

Poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene]에서 공중합 비율에 따른 전기 광학적 특성의 변화

신선호[†] · 정애영 · 김주현* · 이후성* · 김동표**

(주)엘리아테크 FPD연구소, *서강대학교 화학과, **충남대학교 정밀공업화학과
(2001년 4월 23일 접수)

Change in Opto-electrical Characteristics in Poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene] according to the Copolymerization Ratio

Seon-Ho Shin[†], Ae-Young Jeong, Joo Hyun Kim*, Hoosung Lee*, and Dong-Pyo Kim**

FPD R&D Center, Eliatech Co., Ltd., 1355-26, Elia Bldg., Seocho-Dong, Seocho-Gu, Seoul 137-070, Korea

*Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

**Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[†]e-mail : shshin@eliatech.com

(Received April 23, 2001)

요약: Poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene]를 2:1, 1:1, 1:2의 몰 비로 공중합한 뒤 유기 발광 소자를 제작하였다. 이렇게 공중합한 고분자의 광·전기적인 특성을 PL, EL 스펙트럼과 I-V, V-L 곡선을 이용하여 조사하였고, 전자 흡수 스펙트럼과 순환 전압 전류 곡선을 이용하여 band diagram을 얻었다. P(OT/FPT)(1:1)의 경우 LUMO 값이 -3.35 eV로 가장 낮았다. EL과 PL 스펙트럼에서는 fluorophenyl 기의 함량이 증가함에 따라 발광 파장이 장파장으로 이동하였으나, P(OT/FPT)(1:2)의 경우에는 단파장으로 이동하였다. 이것은 fluorophenyl 기의 함량이 증가하여 고분자 사슬이 뒤틀리게 되어 π -conjugation이 깨어져 공액 길이가 짧아지는 효과를 나타냈기 때문이다. P(OT/FPT)(1:1)는 34 cd/m²으로 가장 우수한 휘도를 갖는 짙은 적색 발광을 하였다. 또한 발광 효율에서도 P(OT/FPT)(1:1)가 가장 우수한 것으로 나타났다. P(OT/FPT)(1:2)의 경우 필름 표면이 고르지 못하여 국부적으로 누설 전류가 흐르기 때문에 발광 효율이 낮아지는 것으로 믿어진다.

ABSTRACT: Poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene]s were synthesized in 2:1, 1:1, and 1:2 mole ratios, and organic electroluminescent devices were fabricated using the copolymers. The opto-electrical properties of the copolymers were studied by PL, EL spectra, I-V, and V-L curves of the organic electroluminescent devices in conjunction with the energy band diagrams which were obtained from the cyclic voltammogram and the electronic absorption spectra. The LUMO energy level of P(OT/FPT)(1:1) is the lowest as -3.35 eV. In the copolymers P(OT/FPT)(2:1) and P(OT/FPT)(1:1) the λ_{\max} in the PL and EL spectra red-shifted as the mole ratio of fluorophenyl group increased while in P(OT/FPT)(1:2) it showed a blue-shift. This indicates that the backbone chain is twisted due to the steric hindrance of the fluorophenyl group leading to shorter π -conjugation length. P(OT/FPT)(1:1) showed the highest EL intensity and the highest power efficiency among the three copolymers. In P(OT/FPT)(1:2) the roughness of the film surface causes unusually high local leakage current leading to the low efficiency of electroluminescence.

Keywords: copolymer, alkylthiophene, electroluminescence, energy band diagram, emitting material.

