

# Poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 이용한 유기 Electroluminescent Display용 녹색 발광소자 개발에 관한 연구

논문  
12-10-14

## A Study on the Development of Green Light-Emitting Device for Organic Electroluminescent Display Using Poly(9,9-dihexadecylfluorene)

구합본\*, 김주승\*, 서부완\*, 한은미\*\*, 吉野勝美\*\*\*

(Hal-Bon Gu\*, Ju-Seung Kim\*, Bu-Wan Seo\*, Eun-Mi Han\*\*, Katsumi Yoshino\*\*\*)

### Abstract

Poly(9,9-dihexadecylfluorene) has been prepared via an oxidative polymerization using ferric chloride and its electroluminescent(EL) properties have been investigated. The EL emission peak wavelength of poly(9,9-dihexadecylfluorene) is 540nm with green visible light. The light emission intensity increases linearly with increasing injected current. The spectrum shows the peak intensity at 540nm corresponding to the photon energy of 2.30eV. On the other hand, the band gap of the poly(9,9-dihexadecylfluorene) has been estimated to be 2.98eV from the absorption spectrum, indicating that the emission is not only a single band-edge emission. It is not clear at the present stage of the experimental whether the recombination of carriers occurred through polaronic, defect or impurity states.

Key Words(중요용어) : Conducting Polymer(도전성 고분자), Poly(9,9-dihexadecylfluorene)(PDAF-16), Organic Electroluminescent(유기 전계발광)

### 1. 서 론

유기 전계발광(electroluminescence : EL)소자의 발광재료는 저분자계의 색소분자와 공역체가 발달한 도전성 고분자등의 고분자로 분류할 수 있다. 도전성 고분자나 색소분자등은 에너지 밴드갭이 약 1~3.6eV정도<sup>1-3)</sup> 이므로, 분자구조 혹은 치환기의 선택에 의해서 발광영역을 가시영역까지의 EL 발광을 실현할 수 있다. 따라서 유기 EL에 이용되어지는 고분자에 적당한 치환기를 도입할 수 있는 도전성 고분자가 최근에 발광층으로서 각광을 받고있다. 또한 도전성 고분자에 치환기를 도입하여, chloroform,

toluene, dichlorometane<sup>4)</sup>등에 녹여서 스펀코트법 혹은 캐스팅법에 의해 간단하게 박막제작이 가능하고, 소자제작이 간단할 뿐만 아니라 대면적의 기판위에 균일한 두께의 박막을 형성할 수 있기 때문에 용매에 용해가 가능한 도전성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또 유기 저분자와 달리 도전성 고분자의 박막은 대기중에서도 결정화 성질이 변화되지 않으므로 실은 대기중에서도 안정하게 존재하는 이점이 있다. 그 대표적인 도전성 고분자로 poly(p-phenylenvinylene), poly(3-alkylthiophene) 및 poly(p-phenylene)유도체등이 있다. 이들은 각각 오렌지, 적, 청색을 발광한다<sup>5)</sup>. 유기EL소자의 풀칼라 디스플레이를 실현하기 위하여 저렴한 녹색 발광의 재료가 필요하다. 따라서 이들 도전성 고분자와 유사한 분자구조를 갖는 poly(alkylfluorene)에 측쇄를 도입하여 고분자 주쇄간의 상호작용을 약하게 함으로서, 발광파장을 단파장화할 수 있다.

본 연구에서는 poly(alkylfluorene)에 alkyl 측쇄 2개를 갖는 poly(9,9-dihexadecylfluorene)의 발광특성에 대하여 연구한 결과를 보고한다.

