

피라졸 유도체를 함유한 폴리알킬플루오렌 공중합체의 향상된 EL 특성

강인남¹, 이지훈^{2,a}

¹ 가톨릭대학교 화학과

² 충주대학교 나노고분자공학과

Highly Enhanced EL Properties of PF Copolymers with Pyrazole Derivatives

In-Nam Kang¹ and Ji-Hoon Lee^{2,a}

¹ Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 420-743, Korea

² Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University,
Chungju 380-702, Korea

(Received April 19, 2010; Revised May 28, 2010; Accepted June 9, 2010)

Abstract: We have synthesized new blue electroluminescent polyalkylfluorene-based copolymers [poly(F-co-Py)_x:_y, where $x:y = 99:1$ or $95:5$ mole ratios] containing the hole-injecting pyrazole derivative [3,3'-(4,6-bis(octyloxy)-1,3-phenylene)bis(1,5-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole)] through Ni(0) mediated polymerization, and their electroluminescent properties were investigated. Electroluminescent (EL) devices were fabricated with ITO / PEDOT:PSS (110 nm) / copolymers or PF homopolymer (80 nm) / Ca (50 nm) / Al (200 nm) configuration. Each EL device constructed from the copolymer exhibited significantly enhanced brightness and efficiency compared with a device constructed from the PF homopolymer. The EL device constructed with poly(F-co-Py)_{99:1} exhibited the highest luminous efficiency and brightness (0.95 cd/A and 2,907 cd/m², respectively). The achieved luminous efficiency was an excellent result, providing almost a 4-fold improvement on the efficiency obtainable with the a PF homopolymer device. This enhanced efficiency of the copolymer devices results from their improved hole injection and more efficient charge carrier balance, which arises from the HOMO level (~5.83 eV) of the poly(F-co-Py)_{99:1} copolymer, which is higher than that of the PF homopolymer (~5.90 eV).

Keywords: Blue PLEDs, Polyfluorene copolymers, Pyrazole derivatives, Hole injecting properties

1. 서 론

유기물을 이용한 전계발광 소자는 Kodak의 C. W. Tang [1]에 의해 기능 분리된 다층구조의 소자가 발표된 이후, 경량화, 박막화 및 다양한 색상의 구현이 용이하고, 빠른 스위칭 속도와 낮은 구동 전압에서 높은 휘도를 얻을 수 있는 장점이 있어 지난 20 여년

동안 많은 연구가 진행되어 왔다 [2-8]. 그 결과, 다층 박막 구조의 도입을 통한 소자의 균형적인 전하 주입 (charge injection), 도핑을 통한 색상 조절과 양자 효율 (quantum efficiency) 향상, 합금 등을 이용한 새로운 전극 재료의 개발 등, 짧은 기간 동안 소자의 성능에 있어 괄목할 만한 성장이 이루어졌다. 1999년 최초 OLED (organic light-emitting diodes) (색재현율 · 명암비 · 응답속도 · 전력소모량 · 두께

