일반총설

래더형 페닐렌(Ladder-Type Phenylenes)에 기초한 물질의 합성과 특성

양창덕

1. 서론

유기 공액계 물질 중 페닐렌(phenylene)에 기초한 화합물이 우수한 광, 전기적 특성을 보임에 따라 전기, 전자 소자의 응용(예: 발광다이오드(light emitting diodes, LEDs),[1] 고분자 레이저,[2] 전계효과 트랜지스터(field effect transistors, FETs),[3] 태양전지(solar cells)[4])에 활발이 연구되어 왔다. 현재 유기발광다이오드 소자의 실용화를 위해서 안정한 청색 발광성 물질의 개발이 절실히 필요하다.[5] 폴리파라페닐렌(poly(*para*-phenylene), PPP)**(그림 1)**의 불용해성으로 인해 가공상에 문제점을 초래하여 용해성 치환체를 지닌 PPPs가 다양한 방법에 의해 제조되었다.[6] 그러나, 치환체들간의 입체 장해성(steric interactions)은 주사슬을 이루고 있는 벤젠들의 평면 뒤틀림 현상(out-of-plane torsion)을 일으키기 때문에 고분자의 비원활한 공액 시스템을 야기함에 따라 청색이 아닌 보라빛 발광을 보이게 된다.[7] 페닐린에 기초한 연구는 원래의 PPP의 광, 전기적 특성을 그대로 유지하면서 가공성을 지닐 수 있는 물질을 개발하는데 초점이 맞춰져 왔다. 그 목적을 위한 가장 좋은 방법이 용해성 치환체를 일부 벤젠 또는 모든 벤젠들을 연결시키는 브릿지(bridges)상에 도입하는 방법이 연구되어 왔다.

그 동안 다양한 브릿지 형태가 주사슬의 벤젠들을 연결하기 위해 사용되어 왔다. 그 중에서 메틴(methine, 단일탄소) 브릿지는 가장 일반화된 연결방식이며, 두 개 탄소 브릿지로 에탄(ethane) 또는 에텐(ethene)의 연결방식이 응용되어 왔다. 메틴과 에텐 브릿지는 이웃하고 있는 벤젠들간의 비틀림 각이 0°인 반면, 에탄 브릿지에 의한 벤젠들은 그 각이 20°로 나타난다 (**그림 1**). 탄소 브릿지를 대신해서 질소를 이용한 브릿지 형태도 사용되었고, 그 비틀림 각은 0°로 알려져 있다. 탄소 브릿지 경우 두 개의 용해성 치환체를 브릿지상에 도입 가능한 반면에 질소 브릿지 경우에는 단지 한 개의 용해성 치환체만이 도입 가능하다. 그러므로 용해성의 감소가 야기되며 또한, 탄소원자보다 질소원자의 큰 전기음성도로 인해 전기, 전자기적 특성 변화를 보이게 된다.

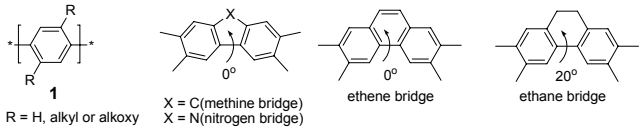


그림 1. PPPs and various LPPPs.

그리고, 브릿지 정도 즉, 모든 벤젠들이 브릿지된 래더형 폴리파라페닐렌(ladder-type poly(*para*-phenylene)s, LPPPs) 또는, 일부분만이 브릿지된 부분래더형 폴리파라페닐렌(step-ladder-type poly(*para*-phenylene)s, SLPPPs)에 따라 독특한 특성 변화를 초래할 수 있다. 래더형 폴리파라페닐렌은 반응성기를 지닌 중간 물질의 고분자 변화과정을 통해 얻게 된다. 그러므로, 정량적으로 완전한 합성반응이 이루져야만 최종 고분자구조에 결점을 없앨 수 있다. 이와 같은 이유로 인해 명확한 단량체로부터 최종 고분자가 제조 가능한 부분래더형 폴리파라페닐렌(예: 폴리플루오렌(polyfluorenes, PFs)과 폴리2,7-카바졸(poly(2,7-carbazole)s)에 더 관심을 보이고 있다. 본 총설에서는 브릿지 형태(메틴, 에탄, 에텐), 브릿지 정도(래더형 페닐렌, 부분래더형 페닐렌), 이종원소(질소, 실리콘, 황) 브릿지에 따른 다양한 특성변화를 알아보겠다.

2. 본론

2.1 래더형 페닐렌

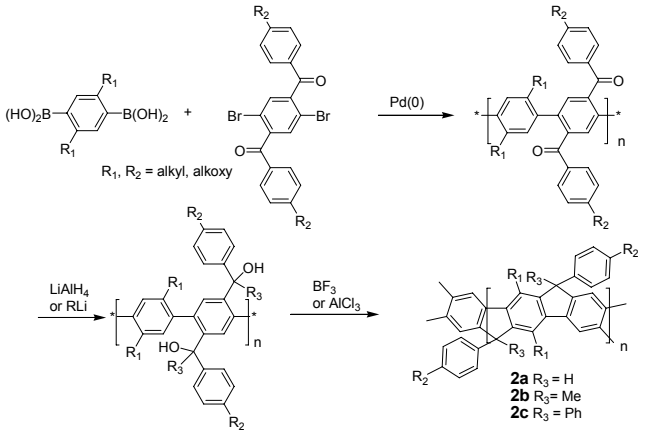
메틴 브릿지를 지닌 래더형 폴리파라페닐렌 **2**는 AA-BB 스즈끼 축합중합(Suzuki polycondensation)하여[8] 얻어진 폴리디아실페닐렌-페닐렌(poly(diacylphenylene-*co*-phenylene))을 사용한 고분자 변환과정에 의해 합성된다(**Scheme 1**).[9-11] 다시 말해서, 먼저 리튬 첨가나 환원반응에 의해 폴리알코올(polyalcohol)이 형성되고 다시 프

양창덕

1999	충남대학교(학사)
2001	충남대학교(석사)
2002	효성연구소 물성연구팀(연구원)
2006	Max-Planck Institute for Polymer Research 화학과(박사)
2006~2009	Univ. of California, Santa Barbara 화학과(Post-doc)
2009~현재	울산과학기술대학교 에너지공학부 조교수

Synthesis and Characterization of Materials Based on Ladder-Type Phenylenes

울산과학기술대학교 에너지공학부(Changduk Yang, School of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science & Technology (UNIST), #100 Banyeon-ri, Eonyang-eup, Ulju-gun, Ulsan City 689-805, Korea)
E-mail: yang@unist.ac.kr



Scheme 1. Synthesis of methine-bridged LPPPs.

