



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士學位論文

새로운 Phenothiazine 공중합체의 합성과
발광 특성에 관한 연구



釜慶大學校大學院

高分子工學科

崔之榮

工學碩士學位論文

새로운 Phenothiazine 공중합체의 합성과 발광 특성에 관한 연구

指導教授 李 奉

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함.

2008 年 2 月

釜慶大學校大學院

高分子工學科

崔 之 榮

崔之榮의 工學碩士 學位論文을 認准함

2008年 2月



主	審	工學博士	李元基	印
委	員	理學博士	金周鉉	印
委	員	工學博士	李奉	印

목 차

목 차	I
List of Figures	VII
List of Tables	X
List of Schemes	X
Abstract	XI

Chapter I. Introduction of OLED(Organic Light-Emitting Diode)

.....	1
I -1. 유기물 발광 원리	1
I -2. 유기 전계 발광 소자	3
I -2-1. 유기 전계 발광 소자의 발광 메카니즘	3
I -2-2. 유기 전계 발광 소자의 구조	4
I -2-2-1. 저분자 발광 소자의 구조	4
I -2-2-2. 고분자 발광 소자의 구조	4
I -2-3. 고분자계 유기 EL 소자용 재료	7
I -2-3-1. PPV(poly(<i>p</i> -phenylenevinylene))계 고분자	7
I -2-3-2. PPP(poly(<i>p</i> -phenylene))계 고분자	8
I -2-3-3. PTh(poly(thiophene))계 고분자	8
I -2-3-4. PF(poly(fluorene))계 고분자	8
I -3. 소자 제작	10
I -3-1. Indium-Tin-Oxide(ITO) 에칭	10
I -3-2. Spin coating 법	10
I -3-3. Thermal evaporation 법	11

I -4.	합성물의 구조 분석	13
I -4-1.	¹ H-NMR 스펙트럼	13
I -4-2.	시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)	13
I -4-3.	열중량분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA)	13
I -4-4.	질량분석법(Mass Spectroscopy)	14
I -4-5.	겔 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)	14
I -5.	합성물의 특성 평가	15
I -5-1.	UV-Vis 스펙트라, PL 스펙트라	15
I -5-2.	순환 전압 전류(Cyclic Voltametry)	15
I -5-3.	CIE 색좌표	16
I -5-4.	EL 스펙트라와 I-V-L 측정	16
Chapter II.	Efficient Novel Poly(phenylenevinylene- co-phenothiazine) Derivative with Oxadiazole Pendant	17
II-1.	서론	17
II-2.	발광층 재료 합성	18
II-2-1.	시약 및 재료.....	18
II-2-2.	발광층 재료용 단량체 합성	18
II-2-2-1.	10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazine(1)의 합성.....	18
II-2-2-2.	10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazine-3,7-dicarbaldehyde (2)의 합성	19
II-2-2-3.	10-Hexyl-3,7-divinyl-10 <i>H</i> -phenothiazine(3)의 합성	19
II-2-3.	발광층 재료용 고분자 중합	20

II-2-3-1. Poly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene)- <i>alt</i> -(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene] (PTPPV) 중합	20
II-2-3-2. Poly[(2-methoxy-(5-(2-(4-oxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole)-hexyloxy))-1,4-phenylene-1,2-ethylene- <i>alt</i> -(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene](PTOXDPPV) 중합	21
II-3. 결과 및 고찰	23
II-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성	23
II-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성	23
II-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성	27
II-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성	30
II-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)	33
II-4. 결과 및 고찰	36

Chapter III. Synthesis and Electroluminescent Properties of the π -Conjugated Copolymers Based on 10-Hexylphenothiazine and Aromatic 1,2,4-Triazole

37

III-1. 서론	37
III-2. 발광층 재료 합성	38
III-2-1. 발광층 재료용 단량체 합성	38
III-2-1-1. 3,7-Dibromo-10-hexylphenothiazine(6)의 합성	38
III-2-1-2. 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10 <i>H</i> -phenothiazine(7)의 합성	38
III-2-1-3. 4-Bromo-benzoic acid hydrazide(8)의 합성	39
III-2-1-4. 4-Bromo-benzoic acid N'-(4-bromobenzoyl)-hydra	

-zide(9)의 합성	39
III-2-1-5. Bis-4-bromophenylchloromethylenehydrazine(10)의 합성	40
III-2-1-6. 3,5-Bis-(4-bromo-phenyl)-4-(4-butyl-phenyl)-4 <i>H</i> -[1,2,4]-triazole(11)의 합성	40
III-2-2. 발광층 재료용 고분자 중합	41
III-2-2-1. Poly(10-hexylphenothiazine-3,7-diyl)(PT) 중합 ..	41
III-2-2-2. Poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)- <i>alt</i> -(4-(4-butyl phenyl)-3,5-diphenyl-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazole)-3,5-diyl) (PT-BTAZ) 중합	41
III-2-2-3. Poly(10-hexylphenothiazine-3,7-divinyl)(PTV) 중합	42
III-2-2-4. Poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)- <i>alt</i> -(4-(4- butyl-phenyl)3,5-diphenyl-4 <i>H</i> -[1,2,4]triazole)-3,5- -divinyl)(PTV-BTAZ)중합	42
III-3. 결과 및 고찰	46
III-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성	46
III-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성	49
III-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성	53
III-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성	56
III-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)	58
III-3-5-1. ITO/PEDOT/polymer/Al 소자에서의 발광 특성	58
III-3-5-2. PEDOT층 유무에 따른 소자에서의 발광 특성.....	62
III-4. 결과 및 고찰	66

Chapter IV. Electroluminescent Properties of Phenothiazine-Fluorene Copolymers Containing Oxadiazole group	67
IV-1. 서 론	67
IV-2. 발광층 재료 합성	68
IV-2-1. 시약 및 재료	68
IV-2-2. 발광층 재료용 단량체 합성	68
IV-2-2-1. 4-Phenothiazin-10-yl-benzonitrile(12)의 합성.....	68
IV-2-2-2. 4-Phenothiazin-10-yl-benzoic acid(13)의 합성.....	68
IV-2-2-3. 4-Tert-butyl-benzoic acid N'-(4-phenothiazin-10-yl-benzoyl)-hydrazide(14)의 합성	69
IV-2-2-4. 10-{4-[5-(4-Tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10 <i>H</i> -phenothiazine(15)의 합성	69
IV-2-2-5. 3,7-Dibromo-10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]-oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10 <i>H</i> -phenothiazine(16)의 합성	70
IV-2-3. 발광층 재료용 고분자 중합	70
IV-2-3-1. Poly((10-hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazine-3,7-diyl)- <i>alt</i> -(9,9-di-hexyl-2,7-fluorene))(PT-PF) 중합	70
IV-2-3-2. Poly((10-{4-[5-(4-tert-Butyl-phenyl)-[1,3,4]-oxadiazole-2-yl]-phenyl}-10 <i>H</i> -phenothiazine-(3,7-diyl)- <i>alt</i> -(9,9-di-hexyl-2,7-fluorene))(PTOXD-PF) 중합	71
IV-3. 결과 및 고찰	75
IV-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성	75
IV-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성	76
IV-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성	78
IV-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성	81

IV-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)	83
IV-3-5-1. ITO/PEDOT/polymer/Al 소자에서의 발광 특성	83
IV-3-5-2. PEDOT층 유무에 따른 소자에서의 발광 특성	87
IV-4. 결과 및 고찰	89

Chapter V. Synthesis and Luminescent Properties of Promising Phenothiazine Derivatives in Application of Organic Solar Cell	90
---	----

V-1. 서론	90
V-2. 유기태양전지 재료 합성	91
V-2-1. 시약 및 재료	91
V-2-2. 10-Hexyl-10 <i>H</i> -phenothiazine-3-carbaldehyde(18)의 합성	91
V-2-3. 2,6-Bis-[2-(N-hexyl-3-phenothiazin-3-enyl)vinyl]-4- dicyano-methylene-pyran(BPMP)(19)의 합성	92
V-3. 결과 및 고찰	94
V-3-1. 유기태양전지 재료의 광학적 특성	94
V-3-2. 유기태양전지 재료의 전기화학적 특성	99
V-4. 결과 및 고찰	102

Reference	103
-----------------	-----

List of Figures

- Figure 1. Energy transition model in Morse curve.
- Figure 2. Device structure of (a) low molecular (b) high molecular.
- Figure 3. The chemical structure of typical examples of light emitting polymers.
- Figure 4. Schematic of physical vapor deposition system.
- Figure 5. The structure of device.
- Figure 6. UV-Vis and PL spectra of PTPPV (a) solution in chloroform and (b) thin film.
- Figure 7. UV-Vis spectra and PL of PTOXDPPV (a) solution in chloroform and (b) thin film.
- Figure 8. PTPPV, PTOXDPPV of (a) Cyclic voltammetry curve and (b) Energy diagram.
- Figure 9. Electroluminescence spectra of (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.
- Figure 10. CIE index of PTPPV, PTOXDPPV.
- Figure 11. Current Density – Voltage – Brightness curves of (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.
- Figure 12. Efficiency – Current density curves of (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.
- Figure 13. TGA curve of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ.
- Figure 14. UV-Vis and PL spectra of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ solution in chloroform.
- Figure 15. UV-Vis and PL spectra of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ film.

- Figure 16. PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ of (a) Cyclic voltammetry curve, (b) Energy diagram.
- Figure 17. Electroluminescence spectra of ITO/PEDOT/polymer/Al.
- Figure 18. ITO/PEDOT/PT/Al and ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al of (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves, (c) Efficiency – Current Density curves.
- Figure 19. ITO/PEDOT/PTV/Al and ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al of (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves, (c) Efficiency – Current Density curves.
- Figure 20. ITO/PEDOT/PT-TAZ/Al and ITO/PT-BTAZ/Al of (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves, (c) Efficiency – Current Density curves.
- Figure 21. ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al and ITO/PTV-BTAZ/Al of (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves, (c) Efficiency – Current Density curves.
- Figure 22. UV-Vis and PL spectra of (a)PT-PF, (b)PTOXD-PF chloroform solution and thin film.
- Figure 23. PT-PF, PTOXD-PF of Energy diagram.
- Figure 24. Electroluminescence spectra of (a) PT-PF, (b) PTOXD-PF.
- Figure 25. Current Density – Voltage – Brightness curves of (a) ITO/PEDOT/PT-PF/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al.
- Figure 26. Efficiency – Current density curves of (a) ITO/PEDOT/PT-PF/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al.
- Figure 27. ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al and ITO/PTOXD-PF/Al of (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves, (c) Efficiency – Current Density curves.

Figure 28. UV-Vis and PL spectra of BPMP, PTV, PVK in toluene solution.

Figure 29. UV-Vis and PL spectra of PTV thin film with BPMP concentrations(1%, 3%, 5%, 10%, 20%, 50%).

Figure 30. UV-Vis and PL spectra of PVK thin film with BPMP concentrations(1%, 3%, 5%, 10%, 20%).

Figure 31. BPMP and PTV of Energy diagram.



List of Table

- Table 1. Electro-optic data of PTPPV and PTOXDPPV
- Table 2. TGA data and GPC data of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ
- Table 3. Electro-optic data of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ
- Table 4. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al
- Table 5. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al and ITO/polymer/Al
- Table 6. Electro-optic data of PT-PF, PTOXD-PF
- Table 7. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al
- Table 8. Electro-optic data of BPMP, PTV, PVK

List of Schemes

- Scheme 1. Synthesis of monomers and polymers.
- Scheme 2. Synthesis of monomers.
- Scheme 3. Synthesis of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ.
- Scheme 4. Synthesis of monomers.
- Scheme 5. Synthesis of PT-PF, PTOXD-PF.
- Scheme 6. Synthesis of BPMP, PTV.

Synthesis and Luminescence Properties of π -Conjugated Polymers
based on Phenothiazine

Ji young Choi

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Since the first report of the PLED(Polymer Light Emitting Diode) by Friend group, a lot of research has been done for improving the device efficiency and for tuning the emission color. PLED is difficult to be fabricated to multi-layer, unlike SMOLED(Small molecular Organic Light Emitting Diodes). So, it is necessary to develop new polymers with electron and hole injection/transporting properties. One of the strategies to improve efficiency of PLED is to synthesis new efficient polymers with a hole or electron transporting materials. It has been continuously reported that the π -conjugated polymers containing 1,3,4-oxadiazole (OXD) or 1,2,4-triazole (TAZ) in the main chain or side chain to improve electron transporting properties. Another strategy is to introduce Ca or Mg, since they have a higher work function than Al, as a cathode.

Among various materials reported as emitting materials, this paper used phenothiazine derivatives. It is not a well known material, as an emitting material. The phenothiazine ring is very strong electron donor, since it has sulfur atom. In addition, phenothiazine based polymer reduces π -stacking, since phenothiazine has a highly nonplanar geometry.

In this paper, we report a different synthesis, optical, electrochemical, and electroluminescence properties of novel phenothiazine based polymer containing OXD pendants or TAZ pendants in the main chain or side chain to improve electron injection/transporting properties and phenothiazine based polymer without OXD pendants or TAZ pendants. And we also report the necessity of PEDOT:PSS layer when phenothiazine is used as an emitting material.



Chapter I . Introduction of OLED(Organic Light-Emitting Diode).

I -1. 유기물 발광 원리

유기물질의 발광(Luminescence)은 에너지를 흡수하여 들뜬 상태에 이른 후, 바닥 상태로 다시 떨어지는 과정을 통해 빛이 발생하는 것을 말한다. 유기물질이 에너지를 흡수하여 일중항 들뜬 상태로 도달한 후, 일중항 바닥 상태로 떨어지는 과정을 형광(Fluorescence)이라 하고, 도달한 삼중항 들뜬 상태로부터는 인광(Phosphorescence)을 내어놓고, 일중항 바닥 상태로 돌아가게 된다. 이러한 발광은 어떤 외부 에너지에 의해 여기되는지에 따라 다음과 같이 분류한다. 전자 빔에 의해 에너지가 발생하면 음극선발광(Cathodoluminescence)라고 하고, 빛에 의해 에너지가 발생하면 광 발광(Photoluminescence)이라 하며, 외부 전기장에 의해 발광이 일어나는 경우, 전계 발광(electroluminescence)이라 한다.

Figure 1은 전자의 기저상태와 여기상태로의 에너지 천이에 관한 모스 곡선(Morse Curve)을 나타낸 것이다.^[1] 이 모스 곡선은 포텐셜 에너지와 결합길이의 관계를 나타낸 것으로 물질의 흡광도, 광 발광 현상을 설명한 것이다. 프랭크-콘돈(Frank-Condon) 이론에 의하면 전기적인 천이 현상은 전자가 기저 상태와 여기 상태를 수직 이동한다는 것으로, 물질의 흡광도와 발광 곡선이 거울상으로 보이는 것은 모스 커브의 에너지 천이가 각 모스 곡선의 가장 아래쪽에서 일어나기 때문이다. 기저 상태에서 여기 상태로 천이된 전자는 여기 상태의 여러 진동 준위로 이동한 후 여기 상태에서 가장 낮은 진동 준위에 모여 다시 기저 상태로 떨어지면서 에너지를 방출하게 된다. 이러한 현상이 일어나면서 에너지 차이가 발생하는 것이고 이러한 현상을 stoke shift라고 한다. 방출된 에너지는 재결합을 통해 발광 소멸, 비발광 소멸하게 되며, 이 밴드 갭을 조절하여 원하는 색을 발광하는 물질을 합성할 수 있다.

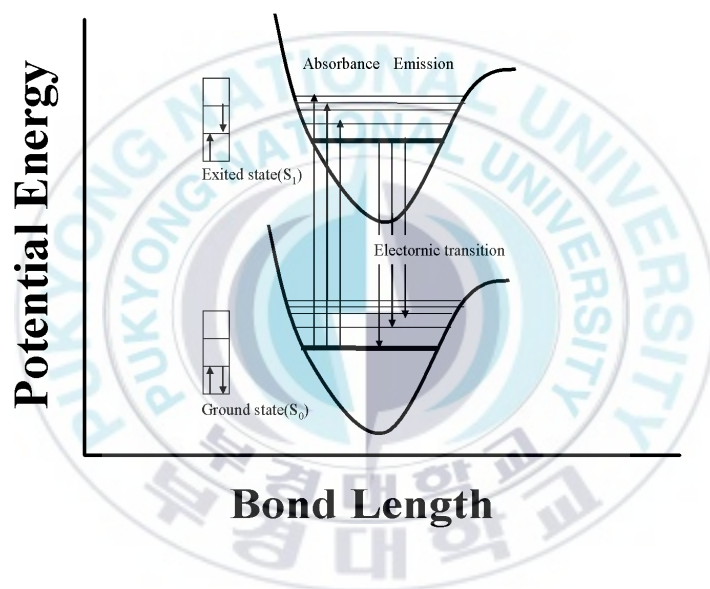


Figure 1. Energy transition model in Morse curve.

I-2. 유기 전계 발광 소자

I-2-1. 유기 전계 발광 소자의 발광 메카니즘

Figure 2 에 나타낸 구조의 소자에 순방향의 전압을 인가하면 양극에서 정공 주입 및 수송층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)준위로 정공이 주입되고, 음극에서 전자 주입 및 수송층의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)준위로 전자가 주입된다. 주입된 전자와 정공은 발광층에서 재결합하여 엑시톤을 형성한다. 이렇게 생성된 엑시톤이 바닥 상태로 전이하면서 빛을 낸다. 따라서 유기 전계 발광 소자의 전류-전압(I-V) 특성에 영향을 주는 인자는 전하의 주입, 전하의 수송, 전자와 정공의 재결합 등이다. 이 발광 메카니즘의 각 과정을 기술하면 다음과 같다.

(a) 전하 운반자 주입(charge carrier injection) 단계 : 일함수가 높은 전극을 양극으로 하고, 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 인가함으로써 운반자가 계면을 통하여 서로 상이 다른 물질로 이동하는 과정이다.

(b) 전하 캐리어 이동(charge carrier transport) 단계 : 주입된 전자와 정공이 발광층 내에서 전자-격자 상호작용으로 각각 음성 폴라론 및 양성 폴라론(polaron)을 생성한다. 이 생성된 폴라론들은 분자들의 사슬을 따라 hopping 을 통해 반대편 전극으로 이동한다.

(c) 여기자 생성단계 : 생성된 폴라론이 반대전극으로 이동하다가 사슬 내에서 서로 재결합하여 일중항 폴라론 여기자(singlet polaron exciton)를 생성한다.

(d) 발광단계 : 이들 일중항 폴라론 여기자가 발광 소멸(radiative decay)할 때 폴라론의 여기 에너지가 빛으로 변환되어 진다.

I-2-2. 유기 전계 발광 소자의 구조

I-2-2-1. 저분자 발광 소자의 구조

유기 전계 발광 소자 중에서 저분자를 이용한 소자가 가장 먼저 연구되었으며 Figure 2(a)는 다층 저분자 전계 발광 소자의 구조를 나타내었다. 양극에서 정공주입층(HIL)의 가전대로 주입된 정공은 유기물 사이를 호핑에 의해서 이동하여 정공수송층(HTL)을 지난 후, 발광층(EML)으로 이동한다. 동시에, 음극에서 전자주입층(EIL)으로 전자가 주입된 후, 전자전달층(ETL)을 통과하여 발광층의 전도대로 전자가 이동하여 정공과 만나게 된다. 이렇게 되는 현상을 재결합이라 하며, 재결합된 전자-정공 쌍은 정전기적 인력에 의해 재배열되어 여기자가 된다. 이 여기자는 유기 박막의 특성 및 인가된 전기장의 세기에 따라서 약간의 차이는 있으나 대부분의 경우 약 수십 나노미터 정도 확산하기 전, 후에 빛과 열에너지를 방출하면서 바닥상태로 전이하게 된다.

이러한 저분자 전계 발광 소자는 단일층 또는 이중층 구조만으로도 빛을 생성시킬 수는 있으나 발광효율, 밝기, 안정성 때문에 다층구조가 바람직하다. 유기 저분자의 특성상 각 층은 고진공($10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr)상태에서 저항 가열식 열증착을 통해 막을 형성한다.

I-2-2-2. 고분자 발광 소자의 구조

고분자 전계 발광 소자의 구조는 Figure 2(b)에 나타내었다. 양극(Anode)으로는 일반적으로 투명하고, 일함수가 높은 Indium Tin Oxide (ITO)를 사용한다. OLED는 전하 주입형 발광 소자이므로 각 계면 간 전하 주입 효율이 소자의 성능에 가장 큰 영향을 줄 수 있다. 정공 주입 효율을 향상시키기 위해서는 ITO의 저저항화와 ITO/유기박막 접합계면의 일함수 값의 적절한 균형을 가지는 것이 중요하다. ITO 기판 표면의 오

염과 수분 흡착에 따라 ITO 표면의 일함수는 0.5~1.0 eV의 큰 변화가 나타나서 ITO와 정공수송층의 일함수 차이가 발생하게 되고, 소자의 발광 구동 전압이 높아지게 된다. ITO의 표면 전위를 정공수송층의 표면전위에 적합한 수준으로 유지하기 위한 전처리 기술로 UV 자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 ITO 표면을 산화하는 방법이 사용되고 있다.

고분자 전계 발광 소자의 가장 보편적인 구조는 이중 박막 구조이다. 즉, 단일 박막 구조 대신 ITO-고분자 간의 접촉 저항을 없애주고 정공의 주입을 원활히 도와주기 위해 발광고분자의 코팅에 영향을 거의 받지 않는 수용성 정공주입층(Hole Injection Layer, HIL) 또는 정공수송층(Hole Transport Layer, HTL)을 buffer로 도입하는 것이다. 이 경우는 HTL층이 일종의 전극으로 작용하는 것이며, 이러한 buffer 층의 도입에 의해 ITO의 에너지 준위와 발광층 에너지 준위 차이를 줄여 정공 주입 효율을 높일 수 있을 뿐 아니라, ITO에서 발생한 산소로 인한 유기층이 산화되는 문제를 해결하는 등 소자의 안정성을 개선할 수 있다.

고분자는 ITO 기판 위에 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 코팅한다.

음극(Cathode)은 일반적으로 일함수가 낮은 Li, Ca 등 알칼리 금속 또는 Mg, Ag, Mg:Ag, LiAl, LiF/Al 등이 주로 사용되고 있다. 금속 재료는 고온에서 증발되므로 증발원의 복사열이 이미 형성된 유기박막이 손상을 입을 가능성이 존재하므로 기판의 온도 상승을 억제해 주어야 한다.

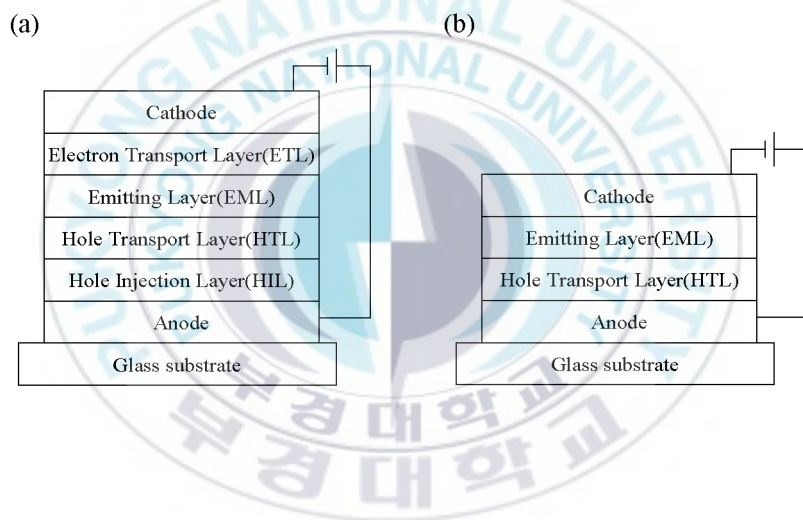


Figure 2. Device structure of (a) low molecular (b) high molecular.

