

## 고분자 정공 전달체로 측쇄에 Triphenylamine기를 갖는 폴리메타크릴아미드 유도체의 합성과 광·전기적 특성에 관한 연구

오세용<sup>†</sup> · 최용준 · 이창호 · 윤장호 · 최정우 · 김형수\* · 이희우

서강대학교 화학공학과

\*단국대학교 화학공학과

(1998년 3월 5일 접수, 1998년 7월 27일 채택)

## Studies on the Synthesis of Polymethacrylamide Derivative with a Triphenylamine Moiety in the Side Chain as a Polymer Hole Transport Material and Its Optoelectrical Characteristics

Se Young Oh<sup>†</sup>, Yong Jun Choi, Chang Ho Lee, Jang-Ho Yoon,  
Jeong-Woo Choi, Hyung Su Kim\* and Hee-Woo Rhee

Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received 5 March 1998; accepted 27 July 1998)

### 요 약

측쇄에 triphenylamine moiety를 갖는 polymethacrylamide 유도체를 합성하여 고분자 정공 전달체로의 활용 가능성에 관해 검토하였다. 제조한 고분자의 열 및 광·전기적 특성을 TGA, DSC, 순환전압-전류법과 광발광 측정으로 조사하였다. ITO/정공 전달체, polymethacrylamide 유도체/발광체, Alq/MgAg로 구성되는 유기 발광소자를 적층형 유기 박막을 사용하여 제작하였다. 고분자의 산화·환원 전위는 0.94 V의 낮은 값을 가지며, 결과적으로 정공 주입에 필요한 에너지 장벽이 작기 때문에 발광소자는 뛰어난 내구성 및 낮은 구동전압을 나타내었다. 이와 같이 제작한 발광소자로부터 dc 15 V 구동전압에서 150 cd/cm<sup>2</sup>의 녹색 빛을 방출하는 것을 알 수 있었다.

**Abstract**— We have synthesized polymethacrylamide derivative with a triphenylamine moiety in the side chain, and then examined the feasibility of its application as a polymer hole transport material. Thermal and optoelectrical characteristics of the polymer were investigated by TGA, DSC, cyclic voltammetry, and photoluminescence measurements. Organic electroluminescent devices consisting of ITO/ hole transport material, polymethacrylamide derivative/ luminescent material, Alq/MgAg were constructed using multilayer organic thin films. The redox potential of the polymer has a low value of 0.94 V, which represented the high durability and low drive voltage of the device owing to the small energy barrier for hole injection. Green emission with a luminance of 150 cd/cm<sup>2</sup> was achieved at a dc drive voltage of 15 V.

**Key words:** Polymethacrylamide Derivative, Polymer Hole Transport Material, Optoelectrical Characteristics, Redox Potential, Green Emission

### 1. 서 론

유기 발광소자(electroluminescent device)는 유기 화합물을 발광층(luminescent layer)으로 하는 발광 다이오드(light emitting diode)로 반도체 화합물로 구성되는 발광소자에 비해 발광면적을 크게 할 수 있고, 청, 적, 녹색의 3원색을 고휘도로 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 무기물 반도체에 비해 훨씬 가볍고 분자기법에 의한 설계에 의해 소자의 물성 향상이 가능하며, 대표적인 평판 표시소자인 액정

표시소자(liquid crystal display)에 비해 시야각이 넓고, 콘트라스트가 높으며, 반응속도가 빠르다. 따라서 유기 발광소자에 관한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[1-5].

유기 발광소자는 무기 반도체의 p-n 접합을 이용한 발광 다이오드와 유사한 동작기구를 갖는 캐리어 주입형의 소자이다. 이 발광소자는 소자의 구성과 사용되는 물질에 의해 저분자계와 공액 고분자계로 나눌 수 있다. 이 중에서 저분자 재료의 경우에는 1987년 Tang 등에 의해 약 500 Å 두께의 유기 박막을 2층 적층하여 고휘도, 고효율의 유기 발광소자가 처음으로 제작되었다[6]. 이와 같은 적층형(multilayer type) 구조의 유기 발광소자는 사용되는 유기물질을 바꾸어

<sup>†</sup>E-mail : syoh@ccs.sogang.ac.kr

캐리어의 주입 성질을 개선시킬 수 있기 때문에 소자의 발광효율 (luminescent efficiency)을 향상시킬 수 있었다[7-10]. 하지만 저분자 유기박막은 일반적으로 증착에 의해 얻을 수 있는데 이때 저분자 유기물에 대한 열 안정성과 소자의 구동시 발생하는 열에 의한 저분자 물질의 재결정 또는 응집으로 소자의 열화가 발생된다[11, 12]. 한편 공액계(conjugated system) 고분자로 구성되는 유기 발광소자는 적층형 구조와 달리 한 물질로 구성되어 있기 때문에 캐리어의 수송 성질을 개선시키기 어렵고 결과적으로 소자의 발광효율 개선에 한계가 있다고 사료된다.