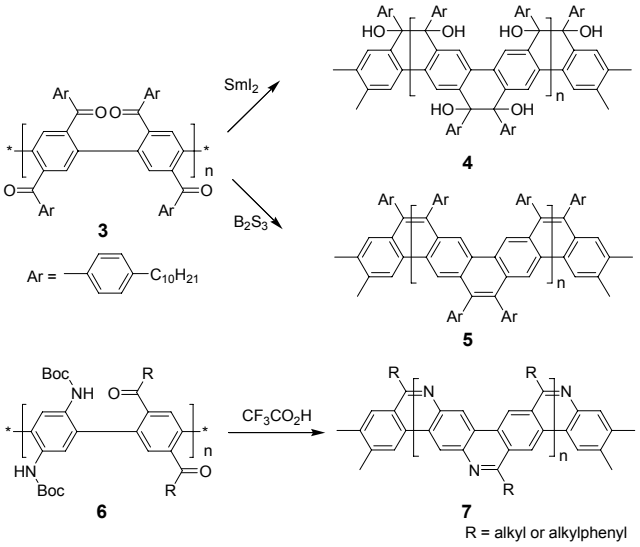
리델-크래프트(Friedel-Crafts)반응에 의해 환 형성을 이룸으로써 최종 물질을 얻게 된다. NMR 분석을 통해 이 고분자들의 불완전 환 형성이 1% 이하임을 확인할 수 있었지만, X-ray나 광산란 분석상에서 래더형 고분자에서 볼 수 있는 강인한 리본형태 구조가 아닌 6.5 nm의 영속길이(persistence length)를 지닌 웜형태 구조(worm-like)가 관찰되었다. 이는 최종 고분자 내에서 환 형성이 완전하지 않음을 말해준다.[12,13]

래더형 고분자는 최대흡수(대략 440-450 nm)와 최대 빛발광(photoluminescence(PL), 450-460 nm) 파장을 나타내고, 고분자 주사슬의 강인성 때문에 흡광 및 발광 스펙트럼에서 작은 스톡스 이동(Stokes shift), 날카로운 밴드형태, 명확한 진동 해상도(vibrational resolution)를 보였다.[14] 그리고, 래더형 고분자의 구조적 특성으로 인해 비발광손실(non-radiative decay)이 급격히 감소되고, 이는 아주 높은 형광 효율성(대략 90%)을 갖게 했다.[15] 이로 인해 청색용 발광디스플레이 물질로 큰 각광을 받았다. 그러나, 이 고분자들은 필름상에서 600 nm 정도의 노란색 발광밴드 형성과 열처리과정에서 청색 발광빛의 손실을 가져왔다. 그러므로, 청색용 발광소자를 위한 이런 고분자 물질의 사용은 소자 구동상에서 불안정하고 노란색 전기발광(electroluminescence(EL))이 나타났다.[16, 17] 이 장파장 발광은 초기에는 고체상태에서의 뭉침(aggregation)에 의한 것으로 추정되었지만, 최근 연구결과에 따르면 이것은 화학적 결함(defect) 즉, 메틴 브릿지상에 케톤(ketone) 형성에 의한 것으로 제안되었다(참조 **Scheme 3**).[18]

에탄 브릿지를 지닌 래더형 고분자 **4**는 폴리디아실페닐렌(poly(diacylphenylene)) **3**의 SmI_2 처리에 의해 합성되었다(**Scheme 2**).[19] 이 고분자 물질은 용액상태(λ_{max}=459nm)와 고체상태(λ_{max}=482 nm)에서 청색-녹색의 발광빛을 보였다. 이와 같이 고분자 **4**가 메틴 브릿지 고분자에 비해 약간 큰 스톡스 이동을 보임은 강인성이 감소하였음을 의미한다. 반면에, 고분자 **3**의 B_2S_3 처리에 의해 에텐 브릿지 고분자 **5**를 얻어 수 있었다.[20,21] 이 물질은 필름상태에서 청색-녹색 형광(λ_{max}=478 nm), 형광 효율성의 감소, 뭉침 현상에 의한 장파장 형광 밴드를 나타내었다.

에텐 브릿지 래더형 고분자의 유사체로 아자-래더형 고분자(aza-substituted ladder polymer) **7**이 폴리아민 **6**의 산처리에 의해 만들어졌다.[19,22] 그러나, 이 반응에 대한 선택성과 불완전성의 문제가 제기되고 있다.

지금껏 살펴본 바와 같이 래더형 고분자는 우수한 광, 전기적 특성



Scheme 2. Synthesis of ethane- and ethene-bridged LPPPs.

(작은 스톡스 이동, 명확한 진동 해상도, 높은 형광 효율성)을 가지고 있지만, 고분자 반응을 통하여 최종 물질이 얻어짐으로 구조상 결점을 일으킬 수 있다. 따라서, 광, 전기적 소자에 응용시 화학 구조적 결함에 따른 문제점을 야기하게 되었다. 결과적으로 최근에는 합성이 용이하고 고분자 중간체의 합성과정을 배제할 수 있는 부분래더형 고분자에 과학적 관심이 집중되고 있다. 다음에는 부분래더형 고분자에 대해서 알아 보겠다.

2.2 탄소 브릿지 부분래더형 페닐렌

부분래더형 고분자는 광, 물리적 성질이 래더형 고분자들과 비슷하고, 화학구조가 명확한 단량체로부터 최종 고분자를 얻을 수 있음에 따라 래더형 고분자에 비해 구조적 결함을 극소화할 수 있다. 또한, 이 물질들은 다양하게 브릿지 정도를 조절하여 광학특성의 변화를 줄 수 있다. 예로써, 폴리플루오렌(PFs, **8**)의 최대 발광 파장은 대략 420 nm,[23] 폴리인데노플루오렌(polyindenofluorenes, PIFs, **9**)은 대략 430 nm,[24] 폴리래더형 테트라페닐렌(poly(ladder-type tetraphenylene)s, **10**)과[25] 폴리래더형 펜타페닐렌(poly(ladder-type pentaphenylene)s, **11**)은[26] 대략 440-450 nm로 브릿지 정도가 증가함에 따라 장파장 쪽으로 이동현상을 보였다(**그림 2**).

2.2.1 폴리플루오렌(Polyfluorenes, PFs)

높은 발광 효율성과 합성의 용이성으로 폴리(9,9-디알킬폴리플루오렌)(poly(9,9-dialkylfluorene)s, PDAFs, **그림 2**)이 가장 광범위하게 연구되어 왔다. 이 고분자의 합성은 염화철(III)을 사용한 산화반응,[27, 28] 스즈끼 축합중합과[8] 야마모토 축합중합(Yamamoto polycondensation)[29]이다.