I-2-3. 고분계 유기 EL 소자용 재료

I-2-3-1. PPV(poly(p-phenylenevinylene))계 고분자

1990 년 영국 Cambridge 대학 연구진이 전기장 하에서 PPV 유도체의 황녹색 자체 발광을 발표한 이후, 고분자 발광 재료에 관한 연구가 활발히 진행되었다.^[2] PPV 유도체에 관한 합성은 1968 년 Wessling 그룹에 의해 처음으로 발표되어졌으나, 이 방법은 soluble precursor 를 코팅한 후 열 제거 반응에 의해 박막을 형성해야 하므로 이후, 용해도가 높은 고분자 재료로 연구가 진행되었다. 이러한 노력으로 1991 년 Heeger 그룹에서 2,5-dialkoxy 형태의 MEH-PPV가 발표되었다.^[3]

PPV를 사용하여 녹색에서 오렌지-적색영역까지 발광이 가능하다. Phenyl 고리에 전자공여체에 alkoxy기를 도입함으로써, 밴드 갭을 줄여서 발광색을 녹색에서 적색 영역으로 이동시킬 수 있다. 또한, RO-PPV의 경우 RO-의 길이를 C₅에서 C₁₂로 증가시키면 발광세기가 증가함을 볼 수 있는데 이것은 엑시톤이 체인간 상호작용을 통해 트랩으로 이동하는 것을 막아주기 때문이다.^[4] 이러한 치환은 주로 phenylene 고리의 2-, 5- 위치에 도입하는 것이 일반적이나, 2-, 3- 위치에 tert-butoxide를 도입한 경우, 산소의 비공유 전자쌍이 aromatic 고리와의 overlap을 막아주고, 그 큰 입체적 크기 때문에 뒤뜰리게 되어 2-, 5- 위치에 치환된 경우에 비해 청색이 되는 경향이 있다.^[5] 일반적으로 BEH-PPV와 같이 대칭인 구조를 가지는 경우, packing이 잘 되기 때문에 PL 효율이 떨어진다. 반면 BCHA-PPV와 같이 벌키한 측쇄를 가지는 경우에는 높은 PL 효율을 가진다.^[6]

대부분의 발광 고분자들은 정공의 주입과 전달이 전자의 주입과 전달보다 용이하다. 전자와 정공의 주입의 조화를 이루기 위해서는 CN기와 같은 전기 음성도가 큰 치환기를 도입하여 고분자(CN-PPV)의 LUMO 레벨을 낮추는 것이다.

I-2-3-2. PPP(poly(p-phenylene))계 고분자

PPP는 밴드 갭이 넓어서 polyfluorene과 함께 청색 발광 고분자 개발로 연구되었다. PPP는 높은 PL 특성과 열적 안정성을 가지지만, 용해성이 낮아 벌키한 치환기를 도입하여 용해성을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다.

I-2-3-3. PTh(poly(thiophene))계 고분자

Poly(3-alkylthiophene)은 최초의 가용성 물질이며, 가공성이 용이한 전도성 고분자로서 많은 관심을 가졌다. 측쇄의 알킬 체인 길이를 증가함에 따라 발광 세기가 증가하고^[7], 온도가 올라감에 따라(20-80 °C) 발광 세기가 증가한다.^[8] 그 이유는 주쇄 구조의 변화에 따른 유효 공액거리가 증가해 비발광 소멸이 줄어들었기 때문이다. 공액 길이를 조절하여 청색에서 적색에 해당하는 발광을 나타낼 수 있다.

I-2-3-4. PF(poly(fluorene))계 고분자

Polyfluorene^[9]는 열적으로 안정하고 용액상태에서와 필름상태에서 모두 높은 PL 효율을 나타낸다. 두 개의 phenyl 고리가 평면으로 엮어져 있는 구조이나 C-9 위치의 치환기 때문에 PPP에 비해 conjugated backbone 자체의 상호 입체작용이 줄어진다. Ethylhexyl기를 가진 경우, oxadiazole-, quinoline-과 같은 전자가 부족한 치환기와 공중합체를 만드는 경우 샤프한 청색 발광을 나타낸다.

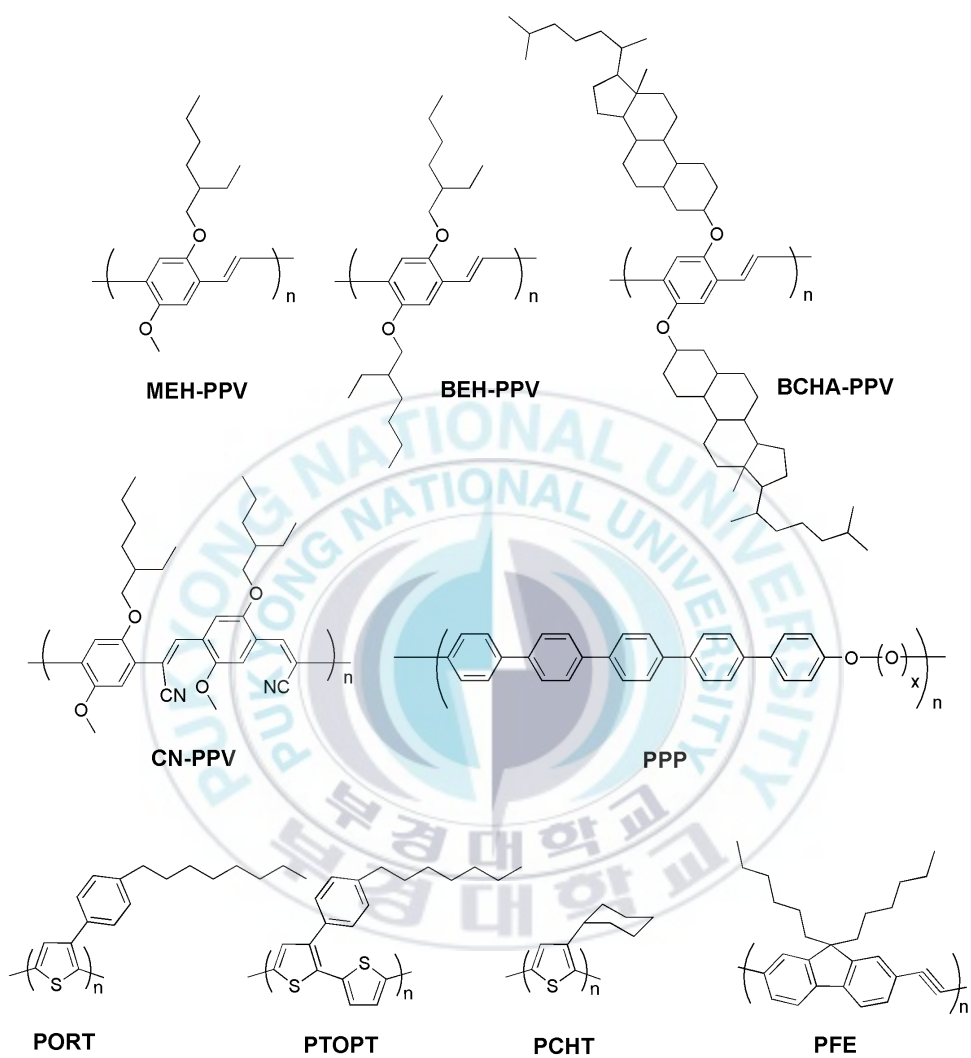


Figure 3. The chemical structure of typical examples of light emitting polymers.

I -3. 소자 제작

I -3-1. Indium-Tin-Oxide(ITO) 에칭

본 연구에서는 유기 발광소자의 투명한 양극(anode)으로 indium-tin-oxide(ITO)가 증착된 유리 기판을 사용하였다. $10 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면 저항을 가지는 ITO가 증착된 유리 기판을 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 크기로 절단한 후 마스킹 테이프(Teflon 재질)으로 마스킹 한 ITO 유리를 진한 염산 용액에 넣어주었다. 충분한 양의 초순수(deionized water)로 산을 세척한 후, 패턴된 ITO 유리를 세척용액, acetone, methanol, 1-propanol 의 순서로 초음파 세척기를 이용하여 20분간 각각 세 번씩 세척하였다.

I -3-2. Spin coating 법

Spin-coating법은 반도체 기술의 발전과 함께 막을 만드는 방법 중 현재 가장 널리 사용되는 방법이다. 스핀 코팅 공정은 분사, 회전, 정지, 증발 등의 4가지 공정으로 나뉘어져 있다. 분사 공정에서는 박막 형성에 필요한 용액보다 더 많은 양을 기판 위에 떨어뜨려서 충분히 막을 형성할 수 있게 하는 것이 중요하다. 회전 공정은 원심력을 이용해서 기판을 회전시키는 공정이며, 박막 형성의 여러 가지 특성은 분당 회전 속도(round per minute : rpm)와 용액의 점도에 크게 의존한다. 정지 공정에서 박막이 얇아질수록 용액의 제거 속도는 감소하는데, 그 이유는 박막의 두께가 얇아질수록 흐름저항이 증가하고 비휘발성 성분의 농도가 점도를 증가시키기 때문이다. 증발 공정에서는 용매를 제거하여 원하는 성분을 기판에 형성시키고, 균일한 표면을 형성하도록 할 뿐만 아니라, 박막의 두께를 더욱 얇게 하는 과정을 수행하게 한다. 본 실험에서는 오존 처리한 패턴된 ITO 유리판에 PEDOT : PSS(Baytron P VP Al 4083)를 스핀코팅법(WON CORPORATION HANA 150 D)을 이용하여 코팅하였다. PEDOT

: PSS 박막은 4000 rpm의 속도로 스핀 코팅한 후, 120 ℃ 에서 10분간 열처리 하여 약 40~50 nm의 두께를 가지는 박막을 제작하였다. 발광 고분자 필름은 chlorobenzene에 용해한 고분자용액을 0.2- μ m membrane filter를 사용하여 여과한 후, 2000 rpm의 속도로 스핀 코팅하여, 140 ℃ 에서 10분간 열처리 하였다.

I-3-3. Thermal evaporation 법

10^{-6} Torr 의 진공에서 고전류를 주입하여 고체의 증발열을 가열, 기화시켜 기판 위에 기화한 원자 또는 분자를 축적시켜 막을 형성하는 방법이다. 가열 방법은 고용점 금속인 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 등의 보트에 증착원 물질을 넣고 대전류를 흘려 가열하는 저항 가열이 일반적이다. 진공 증착법은 막 형성 속도가 빠르고, 간단한 장치의 구조로 shutter로 막의 두께 제어가 용이하다. 본 실험에서 발광 소자의 음극으로 사용한 금속물질은 4.3 eV의 비교적 낮은 일함수를 가지고 있는 알루미늄(99.999 %)으로 코팅된 고분자필름의 표면에 10^{-5} Torr에서 열 증착법을 이용하여 증착하였다. 알루미늄 전극의 두께는 약 150~200 nm 이며, 발광면적은 4 mm²이다. Figure 4은 진공 증착기의 구성도를 나타낸 것이고, Figure 5는 제작된 소자의 구조를 나타낸 것이다.

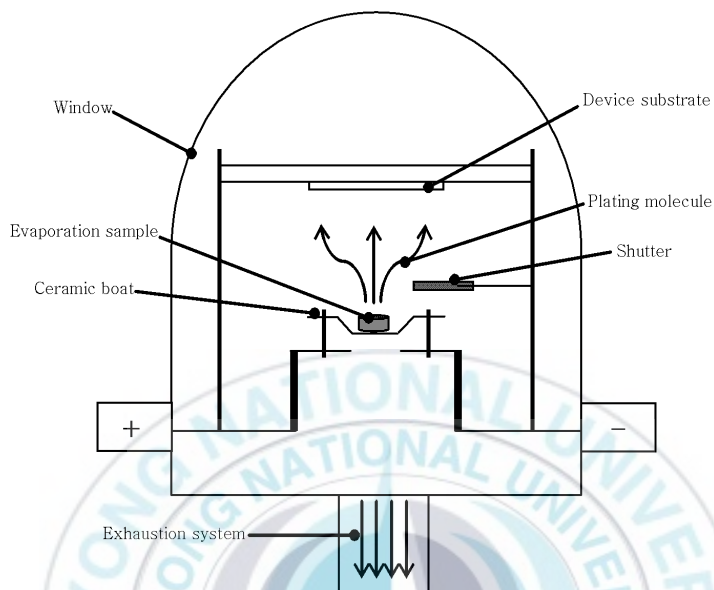


Figure 4. Schematic of physical vapor deposition system.

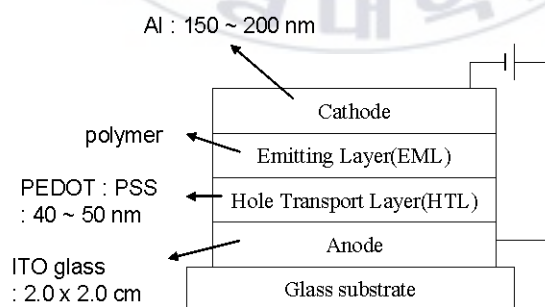


Figure 5. The structure of device.

I -4. 합성물의 구조 분석

I -4-1. ^1H -NMR 스펙트럼

합성한 물질을 CDCl_3 에 용해한 후, 400 MHz ^1H -NMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL사 (Japan))으로 측정하였다. 측정된 스펙트럼에서 각각의 고리에 결합된 proton, 벤젠 고리의 proton 및 알킬기의 proton 봉우리 면적 비를 구할 수 있었고, 물질의 구조를 확인할 수 있었다.

I -4-2. 시차주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

DSC는 시료와 기준물질에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 data로부터 시료의 물리적, 화학적 성질을 알 수 있다. 이 때 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 정량적인 정보를 얻을 수 있으며, 피크의 면적으로부터 열량 변화의 정량적인 정보를 얻을 수 있다. 분말상 고분자 시료를 DSC 60(PERKIN-ELMER (U.S.A), Pyris 1)을 사용하여 승온 속도 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 분위기에서 DSC thermogram을 측정하였다. 측정에 사용된 시료의 양은 약 10.0 mg이다.

I -4-3. 열중량분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA)

TGA는 열로 인한 시료의 화학적, 물리적 변화로 생기는 무게 변동을 시간과 온도에 따라 관찰하는 분석기기이다. 일반적으로는 시료의 무게 감소를 측정하지만, 무게 증가도 측정할 수 있다. TGA에는 micro balance가 장착되어 있으며, 이것이 시료의 무게 변화를 감지한다. Balance에는 위치를 일정하게 유지하는 flag가 있는데 시료의 무게 증감이 발생하면

이 flag의 위치가 변하게 되고 TGA는 원래 위치를 유지하기 위해 metermovement라는 곳에 전류를 증가 또는 감소시키게 된다. 이 전류값이 무게로 환산되어 표시되는 것이다. TGA를 이용하여 고분자의 열안정성을 알 수 있다. 분말상 고분자 시료를 TGA 7(PERKIN-ELMER (U.S.A))를 사용하여 승온 속도 20 °C/min, N₂ 분위기에서 측정하였다. 측정에 사용된 시료의 양은 약 10.0 mg이다.

I -4-4. 질량분석법(Mass Spectroscopy)

질량분석법은 전기장과 자기장 내에서 이온이 그들의 질량 대 전하비로 분류된다는 성질을 이용한 것이다. 분자가 전자와 충돌하면 전자를 잃고 양이온이 되며, 여분의 에너지로 인해 이 양이온은 중성의 토막을 잃고 여러 가지 형태의 이온으로 바뀌며, 이들에 의해 질량 스펙트럼이 나타나게 된다. 질량분석기로 동위원소의 질량을 측정하고, 임의의 시료 내에 있는 동위원소의 상대적인 양도 알 수 있다. 합성한 물질을 QP-Mass (Shimadzu, GCMS QP-5050A)를 사용하여 분석하였다.

I -4-5. 겔 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)

GPC는 Liquid Chromatography의 한 종류로서 고분자를 그 크기에 따라 직접 분리하는 방법으로 GPC 컬럼은 다공성, 비활성의 겔 충전제들로 채워져 있다. 여기에 분자량 분포를 가지는 고분자 용액을 통과시키면, 크기가 큰 분자는 자신보다 크기가 작은 세공에 침투하지 못하고 흘러 내려가나 세공 크기보다 작은 분자들은 세공을 통과하지 못하는 큰 분자들보다 많은 시간이 소요되어지며, 여기에 세공 크기를 달리하는 컬럼들을 연결하면 고분자들은 그 크기에 따라 각각 다른 통과시간을 갖게 되어 분별이 가능하게 된다. 즉, 크기가 큰 분자부터 크기가 작은 분자 순으로 컬

럼을 통하여 용리되어 진다. 이러한 원리를 통해 GPC 분리가 이루어지며, 기준시료와의 비교를 통하여 시료의 상대분자량을 얻을 수 있다. 합성한 물질을 QP-Mass (Shimadzu, GCMS QP-5050A)를 사용하여 분석하였다.

I -5. 합성물의 특성 평가

I -5-1. UV-vis 스펙트라, PL 스펙트라

UV 분광 광도계(CARY100 CONC)를 이용하여 각 중합체의 흡수 특성을 측정하였다. Chloroform에 측정하고자 하는 시료를 10 mg/mL로 용해시킨 후, quartz plate에 2000 rpm으로 스핀 코팅하여 시료의 필름상 흡수 특성을 측정하였다. 시료 용액을 과량의 chloroform에 푼 후 용액상 흡수 특성을 측정하였다. PL 스펙트라는 Fluorescence Spectrophotometer(HITACHI, F-4500)을 이용하여 시료의 필름상, 용액상의 발광특성을 측정하였다.

I -5-2. 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry)

순환 전압 전류 (Cyclic Voltammetry)를 이용하여 발광 물질의 전기적 특성인 이온화 준위(ionization potential), 전자 친화도(electron affinity), 밴드 갭(band gap)에 관한 특성을 알 수 있다. 합성한 중합체의 밴드 갭(E_g)은 순환 전압 전류(CV)와 UV 분광계를 사용한 전자 흡수 스펙트럼으로부터 계산하였다. CV법은 Potentiostat 362 (Eg & G)를 사용하여 측정하였으며, 작업 전극으로는 Pt wire를, 기준 전극으로는 Ag/Ag^+ (in sat'd AgNO_3), 보조 전극으로는 Pt coil을 사용하였다. 지지 전해질로는 tetrabutyl hexafluorophosphate(Bu_4NPF_6)를 정제된 CH_2Cl_2

용액에 녹여 0.2 M용액을 만들어 사용하였다. Data acquisition에는 Lab View program (National Instruments)을 사용하였다.

I-5-3. CIE 색좌표

CIE(Centre Internationale d'Eclairage) 색 좌표는 세 가지 색(NTSC (Red : 0.68, 0.32, Green : 0.28, 0.60, Blue : 0.15, 0.07))을 기본으로 색상에 대한 표준을 제공함으로써, 다른 모든 색상을 지정하고, 서로 다른 장치 간에 색상 영역을 비교할 수 있다. 본 실험에서는 CIE 색좌표를 이용하여 제작된 소자의 색순도 분석하였다.

I-5-4. EL 스펙트럼과 I-V-L 측정

EL 스펙트럼은 발광색의 색 분포를 분석하는 것으로 CCD array detector(Ocean Optics, USB4000)를 이용하여 발광 스펙트럼을 측정하였고, I-V-L 특성은 Keithley 2400를 사용하여 측정하였다.

Chapter II. Efficient Novel Poly(phenylenevinylene-co-phenothiazine) Derivative with Oxadiazole Pendant.

II-1. 서론

1990년 Cambridge 대학의 R. H. Friend^[2] 교수팀에서 전도성고분자인 poly(*p*-phenylenevinylene)를 이용하여 최초로 발광다이오드(polymer light-emitting diode, PLED)를 개발한 이후, 소자 내에서의 효율 향상을 위해 많은 고분자 물질 개발이 진행되었다. 고분자 발광소자는 저분자 발광 소자와 달리 적층형 구조로 제작하는 것이 어려우므로, 발광층으로 전자와 정공이 모두 효율적으로 주입/수송할 수 있는 고분자 개발이 필요하다. 대부분의 발광고분자들은 정공의 주입과 전달이 전자의 주입과 전달보다 용이하므로 전자와 정공의 주입의 조화를 이루기 위해 주쇄 또는, 측쇄에 1,3,4-Oxadiazole(OXD)^[10-16], 1,2,4-triazole (TAZ)^[17-19] 과 같은 전기 음성도가 큰 치환기를 도입하거나, 음극으로 일함수가 Al 보다 높은 Ca 또는 Mg와 같은 금속전극을 사용하기도 한다.

본 연구에서는, 발광층 재료로서 정공 주입 능력이 우수한 phenothiazine^[20-34] 유도체에 전자 수송 능력을 향상시키기 위해 OXD 치환기를 측쇄에 도입함으로써, 발광층 내에서의 발광효율을 향상시키고자 하였다. 이러한 구조를 가지는 새로운 고분자인 PTOXDPPV(poly[(2-methoxy-(5-(2-(4-oxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole)-hexyloxy))-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-*alt*-(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene])를 합성하였고, OXD 치환기가 없는 구조, PTPPV(poly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene)-*alt*-(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene]),를 합성하여 이들의 광학적, 전기화학적, 제작된 소자의 전기발광 특성 차이에 대해 연구하였다.

