

## Poly(3-alkylthiophene) 전계발광소자에 도입된 alkyl side chain의 길이에 따른 발광특성

### Emitting characteristics with alkyl side chain introduced at poly(3-alkylthiophene) electroluminescent devices

서부완\*, 김주승\*, 구할본\*  
(Bu-Wan Seo\*, Ju-Seung Kim\*, Hal-Bon Gu\*)

#### Abstract

We studied effects of alkyl(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) chain length on characteristics of poly(3-alkylthiophene) electroluminescent diodes. Among the poly(3-alkylthiophene), poly(3-hexylthiophene)(n=6) and poly(3-octylthiophene)(n=8) were mainly used for the emitting layer of the diode. The result of experiment, the emission intensity of poly(3-alkylthiophene) electroluminescent diodes depends on the alkyl chain length. Strong emission is obtained from a poly(3-alkylthiophene) diodes of long alkyl side chain length. Emission intensities are enhanced by a confinement of carriers on a main chain with a long interchain distance caused by a long alkyl side chain.

**Key Wards(중요용어)** : Conducting polymer(도전성 고분자), poly(3-alkylthiophene), poly(3-hexylthiophene), poly(3-octylthiophene), emission intensity(발광 강도),

#### 1. 서론

전계발광소자는 음극으로부터 주입된 전자와 양극으로부터 주입된 정공이 유기물내에서 만나 전자-정공이 여기자(exciton)를 형성하고 이 여기자의 발광 재결합에 따라 발광하는 electroluminescence [EL] 현상을 이용한다.

유기 EL 소자는 낮은 구동전압으로 비교적 큰 휘도를 낼 수 있는 장점뿐만 아니라 시야각이 넓고 박막화가 가능하며, 응답속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 특히 분자설계가 용이하여 청색에서 적색에 이르는 가시광 전영역의 발광을 얻을 수 있다는 특징 때문에 현재 많은 연구가 활발하게 이루어지고

있다[1].

발광층으로 이용되는 대부분의 도전성고분자, 예를 들면, Polyacetylene[PA], poly(p-phenylene)[PPP], polythiophene[PT], polypyrrole[PPy] 등의 고분자는 열을 가해도, 용매에 담가도 녹지 않는 불용성 때문에 응용이 어려운 반면에 thiophene ring의 3번 위치에 alkyl side chain을 도입한 poly(3-alkylthiophene)[P3AT]은 side chain이 충분히 길 경우(n>4) 가용성을 가지게 된다. 그러한 가용적인 성질로 인해 보다 넓은 부분에서 응용 가능하게 되었고, 게다가 thermochromisim, solvatochromism 같은 특징 때문에 더욱 더 많은 관심을 받게 되었다. 그 중 hexyl(n=6) chain을 가진 Poly(3-hexylthiophene)[P3HT], octyl(n=8) chain을 가진 poly(3-octylthiophene)[P3OT]은 광학적, 자기적 실험에서 광범위하게 연구되어 왔다[2-3].

본 논문에서는 alkyl chain의 길이에 따른 광학적 특성의 영향을 살펴보기 위해 P3AT 중에서 alkyl chain 길이가 각각 6, 8개 도입된 P3HT, P3OT를

\* 전남대학교 전기공학과  
(광주광역시 북구 용봉동 300 전남대학교  
E-mail: u9997032@chonnam.chonnam.ac.kr)

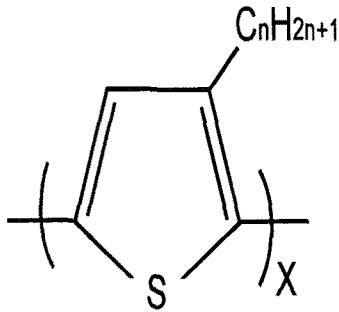


그림 1. poly(3-alkylthiophene)의 분자구조

n = 6 : poly(3-hexylthiophene)

n = 8 : poly(3-octylthiophene)

Fig 1. Molecular structure of poly(3-alkylthiophene)

n = 6 : poly(3-hexylthiophene)

n = 8 : poly(3-octylthiophene)

합성하여 흡수 스펙트럼, PL 스펙트럼을 측정하였고, 또 발광층으로 각각 사용하여 ITO/P3OT/Al, ITO/P3HT/Al의 발광소자를 제작하여 EL 스펙트럼을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 3-hexylthiophene, 3-octylthiophene (Aldrich co.)을  $FeCl_3$  산화제를 사용하여  $0^\circ C$ 에서 24시간 반응시켜 각각 P3HT와 P3OT를 합성하였다.[4] 그 구조는 그림 1에 나타났다.

