

디페닐렌비닐렌 치환기를 가진 카바졸계 청색발광 공중합체 합성

김우연 · 윤근병[†]

경북대학교 고분자공학과

(2013년 7월 8일 접수, 2013년 8월 12일 수정, 2013년 9월 8일 채택)

Synthesis of Novel Carbazole-based Blue Light-emitting Copolymers Containing (Diphenylene)vinylene Pendants

Woo Yeon Kim and Keun-Byoung Yoon[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received July 8, 2013; Revised August 12, 2013; Accepted September 8, 2013)

초록: 공액구조 고분자의 밴드갭을 줄이기 위하여 청색의 디페닐렌비닐렌을 치환기를 갖는 카바졸 단량체와 용해도 향상을 위해 옥틸기를 도입한 카바졸 공단량체를 합성하여 신규 공중합체를 제조하였다. Suzuki 커플링 중합으로 공중합체를 제조하고, 공중합체의 열적, 분광학적, 전기광학적 특성을 조사하여 고분자 유기발광 다이오드(PLED)의 발광층에의 사용가능성을 조사하였다. 용액상태에서 공중합체의 UV 최대 흡수 파장은 333~340 nm, PL 최대방출 파장은 409~464 nm를 보였으며, 상대양자효율은 최대 25.8%의 값을 보였다. 열중량분석 결과 350 °C까지 열안정성을 보이고, 필름형성이 용이하였으며, 공중합체를 발광층으로 사용한 PLED 소자에서 4.0 V에서 청색광을 나타내었다.

Abstract: Novel carbazole based copolymers were synthesized by Suzuki coupling polymerization. (Diphenylene)vinylene and *n*-octyl was introduced to carbazole as pendants for reducing band gap and improving solubility, respectively. Thermal, photoluminescence and electro-luminescence of copolymers were studied for applying the emitting layer of polymer light emitting diode (PLED). Maximum UV-vis absorption and photoluminescence (PL) emission wavelength of copolymers showed 333~340 nm and 409~464 nm in solution state, respectively. The relative quantum yield using 9,10-diphenylanthracene as a reference was 25.8%. These copolymers exhibited high thermal stability ($T_d = 350$ °C) and good film forming ability. Good luminance was obtained at voltages lower than 8 V and the onset voltage was observed at 4.0 V.

Keywords: carbazole copolymer, blue light-emitting, diphenylene vinylene.

서 론

OLED(organic light emitting diodes)는 고휘도, 저전압구동이 가능한 자기 발광형 소자로서 컬러 필터 없이 색상 표현이 가능하고, 넓은 시야각과 빠른 응답속도를 보인다. 또한 가볍고 얇은 디스플레이 패널 제작이 용이하여, 모바일용 디스플레이에 적합한 차세대 평판 디스플레이로 많은 연구가 진행 중에 있다.^{1,2}

OLED는 1965년 Pope에 의해 안트라센을 이용하여 제작이 시작되었으나, 100 V 이상에서 발광특성을 보이는 등 낮은 성능 때문에 관심을 끌지는 못하였다.³ 그 후, 1986년 Tang이 유기 착화합물인 Alq₃ 박막을 이용하여 녹색 발광의 저전압 구동 및 고휘도의 OLED를 개발한 후 연구가 활발히 진

행되기 시작하였다.⁴

저분자 재료는 일반적으로 진공 증착을 통해 박막 형태로 코팅하며, 고분자 재료는 스핀 코팅의 용액 공정을 사용하여 박막을 제조한다. 저분자 재료의 경우 개발이 쉽고 양산이 용이하지만, 구조가 복잡하고 수명이 짧으며, 대면적화에 어려움이 있다. 반면, 고분자 재료는 저분자 재료에 비해 열적 안정성이 높으며, 기계적 강도가 우수하고, 자연색과 같은 색감을 지니면서, 구동 전압이 낮고 대면적화에 유리한 특성이 있다.⁵⁻¹³

PLED(polymer light emitting diodes) 발광 재료 중 적색, 녹색과 비교하여 청색광 소재는 높은 밴드 갭 때문에 재료 개발에 어려움이 있다. 따라서 안정적이고 충분한 수명을 가지는 재료를 개발할 필요가 대두되었다.¹⁴⁻¹⁷

Poly(*p*-phenylene), polypyridine, polyfluorene, polycarbazole은 청색광 유기 발광 재료로 많이 연구되고 있는데, poly(*p*-phenylene)과 polypyridine은 열 안정성이 낮아 전자 재료로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kbyoon@knu.ac.kr

쓰기 어려우며, polyfluorene은 열적, 화학적으로 안정하고, 높은 양자 효율을 보여주지만, 전계 인가에 의해 분자 사슬끼리 회합하여 그에 따라 발광이 장파장 측으로 관찰되는 문제점이 있다.¹⁸ Polycarbazole은 열 안정성이 좋으며, 중합에 의해 공액 길이를 길게 할 수 있어 밴드 갭을 줄일 수 있으며, 질소가 정공 이동에 도움을 주어 발광 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.¹⁹

PLED에 적용 가능한 공액 고분자는 팔라듐(0) 촉매를 이용한 Suzuki 커플링 반응으로 주로 합성되고 있다.²⁰⁻²² 팔라듐 촉매 반응이 유기 화학자들이 관심을 끄는 이유는 두 가지로 나누어 생각할 수 있는데, 첫째는 팔라듐 촉매가 지속 가능 조건하에서 탄소-탄소 결합이나 탄소-질소 결합을 쉽게 형성하여 생성물의 수율을 높일 수 있다는 점이고, 둘째는 격렬하지 않는 반응조건에서 원하는 위치에만 작용하며 복잡한 화합물도 쉽게 합성할 수 있다는 점이다.²³