\* : 전남대학교 전기공학과  
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-0077 E-mail : hbg@chonnam.chonnam.ac.kr)

\*\* : 전남대학교 화학학부

\*\*\* : Osaka 대학 전자공학과

1999년 2월 10일 접수, 1999년 8월 20일 심사완료

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시료는  $FeCl_3$ 를 촉매로써 9,9-dihexadecylfluorene 모노머로부터 산화중합하여 poly(9,9-dialkylfluorene)의 유도체인 poly(9,9-dihexadecylfluorene) [PDAF-16]을 사용하였다. 즉, 모노머를 클로로포름에 용해시켜서, 상온의 아르곤 분위기에서 약 70시간 혼합시킨 다음, 메탄올에 침전시킨 후, 침전물을 수거하여 다시 클로로포름에 용해시켜, 재차 메탄올에 재침전 시킨 다음이 침전물을 수거하여, 진공 오븐에서 건조 하였다. PDAF-16을 클로로포름에 용해시켜(농도 약 0.1wt%) ITO(indium-tin-oxide) 기판위에, 스펀 코팅법으로 두께 100~150nm정도의 막을 형성 하였다. 스펀코팅법의 회전수는 500rpm과 4000rpm에서 각각 5, 30초로 하였다. 중합과정에서 불순물 혼입을 방지하기 위하여 메탄올에 여러 차례 세척하였다. 따라서 흡수 스펙트럼에서 보듯이 불순물의 혼입은 거의 없는 것으로 판단된다.

전극은 Al을 진공 증착하여 ITO/PDAF-16/Al로 구성된 단층구조의 발광소자를 제작하였다. 발광 스펙트럼은 분광기(JASCO CT-50), 광전자 증폭관(Hamamatsu Photonic Co. R928)등을 이용하여 공기중 액체질소 속에 시료를 넣어서 측정 하였다.

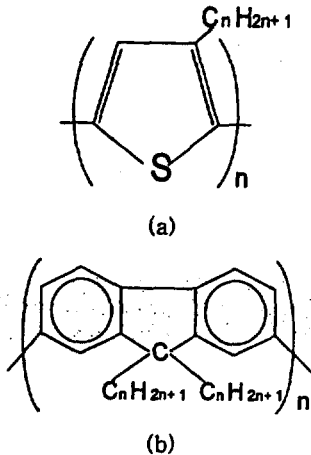


그림 1. P3AT와 PDAF의 분자구조.

Fig. 1. Molecular structures of poly(3-alkylthiophene) and poly(9,9-dialkylfluorene).

그림 1(a)와 (b)는 poly(3-alkylthiophene)와 poly(9,9-dihexadecylfluorene)의 분자구조를 나타낸다.

## 3. 실험결과 및 검토

PDAF-16을 이용한 단층 발광소자의 전류-전압 특성을 그림 2에 나타낸다. 전류-전압 특성은 순바이어스와 역바이어스는 거의 대칭적이고, 비선형 특성을 나타내고 있다. 그림 3은 전압-휘도 특성을 나타낸다. 발광 시작전압 약 4V에서 발광이 관측되어 전압의 증가에 따라서 발광강도는 거의 선형적으로 증가한다. 그림 4는 전류-휘도 특성을 나타낸다. 주입전류에 대하여 발광강도는 거의 선형적으로 증가하는 현상을 나타낸다. 이와같은 현상은 주입전류에 대하여 polythiophene의 유도체인 poly(3-docosyl thiophene) [PAT-22]처럼 발광강도가 비선형적으로 증가하는 것과는 다른 현상을 나타내었다. 이것은 PDAF-16은 PAT-22보다 alkyl 측쇄가 짧기 때문에 alkyl기 자신의 conformation 변화가 일어나기 어렵고, 만약 일어난다고 하여도 그다지 현저하게 일어나지 않는다고 생각이 된다. 이것은 그림 1의 (b)에 나타낸 분자구조를 보면 alkyl 측쇄는 중앙에 위치하고 있는 오원환 부분에 존재하고, 이 오원환의 양쪽에는 육원환이 평면구조를 취하고 있으므로, alkyl기가 존재하여도 PAT-22보다 대단히 안정된 구조를 갖고있기 때문에 alkyl 측쇄가 confor-