서 론

Polythiophene (PT)은 1980년대 초반에 Yamamoto와 Lin에 의해 Grignard 시약을 사용한 합성법이 보고된 이후 많은 연구가 이루어져 왔으며,¹ 전도성 고분자로 알려진 이후 전도체, 전극 물질, 디스플레이 소자 등의 분야에서 주목을 받아왔다. 또한, PT는 그 경직된 골격 때문에 유기 용매에 잘 녹지 않아 가공상의 한계를 가져왔다. 따라서 PT의 용해도와 가공성을 향상시키기 위해 thiophene 고리의 3- 또는 4- 위치에 치환기를 붙이려는 연구가 시도되어왔다. 특히, 유기 용매에 잘 녹는 3- 위치에 긴 알킬기를 치환하여 비교적 용해하기 쉽고, 높은 전도성을 가지며, 주변 환경에도 안정한 고분자를 합성하려는 연구가 많이 발표되고 있다.^{2,3} 최근에 PT가 유기 발광 소자의 적색 발광 물질로 응용되면서 알킬기나 CF₃기를 가지고 있는 알킬기를 도입한 PT의 공중합체를 합성하여 그 구조 특성을 조사하거나 발광색을 조절하고자 하는 문헌들이 보고되었다.^{4,5} 본 연구에서는 용해도를 높일 수 있는 치환기를 가진 thiophene 단량체와 발광색과 전자 주입 효율에 영향을 줄 수 있는 치환기를 가진 thiophene 단량체를 공중합하고,⁶ 그 발광 특성과 구조 특성 상관 관계를 연구하였다.

실 험

단량체의 합성. Thiophene과 그 유도체는 화학적인 방법과 전기 화학적인 방법으로 합성이 가능한데,⁷ 본 연구에서는 NiCl₂(dppp) (dppp=Ph₂PCH₂CH₂CH₂PPh₂) 촉매를 사용한 화학적 합성법을 이용하여 단량체를 합성하였다.^{8,9} 이 단량체의 합성 방법은 이미 보고된 논문¹⁰에 수록된 바와 같다.

중합 반응. 공중합체의 공중합비에 따른 전기·광학적 특성의 변화를 비교하기 위하여 OT와 FPT의 몰비가 2:1, 1:1, 및 1:2인 공중합체를 합성하였다. 중합 경로는 Figure 1과 같다. 중합 방법은 Sugimoto 등의¹¹ 방법으로 FeCl₃를 산화제로 사용한 직접 산화에 의한 중합법을 사용하였다. 중합 반응은 모두 질소 분위기 하에서 행하여졌다. 얻어진 고분자를 NH₄OH와 EDTA를 사용하여 dedoping 정제하여 철을

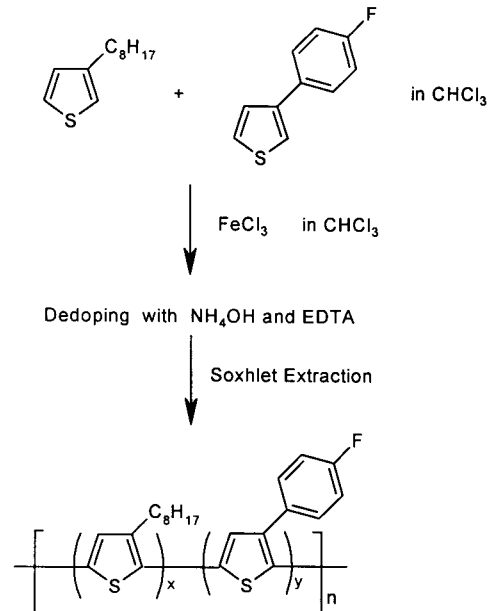


Figure 1. Synthetics of poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene] (x:y=2:1, 1:1, 1:2).

제거한 후 건조시켜 소자 제조에 사용하였다. 공중합한 고분자 poly[3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene]는 공중합 비에 따라 각각 P(OT/FPT)(2:1), P(OT/FPT)(1:1), 및 P(OT/FPT)(1:2)로 칭하였다.

소자 제조. 양극으로 쓰이는 indium tin oxide (ITO)가 코팅된 유리 (Sanyo Co., 10 Ω/□)는 아세톤 초음파 세척을 한 뒤 사용하였다. 합성한 P(OT/FPT)(2:1), P(OT/FPT)(1:1), P(OT/FPT)(1:2)를 각각 CHCl₃에 녹여 1% 용액을 만들어 여과한 후 그 부피를 1/2로 농축시킨 용액을 스핀 코팅법으로 2000 rpm에서 ITO 유리 위에 각각 도포하여 발광층을 형성시켰다. 형성된 발광층 위에 전자 주입을 위한 음극 층으로 Al을 진공 증착기 (신한광진공, Mars)를 사용하여 2×10⁻⁷ torr 이하에서 증착하였다. 발광 소자는 ITO/발광고분자/Al의 단일층 구조로 제작하였다.