본 연구에서는 디페닐렌비닐렌기를 청색광 모체로 사용하고, 카바졸을 주사슬로 선택하여 PLED에 적용 가능한 청색 발광체를 합성하고 그 광학특성을 조사하였다. 청색광을 발현하는 3,6-dibromo-9-(4-(2,2-diphenylvinyl)-phenyl)-9H-carbazole (M1)과 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole(M2) 2종의 단량체를 합성하였고, 유기 용매에 용해시키기 위해 카바졸에 옥틸기가 결합된 공단량체인 3,6-dibromo-9-octyl-9H-carbazole (M3)과 9-octyl-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-9-octyl-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole(M4) 2종을 합성한 후, 단량체와 공단량체의 비율을 달리하여 Suzuki 커플링 중합을 통하여 청색광 공중합체를 제조하였다. 합성한 공중합체의 열안정성, 광학특성, 상대 양자 효율을 확인하였고, 최종적으로 공중합체를 발광층으로 사용한 PLED 소자를 제작하여 전기발광 특성을 측정하여 유기 발광층 재료로서의 적용 가능성을 알아보았다.

실 험

재료. 2-(4-Bromophenyl)-1,1-diphenylethylene, *n*-bromosuccinimide는 TCI 제품을 사용하였고, 카바졸, potassium carbonate, copper iodide, 1,10-phenanthroline, *n*-butyllithium (2.5M in *n*-hexane), 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, trioctylmethylammonium chloride, 1-bromooctane은 Aldrich사에서 구매하여 사용하였다. 용매로 DMF, 톨루엔, THF는 Aldrich사의 제품으로 정제 없이 사용했으며, 디클로로메탄, 석유 에테르, 아세트산, *n*-헥산, 메탄올, 에틸아세테이트는 정제 후 사용하였다.²⁴ 중합 촉매로 쓰인 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)과 PLED 소자 제작에 사용되어진 ITO(indium tin oxide), PEDOT:PSS{poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)}, lithium fluoride

(LiF), aluminium은 Aldrich 제품을 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피에 사용된 실리카겔은 Merck사의 제품을 사용하였다.

9-(4-(2,2-Diphenylvinyl)phenyl)-9H-Carbazole 합성. 질소 분위기하에서 카바졸 3.7 g(24 mmol), 2-(4-bromophenyl)-1,1-diphenylethylene 8 g(24 mmol), potassium carbonate 0.97 g(7 mmol), copper iodide 0.05 g(0.26 mmol)과 1,10-phenanthroline 0.05 g(0.27 mmol)을 DMF 20 mL에 용해하고, 증류수 3 mL를 넣은 후 150 °C에서 48시간 동안 환류 교반한 후 생성물을 디클로로메탄과 증류수를 이용하여 상 분리하였다. 유기물 층을 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하여 진공 건조한 후, 디클로로메탄과 석유 에테르를 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 미반응물을 제거하고 백색 분말의 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-9H-carbazole을 얻었다.

3,6-Dibromo-9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-9H-Carbazole(M1) 합성. 질소 분위기 하에서 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-9H-carbazole 6.3 g(15 mmol)과 *n*-bromosuccinimide 5.4 g(30 mmol)을 톨루엔 20 mL에 용해하고, 아세트산 60 mL를 첨가한 후 상온에서 5시간 교반한 후 생성물을 에틸아세테이트와 증류수를 이용하여 상 분리하였다. 유기물 층을 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하고 진공 건조한 후, 디클로로메탄과 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 백색분말의 3,6-dibromo-9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-9H-carbazole을 얻었다.

9-(4-(2,2-Diphenylvinyl)phenyl)-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-Carbazole(M2) 합성. 질소 분위기 하에서 3,6-dibromo-9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-9H-carbazole 5.7 g(10 mmol)을 THF 20 mL에 용해하고, -78 °C를 유지하고, 8.8 mL의 *n*-butyllithium을 적하시켰다. 1시간 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 4.6 mL를 적하하고 상온에서 24시간 교반시켰다. 생성물을 에틸아세테이트와 증류수를 이용하여 상 분리하고, 유기물 층을 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하고 진공 건조하였다. 이를 메탄올에 재결정하여 옅은 노란색 분말의 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole을 얻었다.

3,6-Dibromo-9H-Carbazole 합성. 질소 분위기 하에서 카바졸 2.5 g(15 mmol)과 *n*-bromosuccinimide 5.4 g(30 mmol)을 톨루엔 20 mL에 용해하고, 아세트산 35 mL를 첨가한 후, 상온에서 5시간 교반하였다. 이를 에틸아세테이트와 증류수를 이용하여 상 분리하고, 유기물 층을 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하고 진공 건조하였다. 이를 디클로로메탄과 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 백색 분말의 3,6-dibromo-9H-carbazole을 얻었다.

3,6-Dibromo-9-Octyl-9H-Carbazole(M3) 합성. 질소 분위기 하에서 3,6-dibromo-9H-carbazole 3.25 g(10 mmol)과 sodium hydroxide 4 g(100 mmol)을 DMF 20 mL에 용해하였다. 1시

간 후, 1-bromoocane 1.6 mL(10 mmol)을 넣은 후, 12시간 교반하였다. 생성물을 에틸아세테이트와 증류수를 이용하여 상 분리하고 유기물 층을 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하고 진공 건조하였다. 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피를 통해 백색 분말의 3,6-dibromo-9-octyl-9H-carbazole을 얻었다.

