*Journal of the Korean Chemical Society*
**2001**, *Vol. 45, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

# 폴리아닐린을 이용한 발광소자 연구

金銀玉* · 朴洙範 · 許 錫† · 李成柱‡
수원대학교 자연과학대학 화학과
†삼화전기 주식회사
‡랩솔루션, NKIC
(2000. 8. 23 접수)

# Light Emitting Diodes Based on Polyaniline

**Eun Ok Kim*, Soo Beom Park, Seok Heo†, and Sung Joo Lee‡**
*Department of Chemistry, The University of Suwon, Kyunggi 445-742, Korea*
*†Samhwa Electric Co. LTD., Chongju, Chungbuk 361-270 Korea*
*‡Lab. Solution NKIC, Seodaemun-gu, Seoul 120-100, Korea*
(Received August 23, 2000)

**요 약.** 여러 가지 산화상태의 폴리아닐린을 화학적으로 합성하여 FT-IR, UV-Vis, GPC, TG-DTA로 특성 분석하였다. ITO 기판위에 다양한 산화상태의 LEB-PANI NMP 용액으로 스핀코팅하고, Al 전극을 진공증착하여 단일층 발광다이오드를 제작하고 I-V 특성과 EL 스펙트럼을 확인하였다. UV-Vis 스펙트럼에서 완전환원형인 LEB 함량이 증가할수록 π→π*전이의 장파장이동과 분자 엑시톤 전이 세기가 감소하고 PL과 EL 세기가 증가하는 것을 확인하였다. ITO/LEB/Al 구조의 LED에서 작동 전압은 5 V이었다. 백색광은 단지 폴리아닐린의 환원형 구조에서만 발광하는 것을 확인하였다.

**ABSTRACT.** Various oxidation states of Polyaniline(PANI) were chemically synthesized, and characterized by FT-IR, UV-Vis, GPC, TG-DTA. Single layer light emitting diodes(LED) were prepared by spin coating of LEB-PANI solutions which have various oxidation states onto an ITO substrate and subsequent vacuum deposition of aluminum top electrode and then current-voltage characteristics, EL spectrum was investigated. It was found that π→π* transition were shifted to longer wavelength and molecular exciton transition were decreased in the UV-Vis spectra and the intensity of EL and PL were increased as the contents of fully reduced form LEB increased. The turn-on voltage of ITO/LEB/Al structured LED was 5 V. It was found that the white light was emitted only from the phase with reduced repeat unit.

## 서 론

전도성고분자는 도핑전에는 절연체이거나 반도체이지만 p-도핑(부분적인 산화) 또는 n-도핑(부분적인 환원)에 의해 전자가 비편재화(delocalization)되어 금속영역까지 전기전도도의 조절이 가능한 공유결합성 유기고분자이다. 이처럼 도핑에 의한 밴드갭(band gap) 조절로 전도성고분자의 광학적 및 자기적 특성 조절이 가능하므로 이를 전기·전자부품에 응용하고자 하는 연구들이 광범위하게 진행되고 있다.[1]

고분자를 이용한 전기발광소자는 낮은 구동전압, 간단한 제조공정, 대형소자 제작, 휘어질 수 있다는 큰 장점이 있다. 전기발광(Electroluminescence : EL) 과정은 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 일함수가 큰 전극으로부터는 정공, 일함수가 작은 전극으로부터는 전자가 발광층으로 주입되면 전자는 π-결합을 따라 비편재화되어 전자가 보다 용이하게 움직일 수 있게되고, 전자와 정공이 발광체내에서 만나 재결합(recombination)

하이 광발광에서와 같은 폴라론 엑시톤을 형성하게 되며, 이 엑시톤이 발광 소멸을 할 때 폴라론의 에너지 간격에 해당하는 빛을 발생하는 것이다.

전하의 주입 과정에 영향을 주는 변수로는 전극의 일함수, 페르미준위, 이온화에너지, 공액구조를 갖는 고분자의 전자친화도 뿐만 아니라, 전극과 고분자사이 접촉면의 성질 등 여러 가지가 있다.