특성 분석. P(OT/FPT)(2:1), P(OT/FPT)(1:1), 및 P(OT/FPT)(1:2)의 공중합 비는 ¹H-NMR의 피크 면적 비로 확인하였으며, Gemini 3000 spectrometer (Varian, 300 MHz)를 사용하였다.

TG (TGA 2050, TA Instrument)를 사용하여 공중합체의 열 안정성을 관찰하였으며, 발광층의 표면 morphology는 AFM (PSI Auto Probe-CP)을 사용하여 측정하였다. 발광층과 음극 전극의 두께는 surface profiler (KAL-Tencor P-10)를 사용하여 측정하였다. 소자의 발광 특성 중 photoluminescence (PL)는 spectrofluorophotometer (Photon Technology Instrument Co.)를 사용하여 관찰하였고 electroluminescence (EL)와 I-V-L 특성은 Minolta CS-1000와 Keithley 2420을 사용하여 측정하였다. 또한 공중합체의 band gap (E_g)은 cyclic voltammogram (CV)과 UV 분광계 (Hewlett Packard, 8452A)를 사용한 전자 흡수 스펙트럼으로부터 계산하였다. CV법은 Potentiostat 362 (EG&G)를 사용하여 측정하였으며, 작업 전극으로는 Pt wire를, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극 (in 3 M NaCl)을, 보조 전극으로는 Au wire를 사용하였고, scan rate 100 mV/s에서 측정하였다. 지지 전해질로는 tetrabutyl ammonium perchlorate를 정제된 CH₃CN 용액에 녹여 0.2 M 용액을 만들어 사용하였다. Data acquisition에는 Lab View program (National Instruments)을 사용하였다.

결과 및 고찰

합성한 공중합체의 공중합 비율 ¹H-NMR 스펙트럼으로부터 산출한 결과 6.8~7.2 ppm에서 보이는 thiophene과 phenyl기의 proton 피이크와 0.8~3.0 ppm에서 나타나는 octyl기의 proton 피이크의 적분 비가 각각 1:5, 1:3.06, 1:1.72이므로 OT와 FPT의 비율을 계산해 보면 P(OT/FPT)(2:1)에서는 1:0.48, P(OT/FPT)(1:1)인 경우에는 1:0.911, P(OT/FPT)(1:2)는 1:1.78로 반응 몰비 (feed ratio)와 큰 차이가 없었다. 이는 두 단위체의 반응성이 큰 차이가 없음을 말해준다. 또한 H-T의 비율이 75%가 넘는다는 것을 확인하였다.¹²

분자량이 아주 작은 경우에는 분자량의 차이에 의해 발광 파장의 변화가 나타나는데 GPC를 사용하여 측정된 분자량이 100000 이상인 P(OT/FPT)(2:1), P(OT/FPT)(1:1), P(OT/FPT)(1:2)는 분자량에 의한 발광 파장의 영향이 적을 것으로 예상된다