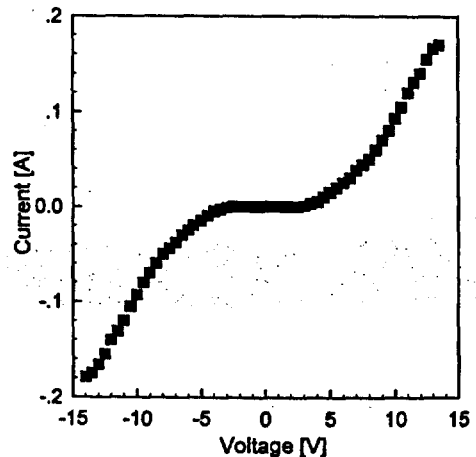


그림 2. PDAF-16 발광소자의 전압-전류 특성.  
Fig. 2. V-I characteristics of the PDAF-16 light-emitting diode.

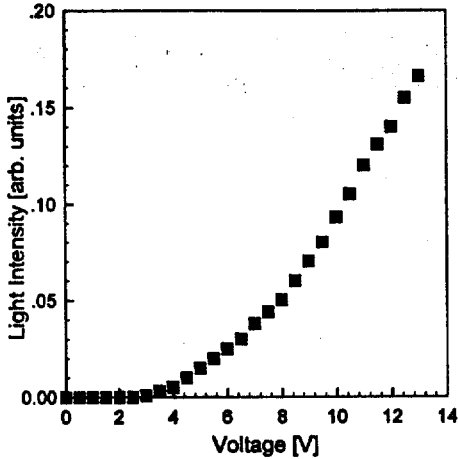


그림 3. PDAF-16 발광소자의 V-L 특성.  
Fig. 3. V-L characteristics of the PDAF-16 light-emitting diode.

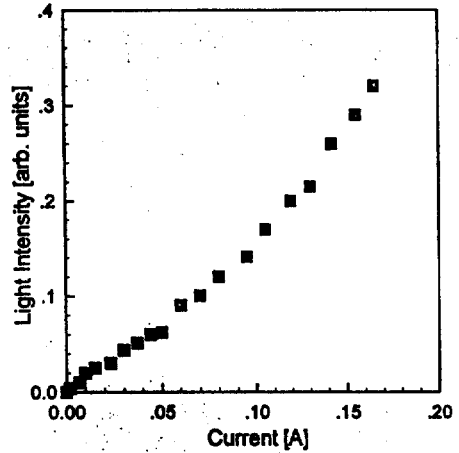


그림 4. PDAF-16 발광소자의 I-L 특성.  
Fig. 4. Dependence of emission intensity on injection current of the PDAF-16 light-emitting diode.

nation 변화를 일으켜도 PDAF-16의 주쇄는 비틀거지는 경우가 거의 없는 것으로 생각된다. 따라서 PDAF-16은 alkyl 측쇄의 도입에 의해서 주쇄가 비틀어져서 실질적으로 공역계가 좁아지는 경우는 없는 것으로 추정할 수 있다. 그러나 poly(3-alkylthiophene)은 구조적으로 PDAF-16보다 불안정하기 때문에 긴 alkyl기를 도입할 경우, conformation 변화에 의해서 주쇄가 비틀어져서 공역계가 좁아진다고 보고되고 있다<sup>7)</sup>.

그림 5는 PDAF-16의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 피크 파장은 약 370nm이고, 이 흡수 스펙트럼의 흡수 단에서  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 의 플롯에서 구한 광학 에너지 밴드 갭은 2.98eV로 비교적 큰 광학 에너지 밴드 갭을 나타낸다. 이 결과를 생각하면, 광학 에너지 밴드 갭에 해당하는 발광이 얻어진다고 가정하면 약 420nm에서 피크를 갖는 발광이 얻어져야 한다.

