

불소 함유된 고분자를 이용한 안정한 청색 발광 유기 EL

Stable Blue Electroluminescence from Fluorine-containing Polymers

강인남^{1,a}
(In-Nam Kang^{1,a})

Abstract

We have synthesized new blue light emitting random copolymers, poly(9,9'-*n*-dioctylfluorene-*co*-perfluorobenzene-1,4-diyl)s (PFFBs), via Ni(0)-mediated coupling reactions. The weight-average molecular weights (M_w) of the PFFB copolymers ranged from 9,000 to 15,000. The PFFB copolymers dissolved in common organic solvents such as THF and toluene. The PL emission peaks of the PFFB copolymers were at around 420, 440, and 470 nm. EL devices were fabricated in ITO/PEDOT/polymer/Ca/Al configurations using these polymers. These EL devices were found to exhibit pure blue emission with approximate CIE coordinates of (0.15, 0.11) at 100 cd/m². The blue emissions of these devices might be due to the restriction of the polymer chains to aggregation by introducing of the highly electronegative fluorine moieties. The maximum brightnesses of the PFFB copolymer devices ranged from 140 to 3600 cd/m² with maximum efficiencies from 0.2 to 0.6 cd/A. The enhanced efficiency of the PFFB (8/2) copolymer device results from the inhibition of excimer formation by the introduction of the electronegative fluorine moieties into the copolymers.

Key Words : Organic electroluminescence, Blue emission, Polyfluorene, Thin film

1. 서론

최근 유기소재의 반도체 성질을 이용한 다양한 응용 연구들이 진행되어 왔다. 그 응용분야로는 유기EL 디스플레이, 유기 박막 트랜지스터, 태양 전지 등이 있다. 특히 유기 EL (Electroluminescence)은 스스로 빛을 내는 특성을 이용하기 때문에 시야각이 넓고 응답속도가 빠르며 얇은 박막형태로 제조가 가능하여 차세대 디스플레이로 각광을 받고 있다[1-3]. 특히 고분자를 이용한 유기EL의 경우 스핀코팅이나 프린팅과 같은 용액공정을 이용하여 저가적으로 제조할 수 있다는 장점이 있어서 많은 연구가 진행되고 있다. 유기 EL의 경우 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 발현하는

물질을 이용하여 소자를 형성하여 풀컬러를 구현하기 때문에 삼원색에 해당하는 물질을 개발하는 것이 무엇보다도 중요하다. 고분자 유기EL의 경우 적색과 녹색 물질은 효율과 안정성 측면에서 많은 발전이 거듭되어 소형 디스플레이에 적용 가능할 수준으로 개발되었으나, 청색 물질은 아직 성능이 만족 되지 않은 상황이다. 따라서 높은 효율을 지니면서, 색 안정성이 우수한 청색 고분자소재를 개발하는 것이 당면 과제이다.

현재까지 가장 활발히 연구된 소재는 열 안정성과 광 발광 (photoluminescence, PL) 효율이 높은 폴리 플루오렌 (polyfluorene, PF) 유도체이다[4,5]. PF 고분자의 경우 용액상태의 PL은 청색을 발현하지만 필름상태에서는 장파장 영역의 발광이 증가하여 녹색을 발광하는 것으로 알려져 있다. 이는 PF 고분자의 분자구조가 매우 강직하여 고분자 사슬간 aggregation에 의해서 여기된 상태에서 excimer를 형성하여 장파장 영역이 증가하기 때문으로 알려져 있다[6,7]. 또한 PF 고분자의 EL소자

