

순환전압전류법과 일정전류전위차법을 이용한 PBD와 PVK의 이온화에너지, 전자친화도 및 전기화학적 특성에 관한 연구

Study on The Ionization Potential, Electron Affinity and Electrochemical Property of PBD and PVK using Cyclic Voltammetry and Constant Current Potentiometry

형경우*, 최돈수**

(Kyung-Woo Hyung* and Don-Soo Choi**)

Abstract

The effects of molecular structure on the redox properties are explored by the cyclic voltammetry, constant current potentiometry and spectroscopy using the thin films of organic electroluminescence materials of Poly(N-vinylcarbazole); PVK and 2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4"-bisphenyl)-1,3,4 oxadiazole; PBD. The UV/visible absorption maxima and band gap (E_g) show at 310nm (4.00eV) and 368nm (3.37eV) for PBD, 344nm (3.60eV) and 356nm (3.48eV) for PVK, respectively. The measured electrochemical ionization potential (IP) and electron affinity (EA) of these materials are 5.87 and 2.82eV for PBD, 5.80 and 3.17eV for PVK, respectively. The electrical band gaps are 3.05eV for PBD and 2.78eV for PVK, respectively. The electrical hole gap and electron gap with respect to the first rising potentials and the inflection potentials are obtained to be 0.39V and 0.41V for PBD, 0.25V and 0.28V for PVK, respectively.

Key Words : Ionization Potential, Electron Affinity, Band Gap, TPD, PBD

1. 서론

유기전기발광 (Organic Electroluminescence) 장치에 필요한 물질의 합성과 장치구성, 구동전압 및 휘도 등에 관한 연구는 활발하지만, 전기적 특성 [이온화에너지 (Ionization Potential; IP), 전자친화도 (Electron Affinity; EA), 밴드갭 (Band gap; E_g)]에 관한 연구는 활발히 진행되고있지 않는 실정이다. 유기전기발광 물질들을 발광 장치로 구성할 때 적용되는 인자는 각 물질의 IP와 EA이다.

IP는 정공수송층 (Hole Transport Layer) 그리고 EA는 전자수송층 (Electron Transport Layer)에 영향을 준다. 주입된 전하와 정공은 IP와 EA의 차이인 E_g 에 의해 유기전기발광 소자의 조도로 나타난다. 따라서 효율적인 유기전기발광 소자를 구성하려면 발광 장치에 이용된 각 물질들의 IP와 EA 값을 알아야 한다. IP와 EA 측정방법으로 분광학적 방법과 전기화학적 방법이 있다. 분광학적 방법은 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)를 이용하여 IP를 측정 후, UV/visible 흡수분광기 (UV/visible absorption spectroscopy)를 이용하여 E_g 를 측정 후, IP와 E_g 의 차이로 EA를 구할 수 있다. 그러나 분광학적 방법은 시료상태에 따라 큰 영향을 나타낸다. UPS의 IP는 필름 시료의 정제 상태에 따라 ± 0.2 eV의 오차를 가지며, UV/visible 흡수분광기의 E_g 는 필름시료의 두께에

* : 전주대학교 자연과학부 신소재 전공

(전북 전주시 효자동 3가 1200번지,

Fax : 063-220-2054

Corresponding Author : kwhyung@jeonju.ac.kr)

** : 한국전기연구원(KERI) 지중시스템

2003년 8월 22일 접수, 2003년 10월 20일 1차 심사완료,

2003년 11월 4일 최종 심사완료

따라 피크의 폭과 바탕신호의 높이가 달라짐으로 가장자리 (edge) 값의 오차를 나타낸다. 따라서 분광학적 방법에 의한 EA는 $\pm 0.2\text{eV}$ 이상의 오차를 발생할 수 있다. 또한 UPS는 고가이므로 구비하기 힘들다는 단점이 있다.

본 연구는 전기화학적 방법과 분광학적 방법을 이용하여 PBD와 PVK의 IP, EA와 E_g 를 분석하고자 하며, 분광학적 방법은 UV/visible 흡수 분광기와 광발광 (Photoluminescence) 분광기를 이용하였으며, 전기화학적 방법은 순환전압전류법 (Cyclic Voltammetry; CV)과 일정전류전위차법 (Constant Current Potentiometry; CCP)을 이용하여 여러 가지 전기적 특성을 연구하고자 한다. PBD와 PVK의 분자 구조식은 그림 1에 나타내었다.

