

Fluorene-Thiophene 공액 고분자의 전기 광학적 특성 변화에 관한 연구

김진성, 권승호, 박지호, 유재수
중앙대학교 화학공학과

Tunable Electro-Optical Properties of Fluorene-Thiophene-based Conjugated Copolymer

Jin Sung Kim, Seung Ho Kwon, Ji Ho Park, Jae Soo Yoo
Dept. of Chemical Engineering, Chung-Ang University

서론

1990년에 고분자를 이용한 발광 소자(Polymer light-emitting diodes, PLEDs)가 보고된 이후, 고효율, 고휘도, 그리고 수명향상 뿐 아니라 좋은 안정성을 가지면서 full-color를 구현할 수 있는 고분자 발광 소자의 개발에 관심의 초점이 모아지고 있다. 이러한 발광 소자에 사용되는 고분자로서 청색 발광을 하는 polyfluorene (PF) 유도체가 각광을 받고 있다 [1, 2]. PF 유도체는 일반적으로 사용되고 있는 유기 용매들에 잘 용해될 뿐만 아니라, 고효율의 전자 발광(electroluminescence, EL), 광자 발광(photoluminescence, PL)을 하며 탁월한 열산화 안정성의 장점이 있다. 그러나 PF를 발광체로 하는 소자를 제조하였을 때, 그 효율이 상업적으로 응용하기에는 충분치 못하기 때문에, PF 유도체의 효율 향상과 excimer의 형성 억제를 위해서 Anthracene과의 copolymer형성[3], fluorene의 C-9번 위치에 입체적 장애를 주는 치환체를 도입하거나[4] 입체적 장애를 주는 그룹이 있는 end-capping의 첨가 등의 지속적인 연구가 진행되고 있다. 그러나 아직도 디스플레이 시장에서 응용하기 위해 필요로 하는 청색 발광 물질이 확보된 상태는 아니어서 더 많은 연구, 개발이 필요한 실정이다. 이러한 방법으로는 PF 유도체에 녹색 또는 적색 발광 물질을 도핑해주는 방법과 fluorene monomer 보다도 낮은 에너지 band gap을 가진 monomer들과 반응시켜 공중합체를 만드는 방법이 있다 [5]. 위와 같은 방법으로 청색 발광을 하던 PF를 color tuning을 통해서 full-color를 실현할 수 있는 가능성을 제시해 주고 있다 [6].

본 연구에서는 π -공액 구조를 띠고 있으며 fluorene monomer보다 낮은 에너지 band gap을 지니고 있는 bithiophene 그룹과 청색 발광을 하는 PF 유도체인 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO)로부터 Nickel(0) Coupling 반응을 이용하여 녹색 발광을 하는 공중합체로서 poly(2,2'-(5,5'-bithienylene)-2,7-(9,9-dioctylfluorene))(PBTF)를 합성하였다. 그리고 합성과정에서 thiophene 그룹의 첨가 정도에 따라서 변화하는 PBTF의 전기 광학적 특성을 살펴보았다.

실험

A. PBTF의 합성

a. Monomer, 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene의 합성.

Toluene (90ml)에 2,7-dibromofluorene (8.1g)과 50wt% NaOH 수용액 (90ml)을 넣은 다음 이 용액에 1-bromooctane (9.64g)과 상전이 촉매인 tert-n-butylammonium hydrogen sulfate (TBAHS, 0.534g)을 첨가시켜 균일한 속도로 교반 시킨다. N₂ 분위기에서 25분 동안 80°C의 온도 조건에서 반응시킨 후, 상온에서 서서히 식힌다. TBAHS를 포함한 용액의 유기층은 물층에서 분리되어, 10wt% NaOH 수용액으로 3번 정도 씻어내고, magnesium sulfate (MgSO₄)를 이용하여 수분을 제거 하였다. 용매는 rotary vacuum evaporator를 이용하여 제

거하였고, methanol을 이용하여 재결정을 하였다. 그 결과 고순도의 연노랑의 monomer를 얻을 수 있었으며, GC-mass와 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해서 확인할 수 있었다.

b. Polymerization.