전도성고분자는 대부분 열적, 대기 안정성이 떨어지며, 일반적으로 유기용매에 녹지 않는 단점이 있다. 그러나 폴리아닐린은 다른 여러 고분자와 비교할 때 합성 및 유도체형성이 쉽고, 여러 가지 용매에 대한 용해도가 비교적 크며, 비산화환원 도핑(non-redox doping)에 의해 전기전도도를 $10^{-10}$ S/cm로부터 $10^{2}$ S cm 까지 12 order정도 조절할 수 있으며, 또한 도핑 전·후 모두 열적·대기 안정성이 뛰어나다는 장점들이 있다.

폴리아닐린을 이용한 LED 연구로는 중간 산화상태의 폴리아닐린을 도핑하여 투명전극[2-4]으로, 또는 중간 산화상태를 전하수송층[5,6]으로 사용하여 특성을 향상시키는 것들이 발표되었으나, 본 연구에서는 ITO를 정공주입 전극으로, Al을 전자주입 전극으로 사용하고, 발광층으로는 완전환원형인 leucoemeraldine base(LEB)에서 중간산화형인 emeraldine base(EB) 상태로 변화시켜가며 산화상태 변화에 따른 발광 다이오드의 발광세기 및 파장 이동을 관찰하였다.

## 실 험

**EB(emeraldine base) 합성.** 0 °C의 1 M HCl 용액 내에서 aniline monomer(Aldrich)에 산화제 ammonium peroxydisulfate(Junsei Chemicals)를 첨가한 후 90분 동안 산화 중합하여 emeraldine salt(ES)를 얻었다. 이것을 다시 1 M HCl용액 내에서 15시간 동안 protonation 시켜서 50% protonated된 ES를 얻었다. 이 ES를 0.1 M $NH_4OH$용액에 넣어 15시간 동안 deprotonation 시키고 진공라인과 연결된 건조튜브(drying tube)내에서 건조하여 EB상태 분말을 얻었다.

**LEB(leucoemeraldine base) 제조.** 메탄올에 EB 분말과 환원제 hydrazine을 넣은 다음 질소대기하에서 48시간 교반 후 진공 건조시켜 회색빛 LEB상태 분말을 얻었다.

**UV-Vis 스펙트럼 측정.** 합성된 고분자를 유기용매인 NMP에 녹이고 표준용기에 넣은 후 Spectrophotometer (Hewlett-Packard 8453)로 279~800 nm영역에서 측정하였다.

**FT-IR 스펙트럼 측정.** 화학적으로 합성된 고분자들의 작용기에 관한 정보를 얻기 위하여 시료들을 얇은 KBr 펠렛으로 만든 후 FT-IR(Perkin Elmer System 2000)을 4000~400 $cm^{-1}$ 영역에서 측정하였다.

**PL(Photoluminescence) 스펙트럼 측정.** 합성된 시료의 PL 스펙트럼은 NMP에 시료를 녹여(0.001%) 표준 용기에 넣고 Luminescence spectrometer(Perkin Elmer LB-50B)로 측정하였다.

**소자 제작.** EB와 LEB를 각각 NMP에 녹여 1 wt% 용액으로 만들어 ITO기판 위에 고분자막을 제조하는 스핀코팅법을 사용했다. Al전극 증착은 ITO 기판 위에 코팅된 고분자면이 바닥으로 향하게 한 후 유확산 펌프를 사용하여 진공 챔버속을 $6\times10^{-6}$ torr까지 감압하였다. 이때 전류를 서서히 공급하여 약 10~18A에서 Al을 확산해서 전극을 입히고, silver paste로 구리전선을 연결하여 소자를 만들었다.

**I-V 측정.** 발광소자의 I-V특성을 알아보기 위하여 전위차(V)와 전류의 세기(I)를 독립적으로 측정하는 사단자 저항법(Four-probe d.c. method)을 이용하였다. I와 V를 Source Measurement Unit(KEITHLEY 236)로 측정하였다.

**EL(Electroluminescence) 스펙트럼 측정.** 발광소자의 발광특성을 알아보기 위해 source로 DC power supply(DRP-505D), EL검출기로는 Fluorescence Spectrophotometer(Hitachi F-1500)를 사용하였다. 측정 전압은 5.4 V로 ITO전극에 양전압, Al전극에 음전압을 걸어주어 측정하였다. 검출기의 주사 속도는 1500 nm/min 이었다.

