

비닐렌기에 플루오르기를 도입한 *m*-SiP-PPDFV의 합성과 색 안정성에 대한 물성

진영읍 · 서홍석^{†,*}

부경대학교 공업화학과

[†]부산대학교 화학과, 기능성 물질 화학 연구소

(접수 2010. 9. 27; 수정 2010. 9. 30; 게재확정 2010. 9. 30)

Synthesis and Properties about Color Stability of *m*-SiP-PPDFV with Difluoro Groups in Vinylene Units

Youngeup Jin and Hong Suk Suh^{†,*}

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

[†]Department of Chemistry, Pusan National University, Busan 609-735, Korea. *E-mail: hssuh@pusan.ac.kr

(Received September 27, 2010; Revised September 30, 2010; Accepted September 30, 2010)

요약. 비닐렌기에 플루오르 치환기를 도입한 새로운 전자발광 (EL) 고분자인 poly(*m*-silylphenyl-*p*-phenylene-difluorovinylene) (*m*-SiP-PPDFV)는 GILCH polymerization 방법에 의해 합성된다. 이들 고분자는 단층 구조 (ITO/PEDOT/polymer/Ca:Al)의 light-emitting diodes (LEDs)에서 EL 발광층으로 사용되었다. *m*-SiP-PPDFV는 $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm 주위에서 PL 발광파장을 나타내었고, $\lambda_{\text{max}} = 497$ nm 주위에서 녹색의 EL 발광을 나타내었다. 고분자의 current-voltage-luminance (I-V-L) 특성에서는 4.0 V 정도에서부터 소자가 작동되기 시작하였다. 고분자의 전자 친화도를 증가시키는 *m*-SiP-PPDFV를 얻기 위해 *m*-SiP-PPV의 모든 비닐렌기에 두개의 플루오르기를 도입하였고, 이로 인하여 소자 구동에서 비닐렌기의 색 안정도를 나타냈었다. PPV 유도체들에서 일어나는 비닐렌기의 산화반응을 보호하는 플루오르기는 전자 끄는 효과를 가지고 있어 소자의 색 안정도를 유지시킨다. 이번 연구로, 보다 안정화된 PPV 유도체를 얻기 위해, 플루오르기가 비닐렌기에 도입될 수 있음을 보여주고 있다.

주제어: 소자 발광, 고분자 발광소자, 색안정성, PPVs

ABSTRACT. New electroluminescent polymers with fluoro groups in vinylene units, poly(*m*-silylphenyl-*p*-phenylene-difluorovinylene) (*m*-SiP-PPDFV) have been synthesized by GILCH polymerization. These polymers have been used as the electroluminescent (EL) layers in single layer light-emitting diodes (LEDs) (ITO/PEDOT/polymer/Ca:Al). *m*-SiP-PPDFV shows PL around $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm and green EL around $\lambda_{\text{max}} = 497$ nm. The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the polymers show turn-on voltages of 4.0 V approximately. Two fluoro groups were introduced on every vinylene units of *m*-SiP-PPV to give *m*-SiP-PPDFV in an attempt to increase the electron affinity of the parent polymer, and the devices show an increased color stability even with vinylene units. The color stability is attributed to the electron-withdrawing effect of the fluoro groups, which protect vinylene units from oxidation in PPV derivatives. We believe that fluoro groups can be introduced in vinylene units in order to attain excellent stability of PPV derivatives.

Keywords: Electroluminescence, Polymer light-emitting diodes, Color stability, PPVs

서론

공액 고분자를 기초로 한 Polymer light-emitting diodes (PLEDs)에 관한 연구는 낮은 가격을 이용한 제작의 장점과 구부릴 수 있는 디스플레이의 구현을 위한 관심으로 계속 진행되고 있다.¹ 최근에 Organic light-emitting diodes (OLEDs)는 기존의 소자 구조를 넘을 수 있는 몇몇 장점을 이용한 full color flat panel displays를 산업화 하였고, 작은 분자를 이용하는 OLEDs의 장점을 포함한 PLEDs는 간단한 소자 구조와

용액상태로의 제작공정 덕택으로 대형 wall-paper-like displays와 같은 디스플레이 구현에 적용되고 있다.²⁻⁴

지금까지 많은 종류의 공액 고분자들이 전자 소자의 주 재료로서 적용되어 왔다.⁵⁻⁹ 그 중에서 poly(*p*-phenylenevinylenes) (PPVs)는 공액 고분자 과학에 새로운 영역의 시작점일 될 만큼 많이 연구 되었으며, 전자 발광 소자를 위한 유기 반도체 고분자로서 대표적 구조 중의 하나라고 할 수 있다.¹⁰⁻¹¹ 하지만, 비록 PPV 유도체들은 소자 제작의 새로운 방법을 사용함에 있어서 최고의 효율을 얻을 수 있는 재료로서 가장 많이 사