합성된 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene과 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene을 이용해 PBTF를 중합하기 위해 Nickel(0) coupling 반응을 하였다. 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene (2g, 3.65 mmol), 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene (1.18g, 3.65 mmol), triphenylphosphine (2.59g, 10 mmol), zinc dust (3.935g, 60.3 mmol), 2,2'-dipyridyl (0.133g, 0.85 mmol), nickel chloride (0.11g, 0.85 mmol)를 250 ml Round flask에 넣은 후, 주사기를 이용하여 *N,N*-dimethylformamide (DMF, 20 ml)를 투입하였다. 이 반응은 N_2 분위기에서 48시간 동안 80°C 의 조건으로 진행되었다. 반응이 끝난 후 상온에서 식힌 다음, 200 ml acetone에 혼합물을 넣고 약간의 methanol과 HCl을 첨가해 주면 노란색의 고분자가 생성된다. 여과를 통해서 모아진 고분자는 60°C 에서 하루 정도 진공 오븐에서 건조시킨다. Fig. 1은 PBTF의 중합 모식도를 나타내고 있다. 물질의 물리학적 특성을 분석하기 위하여 ultraviolet (UV)와 photoluminescence (PL) 스펙트럼이 측정되었다.

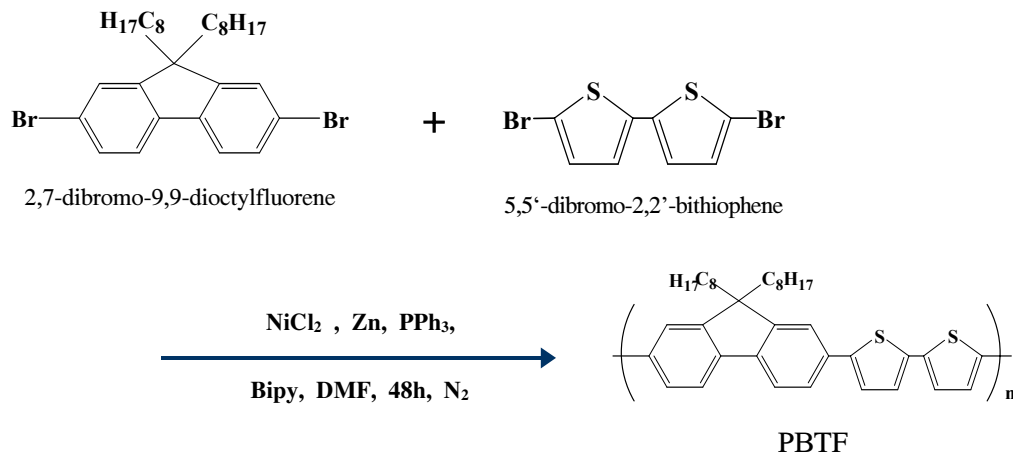


Fig. 1 PBTF의 중합 모식도

B. 고분자 발광 소자 제조

면저항이 $8\Omega/\text{sq}$.인 indium-tin-oxide가 코팅된 유리기판은 Trichloroethylene(TCE), acetone, methanol과 증류수를 사용하여 초음파 세정기로 cleaning을 하였고 N_2 gas로 blowing한 후, 건조시킨다. 양극(ITO)으로부터 정공의 주입을 용이하게 하며, Power efficiency와 발광 효율을 향상시키기 위해서 Poly(ethylene dioxy)thiophene/poly(styrene sulphonic acid) (PEDOT-/PSS)를 패터닝이 형성된 ITO 기판 위에 40nm 두께로 스핀-코팅한 후, 95°C 의 진공 오븐에서 2시간 이상 건조시킨다. 합성된 PBTF를 Chloroform에 20mg/ml의 농도로 용해시킨 후, 스핀-코팅을 이용하여 두께 100nm의 발광막을 형성한다. 진공 오븐에서 건조시키고 진공 증착법을 이용하여 음극으로 Al-Li 합금을 200nm 증착시킨다. 제조된 소자의 전기광학적 특성은 Source Measure Units (Keithley 236)과 광도계 (CS-100, Minolta)를 사용하여 측정하였다. 합성한 PBTF를 사용하여 제조한 소자의 단층 구조는 Fig. 2와 같다.