II-2. 발광층 재료 합성

II-2-1. 시약 및 재료

Tetrahydrofuran(THF)는 sodium/benzophenone에서 24시간 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 발광층 재료는 Aldrich Chemical 사, Tokyo Chemical Industry(TCI) Chemical 사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 1,4-Didecyloxy-2,5-diiodobenzene(4)와 2-methoxy-{5-[2-(4-oxy-phenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole]-hexyloxy}-1,4-diiodobenzene(5) 는 다음의 문헌과 동일한 방법으로 합성하였다.^[13]

II-2-2. 발광층 재료용 단량체 합성

II-2-2-1. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazine(1)의 합성

Dimethyl sulfoxide(DMSO) 30 mL에 phenothiazine 10.0 g (0.0500 mol)을 넣어 완전 용해시킨 후, 50 % NaOH 수용액을 40 mL 가하였다. 여기에 1-bromohexane 9.94 g (0.0600 mol)을 천천히 주입하여, 실온에서 24 시간 교반하였다. 반응 종료 후, 묽은 염산 수용액을 서서히 가한 다음, *n*-hexane/물로 세척하고, MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, Silica/hexane계 컬럼에서 정제하여 무색의 oily 상태의 화합물을 얻었다. (9.49 g, 67.0%)

MS [*M*⁺] : 283. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.12 (m, 4H), 6.96 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.35 (m, 2H), 1.21 (m, 4H), 0.80 (t, 3H)

II-2-2-2. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-dicarbaldehyde (2)의 합성

Ar 분위기하에서 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 20 mL와 POCl₃ 26.98 g (0.176 mol) 넣고 0 °C에서 30분 동안 교반한 후, 1,2-dichloroethane 80 mL에 10*H*-hexylphenothiazine 5 g (0.0176 mol) 용해한 용액을 주입하였다. 90 °C에서 24 시간 환류시킨 다음, 실온으로 냉각시키고 methylene chloride(MC) 로 추출한 후 sodium carbonate/물로 세척하였다. MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거한 후, 용매를 제거하였다. Silica/dichloromethane : hexane(3 : 7)계 컬럼에서 정제하여, 노란색 oily 상태의 화합물을 얻었다. (4.52 g, 75.5 %)
MS [*M*⁺] : 283. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 9.79 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.63 (d, 2H), 7.24 (d, 2H), 4.00 (t, 2H), 1.69 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 0.82 (t, 3H)

II-2-2-3. 10-Hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine(3)의 합성

0 °C Ar 분위기 하에서 무수 THF 50 mL 에 methyltriphenylphosphoniumbromide 7.89 g (22.1 mmol), *n*-BuLi 8.40 mL (21.0 mmol, 2.5 M solution in *n*-hexane)를 주입하여, 30분간 교반시켰다. 이 용액에 10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-dicarbaldehyde를 2.47 g (7.3 mmol) 넣어준 후 7시간동안 환류 하였다. 반응 종료 후, diethylether/물로 세척한 후, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, Silica/*n*-hexane : EA(8 : 2)계 컬럼에서 정제하여 노란색 oily 상태의 화합물을 얻었다. (2.07 g, 69.7 %)
MS [*M*⁺] : 335. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.26 (m, 4H), 6.96 (d, 2H), 6.6 (t, 2H), 5.7 (d, 2H), 5.14 (d, 2H), 3.85 (t, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.24 (m, 4H), 0.82 (m, 3H), 5.7 (t, 2H)

II-2-3. 발광층 재료용 고분자 중합

II-2-3-1. Poly[(2,5-didecyloxy-1,4-phenylene-1,2-ethenylene)-*alt*-(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene] (PTPPV) 중합

PTPPV는 화합물(3) 과 화합물(4)의 Heck coupling 반응으로 중합하였다. 0.500 mmol의 10-hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine(3), 0.500 mmol의 1,4-bis-decyloxy-2,5-diiodo-benzene(4), 3.4 mg (15 mmol)의 Pd(OAc)₂, 30.4 mg (0.100 mmol)의 tri-*o*-tolylphosphine, 0.31 mL의 tributylamine를 넣어준다. 소량의 palladium acetate [Pd(OAc)₂]를 첨가하여 무수 DMF에 용해한 후, 140 °C Ar 분위기 하에서 24 시간 교반하여 중합하였다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후, 여과시켜 chloroform/물로 세척한 후, MgSO₄를 사용하여 수분을 제거하였다. 용매 제거 후, ethanol에 재침전시켜, 노란색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.34-7.24 (br, Ar-*H*), 7.07-7.02 (br, Ar-*H*), 6.96-6.94 (br, Ar-*H*), 6.81-6.78 (br, vinyl-*H*), 4.03-4.01 (br, -OCH₂), 3.86-3.79 (br, N-CH₂), 1.88-1.79 (br, N-CH₂CH₂), 1.77-1.23 (br, -CH₂-), 1.24 (br, -O(CH₂)₉CH₃), 0.85 (br, N-(CH₂)₅CH₃)

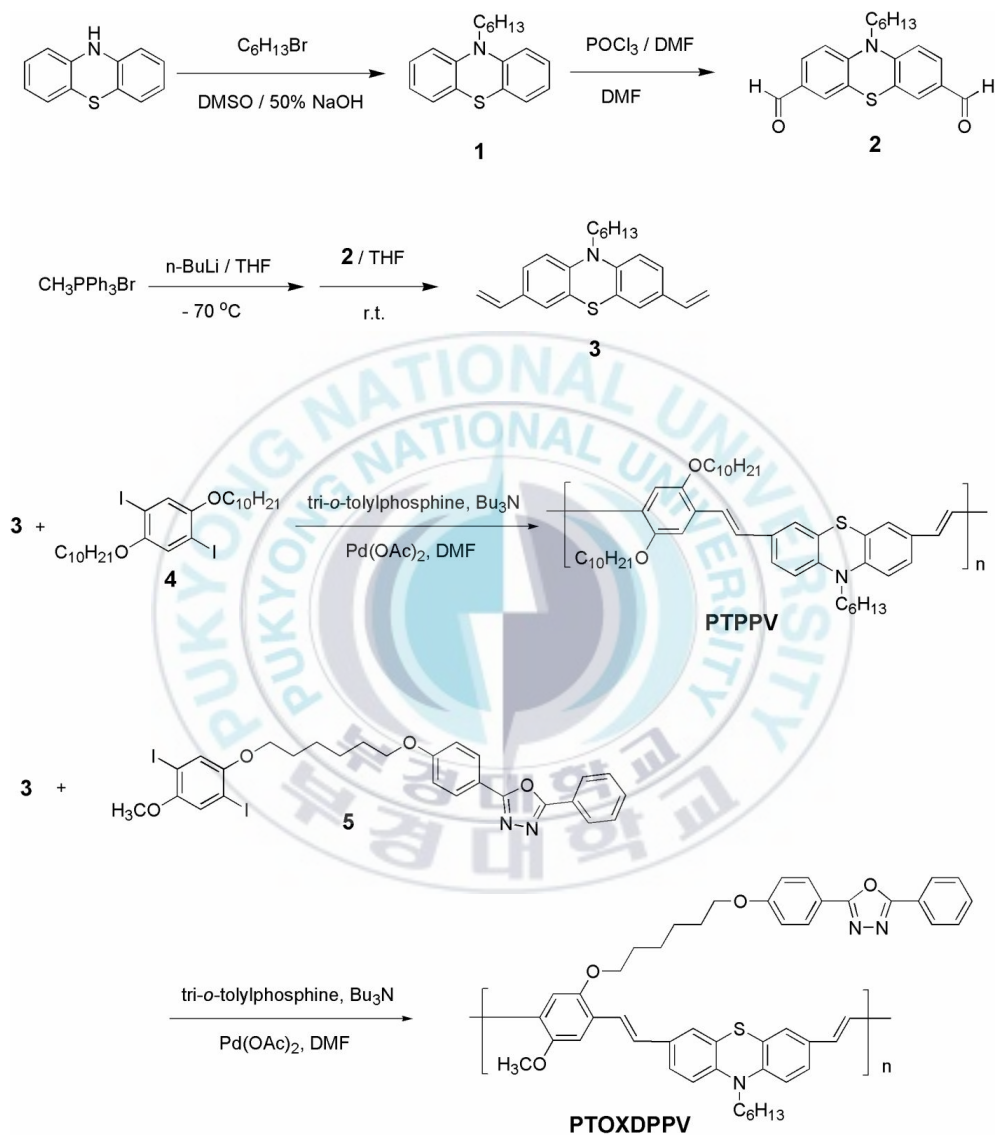
II-2-3-2. Poly[(2-methoxy-(5-(2-(4-oxyphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole)-hexyloxy))-1,4-phenylene-1,2-ethenylene-*alt*-(10-hexyl-3,7-phenothiazine)-1,2-ethenylene] (PTOXDPPV) 중합

PTOXD는 0.500 mmol의 10-hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine

(3), 0.500 mmol의 2-{4-[5-(2,5-Diiodo-4-methoxy-phenoxy)-pentyloxy]-phenyl}-5-phenyl-[1,3,4]oxadiazole(5), 3.4 mg (15 mmol)의 Pd(OAc)₂, 30.4 mg (0.100 mmol)의 tri-*o*-tolylphosphine, 0.31 mL 의 tributylamine를 넣어준다. 소량의 palladium acetate [Pd(OAc)₂]를 첨가하여 PTPPV의 합성법과 동일한 조건으로 중합하여 주황색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.05-7.47 (br, oxd-*H*), 7.34-7.24 (br, Ar-*H*), 7.07-7.02 (br, Ar-*H*), 6.96-6.94 (br, Ar-*H*), 6.81-6.78 (br, vinyl-*H*), 4.03-4.01 (br, -OCH₂ -OCH₃), 3.86-3.79 (br, N-CH₂), 1.88-1.79 (br, -OCH₂CH₃, N-CH₂CH₂), 1.77-1.23 (br, -CH₂-), 0.85 (br, -CH₃)





Scheme 1. Synthesis of monomers and polymers.

II-3. 결과 및 고찰

II-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성

본 연구에서 합성한 단량체와 중합체의 합성 방법은 Scheme 1에 나타내었다. Phenothiazine에 hexyl기를 도입하기 위해 상관전이 촉매인 tetrabutylammonium bromide (TBAB)를 이용하였다. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-dicarbaldehyde(2)는 phosphorous oxychloride를 base로 하여 반응시키는 Vilsmeier 방법을 이용하였다. 10-Hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine은 methyltriphenylphosphonium bromide와 화합물(2)의 Wittig reaction을 통해 합성되었고 69.7 %의 수득률을 나타냈다. 고분자는 Heck coupling 반응을 통해 중합하였고, ¹H-NMR을 이용하여 고분자의 구조를 확인하였다. PTPPV와 PTOXDPPV는 유기용매에 대해 우수한 용해성을 가진다.

II-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성

용액 상태와 필름 상태에서의 PTPPV의 광학적 특성차이를 UV-vis spectrometer, PL spectrometer를 통해 확인하였다. Figure 6에서 나타낸 것과 같이, 용액 상태와 필름 상태에서의 PTPPV 최대 흡수 피크는 440 nm, 443 nm이고, 최대 발광 피크는 542 nm, 556 nm로 각각 나타났다. MEH-PPV(poly(1-methoxy-4-ethylhexyloxy-2,5-phenylene-vinylene))에서는 필름 상태에서의 최대 발광 피크가 용액 상태에서의 최대 피크보다 장파장으로(~35 nm) 이동한다.^[20] 하지만, phenothiazine이 가지는 비평면 구조 때문에 PTPPV 필름 상태에서의 최대 발광 피크는 용액 상태에서의 최대 발광 피크와 비교 시, 장파장으로 적게 이동하는 것(15 nm)을 알 수 있다.^[35]

Figure 7에서는 PTOXDPPV의 용액 상태와 필름상 태에서의 광학적 특성을 나타내었다. 필름 상태에서의 PTOXDPPV의 최대 흡수 피크는 447 nm이고, 최대 발광 피크(565 nm)는 용액 상태에서의 최대 발광치(548 nm) 보다 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있다. PTOXDPPV의 최대 발광치는 PTPPV와 유사하게 나타났다. PTOXDPPV 용액 상태에서 300 nm로 여기시, 두 개의 브로드한 발광 피크를 가진다. 340 nm 부근에서의 발광 밴드는 OXD의 발광과 관련한 발광피크이고, 이것은 주쇄로부터 완벽한 에너지 전이가 일어나지 않음을 알 수 있다. 하지만, PTOXDPPV 필름 상태에서는 한 개의 발광 피크를 가진다. 이것으로부터 필름상태에서는 OXD 치환기에서 주쇄로 에너지 전이가 효과적으로 일어나는 것을 알 수 있다.

PTOXDPPV의 밴드 갭 에너지는 2.35 eV이고, 이것은 PTPPV의 밴드 갭 에너지(2.36 eV)와 비슷하다. 이것으로부터 PTOXDPPV에서 oxadiazole(OXD) 치환기는 주쇄로부터 hexamethylenedioxy 공간으로 떨어져 있기 때문에 발광 스펙트라와 밴드 갭 에너지에 영향을 주지 않은 것을 알 수 있다.

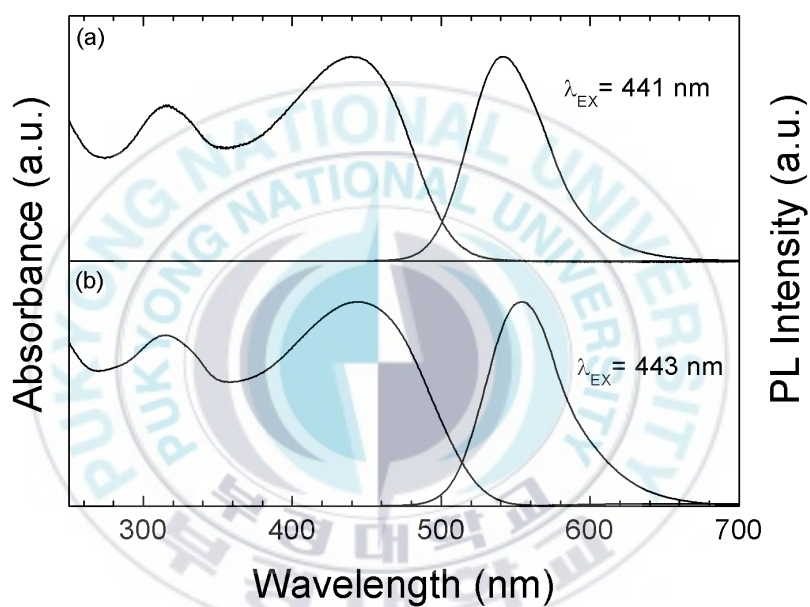


Figure 6. UV-Vis and PL spectra of PTPPV (a) solution in chloroform and (b) thin film.

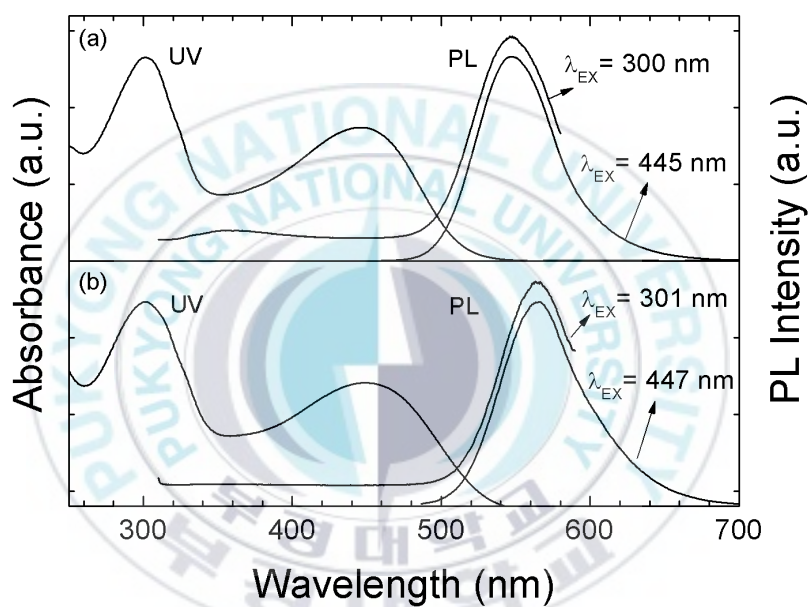


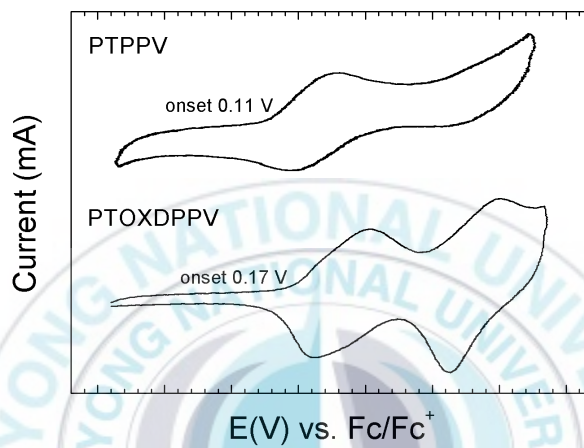
Figure 7. UV-Vis spectra and PL of PTOXDPPV
(a) solution in chloroform and (b) thin film.

II-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성

물질의 에너지 밴드 갭은 UPS, XPS, 순환-전류(C-V)법과 흡수 스펙트럼을 이용하여 구할 수 있다. 본 연구에서는 시료의 흡수 스펙트럼을 이용하여 밴드 갭을 구하였고, Figure 8에서 나타낸 것과 같이 HOMO 에너지 준위는 cyclic voltammogram의 onset oxidation potential로부터 측정할 수 있었다. 이 두 가지 방법을 이용하여 시료의 LUMO 에너지 준위를 구하였다.

PTOXDPPV의 HOMO 에너지 준위는 -4.97 eV이고 이것은 PTPPV의 HOMO 에너지 준위(-4.91 eV)와 유사하다. 이것으로부터 OXD 치환기는 PTOXDPPV의 HOMO 에너지 준위에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. PTPPV와 PTOXDPPV의 LUMO 에너지 준위는 -2.55 eV, -2.62 eV이다. 이와 같이 합성한 유기물의 광화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

(a)



(b)

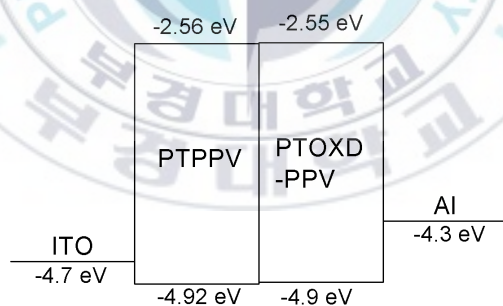


Figure 8. PTPPV, PTOXDPPV of (a) Cyclic voltammetry curve and (b) Energy diagram.

Table 1. Electro-optic data of PTPPV and PTOXDPPV

	$\lambda_{\text{max, solution}}(\text{nm})$		$\lambda_{\text{max, thin film}}(\text{nm})$		energy levels ^a		$E_g(\text{eV})$
	UV	PL	UV	PL	HOMO(eV)	LUMO(eV)	
PTPPV	440	542	443	556	-4.91	-2.55	2.36
PTOXDPPV	445	548	447	565	-4.97	-2.62	2.35

^aHOMO level figured out from the cyclic voltammetry, LUMO level were estimated from the HOMO energy level and E_{gap} .

II-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성

Figure 9는 PTPPV 와 PTOXDPPV를 발광층으로 사용한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PTPPV를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTPPV/Al)에서는 최대 발광 피크가 562 nm이고, PTOXDPPV를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al)에서는 567 nm로 측정되었다. 이 값은 PL 스펙트럼의 최대 발광파장과 동일하다. PTPPV와 PTOXDPPV는 주황색 빛을 발하고, 이들의 발광색에 해당하는 값을 CIE 좌표를 Figure 10에 나타내었다. NTSC(Red : 0.68, 0.32, Green : 0.28, 0.60, Blue : 0.15, 0.07) 기준으로 PTPPV는 (0.43, 0.56)이고, PTOXDPPV는 (0.46, 0.53)으로 비슷한 영역에서의 발광이 관측되었다.



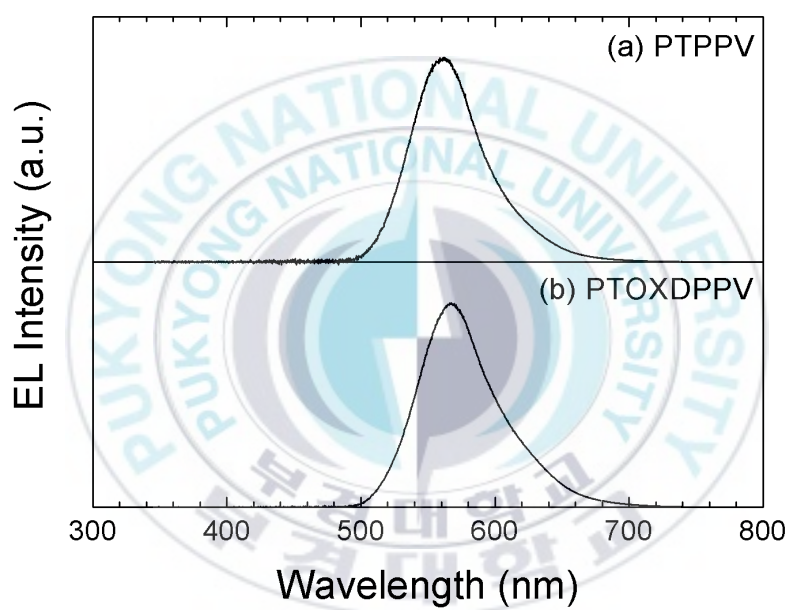


Figure 9. Electroluminescence spectra of (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.

NTSC(Red : 0.68, 0.32, Green : 0.28, 0.60, Blue : 0.15, 0.07)

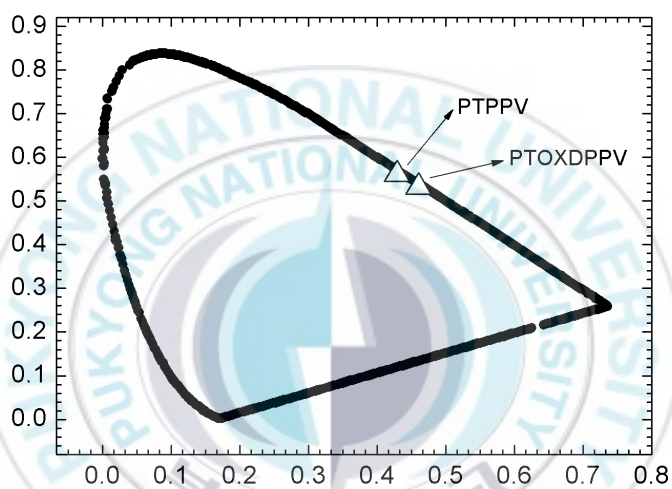


Figure 10. CIE index of PTPPV, PTOXDPPV.

II-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)

Figure 11는 PTPPV 와 PTOXDPPV를 발광층으로 사용한 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성을 나타낸 것이다. PTPPV를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTPPV/Al)에서의 구동전압은 8.5 V로 이것은 PTOXDPPV를 발광층으로 사용한 소자(8 V)보다 높게 측정되었다. PTPPV 소자의 최대 밝기는 1020 cd/m^2 이고, PTOXDPPV 소자의 최대 밝기는 1490 cd/m^2 이다. Phenothiazine 중합체에서 OXD 치환기의 도입으로 전자 주입 능력이 향상되어 밝기가 향상되었다.

Figure 12은 PTPPV와 PTOXDPPV 소자의 효율-전류밀도를 나타낸 것이다. PTPPV 소자에서는 996 mA/cm^2 에서 0.081 cd/A 의 최대효율을 나타내었고, PTOXDPPV 소자에서는 1250 mA/cm^2 에서 0.15 cd/A 의 최대효율을 나타내었다. OXD 치환기가 도입된 PTOXDPPV에서는 PTPPV보다 발광층에서의 정공-전자의 재결합이 효율적으로 일어나는 것을 확인하였다. 또한, 벌키한 OXD 치환기의 존재로 사슬간 엑시톤 퀸칭의 가능성을 줄여주어 소자에서의 효율을 향상시켰다.

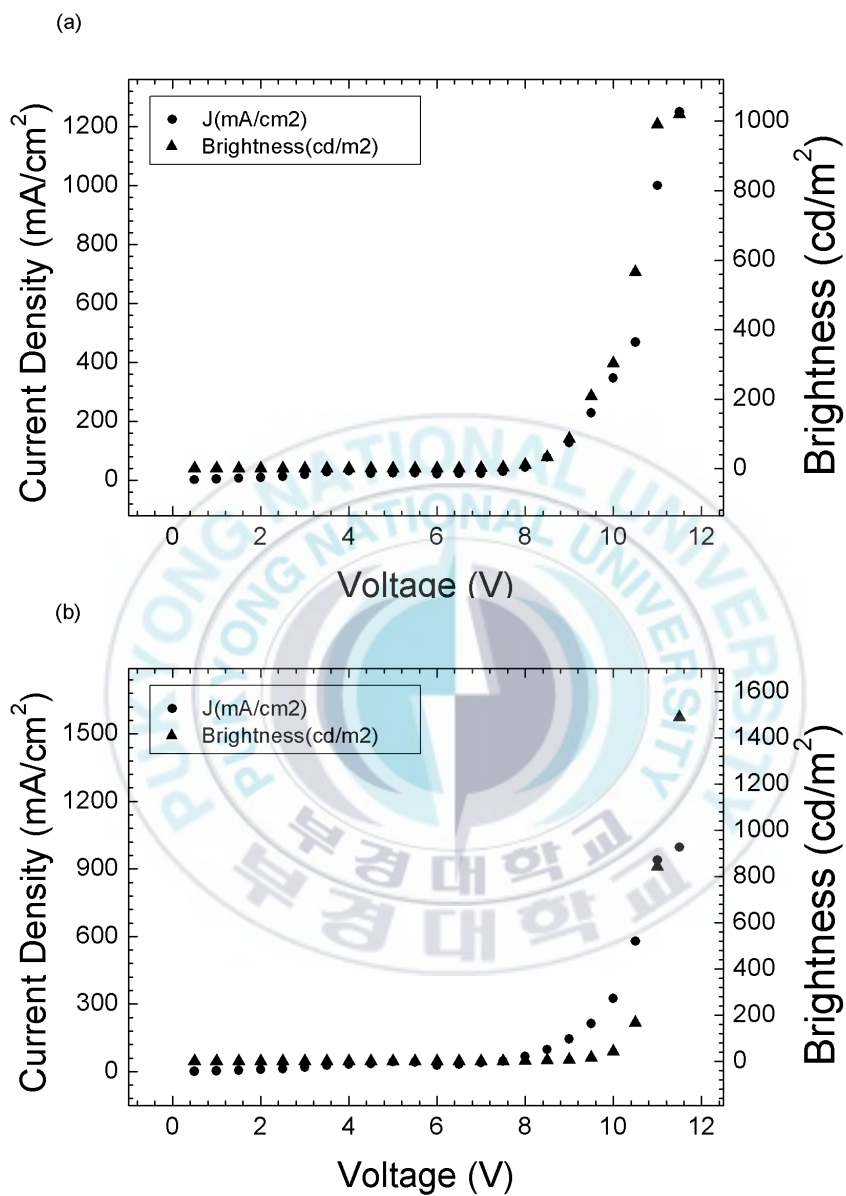


Figure 11. Current Density – Voltage – Brightness curves of (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.