1. 가톨릭대학교 화학과

(경기도 부천시 원미구 역곡2동 43-1)

a. Corresponding Author : inamkang@catholic.ac.kr

접수일자 : 2006. 4. 20

1차 심사 : 2006. 5. 2

심사완료 : 2006. 5. 4

에서는 초기에는 청색을 발광하지만 계속적으로 전압이 인가되면 녹색으로 발광영역이 변화하게 된다. 따라서 높은 안정성과 효율에도 불구하고, PF 고분자 자체로는 사용이 어렵기 때문에 제2의 단량체와 공중합에 의해 색 안정성을 증가 시키는 연구가 보고 되었다. 최근 들어 매우 큰 분자구조를 고분자 사슬에 도입하여 PF의 aggregation 및 excimer를 감소시켜 청색 발광의 안정성을 향상시키고 동시에 효율도 향상되는 것이 보고되었다[8]. 본 연구에서는 고분자 내에 불소를 함유한 단량체를 첨가하여 고분자 사슬간 aggregation 및 excimer 형성을 방지하여 우수한 색 안정성을 가지며, 높은 효율을 갖는 새로운 청색발광 고분자를 합성 하였고, 합성된 고분자로 EL소자를 형성하여 그 특성을 PF 고분자와 비교하였다.

2. 실험

2.1 청색고분자 합성

본 실험에서 합성된 불소가 함유된 고분자(PFFB)의 구조를 그림 1에 나타내었다. 불소 함유된 단량체는 Aldrich(화학회사)에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

플루오렌 단량체는 이미 보고된 합성 방법대로 합성하였으며, 고분자의 합성은 니켈촉매를 이용한

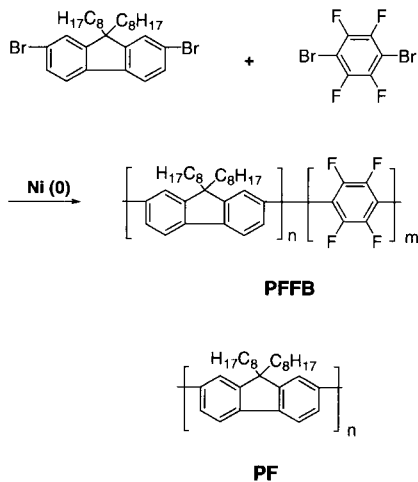


그림 1. 합성된 고분자의 구조.

Fig. 1. Chemical structure of the synthesized polymer.

coupling방법을 이용하였다[4]. 또한 불소단량체의 함유량을 각각 20, 50 mol %로 변화시키면서 2종의 공중합 고분자를, PFFB (8/2), PFFB (5/5), 합성하였고, 비교 실험을 위하여 플루오렌 단량체만으로 PF 고분자를 합성하였다.

2.2 유기EL 소자 제조

본 실험에서 제조된 유기EL은 ITO/PEDOT/고분자/Ca/Al의 구조로 제작되었다. 우선 ITO가 코팅된 유리기판위에 홀 주입층으로 잘 알려진 PEDOT 고분자(Bayer사)를 25 nm 두께로 코팅하고, 105 °C에서 10분간 건조한 후 합성된 고분자를 100nm 두께로 스펀코팅하고 용매를 제거하기 위하여 100 °C에서 1시간동안 건조하였다. 건조된 고분자박막을 10^{-6} torr의 고 진공 하에서 Ca과 Al을 각각 25 nm와 200 nm 두께로 증착하여 4 mm^2 의 발광면적을 갖는 소자를 제조하였으며, 커버그라스를 이용하여 봉지하였다. 고분자용액의 제조는 톨루엔을 용매로 하여 2 wt%의 용액을 제조하였으며, 모든 제조 공정은 질소 분위기에서 행하였고, 봉지 후 공기 중에서 특성을 평가하였다.