그러나 구동전압 15V에서 발광 스펙트럼을 측정할 결과를 그림 6에 나타낸 것처럼 약 420nm 파장에서

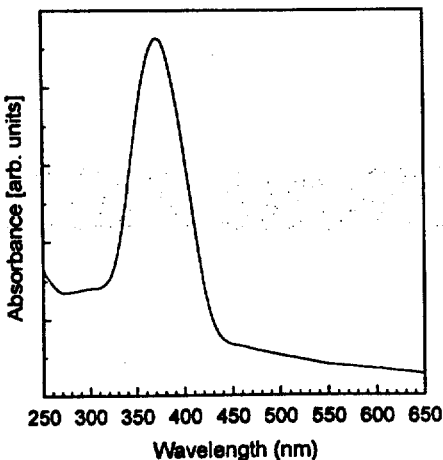


그림 5. PDAF-16의 흡수 스펙트럼.  
Fig. 5. Absorption spectra of PDAF-16.

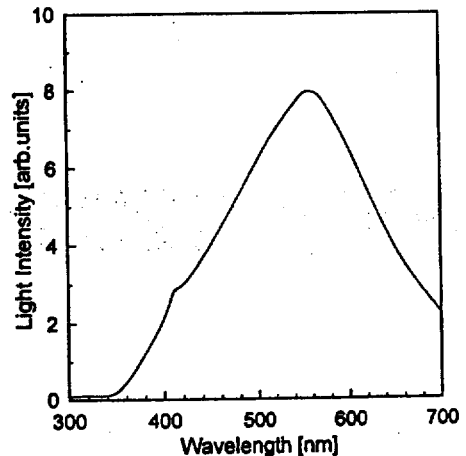


그림 6. PDAF-16의 발광소자의 발광스펙트럼.  
Fig. 6. Electroluminescent spectra of the PDAF-16 EL device as a function of applied voltage.

약한 피크와 주 피크는 약 540nm 파장에서 나타났다. 540nm에서 피크 파장을 갖는 녹색발광이 얻어졌다. 그러나 그림 6에서 보듯이 약 420nm 파장에서 약한 발광 피크를 볼 수 있는데, 이 파장의 에너지는 약 2.95eV이므로, 420nm에서 발광은 에너지 밴드 갭에 대응하는 것을 시사하고있다. 시감도가 높은 555nm (녹색) 이므로, 주 피크인 약540nm의 발광 색도 녹색에 아주 근접해야 하지만 사진 1에서 보는 것처럼 완전한 녹색이 아니다.

0.65eV 이다. 이 phonon 에너지는 이미 보고된 다른 도전성 고분자, 즉 poly(p-phenylene)와 poly(3-alkylthiophene)의 phonon 에너지는 각각 0.16, 0.18eV<sup>24</sup>과 비교하면 너무 큰 값으로 생각이 되므로 stokes에 의한 이동으로 판단하기 어렵다. 따라서 현재로서는 명확하지는 않지만, ③경우인 전극에서 주입된 전자와 정공이 polaron 여기자를 형성하여 발광하는 여기상태에서의 발광이라고 생각이 되어진다.

#### 4. 결 론

poly(9,9-dihexadecylfluorene)을 산화중합법으로 합성하고 스펀코트법으로 박막을 제작하여 발광 특성에 관한 연구를 한 결과 아래와 같다.

1. poly(9,9-dihexadecylfluorene)의 광학 에너지 밴드 갭은 2.98eV이었다.
2. 주입전류에 대하여 발광강도는 거의 선형적으로 증대하므로 alkyl기 도입에 의한 conformation의 변화는 거의 없는 것으로 판단되었다.
3. 광학 에너지 밴드 갭에 대응되는 약420nm 파장에서의 약한 피크와 주 피크는 약 540nm 파장에서 관찰되었다. 이 파장의 색은 CIE 색도좌표  $x=0.22$ 와  $y=0.56$ 으로 녹색 범위에 속하는 녹색 발광을 얻을 수 있었다.