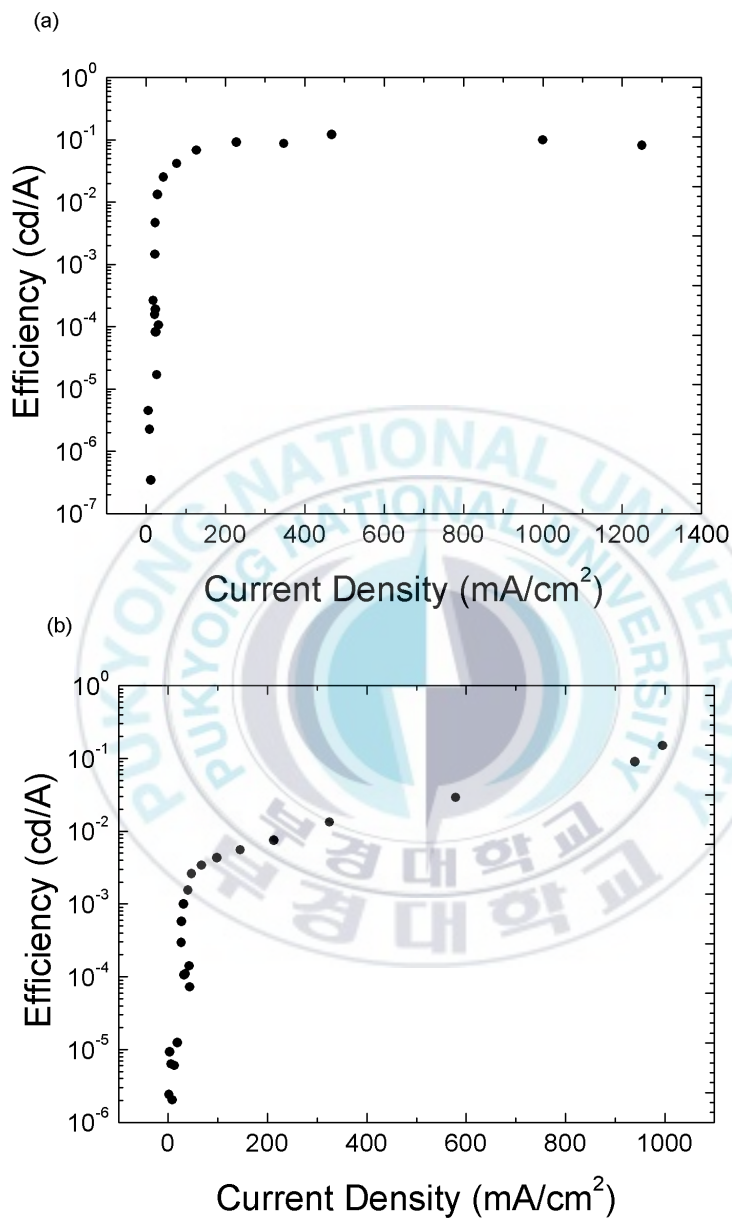


Figure 12. Efficiency – Current density curves of
 (a) ITO/PEDOT/PTPPV/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al.

II-4. 결과 및 고찰

Heck coupling 반응을 통해 OXD 치환기가 도입된 새로운 phenothiazine 고분자로 PTOXDPPV를 합성하였다. PTOXDPPV는 OXD 치환기가 도입되지 않은 고분자인 PTPPV와 광학적 특성, 전기화학적 특성이 거의 차이가 없음을 확인하였다. 유기 전계 발광 소자용 재료로서 발광 효율 및 전기적 특성을 알아보기 위해 제작된 ITO/PEDOT/PTOXDPPV/Al 소자에서는 1250 mA/cm^2 에서 0.15 cd/A 의 효율을 나타냈고 이것은 OXD 치환기의 도입으로 발광층에서의 전자와 정공의 재결합 가능성이 높아져 PTPPV 소자보다 매우 향상된 특성을 나타내었다.



Chapter III. Synthesis and Electroluminescent Properties of the π -Conjugated Copolymers Based on 10-Hexylphenothiazine and Aromatic 1,2,4-Triazole.

III-1. 서 론

본 연구에서는, 발광층 재료로서 높은 HOMO 에너지 준위를 가지는 phenothiazine 유도체^[20-34]에 전자 주입 및 수송 능력을 향상시키기 위해 1,2,4-triazole (TAZ)^[17-19] 치환기를 주쇄에 도입하여 발광효율을 향상시키고자 하였다. 이러한 구조를 가지는 새로운 고분자인 PT-BTAZ (poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)-*alt*-(4-(4-butyl-phenyl)-3,5-diphenyl-4H-[1,2,4]triazole)-3,5-diyl))와 PTV-BTAZ(poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)-*alt*-(4-(4-butyl-phenyl)-3,5-diphenyl-4H-[1,2,4]triazole)-3,5-divinyl))를 합성하였다. TAZ 치환기가 없는 구조인 PT(poly(10-hexylphenothiazine-3,7-diyl)), PTV(poly(10-hexylphenothiazine-3,7-divinyl))을 합성하여 새로운 고분자인 PT-BTAZ, PTV-BTAZ와의 광학적, 전기 화학적, 제작된 소자의 전기발광 특성 차이에 대해 연구하였다. 또한, 단층형 소자와 PEDOT 층이 도입된 다층형 소자를 제작하여 phenothiazine 유도체의 양극에서 정공 주입 특성에 관하여 연구하였다.

III-2. 발광층 재료 합성

III-2-1. 발광층 재료용 단량체 합성

III-2-1-1. 3,7-Dibromo-10-hexylphenothiazine(6)의 합성

DMF 20 mL에 10H-hexylphenothiazine(1) 3 g (10.6 mmol)을 넣고, 0 °C에서 교반시킨 후, dropping funnel에 소량의 DMF에 용해시킨 NBS(N- Bromosuccinimide) 4.15 g (23.3 mmol)를 서서히 주입하였다. 실온에서 6 시간 교반한 후, ethylacetate로 추출하여 sodium bisulfite/물로 5회 세척하고 MgSO₄로 수분을 제거하였다. Silica/hexane : dichloromethane (7 : 3)계 컬럼에서 정제하여, 연노란색 고상의 화합물을 얻었다. (4.1 g, 83.5 %)

MS [*M*⁺] : 441. mp : 50 - 53 °C ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ (ppm) : 7.35 (t, 4H), 6.94 (d, 2H), 3.8 (t, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.33 (t, 2H), 1.22 (m, 4H), 0.81 (m, 3H)

III-2-1-2. 10-Hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10H-phenothiazine(7)의 합성

3,7-Dibromo-10-hexylphenothiazine(6) 4.42 g (10 mmol)을 무수 THF에 용해시킨 후, -70 °C로 냉각하여 n-BuLi 8.81 mL (22 mmol)을 서서히 적가하였다. 이때 사용한 THF 용매는 sodium/benzophenone에서 24시간 환류하여 사용하였다. 30분 동안 교반한 후, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane 4.6 mL (22.5 mmol)을 첨가하였다. 실온에서 24 시간 교반한 후, ethylacetate로 추출한 다음 물로 세척하였다. MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거시킨 후

Silica/hexane계 컬럼에서 정제하여, 연한 연두색 고형물을 얻었다. (2.67 g, 49.7 %)

MS [M^+] : 535. mp : 173 - 175 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.47 (t, 2H), 7.31 (m, 2H), 7.01 (d, 2H), 3.9 (t, 2H), 3.5 (t, 3H), 3.17 (m, 2H), 1.66 (t, 2H), 1.34 (m, 2H), 1.24 (m, 24H) 0.85 (m, 2H)

III-2-1-3. 4-Bromo-benzoic acid hydrazide(8)의 합성

4-Bromo-benzoic acid ethyl ester 10.0 g (0.044 mol), hydrazine hydrate 13.11 g (0.26 mol)을 methanol에 용해시킨 후, 12시간 환류하였다. 실온으로 냉각한 후, 물로 세척하고 여과하였다. 40~50 °C 진공상태에서 24시간 건조하여 흰색의 고체를 얻었다. (7.43 g, 79.1 %)

MS [M^+] : 215.05. mp : 154 - 158 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 9.8533 (b, H), 7.76 (d, 2H), 7.67 (d, 2H) 4.5213 (s, 2H)

III-2-1-4. 4-Bromo-benzoic acid N'-(4-bromobenzoyl)-hydrazide(9)의 합성

4-Bromo-benzoic acid hydrazide(8) 4.01 g (0.0186 mol)를 DMF에 녹인 후, triethylamine 2.6 mL (0.0186 mol)를 서서히 적가하였다. 30분 동안 교반한 후, 4-bromo-benzoyl chloride 4.91 g (0.022 mol)을 첨가하였다. 실온에서 6시간 교반한 후, 물로 세척하고 여과하였다. Methanol으로 재결정한 후 50~60 °C 진공상태에서 24시간 건조하여 흰색의 고체를 얻었다. (5.48 g, 73.8 %)

MS [M^+] : 398.05. mp : 232 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 10.6437 (a, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.75 (d, 4H)

III-2-1-5. Bis-4-bromophenylchloromethylenehydrazine(10)의 합성

4-Bromo-benzoic acid N'-(4-bromobenzoyl)-hydrazide(9) 6.24 g (0.0157 mol)을 toluene에 녹인 후, phosphorous pentachloride 7.17 g(0.034 mol)을 첨가하였다. 120 °C에서 3시간 교반한 후, 물로 세척하고 여과하였다. Ethanol/MC로 재결정하여 무색의 결정을 얻었다. (6 g, 88 %)

MS [M^+] : 434. mp : 141-143 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 8.08(d, 1H), 8.00 (d, 4H), 7.86 (d, 1H), 7.82 (d, 4H)

III-2-1-6. 3,5-Bis-(4-bromo-phenyl)-4-(4-butyl-phenyl)-4H-[1,2,4]triazole(11)의 합성

Bis-4-bromophenylchloromethylenehydrazine(10) 5.77 g(0.0133 mol), 4-butylniline 2.3 mL(0.0146 mol)을 *N,N*-dimethylaniline에 용해시킨 후 135 °C, 질소분위기 하에서 12시간 교반하였다. 실온으로 냉각한 후, 2N HCl 수용액을 30 mL 넣은 후 생성된 고체를 여과하였다.

Silica/ethyl acetate : *n*-Hexane (1 : 2)계 컬럼에서 정제하여, 연노란색 고상의 화합물을 얻었다. (4.64 g, 68.5 %)

MS [M^+] : 511, mp : 195-196 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.42 (d, 4H), 7.2463-7.2985 (m, 6H), 7.03 (d, 2H), 2.69 (t, 2H), 1.5864-1.6587 (m, 2H), 1.3208-1.4133 (m, 2H), 0.94 (t, 3H)

III-2-2. 발광층 재료용 고분자 중합

III-2-2-1. Poly(10-hexylphenothiazine-3,7-diyl)(PT) 중합

K₂CO₃ 5.4 g (39 mmol)와 소량의 계면활성제 Aliquat 336을 20 mL 의 증류수에 넣어 Ar 분위기 하에서 30분간 버블링하였다. 이때 사용한 K₂CO₃는 80 ℃에서 진공상태로 12 시간동안 건조시킨 것을 사용하였다. Ar 분위기 하에서 3,7-dibromo-10-hexylphenothiazine(6) 0.2206 g (0.5 mmol), 10-hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazine(7) 0.2676 g (0.5 mmol), 소량의 tetrakis(triphenylphosphine palladium) [Pd(PPh₃)₄] 넣은 후, 위에서 제조한 K₂CO₃수용액과 toluene의 공용매에 용해시켰다. 80 ℃에서 2 일 동안 교반시킨 후, 1-bromo-4-tertbutylbenzene 0.1 mL를 첨가하여 end-capping하였다. 12 시간동안 교반한 후 60 mg의 phenylboronic acid를 첨가하고 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, methanol에 용액을 적가하여 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물을 chloroform에 용해시킨 다음 물로 세척하였다. MgSO₄을 첨가하여 수분을 제거한 후, 용매를 제거하였다. 소량의 dichloromethane에 고체상의 중합체를 methanol에 재침전, 여과하여 연두색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.29-7.2 (br, Ar-*H*), 3.86-3.83 (br, N-CH₂), 1.81-1.73 (br, N-CH₂CH₂), 1.44-1.42 (br, -CH₂-), 1.3-1.28 (br, -CH₂-), 0.87-0.86 (br, -CH₃)

III-2-2-2. Poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)-*alt*-(4-(4-butyl-phenyl)-3,5-diphenyl-4*H*-[1,2,4]triazole)-3,5-diyl) (PT-BTAZ) 중합

PT-BTAZ는 0.500 mmol의 10-hexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-10*H*-phenothiazine(7) 0.2676 g (0.5

mmol), 0.2556 g (0.500 mmol)의 3,5-bis-(4-bromo-phenyl)-4-(4-butyl-phenyl)-4*H*-[1,2,4]triazole(11), 3.4 mg (15 mmol)의 Pd(OAc)₂, 30.4 mg (0.100 mmol)의 tri-*o*-tolylphosphine, 0.31 mL 의 tributylamine를 넣어준다. 소량의 palladium acetate [Pd(OAc)₂]를 첨가하여 PT의 합성법과 동일한 조건으로 중합하여 연두색 고형물을 얻었다. ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.36-7.26 (br, Ar-*H*), 3.86-3.83 (br, N-CH₂), 2.72 (br, -CH₂-), 2.4 (br, -CH₂-) 1.81-1.73 (br, N-CH₂CH₂), 1.67-1.64 (br, -CH₃), 1.38-1.37 (br, -CH₂-), 1.31-1.25 (br, -CH₂-), 0.96-0.87 (br, -CH₃)

III-2-2-3. Poly(10-hexylphenothiazine-3,7-divinyl)(PTV) 중합

10-Hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine(3) 0.1095 g (0.326 mmol), 3,7-dibromo-10-hexylphenothiazine(4) 0.1441 g (0.326 mmol)에 tri-*o*-tolyl-phosphine 0.0198 g (0.065 mmol), tributylamine 0.202 mL (0.848 mmol)와 소량의 palladium acetate[Pd(OAc)₂]를 첨가하여 무수 DMF에 용해한 후, 140 °C Ar 분위기 하에서 24 시간 교반하여 중합하였다. 얻어진 중합물을 methanol에 재침전한 후, 여과시켜 노란색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.24-7.18 (br, Ar-*H*), 6.8-6.76 (br, vinyl-*H*), 3.81-3.77 (br, N-CH₂), 1.78-1.73 (br, N-CH₂CH₂), 1.41-1.40 (br, -CH₂-), 1.29-1.24 (br, -CH₂-), 0.86-0.85 (br, -CH₃)

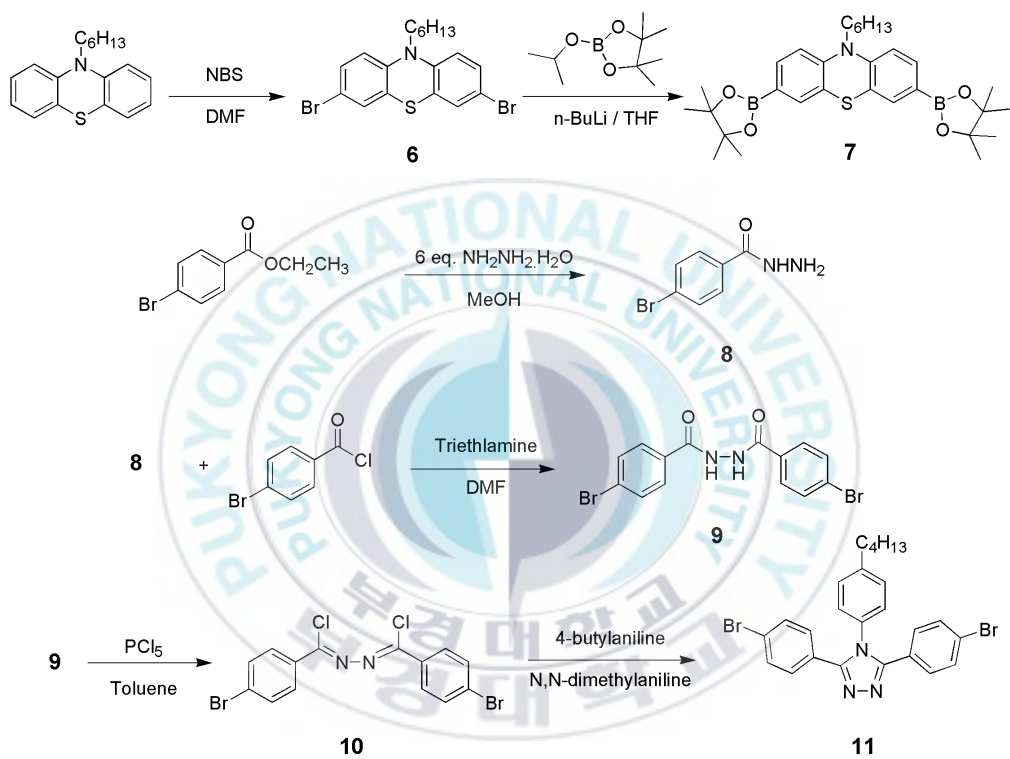
III-2-2-4. Poly((10-hexyl-3,7-phenothiazine)-*alt*-(4-(4-butyl-phenyl)-3,5-diphenyl-4*H*-[1,2,4]triazole)-3,5-divinyl) (PTV-BTAZ) 중합

10-Hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine(3) 0.1678 g (0.500 mmol),

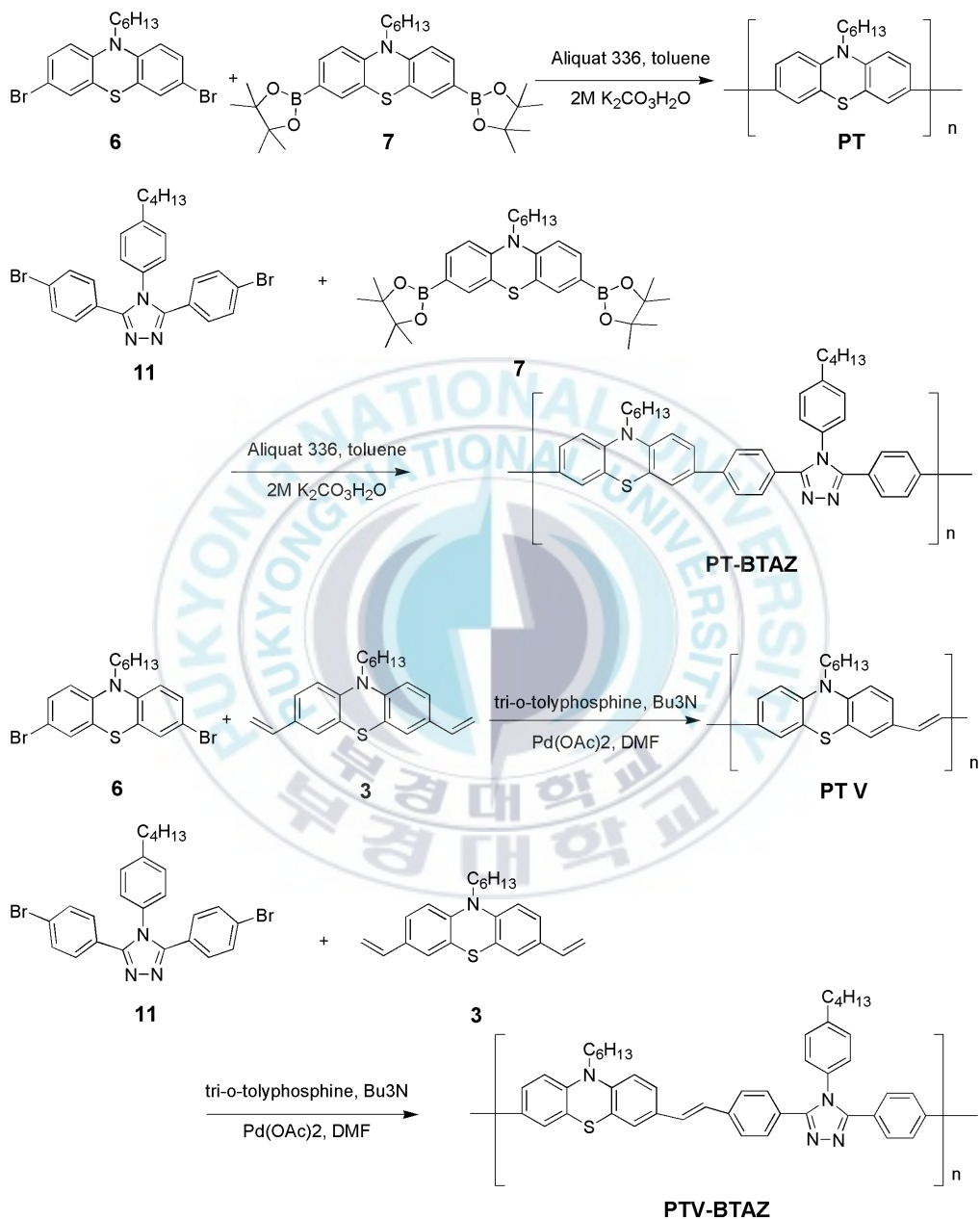
0.2556 g (0.500 mmol)의 3,5-bis-(4-bromo-phenyl)-4-(4-butyl-phenyl)-4*H*-[1,2,4]triazole(11)에 tri-*o*-tolylphosphine 0.0198 g (0.065 mmol), tributylamine 0.202 mL (0.848 mmol)와 소량의 palladium acetate[Pd(OAc)₂]를 첨가하여 무수 DMF에 용해한 후, PTV의 합성법과 동일한 조건으로 중합하여 노란색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.45-7.22 (br, Ar-*H*), 6.99-6.77 (br, vinyl-*H*), 3.78 (br, N-CH₂), 2.7 (br, -CH₂-), 2.3 (br, -CH₂-), 1.7 (br, -CH₂-), 1.6 (br, -CH₂-), 1.37-1.25 (br, -CH₂-), 0.95-0.87 (br, -CH₃)





Scheme 2. Synthesis of monomers.



Scheme 3. Synthesis of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ.

III-3. 결과 및 고찰

III-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성

본 연구에서 합성한 단량체와 중합체의 합성 방법은 Scheme 2,3에 나타내었다. 3 단계를 거쳐 본 연구에서 타겟 물질인 1,2,4-triazole기를 합성하였다. 1,2,4-triazole기가 존재하는 phenothiazine 중합체(PT-BTAZ, PTV-BTAZ)의 광학적, 전기화학적, 전기발광 특성을 비교하기 위해, phenothizine homopolymer(PT, PTV)를 중합하였다. 모든 단량체는 $^1\text{H-NMR}$, MASS ($[M^+]$), DSC를 측정하였고, 중합체는 $^1\text{H-NMR}$, GPC, TGA를 통해 특성을 살펴보았다. 본 연구에서 발광층으로 사용한 중합체의 TGA와 GPC data는 Table 2과 같다. PT와 PT-BTAZ의 분자량은 50.08×10^2 , 60.24×10^2 이고, PTV와 PTV-TAZ는 33.70×10^2 , 50.93×10^2 이다. Figure 13에 나타낸 것과 같이 중합체의 5% 무게 감소는 PT가 301 $^{\circ}\text{C}$ 로 가장 안정한 것으로 측정되었다. 모든 중합체는 유기용매에 대해 우수한 용해성을 가진다.

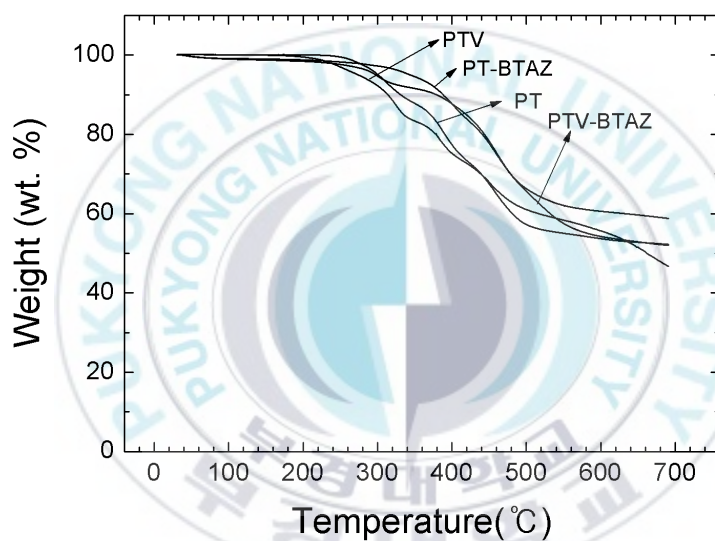


Figure 13. TGA curve of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ.