용되었지만, 태양 빛의 조사 또는 소자의 구동 후에 나타나는 이들 PPV 유도체들의 물성 감퇴는 문제점으로 계속 남아있다.¹² PPV를 기본 골격으로 하는 많은 고분자들에 나타나는 비닐렌기의 빛에 의한 산화 반응은, 전자의 전달 경로로 사용되던 비닐렌기를 전자 트랩으로 잘 알려진 카르보닐기로 변화시키는 것으로 잘 알려져 있다.¹³⁻¹⁶ Singlet oxygen과 비닐렌기의 이중 결합 사이에서 일어나는 이 광산화 반응으로 인해, 고분자의 공액 길이를 줄이는 원인이 되는 고분자의 사슬을 끊게 된다.^{6,17}

PPV 유도체들에 있어서 알콕시 작용기와 같은 electron-rich groups은 비닐렌 작용기의 결합에 Singlet oxygen의 첨가 비율을 증가시키는 반면에,¹⁸ 반응성이 있는 이중결합에 전자 밀도와 광산화 반응을 낮추주는 electron-withdrawing groups의 도입은 PPV에 포함된 비닐렌기의 안정도를 증가시킨다.¹⁹ 최근에 비닐렌기에 플루오르 작용기를 도입한 PPV 유도체인 Poly(*p*-phenylene difluorovinylene)s (PPDFVs)는 이중결합의 광산화 반응에 대한 안정도를 증가시키는 고분자로서 개발되고 있다.¹⁹⁻²² 비닐렌 작용기에 플루오르 원자를 도입한 이유는, 플루오르기와 주위 치환체들 사이의 입체 반발력에 의해 유도되는 비틀린 결합각의 결과로서 고분자간의 내부 작용력에 의한 효율 감소를 줄일 수 있는 발광 고분자 디자인에 적용하고자 한다.¹⁹ 이런 이유들로 해서 비닐렌 작용기에서의 플루오르기의 역할을 보다 잘 연구하기 위해 많은 PPDFV 유도체들이 개발되었다.

이번 실험에서는, 비닐렌 작용기에 플루오르기를 도입한 PPV 유도체에 의한 단일층을 이용한 PLEDs를 사용하여, 색 안정도를 얻기 위한 연구를 보고 하고자 한다. Poly(*m*-silylphenyl-*p*-phenylene-difluorovinylene) (*m*-SiP-PPDFV)를 합성하였고, PPV 유도체들에 포함된 비닐렌 작용기의 산화를 방지하기 위해 LEDs 소자에 사용되었다. 이전의 많은 연구 결과와 함께, *m*-SiP-PPDFV를 이용한 소자는, 플루오르기가 도입되지 않은 PPV 유도체에서 보다 20 nm 정도 단파장 이동한 500 nm에서의 녹색 발광을 나타내었다. 이번 연구는 소자 상태에서의 물성과 공기 중 산화에 대한 PPDFV 유도체의 안정성에 중점을 두고 실험하였다.

실험

단량체 합성 및 측정

모든 시약은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 사용된 용매는 구입 후 처리 없이 사용하였다. ¹H and ¹³C NMR spectra은 Varian Gemini-200 (200 MHz)과 Varian Gemini-500 (500 MHz) spectrometer로 각각의 단량체 구조를 확인하였고, chemical shifts는 TMS를 기준으로 하고 ppm 단위로 나타내었다. UV spectra는 Varian CARY-5E UV-vis spectrophotometer로 측정하였다. 분자량과 분산도는 polystyrene을 기준물질로 gel

permeation chromatography (GPC)분석법으로 측정하였다.

PLED는 indium tin oxide (ITO)을 전처리 한 후, poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulphonate) (PEDOT:PSS)을 spin-coating 방법으로 코팅한 후 140 °C에서 baking 후 합성한 고분자를 glove box에서 spin-coating방법으로 코팅하고, 마지막으로 Al (100 nm)을 진공 (~10⁻⁷ torr)에서 증착하여 소자를 제작한다. 전류-전압특성은 Keithley 237 source measure unit을 사용하여 측정하였다. EL spectra은 Photo Research PR-655 spectrascan colorimeter을 사용하여 측정하였다.