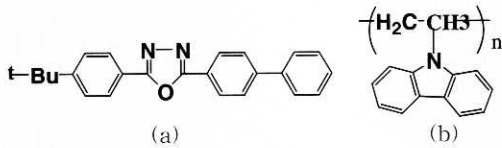


그림 1. (a) PBD 와 (b) PVK의 분자구조.
Fig. 1. Molecular structures of (a) PBD and (b) PVK.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

CV와 CCP 분석장치에 사용한 3전극은 보조전극 (Counter Electrode; CE), 작업전극 (Working Electrode; WE) 그리고 기준전극 (Reference Electrode; RE)을 이용하였으며, CE는 직경 0.8mm 백금선, WE는 삼성코닝사의 Indium Tin Oxide (ITO)와 실험실에서 유리관 위에 증착한 Al 전극을 사용하였다. RE는 직경 2mm 은선과 다공성막을 이용하여 실험실에서 직접 제작한 Ag/Ag⁺ 전극을 사용하였으며, RE의 전위 환산에 사용된 표준물질은 Aldrich Chemical Company, Inc.의 Ferrocene을 사용하였다. 유기용매는 Johnson Matthey Electronics의 acetonitrile과 DMF, DMSO 1급 시약이었으며, 지지 전해질은 TCI 사의 Bu₄ClO₄를 사용하였다.

2.2 실험장치 및 실험방법

실험에 사용된 CV와 CCP는 실험실에서 직접 제작하였으며, 분석장치의 전체적인 제어와 데이터

의 수집 및 분석은 586-PC를 이용하였고, C++로 작성된 프로그램에 의하여 CV와 CCP를 제어하였다. 실험에 사용된 분석장치의 구성은 크게 4 부분이다. 기기 장치의 제어와 데이터 처리를 위한 컴퓨터, 실험장치와 컴퓨터를 연결시켜 주고 필요한 제어신호를 발생시키는 digital 회로부분, 전극에 필요한 전위를 공급하여 주는 일정 전위기와 일정 전류기 그리고 시료의 전기화학 반응이 일어나는 전극부분으로 구성되어 있다.

실험방법에 이용한 WE는 산화반응의 측정으로 ITO 전극과 환원반응의 측정으로 Al 전극을 사용하였으며, 시료는 유기 분자 선 증착 (organic molecular beam deposition; OMBD)법을 이용하여 ITO 전극과 Al 전극에 500Å의 두께로 증착 시킨 후, 용존 산소를 제거한 전기화학 셀 (RE, CE, 유기용매, 전해질)에 담가 분석하였다. 이때 막으로 된 WE의 크기는 3cm×1cm이었다. 그리고 지지 전해질은 0.1M Bu₄NClO₄를 이용하였으며, 유기용매는 acetonitrile과 DMF를 사용하였다. Ag/Ag⁺ (0.1M AgNO₃) 전극의 SCE (포화칼로멜전극)에 대한 전위 환산은 표준물질 1×10⁻³M ferrocene을 사용하였다. CV의 전위 주사속도 (scan rate)는 150mV/s ~ 100mV/s로 하였으며, CCP의 일정 전류량 세기는 100mA ~ 10mA를 사용하였다.

전기화학적 실험방법은 3단계로 이루어졌다. 첫째, 시료의 측정단계로 시료를 WE에 필름으로 제작한 후, 전기화학 셀 (전해질, RE, CE)에 담가 분석하는 단계. 둘째, 표준물질 (ferrocene)을 이용한 Ag/Ag⁺ 전극의 SCE 전극에 대한 전위로 환산하는 단계. 셋째, 전기화학 전위에 상수 4.8을 더함으로 진공레벨 (vacuum level)에 대한 IP와 EA 값으로 변환하는 단계이다[1-5].

UV/visible 흡수분광기는 Hewlett Packard 8425A spectrometer를 사용하였으며, 광발광 (PL) 분광기는 Perkin Elmer LS50B를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PBD의 UV/visible 흡수와 광발광 스펙트라이다. UV/visible 흡수 스펙트럼의 피크는 4.00eV에서 나타났으며, 피크의 가장자리 (edge)는 3.37eV에서 나타났다. 따라서 분광학적 E_g 는 3.37eV이다. 그리고 광발광 스펙트럼은 비대칭형으로 나타났고, 피크는 2.83eV에서 나타났으며, 피크의 시작 (onset)은 3.03eV이었다.