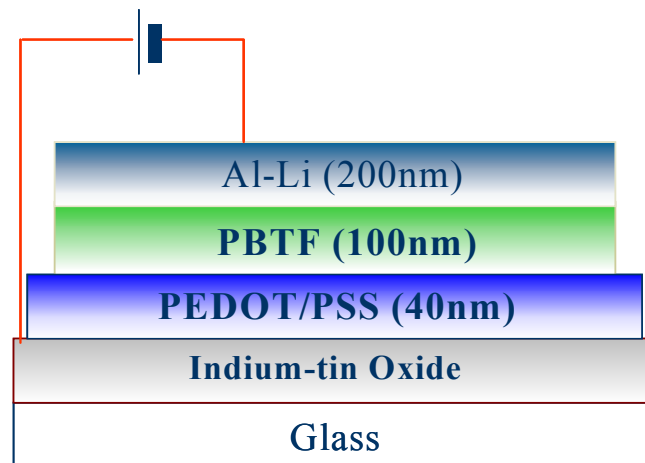


Fig. 2 발광 소자 구조

결과 및 토론

Fig. 2는 본 연구에서 합성한 PBTF와 PFO의 UV spectra를 나타내고 있다. PFO는 363 nm, PBTF는 380 nm에서 최대 피크를 나타냈다. 또한 청색 발광을 하는 PFO는 432 nm에서, 녹색 발광을 하는 PBTF는 548 nm에서 최대 PL 피크를 나타내는 것을 Fig. 3에서 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 thiophene 그룹이 fluorene backbone에 첨가되면서 발광 파장에 변화를 가져오는 것으로, ITO 유리기판에 고분자를 스핀-코팅하여 각각의 특성을 파악하였다.

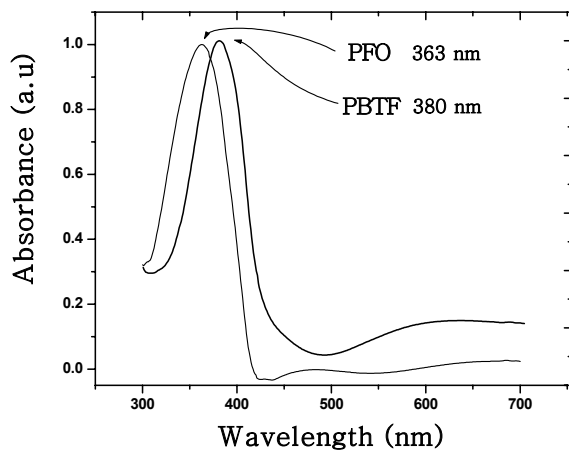


Fig. 2 PFO와 PBTF의 UV spectra

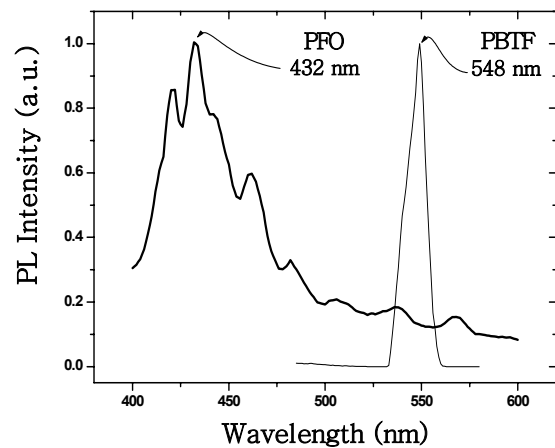


Fig. 3 PFO와 PBTF의 PL Spectra

합성된 PBTF의 전기-광학적인 특성을 분석하기 위하여 간단한 구조의 소자가 제작되었다. 제조된 소자의 turn-on 전압은 약 7 V에서 관찰되었으며, Power efficiency는 직류전압이 11 V, 전류 밀도가 6.77 mA/cm^2 에서 0.15 lm/W 를 나타내는 것으로 관찰되었다. Fig. 5(a)는 소자의 전류-전압의 특징을 나타내고 있으며, Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 직류 전압 14 V에서 약 529 cd/m^2 의 휘도를 나타내었다.