9-Octyl-3,6-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-Carbazole(M4) 합성. 질소 분위기 하에서 3,6-dibromo-9-octyl-9H-carbazole 2.6 g(5 mmol)을 THF 10 mL에 용해하고, -78 °C를 유지한 채, 4.4 mL의 *n*-butyllithium을 적하하고, 1시간 후 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 2.3 mL를 적하한 후, 상온에서 24시간 교반하였다. 생성물을 에틸아세테이트와 증류수를 이용하여 상 분리하고, 유기물 층은 magnesium sulfate를 이용하여 수분을 제거하여 점성을 가지는 노란 액체상의 9-octyl-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole을 얻었다.

공중합. 단량체 비율([M1]:[M2]:[M3]:[M4]=50:50:0:0, 20:50:30:0, 50:0:0:50, 0:0:50:50)을 조절하여 Suzuki 커플링 중합하였다. 질소 분위기 하에서 각 단량체와 potassium carbonate 0.2 g을 톨루엔 10 mL에 용해시키고, 증류수 2 mL와 trioctylmethylammonium chloride 0.5 mL를 넣어주었다. 30분 후 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) 0.3 g(1 mol%)을 넣어주고, 100 °C에서 72시간 환류 교반하였다. 반응 종료 후 반응물은 메탄올과 증류수(v/v=10/1)에 침전하고, 순도 높은 고분자를 얻기 위해 메탄올을 이용하여 24시간 Soxhlet한 후, 생성물을 24시간 동안 60 °C에서 진공건조하여 4종의 공중합체를 얻었다.

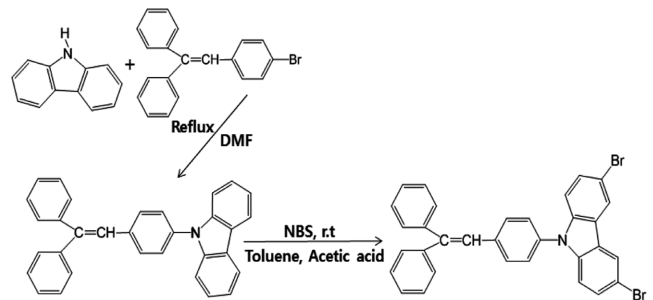
분석 및 측정. 합성한 단량체의 구조와 분자량은 NMR spectrometer(Bruker 400 MHz)와 GC/MS(Agilent, 7890A-5975C CD/MSD)를 각각 이용하여 측정하였다. 발광 고분자의 분자량은 젤 투과 크로마토그래피(GPC, Waters Alliance 2000)를 이용하여 측정하였으며, 용매는 THF를 사용하였으며, 분자량은 표준 폴리스티렌을 이용하여 검정하였다.

합성된 중합체의 열 안정성은 TGA(TA Q600)로 측정하였으며, 흡광/형광 특성은 UV-visible 분광광도계(Jasco V650)와 형광분광광도계(Jasco FP-6500)를 이용하여 각각 측정하였다.

PLED 소자제작. 패터화된 ITO 글래스 위에 PEDOT:PSS와 중합체를 40 nm, 60 nm 스펀 코팅하고, 진공증착장치에서 LiF(lithium fluoride)와 aluminium을 10 nm, 150 nm 적층하여 PLED 소자를 제작하였다.

결과 및 토론

단량체 M1 합성. M1의 합성과정과 ¹H NMR 스펙트럼을 Scheme 1과 Figure 1에 각각 나타내었다. NMR 스펙트럼에



Scheme 1. Synthetic procedure of 3,6-dibromo 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)phenyl-9H-carbazole (M1).

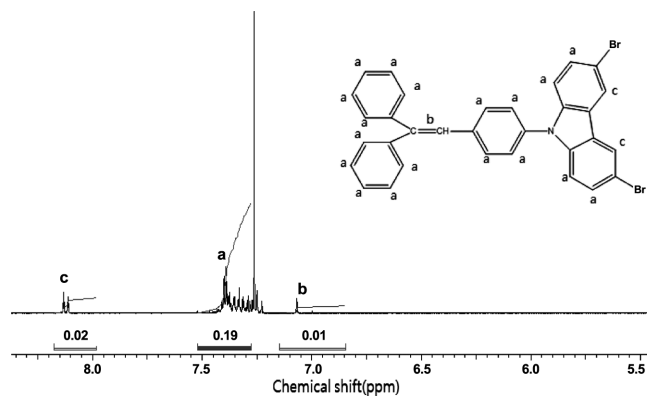
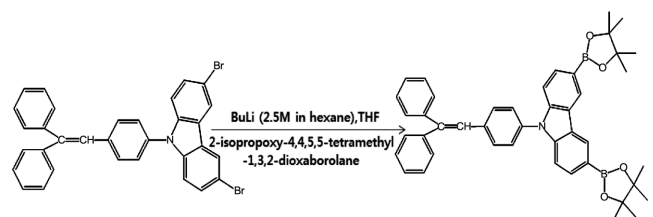


Figure 1. ¹H NMR spectrum of M1.

서 7.3~8.2 ppm에 방향족 고리의 수소에 의한 피크를 확인할 수 있었고, 7.1 ppm에 탄소-탄소 이중결합의 수소 피크를 확인할 수 있었다. M1의 NMR 스펙트럼을 이용하여 카바졸 c 위치의 수소와 b 위치의 수소가 2:1의 면적비로 존재하는 것을 확인했으며, 방향족 고리의 a 위치의 수소와 c 위치의 수소가 19:2의 비로 존재하는 것으로 M1 구조를 확인하였다 (Yield : 80%, Mass : m/z = 577).