따라서 본 연구에서는 정공 전달체(hole transport material)로 일반적으로 사용되는 triphenylamine 저분자 화합물을 측쇄로 갖는 poly-methacrylamide 유도체를 합성한 후 고분자의 구조 및 물리적 특성을 검토하여 고분자 정공 전달체로의 활용 가능성을 조사하였다. 또한 전자 전달체 겸 발광체로 tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq)과 고분자 정공 전달체로 polymethacrylamide 유도체를 사용하여 유기 발광소자를 제작하고 광·전기적 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

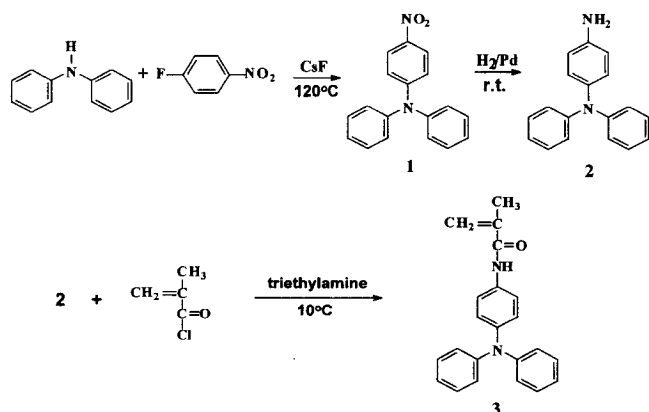
### 2-1. 시약

단량체의 합성 시약 중에서 1-fluoro-4-nitrobenzene, diphenylamine, CsF와 Pd on activated carbon은 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였고, methacryloyl chloride, triethylamine은 TCI Co.의 특급 시약을 구입하여 정제없이 사용하였다. 합성 용매로 사용한 DMSO, DMF와 benzene은 시판되는 1급 시약을 분류하여 사용하였다. 중합 개시제로 사용한 AIBN은 Junsei Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였다. 저분자 정공 전달체로 사용한 triphenylamine과 발광체로 사용한 tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(Alq)과 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene(TPB)은 TCI Co.의 특급 시약을 구입하여 정제없이 사용하였다. 전해질인 tetraethylammonium perchlorate는 Aldrich Chem. Co.의 특급 시약을 사용하였다.

### 2-2. 단량체[N-(p-diphenylamine)phenyl methacrylamide(DPMA)]의 합성

단량체의 합성은 Scheme 1에 나타난 3단계의 방법으로 행하였다.

1단계의 반응에서 1-fluoro-4-nitrobenzene 9.88 g(70 mmol)과 diphenylamine 11.85 g(70 mmol)이 함유된 DMSO 용액에 cesium fluoride 10.63 g(70 mmol) 촉매를 넣어 120 °C 질소 분위기 하에서 40시간 동안 반응시켜 N-(4-nitrophenyl)-N-diphenylamine 유도체를 합성하였다. 합성 반응물을 물에 침전시킨 후 석출된 고체를 초산으로 재결



Scheme 1. Synthetic route to DPMA monomer.

정하여 8.13 g의 목적물을 얻을 수 있었다(수율: 40.0 %).

Calcd. for  $C_{18}H_{14}N_2O_2$ : C, 74.47 %; H, 4.86 %; N, 9.65 %  
Found: C, 74.53 %; H, 4.77 %; N, 9.43 %

2단계 반응에서는 1단계의 생성물 8.13 g(28 mmol)과 5 %의 Pd on activated carbon 촉매 3.60 g(28 mmol)을 DMF 용매 270 ml에 넣고 수소 분위기의 상온에서 반응시켜 N-(4-aminophenyl)-N-diphenylamine을 합성하였다. 촉매로 사용한 Pd 카본을 여과시킨 후 물에 침전시켜 석출된 고체를 물로 여러 번 세척하여 6.72 g의 목적물을 얻었다(수율: 92.2 %).

Calcd. for  $C_{18}H_{16}N_2$ : C, 83.04 %; H, 6.19 %; N, 10.76 %  
Found: C, 83.35 %; H, 5.81 %; N, 11.04 %

최종적으로 N-(4-aminophenyl)-N-diphenylamine 6.72 g(25.8 mmol), methacryloyl chloride 2.70 g(25.8 mmol)과 triethylamine 2.61 g(25.8 mmol)을 벤젠에 첨가하여 10 °C에서 40시간 동안 교반시켜 DPMA 단량체를 합성하였다. 합성 혼합물을 1 M HCl 수용액, 물, NaOH 수용액 순으로 세척한 후 무수황산 나트륨으로 24시간 동안 건조시켰다. 벤젠과 헥산의 혼합용매로 재결정하여 4.33 g의 순수한 단량체를 얻을 수 있었다(수율: 51.0 %).

Calcd. for  $C_{22}H_{20}N_2O$ : C, 80.46 %; H, 6.14 %; N, 8.53 %  
Found: C, 80.24 %; H, 6.18 %; N, 8.57 %

이와 같이 합성한 중간체와 DPMA 단량체의 정량·정성분석은 HPLC, FT-IR,  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR과 원소분석으로 행하였다.

### 2-3. 중합

DPMA 단량체의 중합은 AIBN 개시제를 사용하여 용액중합으로 행하였고, 자세한 중합순서는 다음과 같다. 개시제로 AIBN 0.018 g(0.11 mmol)을 DMF 1.9 ml에 넣은 다음 DPMA 단량체 0.7 g(2.13 mmol)을 첨가하여 60 °C 질소 분위기 하에서 20시간 동안 중합시켰다. 중합용액을 과량의 diethyl ether에 넣어 침전시키고 세척 및 여과 후 진공 건조시켜 흰색 분말의 고분자(PDPMA)를 얻을 수 있었다(수율: 88.0 %).