2.3 분석

합성된 단량체의 구조는 1H -NMR (300 MHz, Bruker사)로 분석하였다. 이때 사용된 용매와 기준 물질은 $CDCl_3$ 와 테트라메틸실란 (TMS)을 이용하였다. 고분자의 상대적인 분자량 측정은 폴리 스타이렌 기준물질을 이용한 상대분자량을 측정하였으며, 테트라히드로퓨란 (THF) 용매를 사용하여 Waters (M590)사의 상온 겔-투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정하였다. 합성된 고분자의 광학적인 특성은 Hitachi (U-3501)사의 자외선분광기와 PL 분광기 (Spex FL3-11)를 이용하였고, 열분석은 질소기류 하에서 DuPont 9900 열분석기를 이용하여 10 °C/min의 승온속도를 유지하면서 측정하였다. 제조된 유기 EL소자의 I-V특성은 Keithley 238과 휘도계 (Netport 818-SL)를 이용하여 전압을 변화 하면서 전류와 휘도를 동시에 측정하였다. 색좌표는 PR-650 SpectraScan colorimeter를 이용하여 1931 CIE (Commission International de l'Eclairage) 기준으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 고분자의 평균 분자량과 분포 및 수율을 표 1에 정리하였다. 표 1에서 보듯이 불소단량체의

표 1. 합성된 고분자의 분자량 및 수율.

Table 1. Average molecular weights and yields of synthesized polymers.

	수평균 분자량 (M_n)	질량평균 분자량 (M_w)	분자량 분포 (M_w/M_n)	수율 (%)
PF	46,000	59,000	1.3	60
PFFB (8/2)	15,000	35,000	2.3	45
PFFB (5/5)	9,000	15,000	1.7	20

함유량이 증가할수록 고분자의 평균 분자량과 수율이 감소함을 알 수 있다. 이는 불소원자의 큰 전자 당김 효과에 의해 중합반응이 저하되어 나타나는 것으로 해석된다. 합성된 고분자의 수평균 분자량은 9,000 ~ 46,000의 범위를 나타냈으며, 수율은 20 ~ 60 %의 범위를 나타내었다. 합성된 고분자내에 함유된 불소단량체의 실제 함유량은 정확히 측정하지 못하였으나, 간접적으로 열분석을 이용하여 경향성을 파악하였다. 합성된 고분자의 열분석은 TGA (thermogravimetric analysis)를 이용하여 5 % 무게감소가 일어나는 분해온도를 측정하였다. PF, PFFB (8/2) 및 PFFB (5/5) 고분자의 분해온도 각각 435, 446 및 464 °C 로 첨가한 불소단량체의 함량이 증가할수록 분해온도가 높아지는 결과를 얻었다. 이는 불소원자가 난연성의 특성을 지니므로 분해온도가 높아지는 것이며, 이로부터 첨가하는 불소단량체의 함량이 증가할수록 고분자 사슬내의 실제 불소함유량이 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

합성된 고분자를 용액으로 제조하여 석영판 위에 박막을 형성하여 건조 후 UV-visible 스펙트럼을 조사하여 그림 2에 나타내었다. PF의 최대 흡수 파장은 385 nm에서 보였으며, 불소 함유된 PFFB (8/2)와 PFFB (5/5) 공중합 고분자는 375와 345 nm에서 최대 흡수를 보였다. PFFB 고분자의 최대흡수는 PF 고분자와 비교해 보면 10~40 nm 정도 단파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이러한 단파장이동(blue-shift)은 PFFB 고분자 내에 불소 단량체 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이것은 불소 단량체가 가진 큰 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 효과로 생각 된다[9]. 또한 위 결과로부터 PFFB 공중합 고분자가 PF와 유사한 청색발광이

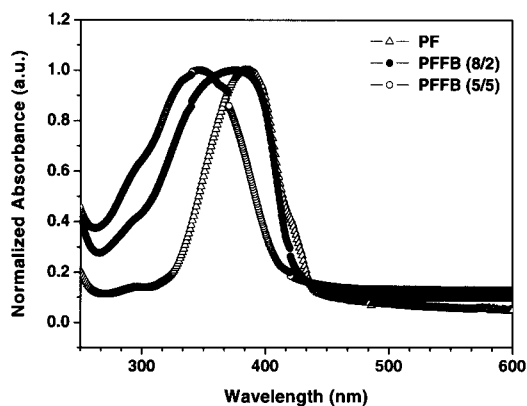


그림 2. PF 및 PFFB 공중합 고분자박막의 자외선-가시광선 분광스펙트럼.