단량체 M2 합성. 단량체 M2의 합성과정과 ¹H NMR 스펙트럼을 Scheme 2와 Figure 2에 각각 나타내었다. NMR 스펙트럼에서 7.0~7.8 ppm에 방향족 고리의 수소에 의한 피크, 6.9 ppm에 탄소-탄소 이중결합의 수소 피크 및 1.2 ppm에 메틸기의 수소 피크를 확인할 수 있었다. M2의 NMR 스펙트



Scheme 2. Synthetic procedure of 9-(4-(2,2-diphenylvinyl)phenyl)-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (M2).

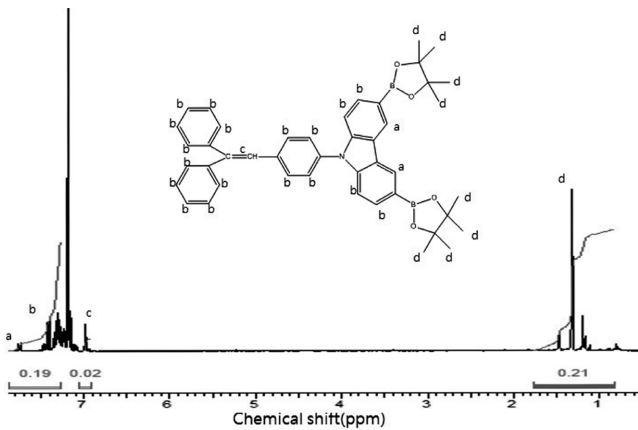
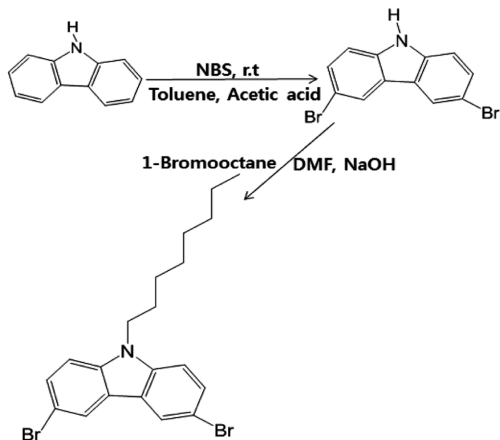


Figure 2. ¹H NMR spectrum of M2.

럼에서 방향족 고리의 수소와 메틸기의 수소가 5:6의 비로 존재하는 것으로 M2 구조를 확인하였다(Yield : 65%, Mass : m/z = 673).

단량체 M3 합성. 공단량체로 사용한 M3의 합성과정과 ¹H NMR 스펙트럼을 Scheme 3과 Figure 3에 각각 나타내었다. NMR 결과에서 7.0~8.2 ppm에 방향족 고리의 수소 피크를 확인할 수 있었고, 4.2와 0.8~2.0 ppm에 옥틸기의 수소 피크를 확인할 수 있었다. M3의 NMR 스펙트럼에서 카바졸 a 위치의 수소와 옥틸기 b 위치의 수소, c 위치의 수소가 각각 1:3의 비로 존재하는 것을 확인했으며, 카바졸 a 위치의 수소와 옥틸기의 e 위치의 수소가 2:1의 비로 존재하는 것으로 M3 구조를 확인하였다(Yield : 85%, Mass : m/z = 435).

단량체 M4 합성. 공단량체로 사용한 M4의 합성과정과 ¹H NMR 스펙트럼을 Scheme 4와 Figure 4에 각각 나타내었다. NMR 스펙트럼에서 7.0~8.2 ppm에 방향족 고리의 수소에 의한 피크를 확인할 수 있었으며, 4.2와 0.8~2.0 ppm에 옥틸기와 메틸기 수소 피크를 확인할 수 있었다. M4의 NMR 스펙



Scheme 3. Synthetic procedure of 3,6-dibromo-9-octyl-9H-carbazole (M3).

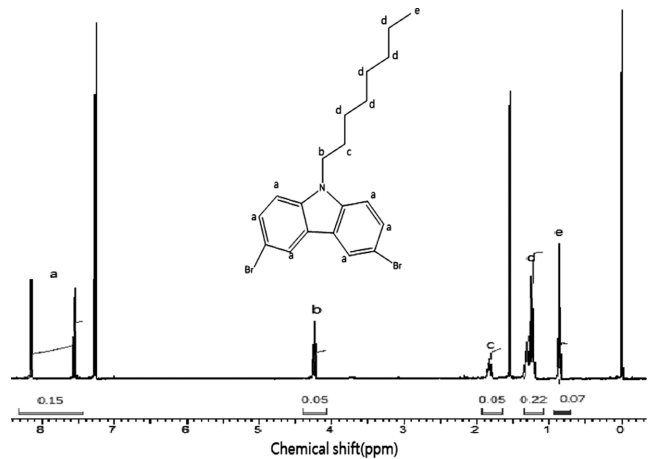
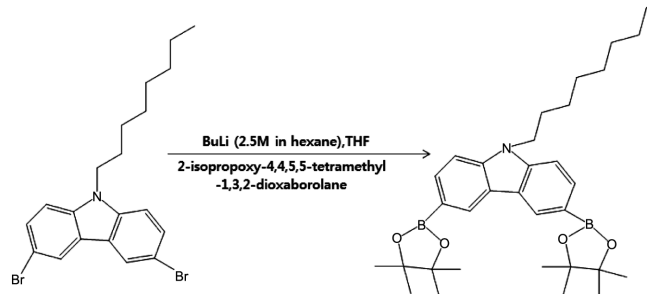


Figure 3. ¹H NMR spectrum of M3.

