

## Poly(3-octylthiophene) 전계발광소자의 발광특성

### Emitting characteristics of poly(3-octylthiophene) electroluminescent devices

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

#### Abstract

Electroluminescent[EL] from conjugated polymers has recently received great attention because polymer light-emitting diodes[LEDs] clearly have potential for applications such as large-area displays. The operation of polymer LEDs is based on double injection of electrons and holes from the electrodes, followed by formation of excitons whose radiative decay results in light emission at wavelength characteristic to the material. In this paper, we fabricated the single layer EL device using poly(3-octylthiophene)[P3OT] as emitting material. The orange-red light was clearly visible in a dark room. Maximum peak wavelength of EL spectrum saw at 640nm in accordance with photon energy 1.9eV. And we know that ionization energy of P3OT is 4.7eV from the cyclic voltammetry.

**Key Wards(중요어) :** Conjugated polymer(공역 고분자), Poly(3-octylthiophene), UV-Vis spectrum( 흡수스펙트럼), Cyclic voltammetry,

#### 1. 서 론

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 발광층으로 이용되는 대부분의 도전성고분자, 예를 들면, Polyacetylene[PA], poly(p-phenylene)[PPP],

polythiophene[PT], polypyrrole[PPy] 등의 고분자는 있다[1].

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 thermochromism, 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 P3AT 중에서 alkyl side chain을 8개 도입한 poly(3-octylthiophene)의 광학적 특성의 영향을 살펴보기 위해 이를 합성하여 흡수 스펙트럼, PL 스펙트럼, cyclic voltammetry를 측정하였고, 또 발광층으로 사용하여 ITO/P3OT/AI 구조의 발광소자를 제작하여 EL 스펙트럼, 전압-전류 특성, 전압-휘도 특성 등을 측정하였다.

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

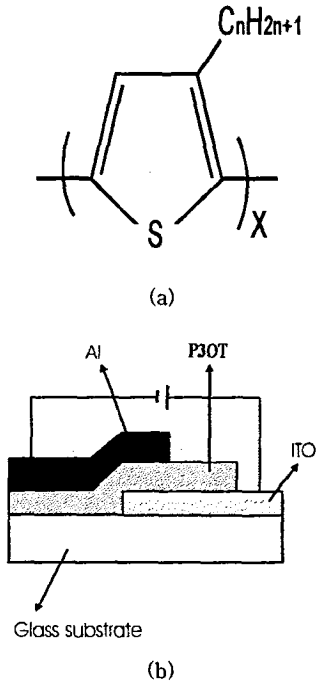


그림 1. P3OT의 분자구조(a)와 발광소자의 구조(b).  
Fig 1. Molecular structure of P3OT(n=8) (a) and structure of EL device(b)

## 2. 실험 방법

본 실험에서 발광층으로 사용한 P3OT는  $\text{FeCl}_3$  산화제를 사용하여 3-octylthiophene(Aldrich co.)을  $0^\circ\text{C}$ 에서 24시간 반응시켜 P3OT를 합성하였다.[4]

흡수스펙트럼은 P3OT를 클로로포름에 용해시켜 spin-coating법으로 박막을 제작한 후  $50^\circ\text{C}$ 에서 1시간 진공건조를 하였고, 분광광도계(Hitaci U-3300)를 이용하여 측정하였다.

Cyclic voltammetry 측정은 3전극법으로 ITO(indium-tin oxide:  $10\Omega/\square$ ) 유리위에 스펀코팅한 P3OT를 양극, 백극을 음극으로 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 전해액은 acetonitrile/0.2M  $\text{LiBF}_4$ 를 사용하였고, 주사속도는 10, 30, 50, 70mV/sec로 변화시켰고, 전압범위는 0~1.1V vs. Ag/AgCl로 상온 공기중에서 측정하였다.

단층 구조의 전계발광 소자는 ITO를 하부전극으로 사용하였으며, 발광층으로는 P3OT를 spin-coating

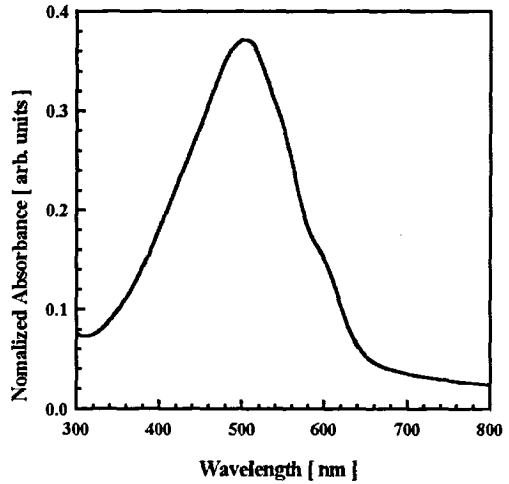


그림 2. P3OT 박막의 흡수 스펙트럼  
Fig 2. Absorption spectrum of P3OT thin film

법으로 제작한 후  $50^\circ\text{C}$ 에서 1시간 정도 진공 건조하여 사용하였다. 금속전극은 Al을 (진공도 약  $2 \times 10^{-6}$  Torr) 진공 증착하여 제작하였다.