(3-bromophenyl)(dodecyl) dimethyl silane (3)의 합성

1,3-Dibromobenzene (1) 25.0 g (105.9 mmol)을 THF 100 mL에 녹인 후 -78 °C에서 1.6 M *n*-buthyllithium을 천천히 첨가한 후, 2시간 동안 교반한다. Chlorodimethyldodecylsilane (2) 25 g (105.9 mmol)을 -78 °C에서 천천히 추가한 후 24시간 동안 실온에서 교반시킨다. HCl 용액으로 반응을 종결한 후 ethyl acetate를 사용하여 추출한 후, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 35.4 g (92.2 mmol, 87%)의 투명 액체를 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹) 3760, 3581, 2936, 1648, 1564, 1458, 1215, 836, 773; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.59 (s, 1H), 7.49 (dd, 1H, *J* = 1.2, 8.1 Hz), 7.41 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.23 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 1.26 (s, 22H), 0.89 (s, 3H, *J* = 6.3 Hz), 0.25 (s, 6H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 142.99, 136.21, 131.84, 131.75, 129.46, 122.98, 33.59, 32.03, 31.69, 29.79, 29.76, 29.68, 29.46, 29.37, 23.82, 22.78, 22.74, 15.56, 14.16, -3.10.

3-(dodecyl(dimethyl)silyl)-2',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl (5)의 합성

2-Bromo-*p*-xylene (4) 15.2 mL (110.6 mmol)와 magnesium 3.3 g (138.3 mmol)을 THF 용매에 넣은 후 40 °C에서 24시간 동안 교반하여 Grignard reagent를 만든다. 이렇게 만들어진 Grignard reagent시약은 (3-bromo-phenyl)-dodecyl-dimethylsilane (3) 35.4 g (92.2 mmol)을 100 mL THF에 녹인 용매에 천천히 첨가시킨 후, 40 °C에서 24시간 동안 교반한다. HCl 용액으로 반응을 종결한 후 diethyl ether 150 mL (3 × 50 mL)로 사용하여 추출한 후, 모든 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 32.3 g (78.9 mmol, 71%) 화합물을 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹) 3886, 3728, 3612, 1743, 1690, 1543, 1522, 1226, 1110, 783, 688; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.49 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.46 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 7.41 (dd, 1H, *J* = 6.9, 7.5 Hz), 7.31 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.18 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.09 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 2.37 (s, 3H), 2.24 (s,

3H), 1.26 (s, 22H), 0.91 (s, 3H, $J = 6.3$ Hz), 0.25 (s, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.10, 141.19, 139.46, 135.18, 134.36, 132.23, 131.87, 130.56, 130.23, 129.47, 127.86, 127.34, 33.57, 31.92, 29.67, 29.65, 29.58, 29.33, 23.90, 22.68, 20.90, 19.96, 15.75, 14.05, -2.95; HRMS (m/z , EI^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Si}$ 408.3218, found 408.3213.

2,5-bis(bromomethyl)-3'-(dodecyl(dimethyl)silyl)-1,1'-biphenyl (6)의 합성

3-(Dodecyl(dimethyl)silyl)-2',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl (5) 30.1 g (73.5 mmol)을 CCl_4 (120 mL)에 녹인 후 NBS 28.8 g (161.6 mmol)을 첨가한 후 실온에서 1시간 동안 300 W 백색광 아래에서 교반시킨다. 반응을 종결하고 필터를 한 후 여액을 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 14.2 g (25.1 mmol, 34%)의 투명 액체를 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}) 3850, 3739, 3528, 3479, 1686, 1649, 1563, 1515, 1221, 769, 671; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.61 (s, 1H), 7.55 (d, 1H, $J = 6.9$ Hz), 7.53 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.43 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz), 7.42 (s, 1H), 7.41 (dd, 1H, $J = 2.1, 5.7$ Hz), 7.30 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz), 4.51 (s, 2H), 4.42 (s, 2H), 1.26 (s, 22H), 0.91 (s, 3H, $J = 6.3$ Hz), 0.25 (s, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.88, 140.17, 138.76, 138.04, 135.53, 133.94, 132.92, 131.53, 130.97, 129.25, 128.49, 127.73, 33.58, 32.69, 31.92, 31.58, 29.69, 29.68, 29.65, 29.60, 29.35, 23.89, 23.80, 22.69, 15.69, 14.11, -2.96; HRMS (m/z , EI^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{Si}$ 564.1428, found 564.1426.

3-(dodecyl(dimethyl)silyl)-2',5'-bis(fluoromethyl)-1,1'-biphenyl (7)의 합성

2,5-Bis(bromomethyl)-3'-(dodecyl(dimethyl)silyl)-1,1'-biphenyl (6) 13.2 g (23.2 mmol)을 THF (20 mL)에 녹인 후 1.0 M의 TBAF 51.14 mL (51.1 mmol)을 첨가한 후 40 °C에서 3일 동안 교반한다. 물을 첨가하여 반응을 종결한 후, diethyl ether로 추출한다. 이렇게 모은 유기 용액의 용매를 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 4.4 g (9.89 mmol, 42%)의 투명 액체를 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}) 3866, 3749, 3612, 3474, 1680, 1532, 1448, 1205, 773, 678; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.62 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 7.54 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 7.46 (d, 1H, $J = 6.6$ Hz), 7.43 (s, 1H), 7.36 (dd, 1H, $J = 1.5, 3.0$ Hz), 7.33 (d, 1H, $J = 1.8$ Hz), 5.45 (d, 2H, $J = 47.4$ Hz), 5.31 (d, 2H, $J = 48.3$ Hz), 1.26 (s, 22H), 0.91 (s, 3H, $J = 6.3$ Hz), 0.25 (s, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 142.77, 140.14, 138.65, 137.05, 134.29, 134.06, 132.89, 129.85, 129.43, 129.01, 127.63, 127.37, 85.19, 83.48, 33.56, 31.92, 29.67, 29.64, 29.59, 29.34, 29.32, 23.86, 22.68, 15.64, 14.11, -3.02; HRMS (m/z , EI^+) calcd