트럼에서 방향족 고리의 수소와 메틸기의 수소가 1:4의 비로 존재하는 것으로 M4 구조를 확인하였다(Yield : 55%, Mass : m/z = 531).

공중합 결과. M1~M4 네 종류의 단량체 비를 달리하여 Suzuki 커플링 중합한 공중합체의 GPC 결과를 Table 1에 나타내었다.

P1~P3 공중합체는 75% 이상의 높은 수율을 보였고, 16000~



Scheme 4. Synthetic procedure of 9-octyl-3,6-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxborolan-2-yl)-9H-carbazole (M4).

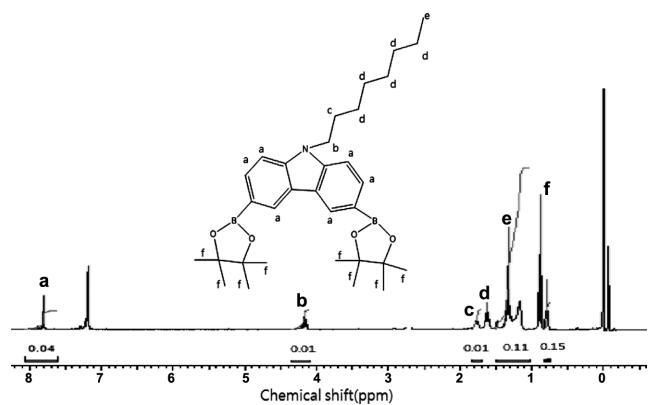
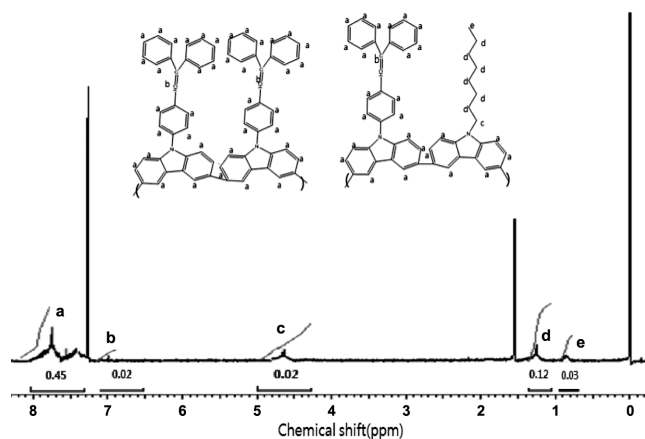


Figure 4. ¹H NMR spectrum of M4.

Table 1. Molecular Weight and PDI Values of Copolymers

	Proportion of monomer				Yield (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
	M1	M2	M3	M4				
P1	50	50	-	-	80	23000	30000	1.3
P2	20	50	30	-	75	16000	18000	1.2
P3	50	-	-	50	80	20000	24000	1.2
P4	-	-	50	50	60	14000	16000	1.1

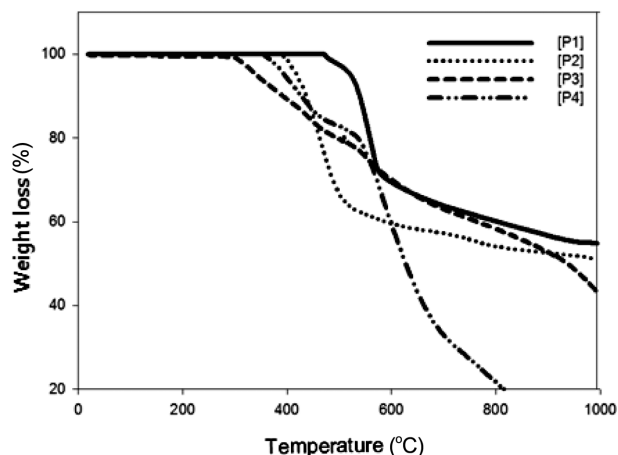
**Figure 5.** ^1H NMR spectrum of P2.

23000의 수평균분자량을 나타내었으며, 1.2~1.3의 비교적 낮은 PDI 값을 보였다. PDI 값이 일반적인 Suzuki 커플링 중합 결과에 비해 낮은 값을 나타내었는데, 이는 합성한 공중합체가 50 단량체 이하로 분자량이 비교적 낮기 때문인 것으로 생각된다.

단량체와 공단량체 비가 7:3의 비로 중합한 P2 공중합체의 NMR 결과를 Figure 5에 나타내었다. 단량체의 탄소-탄소 이중결합 b 위치의 수소와 공단량체 c 위치의 수소가 1:1의 면적비로 나타났으며, 단량체 b 위치의 수소와 공단량체 d 위치의 수소가 1:6의 면적비로 존재하는 것을 확인했고, 단량체 b 위치의 수소와 공단량체의 e 위치의 수소가 2:3의 면적비로 존재하는 것으로 나타났다. 이 결과로 공중합체 내의 디페닐렌비닐렌과 옥틸 치환기의 조성비는 2:1인 것을 확인하였다.