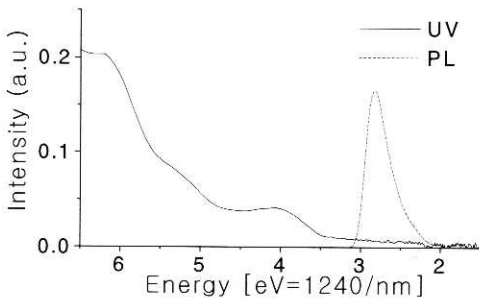


그림 2. PBD의 UV/visible과 PL 분광분석.
Fig. 2. UV/visible and PL spectra of PBD.

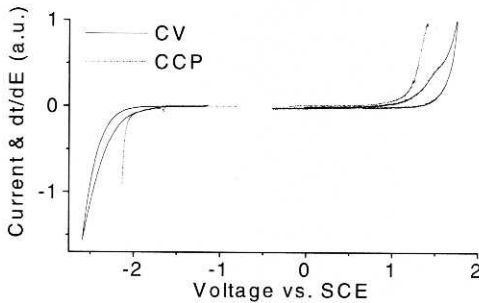


그림 3. PBD의 순환전압전류법과 일정전류전위차법.
Fig. 3. Cyclic voltammogram (CV) and constant current potentiogram (CCP) of PBD.

그림 3은 PBD의 전압법과 전위차법에 따른 곡선들이다. 잔류전류 (residual current)에서 서서히 증가되는 산화·환원반응의 확산전류 (diffusion current)는 +0.89V와 -1.76V에서 나타났으며, 이 전위들의 차이는 2.65eV로 Fig. 2에서 나타난 UV/visible의 장파장 쪽 시작지점임을 비대칭형 PL의 비교로 통해서 추측할 수 있었다. 그리고 급격히 증가하기 시작하는 두 번째 산화·환원반응은 +1.07V와 -1.98V에서 나타났으므로 두 번째 전기화학적 E_g 는 3.05eV이다. 이 값은 Fig. 2의 PL 시작 3.03eV와 거의 일치하였다. 전기화학적 방법 의한 IP는 급격히 증가하는 산화전위 +0.68V에 상수 4.8을 더함으로써 5.87eV이고, EA는 환원전위 -2.19V에 4.8을 더함으로써 2.82eV를 구할 수 있었다. 이 산화·환원반응의 시작점에 따른 변곡전위는 각각 +1.28V와 -2.17V에서 나타났으므로 전기화학적 UV/visible 피크는 3.45eV이다. PBD의 IP

와 EA에 대한 문헌 값은 각각 6.2eV와 3.1eV, 6.3eV와 2.4eV 그리고 5.9eV와 2.4eV이므로, E_g 는 3.1eV~3.9eV 사이이다[6-8]. 따라서 전기화학적 방법에 의해 구한 IP는 문헌 값과 거의 비슷하였으나, EA의 경우 문헌 값과 매우 큰 차이를 나타내었다. 이러한 큰 차이의 이유는 Fig. 4에서처럼 분광학적 E_g 와 PL의 시작점에 따른 이유와 유사하였다.

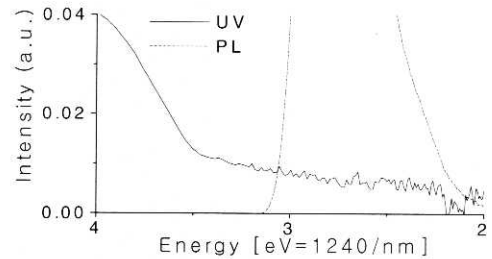


그림 4. PBD spectra의 단면.
Fig. 4. The section of PBD spectra.

그림 4에서처럼 UV/visible 바탕신호의 증가곡선과 PL 시작 사이로 볼 때 그 사이에 UV/visible 피크가 존재함을 알 수 있었다. 또한 문헌 값과 분광학적 E_g 는 세 번째 시작되는 산화·환원전위 +1.22V (6.02eV)와 -2.12V (2.68eV)의 차로 구한 3.34eV와 유사하였다. 이 시작점들에 따른 산화·환원반응의 세 번째 변곡 전위는 +1.49V (6.29eV)와 -2.32V (2.48eV)이므로, 전기화학적 UV/visible 피크는 3.81eV이다. 이 값은 Fig. 2의 UV/visible 피크 4.00eV와 0.19eV 차이를 나타내었다.