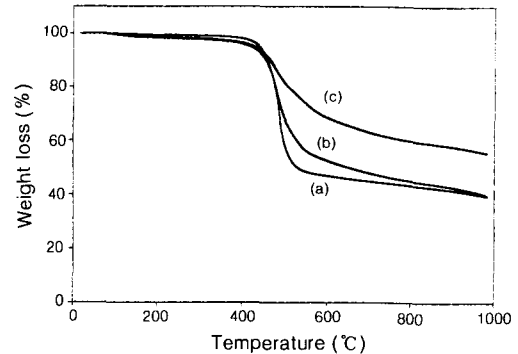


Figure 2. TGA curves of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

다. 공중합체의 열 중량 분석 결과, Figure 2에서 알 수 있듯이, OT:FPT의 비가 2:1 및 1:1인 경우에는 온도에 따른 질량 감소가 비슷하게 일어났으나, 1:2인 경우 질량 감소가 적게 일어났다. 이는 fluorophenyl기의 함량이 낮은 경우에는 열 안정성에 크게 기여하지 못하지만 일정량 이상이 되면 열 안정성에 기여하게 된다는 것을 의미하는 것으로, fluorophenyl기 사이의 상호 작용이 열 안정성을 높여주는 것으로 믿어진다. 열 안정성이 우수하면 소자의 열화가 쉽게 발생하지 않으며 열에 의해 기관과의 접촉이 분리되는 현상을 방지할 수 있다. 따라서, 분자 내에 fluorophenyl기의 함량이 증가할수록 열 안정성이 향상되며 열에 대한 소자의 내구성도 증가할 것으로 기대된다.

소자에서 Al 음극의 두께와 발광층의 두께에 의한 영향을 관찰하기 위해 surface profiler로 각 층의 두께를 측정하였다. 각 소자의 발광 고분자층의 두께는 95~105 nm로 거의 변화가 없었으며, 음극층도 100~130 nm로 큰 차이가 없는 것으로 나타나 음극과 발광층의 두께에 의한 영향은 적을 것으로 예상된다.¹³

ITO 유리 위에 스펀 코팅한 공중합체 필름의 표면 형태를 AFM을 사용하여 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. P(OT/FPT)(1:2)의 경우 필름의 모든 부분에서 검은 점이 발견되었는데, 이러한 검은 점은 필름의 두께가 비정상적으로 얇게 코팅된 곳으로서, 아마도 ITO 표면이 고분자 용액으로 잘 적셔지지 않기 때문에 일어나는 현상인 것으로 사료되어진다. 이와 같이 표면이 거칠고 불균일한 특성을 나