### 2-4. 분광학 측정

합성한 단량체의 정량분석은 ISCO ODS 칼럼과 V4 UV 검출기를 갖춘 HPLC 장치로 행하였다. FT-IR 스펙트럼은 MIDAC Prospect IR를 사용하여 KBr 방법으로 얻었다. NMR 측정은 Varian Gemini 300 MHz FT-NMR 기기를 사용하였고,  $^1H$ -NMR 스펙트럼은 1 % TMS가 들어 있는  $CDCl_3$  용매를 사용하여 얻었다. 고분자 분자량 측정은 Waters HT6E 칼럼과 ISCO V4 UV 검출기가 설치된 GPC를 사용하였고, 평균 분자량은 polystyrene 보정곡선을 토대로 계산하였다. 고분자의 열적 성질은 Perkin Elmer DSC7과 Dupont 9900 TGA를 사용하여 질소 분위기 하에서 조사하였다. 고분자 정공 전달체의 산화·환원 전위는 cyclic voltammetry EG&G model 362로 측정하였다. 작업전극은 백금전극( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ )에 PDPMA 고분자의 THF 용액으로 캐스팅하여 사용하였고, 저분자 정공 전달체인 triphenylamine의 경우에는 PMMA 고분자의 THF 용액(triphenylamine/PMMA=1)에 분산시킨 후 캐스팅하여 사용하였다. 대전극과 기준전극은 백금( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ )과 Ag/AgCl를 사용하였고, 전해질은 0.1 M의 tetraethylammonium perchlorate가 포함된 acetonitrile 용액을 사용하였다. 고분자의 표면은 PSI Auto Probe-CP의 AFM을 사용하여 관찰하였다. 기관 위에 증착한 유기박막의 두께는 PLASMOS SD 2100 ellipsometer를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Polymerization results of PDPMA by AIBN initiator

AIBN/Monomer(mol%)	Monomer/DMF(wt%)	Temperature(°C)	Time(hr)	Yield(%)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
5	40	60	20	88.2	2.3×10 <sup>4</sup>	2.7
5	30	60	20	77.5	2.1×10 <sup>4</sup>	2.8
5	20	60	20	73.0	1.7×10 <sup>4</sup>	2.8
5	10	60	20	-	-	-
5	40	60	5	35.5	1.8×10 <sup>4</sup>	2.0
0.5	40	60	20	51.3	3.8×10 <sup>4</sup>	2.8

## 2-5. 유기 발광소자의 제작 및 발광특성

전도성 ITO 유리(2×3 cm<sup>2</sup>)에 HCl 수용액과 아연을 사용하여 음극이 들어갈 부분을 에칭시킨 후 trichloroethylene, 아세톤, 메탄올과 물의 순서로 10분 간격으로 초음파 세척기(Branson model 8910)에 의해 세척시키고 진공 건조시켰다. 세정된 ITO 기판에 합성한 고분자 정공 전달체 PDPMA의 클로로벤젠 용액으로 2,000 rpm 속도로 스핀코팅(Headway R1790)시켜 500 Å 두께의 박막을 제조하였다. 저분자 정공 전달체인 triphenylamine의 경우에는 ULVAC VPC-260F의 증착기를 사용하여 10<sup>-5</sup> Torr 이하의 진공에서 500 Å 두께로 증착시켰다. 정공 전달체 층위에 발광체로 사용되는 Alq를 10<sup>-5</sup> Torr 이하의 진공에서 1,000 Å의 두께로 증착시켰다. 음극으로 사용되는 Mg과 Ag 전극은 Mg과 Ag의 10:1 비율로 Mg의 산화를 방지하기 위해 위와 같은 조건에서 Mg를 먼저 증착시킨 다음 Ag를 증착시켰다. 또한 음극에서 전자가 작업전극 전체로 고르게 흐르게 하기 위해 0.5 cm 원형 형태의 4,000 Å 두께로 증착시켰다. 제작한 소자를 80 °C에서 1시간 동안 숙성시킨 다음 진공 건조시켜 사용하였다. 유기 발광소자의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley SMU model 236 DC 전원 장비를 사용하여 조사하였다. 또한 photoluminescence와 electroluminescence 스펙트럼은 Acton Spectrapro-300i의 광분석 장비로 얻었고, 휘도는 Minolta LS 100 luminescence meter로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 고분자의 합성 및 구조

PDPMA 고분자의 합성은 개시제로 AIBN을 사용하여 전형적인 라디칼 중합으로 행하였고, Table 1에 중합시간, 단량체와 개시제의 농도를 바꾸어 중합한 결과를 요약하였다. 중합시간이 짧은 경우와 개시제의 농도가 낮은 경우에는 생성된 고분자의 수율이 36-51%의 낮은 값을 보였고, 단량체의 농도가 40 wt%에서 20 wt%로 낮아질수록 고분자의 수율이 88%에서 73%로 감소하다가 10 wt%의 경우에는 중합이 거의 진행되지 않았다. 고분자의 수평균 분자량은 중합조

건에 관계없이 20,000 전후의 값을 나타내었으나 개시제의 농도가 5 mol%에서 0.5 mol%로 낮아지는 경우에는 개시반응에 비해 중합체의 성장반응이 진행될 확률이 크기 때문에 생성된 고분자의 수평균 분자량이 2배 정도 큰 38,000의 값을 나타내었다. 따라서 생성된 고분자의 수율 및 분자량을 고려하여 중합시간 20시간, 개시제의 농도 5 mol%와 단량체의 농도 40 wt%를 중합의 최적조건으로 선정하였다.