PL에 기인되는 PBD의 급격히 증가하는 전기화학적 첫 번째 산화반응 지점 +0.89V에서 두 번째 변곡점 +1.28V까지의 차로 얻은 전기화학적 정공 갭은 0.39eV이고, 환원반응 -1.76V와 -2.17V의 차로 얻은 전기 화학적 전자갭은 0.41eV이므로, PBD는 정공 (hole)과 전자 (electron)가 거의 비슷하게 공급되는 물질임을 알 수 있었다.

그림 5는 PVK의 UV/Visible 흡수와 광발광 스펙트라이다. UV/visible 흡수 스펙트럼의 피크는 4.19eV, 3.74eV와 3.60eV에서 나타났으며, 3.60eV 피크의 가장자리는 3.48eV에서 나타났다. 따라서 분광학적 E_g 는 3.48eV이다. 광발광 스펙트럼은 약간 비대칭형으로 나타났고, 피크는 3.01eV에서 나타났으며, 그 피크 시작은 3.41eV이었다.

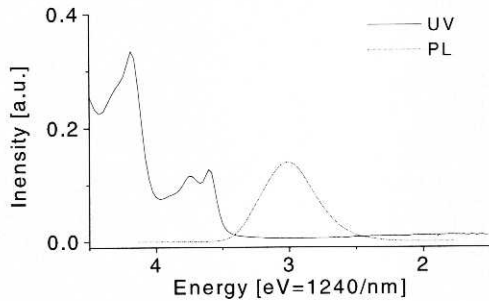


그림 5. PVK의 UV/visible과 PL 분광분석.
Fig. 5. UV/visible and PL spectra of PVK.

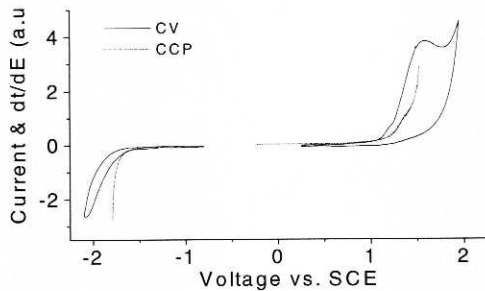


그림 6. PVK의 순환전압전류법과 일정전류전위 차법.
Fig. 6. Cyclic voltammogram (CV) and constant current potentiogram (CCP) of PVK.

표 1. PBD와 PVK의 전위.

Table 1. The potentials of PBD and PVK.

		PBD		PVK	
		Ox.	Red.	Ox.	Red.
1st	Electrical E_o^1	+0.89V	-1.76V	+1.00V	-1.63V
	Electrical UV_{Max}^2	+1.10V	-2.01V	+1.10V	-1.76V
2nd	Electrical E_o^1	+1.07V	-1.98V	+1.07V	-1.71V
	Electrical UV_{Max}^2	+1.28V	-2.17V	+1.18V	-1.86V
3rd	Electrical E_o^1	+1.22V	-2.12V	+1.18V	-1.77V
	Electrical UV_{Max}^2	+1.49V	-2.32V	+1.32V	-1.99V
4th	Electrical E_o^1	+1.51V	-2.23V	+1.49V	-
	Electrical UV_{Max}^2	+1.73V	-2.51V	-	-

¹Electrical E_g : the rising point of current due to a reaction of oxidation and reduction.

²Electrical UV_{Max} : the decreasing point of current due to a reaction of oxidation and reduction.

그림 6은 PVK의 전압법과 전위차법에 따른 곡선들이며, Table 1은 Fig.3과 Fig. 6에서 얻은 곡선들의 시작전위와 변곡전위의 값들이다. 그림 6에서 처럼 초기 확산전류는 산화반응의 경우 +1.00V에서, 환원반응은 -1.63V에서 나타났으며, 그 전위의 차는 2.63eV이었다. 그리고 확산전류가 급격히 증가하는 산화반응과 환원반응은 +1.07V와 -1.71V에서 나타났으므로 전기화학적 IP는 5.80eV이고, EA는 3.17eV이며, E_g 는 2.78eV이었다. PVK의 IP와 EA 분현 값은 각각 5.8eV와 2.3eV[9], 6.0eV와 2.5eV[10] 그리고 6.1eV와 3.1eV[11]이므로 E_g 는 3.5eV와 3.0eV이다. 전기화학적 E_g 와 문헌 값 E_g 3.0eV의 차이는 세 번째 시작되는 산화·환원전위 +1.18V (5.98eV)와 -1.77V (3.03eV)의 차로 구한 2.95eV와 유사하였다. 그리고 이 시작점들의 산화·환원반응의 변곡점은 +1.32V (6.12eV)와 -1.99V (2.81eV)이므로 전기화학적으로 얻은 UV/visible 피크는 3.31eV로 나타났다. 그 이외에 네 번째 시작되는 산화전위는 새로운 피크로 +1.49V에서 나타났으나, 환원전위의 경우 측정 전위의 한계로 측정할 수 없었다. 급격히 증가하는 산화반응 지점 +1.07V에서 변곡점 +1.32V까지의 차로 얻은 전기화학적 정공갭은 0.25eV이고, 환원반응 -1.71V와 -1.99V의 차로 얻은 전기화학적 전자갭은 0.28eV로, 전자 (electron)와 정공 (hole)의 공급이 거의 비슷하였다.