중합체의 열 안정성. 공중합체의 열 안정성을 확인하기 위해서 TGA를 측정하였다. 질소 분위기하에서 30~1000 °C까지 20 °C/min의 속도로 가열하여 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

P1~P4 공중합체 모두 340 °C까지 질량 변화가 없는 것으로 보아 PLED의 발광층으로 적용하기에 충분한 내열성을 지닌 것을 확인하였다. 5% 질량 손실률을 나타내는 P1~P4 공중합체 분해온도가 522, 418, 341, 394 °C로 나타났다. 열 안정성이 우수한 디페닐렌비닐렌 치환기의 농도가 증가할수록

**Figure 6.** TGA thermograms of P1~P4.

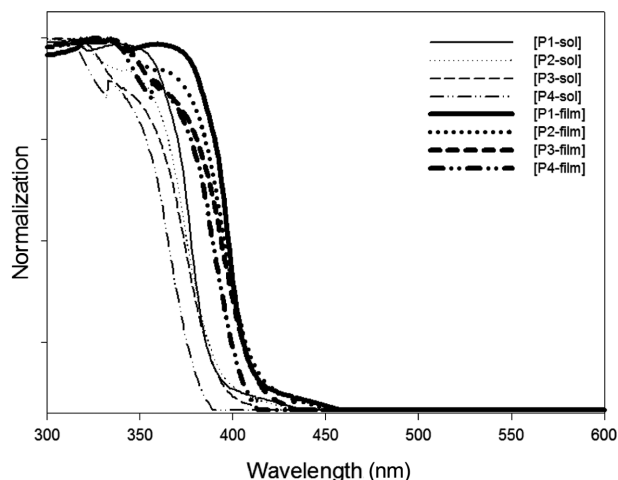
분해 온도가 높게 나타났다.

UV-visible 최대 흡수 파장. 공중합체의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-visible 최대 흡수 파장을 측정하여 Figure 7에 나타내었다.

공중합체를 THF 용매에 1.0×10^{-5} M로 용해하여 용액 상태에서 UV-visible 최대 흡수 파장을 측정하여 얇은 선 모양으로 표현하였고, 공중합체를 스핀코팅한 필름 상태에서 측정된 결과는 굵은 선으로 나타내었다.

용액 상태에서는 340 nm 주변에서 UV-visible 최대 흡수 파장을 보였는데, 이는 단량체인 M1의 최대 흡수 파장인 342 nm와 거의 일치하였다. 필름 상태에서는 packing된 공역 고분자의 분자간의 상호작용에 의해 장파장으로 red-shift 일어나 360 nm 부근에서 최대 흡수 파장을 나타내었다.²⁵

PL(Photoluminescence) 최대 방출 파장. 공중합체의 형광 특성을 알아보기 위해 PL 최대 방출 파장을 측정하여

**Figure 7.** UV-visible absorption spectra of copolymers in THF solution and film state.

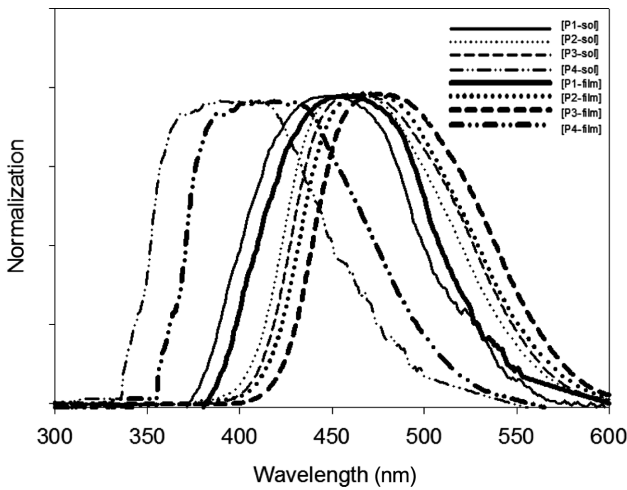


Figure 8. PL spectra of copolymers in THF solution and film state.

Table 2. Optical Properties of Copolymers

	λ_{ab} max (nm)		λ_{pl} max (nm)	
	sol	film	sol	film
P1	340	359	448	458
P2	340	361	459	468
P3	341	361	464	479
P4	333	357	409	430

Figure 8에 나타내었고, 공중합체의 UV-visible 최대 흡수 파장과 PL 최대 방출 파장을 정리하여 Table 2에 나타내었다.

용액과 필름 상태의 측정은 UV-visible 측정과 동일한 조건에서 시행하였다.

카바졸에 옥틸기가 치환된 공단량체로만 이루어진 P4 공중합체를 제외하고 용액상태에서는 450 nm 부근에서 최대 방출 파장을 보였는데, 단량체 M1의 최대 발광 파장인 394 nm 보다 장파장 쪽에 나타났다. 또한 필름에서는 470 nm 파장대에서 최대 방출을 보였다. 최대 방출 파장은 디페닐렌비닐렌 치환기만으로 이루어진 P1보다 M1과 M4의 교대 공중합 구조를 가지는 P3의 경우 가장 높게 나타났다. P1과 P2는 디페닐렌비닐렌 치환기의 입체장애가 주사슬의 뒤틀림을 야기시켜 주사슬이 같은 평면에 위치하지 않게 되기 때문에 blue-shift 현상이 나타난 것으로 생각된다.²⁶

공중합체의 상대 양자 효율. 공중합체의 발광 효율을 알아보기 위해서 기준 물질에 대한 중합체의 UV 최대 흡수 파장 강도와 PL 최대 방출 파장 면적비를 통해 상대 양자 효율을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

기준 물질로는 9,10-diphenylanthracene을 시클로헥산에 2.4×10^{-4} M 농도로 용해해서 사용하였으며, 공중합체는 THF에 1.0×10^{-4} M 농도로 용해하여 측정하였다.²⁷