## 결과 및 고찰

폴리아닐린 중합반응식은 다음과 같다.

$$4C_6H_5NH_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow$$
$$\text{Polyaniline} + 5(NH_4)_2SO_4 + 5H_2SO_4$$

0 °C에서 폴리아닐린 합성 시 아닐린 용액에 $(NH_4)_2S_2O_8$ 용액을 천천히 가하여 5분 정도 경과 후 용액이 짙은 녹색을 띄기 시작하고, 시간이 지남에 따라 구리 빛 광택이 용액 표면에 나타났다. 반응진행에 따른 전압의 변화는 산화제를 투여하자마자 급격히 증가하다가 5분

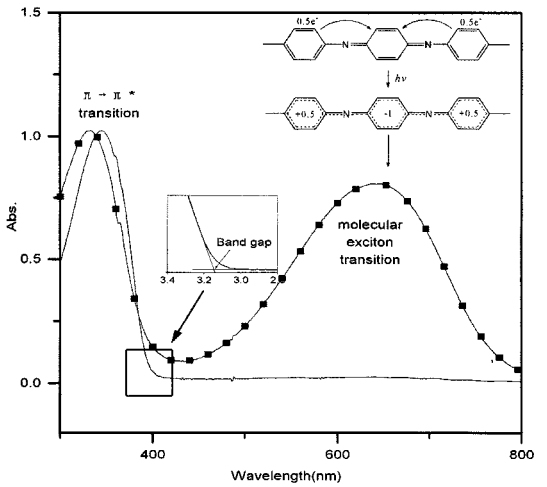


*Fig.* 1. UV-Vis spectra of emeraldine base. (-■-■-) and leucoemeraldine base(——).

후부터 8분까지는 일정하며 19분까지 급격히 감소하고 그 이후 천천히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 반응진행에 따른 온도변화는 산화제를 투여하자마자 변화가 거의 없고 8분부터 급격히 증가하여 11분에 최고 온도가 된 후 천천히 감소하여 40분 이후에는 거의 변화가 없어지는 경향을 나타내고 있다. 이 결과 반응은 40분에 종결된 것을 예상 할 수 있으나 반응을 안정화 시키기 위해 90분 동안 반응을 진행시켰다. UV-Vis, FT-IR분광기로 합성된 폴리아닐린을 확인하였다.

*Fig.* 1에 UV-Vis spectrum을 나타내었다. 이 결과

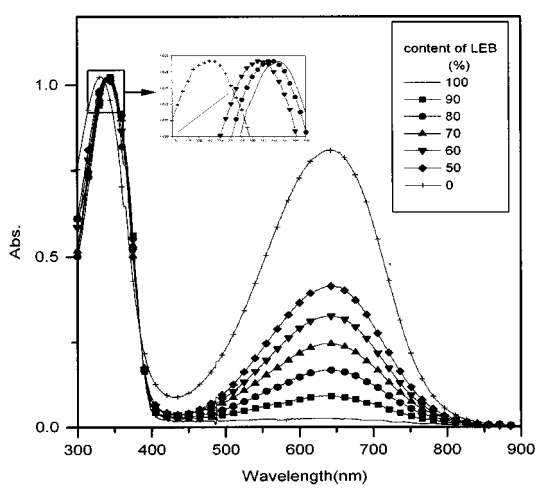


*Fig.* 2. UV-Vis spectra of PANI for the contents of LEB in NMP solution.

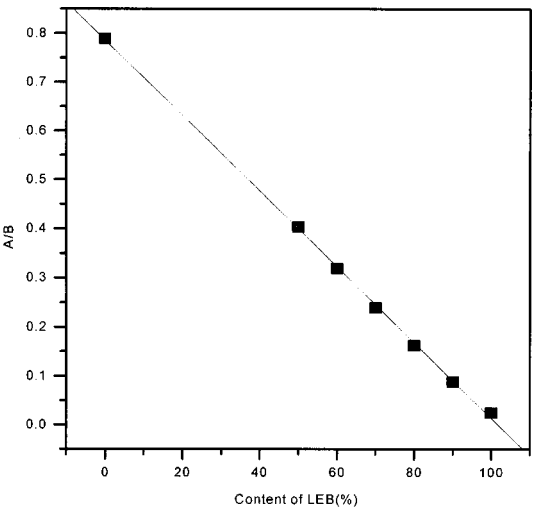


*Fig.* 3. Correlation diagram for the contents of LEB and $\lambda_{max}$ of molecular exciton(A) ratio π→π*(B).