4. 결론

PBD의 전기화학적 IP와 EA는 각각 5.87eV, 2.82eV이었으며, 전기화학적 분석에 따른 정공갭 0.39eV와 전자갭 0.41eV의 차는 유사하였다. PVK의 전기화학적 IP와 EA는 각각 IP는 5.80eV와 3.17eV이었으며, 전기화학적 정공갭 0.25eV과 전자갭 0.28eV도 서로 비슷하였다.

참고 문헌

[1] B. H. Sohn, K. Kim, D. S. Choi, Y. K. Kim, S. C. Jeoung, and J. I. Jin. "Synthesis and luminescence properties of poly [2-(9,9-dihexylfluorene-2-yl)-1,4-phenylenevinylene] and its copolymers containing 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylenevinylene units", *Macromolecules*, Vol. 35, p.

- 2876, 2002.
- [2] Y. H. Kim, D. C. Shin, B. K. An, S. Y. Park, D. S. Choi, Y. K. Kim, and S. K. Kwon, "Synthesis and Light Emitting Properties of Poly (Biphenylenevinylene) Derivative with Bulky Substituent", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 377, p. 105, 2002.
- [3] Y. H. Kim, J. H. Ahn, D. C. Shin, J. H. Kim, Y. W. Park, D. S. Choi, Y. K. Kim, and S. K. Kwon, "Synthesis and characterization of new poly(terphenylene vinylene) derivative as blue emitting material", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 22, No. 11, p. 1181, 2001.
- [4] Y. K. Kim, S. W. Pyo, D. S. Choi, H. S. Huc, S. H. Lee, Y. K. Ha, H. S. Lee, J. S. Kim, and W. Y. Kim, "Chlorine effect on electroluminescence of Tb complexes", *Synthetic Metals*, Vol. 111-112, p. 113, 2000.
- [5] D. S. Choi, Y. K. Kim, and J. W. Lee, "Development of electrode for organic EL materials by cyclic voltammetry", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, Vol. 349, p. 399, 2000.
- [6] K. H. Choi, D. H. Hwang, H. M. Lee, L. M. Do, and T. Zyung, "Electroluminescent behaviors of polymer/organic heterostructure devices", *Synth. Met.*, Vol. 96, p. 123, 1998.
- [7] J. Pommerehne, H. Vestweber, Y. H. Tak, and H. Bassler, "Transient electroluminescence from single- and double-layer light-emitting diodes (LEDS) based on polymer blends", *Synth. Met.*, Vol. 76, p. 67, 1996.
- [8] Y. Ohmori, Y. Hironaka, M. Yoshida, A. Fujii, and K. Yoshino, "Enhancement of electroluminescence intensity from dye-doped poly(3-alkylthiophene) light emitting diode with different alkyl-side-chain length", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, p. 4105, 1996.
- [9] M. Hamaguchi, A. Fujii, Y. Ohmori, and K. Yoshino, "Multilayer polymer electroluminescent devices: Color-variable emission through charge carrier confinement", *Synthetic Metals*, Vol. 84, p. 557, 1997.
- [10] D. O'Brien, A. Bleyer, D. G. Lidzey, and D. C. Bradley, "Efficient multilayer electroluminescence devices with poly (*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenevinylene) as the emissive layer", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82 (5), p. 2662, 1997.
- [11] Guangming Wang, Chunwei Yuan, Zuhong Lu, and Yu Wei, "Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host", *J. Luminescence*, Vol. 68, p. 49, 1996.