a. Corresponding author; jihoonli@cju.ac.kr

모든면이 LCD 대비 우수) 출현 후 기존 LCD 킬러로서 다양한 응용성을 가지고 그 세를 확대해가고 있는 OLED의 경우 TFT를 이용한 AM (active matrix) 방식을 적용해 중대형 사이즈로의 진출이 가시화 되고 있다. 2008년 9월 삼성 SDI에서 2.2-2.4인치 QVGA급의 AM OLED를 양산을 시작했고, 또한 12월에는 삼성전사에서 AM 31인치 TV 개발을 발표하였다. 로드맵상으로는 2011년 약 40인치 사이즈의 AM OLED의 출시가 가능하리라 예측된다. 사실 현재까지 시장을 주도해가고 있는 것은 발광재료로서 저분자재료를 사용한 것들이지만, 고분자 발광재료의 용이한 가공성, 저비용, 대형화의 용이성 등의 큰 장점으로 궁극적으로 고분자 LED (PLED : polymer lighting-emitting diode)가 크게 발전할 것으로 보인다. 또한 SDI 2007에서 Casio는 자사의 아몰퍼스 실리콘 backplane 위에 Litrex사의 2세대 잉크젯 프린팅 기술과 CDT의 RGB재료를 사용하여 고해상도 (QVGA, 160 ppi) 3인치 풀칼라 고분자 OLED (PLEDs)를 선보였다. 한편, 미국 Dupont Displays사는 동일학회에서 용액공정 가능한 OLED 재료 (Dupont™ HIL등)을 이용해 기존 LCD에 비해 약 30% 낮게 OLED를 제조할 수 있다고 밝히고 있다. 이 회사는 이들 재료를 이용해 기존 TFT backplane과 잉크젯 프린팅기술을 이용 4.3인치(128 ppi)와 6.1인치(80 ppi)의 풀칼라 디스플레이를 선보였다. 지금까지 선두 기업들이 상업화에 성공한 전계발광 고분자들은 polyfluorenes (PF), polyspirofluorene (Spiro-PAF), poly (*p*-phenylenevinylene) (PPV)들의 고분자 구조에 전하 주입/수송 (charge injecting or transporting)을 원활히 하기위해 필요한 유도체를 곁가지나 고분자주쇄에 도입한 공합체가 주류를 이루고 있다. 특히 PLED의 성능을 향상시키기 위해 triphenyl amine 분자 단위를 기초로한 정공수송 분자를 고분자 주쇄나 곁가지에 도입한 고분자의 개발이 많이 행해져 왔다 [9-13].

본 연구에서는 지금까지 연구된 적이 없는 정공주입재료로서 피라졸 (pyrazole) 유도체를 공모노머 (comonomer)로 이용한 새로운 고분자공중합체의 합성과 그 광학적 특성 및 PLED소자 특성을 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 Monomers의 합성

2.1.1 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌의 합성

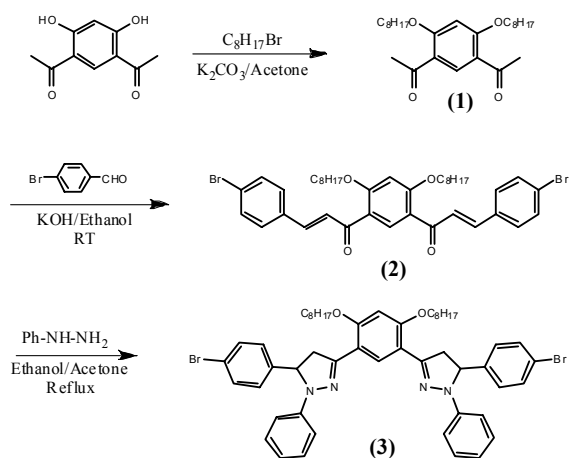


Fig. 1. Synthesis of monomer.

이 화합물은 문헌에 나와 있는 방법을 사용하여 합성되었다.

2.1.2 1,1'-(4,6-bis(octyloxy)-1,3-phenylene)diethanone (1)의 합성

1,1'-(4,6-디하이드록시-1,3-페닐렌)비스에탄온 10 g (51.5 mmol)을 아세톤 300 ml에 용해시킨 후, K_2CO_3 17.8 g (128.7 mmol)과 아도젠 (adogen) 2 ml를 첨가하였다. 이 용액에 브로모옥탄 23 g (118.5 mmol)을 첨가하고 교반하면서, 2일 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 물:CHCl₃=2:1 용액으로 추출하여 과량의 K_2CO_3 을 제거하였다. 추출된 유기층을 $MgSO_4$ 로 건조시킨 후 농축시켜, 헥산을 전계용액으로 사용하여 실리카겔 칼럼을 통과시켰다. 통과된 용출액을 감압 증류시켜 미반응 브로모옥탄을 제거하여 20.5 g (수율: 95%)의 생성물을 수득하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, 6H), 1.2 (broad, 16H), 1.4 (m, 4H), 1.9 (m, 4H), 2.5 (s, 6H), 4.3 (t, 4H), 6.44 (s, 1H), 8.32 (s, 1H)