Fig. 1에 단량체와 PDPMA 고분자의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 단량체의 스펙트럼에서는 carboxamide의 N-H 신축진동 피크가 3,350 cm<sup>-1</sup>, 카르보닐기의 C=O 신축진동 피크가 1,655 cm<sup>-1</sup>, 비닐기의 CH<sub>2</sub>=C 신축진동 피크가 1,620 cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타났고, 고분자의 스펙트럼에서는 단량체의 비닐기에 해당되는 이중결합의 피크가 사라지는 것으로 보아 중합이 잘 진행된 것을 알 수 있었다. Fig. 2에 나타낸 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서도 단량체의 비닐기에 해당되는 5-6 ppm의 플로톤 피크가 고분자에서 1.2 ppm으로 이동되는 것으로 보아 중합이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 스핀 코팅에 의한 고분자

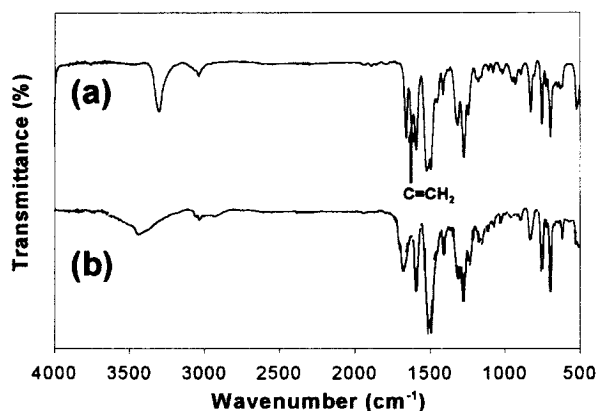
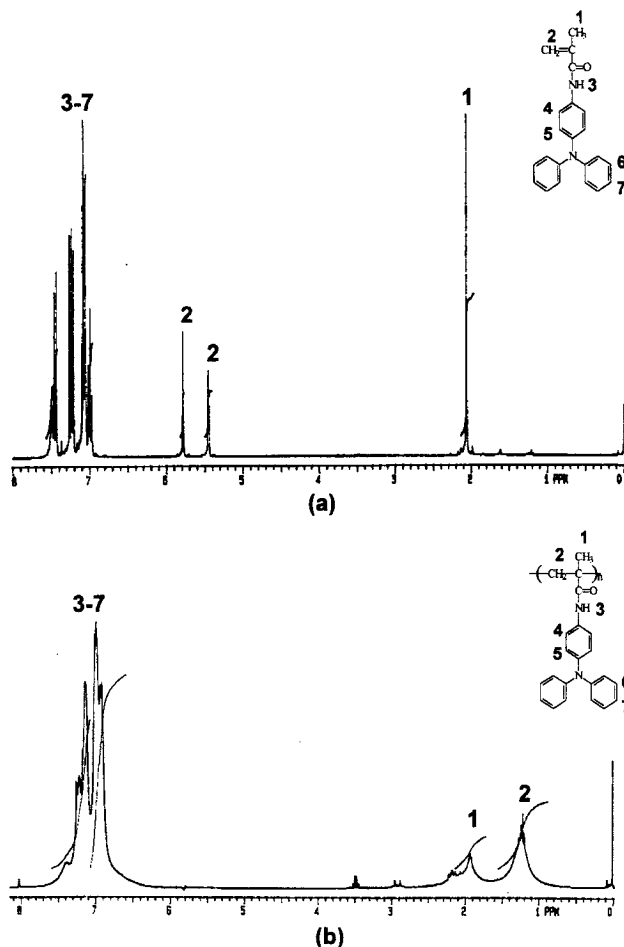


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) DPMA monomer and (b) PDPMA.


 Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) DPMA monomer and (b) PDPMA.

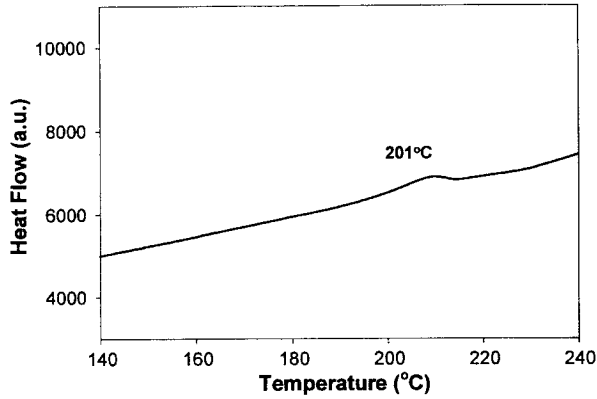


Fig. 3. DSC thermogram of PDPMA at a rate of 10 °C/min.

박막제조를 위해 용해도를 조사해 본 결과 PDPMA 고분자는 클로로포름, THF, dichloromethane, monochlorobenzene 등에 잘 녹는 반면에 아세톤, 헥산, 에탄올에는 녹지 않았다.