로부터 EB와 LEB상태임을 추정할 수 있었다.[7-9] LEB의 UV-Vis 스펙트럼에서 얻은 밴드갭은 3.15 eV이다. 또한 산화상태(LEB와 EB의 함량)를 변화시켜 측정한 UV-Vis 스펙트럼을 *Fig.* 2에 나타내었고 π→π* 전이의 $\lambda_{max}$와 분자엑시톤 전이의 $\lambda_{max}$ 비를 *Fig.* 3에 나타내었다. 이 결과로부터 EB 함량이 증가할수록 π→π* 전이가 단파장으로 이동하고, π→π* 전이의 $\lambda_{max}$와 분자엑시톤 전이의 $\lambda_{max}$ 비는 EB 함량이 증가할수록 직선적으로 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 EB 함량이 증가할수록 327 nm에 중심을 둔 퀴논형 고리의 π→π* 전이 세기가 증가하고 벤젠형 고리의 π→π* 전이의 세기가 감소하여 단파장으로 이동하는 것이고, 분자엑시톤 전이의 세기 또한 퀴논형 고리 수의 증가에 비례해 나타난다.

합성된 EB와 LEB의 FT-IR 스펙트럼을 *Fig.* 4와 5에 나타내었다. *Fig.* 4는 EB상태 스펙트럼으로써 3100~3400 $cm^{-1}$ 부근에서 N-H 신축진동에 의한 피크가 나타나며, 1304 $cm^{-1}$에서 나타나는 중첩된 피크는 -C-N과 -C-NH-의 신축진동에 의한 것으로 보여지고 1591 $cm^{-1}$, 1497 $cm^{-1}$에서의 피크는 각각 퀴논형 고리와 벤젠형 고리의 C-C 신축진동에 의한 것으로서 벤젠형 고리에 의한 피크가 더 강하게 나타났다. 이것으로 합성된 폴리아닐린이 EB상태임을 추정할 수 있었다. *Fig.* 5에서는 *Fig.* 4와 비슷한 피크를 나타내지만 1497 $cm^{-1}$의 벤젠형 고리의 C-C 신축진동 피크만

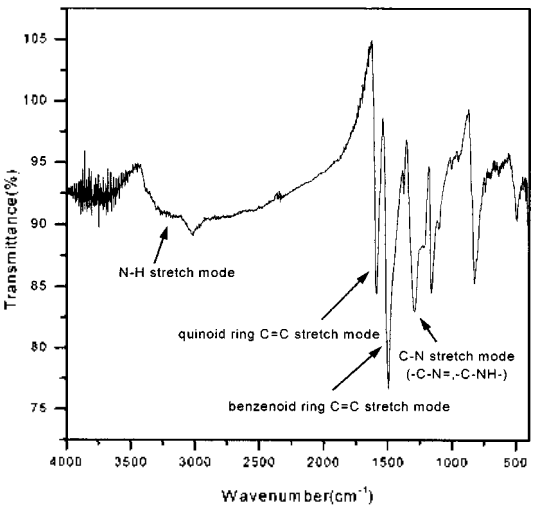


*Fig.* 4. FT-IR spectrum of emeraldine base.

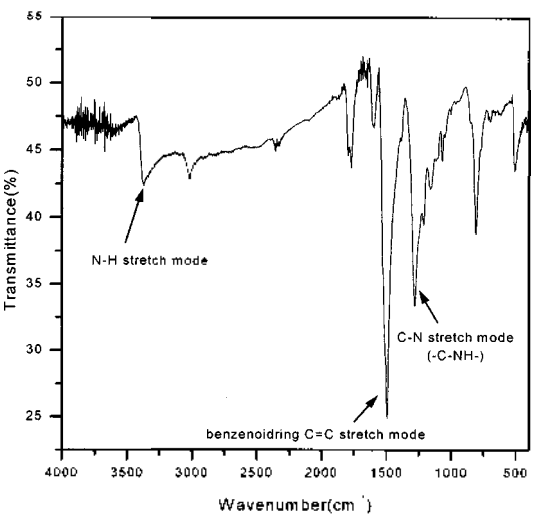


*Fig.* 5. FT-IR spectrum of leucoemeraldine base.