Table 2. TGA data and GPC data of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ

	Td (°C)	Mn	Mw
PT	301 ^a	1843 ^b	5080 ^b
PT-BTAZ	298 ^a	3767 ^b	6024 ^b
PTV	274 ^a	979 ^b	3370 ^b
PTV-BTAZ	298 ^a	3400 ^b	5093 ^b

^aOnset decomposition temperature measured by TGA under nitrogen.

^bPartially soluble in Solvent (THF).

III-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성

기준 시료인 PT와 비닐렌기를 도입한 PTV, 전자 주입 및 수송능력을 향상시키고자 TAZ기가 도입된 시료인 PT-BTAZ, PTV-BTAZ의 광학적 특성차이를 UV-vis 스펙트라, PL 스펙트라를 통해 확인하였다. Figure 14는 PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ 용액 상태에서의 흡수스펙트럼과 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. PT의 흡수 극대치는 279 nm이고, PT-BTAZ의 흡수 극대치는 283 nm이다. PTV와 PTV-BTAZ에서는 두 개의 브로드한 피크를 가지는데 흡수 극대치는 306 nm, 327 nm이고, 413 nm, 403 nm에서 $\pi-\pi^*$ 전이에 따른 흡수 피크가 나타났다. PT는 476 nm($\lambda_{\text{ex}} = 397$ nm)에서 발광 극대치를 나타내었고, PT-BTAZ는 495 nm($\lambda_{\text{ex}} = 398$ nm), PTV는 513 nm($\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm), PTV-BTAZ는 534 nm($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm)에서 발광극대치를 나타내었다. 비닐렌기가 도입된 PTV에서의 발광 극대치가 PT의 극대치보다 장파장으로 이동한 것은, phenothiazine 사이에 비닐렌기의 도입으로 공액 길이가 길어진 것 때문으로 사료된다. PTV-BTAZ의 경우에도 동일한 이유로 PT-BTAZ와 비교시, 장파장으로 이동하였다.

Figure 15는 PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ 필름 상태에서의 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. PT와 PT-BTAZ의 흡수 극대치는 284 nm, 301 nm로 각각 나타났고, PTV와 PTV-BTAZ는 309 nm, 330 nm에서 흡수 극대치를 나타내었다. PT는 477 nm($\lambda_{\text{ex}} = 398$ nm)에서 발광 극대치를 나타냈었고, PT-BTAZ는 505 nm($\lambda_{\text{ex}} = 415$ nm), PTV는 523 nm($\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm), PTV-BTAZ는 554 nm($\lambda_{\text{ex}} = 398$ nm)에서 발광극대치를 나타내었다.

UV 흡수 스펙트럼의 edge로부터 구한 PT의 밴드 갭 에너지는 2.67 eV 이고, 이것은 PT-BTAZ의 밴드 갭 에너지(2.68 eV)와 비슷하다. PTV와 PTV-BTAZ의 밴드 갭 에너지는 2.41 eV, 2.47 eV이다. Phenothiazine 사이에 비닐기가 들어간 중합체(PTV, PTV-BTAZ)는 그렇지 않은 중합

체(PT, PT-BTAZ)에 비해 콘주게이션 길이가 증가하여 작은 밴드 갭 에너지를 나타내었다.



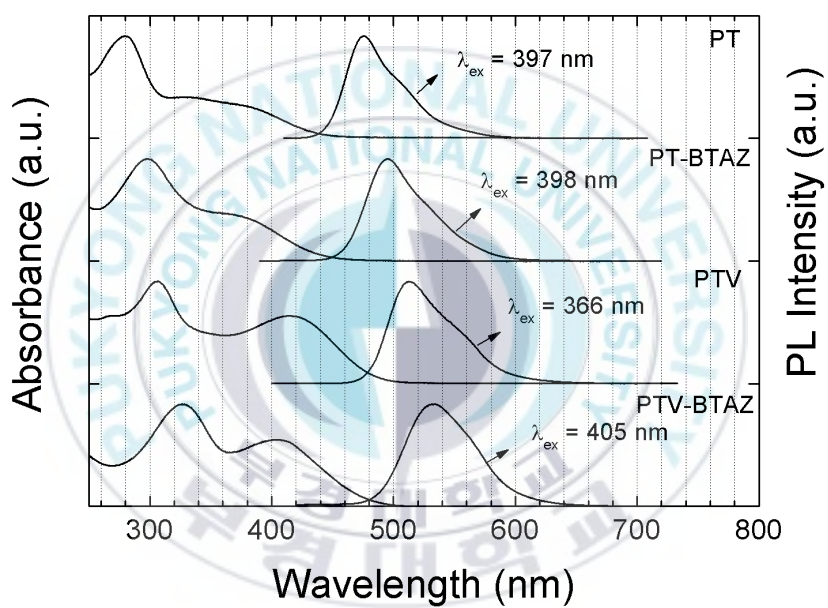


Figure 14. UV-Vis and PL spectra of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ solution in chloroform.

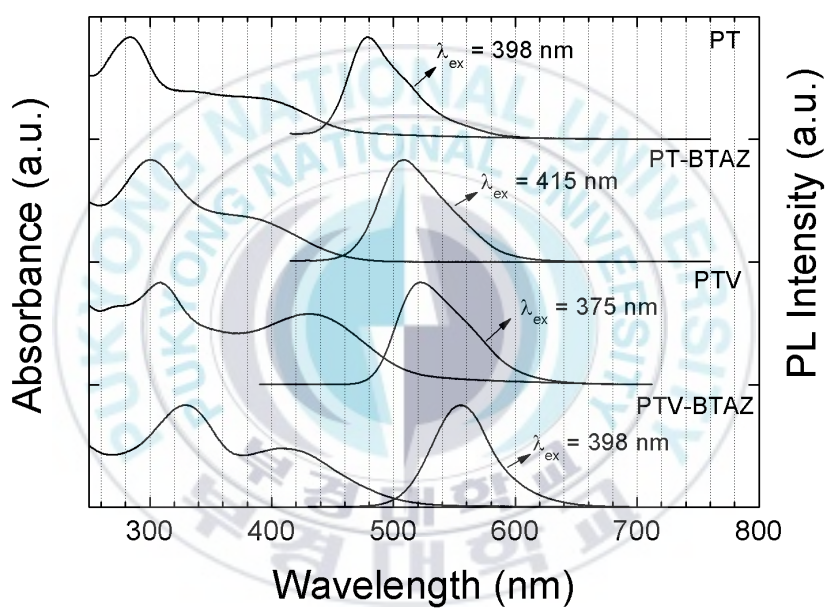


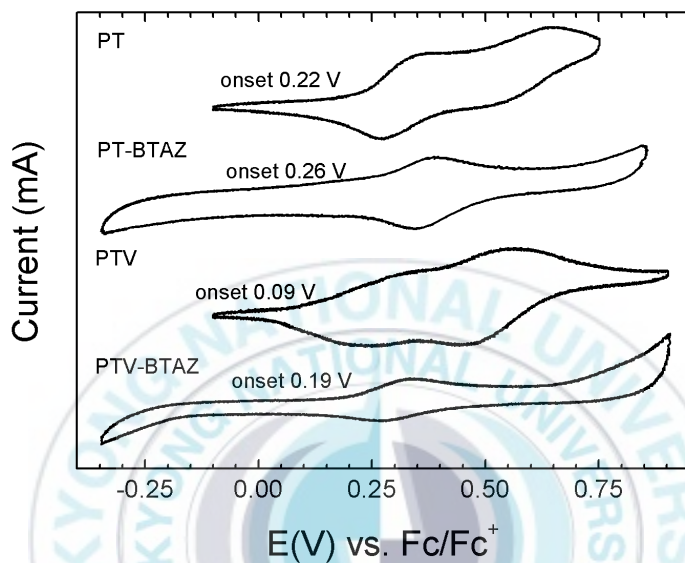
Figure 15. UV-Vis and PL spectra of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ film.

III-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성

Polymer의 발광효율과 밴드 갭(E_g)은 밀접한 관계를 가진다. 발광층에서의 전자-정공의 재결합이 많아질수록, 발광 효율이 증대하므로, 이에 Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위를 구하여 발광강도를 예측하였다. CV 측정 시, 작업전극을 Pt로 사용하고, Ag/Ag^+ 을 기준전극으로 하여 사용하였으며, 얻어진 순환전압 전류 곡선을 Figure 16(a)에 나타내었고, 이를 바탕으로 구해진 에너지 다이어그램을 Figure 16(b)에 나타내었다.

PT-BTAZ의 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위는 -5.06 eV, -2.38 eV이고 기준 시료인 PT의 HOMO 에너지 준위(-5.02 eV, -2.35)와 비슷한 에너지 준위를 나타내었다. PTV-BTAZ의 HOMO, LUMO 에너지 준위는 -4.99 eV, -2.52 eV이고, 이것은 PTV의 에너지 준위(-4.89 eV, -2.48 eV)보다 약간 낮은 에너지 준위를 나타내었다. PTV-BTAZ 중합체는 PT-BTAZ 중합체에 비해 높은 HOMO 에너지 준위를 가진다. 이것은 phenothiazine기와 triazole기 사이에 비닐렌기가 도입됨에 따라 공명 길이가 길어져 phenothiazine의 nitrogen에서 전자가 하나 빠져나가는 것이 쉬워졌기 때문으로 사료된다. PTV 중합체에서도 동일한 이유로 PT 중합체보다 높은 HOMO 에너지 준위를 나타내었다. 본 연구에서는, phenothiazine 주쇄에 Acceptor 구조로 triazole이 도입되더라도 phenothiazine의 kink된 구조 때문에 높은 HOMO 준위를 가지는 것을 확인하였다. 이와 같이 합성한 유기물의 광화학적 특성을 Table 3에 나타내었다.

(a)



(b)

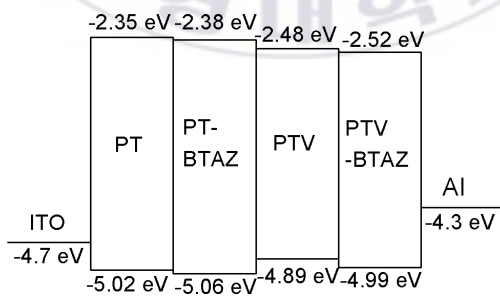


Figure 16. PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ of
(a) Cyclic voltammetry curve, (b) Energy diagram.

Table 3. Electro-optic data of PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ

	$\lambda_{\text{max,solution}}$ (nm)		$\lambda_{\text{max,thin film}}$ (nm)		energy levels ^a		E _g (eV)
	UV	PL	UV	PL	HOMO (eV)	LUMO (eV)	
PT	279	476	284	477	-5.02	-2.35	2.67
PT-BTAZ	283	495	301	505	-5.06	-2.38	2.68
PTV	306	513	309	523	-4.89	-2.48	2.41
PTV-BTAZ	327	534	330	554	-4.99	-2.52	2.47

^aHOMO energy level figured out from the cyclic voltammetry, LUMO energy level were estimated from the HOMO energy level and E_{gap}.

III-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성

Figure 17는 PT, PT-BTAZ, PTV, PTV-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PT를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PT/Al)에서는 최대 발광 피크가 479 nm이고, PT-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al)에서는 최대 발광 피크가 503 nm로 측정되었다. PTV와 PTV-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTV 또는 PTV-BTAZ/Al)에서는 최대 발광 피크가 523 nm, 562 nm로 PL 스펙트럼의 발광 극대치와 유사한 값을 나타냈다.



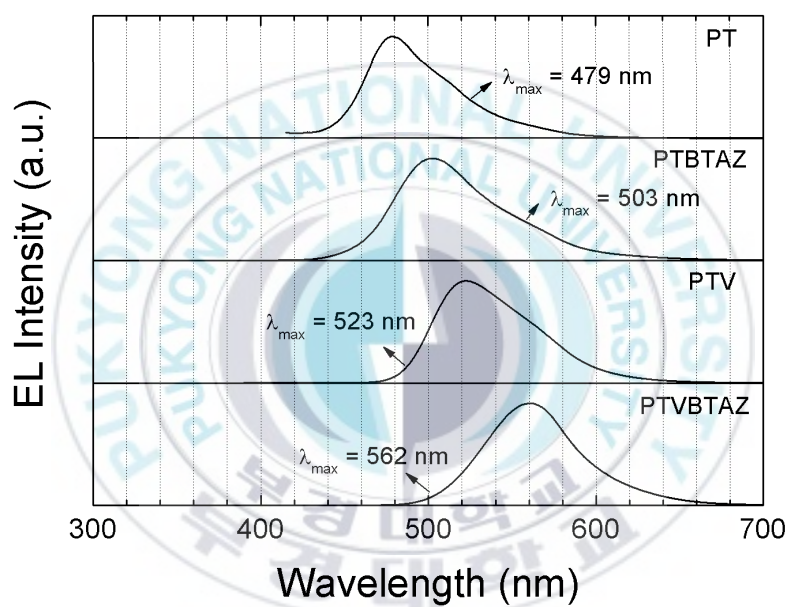


Figure 17. Electroluminescence spectra of ITO/PEDOT/polymer/Al.

III-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)

III-3-5-1. ITO/PEDOT/polymer/Al 소자에서의 발광 특성

Figure 18은 PT와 PT-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자의 (a) 휘도 - 전압, (b) 전류밀도 - 전압과 (c)효율 - 전류밀도의 특성을 나타낸 것이다. 전압에 따른 전류 밀도의 변화는 PT를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PT/Al)에서는 13.5 V일 때 2620 mA/cm^2 , PT-BTAZ 소자(ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al)에서는 2.65 mA/cm^2 을 나타내었다. PT-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al)는 21.5 V에서 771 cd/m^2 의 최대 밝기를 나타냈으며, 이것은 PT를 발광층으로 사용한 소자의 최대 밝기(4.44 cd/m^2)보다 매우 향상된 결과이다. Phenothiazine 유도체에 triazole기를 도입함으로써 (PT-BTAZ), 전자 주입 및 전달 능력이 향상되어 다음과 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. PT와 PT-BTAZ의 발광효율을 나타낸 Figure 18 (c)에서도 이와 같은 사실을 확인할 수 있었다.

Figure 19은 PTV와 PTV-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자의 (a) 휘도-전압, (b) 전류밀도-전압과 (c)효율-전류밀도의 특성을 나타낸 것이다. PTV 소자(ITO/PEDOT/PTV/Al)와 PTV-BTAZ 소자(ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al)에서도, PT 소자와 PT-BTAZ 소자에서와 동일하게 phenothiazine homopolymer에 TAZ기를 도입한 PTV-BTAZ 소자에서 향상된 발광특성을 나타내었다. PTV-BTAZ 소자는 21 V에서 553 cd/m^2 의 최대 밝기를 나타내었고, PTV-BTAZ의 발광효율을 나타낸 Figure 19 (c)에서도 PTV의 발광효율보다 향상된 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 에너지 밴드 다이어그램에서 확인 했듯이, PTV-BTAZ의 LUMO 준위가 PTV-BTAZ에서보다 낮은 값을 가지므로, Al에서 발광층으로의 전자 주입이 좀 더 원활하게 일어났기 때문으로 사료된다. 소자의 발광 특성을 Table 4에 나타내었다.

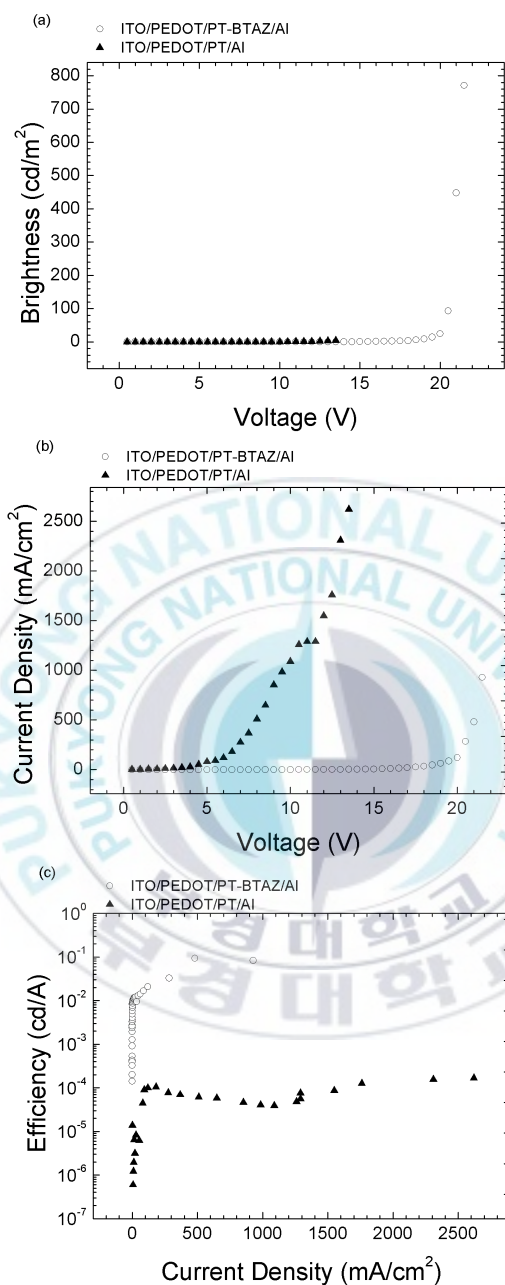


Figure 18. ITO/PEDOT/PT/Al and ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al of
 (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves,
 (c) Efficiency – Current Density curves.

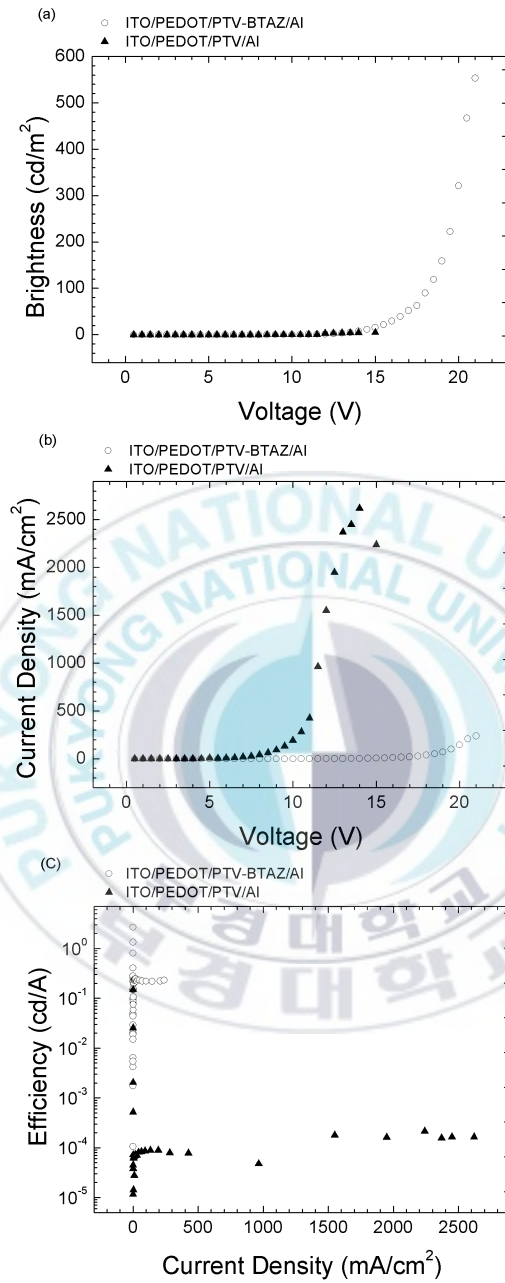


Figure 19. ITO/PEDOT/PTV/Al and ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al of
 (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves,
 (c) Efficiency – Current Density curves.

Table 4. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al

	ITO/PEDOT/polymer/Al	
	$B_{\max}(\text{cd/m}^2)$	Efficiency(cd/A)
PT	4.44	$1.69\text{E}^{-4}@2620 \text{ mA/cm}^2$
PT-BTAZ	771	$0.0932@928 \text{ mA/cm}^2$
PTV	4.84	$2.16\text{E}^{-4}@2240 \text{ mA/cm}^2$
PTV-BTAZ	553	$0.232@239 \text{ mA/cm}^2$

III-3-5-2. PEDOT층 유무에 따른 소자에서의 발광 특성

Phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용할 때, 일반적으로 정공 주입 및 수송 층으로 널리 알려져 있는 PEDOT층의 필요 여부를 알아보기 위해 ITO/PT-BTAZ/Al 소자를 제작하여 ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al 소자와의 발광특성 차이를 비교해보았다. Figure 20은 PT-BTAZ를 발광층으로 사용한 두 소자의 (a) 휘도 - 전압, (b) 전류밀도 - 전압과 (c) 효율 - 전류밀도의 특성을 나타낸 것이다. 구동전압은 ITO/PEDOT/PT-BTAZ/Al 소자에서 16 V이고, ITO/PT-BTAZ/Al 소자에서는 보다 낮은 구동전압(13.5 V)을 나타내었다. ITO/PT-BTAZ/Al 소자는 19.5 V에서 1410 cd/m^2 의 최대 밝기를 나타냈으며, 이것은 PEDOT 층이 도입된 소자의 최대 밝기(771 cd/m^2)보다 매우 향상된 결과이다. Phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용한 경우, 양극에서 발광층으로 정공주입이 PEDOT 층이 존재하는 다층형 구조의 소자보다, 단층형 구조로 제작된 소자에서 원활하게 이루어져 발광 특성이 향상된 것으로 사료된다. ITO/PTV-BTAZ/Al 소자와 ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al 소자에서도 동일한 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 21은 PTV-BTAZ를 발광층으로 사용한 두 소자의 (a) 휘도 - 전압, (b) 전류밀도 - 전압과 (c) 효율 - 전류밀도의 특성을 나타낸 것이다. PEDOT 층이 존재하지 않은 소자는 22 V에서 850 cd/m^2 의 최대 밝기를 나타냈고, 이것은 PEDOT 층이 존재하지 않는 소자에서보다 향상된 최대 밝기(553 cd/m^2)이다. PT-BTAZ와 PTV-BTAZ를 발광층으로 사용한 소자의 발광특성을 Table 5에 나타내었다.

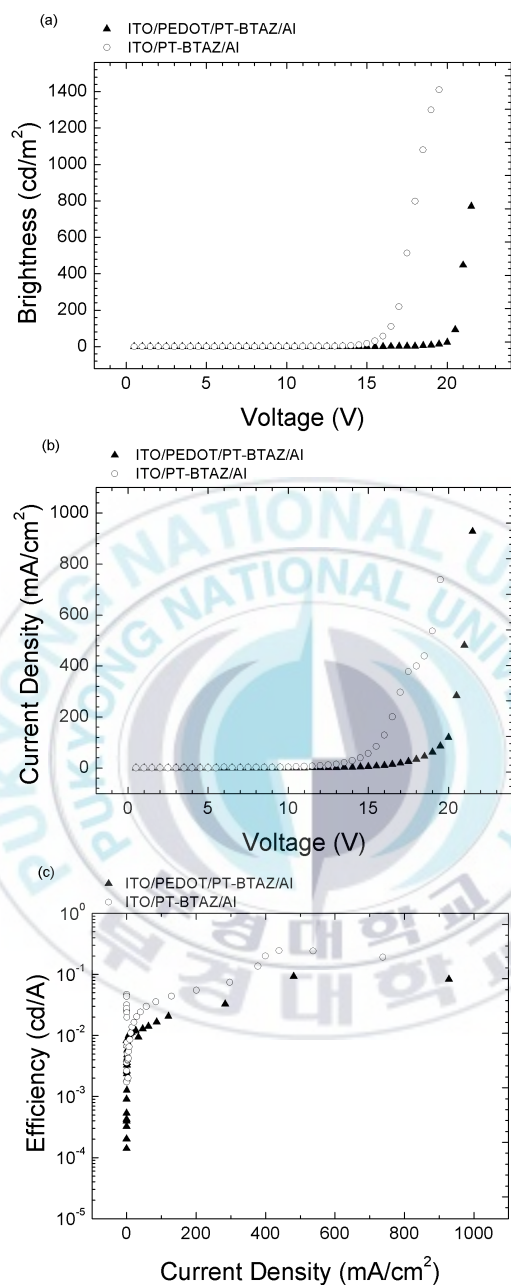


Figure 20. ITO/PEDOT/PT-TAZ/Al and ITO/PT-BTAZ/Al of
 (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves,
 (c) Efficiency – Current Density curves.

