

캐스팅법으로 제작한 Poly(3-hexylthiophene)의 흡수스펙트럼에 따른 형광 특성

Characteristics of Electronic Absorption Spectrum and Photoluminescence in Cast-Poly(3-hexylthiophene) Films

김주승^o, 구할본, 조재철^{*}

Ju-Seung Kim^o, Hal-Bon Gu, Jae-Cheol Cho

전남대학교 전기공학과, * 초당대학교 전자공학과
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University
* Dept. of Electronic Eng., Chodang University

Abstract

Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) was synthesized by use of $FeCl_3$ as a oxidizing agent at $25^\circ C$. The infrared spectrum of our polymer gave good evidence for the conjugation of 3-hexylthiophene monomer unit. P3HT contains the HT(head-to-tail) linkage larger than 64% based on NMR analysis. Electronic absorption and photoluminescence studies show that cast films of P3HT have three exciting state. Absorption spectrum was separated with three maximum peaks by Giese-French method and shifted to the shorter wavelength with increasing temperature. Separated absorption spectrum of P3HT is well adapted to PL peak appeared at longer wavelength. Low temperature PL spectrum is well separated at 669nm, 733nm and 812nm.

1. 서 론

π -공액 고분자는 일중 결합과 이중 결합이 교대로 이어지는 화학 구조를 가지고 있어서, 이들 화학결합에 의해 편재화 되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π 전자를 가지고 있다. 또한, 반도체적인 성질 때문에 전기장 하에서 발광 특성을 나타내므로 발광재료로 적합한 물질로서, 고분자의 공정상의 이점과 반도체의 우수한 광학적, 전자적 성질이 잘 배합된 새로운 종류의 반도체로 대두되고 있다. 이러한 성질을 이용하여 리튬전지¹⁾, 변색소자²⁾, 전계발광소자³⁾ 등에 응용되고 있다. 특히, 최근에는 제작의 용이성과 천연색(full color)발광이 가능하다는 이유로 전계 발광소자에 대한 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.

poly(3-alkylthiophene)(P3AT)은 π -공액 고분자 중 하나로 주쇄에 알킬기의 사슬을 도입함으로써 유기 용매에 대한 용용성을 부여하여 간단한 캐스

팅법으로 박막을 만들 수 있어 보다 광범위한 응용이 가능하게 되었다. 본 논문에서는 알킬 체인을 6개 도입한 poly(3-hexylthiophene)(P3HT)을 합성하여 캐스팅법으로 박막을 만들고 필름의 흡수스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 측정하여 광학적 특성을 연구한 후 발광재료로서의 응용 가능성을 연구하고자 한다.

2. 실 험

클로로포름에 산화제로 $FeCl_3$ (Aldrich Co.) 0.4몰과 3-hexylthiophene(Aldrich Co.) 단량체를 0.1몰 녹이고 상온에서 4시간 반응하여 P3HT를 합성하였다⁴⁾. 반응물에 메탄올을 부어 반응을 정지시키고 필터로 걸러 내어 메탄올로 세척하였다. 합성한 고분자를 클로로포름에 녹여 가용한 부분을 분리하여 건조하였다. 클로로포름에 녹인 P3HT를 ITO(7 Ω/\square , Samsung Corning Co.)에 스펀 코팅하여 박

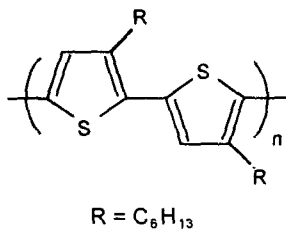


Fig. 1. Molecular structure of P3HT.