for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{F}_2\text{Si}$ 444.3029, found 444.3025

2,5-bis(bromo(fluoro)methyl)-3'-(dodecyl(dimethyl)silyl)-1,1'-biphenyl (8)의 합성

3-(Dodecyl(dimethyl)silyl)-2',5'-bis(fluoromethyl)-1,1'-biphenyl (7) 4.4 g (9.89 mmol)을 CCl_4 (120 mL)에 녹인 후 NBS 3.55 g (19.98 mmol)을 첨가한 후 실온에서 1시간 동안 300 W 백색광 아래에서 교반시킨다. 반응을 종결하고 필터를 한 후 여액을 진공 증류한 후 생기는 액체성 잔류물을 관 크로마토그래프를 통하여 생성물을 분리하였다. 4.66 g (7.73 mmol, 78.17%)의 투명 액체를 얻었다. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}) 3866, 3739, 3654, 1690, 1564, 1512, 1215, 1078, 783, 688; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.95 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 7.64 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.59 (dd, 1H, $J = 1.2, 7.2$ Hz), 7.51 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.48 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.45 (d, 1H, $J = 47.4$ Hz), 7.41 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.21 (d, 1H, $J = 48.9$ Hz), 1.26 (s, 22H), 0.91 (s, 3H, $J = 6.3$ Hz), 0.25 (s, 6H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 140.76, 140.36, 139.84, 138.138, 136.92, 133.93, 133.61, 129.21, 128.02, 127.51, 126.63, 124.89, 92.54, 91.31, 33.55, 31.91, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.34, 29.32, 23.88, 22.68, 15.63, 14.09, -2.99; HRMS (m/z , EI^+) calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{F}_2\text{Si}$ 600.1240, found 600.1231.

poly(*m*-silylphenyl-*p*-phenylenevinylene) (*m*-SiP-PPV) (9)의 합성

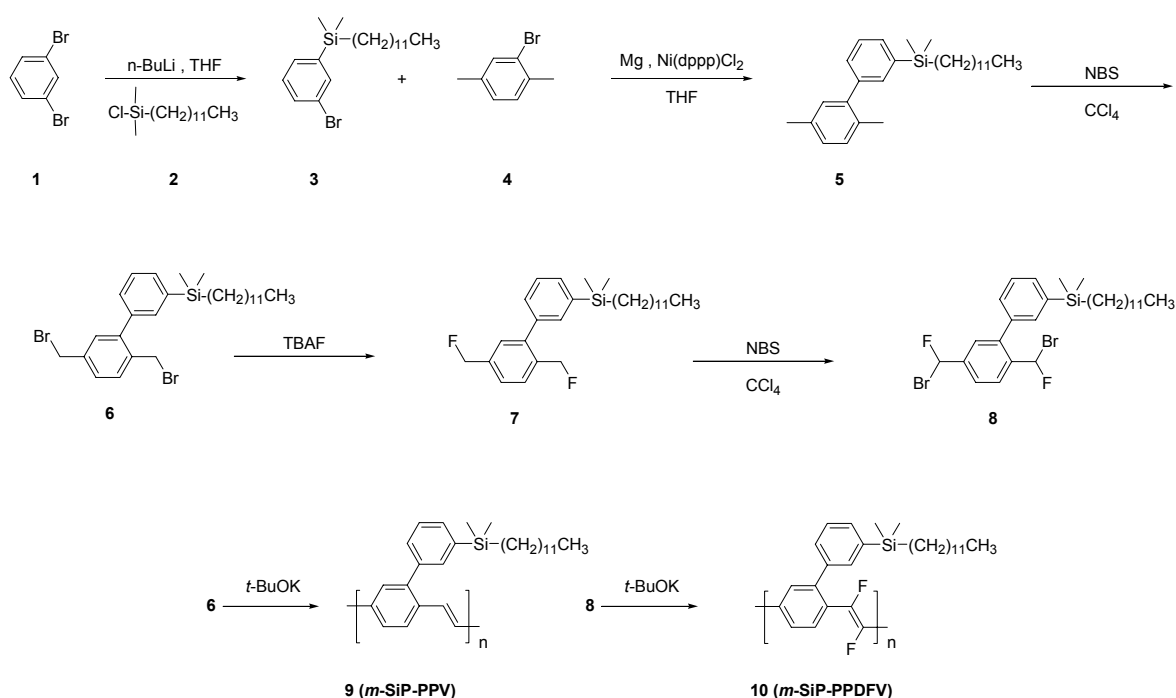
2,5-Bis(bromomethyl)-3'-(dodecyl(dimethyl)silyl)-1,1'-biphenyl (6) 500 mg을 THF 100 mL에 40 °C에서 녹인 후, 1.0 M의 potassium *tert*-butoxide을 천천히 첨가 시키고 24시간 동안 실온에서 교반시켰다. 500 mL의 메탄올에 반응혼합물을 천천히 떨어뜨려 침전을 형성시킨다. 얻은 고체 화합물을 건조시켜 65 mg의 고분자를 얻었다.