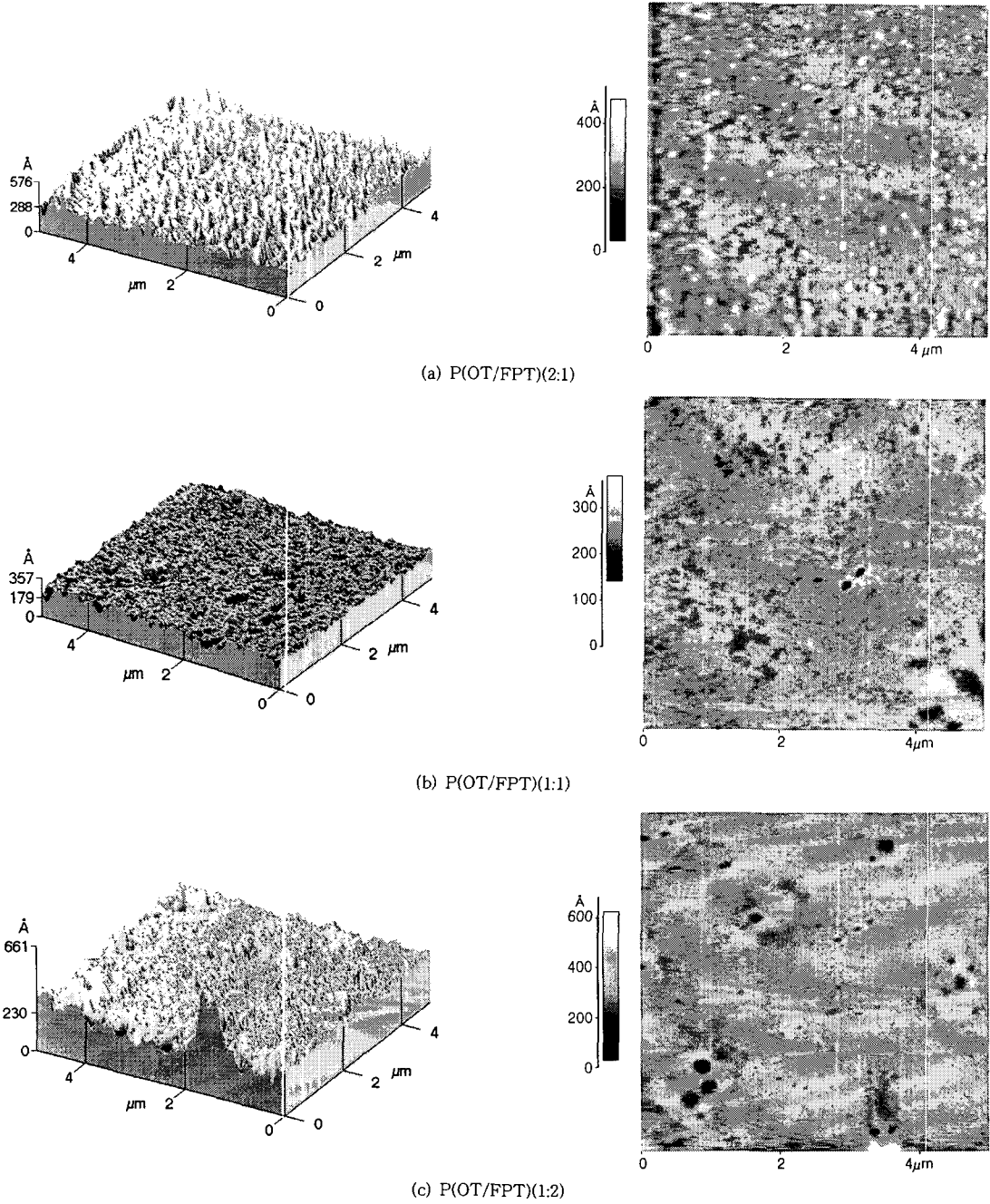


Figure 3. Surface morphology of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

타내게 되면 계면과 발광층 사이의 접촉이 원활하지 않게 되어,¹⁴ 누설 전류가 흐르게 되고 발광 효율도

낮아지게 되는 것이다. 이에 반하여 P(OT/FPT)(2:1)와 P(OT/FPT)(1:1)의 경우에는 표면 상태

도 완만하고, 결정화되거나 응집되는 현상이 적어지므로 누설 전류가 흐를 수 있는 가능성이 적어진다.

공중합체의 발광 세기와 band-gap (E_g)은 중요한 관계를 가진다. 즉, 주입되는 전자와 정공 (hole)의 평형이 잘 이루어져 정공과 전자의 결합이 많아질수록 발광 세기가 증가하게 된다.¹⁵ 순환 전압 전류 곡선 (CV)과 UV 스펙트럼을 이용하여 E_g 를 측정하고, 그 결과를 발광 세기와 관련시켜 검토하였다. 공중합 고분자를 백금 전극 위에 코팅한 것을 작업 전극으로 사용하고 Ag/AgCl 전극을 기준 전극으로 하여 얻은 순환 전압 전류 곡선을 Figure 4에 나타내었으며 이 곡선의 산화 문턱 전압으로부터 HOMO 준위를 얻을 수 있었다. HOMO 준위는 ferrocene/ferrocenium의 환원 전압 (4.8 eV)으로부터 구할 수 있다.¹⁶ 또한, 스핀 코팅한 공중합 고분자 필름의 전자 흡수 스펙트럼으로부터 E_g 를 계산하였다. 이 두 결과로부터 LUMO 준위를 구하여 Figure 5에 에너지 밴드 다이어그램으로 나타내었다. P(OT/FPT) (2:1)의 LUMO 준위 (-3.31 eV)가 P(OT/FPT) (1:1)의 그것(-3.35 eV)에 비해 높기 때문에 전자 주입이 어렵고, P(OT/FPT)(1:2)의 HOMO 준위 (-5.22 eV)는 P(OT/FPT)(1:1)의 HOMO 준위 (-5.20 eV)보다 낮기 때문에 정공 주입이 어려워, 주입된 전자와 정공의 수가 균형을 이루지 못하고 있으나, P(OT/FPT)(1:1)의 경우에는 전자와 정공의 주입이 균형을 이루게 되어 발광 효율이 가장 높을 것으로 기대된다.¹⁵ 다만, 에너지 준위의 차이가 크지 않기 때문에 발광 효율의 차이가 에너지 준위의 차

이 이외의 원인에 의하여 영향을 받았을 것으로 예상된다.