PDAFs의 주발광 밴드는 대략 420-425 nm의 보랏빛-청색을 띤다. 직쇄형 알킬 치환체(*n*-alkyl substituents)를 지닌 PDAFs는 두 개의 열방성 네마틱 액정상(nematic liquid crystalline phases)을 보이고, 액정상은 치환체의 종류와 길이에 따라 변화함을 보였다.[30,31] 예를 들어, 알킬사슬이 길어짐에 따라 전이온도가 낮아지는 현상이 나타났고,[30] 큰 가지화(branched) 알킬사슬이 도입된 고분자는 액정상이 나타나지 않는다.[32, 33]

고분자 중간체 반응과정 없이 명확한 단량체로부터 제조된 부분래더형 고분자 PDAFs도 래더형 고분자 **2**와 비슷하게 열처리나 발광소자

구동상에서 530 nm의 원치 않는 장파장 밴드가 나타났다.[23,34-36] 이 불안정성은 초기에 여기자(excimers)에 의한 것으로 추정되었으나,[37,38] 최근에는 불완전하게 알킬레이트(alkylation)된 단량체의 산화에 의한 플루오레논(fluorenone) 형성으로 보고되었다.[34,39,40] 그 후자 이론은 고분자 PDAFs가 진공상 열처리에서는 이런 장파장 형광밴드가 나타나지 않았고, 공기상의 열에서는 빠르게 530 nm 장파장 형광밴드가 나타남으로 크게 뒷받침 되었다.[41] 이런 공기산화에 의한 플루오레논 결점형성에 대한 논리적인 메커니즘이 **Scheme 3**과 같이 도식화 된다.[34,39,42]

이 문제점을 해결하기 위해서 고순도의 단량체 합성,[43] 전하 트랩(charge trapping) 물질의 블렌딩(blending),[44] 칼슘 캐소드(calcium cathodes) 사용 등[45] 다양한 방법이 적용되어 왔다. 이런 연구들 중에서 가장 범용적으로 사용된 것은 화학적 구조 개질을 통한 방법이다. 예를 들어, 가교결합기를 지닌 고분자 **12**와[46] 큰 치환체(사이클로헥실기(cyclohexyl groups), 폴리헤드럴 실록산(polyhedral siloxanes), 덴드리머(dendrimer))를 가진 고분자에서[47-50] 장파장 밴드가 감소하였다(**그림 3**).

이와 같이 치환체로 덴드리머의 도입을 통해 안정성을 높일 수 있음이 보고됨에 따라 IBM에서 제1세대, 제2세대, 제3세대형 덴드론(dendron) 치환체를 지닌 고분자 **13**과 그 공중합체 **14**시리즈들이 개발되었다(**그림 3**).[51] 그러나, 이런 큰 치환체는 고분자화 반응상에서 입체장애를 일으켜 높은 분자량의 물질을 얻는데 문제점을 보이고, 소자의 장시간 구동상에서 벤질릭 연결(benzylic linkage) 부분에 산화로 추정되는 불안정성이 여전히 보였다.

이를 극복하기 위해서, 덴드론이 직접적으로 브릿지에 도입된 고분자 **15a**가 개발되었다.[52] 이 고분자는 아주 좋은 열 안정성을 지닌 청색 전기발광 물질로 밝혀졌다.[53] 안정한 청색 발광은 아릴페닐기(arylphenyl groups)을 지닌 폴리디아릴플루오렌(diarylfluorene, **15b**)에서도 보였다. 이는 커다란 덴드리머가 장파장 발광 밴드를 축소시키는데 반드시 필요한 것이 아니란 것을 의미한다. 덴드리머사슬을 지닌 단량체는 큰 치환체간에 의한 입체 장해로 인해 높은 분자량의 고분자를 얻기 어렵고, 싱글렛-트리플렛 퀜칭(singlet-triplet quenching)의[54] 증가때문에 발광다이오드 소자의 효율성 감소를 야기하였다. 이 때문에 소자의 안정화를 위해 페닐렌 치환체의 도입에 대한 연구가 활발히 진행됐다. 이와 같은 연구의 일환으로 스피로비플루오렌(spirobifluorenes, **16-18**, **그림 4**)에 기초한 고분자 물질이 개발되었고 이는 아주 뛰어난 안정성 청색발광물질로 보고되었다.[55,56]

폴리플루오렌에 기초한 안정한 청색 발광 고분자는 안트라센(anthracene)과 공중합을 통해서도 이루어질 수 있음이 보고되었다. 15%의 안트라센 단위체를 함유한 폴리플루오렌 공중합체 **19**는 장시간 동안 열에 안정한 청색 발광(λ_{max}=455 nm)을 나타냈다.[57] 이것은 여기자가 안트라센 단위체에 트랩(trap)되어서 결점부분으로의 이동을 감소시켜 안트라센 단위체 안에서 발광하기 때문이다.

PDAFs의 공기에 대한 불안정성 외에 또 다른 문제점은 이 물질의 낮은 HOMO와 높은 LUMO 때문에 표준 전극으로부터 전하주입이 비효율적이다라는 것이다.[23] 여기서, 전자 주입(electron injection)의 문

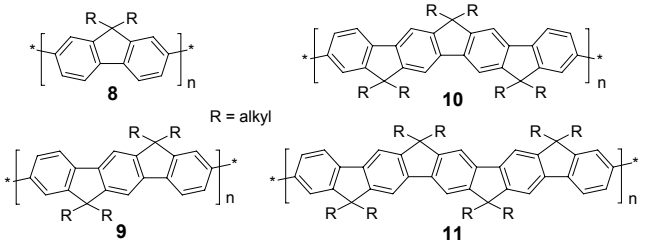
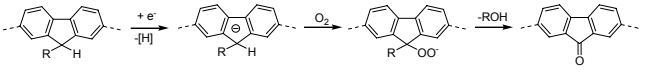


그림 2. Step-ladder polyphenylenes with methine bridges.



Scheme 3. Proposed mechanism for formation of fluorenone defects in PDAFs.

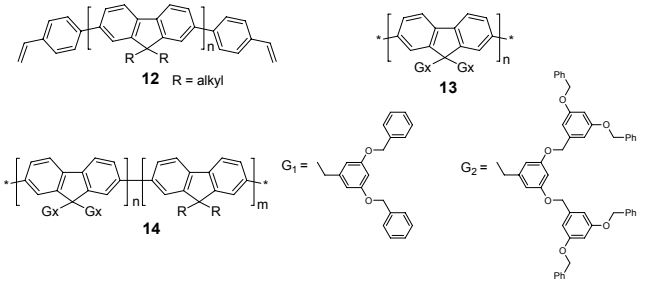


그림 3. Cross-linkable end group PFs and PFs with dendrimer side-chains.

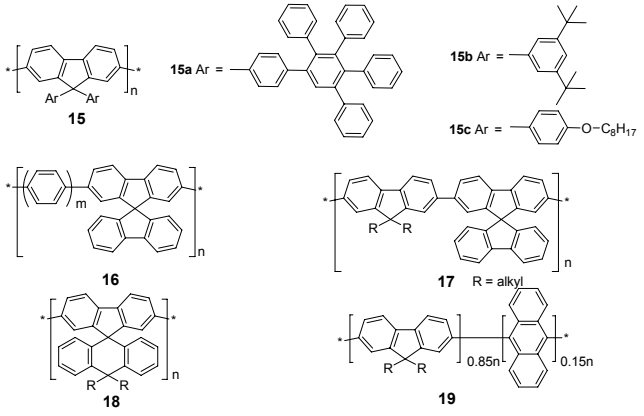


그림 4. Stable blue emitting materials based on PFs.