흡수스펙트럼은 P3HT, P3OT를 클로로포름에 용해시켜 spin-coating법으로 박막을 제작한 후  $50^\circ C$ 에서 1시간 진공건조를 하였고, 분광광도계(Hitachi U-3300)를 이용하여 측정하였다. 단층 구조의 전계발광 소자는 ITO(indium-tin oxide:  $10\Omega/\square$ )를 하부전극으로 사용하였으며, 발광층으로는 P3HT와 P3OT를 spin-coating법으로 제작한 후  $50^\circ C$ 에서 1시간 정도 진공건조하여 사용하였다. 금속전극은 Al을 (진공도 약  $2 \times 10^{-6}$  Torr) 진공 증착하였다.

소자의 전압-전류-휘도 특성, EL 스펙트럼은 상온, 공기 중에서 측정하였고, PL 스펙트럼은 진공중에서 측정하였다. 전압-전류-휘도 특성은 I-V-L 측정시스템(Keithley 2400, Newport power meter 1830-C)을 이용하여 측정하였고, EL 스펙트럼은 직류전압원(Keithley 230)과 분광복사계(Princeton

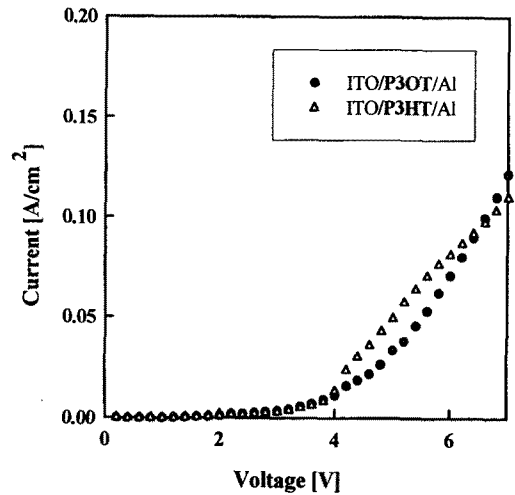


그림 2. ITO/P3OT/Al, ITO/P3HT/Al 발광다이오드의 전압-전류 의존성

Fig 2. The voltage-current dependence of ITO/P3OT/Al and ITO/P3HT/Al emitting devices

instrument)를 사용하여 측정하였다. 또 PL 스펙트럼은 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기광원으로 사용하여 진공 중에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 ITO/P3HT/Al, ITO/P3OT/Al(발광층의 농도: 7mg/ml, 발광면적:  $0.5 \times 0.5 cm^2$ ) 구조를 가진 발광다이오드의 전압-전류 특성을 나타내고 있다. 전류는 약 3.2V 이상부터 흐르기 시작하여 전압이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

그림 3은 ITO/P3HT/Al, ITO/P3OT/Al 구조의 발광다이오드의 전압-휘도 특성을 나타내고 있다. 빛은 3.4V부터 나오기 시작하여 전압이 증가함에 따라 그 강도는 더욱 커짐을 알 수 있다.

그래프를 통해 P3OT 발광소자와 P3HT 발광소자를 비교하면 5V부터 상대적으로 증가하기 시작해 P3OT 발광소자가 7V가 되었을 때는 P3HT 발광소자와 그 차이가  $20 nW/cm^2$  이상이 되었다. 이 이유는 alkyl chain 길이에 의한 차이 때문으로 생각되어진다. 그림2와 그림3을 통해 본 전류와 휘도는