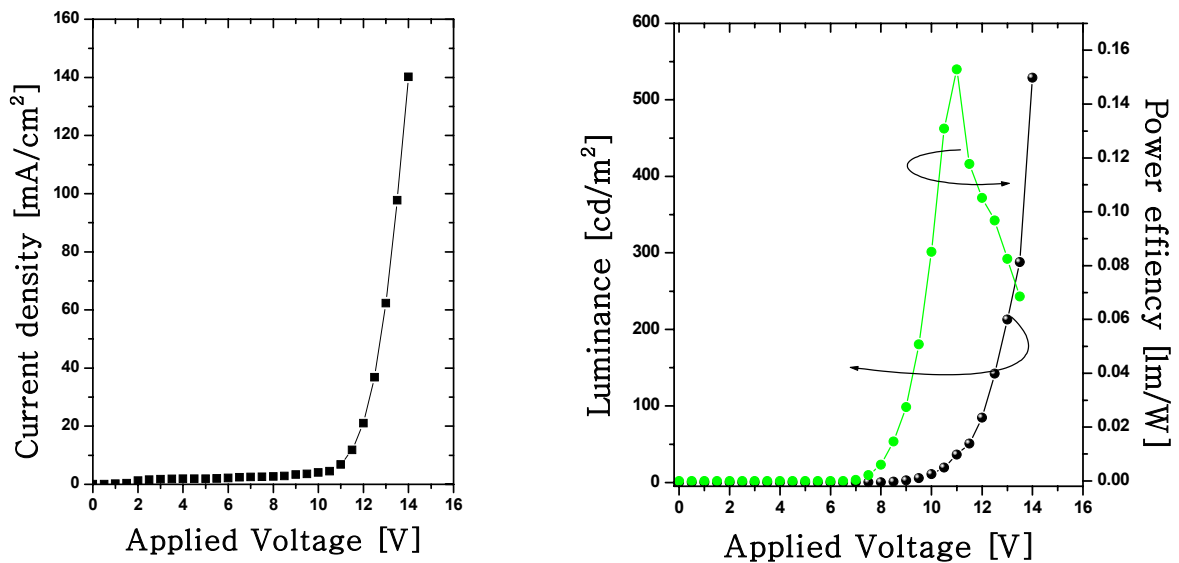


Fig. 5 PBTF 발광소자의 (a)전기-(b)광학적 특성

본 연구에서는 PF 유도체에 thiophene 그룹을 첨가시켜 녹색 발광을 하는 PBTF를 합성하였으며, 합성한 고분자를 이용하여 제조한 소자의 전기·광학적 특성을 ITO/PEDOT(PSS)/PBTF/AL-Li의 단층 구조로 파악하였다. 일련의 자료를 통해서 thiophene 그룹이 발광 파장대 이동에 영향을 미치는 것을 확연히 관찰할 수 있었다. 앞으로 thiophene 그룹의 첨가 정도에 따라서 전류 밀도, luminance, power efficiency 등과 같은 전기·광학적 특성이 어떻게 변화하는지에 대한 연구가 발표될 것이다.

참고문헌

- [1] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, *Nature*. 539, 347(1990)
- [2] V. Savvateev, A. Yakimov, D. Davidov, *Adv. Mater.* 519, 11(1997)
- [3] M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W.D. Chen, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.D. Miller, *Macromolecules*, 1099, 31(1998)
- [4] U. Lemmer, S. Hein, R.F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Wiegner, R.O. Gobel, K. Müllen, H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.*, 371, 240(1995)
- [5] M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, U.S. Patent 5777070, (1997)
- [6] M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, L. Wujkowski, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 111, 11(2000)

Acknowledgement

본 연구 결과물은 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발 사업 중 지능형마이크로시스템 개발사업의 연구 지원을 받아 수행한 데 따른 연구 결과물임.