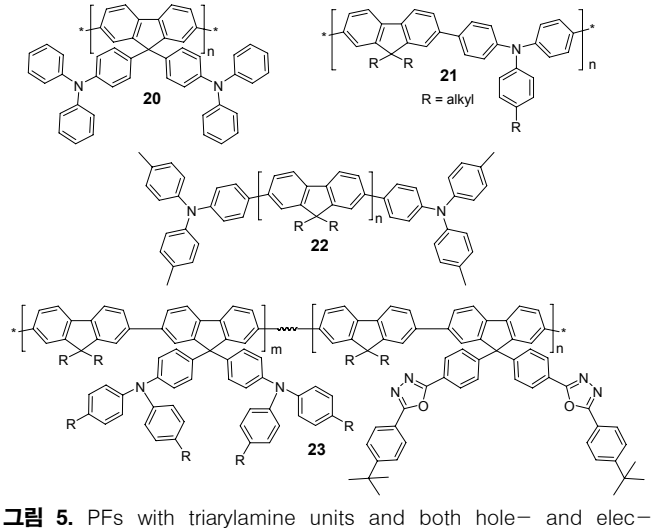


그림 5. PFs with triarylamine units and both hole- and electron-accepting side-groups.

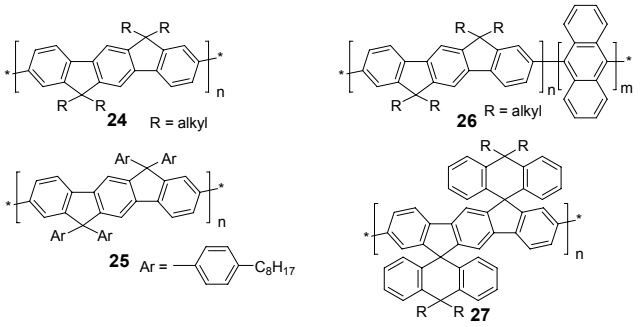


그림 6. Indenofluorene-based materials.

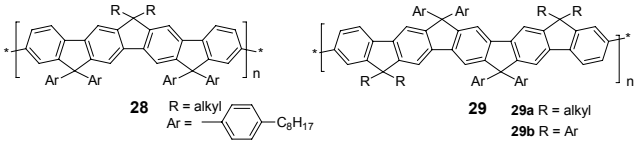


그림 7. Poly(ladder-type tetraphenylene)s and poly(ladder-type pentaphenylene)s.

제는 낮은 일함수 금속(work-function metals)인 칼슘을 캐소드로 사용하여 극복할 수 있다. 전공 주입(hole injection)은 트리아릴아민(triarylamine) 단위체를 치환체 말단 또는 주사슬에 도입함으로 향상될 수 있다 (**20-22**, **그림 5**).[58-62] PDAFs의 전자 수용능력은 전자-받게 작용기(예:디아릴옥사디아졸(diaryloxadiazoles))를 주사슬이나 말단에 도입함으로 향상될 수 있다.[63-65] 더 나아가, 전공과 전자를 동시에 수용 가능한 작용기들을 도입한 공중합체 **23**이 개발되었고, PDAFs **8**과 비교시 전기발광 효율성이 많이 향상되었다.

2.2.2 폴리인데노플루오렌(Polyindenofluorenes, PIFs)

야마모토 중합에 의해 합성된 폴리테트라알킬인데노플루오렌((poly-tetraalkylindenofluorene)s, PIFs, **24**, **그림 6**)은 PFs와 비교시 비슷한 광학특성(청색 발광)을 보였지만, 약간의 차이점(장파장 이동(red-shift), 높은 전이 온도 및 약간 더긴 영속길이(8 nm))을 나타냈다.[24,66] PIFs의 발광 안정도는 PFs와 많은 유사성을 보였다. 고분자 **24**를 사용한 발광다이오드 소자에서 장파장 녹색발광 형성과 발광강도가 급격히 감소하는 불안정도를 보였다. 이 고분자나 공중합체들로부터의 과량의 녹색발광은 PFs에서와 마찬가지로 고분자사슬의 배열에 의한 뭉침이나 플루오레논 결점에 의한 것이다.[67] 따라서, PFs에 안정성 부여를 위한 방법(안트라센과의 공중합물과 아릴치환기 도입)이 안정한 PIFs를 위해 적용되었다(**25, 26**, **그림 6**).[68-70] 또한, 두 개의 브릿지상에서 스피로 연결형태를 지닌 고분자 **27**도 안정한 청색(λ_{max}=445 nm)을 나타내었다.[71]

2.2.3 메틴 브릿지를 지닌 래더형 페닐렌

PIFs로부터의 발광빛은 여전히 청색이라기보다는 보라-청색 발광이고, 더 완전한 청색을 얻기 위해서, 더 긴 공액 시스템인 폴리래더형 테트라페닐렌(poly(ladder-type tetraphenylene), **27**(λ_{max}=442 nm))과 폴리래더형 펜타페닐렌(poly(ladder-type pentaphenylene), **28**(λ_{max}=445 nm))이 각각 합성되었다(**그림 7**).[25,26] 고분자 **28**의 발광특성(아주 작은 스톡스 이동, 명확한 발광밴드, 강한 강인성)은 LPPPs와 매우 흡사하고,[66] 다른 PFs계 물질과 마찬가지로 아릴 치환체의 도입(고분자 **29b**)으로 소자상에서 좋은 안정성을 부여할 수 있었다.[72]

2.2.4 다른 브릿지 형태에 기초한 부분래더형 페닐렌

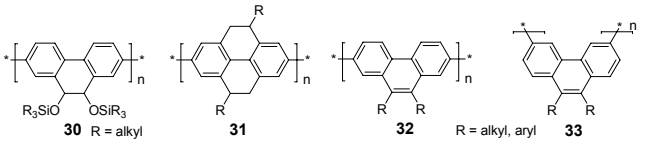


그림 8. Poly(9,10-dihydrophenathrene)s, poly(tetrahydropyrene)s, and 2,7- and 3,6-polyphenanthrene.

PFs의 유사체 일종이지만, 에텐 브릿지를 지닌 폴리(9,10-디히드로페넌쓰렌)(poly(9,10-dihydrophenathrene)s) **30**의 최대 발광 파장은 λ_{max}=431 nm로 PFs(λ_{max}=428 nm)와 비슷한 값을 나타냈다.[73] 반면에, 폴리테트라히드로피렌(poly(tetrahydropyrene)s) **31**은 두 개의 페닐(biphenyl)사이에 두 개의 에틴 브릿지를 가지고 있고, 그 벤젠 사이에 뒤틀림각(torsion angle)이 약 20° 이다(**그림 8**). 고분자 **31**은 용해상태에서 청색 발광빛 λ_{max}=425 nm, 필름상태에서 청색-녹색빛 λ_{max}=457 nm 값을 보였고, 이는 이 물질이 고체상태에서 뭉침현상이 현저하게 일어나고 있음을 나타낸다.

페넌쓰렌(phenanthrene)은 두 개의 페닐사이에 한 개의 에텐 브릿지를 가지고 있다. 야마모토와 스즈끼 축합반응을 통해서 주사슬이 PPP 형태인 2,7-폴리페넌쓰렌 **32**와 PPV 형태인 3,6-폴리페넌쓰렌 **33**이 각각 합성되었고, 이 물질들은 비슷한 청색 빛발광과 전기발광(λ_{max}=400-425 nm)을 나타냈다.[74]

2.3 질소 브릿지를 지닌 부분래더형 페닐렌

탄소를 대신한 질소를 브릿지에 도입은 고분자의 화학적, 전기적 특성변화를 유도할 수 있다. 특히, 탄소보다 높은 질소 원자의 전기 음성도에 의해 PFs계 고분자에 비해 산화 포텐셜를 낮게 할수 있고 이는 HOMO를 높게 한다. 게다가 벤젠의 반응성에 변화를 주게 된다.