각 공중합체의 필름 상태에서의 PL 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 초기에는 fluorophenyl기가 증가할수록 장파장쪽으로 적색 이동하였으나, P(OT/FPT)(1:2)에서는 오히려 단파장쪽으로 청색 이동하였다. 이것은 fluorophenyl기에 의한 입체 장애로 인해 그 함량이 증가함에 따라 입체 장애가 커져서 사슬 구조가 비틀리거나 꺾이는 현상이 일어나 thiophene 고리가 같은 평면상에 있지 않게 되어 π -conjugation이 깨어져 λ_{max} 가 단파장쪽으로 이동하게 되는 것으로 생각된다.⁴ 이러한 현상은 Figure 7에 보여준 각 공중합체의 EL 스펙트럼에서도 알 수 있다.

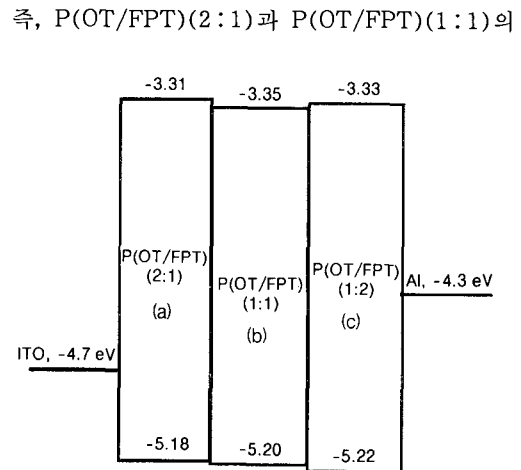


Figure 5. Energy band diagram of (a) P(OT/FPT) (2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

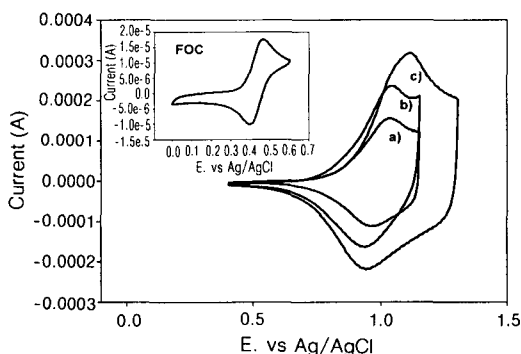


Figure 4. Cyclic voltammogram of (a) P(OT/FPT) (2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

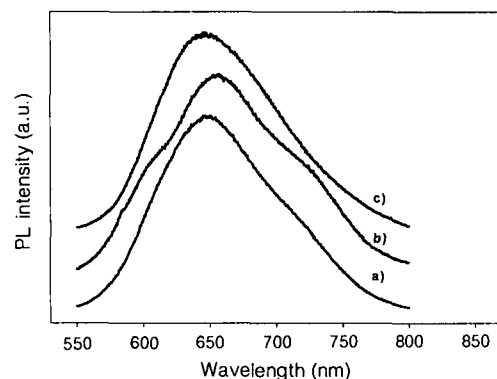


Figure 6. PL spectrum of spin-coated film from copolymers.