Synthesis of poly(*m*-silylphenyl-*p*-phenylene-difluorovinylene) (*m*-SiP-PPDFV) (10)의 합성

2,5-Bis(bromo(fluoro)methyl)-3'-(dodecyl(dimethyl)silyl)-1,1'-biphenyl (8) 500 mg을 THF 100 mL에 40 °C에서 녹인 후, 1.0 M의 potassium *tert*-butoxide을 천천히 첨가 시키고 24시간 동안 실온에서 교반시켰다. 500 mL의 메탄올에 반응혼합물을 천천히 떨어뜨려 침전을 형성시킨다. 얻은 고체 화합물을 건조시켜 65 mg의 고분자를 얻었다.

결과 및 고찰

Scheme 1에서는 녹색발광 고분자인 *m*-SiP-PPV와 *m*-SiP-PPDFV의 합성법을 보여주고 있다. 첫번째 반응은 1,3-dibromobenzene (1)과 chlorododecyl dimethylsilane (2)을 THF 용매



Scheme 1. Synthetic route for *m*-SiPh-PPV and *m*-SiPh-PPDFV

하에서 *n*-butyllithium을 사용하여 결합 반응에 의해 합성하였다. 이렇게 해서 얻어진 (3-bromophenyl) (dodecyl) dimethyl silane (3)은 Grignard 시약을 사용하여 *p*-xylene (4)과 결합반응에 의해 3-[dodecyl(dimethyl)silyl]-2',5'-dimethyl-1,1'-biphenyl (5)을 얻을 수 있다. 이 화합물 5는 브롬화시키기 위해, CCl₄ 용매하에서 NBS와 백생광 (300 W)를 사용하여 2,5-bis(bromomethyl)-3-[dodecyl(dimethyl)silyl]-1,1'-biphenyl (6)라는 *m*-SiPh-PPV 고분자의 단량체를 얻을 수 있다. 다음은 TBAF를 사용하여 플루오르 이온의 친핵성 치환반응에 의해 브롬화된 화합물을 플루오르화 시켜주고, 이 화합물을 다시 CCl₄ 용매하에서 NBS와 백생광 (300 W)를 사용하여 브롬화시켜 *m*-SiPh-PPDFV의 단량체인 2,5-bis[bromo(fluoro)methyl]-3-[dodecyl(dimethyl)silyl]-1,1'-biphenyl (8)을 얻을 수 있다. 이 단량체들은 상온, 24시간, 0 °C, THF 용매하에서 potassium *tert*-butoxide가 사용되어 Gilch 고분자화 반응에 의해 *m*-SiPh-PPV와 *m*-SiPh-PPDFV로 합성되었다. 이 고분자들은 chloroform, tetrahydrofuran (THF), dichloromethane, chlorobenzene과 같은 유기용매에 잘 녹는 성질을 가지고 있다. THF 용매하에서 polystyrene을 기준으로 사용한 GPC에 의해, *m*-SiPh-PPDFV의 number-average molecular weight (M_n)와 weight-average molecular weight (M_w)는 1.7의 PDI (poly dispersity index, M_w/M_n) 값을 바탕으로 한 11,000과 20,000으로 측정되었다. Differential scanning calorimetry (DSC)와 thermo gravimetric analysis (TGA)에 의해 이 고분자의 열적 안정도를 측

Table 1. Electrochemical potentials and energy levels of the polymers

polymers	optical band gap ^a (eV)	HOMO ^b (eV)	LUMO ^c (eV)	E_{ox} ^d (V)
<i>m</i> -SiPh-PPV	2.58	-5.75	-3.17	0.95
<i>m</i> -SiPh-PPDFV	2.89	-6.43	-3.54	1.63

^aOptical energy band gap was estimated from the onset wavelength of the optical absorption. ^bCalculated from the oxidation potentials. ^cCalculated from the HOMO energy levels and E_g . ^dOnset oxidation and reduction potential measured by cyclic voltammetry.