### 3-2. 고분자의 열적 특성

저분자 정공 전달체로 triphenylamine을 사용한 발광소자는 저분자 화합물의 진공 증착시 열 안정성 및 소자 작동 중의 열화 때문에 소자의 성능이 떨어진다고 알려져 있다[11, 12]. 따라서 본 연구에서 제조한 PDPMA 고분자 정공 전달체의 열 안정성을 검토하기 위해 DSC와 TGA를 측정하였다. PDPMA 고분자의 DSC 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 저분자인 triphenylamine의 녹는점( $T_m$ )은 128 °C로 낮고, 이에 반해 고분자의 경우 유리전이 온도( $T_g$ )가 201 °C로 나타났다. 이와 같이 고분자에서 높은  $T_g$ 를 갖는 것은 측쇄의 아마이드 작용기에 의한 수소결합으로 분자간의 상호작용이 커서 고분자 운동이 억제되기 때문이라고 생각된다. 또한 Fig. 4의 TGA 결과로부터 고분자의 분해온도는 300 °C로 높은 반면에 저분자의 경우 200 °C에도 못 미쳤다. 따라서 저분자 정공 전달체의 경우에는 소자의 작동시

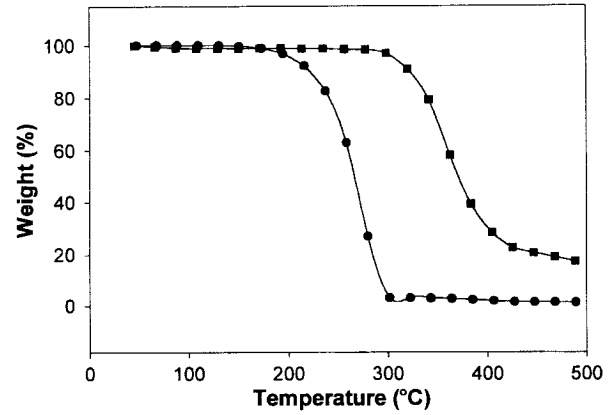


Fig. 4. TGA curves of PDPMA (■) and triphenylamine (●).

발생되는 열에 의해 쉽게 재결정 또는 응집이 일어나 소자의 열화가 발생되기 쉽고, 열에 의한 분해로 기판과의 접착력이 떨어지는 문제가 발생하는 반면, 고분자 정공 전달체는 뛰어난 열 안정성을 보이므로 열에 대한 소자의 내구성이 기대된다.

한편 고분자 정공 전달체의 안정성에 관한 결과는 AFM에 의한 PDPMA 고분자와 저분자 triphenylamine 화합물의 표면분석 결과에서도 간접적으로 확인할 수 있었다. Fig. 5의 AFM 상으로부터 알 수 있듯이 저분자 triphenylamine의 경우 증착에 의한 박막 형성 직후에는 표면상태가 매우 양호하지만 대기 중에서 5시간 경과시킨 후에는 재결정에 의해 표면상태가 거칠어지는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 재결정 또는 응집에 의해 표면이 불균일해지면 계면과의 접착력이 떨어지며 정공의 주입이 어려워지는 등 소자의 열화가 발생된다. 이에 반하여 PDPMA 고분자의 경우에는 스핀 코팅에 의해 박막을 형성시킨 후 5시간이 지나도 표면상태의 변화가 거의 없었다.

### 3-3. 고분자의 광·전기적 특성

정공 전달체, 발광체, 전자 전달체로 구성되는 유기 발광소자의 발

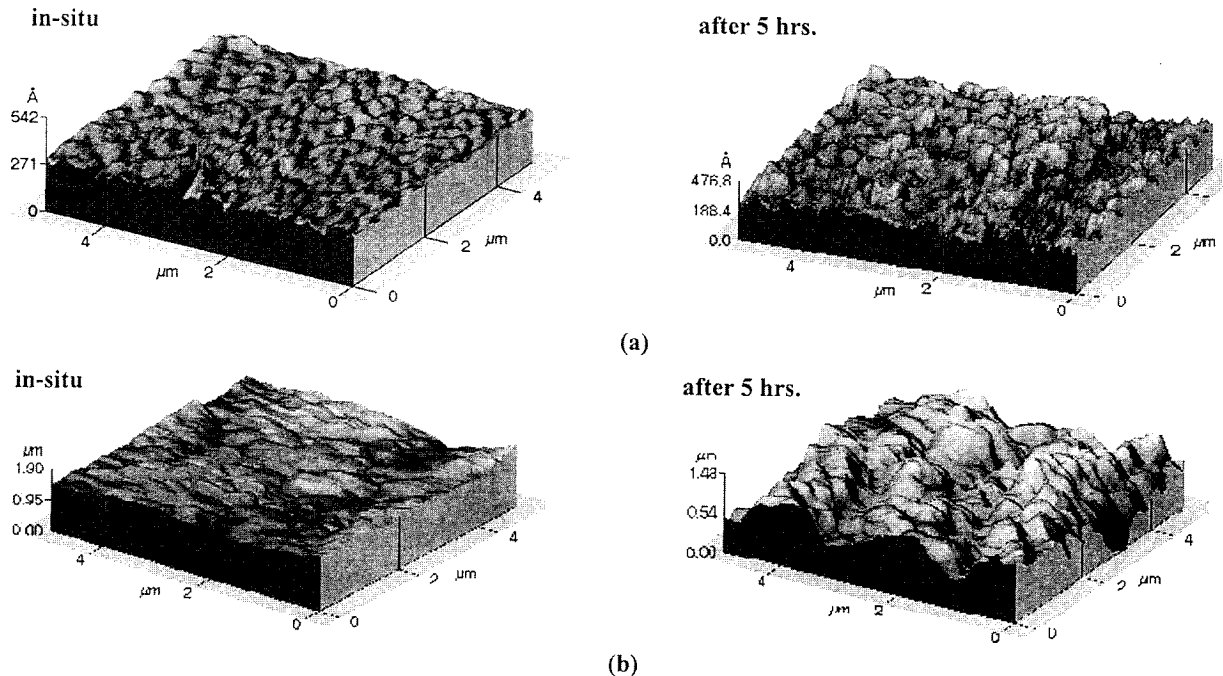


Fig. 5. AFM images of (a) PDPMA and (b) triphenylamine.