막을 제작하였다. 50°C에서 30분간 건조하였다. 중합한 고분자의 조성을 확인하기 위해 FT-IR (Nicolet Impact 420), ¹H-NMR과 ¹³C-NMR (Bruker ARX-R300)을 행하였다. 또한 고분자의 광학적 특성을 측정하기 위해 spectrophotometer (Hitach U3501)를 이용하여 Uv/vis 분광 분석을 행하였다. PL 발광은 325nm의 He-Cd 레이저(Niconix 3650)를 여기 광원으로 사용하고 monochrometer, PMT를 사용하여 측정하였다. 흡수 스펙트럼과 PL 스펙트럼은 진공에서 각각 측정하였으며 시료의 크기는 5mm² 이었다. 그림1에 실험에서 사용한 P3HT의 분자구조를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

단량체 배열의 규칙성이 뛰어난 고분자는 그렇지 않은 고분자에 비해 높은 전기 전도도와 뛰어난 비선형적인 광학적 특성을 보이며, 그밖에도 향상된 물리적 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다⁵⁾. 따라서 고분자 내에 존재하는 단량체의 규칙적인 배열 양이 고분자의 기본적인 특성을 결정짓는다고 말할 수 있다. 3-hexylthiophene 단량체는

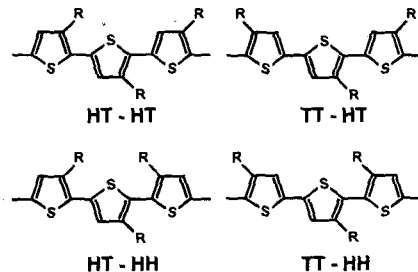


Fig. 2. Four possible forms of 3-alkyl substituent in the P3HT polymer chain (HT: head-to-tail, TT: tail-to-tail, HH: head-to-head)

HT(head-to-tail), HH(head-to-head)의 두 가지 규칙적 배열이 가능하다. 또한 고분자 체인에서 이것은 네 종류의 가능한 배열 형태(HT-HT, HT-HH, TT-HT, TT-HH)로 존재하게 된다. 그림2에 네가지 배열 형태를 보이고 있다.

단량체 배열의 규칙성이 뛰어난 고분자(HT) > 98.5%, regioregular), HT/HH의 비율이 50/50인 고분자(regiorandom)와 중합한 P3HT의 FT-IR 결과를 표1에 나타냈다. Aromatic C-H stretch는 3054cm⁻¹, methyl deformation은 1377cm⁻¹, aromatic C-H out-of-plane은 822cm⁻¹에서 관찰되었다. 표1에 나타낸 aliphatic C-H stretch에 해당하는 수치는 2912, 2869cm⁻¹의 값을 얻었으나 피크의 중간에서 포화된 값을 측정했기므로 표에 포함하지 않고 피크의 위치만을 확인하였다. IR밴드를 분석한 결과 본 논문에서 합성한 고분자가 P3HT임을 확인하였고 밴드 위치가 규칙적인 배열을 갖는 고분자의 밴드 위치와 유사해 어느 정도 규칙성을 갖는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Comparison of FT-IR band positions(cm⁻¹)

P3HT	HT/HH	aromatic C-H stretch	aliphatic C-H stretch	ring stretch	methyl deformation	aromatic C-H out-of-plane	methyl rock
P3HT ^(a)	HT > 98.5%	3055	2954, 2925, 2856	1510, 1454	1377	820	725
P3HT ^(a)	50/50	3053	2953, 2925, 2854	1514, 1464	1377	827	725
P3HT	HT > 64%	3054	- , - , -	1509, 1462	1377	822	725

(a) : reference 2

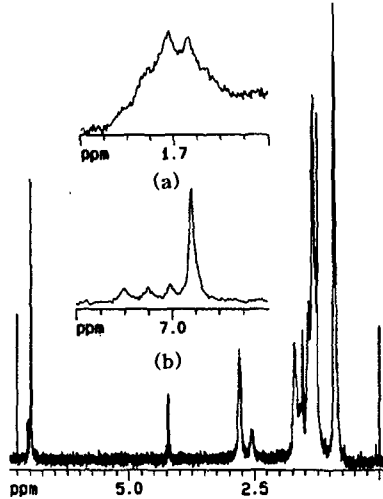


Fig. 3. ^1H NMR spectra of poly(3-hexylthiophene).