2.3.1 폴리카바졸(Polycarbazoles)

카바졸(carbazole)은 플루오렌의 등전자적(isoelectronic) 구조이지만, 브릿지에 도입된 질소 원자로 인해 카바졸 단량체상의 3번과 6번 위치에서 선택적 전자친화 반응을 하게 한다. 결과적으로 플루오렌 단량체로부터 제조된 고분자는 2,7-공액 시스템이지만, 카바졸은 자연적으로 3,6-공액 고분자가 형성된다. 그 질소의 전기적 효과로 인해 폴리카바졸이 좋은 전공-받게 물질 또는 전공-전송 물질로 사용될 수 있는 잠재력을 가지게 된다. 그러므로, 최근에 폴리카바졸에 기초한 물질의 다양한 응용소자가 많이 보고되고 있다.[75,76]

폴리(*N*-알킬-3,6-카바졸)(poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s **34**는 쉽게 3,6-할로겐 단량체로부터 환원 커플링에 의해 합성될 수 있고 효율적인 공액 시스템의 형성으로 인해 청색-녹색 발광(λ_{max}=470 nm)을 나타낸다(**Scheme 4**).[77] 이 고분자들의 높은 트리플 에너지 레벨 때문에 3,6-카바졸 단위체를 함유한 고분자는 청색 또는 녹색인광 염료에 대한 호스트(host) 물질로도 관심을 받게 됐다. 이는 매우 높은 효율성 발광다이오드 소자를 얻기 위한 잠재적인 방법을 제공할 수 있을 것으로 기대된다.[78]

카바졸 단위체는 3,6-위치에서 선택적 전자친화 반응을 하기 때문에 카바졸로부터는 폴리(2,7-카바졸)을 만들 수 없다. 그러므로, 카도간 환원(Cadogan reduction)에 의한 환 형성 반응을 통해 2,7-디브로모카바졸(2,7-dibromocarbazole) 단량체를 얻은 후 야마모토 반응으로 폴리(2,7-카바졸)을 얻게 된다(**Scheme 4**).[79-84] 폴리카바졸은 질소 브릿지에 단지 한 개의 용해성 치환체를 도입할 수 있음에 따라 용해성이 PFs에 비해 떨어져 가공성의 향상을 위해서는 긴 가지형 알

킬사슬의 도입이 필요하다.[83,85]

발광다이오드 소자 구동상에서 폴리(*N*-알킬-2,7-카바졸) **35**는 녹색 발광이 없이 안정한 청색 발광특성을 나타냈지만, 전기발광 효율성이 높지는 않았다.[79,82,86] 또한, 2,7-폴리카바졸 **35**를 전자-주게 물질로 유기박막 태양전지 소자의 제작과 그 효율성(0.6%)이 보고됨으로 잠재적 응용 가능성을 한층 더 높였다.[85]

2,7-카바졸에 기초한 고분자 물질의 응용상에 문제점은 여전히 3,6-위치에 높은 반응성으로 인해 전해 조건(electrolytic condition)에서 불안정하게 되므로 소자의 생명이 짧아지게 된다.[83] 이런 문제점을 해결하기 위한 방법으로 카바졸 단위체의 3,6-위치에 탄소나 질소 브릿지 연결방식이 고려되었다.

2.3.2 다수의 질소 브릿지를 지닌 부분형 페닐렌

여러 개의 질소원자 브릿지를 포함한 래더형 페닐렌 물질은 래더형 아닐린(anilines) 분자 구조형태를 띠고 있다. 아닐린 고분자가 좋은 전도성을 가지고 있으므로, 다수의 질소 브릿지를 가진 페닐렌 물질은 높은 전하 이동도(charge-carrier mobilities) 및 좋은 FET 특성을 나타낼 거라 생각할 수 있다.[3] 현재까지 네개의 질소 브릿지까지된 부분래더형 아닐린의 물질이 합성되었다.[87] 카도간 환원을 통한 환 형성시 이성질체의 발생과 낮은 수율이 다수의 질소 브릿지 페닐렌 합성에 어려움으로 볼 수 있다. 이 문제점은 피셔 인돌화반응(Fischer indolization)을 통한 단량체 제조방법으로 해결점을 제시하였다.[88-90]

공액 시스템이 다른 형태 즉, 메타(meta)연결 고분자 **36**과 파라(para)연결 고분자 **37**이 야마모토 반응에 의해 각각 보고되었고, FET 특성 분석이 이루어졌다(**그림 9**).[88] 고분자 **36**에 대한 FET에서 전하 이동도(charge carrier mobility)가 보인 반면에 고분자 **37**은 FET에 대한 활성값이 나타나지 않았고, 산화 도핑된 상태에서 **36**(0.04 S/cm)이 **37**(0.0002 S/cm)에 비해 높은 전도도를 보였다(**그림 9**).[91] 또한, 질소 브릿지가 더 도입된 메타연결 고분자 **38**과 파라연결 고분자 **39**도 합성되었고, 이 물질들도 마찬가지로 전도성이 메타연결 고분자가 더 높게 측정되었다(**38**=0.5 S/cm, **39**=0.04 S/cm).[91] 질소 브릿지(질소원자가 4개)가 가장 긴 래더형 파라 아닐린 형태의 단분자 **40**이 합성되었고, 높은 강인성, 공기중의 산화에 대한 높은 안전성(산화포텐셜=0.58)을 나타내었다. 이처럼 질소 브릿지가 길어짐에 의해 독특하고 우수한 광, 전기적 특성을 부여할 수 있음에 따라 고분자 주사슬 전체가 질소 브릿지된 폴리페닐렌 **41**이 설계되었으나 아직까지 그 합성법 및 특성이 보고되지는 않았다. 이런 고분자의 광, 전기적 특성을 간접적으로 보기 위해서 질소와 탄소가 혼합된 혼성래더형 고분자가 연구되기 시작했고, 다음에서 다뤄 보겠다.