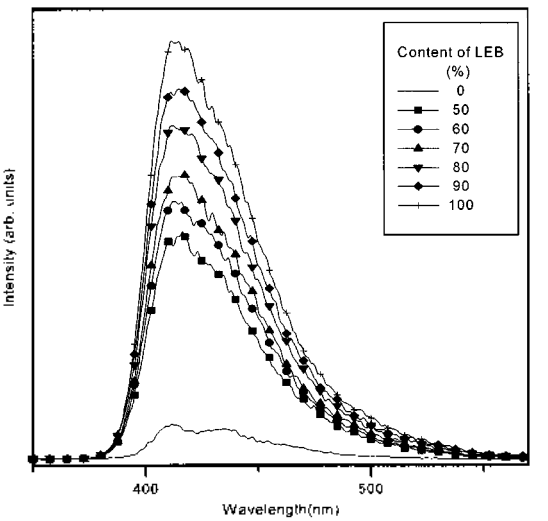


*Fig.* 6. PL spectra of PANI for the contents of LEB in NMP solution.

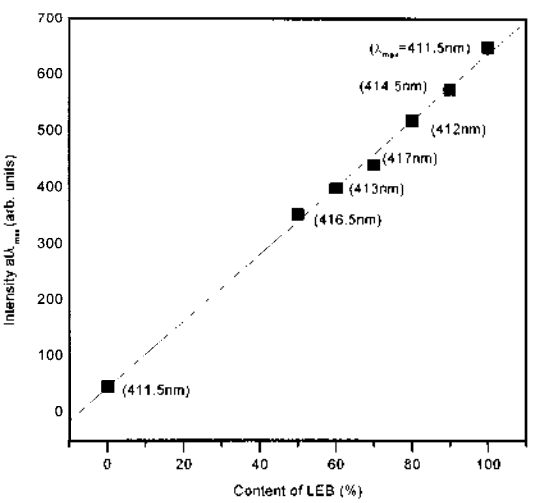


*Fig.* 7. Correlation diagram for PL intensity vs. the contents of LEB.

나타내고 1591 cm⁻¹의 퀴논형 고리의 C=C 신축진동 피크는 나타나지 않았다. 1304 cm⁻¹ 피크는 -C-NH-만 존재하므로 중첩되지 않았다. 이 결과 합성된 시료는 LEB상태로 추정할 수 있었다.

LEB와 EB의 비율을 변화시켜 측정한 PL 스펙트럼을 *Fig.* 6에 나타내었고, LEB 함량변화와 PL세기의 관계를 *Fig.* 7에 나타내었다. $\lambda_{max}$는 LEB 함량과 무관하게 411 nm부터 417 nm사이에서 나타났고, 세기는 LEB 함량이 증가할수록 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 흡수 스펙트럼과 비교하여 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에서 60 nm 정도 Stoke 이동이 있는 것을 알 수 있었다.

이것으로 LEB의 함량이 증가함에 따라 퀴논고리가 감소하고 벤젠고리가 증가하므로 빛은 벤젠고리(환원형)에서만 방출된다는 것을 알 수 있다.

합성된 EB상태 폴리아닐린의 분자량은 표준물질로 polystyrene을 사용하여 측정한 결과 Mw(weight average molecular weight)는 51,000이고 Mn(number average molecular weight)는 22,000이었고, 고분자 시료에서 분자량 분포의 정도를 나타내는 다분산지수(polydispersity)는 Mw/Mn=2.32이었다. 이는 이전에 보고된 0 °C, 1 M HCl하에서 합성된 폴리아닐린의 평균분자량

과 비슷한 값을 보여주고 있다[10].

합성된 폴리아닐린의 열적안정성을 확인하기 위해 TG-DTA를 이용하였다. 발광고분자가 소자로 제작되었을 때 집촉면사이 저항으로 인하여 상당히 많은 열을 발생할 수 있으므로 소자제작에 있어서 합성된 고분자의 내열성이 소자 수명과 효율에 중요한 역할을 할 것이다. EB와 LEB시료에 대한 TG-DTA 결과 EB의 경우 100 °C 이하에서의 무게감량은 시료 속의 수분이 제거되는 것이고, 100 °C에서 385 °C까지는 거의 무게변화가 없다가, 385 °C에서 630 °C까지 서서히 무게가 감소하며 흡열 과정을 나타내었다. 이것으로 고분자 사슬이 퇴화되는 것을 알 수 있다. 이것은 보통의 유기고분자에서 나타나는 특징이다. LEB의 경우는 EB와 비슷하게 100 °C 이하에서는 수분이 제거되고, 380 °C에서 640 °C까지 서서히 무게가 감소된다. 380 °C까지 무게변화가 없으므로 발광소자용으로 충분한 열적 안정성을 갖는다.