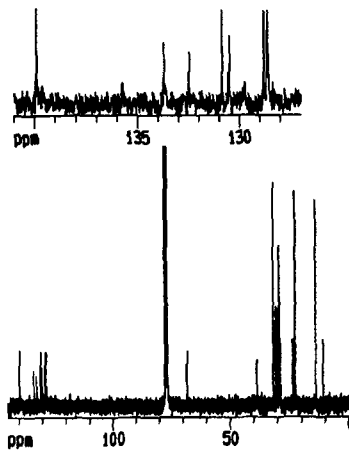


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of poly(3-hexylthiophene).

그림3과 4에 P3HT의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 행한 결과를 보여주고 있다. 그림3의 (a)는 β -methylene proton에 의해서 나타나는 피크인데 규칙적인 배열을 갖는 P3HT(HT) 98.5%에서는 하나의 피크만이 관찰된다. 그림3 (b)의 7.05, 7.02, 7.00, 6.97ppm에서 나타난 피크들은 각각 TT-HH, HT-HH, TT-HT, HT-HT 구조에 대응

된다. 7.25ppm에서 나타나는 피크는 용매로 사용한 CDCl_3 에 의한 것이다. ^1H NMR에서는 피크 강도가 프로톤의 양과 비례하므로 이들의 적분치를 통하여 고분자의 구성비를 계산할 수 있는데 합성한 P3HT에서는 HT-HT의 적분치가 4.9이고, 나머지 세 개의 피크 적분치가 2.7로 합성한 P3HT의 체인에 HT-HT형태의 규칙적인 배열이 64%이상 포함되어 있음이 확인되었다. 그림4의 ^{13}C NMR에서도 단량체의 규칙적인 배열과 불규칙적인 구조가 혼합되어 있음을 확인할 수 있었는데 128.6, 130.5, 133.7, 139.9ppm은 규칙적 배열을 갖는 P3HT(HT) 98.5%에 의해 나타나는 피크이고 128.8, 130.8, 132.47ppm은 불규칙적인 배열을 갖는 P3HT 때문에 나타난다. ^{13}C NMR 분석에서도 ^1H NMR에서와 같은 결과로 불규칙적인 구조보다는 규칙적인 배열을 갖는 구조가 더욱 많이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

그림5에 P3HT 필름의 온도를 5K에서 300K까지 변화시키면서 측정된 흡수 스펙트럼을 나타냈다. 5K에서 온도를 증가시키면서 측정된 결과 흡수 스펙트럼이 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도가 증가하면서 고분자의 공액 길이가 감소하여 평면적으로 분포되어 있던 고분자 구조가 비평면적인 형태의 구조로 변화되기 때문이다⁶⁾.

단량체가 규칙적으로 배열되어 있는 P3HT에서는 흡수 스펙트럼에 세 개의 독립된 피크가 존재한다⁵⁾. 따라서 우리는 측정된 흡수 스펙트럼에 세 개의 독립된 피크가 중첩되어 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 중첩된 피크를 Giese와 French⁷⁾에 의해 제안된 방법에 의해 분리하였다. 분리된 피크는 각각 460nm, 530nm, 610nm였다. 밴드 끝단에서의 에너지 밴드갭은 1.7eV로 불규칙한 형태의 P3HT의 에너지 밴드갭 2.0~2.2eV보다 작은 값을 알 수 있었다.