2.1.3 (2E,2'E)-1,1'-(4,6-bis(octyloxy)-1,3-phenylene)bis(3-(4-bromophenyl)prop-2-en-1-one) (2)의 합성

화합물 (1) 20 g (47.8 mmol)과 4-브로모벤즈알데히드 18.5 g (100 mmol)을 에탄올 400 ml에 용해시킨 후, KOH 26.8 g (477 mmol)을 증류수 40 ml에 녹인 용액을 천천히 첨가하고 상온에서 24시간 이상 교반시켰다. 교반이 완료된 후, HCl:물=1:5 용액 100

ml를 첨가하여 침전을 형성시켰다. 형성된 침전물을 증류수로 수회 세척한 후, 최종적으로 메탄올로 세척하고 건조시켜 28.7 g (80%)의 생성물을 수득하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.87 (t, 6H), 1.2 (broad, 16H), 1.4 (m, 4H), 1.9 (m, 4H), 4.3 (t, 4H), 6.47 (s, 1H), 7.48-7.6 (m, 12H), 8.25 (s, 1H)

2.1.4 3,3'-(4,6-bis(octyloxy)-1,3-phenylene)bis(5-(4-bromophenyl)-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole) (3)의 합성

화합물 (2) 10 g (13.2 mmol)과 페닐하이드라진 4.5 g (39.8 mmol)을 에탄올 300 ml에 용해시킨 후, 아세트산 1 ml를 첨가하고 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료된 후, 상기 용액에 증류수 100 ml를 첨가하여 침전을 형성시켰다. 형성된 침전물을 증류수로 수회 세척한 후, 최종적으로 메탄올로 세척하고 건조시켜 8.7 g (35%)의 생성물을 수득하였다. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 0.91 (t, 6H), 1.2-1.4 (broad, 20H), 1.8 (m, 4H), 3.29 (dd, 2H), 3.99 (m, 6H), 5.17 (m, 2H), 6.41 (s, 1H), 6.75-7.6 (m, 18H), 8.38 (s, 1H)

2.2 Polymer의 합성 : 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸) copolymers와 PF homopolymer의 합성

PF homopolymer와 피라졸 유도체를 함유한 공중합체의 합성은 동일한 방법을 사용하여 합성되었다. 대표적으로 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸)(99:1)의 합성방법은 다음과 같다 : 플라스크 (Schlenk flask) 내부를 수회 진공화, 질소환류시켜 수분을 완전히 제거한 다음, Ni(COD)₂ 880 mg (3.2 mmol)과 바이피리달 (bipyridal) 500 mg (3.2 mmol)을 글로브 박스 (glove box) 안에서 투입한 후, 다시 수회 플라스크 내부를 진공화, 질소환류시켰다. 이어서, 질소 기류하에서 무수 DMF 10 ml와 COD 346 mg (3.2 mmol) 및 무수 톨루엔 10 ml를 첨가하였다. 80°C에서 30분간 교반시킨 후, 화합물 (3) 17 mg (0.018 mmol)과 9,9'-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 1.0 g (1.82 mmol)을 톨루엔 10 ml에 희석하여 첨가하였다. 다음으로, 기벽에 묻어있는 물질들을 모두 씻어주면서 톨루엔 10 ml를 첨가한 후, 80°C에서 4일 동안 교반시켰다. 4일 후, 브로모펜타플루오로벤젠 1.0 ml를 첨가하고 80°C에서 하루 정도 교반시켰다. 교반이 완료된 후 온도를 60°C로 낮춘 다음, HCl:아세트:메탄올=1:1:2 용액에 부어 침전물을 형성시켰다. 상기 침전물을 클로로포

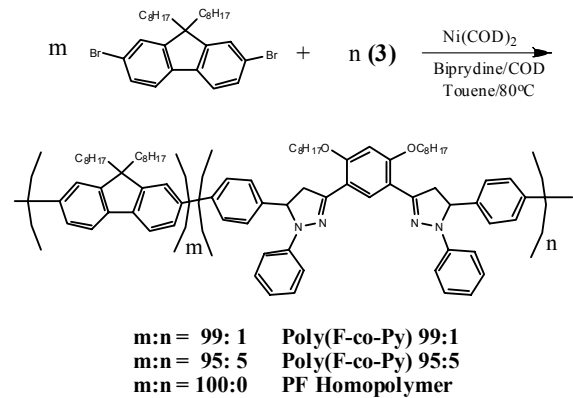


Fig. 2. Syntheses of homo- and copolymers.