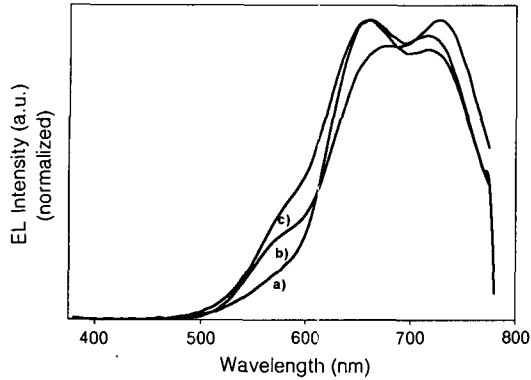


Figure 7. EL spectrum of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

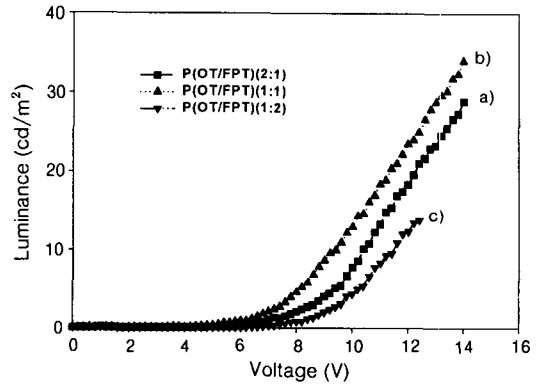


Figure 9. L-V curves of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

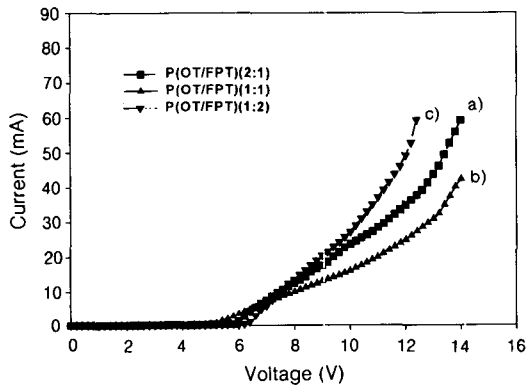


Figure 8. I-V curves of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

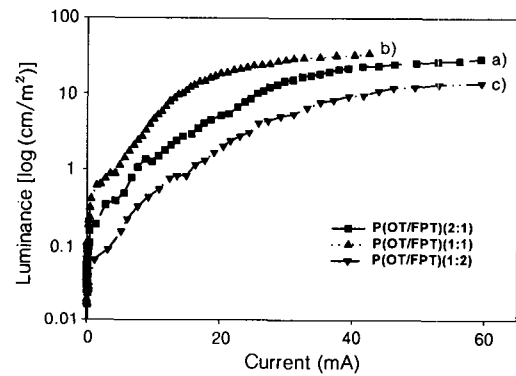


Figure 10. I-L curves of (a) P(OT/FPT)(2:1), (b) P(OT/FPT)(1:1), and (c) P(OT/FPT)(1:2).

EL 스펙트럼에서 fluorophenyl기의 증가에 따라 λ_{max} 가 665에서 730 nm로 장파장쪽으로 이동하여 짙은 적색을 나타내게 되어 색순도가 개선되었으나, P(OT/FPT)(1:2)의 경우에는 λ_{max} 가 다시 655 nm로 단파장쪽으로 이동되어 밝은 적색을 나타냄으로 색순도가 저하되었다.

각 공중합체로 이루어진 소자의 I-V 특성을 Figure 8에 나타내었다. P(OT/FPT)(1:1)의 구동 전압이 5.3 V로 P(OT/FPT)(2:1)의 6 V, P(OT/FPT)(1:2)의 6.5 V에 비해 낮은 것으로 나타났다. 이것은 정공 주입 효율이 높은 POT (LUMO=-3.20 eV)에 octyl기 대신 전기 음성도가 큰 fluorophenyl기를 치환시켜, LUMO 준위를 낮추어줌으로써, 전자 주입 효율을 증가시켜, 구동 전압이 낮아지기 때문이다

다. 그러나, fluorophenyl기의 함유량이 가장 많은 P(OT/FPT)(1:2)의 경우에는 부피가 큰 fluorophenyl기가 많아져 입체 장애가 증가하기 때문에 고분자 사슬이 뒤뜰리게 되어 thiophene 고리가 동일 평면에 있지 못하기 때문에 LUMO 준위가 높아지는 것으로 믿어진다. LUMO 준위의 상승은 전자 주입 효율을 저하시키기 때문에 구동 전압이 높아지는 현상이 나타난다.¹⁷ L-V 특성을 Figure 9에 나타내었다. P(OT/FPT)(2:1)에서 P(OT/FPT)(1:1)로 갈수록 fluorophenyl기의 함유량이 증가되어 LUMO 준위가 낮아지고 전자 주입 능력이 증가되면서 발광 세기가 증가하였으나, P(OT/FPT)(1:2)의 경우 필름 표면이 거칠어 누설 전류가 흐르게 되어 약 6~7.8 V까지 전류가 흐르고 있음에도 불구하고 발광이 되지 않고, 8 V이상에서도 발광 세기가 기

대치에 미치지 못하였다.