Table 3. Relative Quantum Yields of Copolymers

	P1	P2	P3	P4
Φ_f	-	0.97	0.97	0.97
A_Γ	-	0.11	0.11	0.11
F_s	-	332	174	238
A_s	-	159	159	159
F_Γ	-	0.87	2.36	4.56
n_s	-	1.42	1.42	1.42
n_Γ	-	1.42	1.42	1.42
Φ_s	Partial soluble	25.8	5.0	3.5

$$\Phi_s(\%) = \Phi_\Gamma \left(\frac{A_\Gamma F_s}{A_s F_\Gamma} \right) \left(\frac{n_s^2}{n_\Gamma^2} \right)$$

Φ_f = 기준물질 양자 효율

A_Γ = 기준물질 UV 흡수 강도

F_s = 공중합체 PL 면적

A_s = 공중합체의 UV 흡수 강도

F_Γ = 기준물질 PL 면적

n_s = 공중합체 녹인 용매의 굴절률

n_Γ = 기준물질 녹인 용매의 굴절률

P2 공중합체에서 25.8%의 최대 상대 양자 효율 값을 보였으며, P3와 P4 공중합체는 각각 5.0%와 3.5%의 상대 양자 효율을 보였다. 측정된 세 공중합체의 상대양자 효율 값은 현재 보고되어진 청색 발광체의 양자 효율 값 40%보다 다소 낮은 값을 보이는데, 이것은 커다란 곁가지의 디페닐렌비닐렌기가 공액구조의 뒤틀림으로 전하 이동이 어려워 낮은 양자 효율값을 가지는 것으로 보인다.²⁶

디페닐렌비닐렌 치환기를 가진 단량체로만 이루어진 P1 중합체는 유기 용매에 일부만 녹아 상대 양자 효율을 측정할 수 없었으며, 디페닐렌비닐렌 비율이 높을수록 상대 양자 효율이 높았으며, 옥틸기가 치환된 공단량체의 비율이 높을수록 유기 용매에 대한 용해도가 높았다. P4 중합체의 상대 양자 효율 값과, P2 공중합체의 상대 양자 효율 값을 비교해 보면, 치환기에 디페닐렌비닐렌의 도입으로 7배 이상의 양자 효율 개선 효과를 확인할 수 있었다.

공중합체의 전기적 특성. 디페닐렌비닐렌 치환기를 가진 카바졸 단량체와 옥틸기가 치환된 카바졸 공단량체의 조성비가 2:1인 P2 공중합체가 가장 높은 양자효율을 가지는 것으로 확인되어, P2 공중합체를 발광층으로 사용한 고분자 유기 발광 다이오드(PLED)를 Figure 9와 같이 제작하고, 전기적 특성을 I-V(current-voltage)와 L-V(luminescence-voltage)를 측정하여 Figure 10에 나타내었다.

P2 공중합체를 발광층으로 사용한 소자는 4.0 V에서 청색 광이 발현되었으며(Figure 11), 432 nm에서 청색 발광의

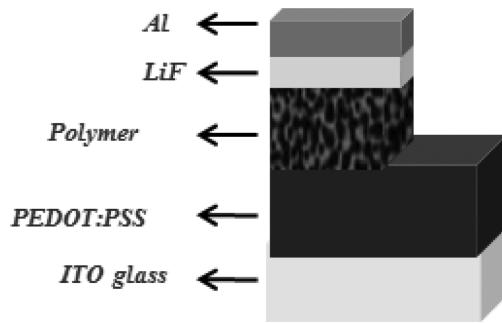


Figure 9. Multilayer structure of PLED device.

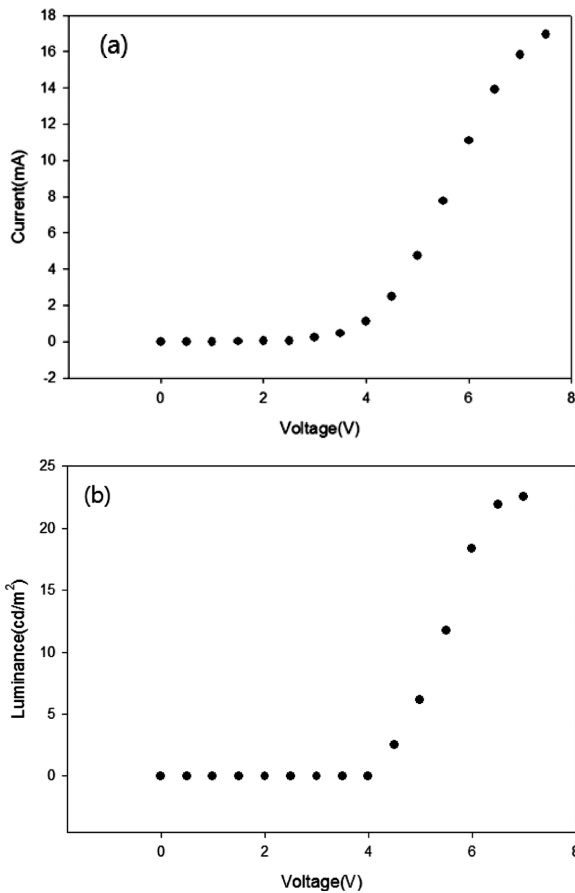


Figure 10. Electro-optical properties of copolymer P2 (a) I-V curve; (b) L-V curve.

EL(electroluminescent) 최대 피크를 나타내었으며, CIE는 (0.1490, 0.1820)의 순수한 청색 발광을 나타내었다. 또한 최대 휘도값은 22 cd/m²로 측정되었다. 이는 최적의 광학설계를 통해 개선될 것으로 기대된다.