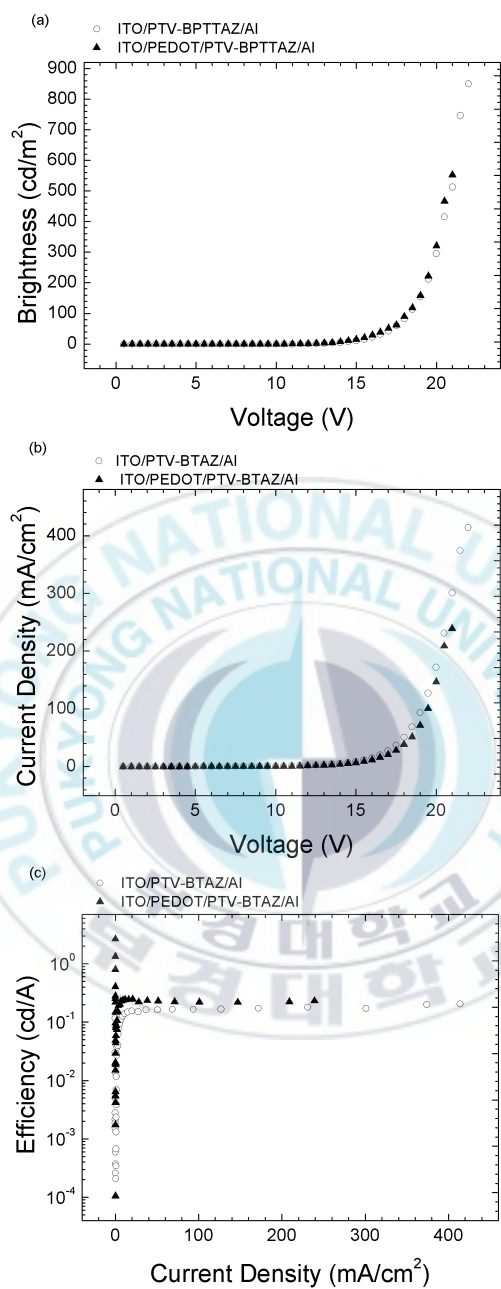


Figure 21. ITO/PEDOT/PTV-BTAZ/Al and ITO/PTV-BTAZ/Al of
 (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves,
 (c) Efficiency – Current Density curves.

Table 5. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al and ITO/polymer/Al

	ITO/PEDOT/polymer/Al		ITO/polymer/Al	
	$B_{\max}(\text{cd/m}^2)$	Efficiency(cd/A)	$B_{\max}(\text{cd/m}^2)$	Efficiency(cd/A)
PT-BTAZ	771	0.0932@481 mA/cm^2	1410	0.245@439 mA/cm^2
PTV-BTAZ	553	0.232@239 mA/cm^2	850	0.205@414 mA/cm^2

III-4. 결과 및 고찰

Suzuki 반응과 Heck coupling 반응을 통해 TAZ 치환기가 도입된 새로운 phenothiazine 유도체로 PT-BTAZ와 PTV-BTAZ를 합성하여 TAZ 치환기가 도입되지 않은 중합체인 PT, PTV와 소자 특성을 비교하였다. PT-BTAZ, PTV-BTAZ의 HOMO 준위와 LUMO 준위는 PT, PTV의 에너지 준위와 비슷하지만, triazole기를 도입함으로써 전극에서 발광층으로의 균형 잡힌 전하 주입이 이루어져 발광 특성이 향상되었다.

Phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용할 경우, 단층형 소자(ITO/polymer/Al)에서 PEDOT 층이 존재하는 다층형 소자(ITO/PEDOT/polymer/Al)보다 향상된 발광 특성이 나타났다. 이것은 phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용할 때, 일반적으로 널리 사용되고 있는 PEDOT 층이 존재하지 않더라도 발광층으로의 정공 주입이 원활하게 일어나기 때문이다.

Chapter IV. Electroluminescent Properties of Phenothiazine-Fluorene Copolymers Containing Oxadiazole group.

IV-1. 서 론

청색 발광 물질로 널리 알려져 있는 fluorene 유도체^[36-40]는 높은 발광 양자 효율과 우수한 열적 안정성을 가지며, fluorene의 9번 위치에 다른 치환기를 도입하여 다양한 발광 특성을 가지는 고분자 합성이 가능하다.^[23] 이러한 fluorene유도체를 이용하여 안정성과 높은 발광 효율을 가지는 blue, green, red 발광체를 합성할 수 있으므로, fluorene 유도체에 관한 연구는 오랫동안 지속되었다.^[24-25]

본 연구에서는 fluorene 유도체에 홀 수송능력을 향상시키고자 phenothiazine 치환기^[20-34]를 도입하여 PT-PF^[22](Poly((10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-diyl)-*alt*-(9,9-di-hexyl-2,7-fluorene)))를 합성하였다. 주쇄에 phenothiazine 기를 도입하여 홀 주입 능력은 향상되었지만, 균형 잡힌 전하 주입이 이뤄지지 않아 발광 특성이 우수하지 않았다. 이러한 발광 특성을 향상시키고자, phenothiazine과 fluorene기가 연결된 주쇄에 1,3,4-oxadiazole기를 측쇄에 도입하여^[10-16] 새로운 고분자인 PTOXD-PF(Poly((10-{4-[5-(4-tert-Butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10*H*-phenothiazine-3,7-diyl)-*alt*-(9,9-dihexyl-2,7-fluorene)))를 합성하였고 이들의 광학적, 전기 화학적, 제작된 소자의 전기발광 특성 차이에 대해 연구하였다.

IV-2. 발광층 재료 합성

IV-2-1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 9,9-dihexylfluorene-2,7-bis(trimethylene-borate)은 Aldrich Chemical 사의 제품을 정제 없이 사용하였다.

IV-2-2. 발광층 재료용 단량체 합성

IV-2-2-1. 4-Phenothiazin-10-yl-benzonitrile(12)의 합성

DMF 80 mL에 sodium hydride 1.99 g (82.8 mmol)을 용해시킨 후, 실온에서 30분 교반시킨다. 10H-phenothiazine 15 g (75.27 mmol)과 4-fluorobenzonitrile 10.03 g (82.8 mmol)을 넣고 170 °C에서 15 시간 환류하였다. Dichloromethane/물로 3회 세척하고, MgSO₄로 수분을 제거하였다. Silica/hexane : EA (8 : 2)계 컬럼에서 정제한 후, methanol로 재결정 한 후, 흰색 고상의 화합물을 얻었다. (14.5 g, 64.1 %)

MS [*M*⁺] : 300. mp : 159 °C ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ (ppm) : 7.72 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.27 (t, 2H), 7.09 (d, 2H)

IV-2-2-2. 4-Phenothiazin-10-yl-benzoic acid(13)의 합성

4-Phenothiazin-10-yl-benzonitrile(12) 5 g (16.64 mmol)과 potassium hydride 13.3 g (23.7 mmol)을 ethanol 35 mL, 물 15 mL에 용해시킨 후, 100 °C에서 24 시간 환류하였다. 반응 종료 후, 실온으로 냉각하고, HCl 수용액을 가하여 중화하였다. Ethanol을 제거한 후, 60~70 °C 진공상태에서 24시간 건조하여 흰색 고상의 화합물을 얻었다.

(4.06 g, 76.4 %)

MS [M^+] : 319. mp : 224 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 10.4761 (s, 1H), 8.46 (d, 2H), 8.06 (dd, 2H), 7.70 (d, 2H), 7.51 (t, 2H), 7.33 (t, 2H), 6.73 (d, 2H)

IV-2-2-3. 4-Tert-butyl-benzoic acid N'-(4-phenothiazin-10-yl-benzoyl)-hydrazide(14)의 합성

DMF 30 mL에 4-phenothiazin-10-yl-benzoic acid(13) 2 g (6.26 mmol), 4-tert-butyl-benzoic acid hydrazide 1.44 g (7.49 mmol), 1-ethyl-3-(3-di-methylaminopropyl)-carbodiimidehydrochloride 1.44 g (7.51 mmol)를 용해시킨 후, 상온에서 5시간 교반하였다. Methanol/물로 세척하고 생성된 고체 화합물을 여과하였다. Methanol에 재결정하여 흰색의 고체를 얻었다. (2.5 g, 80.9 %)

MS [M^+] : 493. mp : 313 - 315 °C $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 10.4761 (s, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.54 (d, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.27 (d, 2H), 7.13 (t, 2H), 7.03 (t, 2H), 6.64 (d, 2H), 1.3204 (s, 9H)

IV-2-2-4. 10-{4-[5-(4-Tert-Butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10H-phenothiazine(15)의 합성

POCl_3 20 mL에 4-tert-butyl-benzoic acid N'-(4-phenothiazin-10-yl-benzoyl)-hydrazide(14) 1.00 g (2.03 mmol)를 용해시킨 후, 12시간 환류하였다. 반응 종료 후, EA/물로 세척하고, MgSO_4 로 수분을 제거하고, 용매를 제거하여 오일상의 노란색 화합물을 얻었다. (0.73 g, 76 %)

MS [M^+] : 475. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, ppm): δ 8.20 (d, 2H), 8.05 (d, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.21 (T, 2H),

7.10 (t, 2H), 6.86 (d, 2H), 1.3378 (s, 9H)

IV-2-2-5. 3,7-Dibromo-10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10*H*-phenothiazine(16)의 합성

30 mL의 DMF에 10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10*H*-phenothiazine(15) 2.5 g (5.26 mmol)를 용해시킨 후, dropping funnel에 소량의 DMF에 용해시킨 NBS(N-Bromosuccinimide) 2.34 g (13.1 mmol)를 서서히 주입하였다. 실온에서 6 시간 교반한 후, ethylacetate(EA)로 추출하여 sodium bisulfite/물로 5회 세척하고 MgSO₄로 수분을 제거하였다. Silica/EA : dichloromethane (2 : 8)계 컬럼에서 정제하여, 무색 고상의 화합물을 얻었다. (0.58 g, 17.4 %)

MS [*M*⁺] : 633. mp : 252 - 254 °C ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.50 (d, 2H), 8.11 (m, 4H), 7.60 (m, 4H), 7.26 (d, 2H), 6.63 (d, 2H), 1.3904 (s, 9H)

IV-2-3. 발광층 재료용 고분자 중합

IV-2-3-1. Poly((10-hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-diyl)-*alt*-(9,9-dihexyl-2,7-fluorene))(PT-PF) 중합

K₂CO₃ 5.4 g (39 mmol)와 소량의 계면활성제 Aliquat 336을 20 mL 의 증류수에 넣어 Ar 분위기 하에서 30분간 버블링하였다. 이때 사용한 K₂CO₃는 80 °C에서 진공상태로 12 시간동안 건조시킨 것을 사용하였다. Ar 분위기 하에서 3,7-dibromo-10-hexylphenothiazine(6) 0.2206 g (0.5 mmol), 9,9-dihexylfluorene-2,7-bis(trimethylene-borate)(14) 0.2676 g (0.5 mmol), 소량의 tetrakis(triphenylphosphine palladium)

[Pd(PPh₃)₄] 넣은 후, 위에서 제조한 K₂CO₃수용액과 toluene의 공용매에 용해시켰다. 80 °C에서 2 일 동안 교반시킨 후, 1-bromo-4-tertbutylbenzene 0.1 mL를 첨가하여 end-capping하였다. 12 시간동안 교반한 후 60 mg의 phenylboronic acid를 첨가하고 12 시간 교반하였다. 반응 종료 후, methanol에 용액을 적가하여 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물을 chloroform에 용해시킨 다음 물로 세척하였다. MgSO₄을 첨가하여 수분을 제거한 후, 용매를 제거하였다. 소량의 dichloromethane에 고체상의 중합체를 methanol에 재침전, 여과하여 연두색 고형물을 얻었다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.68-7.52 (br, Ar-*H*), 7.36-7.30 (br, Ar-*H*), 3.86-3.83 (br, N-CH₂), 2.31-1.99 (br, -CH₂-), 1.47-1.31 (br, -CH₂-), 1.2-1.07 (br, -CH₂-), 0.95-0.86 (br, -CH₃), 0.80-0.71 (br, -CH₃)

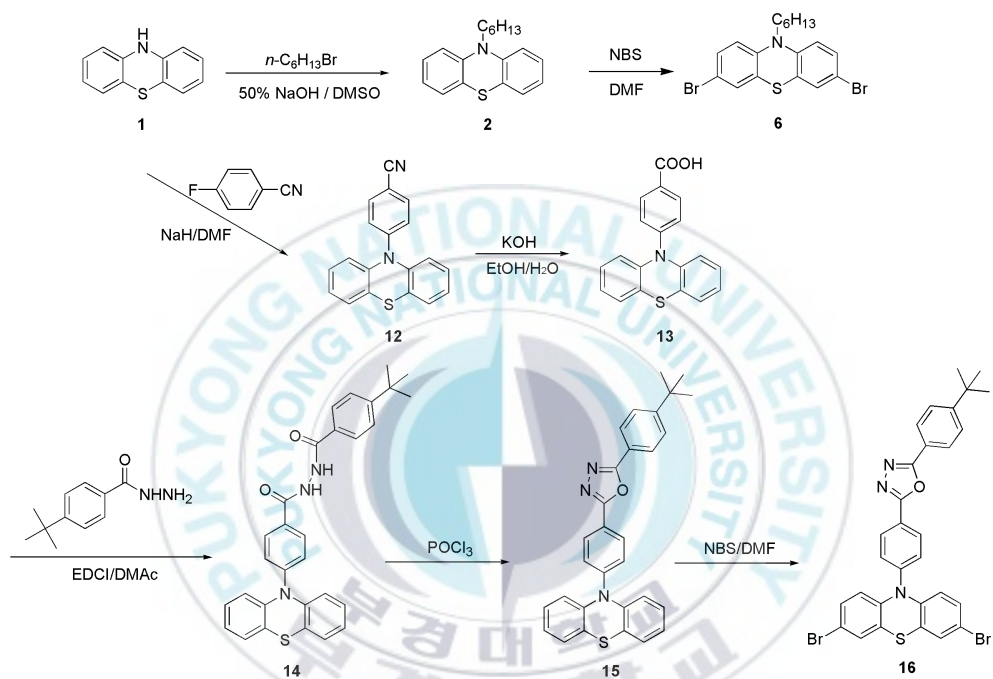
IV-2-3-2. Poly((10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10*H*-phenothiazine-3,7-diyl)-*alt*-(9,9-dihexyl-2,7-fluorene))(PTOXD-PF) 중합

PTOXD-PF는 3,7-dibromo-10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10*H*-phenothiazine(16) 0.3167 g (0.500 mmol), 9,9-dihexylfluorene-2,7-bis(trimethylene-borate)(14) 0.2512 g (0.326 mmol), Pd(OAc)₂ 3.4 mg (15 mmol), tri-*o*-tolylphosphine 30.4 mg (0.100 mmol), tributylamine 0.31 mL 를 넣어준다. 소량의 palladium acetate [Pd(OAc)₂]를 첨가하여 PT-PF의 합성법과 동일한 조건으로 중합하여 무색 고형물을 얻었다.

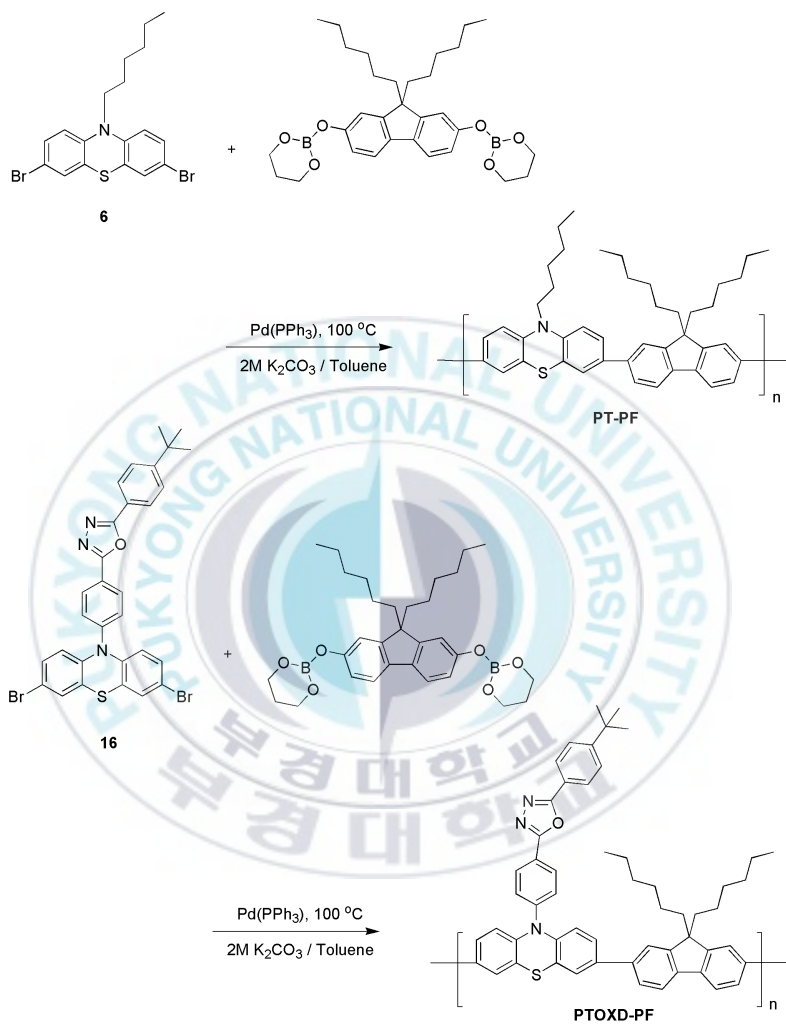
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.57-8.53 (br, Ar-*H*), 8.37-8.32 (br, Ar-*H*), 8.19-8.14 (br, Ar-*H*), 7.87-7.81 (br, Ar-*H*), 7.61-7.60 (br, Ar-*H*), 6.91-6.90 (br, Ar-*H*), 6.68-6.67 (br, Ar-*H*), 2.72-2.59 (br, Ar-CH₂-), 2.09-2.05 (br, -CH₂-), 1.40-1.37 (br, Ar-CH₃),

1.24-1.09 (br, N-CH₂CH₂-), 0.88-0.74 (br, -CH₃)





Scheme 4. Synthesis of monomers.



Scheme 5. Synthesis of PT-PF, PTOXD-PF.

IV-3. 결과 및 고찰

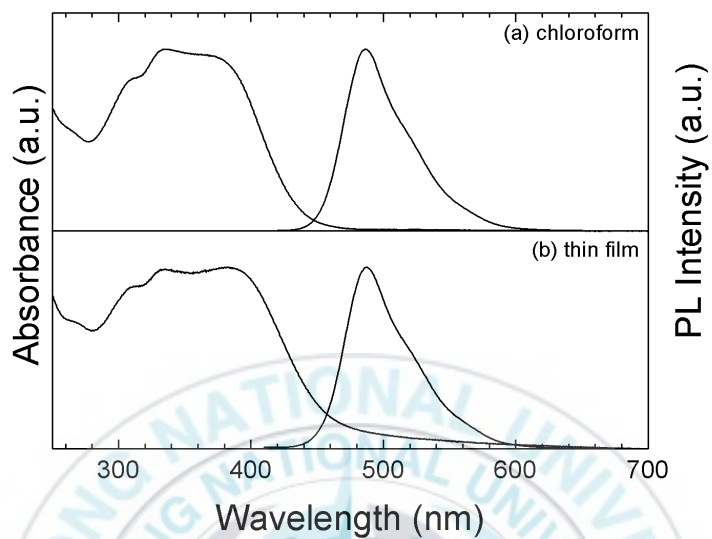
IV-3-1. 발광층 재료의 합성 및 특성

본 연구에서 합성한 단량체와 중합체의 합성 방법은 Scheme 4,5에 나타내었다. 5 단계를 거쳐 본 실험에서 주 monomer인 3,7-dibromo-10-{4-[5-(4-tert-butyl-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol-2-yl]-phenyl}-10 *H*-phenothiazine(16)를 성공적으로 합성하였다. OXD기가 도입된 phenothiazine 중합체(PTOXD-PF)의 광학적, 전기화학적, 전기발광 특성을 비교하기 위해, phenothiazine homopolymer(PT-PF)를 중합하였다. 모든 단량체는 $^1\text{H-NMR}$, MASS ($[\text{M}^+]$), DSC를 측정하였고, 두 중합체는 유기용매에 대해 우수한 용해성을 가진다. PT-PF와 PTOXD-PF의 분자량은 11.469×10^3 , 69.06×10^2 이다.

IV-3-2. 발광층 재료의 광학적 특성

기준 시료인 PT-PF와 전자 주입 및 수송 능력을 향상시키고자 측쇄에 oxadiazole기를 도입한 PTOXD-PF의 광학적 특성 차이를 UV-vis 스펙트럼, PL 스펙트럼을 통해 확인하였다. Figure 22은 PT-PF, PTOXD-PF의 용액상태에서의와 필름상태에서의 흡수, 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 용액상태에서의 PT-PF 흡수 극대치는 339 nm, 발광 극대치는 486 nm($\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$)이고, PTOXD-PF는 368 nm, 413 nm($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$)로 각각 나타났다. 필름상태에서의 PT-PF 흡수 극대치는 382 nm, 발광 극대치는 486 nm($\lambda_{\text{ex}} = 412 \text{ nm}$)이고, PTOXD-PF는 371 nm, 435 nm($\lambda_{\text{ex}} = 367 \text{ nm}$)로 각각 나타났다. UV 흡수 스펙트럼의 edge로부터 구한 PT-PF의 밴드 갭 에너지는 2.71 eV이고, PTOXD-PF의 밴드 갭 에너지는 2.95 eV으로 나타났다.

(a)



(b)

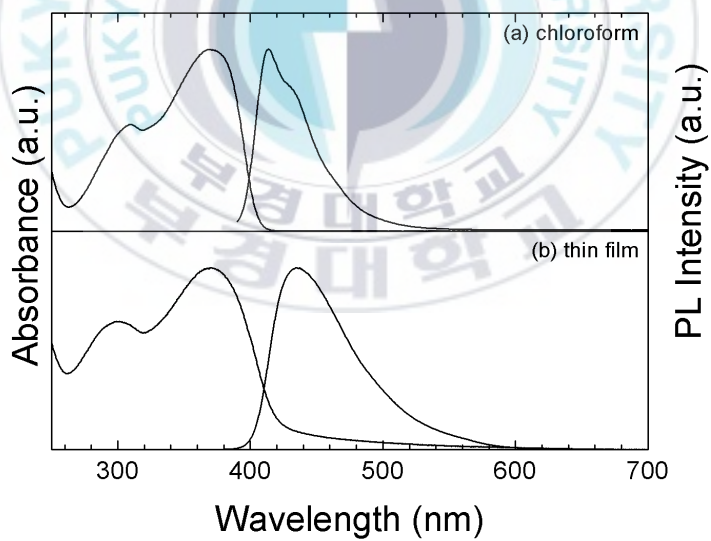


Figure 22. UV-Vis and PL spectra of (a)PT-PF, (b)PTOXD-PF chloroform solution and thin film.

IV-3-3. 발광층 재료의 전기화학적 특성

Polymer의 발광효율과 밴드 갭(E_g)은 밀접한 관계를 가진다. 발광층에서의 전자-정공의 재결합이 많아질수록, 발광 효율이 증대하므로, 이에 Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 HOMO 에너지 준위와 LUMO 에너지 준위를 구하여 발광강도를 예측하였다. CV 측정 시, 작업전극을 Pt로 사용하고, Ag/Ag^+ 을 기준전극으로 하여 사용하였으며, 얻어진 순환전압 전류 곡선을 이용하여 각 중합체의 에너지 준위를 알 수 있었다.

PT-PF의 산화 포텐셜을 Fc/Fc^+ 값으로 나타내면 0.29 eV이고, PTOXD-PF는 0.19 eV이고, 이로부터 구한 에너지 준위를 Figure 23에 나타내었다. HOMO, LUMO 에너지 준위는 PT-PF가 -5.09 eV, -2.38 eV이고, 이것은 PTOXD-PF(-4.99 eV, -2.03 eV)의 에너지 준위보다 보다 낮은 값을 가진다. Phenothiazine 주쇄에 fluorene이 도입되거나, 측쇄에 oxadiazole기가 도입되더라도 phenothiazine의 구조 때문에 높은 HOMO 에너지 준위가 유지되는 것으로 나타났다. 이와 같이 합성한 유기물의 광화학적 특성을 Table 6에 나타내었다.