정할 수 있었다. 30에서 430 °C까지의 온도 영역에서 수행된 DSC는 86 °C의 glass transition temperature (T_g)를 나타내었고, 5% 질량 감소에 대응하는 decomposition temperature (T_d)는 346 °C 정도로 측정되었다.

Table 1에서는 소자에서 발광체로 사용된 고분자들의 에너지 밴드 갭을 나타내었다. 고분자의 전기화학적 특성은 cyclic voltammetry (CV)로부터 측정되는 oxidation potentials과 absorption edges로부터 측정되는 에너지 band gap에 의해 결정된다. CV는 acetonitrile을 용매로 tetrabutylammonium tetrafluoroborate (Bu₄NBF₄)을 0.10 M 농도로 한 용액을 이용하여 아르곤 기체하에서 상온에서 100 mV/s의 스캔 속도로 수행된다. 백금 전극을 고분자로 코팅하여 working electrode로 사용하였고, Pt 와이어와 Ag/AgNO₃ 전극은 counter electrode

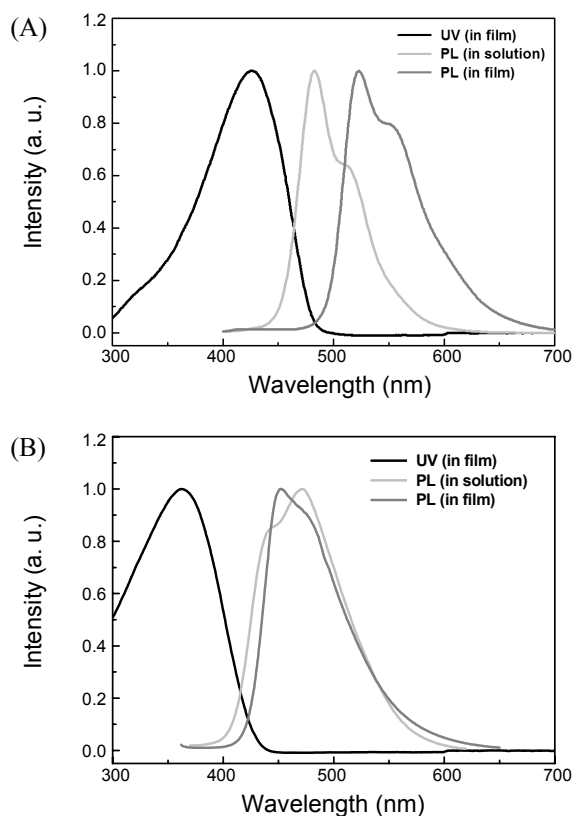


Fig. 1. UV-vis absorption and photoluminescence emission spectra of *m*-SiPh-PPV (a) and *m*-SiPh-PPDFV (b) in THF solution at a concentration of 1×10^{-5} mol/L and solid thin film.

와 reference electrode 로 사용하였다. FC/FC⁺ redox system 에 의해 보정된 Ag/AgNO₃ reference electrode의 에너지 레벨 은 4.8 eV 이고, HOMO레벨은 ($E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{onset}}]^{\text{ox}} + 4.8$) eV) 식에 의해 구할 수 있다. 이를 이용하여, oxidation onset potential 측정에 의해 구할 수 있고, *m*-SiP-PPDFV의 highest occupied molecular orbital (HOMO) 레벨과 lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) 레벨, 에너지 밴드갭은 6.43 eV, 3.54 eV, 2.89 eV로 나타난다.

m-SiP-PPDFV의 광 흡수와 발광에 관한 물성은 THF 용매 하에서와 필름 상태에서 조사되었다. THF의 농도는 1×10^{-5} M 로 고정되었고, 고분자 필름은 상온에서 *o*-dichlorobenzene (ODCB) 용매를 이용하여 스핀 코팅에 의해 제작되었다. Fig. 1 은 *m*-SiP-PPV와 *m*-SiP-PPDFV의 흡수와 발광 스펙트럼을 나타낸다. *m*-SiP-PPV의 흡수 스펙트럼은 425 nm를 나타내고, *m*-SiP-PPDFV의 흡수 스펙트럼은 362 nm에서 최대 파장을 나타내었다. *m*-SiP-PPV와 *m*-SiP-PPDFV의 경우 용액 상태에서의 흡수 파장과 필름 상태에서의 흡수 파장은 비슷하게 나타났다. *m*-SiP-PPV의 PL 스펙트럼은 용액 상태에서 482 nm, 필름 상태에서 523 nm의 최대 파장을 나타내고, *m*-SiP-PPDFV의 PL 스펙트럼은 용액 상태에서 472 nm, 필름 상태하