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(Keithely 230)과 분광복사계(Princeton instrument)를 사용하여 측정하였다. 또 PL 스펙트럼은 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기광원으로 사용하여 진공 중에서 측정하였다.

실험에서 발광층으로 사용한 P3OT의 분자구조와 ITO/P3OT/Al 발광소자의 구조를 그림 1에 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 P3OT 박막의 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼을 살펴보면 507nm, 545nm, 590nm에서 피크를 보이고 있다. 피크에 해당하는 에너지는 각각 2.45, 2.28, 2.1eV이다. 그리고  $(ah\nu)^2 - h\nu$  관계로 구한 P3OT 광학에너지 밴드갭은 2.0eV이다.

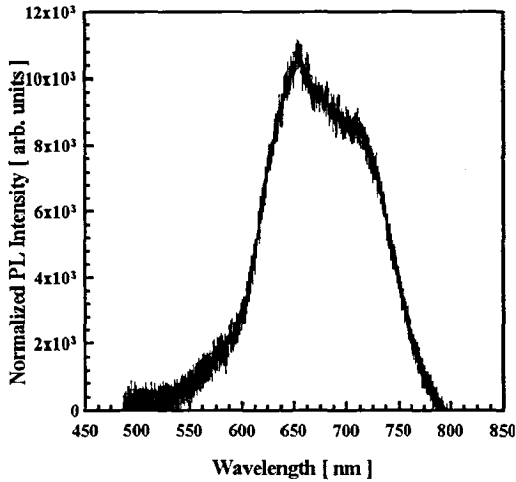


그림 3. P3OT의 PL 스펙트럼  
Fig 3. PL spectrum of P3OT

그림 3은 P3OT의 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. P3OT는 650(1.9eV)nm에서 주피크가, 670(1.85eV)nm, 715nm(1.73eV)에서 그 외의 피크가 나타났다. 650nm에서의 피크는 ITO/P3OT/Al 소자의 양쪽 전극으로 주입된 전자와 정공이 고분자 내에서 바이폴라론 엑시톤을 형성하고 재결합함으로써 생성된 피크이다. 각 피크들간의 에너지차는 0.16eV로 분자진동의 포논 에너지 방출에 의한 것으로 설명할 수 있다.

그림 4는 P3OT의 cyclic voltammogram을 나타낸다. Bredas 등은 cyclic voltammetry를 통해 측정된 전기 화학적 전압을 VEHC(valence effective Hamiltonian calculation)와 전기 화학적 측정 실험의 결과를 비교하여 진공준위로 환산하는 수식을 다음과 같이 제안하였다.[6]

$$I_p = E_{ox} + 4.4 \text{ (eV)}$$

여기서  $I_p$ 는 이온화 에너지,  $E_{ox}$ 는 Ag/AgCl을 기준 전극으로 사용하여 측정된 산화전류가 흐르기 시작한 지점의 전압을 나타낸다. 전압이 증가하여 가전자대 상단으로부터 전자가 빠져나가는 전압, 즉 산화전류가 흐르기 시작하는 전압은 0.3V vs. Ag/AgCl 이다. 이것은 P3OT가 이온화되는 전압이 0.3V vs. Ag/AgCl이 된다는 것을 의미하고, 진공준위 기준으로 환산하면 P3OT의 이온화에너지는 4.7eV이다.

그림 5는 ITO/P3OT/Al(발광층의 농도: 7mg/ml, 발광면적:  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ) 구조를 가진 발광다이오드의