이상의 연구결과 poly(9,9-dihexadecylfluorene)는 고휘도의 녹색 발광 재료로서의 개발 가능성을 제시할 수 있다고 판단이 된다.

#### 감사의 글

"이 논문은 1997년도 전남대학교 학술연구(공동연구)비 지원에 의하여 연구되었음"

#### 참 고 문 헌

1. Hal Bon GU, Shigeaki NAKAJIMA, Ryu-ichi SUGIMOTO and Katsumi YOSHINO, "Doping Effect in Solution of Poly(3-alkylthiophene)", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 27, No. 2, pp. 311-313, 1988.
2. Katsumi YOSHINO and Hal Bon GU, "Effect of NH<sub>3</sub> Gas on Electrical Property of Conducting Polymers", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 25, No. 7, pp. 1064-1068, 1986.
3. Hal Bon GU, Tohru TAKIGUCHI, Shigenori

사진 1. ITO/PDAF-16/Al 소자의 발광 모습.  
Photo. 1. Bright green emission from ITO/PDAF-16/Al light-emitting diode.

이것은 아마 EL 스펙트럼이 광범위하게 나타나, 주위 파장의 발광색과 다소 혼합된 것으로 판단된다.

그리고 이 발광은 암실에서 확인할 수 있었다. 따라서 CIE(Comission Internationale de l'Eclairage)의 색도좌표를 측정한 결과 x와 y는 각각 0.22와 0.56이므로 녹색 범위에 속한다고 판단이 된다. EL 스펙트럼이 광범위하게 나타나는 기구에 대하여서는 앞으로의 연구할 과제이다. 한편, 주 피크인 파장은 약 540nm(2.30eV)의 광학 에너지 밴드 갭보다 약 0.65eV 정도가 작다. 이러한 결과는 다음과 같이 생각할 수 있다.

① PDAF-16 중합시 불순물 혼입에 의한 불순물 준위가 형성되어서 발광원이 하는 경우와 ② stokes 이동에 의한 경우 ③ polaron 여기자에서의 발광동으로 생각할 수 있다. ①의 경우 불순물 준위를 매개로 한 발광은 현재로서는 생각하기 어렵고, ②의 경우, 광학 에너지 밴드 갭에 상당하는 광 에너지가 격자진동 즉, phonon 에너지 만큼 손실하여 장파장 측으로의 이동을 가정하면, phonon 에너지는 약

- HAYASHI, Keiichi, KANETO and Katsumi YOSHINO, "Effects of Ammonia Gas on Properties of PPV", Jour. Phys. Soci. Jpn. Vol. 56, No. 11, pp. 3997-4002, 1987.
4. 大森 裕, 吉野 藤美, "有機EL材料と素子構造", 電気材料技術雑誌, 第6巻, 1號, pp. 2-21, 1997.
  5. Katsumi YOSHINO, Shigeaki NAKAJIMA, Hal Bon GU and Ryu-ichi SUGIMOTO, "Absorption and Emission Spectral Changes in a Poly(3-alkylthiophene) Solution with Solvent and Temperature", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 26, No. 12, pp. 2046-2048, 1987.
  6. Yutaka. OHMORI, Masao UCHID, Keiro MURO and Katsumi YOSHINO, "Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene)", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30, No. 11 B, L1938-L1940, 1991.
  7. Hal Bon Gu, Shigeak NAKAJIMA, Ryuichi SUGIMOTO and Katsumi YOSHINO, "Optical Property of Polythiophene Derivatives in Solution", TECHNOLOGY REPORTS OF THE OSAKA UNIVERSITY, Vol. 38, No. 1920, pp. 103-107, 1988.
  8. 津村 顯, 肥塚 裕至 "Poly(3-alkylthiophene) と Poly(p-phenylene) 誘導體 の 發光特性", 電信學, OME 92-30, pp. 56-61, 1992.