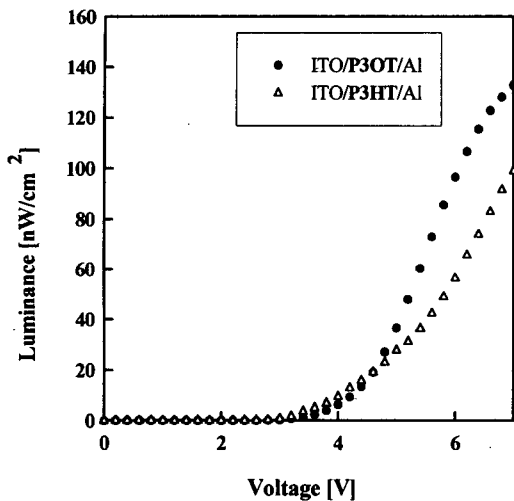


그림 3. ITO/P3OT/Al, ITO/P3HT/Al 발광다이오드의 전압-휘도 의존성

Fig 3. The voltage-luminance dependence of ITO/P3OT/Al and ITO/P3HT/Al emitting devices

전압에 비슷한 의존성을 가진다는 점을 알 수 있다. 또 휘도가 전류의존성을 나타내고 있음을 보여 주고 있다.

그림 4는 P3OT, P3HT 박막의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼을 살펴보면 507nm, 545nm, 590nm에서 피크를 보이고 있다. 피크에 해당하는 에너지는 각각 2.45, 2.28, 2.1eV이다. alkyl side chain 길이로 인한 흡수 스펙트럼의 위치 변화는 나타나지 않았음을 볼 수 있다.

P3OT, P3HT 두 발광다이오드는 dark room에서 red-orange 빛을 나타낸다. 각 소자에 7V의 전압을 인가한 후 측정된 발광 스펙트럼을 그림 5에 나타냈다. 발광 피크는 포톤 에너지 1.9eV에 일치하는 640nm에서 나타났으며 이는 전자와 정공의 재결합에 의해 나타나는 피크이다. 그림 5를 살펴보면 alkyl chain이 더 긴 P3OT 소자가 발광강도가 더 크음을 알 수 있다. 그 이유는 발광 강도가 긴 alkyl side chain으로 인 inter-chain 간의 거리가 길어지게 된다. 그 결과 main chain에서의 전자속박이 증가하게 되어[5] 결국 발광 강도가 증가하게 된다. 따라서 alkyl side chain이 더 긴 P3OT 소자의 발광 강도가 더 크다.

그림 6은 P3OT, P3HT의 PL 스펙트럼을 나타내

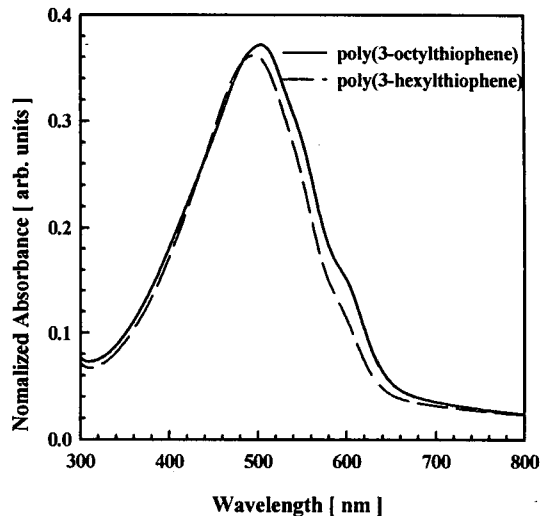


그림 4. P3OT, P3HT 박막의 흡수 스펙트럼

Fig 4. Absorption spectrum of P3OT and P3HT thin film

고 있다. P3HT의 주피크가 615nm(2.0eV)에서 나타났고, 이 피크외에도 장파장측에 650nm(1.9eV), 670(1.85eV)nm에서 피크가 나타났다. 반면 P3OT는 650(1.9eV)nm에서 주피크가, 670(1.85eV)nm, 715nm(1.73eV)에서 그 외의 피크가 나타났다. 피크들간의 에너지차는 0.16eV로 분자진동의 포논에너지 방출에 의한 것으로 설명할 수 있고, alkyl chain 길이가 길어짐으로 약간 red-shift 한 경향을 보이고 있다.