전류에 대한 발광 세기를 Figure 10에 나타내어 상대적인 발광 효율을 검토하였다. P(OT/FPT)(2:1)에서 P(OT/FPT)(1:1)로 갈수록 상대적 발광 효율이 증가하지만 P(OT/FPT)(1:2)에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 앞에서 설명하였듯이 정공과 결합하지 않은 전자들의 흐름이 증가하는 것과, 필름 표면이 거칠기 때문이라 생각된다.

결 론

본 연구에서는 P(OT/FPT)를 OT와 FPT의 몰비를 2:1, 1:1, 1:2로 변화시켜 공중합하였다. 이 공중합체를 이용한 유기 발광 소자를 제작하여 광·전기적인 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TGA의 결과로부터 fluorophenyl기가 증가될수록 열 안정성이 증가함을 알 수 있었다.
2. P(OT/FPT)(1:2)의 표면 morphology를 보면 다른 공중합체에 비해 표면이 거칠고 불균일한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
3. PL 스펙트럼에서 fluorophenyl기의 함량이 증가할수록 장파장으로 이동하다가 P(OT/FPT)(1:2)의 경우에는 λ_{max} 가 단파장으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 또한 EL 스펙트럼에서 P(OT/FPT)(1:1)의 색순도가 가장 우수하였다.
4. 순환 전압 전류 곡선과 전자 흡수 스펙트럼으로부터 에너지 밴드 다이어그램을 얻었다. 이로부터 P(OT/FPT)(1:1)에서 전자와 정공 주입의 균형이 가장 잘 이루어진다는 것을 알 수 있었다.
5. L-V 곡선에서 P(OT/FPT)(1:1)의 발광 세기가 약 34 cd/m^2 로 가장 우수한 발광 세기를 나타내었다.
6. I-L의 발광 효율 곡선에서 P(OT/FPT)(1:1)이 P(OT/FPT)(2:1)에 비해서 우수한 발광 효율을 나타내었으나 P(OT/FPT)(1:2)는 필름 표면이 거칠어 P(OT/FPT)(1:1)에 비해 발광 효율이 낮았다.

참 고 문 헌

1. T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980).
2. M. Leclerc, F. M. Diaz, and G. Wegner, *Makromol. Chem.*, **190**, 3105 (1989).
3. M. Uchida, Y. Ohmori, C. Morishima, and K. Yoshino, *Synth. Met.*, **55-57**, 4168 (1993).
4. M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, and O. Wennerström, *Nature*, **372**, 444 (1994).
5. R. D. McCullough and M. Jayaraman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 135 (1995).
6. M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(2), 143 (1996).
7. F. Wudl, S. Hoyer, C. Zhang, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Polym. Preprint*, **34**, 197 (1993).
8. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
9. K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, and M. Kumada, *Tetrahedron*, **18**(22), 1147 (1982).
10. S. H. Shin, A. Y. Jeong, J. H. Kim, H. S. Lee, and D. P. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(3), 348 (2001).
11. R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, **1**(11), 635, (1986).
12. B. Xu and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **26**, 4457 (1993).
13. C. H. Lee, E. G. Kim, and S. Y. Oh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(4), 408 (2000).
14. S. O. Oh, U. J. Choi, C. H. Lee, J. H. Yoon, J. W. Choi, H. S. Kim, and H. W. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, **36**(5), 713 (1998).
15. J. W. Jang, D. K. Oh, C. H. Lee, and C. E. Lee, *J. Appl. Phys.*, **87**(6), 3183 (2000).
16. Z. Peng, Z. Bao, and M. E. Galvin, *Chem. Mater.*, **10**, 2086 (1998).
17. A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. G. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(23), 2793 (1992).