2.4 탄소, 질소 브릿지 혼성래더형 페닐렌

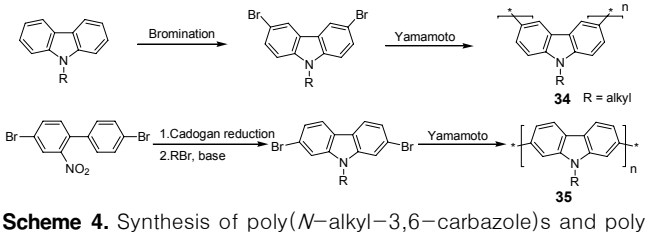
2.4.1 혼성래더형 페닐렌

앞서 언급한 대로, 2,7-연결된 카바졸은 3,6-위치의 활성화된 반응성 때문에 전기적 안정성이 떨어진다. 그러므로, 3,6-위치가 탄소 브릿지로 연결되면 그 안정성을 높일 수 있을 거라 예상될 수 있다. 이런 논리적인 사고를 통해서 LPPPs 합성법을 응용하여 탄소와 질소 혼성래더형 고분자 **42**와 **43**이 보고되었고,[92,93] 에텐 브릿지를 지닌 혼성래더형 고분자 **44**도 제조되었다(**그림 10**).[92] 이 고분자들은 용액상태에서 대략 최대파장 470 nm의 녹색 발광을 나타내었고, 태양전지 소자에 적용되었지만 낮은 효율성을 나타내었다.[94]

2.4.2 혼성 부분래더형 페닐렌

폴리래더형 테트라페닐렌 **10**의 합성법을 응용하여 탄소와 질소 혼성 부분래더형 폴리디인데노카바졸(poly(diindenocarbazole)) **45**를 얻었고, 빛발광 파장은 445 nm로 유사체 고분자 **10**과 매우 흡사하였다. 또한, 공액 시스템이 더 연장된 폴리래더형 헥사페닐렌(poly(ladder-type hexaphenylene)s) **46**과 **47**이 각각 합성되었다(**그림 11**).[95] 단량체안에 질소의 수에 따라 발광파장이 장파장 쪽으로 이동하고 있음을 관찰할 수 있었고, 이 물질을 사용한 유기 태양전지 소자도 보고되었다.[95]

2.5 다른 이종원자 브릿지를 지닌 래더형 페닐렌



Scheme 4. Synthesis of poly(*N*-alkyl-3,6-carbazole)s and poly(*N*-alkyl-2,7-carbazole)s.

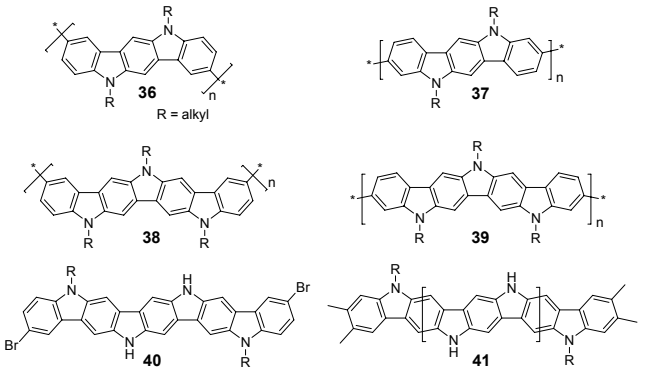


그림 9. Ladder-type materials with more than two nitrogen bridges.

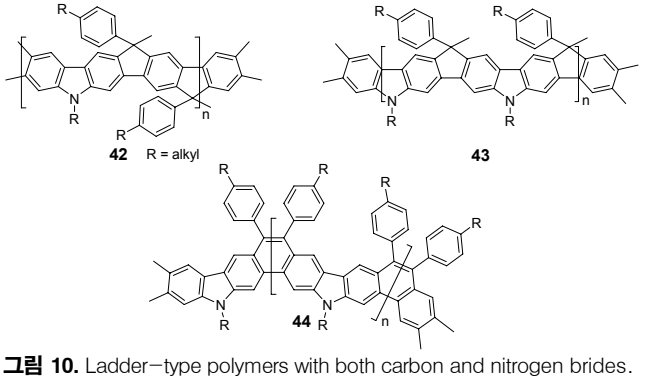


그림 10. Ladder-type polymers with both carbon and nitrogen brides.

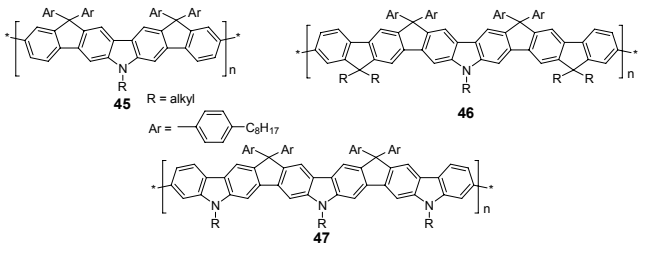


그림 11. Poly(diindenocarbazole) and poly(ladder-type hexaphenylene)s.

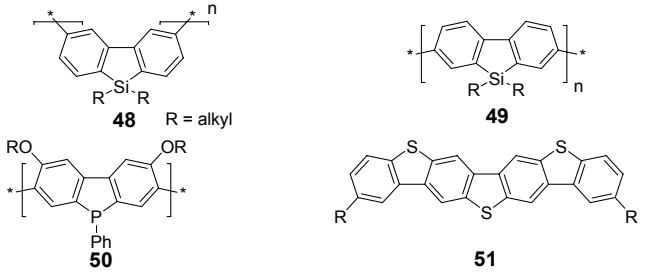


그림 12. Phosphorus-bridged phenylene and dibenzothienobenzothiophene (DBTBT).

질소를 제외한 다른 이종원자를 지닌 PFs계의 유사체로서 실리콘 브릿지 폴리(3,6-실라플루오렌) (poly(3,6-silafluorene)) **48**과 폴리(2,7-실라플루오렌) (poly(2,7-silafluorene)) **49**이 개발되었다 (**그림 12**).[96,97] 실리콘은 탄소와 같은 족에 속하는 원자로 비슷한 전기적 특성을 지니지만, 산화에 의한 케톤 형성을 이루지 않음으로 이 고분자들을 사용한 소자들이 장시간 동안에 안정성을 보였다.

또한, 카바졸의 유사체로서 인 브릿지 부분래더형 고분자 **50**이 합성되었고, 녹색 형광(λ_{max}=516 nm)을 나타내었다.[98] 게다가 황원자 브릿지 형태인 디벤조씨에노벤조씨오펜(dibenzothienobenzothiophene, DBTBT, **51**)물질이 합성되었고, FET에서 0.15 $cm^2/V{\cdot}s$ 아주 높은 전하 이동도를 보였다(**그림 12**).[99] DBTBT의 주된 문제점은 낮은 용해성으로 인해 승화(sublimation)에 의해서 소자를 제조하여야 하고, 환 형성 반응이 선택성을 띠지 않아 이성질체를 초래한다. 이 불용성과 입체 이성질체의 문제점은 황, 탄소, 질소 원자 혼성형 브릿지 물질개발을 통해서 해결 가능하리라 생각된다. 게다가 황과 질소가 조화롭게 브릿지된 물질이 광, 전기적 특성에 우수한 성능을 낳게 할거라 기대된다.