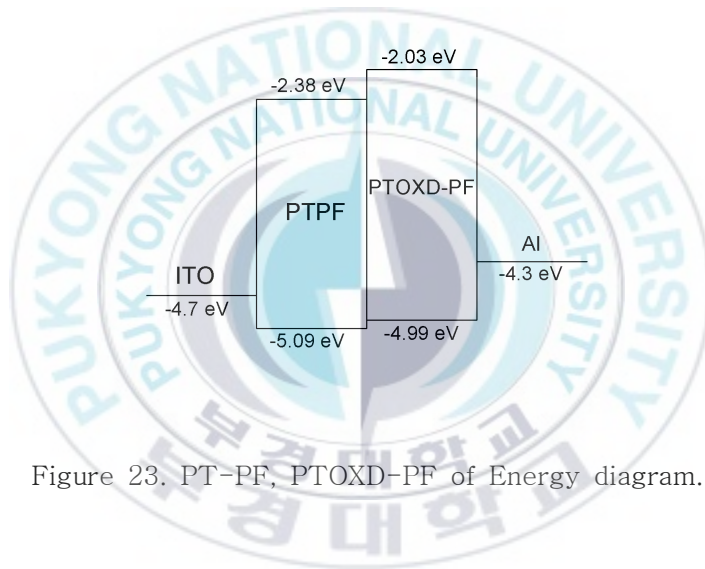


Figure 23. PT-PF, PTOXD-PF of Energy diagram.

Table 6. Electro-optic data of PT-PF, PTOXD-PF

	$\lambda_{\text{max, solution}}$ (nm)		$\lambda_{\text{max, thin film}}$ (nm)		energy levels ^a		E _g (eV)
	UV	PL	UV	PL	HOMO (eV)	LUMO (eV)	
PT-PF	339	486	382	486	-5.09	-2.38	2.71
PTOXD-PF	368	413	371	435	-4.99	-2.03	2.95

^aHOMO level figured out from the cyclic voltammetry, LUMO level were estimated from the HOMO energy level and E_{gap}.

IV-3-4. 발광층 재료의 전기발광 특성

Figure 24는 PT-PF, PTOXD-PF를 발광층으로 사용한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. PT-PF를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PT-PF/Al)에서는 최대 발광 피크가 489 nm로 PL 스펙트럼의 최대 발광파장과 거의 동일한 영역에서 발광이 관측되었다. PTOXD-PF를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al)에서의 최대 발광 피크는 494 nm로 나타났다.



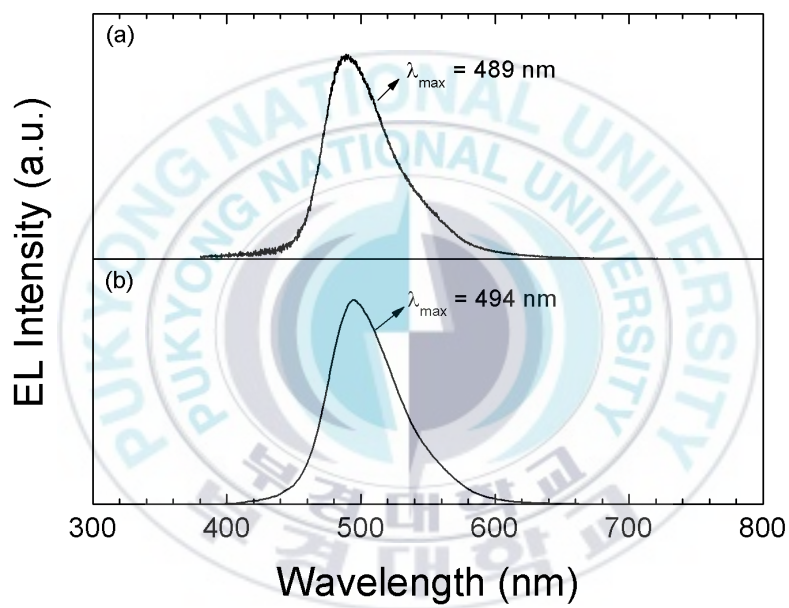


Figure 24. Electroluminescence spectra of (a) PT-PF, (b) PTOXD-PF.

IV-3-5. 발광층 재료의 전류밀도-전압-휘도(I-V-L)

IV-3-5-1. ITO/PEDOT/polymer/Al 소자에서의 발광 특성

Figure 25은 PT-PF와 PTOXD-PF를 발광층으로 사용한 소자의 전류밀도 - 휘도 - 전압 특성을 나타낸 것이다. PTOXD-PF를 발광층으로 사용한 소자(ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al)는 19 V에서 27.5 cd/m^2 의 최대 밝기를 나타냈으며, 이것은 PT-PF를 발광층으로 사용한 소자의 최대 밝기(3.13 cd/m^2)보다 매우 향상된 결과이다. Phenothiazine 중합체에 oxadiazole기를 측쇄에 도입(PTOXD-PF)함으로써, 전자 주입 및 전달 능력이 향상되어 다음과 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. PT-PF와 PTOXD-PF의 발광효율을 나타낸 Figure 26에서도 이와 같은 사실을 확인할 수 있었고, 소자의 발광 특성은 Table 7에 나타내었다.

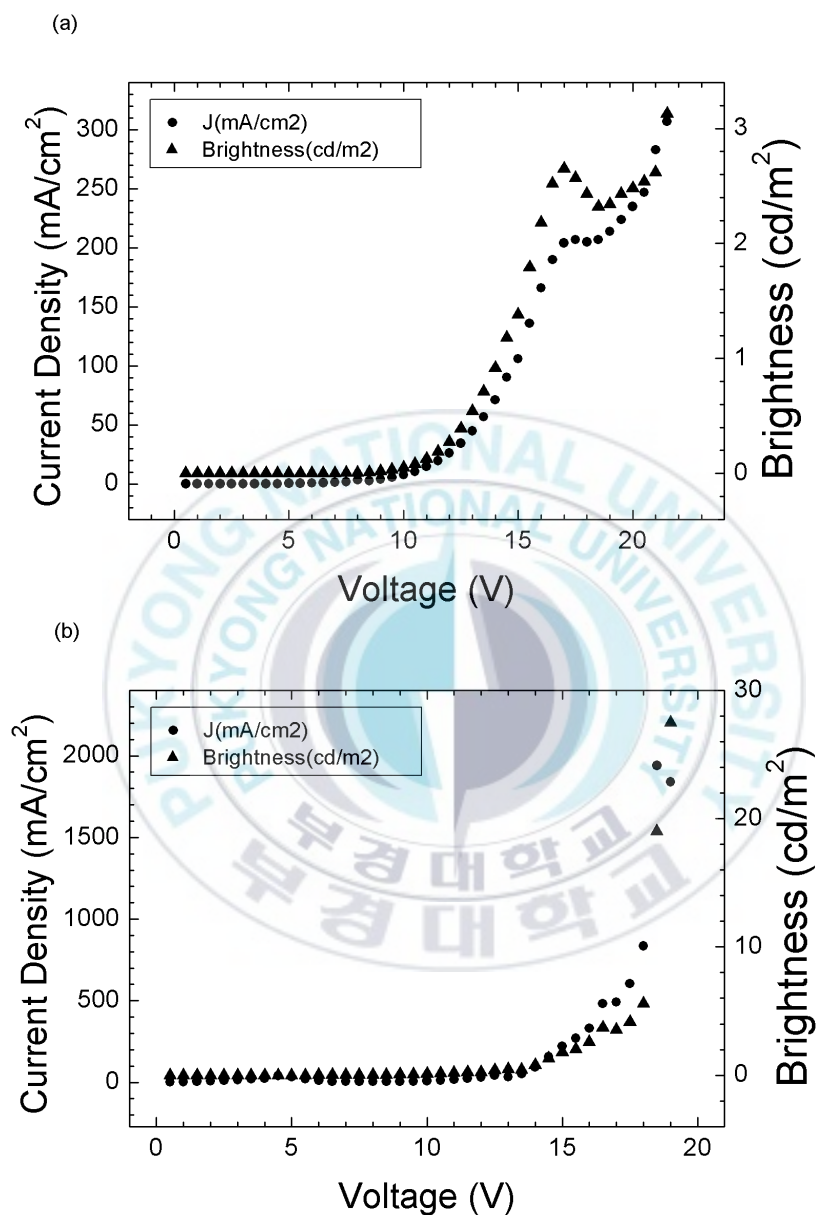


Figure 25. Current Density – Voltage – Brightness curves of (a) ITO/PEDOT/PT-PF/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al.

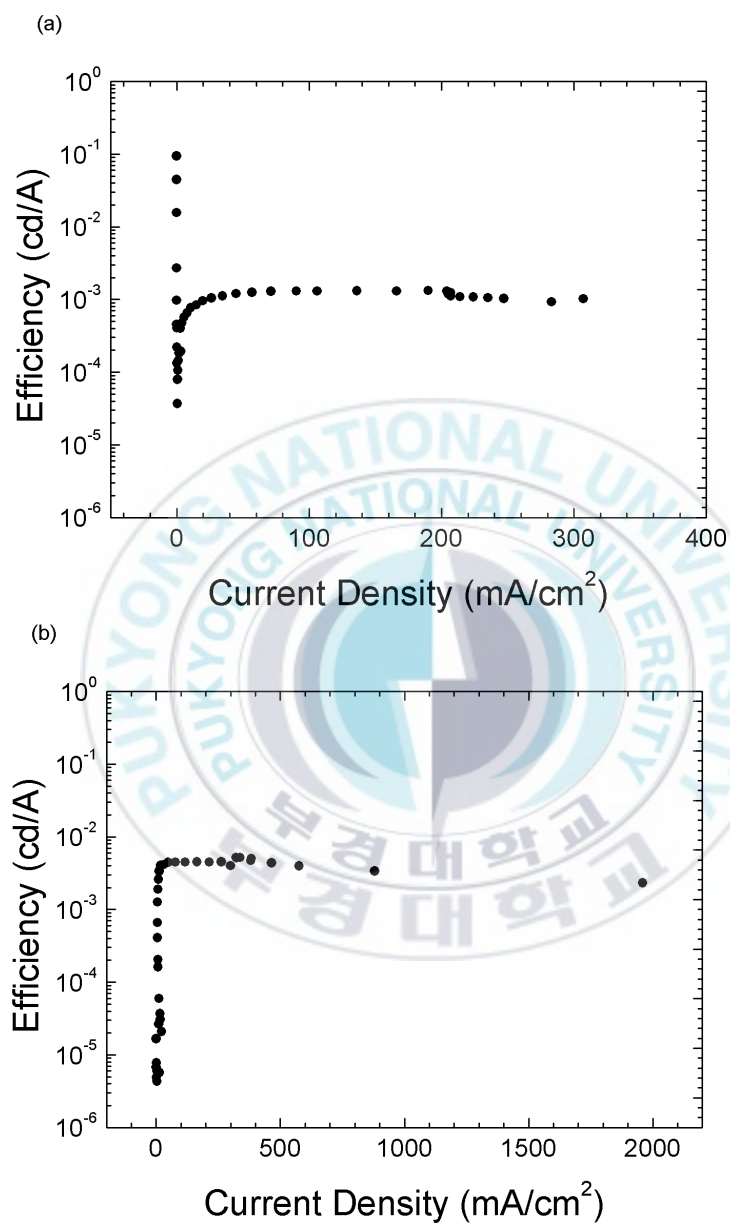


Figure 26. Efficiency – Current density curves of
 (a) ITO/PEDOT/PT-PF/Al and (b) ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al.

Table 7. Brightness characteristics of ITO/PEDOT/polymer/Al

	ITO/PEDOT/polymer/Al	
	$B_{\max}(\text{cd/m}^2)$	Efficiency(cd/A)
PT-PF	3.13	0.00133@190 mA/cm^2
PTOXD-PF	27.5	0.00139@34 mA/cm^2

IV-3-5-2. PEDOT층 유무에 따른 소자에서의 발광 특성

홀 주입 능력이 우수한 phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용할 때, 일반적으로 정공 주입 및 수송 층으로 널리 알려져 있는 PEDOT 층의 필요 여부를 알아보기 위해 ITO/PTOXD-PF/Al 소자를 제작하여 ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al 소자와의 발광특성 차이를 알아보았다. Figure 27은 PEDOT층 유무에 따른 소자의 (a) 휘도 - 전압, (b) 전류 밀도 - 전압과 (c)효율 - 전류밀도의 특성을 나타낸 것이다. ITO/PTOXD-PF/Al 소자에서 구동전압은 9 V로 나타났고, ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al 소자에서는 보다 높은 구동전압(12.5 V)을 가지는 것으로 나타났다. 또한, PEDOT층이 도입되지 않은 소자의 최대 밝기는 19 V에서 45.4 cd/m^2 로, PEDOT 층이 도입된 소자의 최대 밝기(27.5 cd/m^2)보다 향상된 결과가 관측되었다.

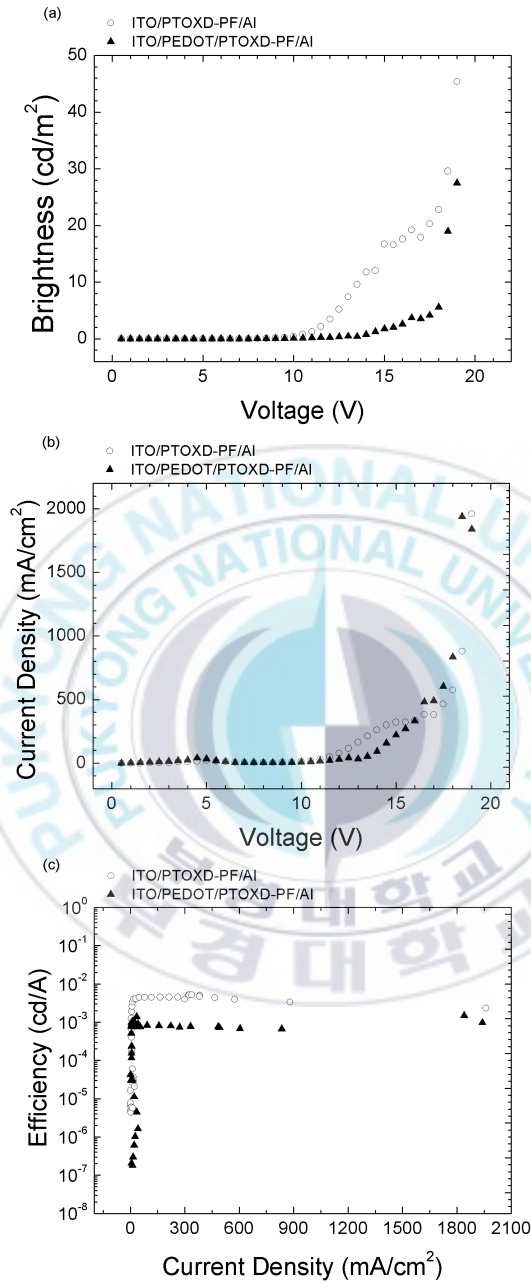


Figure 27. ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al and ITO/PTOXD-PF/Al of
 (a) Brightness – Voltage curves, (b) Current Density – Voltage curves,
 (c) Efficiency – Current Density curves.

IV-4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 phenothiazine 유도체에 fluorene기를 도입한 PT-PF 중합체를 Suzuki 반응을 이용하여 합성하였다. PT-PF 중합체는 발광효율이 좋지 않으므로, 1,3,4-oxadiazole기를 측쇄에 도입하여 발광효율을 향상시키고자 하였다. PTOXD-PF의 HOMO 에너지 준위는 PT-PF의 HOMO 에너지 준위와 큰 차이가 나타나지 않았으나, phenothiazine 측쇄에 oxadiazole기의 도입으로 발광효율이 향상되었다.

또한, 단층형 소자(ITO/PTOXD-PF/Al)에서 PEDOT 층이 존재하는 다층형 소자(ITO/PEDOT/PTOXD-PF/Al)보다 구동전압과 발광효율, 밝기면에서 모두 향상된 특성이 나타났다. Phenothiazine 유도체를 발광층으로 사용하는 경우, PEDOT층을 도입하지 않더라도 양극에서 발광층으로의 정공 주입이 원활하게 일어나기 때문으로 사료된다.

Chapter V. Synthesis and Luminescent Properties of Promising Phenothiazine Derivatives in Application of Organic Solar Cell.

V-1. 서 론

유기 태양전지는 무기 태양전지의 단점인 고가의 제작비용을 해결하기 위하여 연구되기 시작하였으며, 최근 10년 동안 그 효율이 10배 증가하는 큰 성과를 거두었다.^[41] 유기물, 특히 고분자를 이용한 태양전지는 상온에서 제작이 가능하며, 박막 형성이 쉽고, 대면적의 태양전지 개발 가능하고, 소자의 저가화가 가능하므로 광전자 소자로 현재 많은 연구가 진행 중이다.^[42-43] 전형적인 도너-억셉터 heterojunction 형 유기 태양전지는 투명 지지체/투명 전극/도너-억셉터 접합층/상대전극으로 구성된다. 양극 전극은 ITO를 사용하고 Al, Ca, Mg 과 같은 낮은 일함수를 가지고 있는 금속전극을 음극으로 사용한다. 일함수의 차이는 분리된 전하 캐리어를 이동시켜 전기장을 형성하도록 한다. 유기 태양전지는 이러한 전자 도너와 전자 억셉터의 접합으로 이루어져 있으며, 빛이 조사되면 전자와 정공 쌍이 형성되어 전자는 전자 도너 쪽으로 흘러 전기를 얻을 수 있다. 일반적으로 광자를 흡수하여 전자를 주는 도너(donor)는 poly phenylene-vinylene(PPV), MEH-PPV, 낮은 밴드갭 에너지를 가지는 폴리티오펜 유도체 등이 있다. 전자를 받는 재료인 억셉터 (acceptor)는 플러렌(C₆₀)^[44] 과 그 유도체를 주로 사용하나, 플러렌은 유기 용매에 대한 용해성이 낮으므로, 도너 물질과 섞었을 때 상 분리 현상이 일어나는 문제점이 있다. 본 실험에서는 높은 HOMO 에너지를 가지는 phenothiazine 중합체인 PTV(poly(10-hexyl-phenothiazine-3,7-divinyl))와 PVK(poly(N-vinyl-carbazole))^[45]을 도너로 사용하였고, 억셉터로 유기 용매에 용해성이 우수한 BPMP(2,6-bis-[2-(N-hexyl-3-phenothiazin-3-enyl)vinyl]-4-dicyano-methylene-pyran)를 사용하여 태양전지를 제작하였다.

V-2. 유기태양전지 재료 합성

V-2-1. 시약 및 재료

본 연구에서 2-(2,6-dimethyl-pyran-4-ylidene)-malononitrile(20)은 Aldrich Chemical 사의 제품을 정제 없이 사용하였다. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazine-3,7-dicarbaldehyde(2), 10-hexyl-3,7-divinyl-10*H*-phenothiazine(3), 3,7-dibromo-10-hexyl-phenothiazine(6), Poly(10-hexylphenothiazine-3,7-divinyl)(PTV)는 II-2, III-2에서 나타낸 것과 동일한 방법으로 합성하였다.

V-2-2. 10-Hexyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde(18)의 합성

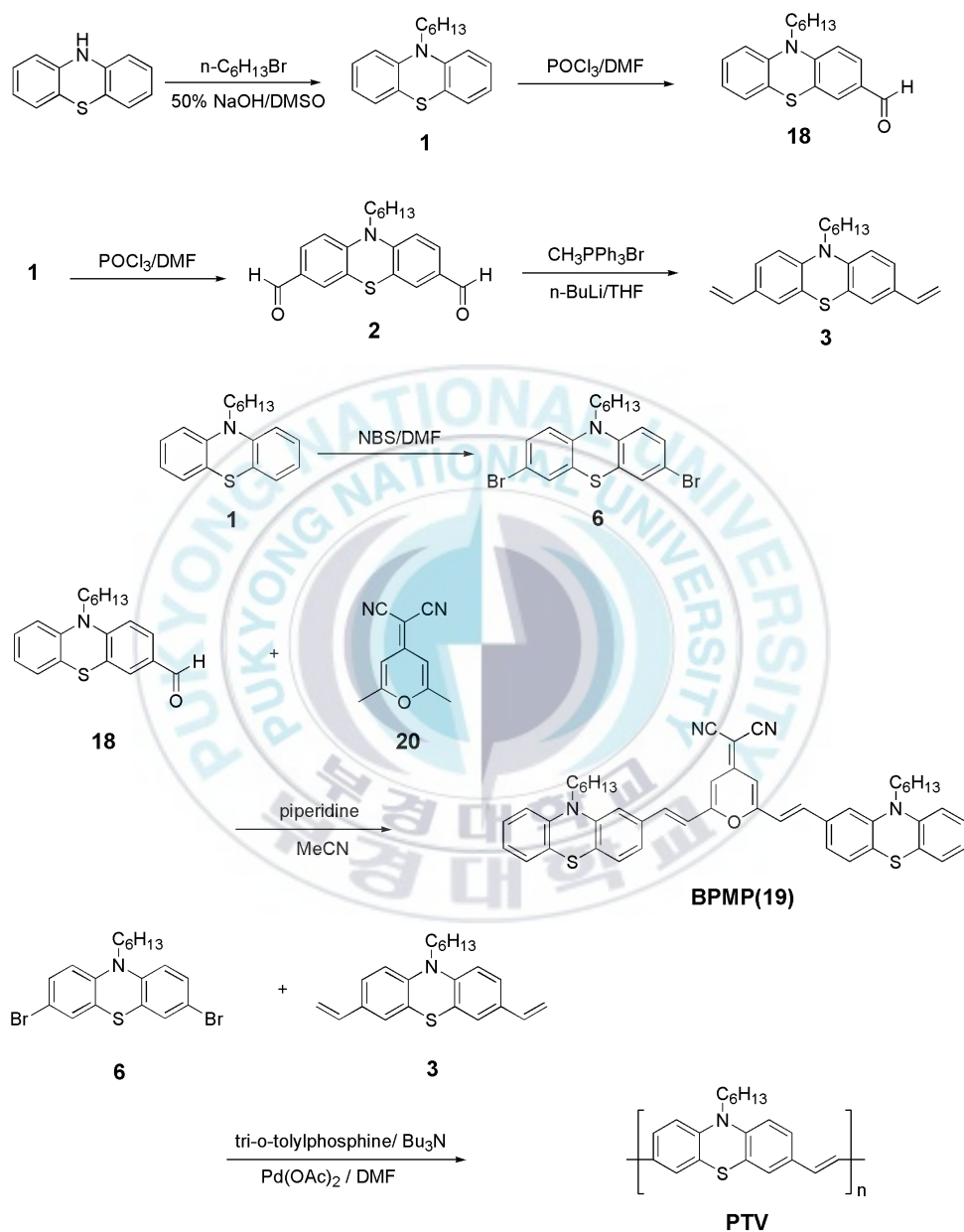
Ar 분위기하에서 *N,N*-dimethylformamide(DMF) 20 mL와 POCl₃ 3.24 g (0.021 mol)을 넣고 0 °C에서 30분 동안 교반한 후, 1,2-dichloroethane 80 mL에 10-hexyl-10*H*-phenothiazine(1) 5 g (0.0176 mol)을 용해한 용액을 주입하였다. 90 °C에서 24 시간 환류시킨 다음, 실온으로 냉각시키고 methylene chloride (MC) 로 추출한 후 sodium carbonate/물로 세척하였다. MgSO₄를 첨가하여 수분을 제거한 후, 용매를 제거하였다. Silica/dichloromethane : hexane(3 : 7)계 컬럼에서 정제한 후, MC/*n*-hexane에 재결정하여 노란색 고상의 화합물을 얻었다. (4.6 g, 83.7 %)

MS [*M*⁺] : 311, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 9.78 (s, 1H), 7.72 (dd, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.22 (M, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 7.00 (m, 1H), 3.94 (t, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.37 (m, 2H), 1.24 (m, 4H), 0.82 (t, 3H)

V-2-3. 2,6-Bis-[2-(N-hexyl-3-phenothiazin-3-enyl)vinyl]-4-dicyanomethylene-pyran(BPMP)(19)의 합성

10-Hexyl-10*H*-phenothiazine-3-carbaldehyde(18) 2.64 g (8.51 mmol)와 2-(2,6-dimethylpyran-4-ylidene)malononitrile 0.73 g (4.26 mmol)을 30 mL acetonitrile에 용해한 후, piperidine을 소량 넣어준다. 12시간 환류 시킨 다음, methylene chloride/물로 세척하고 MgSO₄로 수분을 제거하였다. Silica/hexane : ethylacetate (8 : 2)계 컬럼에서 정제하여, 고상의 화합물을 얻었다.