순방향 바이어스를 걸어준 후 측정한 전계발광소자의 대표적인 전류밀도-전압특성을 *Fig.* 8에 나타내었다. 발광층을 LEB로 만든 소자의 작동전압은 1 V에서 서서히 증가하다가 5 V에서 급상승하는 I-V 특성 곡선을 나타내었다. EB와 LEB를 각각 NMP에 녹여 EB와 LEB의 함량을 변화(산화상태의 변화)시켜 혼합한 후, 표면저항값 6.5 Ω/□를 갖는 잘 세척된 ITO 기판 위에 스핀코팅하고 Al을 진공증착하여 소자를 제작하였다. 코팅된 고분자의 두께가 증가할수록 에너지장벽이 커지므로 특정 전류밀도를 얻기 위해서는 전기장이

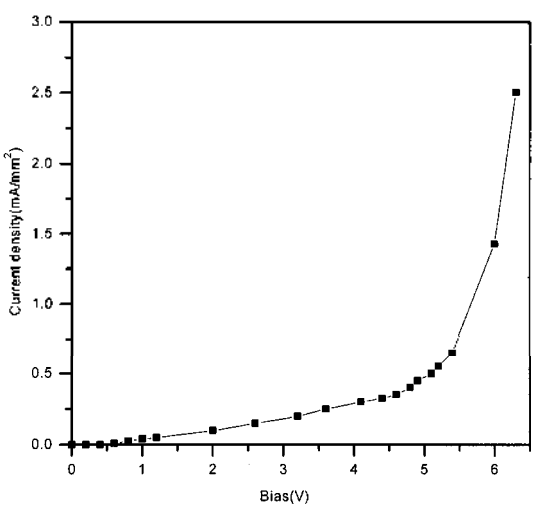


*Fig.* 8. I-V characteristics of the ITO/LEB/Al structured LED.

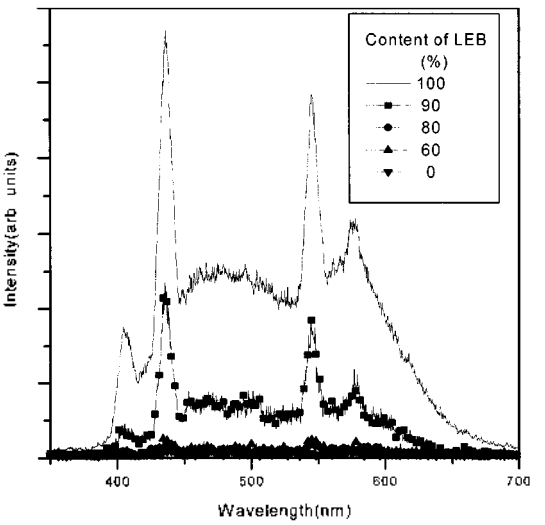


*Fig.* 9. EL spectrum of the ITO/PANI/Al structured LED at the applied voltage 5.4 V.

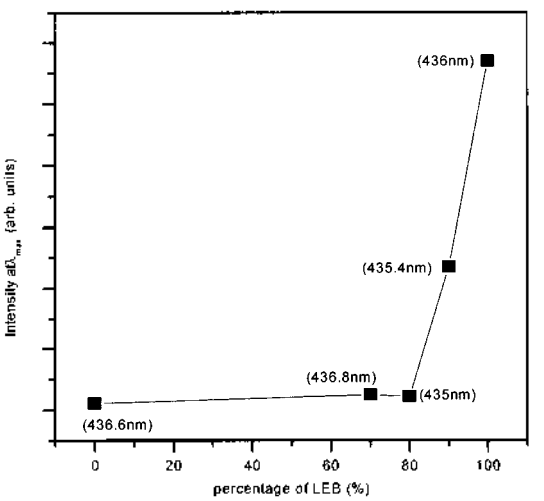


*Fig.* 10. Correlation diagram for EL intensity vs. the contents of LEB.