Fig. 2. UV-visible spectra of the PF and PFFB copolymer thin films.

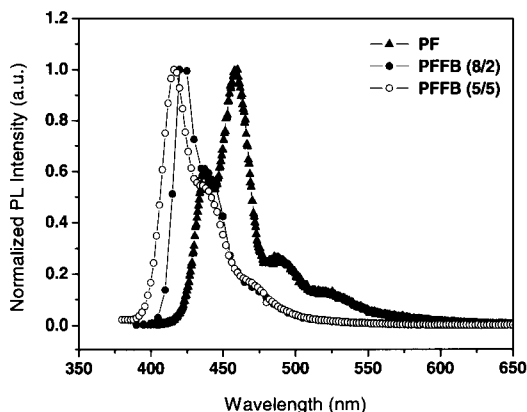


그림 3. PF 및 PFFB 공중합 고분자의 PL 특성.

Fig. 3. PL spectra of PF and PFFB copolymer thin films.

가능할 것으로 예상되었다. 합성된 고분자들의 발광특성을 조사하기 위하여, 각 고분자에 해당하는 최대 흡수 파장에서 여기 시켜, 박막 상태의 photoluminescence (PL)를 측정하였다(그림 3).

PF 고분자의 최대 발광 파장은 460 nm에서 보였고, 485와 520 nm에서 작은 봉우리를 나타내었다. 이는 이전에 보고된 PF의 결과와 잘 일치하였다[6]. 앞서 언급한 바와 같이 PF 고분자는 aggregation에 기인된 excimer의 형성으로 520 nm에서 작은 봉우리를 보인다. 또한 이러한 excimer

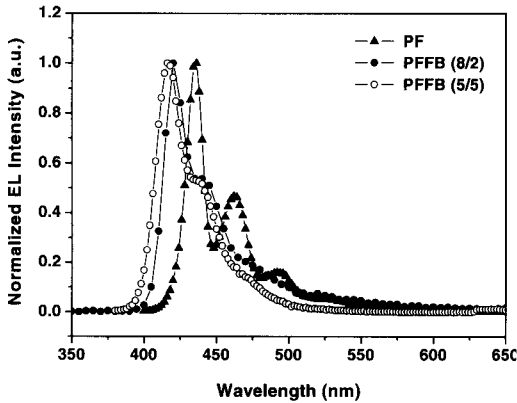


그림 4. PF 및 PFFB 공중합 고분자의 EL 스펙트럼.

Fig. 4. EL spectra of PF and PFFB copolymer thin films.

peak는 시간이 지남에 따라 가속화 되어 초기에는 청색 빛을 보이지만 점차 녹색 빛을 발광하게 된다. 반면, 불소가 함유된 고분자인 PFFB (8/2)와 PFFB (5/5)의 경우는 PF에서 발견되는 520 nm에서의 excimer peak가 발견되지 않았다. 이것은 불소원자의 강한 전자 당김 효과에 의하여 고분자내에 불소가 포함된 영역에서 부분적인 음전하를 띠게 되고 고분자 사슬간의 정전기적인 반발에 의해서 aggregation이 줄어들어 excimer 형성이 억제되는 것으로 생각된다. PFFB (8/2) 고분자의 최대 발광 파장은 420 nm에서 나타났고, 440과 470 nm에서 작은 봉우리를 보였으며, PFFB (5/5)의 경우 415 nm에서 최대 발광을 보였으며, PFFB (8/2)와 유사하게 440과 470 nm 작은 봉우리를 보였다. 이로 부터 PFFB 공중합 고분자는 불소단량체에 의해 40 nm가량 단파장 이동된 청색 빛을 나타냄을 확인할 수 있었다.

