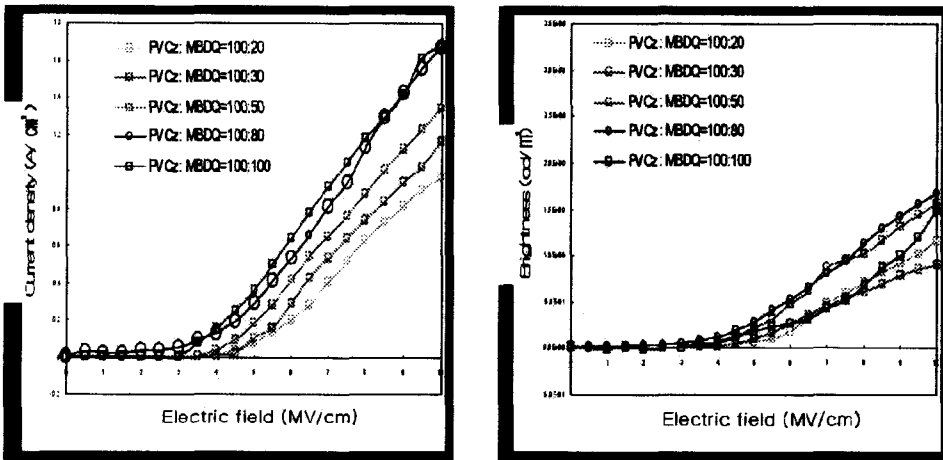


Fig. 4 I-V-L curves of the ITO / PVCz:MBDQ / Al device.

혼합한 시료의 전하 이동도를 알아보기 위해 TOF 기법을 이용하여 측정하였다.<sup>7)</sup> 이 기법은 그림 5에 나타난 장치도에 나타난 것처럼 337nm의 펄스를 가지는 N<sub>2</sub>레이저를 사용하여 3ns의 간격으로 ITO glass를 통하여 조사하였다. 펄스는 전달 시간의 손실을 없애기 위한 저항-콘덴서(R-C) 회로를 사용하여 RC 시정수 값을 변화시키면서 검출하였으며, 가해진 전압 하에 대한 순간적인 전류는 디지털 오실로스코프로 검출하였다. 이 오실로스코프 상의 그래프는 그림 6에 나타내었다. 이렇게 검출된 펄스의 교차점을 이용하여 T<sub>tr</sub>를 산출하였으며 다음 방정식으로 이동도를 산출하였다.<sup>8)~10)</sup>

$$\mu = L^2 / V \cdot T_{tr}$$

여기서 L은 박막의 두께,  $\mu$ 는 이동도 이고 V는 가해진 전압이다.

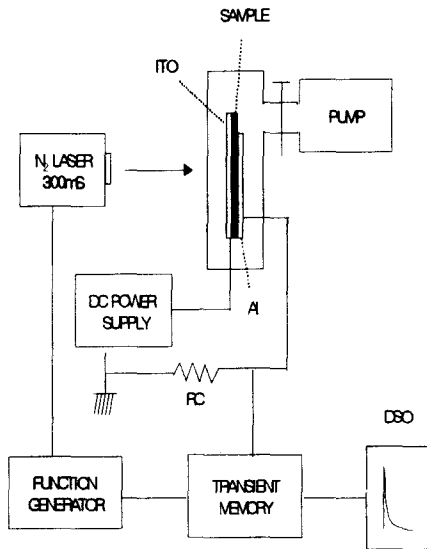


Fig. 5. Schematic diagram of apparatus for the carrier drift mobility.

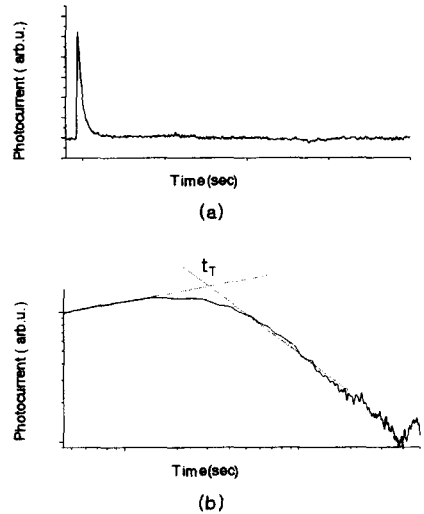


Fig. 6. A typical photocurrent time-evolution pulse (a) linear current-time plot (b)  $\log i - \log t$  plot.

Fig. 7은 혼합 시료의 Hole과 Electron의 이동도를 농도별로 나타낸 그래프이다. 지금까지 보고된 문헌에 따르면 PVCz의 Hole 이동도는  $10^{-5}$ 에서  $10^{-6}$  ( $5.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ )이며 Electron의 이동도는 Hole 이동도보다 작다고 보고되어 졌다.<sup>11)</sup> 이에 본 논문에서는 MBSQ, MBDQ를 PVCz에 혼합하여 이들의 이동도를 알아보았다. Fig. 7과 같이 MBSQ, MBDQ의 농도가 올라갈수록 Hole의 이동도는 내려가고 Electron은 올라감을 볼 수 있다. 이러한 결과는 전자 수송체로 MBSQ, MBDQ를 혼합함으로써 Hole 이동도가 빠른 PVCz에 전자 이동도를 증가시켜 혼합물의 농도가 약 40%일 때 Hole과 Electron의 이동도 균형을 이루는 것을 볼 수 있다. 이는 EL 소자의 발광층 내로 주입되는 전자와 홀의 균형이 맞기 때문에 구동전압의 효율 향상을 가져올 수 있을 거라 사려된다.