증가되어야 하며, 일정두께 이상이 되면 터널링 효과가 감소되므로 소자가 작동하지 않게 된다. 반면에 너무 얇게되면 작은 구멍(pinholes)이 생겨 쇼트가 발생하므로 700~1200 Å정도의 두께가 적당하다. 여기서 제작한 소자의 고분자 층 두께는 약 1000 Å 정도로 측정되었다. 진공증착시 $10^{-6}$ torr 이상에서 깨끗하게 증착되지만 $10^{-5}$ torr 이하에서는 금속이 날아가는 과정에서 챔버내 남아 있는 공기의 영향으로 산화가 일어나므로 증착된 금속 면이 검은색으로 산화된다.

Al전극에 음전극을 ITO 전극에 양전극을 연결하고

DC Power supply로 5.4 V의 전압을 가하여 EL을 측정하여 *Fig.* 9에 나타내었고, LEB 함량에 따른 EL 세기는 *Fig.* 10에 나타내었다. LEB와 EB의 함량이 다른 소자의 EL 스펙트럼 모두 380 nm에서 650 nm까지 백색광을 나타내었고 $\lambda_{max}$의 이동은 LEB 함량과 무관하게 435 nm에서 437 nm사이에서 나타내었고 LEB 함량이 100에서 80%까지 세기의 변화는 매우 급격히 감소하였고 80%이하에서는 거의 일정하게 나타내었다. 이 결과는 PL 측정시 LEB 함량과 PL의 세기가 직선관계인 것과 매우 다른 경향을 나타내고 있다. 이는 환원형(벤젠형고리)에서 백색발광을 하는 것 이외에 벤젠형고리와 이웃한 질소원자의 p-궤도가 콘쥬게이션되고 π전자가 비편재화되어 주입된 전자와 홀이 재결합할 기회가 많아지기 때문에 LEB 함량이 증가할수록 EL 세기가 급격히 증가하게 되는 것이다. 그러나 PL과 EL의 형태가 다르게 나타나는 이유에 대해서는 설명이 불가능하였다.

## 결 론

본 연구에서는 폴리아닐린을 0 °C 1 M HCl 용액내에서 산화제를 사용하여 합성하여 51,000(Mw)의 분자량을 얻었고, 전자전이 흡수스펙트럼에서 밴드갭(3.15 eV)을 확인하였으며, LEB 함량이 증가할수록(산화상태 감소) π→π* 전이가 장파장으로 이동하고, 분자엑시톤 세기가 감소하는 것을 확인하였다. TG-DTA 측정 결과 EB와 LEB는 높은 열적 안정성(≥380 °C)을 가짐으로 발광소자로서 응용가능성을 확인할 수 있었다. PL 측정결과 LEB 함량이 증가할수록 PL세기가 직선적으로 증가하였다. 이로써 환원형(벤젠형 고리)에서만 발광하는 것을 예측할 수 있었다. ITO/LEB Al 구조로 제작된 소자는 5 V의 낮은 작동전압을 보였고, 380 nm에서 650 nm까지 가시광선 영역의 백색광이 있음을 확인하였다. 발광층에 LEB만 사용한 소자가 가장 좋은 PL과 EL 특성을 나타내었다.

## 인 용 문 헌


1. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1987**, *17*, 285.
2. Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jen, K. Y.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303.
3. Antoniadis, H.; Abkowitz, M. A.; Heish, B. R. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2030.
4. Blom, D. W. M.; Dejong, M. J. M.; Vleggaar, J. J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3308.
5. Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature*, **1992**, *356*, 47.
6. Chiang J. C.; MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* **1986**, *13*, 193.
7. Roe, A. G.; Ginder, J. M.; Wiger, P. E.; Epstein, A. J. Angelopoulos, M.; MacDiarmid, A.G. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *6*, 2789.
8. Duke, C. B.; Conwell, E. M.; Paton, A. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*(1,2), 82.
9. Conwell, E. M.; Duke, C. B.; Jeyadev, S. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*(5), 3331.
10. Oh, E. J.; Min, Y. G.; Manohar, S. K.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1992**, *37*(1), 711.