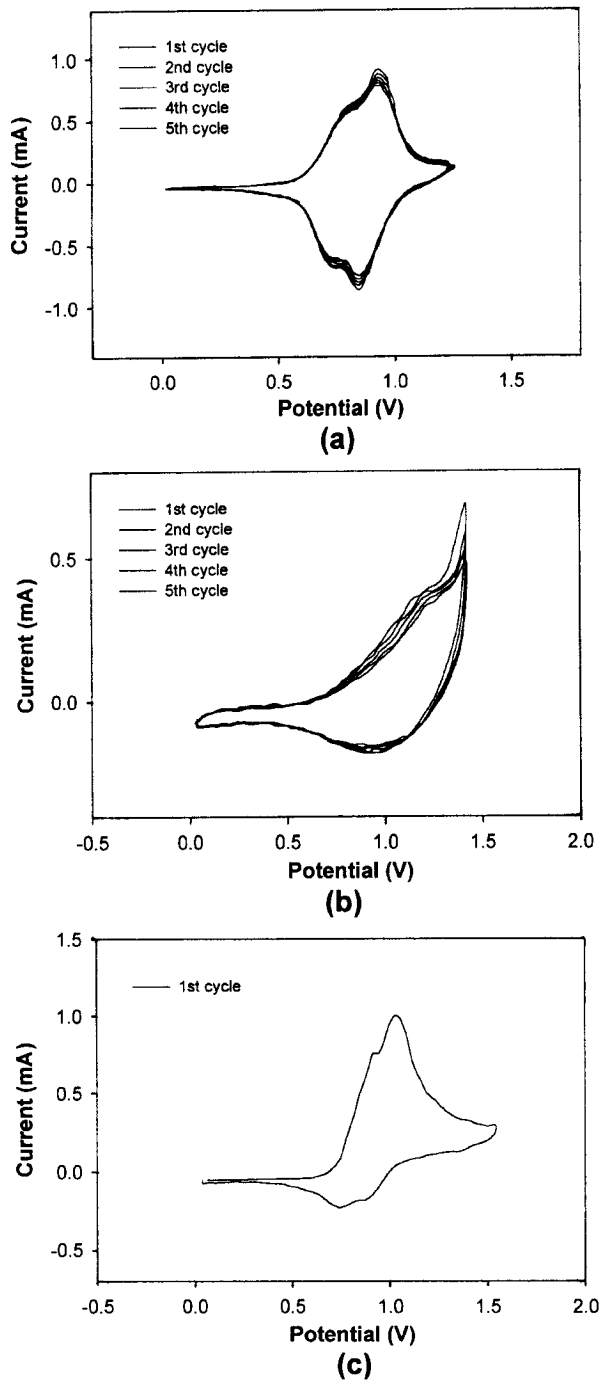


Fig. 6. Cyclic voltammograms of (a) PDPMA, (b) PVK and (c) triphenylamine.

광효율에 캐리어의 생성 및 이동과정은 중요한 요인으로 작용한다 [13]. 본 연구에서는 제조한 고분자 정공 전달체의 캐리어 생성과정을 PDPMA 고분자의 산화·환원 전위로부터 간접적으로 검토하였다. 0 V에서 1.4 V까지 50 mV/sec의 주사속도로 전위를 순환시켜 순환전압전류 그림(cyclic voltammogram)을 얻었다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PDPMA 고분자의 산화·환원 전위는 0.94 V로 저분자 triphenylamine(1.01 V)의 경우와 비슷하지만 기존에 고분자 정공 전달체로 사용되어온 poly(N-vinylcarbazole)(PVK) 보다 0.31 V 낮은 값에 해당된다. 여기서 낮은 산화·환원 전위를 갖는다는 것은 양극으로부터 정공이 생성되기 용이하다는 것을 의미하며 결과적으로 본 연

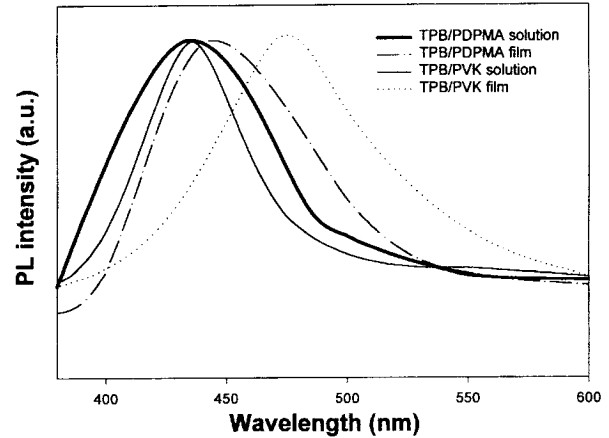


Fig. 7. Photoluminescence spectra of PDPMA(solution or film) and PVK(solution or film).