Scheme 6. Synthesis of BPMP, PTV.

V-3. 결과 및 고찰

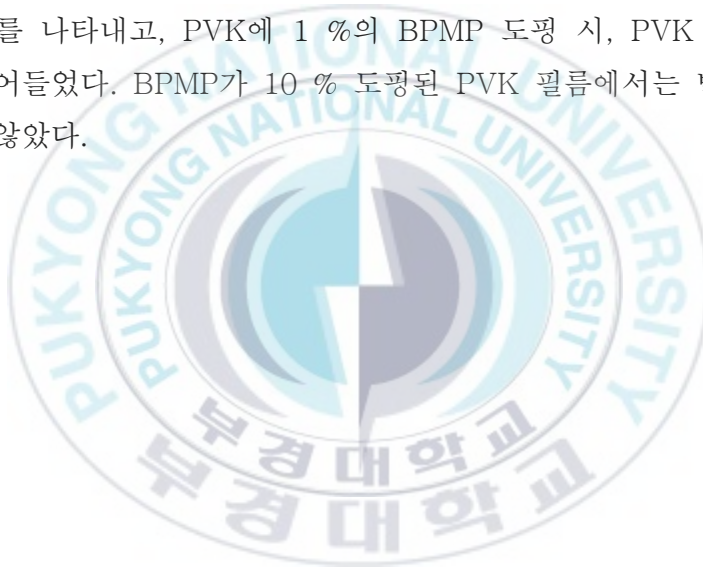
V-3-1. 유기태양전지 재료의 광학적 특성

BPMP, PTV와 PVK 의 광학적 특성차이를 UV-vis spectrometer, PL spectrometer를 통해 확인하였다. Figure 28은 BPMP, PTV와 PVK를 toluene에 용해한 용액의 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼이다. 용액상태에서의 BPMP와 PVK의 흡수 극대치는 473 nm, 231nm로 나타났으며, PTV는 306 nm 흡수 극대치를 보였고, 415 nm에서 $\pi-\pi^*$ 전이에 따른 shoulder 피크가 나타났다. 중합체의 흡수스펙트럼으로부터 BPMP는 2.17 eV, PTV는 2.41 eV, PVK는 3.51 eV의 E_g 을 구하였다. BPMP는 607 nm($\lambda_{ex} = 471$ nm)에서 발광극대치를 나타내었고, PTV는 513 nm($\lambda_{ex} = 309$ nm)에서, PVK는 408 nm($\lambda_{ex} = 330$ nm)에서 발광극대치를 나타내었다. BPMP의 발광 극대치가 PTV의 극대치보다 장파장으로 이동한 것은, vinylene기로 연결된 phenothiazine과 phenothiazine 사이에 2-pyran-4-ylidene-malononitrile기의 도입으로 공액 길이가 길어진 것 때문으로 사료된다.

Figure 29(a)는 PTV : BPMP 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 % 각각 도핑시 필름상태의 흡수 특성을 나타낸 것이다. PTV 필름은 308 nm에서 흡수 극대치를, 432 nm에서 shoulder피크를 보였고, PTV에 BPMP 도핑 비율을 높여줄수록 500 nm 부근에서 BPMP에 해당하는 피크의 세기가 커지는 것을 확인할 수 있다. Figure 29(b)는 PTV : BPMP 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 % 각각 도핑시 필름상태의 발광 특성을 나타낸 것으로, PTV 필름은 528 nm에서 발광 극대치를 나타내었다. PTV에 BPMP 도핑 비율을 높여줄수록 PTV 발광이 소멸하는 현상을 나타낸 것이다. 도너로 사용된 PTV와 억셉터로 사용된 BPMP 사이의 광 여기 전하이동 현상은 반도체 고분자 내에서 보여 지는 빠른 전자-정공의 재결합을 막아주고, 이것은 광전자 소자에서 분리된 전자-정공쌍이 만들 수

있는 광반응을 증가시켜준다. 결과적으로 PTV에 BPMP 50 % 도핑된 필름에서는 광 여기 전하이동 현상에 의해 매우 좋은 형광 효율을 가진 PTV에서 형광이 보이지 않는 형광소멸(PL quenching)현상이 나타났다.

Figure 30(a)는 PVK : BPMP 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 % 각각 도핑 시 필름상태의 흡수 특성을 나타낸 것이다. PVK 필름은 231 nm에서 흡수 극대치를 보였고, PVK에 BPMP 도핑 비율을 높여줄수록 500 nm 부근에서 BPMP에 해당하는 피크의 세기가 커지는 것을 확인할 수 있다. Figure 30(b)는 PVK : BPMP 1 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 % 각각 도핑 시 필름상태의 발광 특성을 나타낸 것으로, PVK 필름은 408 nm에서 발광 극대치를 나타내고, PVK에 1 %의 BPMP 도핑 시, PVK 발광세기가 급격히 줄어들었다. BPMP가 10 % 도핑된 PVK 필름에서는 발광이 전혀 관측되지 않았다.



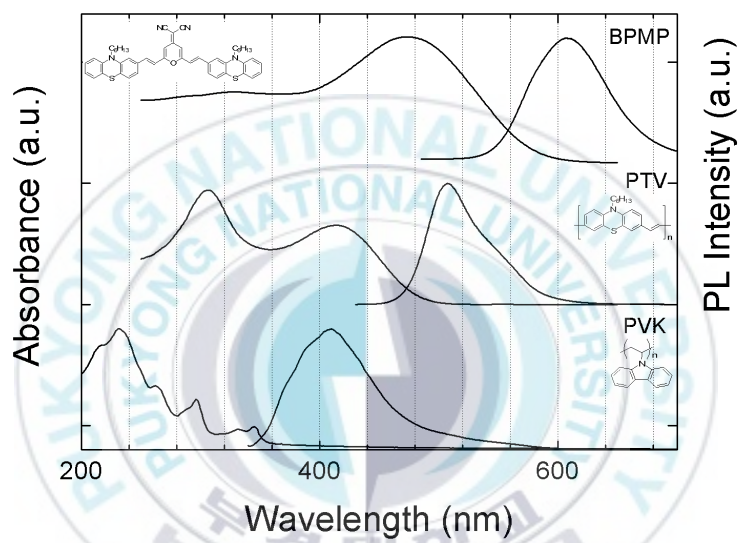
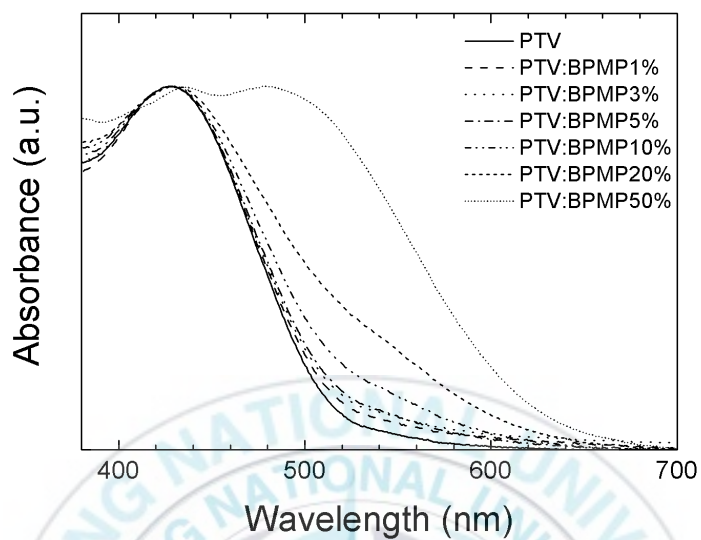


Figure 28. UV-Vis and PL spectra of BPMP, PTV, PVK in toluene solution.

(a)



(b)

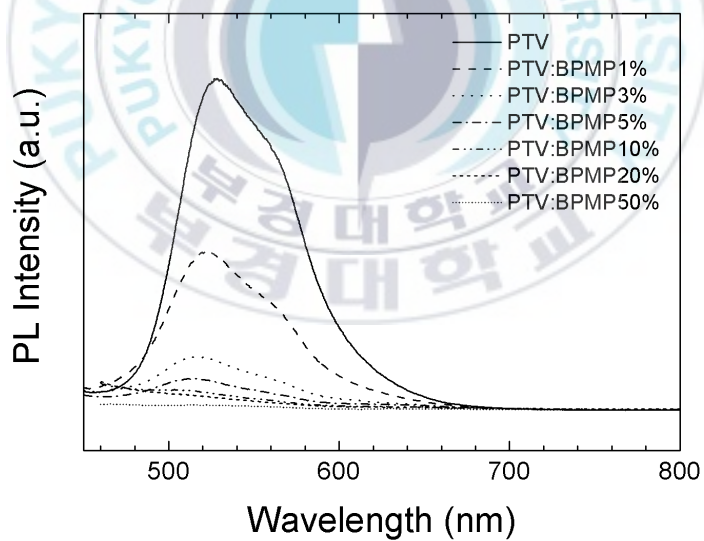
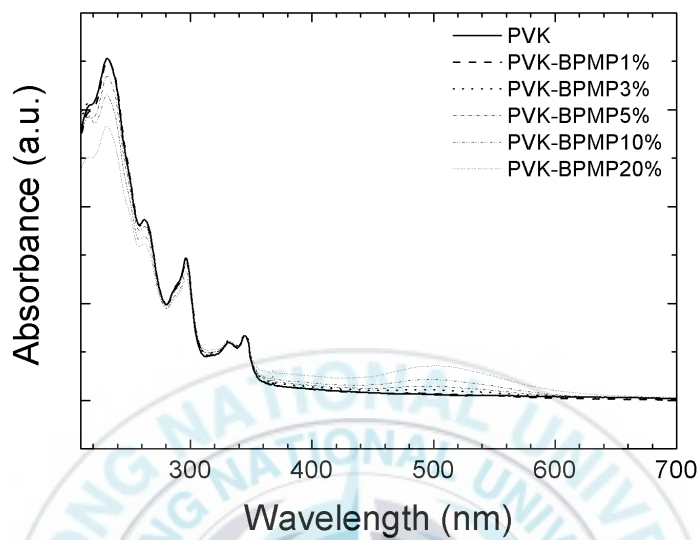


Figure 29. UV-Vis and PL spectra of PTV thin film with BPMP concentrations(1%, 3%, 5%, 10%, 20%, 50%).

(a)



(b)

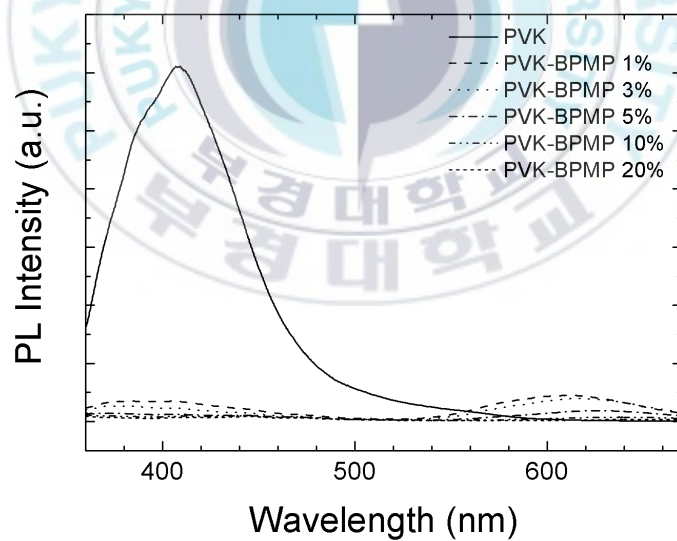


Figure 30. UV-Vis and PL spectra of PVK thin film with BPMP concentrations(1%, 3%, 5%, 10%, 20%).

V-3-2. 유기태양전지 재료의 전기화학적 특성

Cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 HOMO 준위와 LUMO 준위를 구하였다. CV 측정 시, 작업전극을 Pt로 사용하고, Ag/Ag⁺을 기준전극으로 하여 사용하였다. 중합체의 E_{onset} 과 ferrocene/ferrocenium의 환원 전압 (4.8 eV)으로부터 HOMO 준위를 구하였고, 얻어진 E_g 를 이용하여 LUMO 준위를 구하였고, 구해진 에너지 다이어그램은 Figure 31에 나타내었다. PTV와 PVK의 HOMO 준위는 -4.89 eV, -5.14 eV, LUMO 준위는 -2.48 eV, -2.97eV이다. BPMP의 HOMO 준위는 -5.14 eV, LUMO 준위는 -2.97 eV로 광 여기시 생성된 전자와 정공이 각각 전자는 음극으로 정공은 양극으로 이동할 수 있다. 이와 같이 합성한 유기물의 광화학적 특성을 Table 8에 나타내었다.

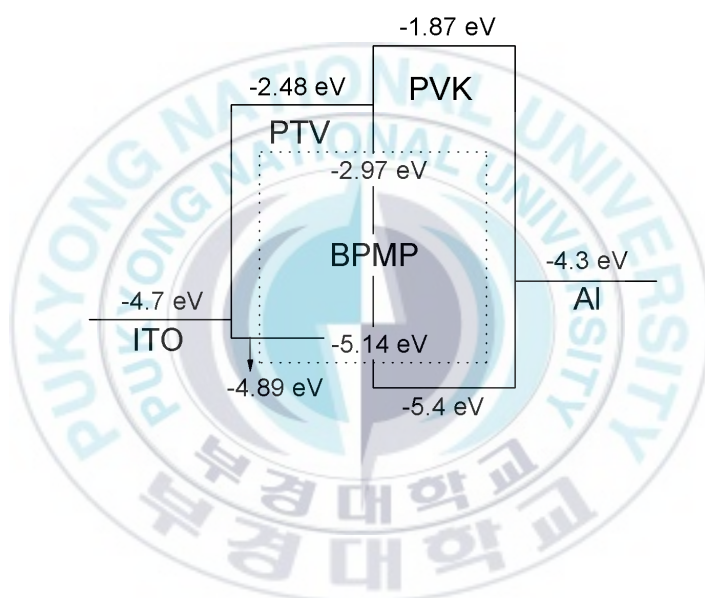


Figure 31. BPMP and PTV of Energy diagram.

Table 8. Electro-optic data of BPMP, PTV, PVK

	$\lambda_{\text{max, solution}}$ (nm)		$\lambda_{\text{max, thin film}}$ (nm)		energy levels ^a		E_g (eV)
					HOMO	LUMO	
	UV	PL	UV	PL	(eV)	(eV)	
BPMP	473	607	–	–	–5.14	–2.97	2.41
PTV	306	513	309	523	–4.89	–2.48	2.17
PVK	–	–	231	408	–5.4	–1.87	3.51

^aHOMO energy level figured out from the cyclic voltammetry, LUMO energy level were estimated from the HOMO energy level and E_{gap} .

V-3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 red 발광 물질로 BPMP를 합성하였고, 이 물질의 광학적 특성에 관해 연구하였다. 필름상태의 PTV는 528 nm에서 발광 극대치를 보이고, BPMP 도핑 비율을 높여줄수록 PTV 형광이 소멸하는 현상이 나타났다. PVK에 BPMP를 도핑한 경우에도 동일한 현상이 나타났고, BPMP 10 %를 도핑한 필름에서는 형광이 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 형광 소멸 현상이 관측되는 것으로 보아, PTV : BPMP와 PVK : BPMP는 유기 태양 전지 재료로 응용이 가능할 것으로 사료된다.



Reference

- [1] Michael C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films*(Cambridge University press), 218(1995).
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Maackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539(1990).
- [3] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982(1991).
- [4] Y. Sonoda and K. Kaeriyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65(3)**, 853 (1992).
- [5] F. Cacialli, B. S. Chuah, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Synth. Met.*, **111/112(1)**, 155(2000).
- [6] M. R. Anderson, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **85(13)**, 1275(1997).
- [7] M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **5557**, 4168(1993).
- [8] Y. Ohmori, C. Morishima, M. Uchida, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31 Pt2(5A)**, L568(1992).
- [9] M. Fukuda, K. Sawada, S. Morita, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **41-43**, 855(1991).
- [10] J. H. Kim, J. H. Park, H. Lee, *Chem. Mater.*, **15**, 3414(2003).
- [11] J. H. Kim, H. Lee, *Synth. Met.*, **143**, 13(2004).
- [12] J. H. Kim, H. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 652(2004).
- [13] J. H. Kim, H. Lee, *Synth. Met.*, **144**, 169(2004).
- [14] Q. Pei, Y. Yang, *Chem. Mater.*, **7**, 1568(1995).
- [15] M. Merier, E. Buchwald, S. Karg, P. Posch, M. Greczmiel, P. Strohhriegel, W. Riess, *Synth. Met.*, **76**, 95(1995).

- [16] B. Schulz, M. Bruma, L. Brehmer, *Adv. Mater.*, **9**, 601(1997).
- [17] S. -H. Chen, Y. Chen, C. -S. Shiau, C.-J. Tsai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 136(2007).
- [18] H. Sun, C. Mei, Q. Zhou, Z. Liu, D. Ma, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3469(2006).
- [19] S. -H. Chen, Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5803(2005).
- [20] S. A. Jenekhe, L. D. Lu, M. M. Alam, *Macromolecules*, **34**, 7315(2001).
- [21] T. -Y. Wu, Y. Chen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 4452(2002).
- [22] X. Kong, P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **36**, 8992(2003).
- [23] E. Lim, B. -J. Jung, H. -K. Shim, *Macromolecules*, **36**, 4288 (2003).
- [24] S. Beaupre, M. Leclerc, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 192(2002).
- [25] G. klarner, M. H. Davey, W. D. Chen, R. D. Miller, *Adv. Mater.*, **10**, 993(1998).
- [26] S. G. Yin, A. Welel, S. Janietz, H. Krueger, D> Sainova, K. Arlt, F. Kuechler, B. Fischer, *Synthetic Metals*, **137**, 1145 (2003).
- [27] G. L. Tu, Y. G. Zhang, G. P. Su, Y. X. Cheng, D. G. Ma, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *Synthetic Metals*, **137**, 1117 (2003).
- [28] S. -K. Kim, J. -H. Lee, D. -H. Hwang, *Synthetic Metals*, **152**, 201(2005).
- [29] F. Xu, C. Wang, L. Yang, S. Yin, A. Wedel, S. Janietz, H. Krueger, Y. Hua, *Synthetic Metals*, **152**, 221(2005).

- [30] G. W. Kim, M. J. Cho, J. I. Jin, D. H. Choi, S. H. Paek, *Macromol.Symp*, 245-246, **423**(2006).
- [31] Y. Liu, J. Li, H. Cao, B. Qu, Z. Chen, Q. Gong, S. Xu, S. Cao, *Polym. Adv. Technol*, **17**, 468(2006).
- [32] H. Cao, Z. Chen, Y. Liu, B. Qu, S. Xu, S. Cao, Z. Lan, Q. Gong, *Synthetic Metals*, **157**, 427(2007).
- [33] L. Y. Yang, C. Wang, L. Q. Li, S. Janietz, A. Wedel. Y. L. Hua, S. G. Yin, *Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **45**, 4291(2007).
- [34] D. H. Choi, K. I. Han, I. -H. Chang, S. -H. Choi, X. -H. Zhang, K. -H. Ahn, Y. K. Lee, J. Jang, *Synthetic Metals*, **157**, 332(2007)
- [35] Doi, S., Kuwabara, T., Noguchi, T., Ohnishi, T., *Synth. Met.*, **57**, 4174(1993).
- [36] N. S. Cho, J. H. Park, S, -K, Lee, J. h. Lee, H. -K. Shim, M. -J. Park, D. -H. Hwang, B. -J. Jung, *Macromolecules*, **39**, 177 (2006).
- [37] G. Jiang, J. Wu, B. Yao, Y. Geng, Y. Cheng, Z. Xie, L. Wang, X. Jing, F. Wang, *Macromolecules*, **39**, 7950(2006).
- [38] N. C. Yang, S. M. Lee, Y. M. Yoo, J. K. Kim, D. H. Suh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 1058(2004).
- [39] J. H. Lee, J. -I, Lee, M, -J, Park, Y. K. Jung, N. S. Cho, H. J. Cho, D. -H. Hwang, S. -K. Lee, J. -H. Park, J. W. Hong, H. Y. Chu, H. -K. Shim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 1236 (2007).
- [40] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **39**, 8699(2006).
- [41] A. Goetzberger and C. Hebling, *Solar Energy Materials and Solar*

- Cells*, **62**, 1(2000).
- [42] G. Yu et al, *Science*, **270**, 1789(1995).
- [43] C. J. Brabec et al, *Adv. Funct. Mater*, **11**, 15(2001).
- [44] N. S. Sariciftci et al, *Science*, **258**, 1474(1992).
- [45] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, S. Liu, K. Leo,
Apply. Phys. Lett. **80**, 139(2002).



감사의 글

그동안 헌신적인 사랑과 관심으로 묵묵히 저의 뒤에서
응원해주신 사랑하는 부모님과 오빠, 감사드립니다.

5년 동안 광기능성 실험실이라는 울타리 안에서 부족한 저를 가르쳐주시고, 공부에 더 욕심을 가지도록 많은 조언을 해주신 이봉 교수님 진심으로 감사드립니다. 어떻게 보면, 별 상관없는 부족한 한 대학원생에게, 너무 큰 가르침과, 관심을 가져주신 김주현 교수님 바쁘실 때도 하나하나 신경 써 주셔서 감사합니다. 그리고, 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 박성수 교수님, 이원기 교수님의 가르침으로 제가 학문에 관심을 가지게 되었고, 제가 지금 이 자리에 있을 수 있는 것 같습니다. 감사드립니다.

5년 동안, 광기능성 실험실을 잘 이끌어간 영수 쌤, 내가 좀 많이 투덜거렸지만 쌤이 참 큰 힘이 되었던 거 같아요, 많은 조언 고마워요. 졸업한 후에도, 크고 작은 실험실 일에 관심을 가져준 가가멜 기환선배, 성찬선배, 엄마 같이 푸근한 성미언니, 영택이 오빠, 일본에서 열심히 공부하고 있는 정환 선배 모두 고마워요. 미국에서 잘 하구 있을 뭘 해도 어색한 동한이 오빠, 든든한 쪼미, 대충해도 잘하는 수영이 오빠, 변태 거스 선배, 몸짱 경숙이, 어설픈 웨이브 정화, 센스 쟁이 방장 혜윤, 초딩 빵쏘, 애교 많은 짱금, 투덜거리면서도 항상 즐거운 윤미, 군대에서 D-Day만 기다리고 있을 동영, 친절한 가면을 쓴 가식 상호, 잘생긴 뽕질이 찬영, 애기 이슬, 말 많은 다연, 무관심 무표정소녀 꽃님, 눈웃음치는 두연, 예의바른 안전 재일, 유딩 덕진, 너거들이 있어서 실험실 생활을 더 재밌게 보낸거 같애. 진지하지 못한 장난꾸러기 웅이, 군기반장 혜리, 꼬마 공기영, 불임성 좋은 정배, 사고뭉치 곰상준, 성격 짱 선영, 그동안 시도 때도 없이 투덜거리는 나 이해해줘서 고마워~ 공부에 지쳐 숙사에 들어가면 반갑게 맞아주던 숙사 빼밀리(인경, 라관, 엄지, 송알, 인실, 킹고, 밍기,

항우, 형준, 준호, 방 행님 보현이오빠), 바빠서 잘 못 만났지만 든든한
난동쟁이(할매, 푸, 기워니, 길짜, 땅콩, 신동엽, 종수, 혜진), 이름 없는
계(공룡, 변태곰돌이 석봉, 우냐, 거누, 경민), V.E.C.A(수영선배, 조재선
배, 점준, 치열, 도현, 세욱, 준우, 쏜다, 은성, 등등..), 멀리 있어 자주 못
보지만 항상 만나면 즐거운 애기 엄마 어정, 지나, 수다쟁이 나양, 조뿐,
진화, 재임, 진선, 지땡 정말 모두들, 고마워.

2007. 12.

최 지 영