름에 용해시킨 후, 메탄올에서 다시 침전을 형성한 다음 속슬렛 (soxhlet)을 실시하여 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸)(99:1) 540 mg (수율: 50 %)을 수득하였다. 분자량 (Mw)은 65,000 이었고, 분산도 (MWD)는 2.1 이었다.

2.3 전계발광 소자의 제작 및 전계발광 특성 평가

합성된 고분자를 이용하여 다음과 같이 전계발광 소자를 제작하였다. 먼저 ITO (indium-tin oxide)를 유리 기판 위에 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후, ITO를 감광성 수지 (photoresist resin)와 에천트 (etchant)를 이용하여 원하는 모양으로 패터닝하고 다시 깨끗이 세정하였다. 그 위에 전도성 버퍼층으로 Bayer사의 Batron P 4083을 약 1100 Å의 두께로 코팅한 후, 180°C에서 약 1시간 동안 베이킹 (baking)하였다. 다음으로 톨루엔에 용해시켜 제조된 유기 전계발광 고분자 용액을 상기 버퍼층 위에 스핀 코팅 (spin coating)하고, 베이킹 처리 후에 진공 오븐내에서 용매를 완전히 제거하여 고분자 박막을 형성시켰다. 이때, 상기 고분자 용액은 0.2 mm 필터로 여과한 후 스핀 코팅에 사용되었으며, 고분자 박막 두께는 상기 고분자 용액의 농도와 스핀속도를 조절함으로써 약 80 nm의 범위에 들도록 조절되었다. 이어서, 상기 발광 고분자 박막 위에 진공증착기를 이용하여 진공도를 4×10⁻⁶ torr 이하로 유지하면서 Ca과 Al을 순차적으로 증착하여 음극을 형성시켰다. 증착시 막두께 및 막의 성장속도는 크리스탈 센서 (crystal sensor)를 이용하여 조절하였고, 발광면적은 4 mm²이었으며, 구동전압은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압 (forward bias voltage)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

정공수송성재료로서 사용되어진 피라졸 유도체는 전체 3단계에 걸쳐 용이하게 합성되었으며, 이를 기존에 잘 알려진 9,9-dioctylfluorene unit과 공중합을 시켰다. 합성된 고분자들은 분자량 (Mw)과 분산도 (MWD)는 각각 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸)(95:5)의 경우 48,000과 1.9, 폴리(디옥틸플루오렌-co-피라졸)(99:1)의 경우 65,000, 2.1, 그리고 PF homopolymer의 경우 72,000과 2.0으로 나타났다.

합성된 고분자들의 광학적 특성을 조사하기 위해 해당 고분자를 각각 chlorobenzene에 용해시켜, 그 용액을 석영 기판 위에 스핀 코팅 방법으로 도포하여 박막을 형성한 후, UV-가시광선 흡수 스펙트럼 (UV-vis spectrum)과 PL (photoluminescence) 스펙트럼을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 정리하였다. 모든 고분자의 최대흡수파장은 거의 382~384 nm 정도로 흡사하게 나타났으나, 최대발광파장의 경우 434~460 nm의 범위에서 상이하게 나타났다.