합성된 고분자를 이용하여 ITO/PEDOT(25 nm)/고분자(100 nm)/Ca(25 nm)/Al(200 nm)의 구조로 EL소자를 제작하여 I-V-L 특성을 조사하였다. 그림 4는 합성된 고분자를 이용한 소자들의 EL 스펙트럼이다. 얻어진 EL 스펙트럼은 각 고분자에 대응되는 PL 스펙트럼과 매우 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 PL과 EL의 발광 중심이 같음을 의미한다. PFFB 공중합 고분자를 이용한 EL소자의 경우 excimer 형성에 의한 장파장 영역의 peak가 발견되지 않았다. PF 고분자의 EL소자는 440 nm에서

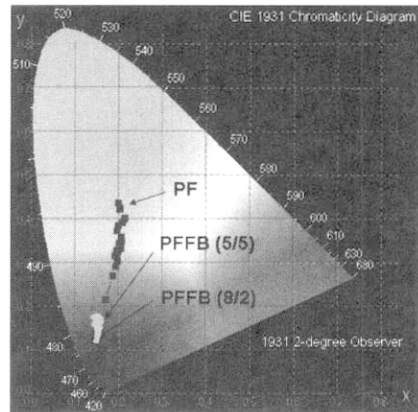


그림 5. PF와 PFFB EL소자의 일정휘도 하에서 CIE 변화 그래프.

Fig. 5. CIE stability of PF and PFFB EL devices at constant brightness.

최대발광을 보였고, 100 cd/m² 휘도에서 (0.17, 0.21)의 1931 CIE 좌표를 나타내었다. PFFB (8/2)와 PFFB (5/5)의 EL소자는 420과 415 nm에서 최대 발광을 보였으며, 100 cd/m²에서의 CIE 좌표는 각각 (0.15, 0.12)와 (0.14, 0.12)로 완전한 청색을 나타내었다.

EL소자의 색 안정성을 살펴보기 위하여, 일정휘도 (100 cd/m²)에서 각 소자의 CIE 좌표 변화를 측정하여 그림 5에 도시하였다. 그림 5는 EL소자에서 다른 전류를 인가하여 일정한 휘도(100 cd/m²)를 유지하면서 3분 동안 CIE 좌표 변화를 측정한 결과이다. PF의 EL소자는 초기에 (0.17, 0.21)의 청색에 해당하는 CIE 좌표를 보였으나, 시간이 지남에 따라 CIE 좌표가 녹색영역으로 급변하는 것을 볼 수 있었고, 3분 이후에는 (0.21, 0.44)으로 녹색에 해당하는 CIE 좌표를 보였다. 이는 aggregation에 기인한 excimer 형성이 매우 잘 일어남을 의미하는 것이다. 반면 PFFB의 EL소자는 CIE 좌표 변화가 (0.15, 0.12)에서 (0.15, 0.18)로 큰 변화를 보이지 않았다. PFFB 고분자의 색 안정성은 불소단량체가 도입됨으로서 불소원자의 도입으로 인하여 aggregation의 방지에 따른 excimer 형성의 억제와 잘 일치 한다[9].

이러한 현상은 전류-전압-휘도 특성에서도 잘 나타나고 있다. 그림 6 과 7에 고분자 EL소자의 전류-전압 (I-V) 및 전압-휘도 (V-L) 그래프를 나타내었다.

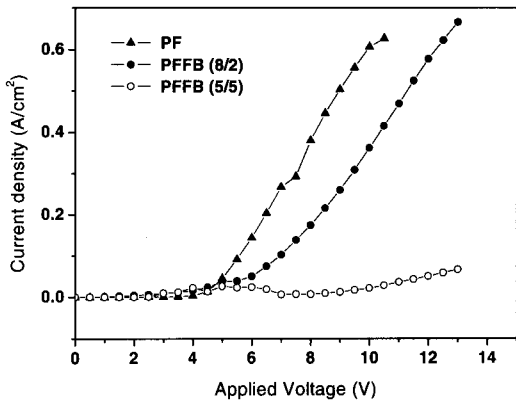


그림 6. PF와 PFFB EL 소자의 전류-전압 곡선.
 Fig. 6. Current density vs. voltage curves of PF and PFFB EL devices.