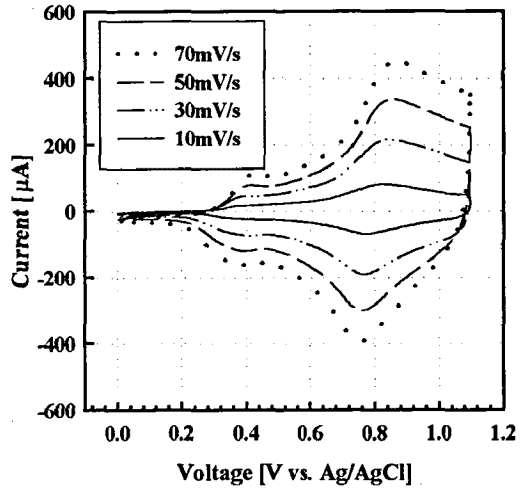


그림 4. P3OT의 cyclic voltammogram  
Fig 4. Cyclic voltammogram of P3OT

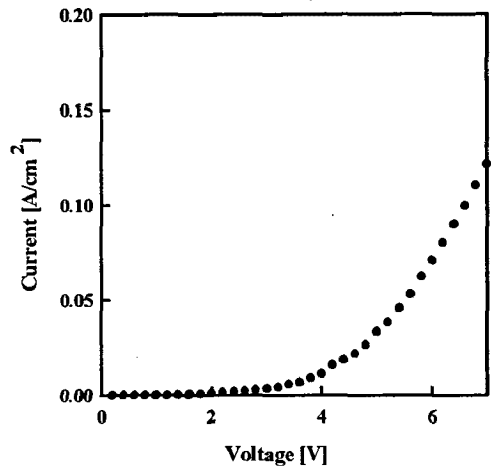


그림 5. ITO/P3OT/Al 발광소자의 전압-전류 특성  
Fig 5. The voltage-current properties of ITO/P3OT/Al emitting devices

전압-전류 특성을 나타내고 있다. 전류는 약 3.2V 이상부터 흐르기 시작하여 전압이 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다.

그림 6은 ITO/P3OT/Al 구조의 발광다이오드의 전압-휘도 특성을 나타내고 있다. 빛은 3.4V부터 나오기 시작하여 전압이 상승함에 따라 그 강도는 더욱 더 증가함을 알 수 있다. 그래프를 통해 P3OT

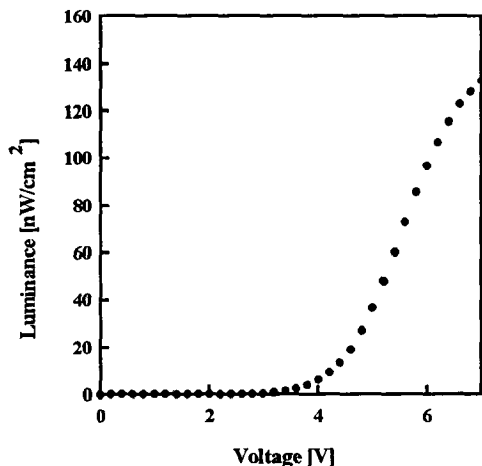


그림 6. ITO/P3OT/Al 발광소자의 전압-휘도 특성  
 Fig 6. The voltage-luminance properties of ITO/P3OT/Al emitting devices

발광소자는 7V가 되었을 때 휘도의 크기는  $140\text{mW/cm}^2$  이상이 되었다. 그림5와 그림6을 통해 본 전류와 휘도는 전압에 비슷한 의존성을 가진다는 점을 알 수 있고, 또 휘도가 전류의존성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

P3OT 발광다이오드는 dark room에서 red-orange 빛을 나타낸다. 소자에 7V의 전압을 인가한 후 측정한 발광 스펙트럼을 그림 7에 나타냈다. 발광 피크는 포톤 에너지 1.9eV에 일치하는 640nm에서 나타났으며 이는 전자와 정공의 재결합에 의해 나타나는 피크이다.

#### 4. 결론

실험 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) ITO/P3OT/Al 구조의 소자는 약 3.4V부터 발광하기 시작했고 7V가 되었을 때는 그 크기가  $140\text{mW/cm}^2$  이상이 되었다.
- 2) Cyclic voltammetry를 통해 P3OT의 이온화 에너지는 4.7eV임을 알 수 있었다.
- 3) P3OT 발광다이오드는 dark room에서 red-orange 빛을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- 4) P3OT 소자의 EL 스펙트럼은 포톤에너지 1.9eV에 해당하는 640nm에서 최대 피크 파장을 나타냈다.

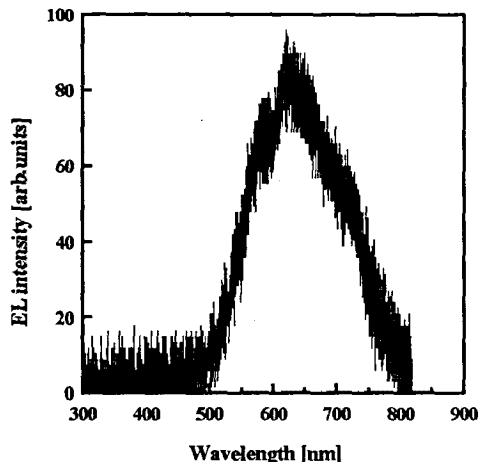


그림 7. ITO/P3OT/Al 발광 소자의 EL spectrum  
 Fig 7. EL spectrum of ITO/P3OT/Al emitting devices

#### 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.
- [6]. J. L. Bredas et al., "Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated System : Polyacetylene, Polythiophene and Polypyrrole", J. Am. Chem. Soc., Vol. 105, pp.6555, 1983.