#### 4. 결론

실험 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) P3OT 발광소자와 P3HT 발광소자의 전압-전류 특성에서는 별다른 큰 차이점을 찾아 볼 수 없었지만, 전압-휘도 특성을 살펴보면 어느 정도의 전압(5V) 이상부터는 P3OT 발광소자의 휘도가 더 커짐을 볼 수 있었다.
- 2) P3HT, P3OT 발광다이오드는 dark room에서 red-orange 빛을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- 3) P3OT, P3HT 소자의 EL 스펙트럼은 band gap에 해당되는 값인 640nm에서 최대 피크 파장을 나타냈다.
- 4) poly(3-alkylthiophene) 전계발광 소자의 발광강도는 alkyl side chain 의존성을 가진다. 즉 P3HT보다 alkyl chain이 긴 P3OT의 소자가 더 큰 발광

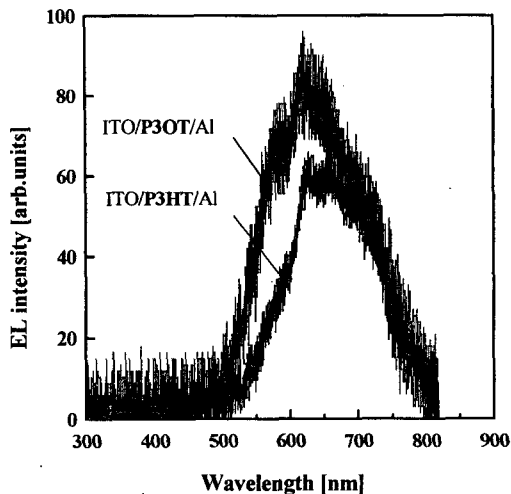


그림 5. ITO/P3OT/Al, ITO/P3HT/Al 발광 다이오드의 EL spectrum

Fig 5. EL spectrum of ITO/P3OT/Al and ITO/P3HT/Al emitting devices

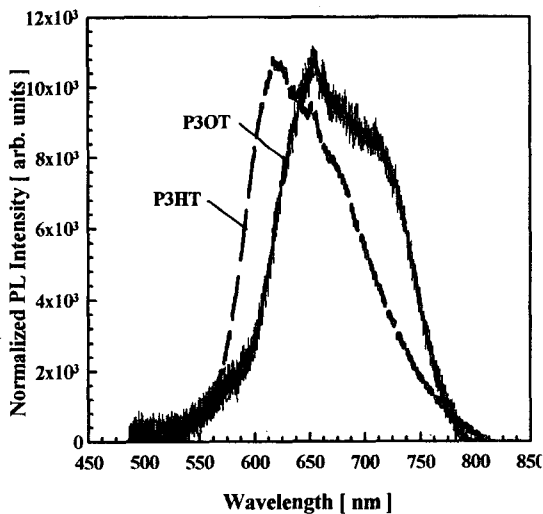


그림 6. P3OT, P3HT의 PL 스펙트럼

Fig 6. PL spectrum of P3OT and P3HT

을 한다. 이는 alkyl side chain이 길어짐에 따라 inter-chain 간의 거리가 길어지고 그로 인해 main chain에서의 전자속박이 증가하게 된다. 그 결과 전자-정공의 재결합 기회가 더 증가하게 되고 발광 강도가 더 커지게 된다.

#### 참고 문헌

- [1]. Lewis. J. Rothberg and Andrew J. Lovinger, "Status of and prospects for organic electroluminescence", J. Mater. Res., Vol.11, No.12, pp.3174, 1996.[2]. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. T.Heeger, and F.Wudl, "Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-alkylthiophenen)", Macromolecules, Vol. 20, pp.212, 1987.
- [3]. S. Masubuchi, R. Imai, K. Yamazaki, S.Kazama, J. Takdad, T. Matsuyama, "Structure and electrical transport property of poly(3-octylthiophene)", Synthetic Metals, Vol.101, pp.594-595, 1999.
- [4]. Ryu-ichi SUGIMOTO et al, "Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property.", Chemistry Express, No.11, pp.635-638, 1986.
- [5]. Yutaka Ohmori, Masao Uchida, Keiro Muro and Katsumi Yoshino, "Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene)", J.J.A.P., Vol.30, No.11B, pp.L1938-L1940, 1991.