구에서 제조한 고분자 정공 전달체는 기존의 고분자 정공 전달체인 PVK 보다 정공생성이 용이하다는 것을 알 수 있었다. 또한 PDPMA 고분자는 산화·환원 전위 값이 낮아 양극으로부터 정공주입이 쉽기 때문에 낮은 구동전압으로 캐리어의 이동이 가능하고, 결과적으로 구동시 발생하는 열이 낮기 때문에 소자의 내구성 향상에도 큰 역할을 하리라고 기대된다. 한편 PDPMA 고분자는 저분자 정공 전달체인 triphenylamine과는 비슷한 산화·환원 전위 값을 가지므로 triphenylamine 저분자 정공 전달체와 유사한 정공주입의 역할을 하지만 열적 안정성이 뛰어나 소자의 구동시 발생하는 열화가 감소하기 때문에 유기 발광소자의 정공 전달체로 매우 적합하다고 사료된다. 특히 PDPMA 고분자의 CV 곡선은 5번의 전위순환에 있어서도 triphenylamine 저분자 화합물 보다 재현성이 있는 안정한 전위곡선을 얻을 수 있었다.

고분자 정공 전달체의 energy migration 영향을 알아보기 위해 PDPMA 고분자의 THF 용액과 캐스팅 필름의 photoluminescence(PL) 스펙트럼을 조사하였다. 캐스팅 필름의 경우에는 ITO 기판위에 PDPMA 고분자를 스핀 코팅에 의해 박막화시킨 후 증착기로 발광체로만 전형적으로 많이 사용되는 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene(TPB)을 증착하여 측정하였고, 용액 상태에서는 석영셀에 TPB와 PDPMA를 THF 용매에 녹여 측정하였다. Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. 용액 상태에서는 형광 스펙트럼으로부터 432 nm 근처에서 최대 피크가 나타나는 것을 알 수 있었고, 필름의 경우에는 흡수 최대 피크가 10 nm 장파장으로 이동되어 나타났다. 한편 PVK의 형광 스펙트럼에서는 최대 피크가 필름의 경우 용액 상태에 비해 30-40 nm 장파장으로 이동된다. 이러한 결과는 PVK의 carbazole기가 평면구조이기 때문에 excimer forming site에 의한 energy migration이 일어나 여기 에너지가 excimer site에 트랩되기 때문이라고 사료되며, 결과적으로 이와 같은 현상은 캐리어의 이동도를 감소시킨다. 고분자 정공 전달체, PDPMA/ 발광체, TPB의 적층형 형광 스펙트럼의 결과로부터 PDPMA 고분자의 excimer complex의 영향이 작은 것을 알 수 있었다. 즉 TPB 발광체 본래의 발광피크가 432 nm로 PDPMA/TPB 적층형 소자에서는 442 nm에서 최대피크가 나타나 excimer의 존재를 확인할 수 있었지만 전형적인 고분자 정공 전달체인 PVK의 경우 보다 excimer complex의 영향이 훨씬 작다는 것을 알 수 있었다. 따라서 PDPMA 고분자는 excimer complex의 영향이 작아 singlet exciton 소멸이 적고 트랩준위의 감소로 정공 캐리어의 이동도가 PVK 고분자에 비해 뛰어나기 때문에 고분자 정공 전달체로 적합하다고 사료된다.

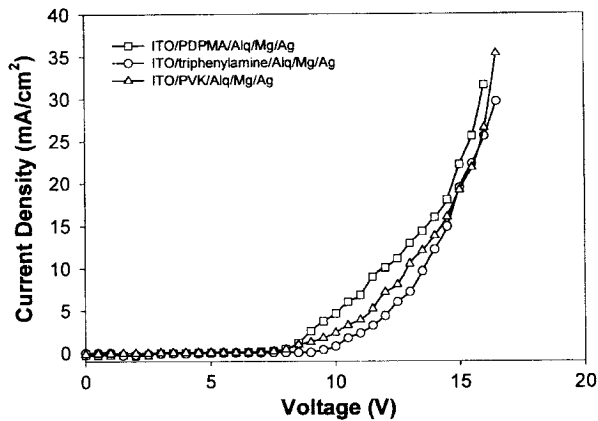


Fig. 8. I-V characteristics of the device consisting of ITO/PDPMA, triphenylamine or PVK/Alq/MgAg.

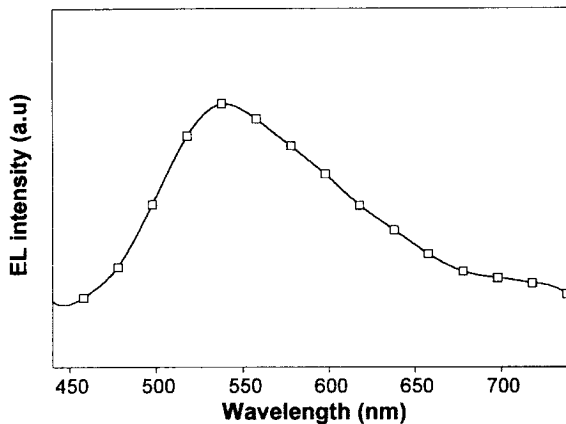


Fig. 9. Electroluminescence spectrum of the device consisting of ITO/PDPMA/Alq/MgAg.