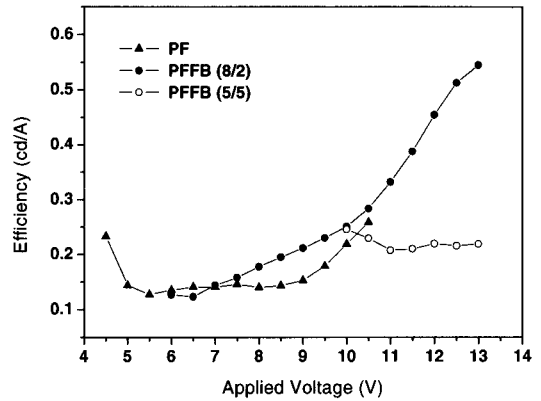


그림 8. PF와 PFFB EL 소자의 전압-효율 곡선.
 Fig. 8. Voltage vs. efficiency curves of PF and PFFB EL devices.

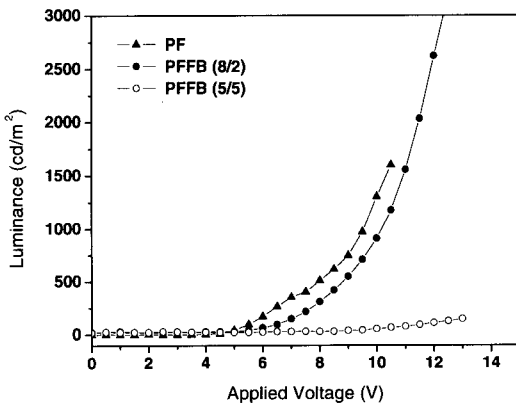


그림 7. PF와 PFFB EL 소자의 전압-휘도 곡선.
 Fig. 7. Voltage vs. luminance curves of PF and PFFB EL devices.

PF와 PFFB를 이용한 EL소자의 I-V와 V-L은 유사한 형태를 보였으며, 전류의 증가 더불어 휘도의 증가를 보였다. PF 소자의 turn-on 전압은 5 V 이고, PFFB (8/2)와 PFFB (5/5)의 경우는 각각 6 V와 10 V로, 불소단량체의 함유량이 증가할수록 turn-on 전압은 증가하는 경향을 보였다. 또한 100 cd/m² 휘도에서의 구동전압도 PF는 5.5 V, PFFB (8/2)와 PFFB (5/5)의 경우는 7 V와 12 V로, 불소 단량체의 함유량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 불소 단량체의 함량이 증가할수록 고

분자 사슬간의 반발에 의해 고분자 사슬간 거리가 증가하여 전하의 이동이 어려워지기 때문으로 생각된다. PF EL소자의 최대 휘도는 10.5 V에서 1600 cd/m²를 보였고 PFFB (8/2)의 경우는 10 V에서 3600 cd/m², PFFB (5/5) 소자는 10 V에서 140 cd/m² 보였다. 또한 PF소자의 최대 효율은 0.25 cd/A를 보였고, PFFB (8/2)와 PFFB (5/5) 소자는 0.6 cd/A 와 0.2 cd/A를 보였다(그림 8). 그림 8에서 보듯이 PFFB (8/2)고분자를 이용한 EL 소자가 가장 높은 휘도와 효율을 나타내었다. PFFB (5/5) 소자는 매우 낮은 휘도를 보이나, 소자 내에 흐르는 전류의 양이 매우 낮기 때문에 PF 소자와 유사한 효율을 나타내었다. 이러한 효율의 증가는 불소 단량체의 도입으로 인하여 고분자 사슬간의 aggregation에 기인한 excimer의 형성이 억제되어 생성된 exciton들의 non-radiative decay를 감소시켰기 때문으로 추정된다. 이러한 억제현상은 불소 단량체의 함량에 따라 크게 영향을 받으며, 불소 단량체의 함량이 증가하면 오히려 전하의 주입과 이동이 크게 감소되어 휘도와 효율의 급격한 저하를 초래하는 것으로 생각된다.