광학적 결과와 전압전류순환법 (cyclic voltammetry)에 의해 합성된 고분자들의 광학적 밴드갭 (E_g)와 최고점유분자오비탈 (HOMO : highest occupied molecular orbital)과 최저비점유분자오비탈 (LUMO : lowest unoccupied molecular orbital) energy level들을 계산하였다. 1차 oxidation potential은 HOMO energy level로 결정했다. Ferrocene은 potential의 보정을 위해 내부 표준물질로서 사용되었으며 HOMO level (4.8 eV)로 계산되었다. E_g 는 고분자의 흡수가 시작되는 지점을 외삽하여 $h\nu$ 대 $(ah\nu)^2$ 로 분석한 값으로 각각 측정되었다. (여기서 a 는 흡수도, h 는 플랑크상수 ν 는 파수). (아래 표 1 참조) 여기서 HOMO에너지 레벨이 양극에서 정공주입의 용이성을 판단하는 값으로서 공중합체의 고분자주쇄에 피라졸 분자가 많이 포함될 수록 그 수치가 진공레벨쪽으로 증가함을 알 수 있다. 즉 보다 용이하게 정공이 주입될 수 있다는 것을 암시한다. 한편 각 고분자들의 E_g 는 모두 비슷함을 알 수 있었다.

사용된 피라졸 유도체의 3차원적인 분자구조를 알기위해 분자계산을 활용하였다. 반경험적 (semiempirical method) 분자계산방법인 2007 MOPAC (AM1)을 사용하여 가장 안정한 분자상태를 유도하였다. 계산의 간편성을 위하여 피라졸 유도체의 긴 옥틸알콕시치환기를 가장 간단한 메톡시그룹으로 대신하여 계산하였다.

Table 1. Optical properties and energy levels of the synthesized polymer thin films.

	Poly(F-co-Py) (99:5)	Poly(F-co-Py) (99:1)	PF
최대흡수파장 (nm)	382	382	384
최대발광파장 (nm)	434	461	440
HOMO (eV)	5.72	5.83	5.90
LUMO (eV)	2.76	2.88	2.96
밴드갭 (E_g)	2.96	2.95	2.94

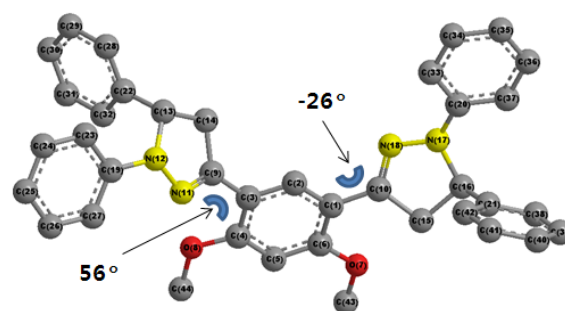


Fig. 3. 3D molecular structure of pyrazole derivative (molecular calculation : 2007 MOPAC, AM1).

그림 3을 보면 분자의 중심에 있는 벤젠고리를 기준으로 피라졸 분자구조들이 많이 뒤틀려 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림에서 표시된 것처럼 대표적인 dihedral 각이 각각 56, 26도로 중심에 있는 벤젠평면에 대해 주변 2개의 5각링이 비틀어져 있음을 알 수 있었다. 이것은 피라졸 유도체가 평면으로 존재하는 것이 아니라 3차원적으로 존재할 것이라는 것을 암시하며 이는 분자들간 상호작용을 약하게 하고 또한 분자들간 패킹 (packing)을 어렵게 함으로 excimer형성을 어렵게 할 수 있게 된다. 이같은 성질은 PLED 재료의 발광특성의 색순도 향상에 도움을 줄 수 있는 결과이다.

PLED 소자특성을 살펴보기 위해 발광층으로 polymer 들을 사용하여 일반적인 EL 소자를 제작하였다. 전형적인 소자구조는 다음과 같다: ITO / PEDOT:PSS (110 nm) / Polymers (80 nm) / Ca (50 nm) / Al (200 nm). 제작된 소자들은 모두 전형적인 정류 다이오드 (rectifying diode) 특성을 보였다. 구동전압 (turn-on voltage)은 직류전압으로 순방향 바이어스 전압 (forward bias voltage)을 사용하였다.