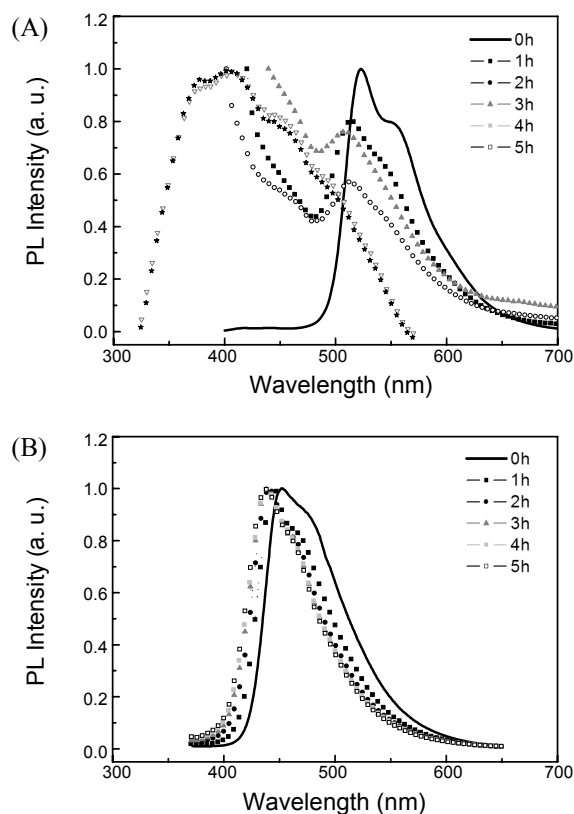


Fig. 2. PL emission spectra of *m*-SiPh-PPV (a) and *m*-SiPh-PPDFV (b) after the different exposure times with white light in air.

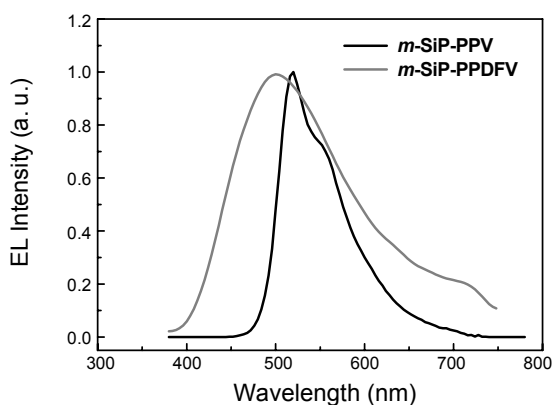
에서 451 nm의 최대 파장을 나타낸다. *m*-SiP-PPDFV의 흡수와 발광 데이터는 비닐렌기에 치환된 플루오르기의 영향으로 인한 공액 길이의 변화에 의해 *m*-SiP-PPV의 경우와는 약간의 차이가 난다. 필름 상태에서 *m*-SiP-PPDFV의 PL 스펙트럼은 451 nm의 최대 파장으로 523 nm의 최대 파장을 가지는 *m*-SiP-PPV의 PL 스펙트럼 보다 단파장 이동되어 나타난다.

물질의 안정성 실험은 할로겐 램프 (100 W, 220 V GE)로부터 발산되는 백색광을 조사 후 소자를 측정하여 실험하였다. 고분자에 포함된 비닐렌 골격의 산화에 의한 고분자의 파괴는 비닐렌기에 도입된 전자친화도가 큰 작용기에 의해 보호되기 때문에, *m*-SiP-PPDFV의 PL 스펙트럼은 *m*-SiP-PPV에 비해 매우 안정하였다. 이는 소자에 5시간 빛을 조사한 후, *m*-SiP-PPV와 *m*-SiP-PPDFV의 광학물성을 측정하여 검토하였다. Fig. 3에서 보여주는 것처럼 백색광 조사 시간이 증가함에 따라 *m*-SiP-PPV의 흡수와 발광의 스펙트럼은 비닐렌기에서 일어나는 광-산화 반응에 의해 공액 길이가 감소하여 단파장 이동하는 것을 나타내었다. 이와 같이 *m*-SiP-PPV의 광-산화 반응은 UV-vis과 PL 스펙트럼들이 현저하게 변하는 것을 보여 주는 반면, *m*-SiP-PPDFV의 스펙트럼은 백색광의 5시간 조사 후에도 변하지 않고, 안정한 것을 보여 주었다. 이

Table 2. Device performance characteristics of devices with the configuration of ITO/PEDOT/CzCNPFVs/Ca/Al

polymers	turn-on voltage ^a (V)	voltage ^b (V)	current density ^b (mA/cm ²)	luminance ^b (cd/m ²)	LE _{max} ^c (cd/A)
<i>m</i> -SiP-PPV	4	7	445	180	0.04
<i>m</i> -SiP-PPDFV	4	6	447	216	0.05

^aVoltages required to achieve a brightness of 1 cd/m². ^bMeasured under the condition of maximum brightness. ^cMaximum luminescence efficiency.