그림6은 캐스팅법으로 제작한 P3HT의 필름을 10K~300K의 온도 범위에서 형광 스펙트럼을 측정된 것이다. 흡수 스펙트럼과 동일하게 온도가 상승함에 따라 스펙트럼이 단파장 쪽으로 이동하는 것이 관찰되었다. 이는 흡수 스펙트럼에서 설명한 바와 같이 고분자의 구조가 변화하기 때문인 것으로 생각된다. PL 스펙트럼의 피크는 10K~150K의 온도 영역에서 확실하게 세 개로 분리되어 나타났으며, 위치는 각각 669nm, 733nm, 812nm에서 나타났다. 이러한 세 개의 피크는 중첩된 흡수 스펙트럼을 분리하여 얻은 피크로부터 110nm 정도 장파장

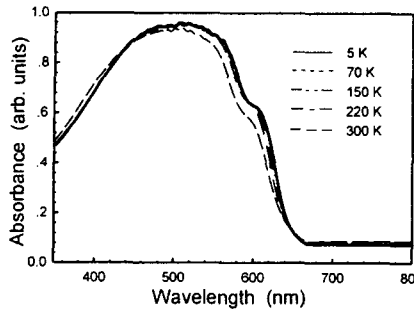


Fig. 5. Electronic absorption spectra of the cast-films of P3HT with different temperature.

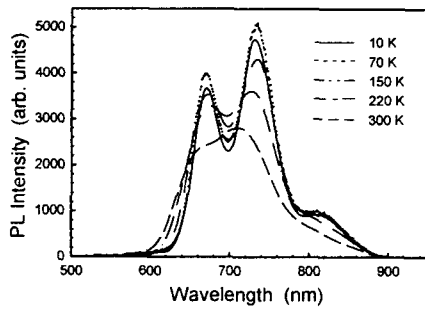


Fig. 6. Photoluminescence emission spectra of P3HT with different temperature. (thickness of cast-films : 1100Å)

쪽으로 이동하여 나타났는데 이를 Stokes shift라 한다. 220K 이상의 온도에서는 812nm에서 나타났던 피크가 사라지는 경향을 보이고 확실하게 분리되었던 669nm와 733nm에서의 피크들도 단파장 쪽으로 이동하면서 하나의 스펙트럼으로 합해지고 있다. 이는 고분자 필름의 온도가 상승하면서 진동 준위에서의 에너지가 상승하여 피크의 분리가 사라지는 것으로 생각된다. 형광 스펙트럼 측정 결과 300K에서 최대피크가 705nm로 가시광 영역의 적색 발광부근에 위치하며, 실제로 레이저 광원으로

여기되어 발광한 필름에서도 적색 발광을 확인하였다. 이는 P3HT이 전계 발광소자의 재료로 응용이 가능함을 나타낸다.

4. 결 론

본 실험에서는 캐스팅법으로 제조한 P3HT의 광학적 특성과 형광 스펙트럼의 특징을 연구하였다. NMR를 측정된 결과 중합된 고분자는 64% 이상의 HT-HT 형태를 포함하였고 불규칙한 형태의 P3HT에서 나타나지 않는 세 개의 흡수 스펙트럼 피크 분리와 저온에서의 형광 스펙트럼의 분리 등을 관찰할 수 있었다. 이러한 독특한 광학적 특징들은 배열이 규칙적인 P3HT을 새로운 형태의 광학 재료로 개발 가능성을 보여주고 있으며 특히 전계 발광소자의 발광재료로의 응용도 기대된다.

참 고 문 헌

1. S. Skaarup, K. West, B. Zachau and M. A. Careeem, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 293, p.141, 1993.
2. K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 22, No. 3, p.L157, 1983.
3. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* Vol. 75, No.3, p.1656, 1994.
4. K. Yosino, S. Hayashi and R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 23, p.L899, 1984.
5. T. A. Chen, Xiaoming Wu, and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 117, No. 1, p.233, 1995.
6. T. J. Kang, J. Y. Kim, K. J. Kim, C. Lee and S. B. Rhee, *Synthetic Metals*, Vol. 69, p.377, 1995
7. C. N. R. RAO, 紫外・可視 スペクトル, 東京文化同人, p.14, 1967