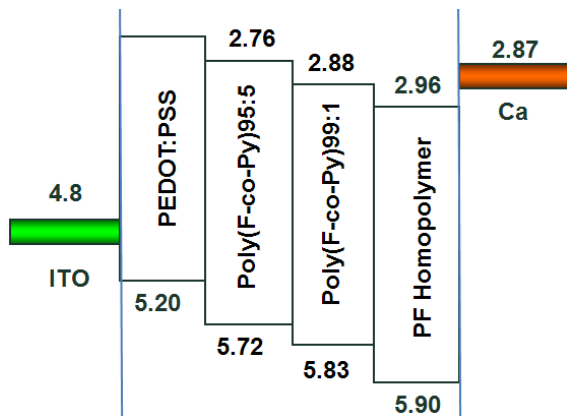


Fig. 4. Energy diagrams of the fabricated PLED devices.

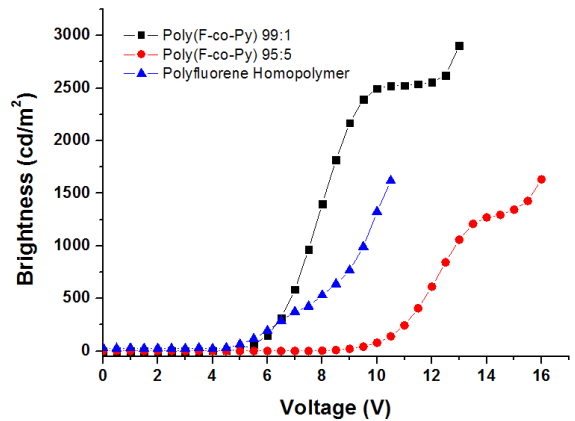


Fig. 5. Brightness-voltage characteristics of the fabricated PLED devices.

Table 2. EL performances of PLED devices.

	Poly(F-co-Py) (95:5)	Poly(F-co-Py) (99:1)	PF
최대발광파장 (nm)	490	490	470
최대휘도 (cd/m ²)	1,632	2,907	1,619
최대효율 (cd/A)	0.62	0.95	0.25
전압 @100 cd/m ²	10	5.7	5.5

그림 4는 제작된 PLED소자의 에너지레벨에 대한 것을 보여준다.

표 2는 제작된 PLED 소자들의 EL 특성을 요약한 것이다. 모든 소자는 최대 발광파장은 피라졸이 고분자 주쇄에 도입되었을 때 청색발광인 PF homopolymer 보다 약 20 nm 정도 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 하지만 전체적인 EL 특성은 피라졸이 도입되었을 때 증가함을 알 수 있었다.

그림 5는 제작된 전계발광 소자들을 이용하여 측정된 전압에 대한 휘도 그래프인데 인가전압이 증가함에 따라 휘도가 증가되는 정도가 피라졸 유도체가 1% 도입된 Poly(F-co-Py)(99:1)를 사용한 소자의 경우 제일 우수한 특성을 보임을 알 수 있다 (그림 5). 하지만 피라졸 유도체가 5% 도입된 Poly(F-co-Py) (95:5)를 사용한 소자의 경우에는 동일한 휘도를 나타내기 위한 작동전압이 크게 증가되는 현상을 보였다. 100 cd/m²에서 PF homopolymer를 이용한 소자보다 무려 4.5 V 상승되었다. 이러한 결과를 미루어 볼 때 피라졸 유도체의 함량이 증가함에 따라 HOMO 에너

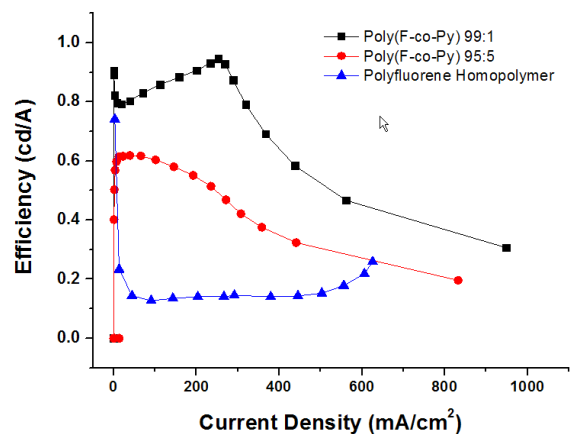


Fig. 6. Current density-luminous efficiency characteristics of fabricated PLED devices.