3. 결론

앞서 살펴본 바와 같이 고분자 주사슬이 완전히 평면화된 래더형 고분자는 광, 전기적 특성이 우수함을 보였지만, 최종 물질 합성을 위해서는 고분자의 반응이 수반됨에 따라 불완전 반응에 의한 화학 구조적 결함을 초래하게 된다. 그러므로, 명확한 단량체의 제조과정 후 최종 고분자가 합성 가능한 부분래더형 물질이 큰 관심을 받게 되었고 현재까지 벤젠이 최고 다섯개까지 연결된 부분래더형 페닐렌이 보고되었다. 이 물질들의 발광 특성은 브릿지 정도에 의존하고, 발광다이오드 소자상에서 뭉침현상과 산화에 의한 불안전성을 보였다. 이와 같은 문제점은 탄소 브릿지상에서 아릴 치환체의 도입으로 해결할 수 있었다. 탄소 원자를 대신한 질소 브릿지 물질인 폴리카바졸계열은 PFs 물질에 비해 산화에 대한 높은 안정성 부여 및 HOMO를 상승시키는 효과를 보였다. 또 다른 이종원자로 구성된 실리콘 브릿지 래더형 페닐렌은 산화에 대한 높은 안정성을 보여 청색 발광다이오드 소자, 태양전지 및 유기 트랜지스터 응용에 성공적으로 사용되었다. 래더형 페닐렌 물질들의 우수한 광, 전기적 특성으로 인해 현재까지 이 분야에 많은 발전이 이루어져 왔지만, 더 향상된 새로운 물질의 개발은 그 응용분야를 한층 더 밝게 할 것이다. 특히, 황과 인 브릿지된 페닐렌 물질들의 개발이 이제 시작점에 불과하여 그 잠재적 가능성은 무궁 무진하리라 본다. 그 동안 래더형 페닐렌에 기초한 물질은 아주 광범위하게 연구되어 왔고 최근에도 더욱 더 많은 새로운 물질과 특성에 관한 논문들이 보고되고 있다. 그러므로, 본 총설에서 미처 다루지 못한 래더형 페닐렌의 구체적 합성 및 그밖의 자세한 내용은 최근에 발표된 논문들을 통해서 꾸준히 학습 연구하기를 바란다.[100,101]

감사의 글: 본 총설은 2009년 울산과학기술대학교 개교에 대한 헌신 논문입니다.

참고문헌

1. A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **37**, 402 (1998).
2. M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Adv. Mater.,* **12**, 1655 (2000).
3. C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.,* **14**, 99 (2002).
4. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.,* **11**, 15 (2001).
5. D. Y. Kim, H. N. Cho, and C. Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.,* **25**, 1089 (2000).
6. A. D. Schlüter and G. Wegner, *Acta Polym.,* **44**, 59 (1993).
7. K. C. Park, L. R. Dodd, K. Levon, and T. K. Kwei, *Macromolecules,* **29**, 7149 (1996).
8. A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.,* **39**, 1533 (2001).
9. U. Scherf, *J. Mater. Chem.,* **9**, 1853 (1999).
10. U. Scherf, A. Bohnen, and K. Müllen, *Makromol. Chem.,* **193**, 1127 (1992).
11. U. Scherf and K. Müllen, *Macromolecules,* **25**, 3546 (1992).
12. G. Petekidis, G. Fytas, U. Scherf, K. Müllen, and G. Fleischer, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.,* **37**, 2211 (1999).
13. P. Hickl, M. Ballauff, U. Scherf, K. Müllen, and P. Linder, *Macromolecules,* **30**, 273 (1997).
14. W. Graupner, G. Grem, F. Meghdadi, C. Paar, G. Leising, U. Scherf, K. Müllen, W. Fischer, and F. Stelzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **256**, 549 (1994).
15. J. Stampfl, W. Graupner, G. Leising, and U. Scherf, *J. Lumin.,* **63**, 117 (1995).
16. J. Grüner, H. F. Wittmann, P. J. Hamer, R. H. Friend, J. Huber, U. Scherf, K. Müllen, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Met.,* **67**, 181 (1994).
17. J. Hüber, K. Müllen, J. Salbeck, H. Schenk, U. Scherf, T. Stehlin, and R. Stern, *Acta Polym.,* **45**, 244 (1994).
18. J. M. Lupton, *Chem. Phys. Lett.,* **365**, 366 (2002).
19. J. J. S. Lamba and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.,* **116**, 11723 (1994).
20. K. Chmil and U. Scherf, *Acta Polym.,* **48**, 208 (1997).
21. K. Chmil and U. Scherf, *Makromol. Chem., Rapid Commun.,* **14**, 217 (1993).
22. J. M. Tour and J. J. S. Lamba, *J. Am. Chem. Soc.,* **115**, 4935 (1993).
23. D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.,* **22**, 1366 (2001).
24. S. Setayesh, D. Marsitzky, and K. Müllen, *Macromolecules,* **33**, 2016 (2000).