**Fig. 3.** The EL spectra of the polymer after operation of the device.

결과로, *m*-SiP-PPDFV는 OLEDs에서 안정한 녹색 발광 고분자로 사용될 수 있음을 보여준다.

Table 2는 *m*-SiP-PPDFV로 구성된 소자의 current density-voltage-brightness (*J-V-B*) 특성과 효율을 나타낸다. *m*-SiP-PPDFV의 구동 전압은 약 4V이고, 전류밀도는 *m*-SiP-PPV의 전류밀도와 비슷함을 보여주며, LED소자의 최대 밝기는 216 cd/m²를 나타내었다. Fig. 3은 ITO/PEDOT/polymer/Ca:Al로 구성된 LED 소자를 이용한 *m*-SiP-PPV와 *m*-SiP-PPDFV의 EL 스펙트럼을 나타낸다. *m*-SiP-PPDFV의 EL 스펙트럼은 495 nm의 최대 파장으로 PL 스펙트럼보다 장파장 이동하였으며, *m*-SiP-PPV의 EL 스펙트럼 보다 단파장 이동하였다.

결론

전자발광 소자에 발광층으로 사용되는 비닐렌기에 플루오르기를 도입한 새로운 공액 고분자를 합성하였다. 공기중의 산소에 의한 산화 반응에 매우 약한 PPV공액 고분자들의 주 골격인 비닐렌기를 보호할 수 있는 플루오르기를 도입한 *m*-SiP-PPDFV의 소자를 제작하여 실험하였다. 여기서 비닐렌기에 도입된 플루오르기의 전자 친화도의 효과로 인해 소자의 색 안정도를 나타내었다. 더욱이, *m*-SiP-PPDFV의 PL 스펙트럼의 최대 파장은 *m*-SiP-PPV에 비교해서 단파장 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이것 역시 비닐렌기 속에 플루오르기가 도입됨에 따라 단파장 이동 하는 경향을 실험적으로 분석할 수 있었다.

Acknowledgments. 이 논문은 2009학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임 (PKS-2009-0012000200914000)

REFERENCES

- Bernius, M. T.; Inbasekaran, M.; O'Brien, J.; Wu, W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737.
- Zhang, L.; Di, C.; Yu, G.; Liu, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7059.
- Lee, T. W.; Chung, Y.; Kwon, O.; Park, J. J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 390.
- Park, S. H.; Cho, S.; Lee, J. K.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 426.
- Song, S.; Jin, Y.; Kim, S. H.; Shim, J. Y.; Son, S.; Kim, I.; Lee, K.; Suh, H. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, *47*, 6540.
- Song, S.; Jin, Y.; Kim, S. H.; Moon, J.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7296.
- Kim, H. J.; Kim, M. J.; Park, H. D.; Lee, J. H.; Noh, S. T.; Lee, Y. C.; Kim, J. J. *Synth. Met.* **2010**, *160*, 1994.
- Wang, X.; Wang, H.; Yang, Y.; He, Y.; Zhang, L.; Li, Y.; Li, X. *Macromolecules* **2010**, *43*, 709.
- Park, Y.; Lee, J. H.; Jung, D. H.; Liu, S. H.; Lin, Y. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C.; Park, J. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5930.
- Ramsdale, C. M.; Greenham, N. C. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 212.
- Morgado, J.; Thomas, D. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 549.
- Janssen, F. J. J.; van IJzendoorn, L. J.; Schoo, H. F. M.; Sturm, J. M.; Andersson, G. G.; Denier van Der Gon, A. W.; Brongersma, H. H.; De Voigt, M. J. A. *Synth. Met.* **2002**, *131*, 167.
- Papadimitrakopoulos, F.; Konstantinidis, K.; Miller, T. M.; Opila, R.; Chandross, E. A.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1563.
- Zyung, T.; Kim, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3420.
- Ke, L.; Chen, P.; Chua, S. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 697.
- Rothberg, L. J.; Yan, M.; Son, S.; Galvin, M. E.; Kwock, E. W.; Miller, T. M.; Katz, H. E.; Haddon, R. C.; Papadimitrakopoulos, F. *Synth. Met.* **1996**, *78*, 231.
- Cumpton, B. H.; Jensen, K. F. *Synth. Met.* **1995**, *73*, 195.
- Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ogilby, P. R.; Sheats, J. R.; Clough, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10194.
- Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Cardone, A.; Martinelli, C.; Farinola, G. M.; Babudri, F.; Naso, F.; Buchel, M.; Bruno, G. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1115.
- Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Bruno, G.; Babudri, F.; Cardone, A.; Martinelli, C.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Buchel, M. *Polymer* **2008**, *49*, 4133.
- Jin, Y.; Kim, K.; Park, S. H.; Song, S.; Kim, J.; Jung, J.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6799.
- Jin, Y.; Kim, J.; Lee, S.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6711.