### 3-4. 유기 발광소자의 물리적 특성

Fig. 8에 ITO/정공 전달체, PDPMA, triphenylamine 또는 PVK/발광층 및 전자 전달체, Alq/MgAg로 구성되는 유기 발광소자의 전류-전압(I-V) 특성을 나타냈다. 정공 전달체로 PDPMA 고분자를 사용한 발광소자가 저분자 triphenylamine과 PVK를 사용한 경우 보다 구동전압이 낮은 것을 알 수 있었다. 이와 같이 PDPMA 고분자 정공전달체를 사용한 소자의 구동전압이 낮은 이유는 산화·환원 전위가 낮아 보다 쉽게 정공주입이 용이하기 때문이며, 저분자 정공 전달체에 비해서는 고분자의 열 안정성이 뛰어나 소자의 구동시 열화가 발생되지 않기 때문이라고 사료된다. 또한 저분자 triphenylamine을 정공 전달체로 사용한 발광소자의 구동전압은 시간이 경과되면서 증가하다가 5일 지난 후에는 발광특성이 사라지지만 PDPMA 고분자 정공 전달체의 경우 10일 지난 후에도 발광특성이 유지되었다. 이와 같은 결과에서도 본 연구에서 제조한 PDPMA 고분자를 정공 전달체로 사용한 발광소자는 낮은 구동전압과 높은 내구성을 가지는 것을 입증할 수 있었다.

ITO/PDPMA/Alq/MgAg로 구성되는 유기 발광소자의 발광특성을 Fig. 9에 나타내었다. 발광체로 사용한 Alq의 발광파장인 540 nm에 해당하는 녹색 빛을 나타내었고, 구동전압 15 V에서 150 cd/m² 휘도를 얻을 수 있었다. 정공 전달체로 PVK를 사용하는 경우 excimer complex의 영향으로 발광되는 파장이 장파장으로 이동되어 발광체 고유의 빛을 내기 어려운 반면에 PDPMA 고분자 정공 전달체를 사

용한 발광소자는 발광체 고유의 빛을 내는 것으로 보아 PDPMA의 경우 excimer complex의 영향이 작은 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

저분자인 triphenylamine과 고분자 정공 전달체를 사용한 유기 발광소자의 효율, 소자의 안정성 및 계면의 영향 등에 관한 자세한 결과는 곧 논문에 발표할 예정이다.

## 4. 결 론

본 연구에서 triphenylamine을 측쇄로 가지는 polymethacrylamide 유도체를 합성하여 고분자 구조와 유기 발광소자의 고분자 정공 전달체로 사용하기 위해 전기적·광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 개시제로 AIBN을 사용하여 용액중합에 의해 88%의 고수율로 22,000의 수평균 분자량을 갖는 고분자를 얻을 수 있었으며, PDPMA 고분자는 클로로포름, THF, 클로로벤젠과 같은 유기용매에 잘 녹았다.
- (2) PDPMA 고분자의 유리전이 온도는 201 °C로 나타났고, 분해 온도가 300 °C로 저분자 정공 전달체인 triphenylamine에 비해 열 안정성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다.
- (3) PDPMA의 산화·환원 전위는 0.94 V로 낮은 값을 가졌고, PL 스펙트럼으로부터 excimer complex에 의한 캐리어의 트랩되는 정도도 매우 작아 고분자 정공 전달체로 사용하기 적합하다는 것을 알 수 있었다.
- (4) ITO/PDPMA/Alq/MgAg로 구성되는 유기 발광소자의 I-V 특성으로부터 PDPMA 고분자를 정공 전달체로 사용한 발광소자는 triphenylamine 저분자 정공 전달체 또는 PVK를 사용한 소자 보다 구동전압이 낮아 소자의 구동시 발생하는 열이 작고, 결과적으로 소자의 열화에 따른 성능저하가 작은 것을 알 수 있었다.
- (5) ITO/PDPMA/Alq/MgAg로 구성되는 유기 발광소자의 발광특성을 측정한 결과 녹색 빛을 발광하는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 정보통신부 대학기초연구지원사업 과제(과제번호: 96057-BT-II1) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Braun, D. and Heeger, A. J.: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982(1991).
2. Burn, P. L., Holmes, A. B., Kraft, A., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Friend, R. H. and Gymer, R. W.: *Nature*, **47**, 356(1992).
3. Uchida, M., Omori, Y., Noguchi, T., Ohnishi, T. and Yoshino, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 921(1993).
4. Burrows, P. E., Sapochak, L. S., McCarty, D. M. and Forrest, S. R.: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2718(1994).
5. Jordan, R. H., Dodabalapur, A., Strukelj, M. and Miller, T. M.: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1192(1996).
6. Tang, C. W. and VanSlyke, S. A.: *Appl. Phys. Lett.*, **51**(12), 913 (1987).
7. Aminaka, E., Tsutsui, T. and Saito, S.: *Synthetic Metals*, **71**, 2009 (1995).
8. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1989).
9. Katsume, T., Hiramoto, M. and Yokoyama, M.: *Appl. Phys. Lett.*,

- 64, 2546(1994).
10. Kido, J., Nagai, K. and Ohashi, Y.: *Chemistry Letters, Jpn.*, 657 (1990).
11. Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S.: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
12. Shirota, Y., Kuwabara, Y., Inada, H., Wakimoto, T., Nakada, H., Yonemoto, Y., Kawami, S. and Imai, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807 (1994).
13. Adachi, C., Nagai, K. and Tamoto N.: *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995).