25. A. K. Mishra, M. Graf, F. Grasse, J. Jacob, E. J. W. List, and K. Müllen, *Chem. Mater.,* **18**, 2879 (2006).
26. J. Jacob, S. Sax, T. Piok, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.,* **126**, 6987 (2004).
27. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.,* **31**, 2465 (1993).
28. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **28**, L1433 (1989).
29. T. Yamamoto, *Prog. Polym. Sci.,* **17**, 1153 (1992).
30. J. Teetsov and M. A. Fox, *J. Mater. Chem.,* **9**, 2117 (1999).
31. M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Adv. Mater.,* **9**, 798 (1997).
32. M. Oda, H. G. Nothofer, G. Lieser, U. Scherf, S. C. J. Meskers, and D. Neher, *Adv. Mater.,* **12**, 362 (2000).
33. M. Oda, S. C. J. Meskers, H. G. Nothofer, U. Scherf, and D. Neher, *Synth. Met.,* **111**, 575 (2000).
34. U. Scherf and E. J. W. List, *Adv. Mater.,* **14**, 477 (2002).
35. J. I. Lee, G. Klärner, and R. D. Miller, *Synth. Met.,* **101**, 126 (1999).
36. M. Kreyenschmidt, G. Klärner, T. Fuhrer, J. Ashenhurst, S. Karg, W. D. Chen, V. Y. Lee, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Macromolecules,* **31**, 1099 (1998).
37. V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, and D. C. Miller, *Macromolecules,* **32**, 361 (1999).
38. J. I. Lee, G. Klärner, and R. D. Miller, *Chem. Mater.,* **11**, 1083 (1999).
39. E. J. W. List, R. Guentner, P. S. de Freitas, and U. Scherf, *Adv. Mater.,* **14**, 374 (2002).
40. J. M. Lupton, M. R. Craig, and E. W. Meijer, *Appl. Phys. Lett.,* **80**, 4489 (2002).
41. M. Gaal, E. J. W. List, and U. Scherf, *Macromolecules,* **36**, 4236 (2003).
42. J. Pei, J. Ni, X. H. Zhou, X. Y. Cao, and Y. H. Lai, *J. Org. Chem.,* **67**, 4924 (2002).
43. M. R. Craig, M. M. de Kok, J. W. Hofstraat, A. Schenning, and E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.,* **13**, 2861 (2003).
44. D. Sainova, T. Miteva, H. G. Nothofer, U. Scherf, I. Glowacki, J. Ulanski, H. Fujikawa, and D. Neher, *Appl. Phys. Lett.,* **76**, 1810 (2000).
45. X. O. Gong, P. K. Iyer, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger, and S. S. Xiao, *Adv. Funct. Mater.,* **13**, 325 (2003).
46. G. Klärner, J. I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J. P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Chem. Mater.,* **11**, 1800 (1999).
47. C. H. Chou, S. L. Hsu, K. Dinakaran, M. Y. Chiu, and K. H. Wei, *Macromolecules,* **38**, 745 (2005).
48. K. Takagi, S. Kunii, and Y. Yuki, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.,* **43**, 2119 (2005).
49. J. Lee, H. J. Cho, B. J. Jung, N. S. Cho, and H. K. Shim, *Macromolecules,* **37**, 8523 (2004).
50. Y. S. Suh, S. W. Ko, B. J. Jung, and H. K. Shim, *Opt. Mater.,* **21**, 109 (2003).
51. D. Marsitzky, R. Vestberg, P. Blainey, B. T. Tang, C. J. Hawker, and K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.,* **123**, 6965 (2001).
52. S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, and G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.,* **123**, 946 (2001).
53. A. Pogantsch, F. P. Wenzl, E. J. W. List, G. Leising, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Adv. Mater.,* **14**, 1061 (2002).
54. A. Pogantsch, F. P. Wenzl, U. Scherf, A. C. Grimsdale, K. Müllen, and E. J. W. List, *J. Chem. Phys.,* **119**, 6904 (2003).
55. Y. G. Wu, J. Li, Y. Q. Fu, and Z. S. Bo, *Org. Lett.,* **6**, 3485 (2004).
56. D. Vak, C. Chun, C. L. Lee, J. J. Kim, and D. Y. Kim, *J. Mater. Chem.,* **14**, 1342 (2004).
57. G. Klärner, M. H. Davey, W. D. Chen, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Adv. Mater.,* **10**, 993 (1998).
58. C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, and K. Müllen, *Adv. Mater.,* **14**, 809 (2002).
59. T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Müller, K. Meerholz, A. Yasuda, and D. Neher, *Adv. Mater.,* **13**, 565 (2001).
60. M. Bernius, M. Inbasekaran, E. Woo, W. S. Wu, and L. Wujkowski, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.,* **11**, 111 (2000).
61. M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, and W. S. Wu, *Adv. Mater.,* **12**, 1737 (2000).
62. M. Inbasekaran, E. Woo, W. S. Wu, M. Bernius, and L. Wujkowski, *Synth. Met.,* **111**, 397 (2000).
63. M. C. Hung, J. L. Liao, S. A. Chen, S. H. Chen, and A. C. Su, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 14576 (2005).
64. J. F. Ding, M. Day, G. Robertson, and J. Roovers, *Macromolecules,* **35**, 3474 (2002).
65. J. F. Ding, Y. Tao, M. Day, J. Roovers, and M. D'Iorio, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.,* **4**, S267 (2002).
66. E. Somma, B. Loppinet, G. Fytas, S. Setayesh, J. Jacob, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Colloid Polym. Sci.,* **282**, 867 (2004).
67. P. E. Keivanidis, J. Jacob, L. Oldridge, P. Sonar, B. Carbonnier, S. Baluschev, A. C. Grimsdale, K. Müllen, and G. Wegner, *Chemphyschem.,* **6**, 1650 (2005).
68. J. Jacob, L. Oldridge, J. Y. Zhang, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Curr. Appl. Phys.,* **4**, 339 (2004).
69. J. Jacob, J. Y. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, M. Gaal, and E. J. W. List, *Macromolecules,* **36**, 8240 (2003).
70. D. Marsitzky, J. C. Scott, J. P. Chen, V. Y. Lee, R. D. Miller, S. Setayesh, and K. Müllen, *Adv. Mater.,* **13**, 1096 (2001).
71. D. Vak, B. Lim, S. H. Lee, and D. Y. Kim, *Org. Lett.,* **7**, 4229 (2005).
72. J. Jacob, S. Sax, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Macromolecules,* **38**, 9933 (2005).
73. T. Yamamoto, T. Asao, and H. Fukumoto, *Polymer,* **45**, 8085 (2004).
74. C. Yang, H. Scheiber, E. J. W. List, J. Jacob, and K. Müllen, *Macromolecules,* **39**, 5213 (2006).
75. J. F. Morin, M. Leclerc, D. Ades, and A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.,* **26**, 761 (2005).
76. J. V. Grazulevicius, P. Strohriegl, J. Pielichowski, and K. Pielichowski, *Prog. Polym. Sci.,* **28**, 1297 (2003).
77. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, and L. Zuppiroli, *Synth. Met.,* **80**, 271 (1996).

78. A. van Dijken, J. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stössel, and K. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.,* **126**, 7718 (2004).
79. J. F. Morin and M. Leclerc, *Macromolecules,* **34**, 4680 (2001).
80. F. Dierschke, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Synthesis*, 2470 (2003).
81. J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Mackie, and R. J. G. Searle, *J. Chem. Soc.,* 4831 (1965).
82. J. F. Morin and M. Leclerc, *Macromolecules,* **35**, 8413 (2002).
83. A. Iraqi and I. Wataru, *Chem. Mater.,* **16**, 442 (2004).
84. G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J. F. Morin, and M. Leclerc, *Macromolecules,* **35**, 2122 (2002).
85. J. L. Li, F. Dierschke, J. S. Wu, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *J. Mater. Chem.,* **16**, 96 (2006).
86. J. F. Morin, S. Beaupre, M. Leclerc, I. Levesque, and M. D'Iorio, *Appl. Phys. Lett.,* **80**, 341 (2002).
87. S. Wakim and M. Leclerc, *Syn. Lett.*, 1223 (2005).
88. Y. N. Li, Y. L. Wu, and B. S. Ong, *Macromolecules,* **39**, 6521 (2006).
89. Y. N. Li, Y. L. Wu, S. Gardner, and B. S. Ong, *Adv. Mater.,* **17**, 849 (2005).
90. Y. L. Wu, Y. N. Li, S. Gardner, and B. S. Ong, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 614 (2005).
91. N. Blouin, A. Michaud, S. Wakim, P. L. T. Boudreault, M. Leclerc, B. Vercelli, S. Zecchin, and G. Zotti, *Macromol. Chem. Phys.,* **207**, 166 (2006).
92. F. Dierschke, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.,* **205**, 1147 (2004).
93. S. A. Patil, U. Scherf, and A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.,* **13**, 609 (2003).
94. J. Li, A. K. Mishra, F. Dierschke, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, unpublished results.
95. A. K. Mishra, J. Li, F. Pisula, F. Dierschke, J. Jacob, A. C. Grimsdale, and K. Müllen, unpublished results.
96. K. L. Chan, M. J. McKiernan, C. R. Towns, and A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 7662 (2005).
97. Y. Q. Mo, R. Y. Tian, W. Shi, and Y. Cao, *Chem. Commun.,* 4925 (2005).
98. T. Baumgartner and R. Réau, *Chem. Rev.,* **106**, 4681 (2006).
99. H. Sirringhaus, R. H. Friend, C. Wang, J. Leuninger, and K. Müllen, *J. Mater. Chem.,* **9**, 2095 (1999).
100. A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, and A. B. Holmes, *Chem. Rev.,* **109**, 897 (2009).
101. A. C. Grimsdale and K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.,* **28**, 1676 (2007).