결론

발광소자로 각광받고 있는 유기 발광 소자의 청색 발광 공

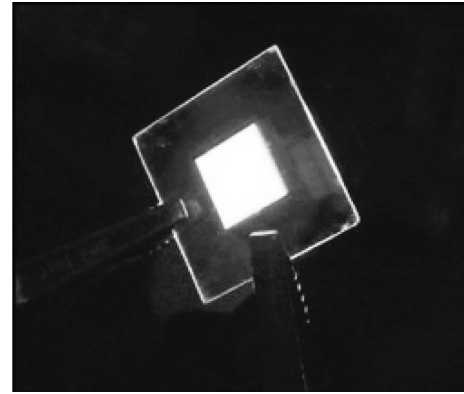


Figure 11. Photo-image of PLED device obtained with P2 as an emitting layer.

중합체를 합성하고, 광학특성 및 발광층으로 사용하여 PLED 소자를 제작하여 전기적 특성을 평가하여 청색 발광 공중합체로의 가능성을 평가하였다. 청색광을 발현하는 2-(4-bromophenyl)-1,1-diphenylethylene과 밴드 갭을 줄일 수 있는 공액구조의 카바졸에 결합한 단량체를 합성하였고, 유기 용매에 대한 용해성을 높이기 위해 카바졸과 1-bromooctane을 결합한 공단량체를 합성하였다. 팔라듐 촉매를 이용하여 단량체와 공단량체의 농도를 달리하여 Suzuki 커플링 중합을 통해 공중합체를 제조하였다. 공중합에서 60~80% 수율을 보였으며, 16000~30000 사이의 중량 평균 분자량을 가지고, 1.2~1.3의 비교적 좁은 분포를 나타내었다. 이들 공중합체는 340 °C에서 질량 변화가 없는 높은 열안정성을 나타내었다. 공중합체의 UV 최대 흡광 파장은 용액 상태에서 340 nm 파장을 보였으며, 필름 상태에서는 360 nm 파장을 보였다. PL 최대 방출 파장 측정시 공단량체로만 이루어진 P4 중합체를 제외하고 용액 상태에서 450 nm 근처에서 관찰되었고, 필름 상태에서는 470 nm 근처에서 나타났다. 디페닐렌비닐렌 치환기의 농도가 높을수록 blue-shift 경향이 있는데, 이것은 커다란 치환체가 주사슬의 뒤뜰림을 유발시켜 같은 평면의 공액 구조를 가지기 어렵게 하기 때문이다. 공중합체의 발광 효율은 상대 양자 효율을 측정하였을 때, 단량체와 공단량체가 몰 대비 7:3인 P2 공중합체에서 25.8% 값을 보였으며, 옥틸기가 치환된 공단량체로만 이루어진 P4 중합체의 경우 3.5%의 값을 보였다. 치환기인 디페닐렌비닐렌 농도가 높을수록 상대 양자 효율이 커지는 것을 확인했으며, 공단량체 옥틸기의 농도가 높을수록 유기 용매에 대한 용해도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 단량체와 공단량체의 조성비가 2:1인 P2 공중합체를 발광층으로 사용한 PLED 소자를 제작하였고, 4.0 V에서 청색광이 발현되는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. Y. Xu, J. Peng, Y. Mo, Q. Hou, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 163502 (2005).
2. Y. Xu, J. Peng, J. Jiaying, W. Xu, W. Yang, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 193502 (2005).
3. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
4. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
5. D. R. Baigent, N. C. Greenham, J. Gruener, R. N. Marks, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Metal.*, **67**, 3 (1994).
6. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 531 (1987).
7. V. A. Montes, G. Li, R. Pohl, J. Shinar, and P. Anzenbacher, *Adv. Mater.*, **16**, 2001 (2004).
8. C. C. Wu, Y. T. Lin, K. T. Wong, R. T. Chen, and Y. Y. Chien, *Adv. Mater.*, **16**, 61 (2004).
9. A. P. Kulkarni, A. P. Gifford, C. J. Tonzola, and S. A. Jenekhe, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 061106 (2005).
10. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071104 (2005).
11. B. J. Chen, X. W. Sun, B. K. Tay, and S. J. Chua, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063506 (2005).
12. J. H. Lee, C. I. Wu, and S. W. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 103506 (2005).
13. C. T. Chen, *Chem. Mater.*, **16**, 4389 (2004).
14. M. S. Liu, J. Luo, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **15**, 3496 (2003).
15. H. Lu, C. Liu, C. Chang, and S. Chen, *Adv. Mater.*, **19**, 2574 (2007).
16. K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, and A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7662 (2005).
17. Y. Shi, J. Liu, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.*, **87**, 4254 (2000).
18. W. L. Yu, Y. Cao, J. Pei, W. Huang, and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2502 (2000).
19. A. Babel and S. A. Janeke, *Macromolecules*, **36**, 7759, (2003).
20. M. Ranger, D. Rondeau, and D. Leclerc, *Macromolecules*, **33**, 2016. (2000).
21. N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
22. A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 419 (1991).
23. De Meijer and A. Diedrich, *Metal Catalyzed Cross Coupling Reaction*, 2nd Ed., Wiley-VHC, Weinheim, 2004.
24. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
25. M. J. Lee, M. S. Kang, M. K. Shin, J. W. Park, D. S. Chung, C. E. Park, S. K. Kwon, and Y. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 3942 (2010).
26. R. Wang, W. Z. Wang, G. Z. Yang, T. Liu, J. Yu, and Y. Jiang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 790 (2008).
27. W. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.*, **5**, 229 (1961).