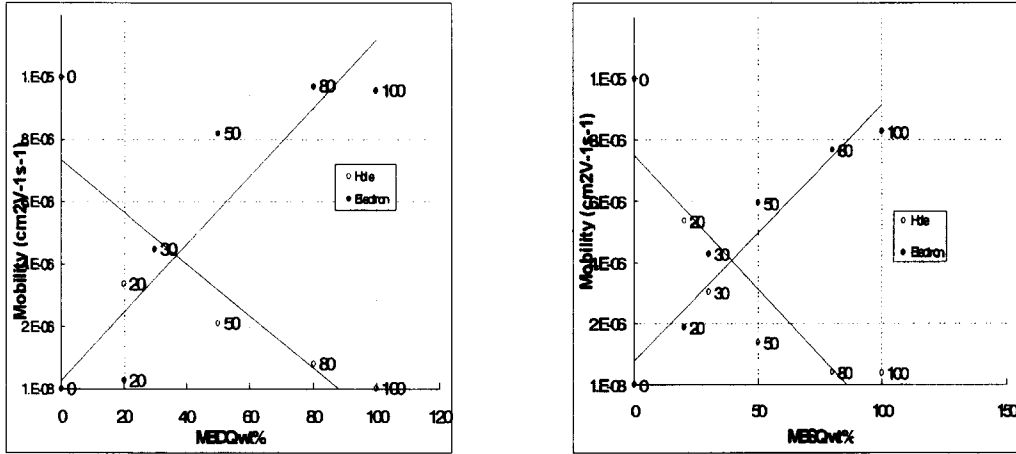


Fig. 7. Charge carrier mobility characteristics of the ITO/PVCz-DQ and SQ /Gold device.

#### 4. 결론

전자 수송 물질로 널리 알려진 SQ와 DQ 유도체를 합성하여 PVCz에 농도를 달리하면서 블랜딩한 물질의 PL 특성 결과 510nm 부근에서 새로운 피크가 나타남을 알 수 있었는데 이것은 PVCz와 SQ, DQ와의 에너지 이동때문으로 생각된다. 또 ITO와 Al 전극을 이용하여 제작한 디바이스의 EL 특성 결과 SQ, DQ의 농도가 증가할수록 EL 발광 휘도는 감소한 반면 구동전압은 감소하였다. 이것은 홀 수송 능력은 뛰어나지만 전자가 carbazole moiety 내에 머물러있어 전자의 수송 능력이 아주 낮은 PVCz가 전자 수송 물질은 SQ와 DQ와의 에너지 이동 작용으로 인해 PVCz의 전자 이동 능력이 증가하였기 때문에 사려된다. 이것을 실험적으로 증명하기 위해 TOF 방법을 이용하여 블랜딩한 물질의 이동도 측정 결과 SQ와 DQ의 농도가 증가할수록 전자의 이동도가 증가함을 알 수 있었고, SQ와 DQ가 약 40wt% 섞였을 때 전자와 홀의 이동도 균형이 가장 잘 맞는 비율임을 확인할 수 있었다. 이것은 발광층 내의 홀과 전자의 주입 효율 균형이 가장 잘 맞는 농도이므로 40wt%의 농도에서 가장 EL 효율이 우수함을 예측할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) C.W. Tang and S.A. Van Slyke, Appl. Phys. 51, 913 (1987).
- 2) S.H. Jin, W.H. Kim, I.S. Song, S.K. Kwon, K.S. Lee and E.M. Han, Thin Solid Films 363, 255 (2000).

- 3) D.F. O'Brien, A. Bleyer, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley and T. Tsutsui, J. Appl. Phys. **82** (1997) 2662.
- 4) Y.H. Tak, H. Bessler, J. Leuninger and K.J. Mullen, Phys. Chem. B **102**, 4887 (1998).
- 5) H. Okada, F. Sugai, E. Miyamoto, H. Iwasaki and M. Yokoyama *International Conference on Digital Printing Technologies*. **16**, pp. 457~460 (2000).
- 6) C.D. Cook, N.G. Nash and H.R. Flanagan "Oxidation of Hindered Phenols. III. The rearrangement of the 2,6-Di-*t*-butyl-4-methyl phenoxy Radical" *Contribution from the Department of Chemistry, the Univ. of Vermont*, **77**, pp. 1793~1785 (1955).
- 7) L. Cenini and S. ZerValent, *Compounds of Metals*; Academic Press: London, (1974). *Chemistry, the Univ. of Vermont*, **77**, pp. 1793~1785 (1955).
- 8) I. H. Campbell, D. L. Smith, C. J. Neef and J. P. Ferraris , *Applied physics letters*, **74**, 2809 (1999).
- 9) T. Petrova-Koch, V. Karg and S. Brtting, W. Appl. Phys. Lett. **71**, 2686 (1997).
- 10) D. Hertel, H. Bessler, U. Scherf and H.H.J. Hrhold, Chem. Phys. **110**, 9214 (1999).
- 11) W.D. Gill, J. Appl. Phys. **43**, 5033 (1972).