4. 결론

색 안정성이 우수하며 높은 효율을 가진 불소원자가 함유된 새로운 청색발광 고분자인 PFFB를 간단한 방법으로 합성하였고, 이를 이용한 유기EL 소자를 제조하여 PF와 EL 특성을 비교하였다. 또

한 불소단량체의 함량을 20, 50 mol %로 변화하여 2종의 고분자를 합성하였다. PFFB 공중합 고분자들의 PL 스펙트럼은 415 nm 부근에서 최대흡수과장을 보였으며, PF와 비교할 경우 40~50 nm 정도 단파장으로 변화함을 알 수 있었다. 또한 520 nm에서 보이는 PF 단위의 excimer 형성에 의한 peak를 발견할 수 없었다. 합성된 PFFB 공중합 고분자들의 EL 스펙트럼도 PL 스펙트럼과 유사한 형태를 나타냈으며 excimer peak는 관측되지 않았다. EL 소자의 색 안정성은 일정 휘도에서 시간에 따른 CIE 좌표 변화로 측정하였으며, PF 소자의 경우 급격한 CIE의 변화가 있었으나, PFFB 소자의 경우 (0.15, 0.11)에서 (0.15, 0.18)로 큰 변화가 관측되지 않았다. 또한 PFFB (8/2) EL소자의 경우 최대휘도 (3600 cd/m²)와 최대효율 (0.6 cd/A)을 나타내었다. 이러한 색 안정성과 효율의 증가는 전자 당김 효과가 큰 불소 원자의 도입으로 고분자 사슬간 aggregation이 감소하여 excimer 형성이 저하되기 때문으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holms, "Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 37, p. 402, 1998.
- [2] D. H. Hwang, S. K. Kim, M. J. Park, J. H. Lee, B. W. Koo, I. N. Kang, S. H. Kim, and T. Zyung, "Conjugated polymers based on phenothiazine and fluorene in light-emitting diodes and field effect transistor", *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 1298, 2004.
- [3] E. H. Lim, B. J. Jung, and H. K. Shim "Synthesis and characterization of a new light-emitting fluorene-thieno[3,2-*b*] thiophene-based conjugated copolymer", *Macromolecules*, Vol. 36, p. 4288, 2003.
- [4] M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, "Process for preparing conjugated polymers", *US Patent*, 5,777,070, 1998.
- [5] G. R. Roof, M. T. Bernius, W. Wu, M. Inbasekaran, W. R. Shiang, and E. P. Woo, "Fluorene-containing polymers and compound useful in the preparation thereof", *US Patent*, 6,169,163, 2001.
- [6] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, "Aggregate fluorescence in conjugated polymers", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 240, p. 373, 1995.
- [7] L. M. Herz and R. T. Phillips, "Effects of interchain interactions, polarization anisotropy, and photo-oxidation on the ultrafast photoluminescence decay from a polyfluorene", *Phys. Rev. B*, Vol. 61, p. 13691, 2000.
- [8] S. Xiao, M. Nguyen, X. Gong, Y. Cao, H. Wu, D. Mose, and A. J. Heeger, "Stabilization of semiconducting polymers with silsesquioxane", *Adv. Funct. Mater.*, Vol 13, No. 1, p. 25, 2005.
- [9] A. M. Assaka, P. C. Rodrigues, A. R. M. de Oliveira, L. Ding, B. Hu, F. E. Karasz, and L. Akcelrud, "Novel fluorine containing polyfluorenes with blue electroluminescence", *Polymer*, Vol. 45, p. 7071, 2004.