지레벨이 증가하여 보다 정공주입이 용이해졌지만 주입된 전하들의 트래핑 (trapping)이 되는 현상에 의해 전류밀도 감소와 함께 휘도가 감소되는 것으로 이해된다. 그러나 동일 전류밀도에서는 PF homopolymer 보다 발광효율이 2배 이상 상승하는 결과를 보였다. 한편 피라졸 유도체가 1% 도입된 Poly(F-co-Py) (99:1) 경우는 보다 용이하게 전하 주입 및 수송이 되어 작동전압의 상승없이 발광효율이 무려 PF homopolymer를 이용한 소자보다 4배 정도 상승하고 또한 최고휘도가 2배정도 증가하는 우수한 결과를 보였다 (그림 5와 6). 이는 주입된 전하들이 발광영역에서 보다 균형있게 모이게 되어 (charge-balanced)

발광에 기여하는 엑시톤 (exciton)의 형성과 발광을 효과적으로 유도하게 되어 결국 소자 효율이 증가되는 것으로 이해된다. 결국 전하수송재료의 고분자 주쇄로의 도입에 있어서 최적화된 소자특성을 내기 위해서는 발광에 기여하는 고분자주쇄와 이의 전하주입 또는 수송성을 최적화하기 위해 사용되는 전하주입 또는 전하수송재료의 함량이 적절하게 도입되어야 함을 알 수 있다.

4. 결론

정공수송재료로서 3차원적 구조를 가진 피라졸 유도체가 함유된 새로운 모노머를 성공적으로 합성하고 이를 이용해서 새로운 PF 공중합체들을 최초로 합성하여 이들의 광학적 특성과 PLED 소자 특성에 대해 체계적으로 조사하였다. 피라졸 유도체가 1% 도입된 Poly(F-co-Py)(99:1) 소자의 경우 보다 용이하게 전하 주입 및 수송이 되어 작동전압의 상승없이 발광효율이 무려 PF homopolymer를 이용한 소자보다 4배 정도 상승하고 또한 최고휘도가 2배정도 증가하는 우수한 결과를 보였다. 그러나 피라졸 유도체가 많이 도입되었을 때는 도리어 charge trapping으로 인한 전류밀도 감소가 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-314-D00114).

REFERENCES

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [2] 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).
- [3] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature* **357**, 477 (1992).
- [4] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, *Nature* **356**, 47 (1992).
- [5] K. L. Paik, N. S. Baek, H. K. Kim, J. H. Lee, and Y. Lee, *Macromolecules* **35**, 6782 (2002).
- [6] N. S. Baek, H. K. Kim, E. H. Chae, B. H. Kim, and J. H. Lee, *Macromolecules* **35**, 9282 (2002).
- [7] J. H. Lee, H. S. Yu, W. H. Kim, Y. S. Gal, J. H. Park, and S. H. Jin, *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **38**, 4185 (2000).
- [8] B. S. Lee, X. W. Gao, J. Y. Park, Y. G. Baek, J. W. Yang, K. K. Paek, and S. H. Ju, *J. KIEEME* **21**, 562 (2008).
- [9] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 402 (1998).
- [10] H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, and Y. Cao, *Adv. Mater.* **12**, 43 (2000).
- [11] J. H. Lee and D. H. Hwang, *Chem. Commun.* **22**, 2836 (2003).
- [12] S. K. Kim, J. H. Eom, D. Mi, C. H. Jung, J. H. Lee, I. N. Kang, H. H. Kim, and D. H. Hwang, *Syn. Met.* **159**, 1672 (2009).
- [13] J. S. Kang, S. K. Kim, J. Y. Jung, J. H. Lee, J. Y. Jaung, and J. W. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **514**, 171 (2009).