

Poly(3-hexylthiophene)의 PL 발광 메카니즘에 관한 연구

A Study on the Mechanism of Photoluminescence in Poly(3-hexylthiophene)

김주승, 서부완, 구할본

(Ju-Seung Kim, Bu-Wan Seo, Hal-Bon Gu)

Abstract

We studied the optical properties of poly(3-hexylthiophene) for applying to the emitting material of organic electroluminescent device. The infrared spectrum and NMR of synthesized polymer gave good evidence for the conjugation of 3-hexylthiophene monomer unit. We confirmed that poly(3-hexylthiophene) contains the HT(head-to-tail)-HT(head-to-tail) linkage larger than 65% based on NMR analysis. FTIR and raman spectroscopy show that poly(3-hexylthiophene) has two main vibration levels which have an energy about 0.18eV and 0.36eV. Electronic absorption spectra shifted to the shorter wavelength with increasing temperature, which is related to a conformational transition of the polymer. Photoluminescence spectrum generated at low temperature(10K) is separated at 669nm, 733nm and 812nm that it's because of phonon energy generated from the lattice vibration.

Key Words : π -conjugated polymer, Organic Electroluminescent device, Cyclic voltammetry, Photoluminescence

1. 서론

차세대 정보통신용 표시소자로 큰 관심을 모으고 있는 평판표시용 유기 전계발광소자는 유기물의 뛰어난 가공성으로 평면상의 대형 디스플레이가 가능하며 유기화합물 분자의 구조가 단순하고 분자설계에 의해 쉽게 변화시킬 수 있어 무기재료에서는 얻기 힘든 청색발광도 쉽게 얻을 수 있다. 또한 낮은 구동전압에서 청색에서 적색에 이르는 넓은 발광색을 낼 수 있고, 빠른 응답속도, 높은 표시품질 등의 장점이 있다[1-3].

최근에는 분자설계가 용이하고, 양질의 박막을 스피코팅이나 캐스팅법으로 쉽게 제작이 가능하면서,

안정한 소자를 제작할 수 있는 π -공액 고분자를 유기 전계발광소자의 발광재료로 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-6].

Poly(3-alkylthiophene)[P3AT]은 polyaniline[PA], polypyrrole[PPy]등과 같이 대표적인 π -공액 고분자 중 하나로 polythiophene[PT]에 알킬 측쇄를 도입하여 유기용매에 대한 가용성을 부여하였다[7]. 이로 인해 박막 가공이 용이하게 되어, 유기 전계발광소자의 고분자 발광재료로의 응용이 가능하게 되었다.

PL(photoluminescence)은 광에 의해 여기되어 일중항 엑시톤 상태에 있는 전자-정공 쌍이 재결합하여 소멸하면서 그 에너지 차이에 해당하는 빛을 방출하는 현상이다. PL 특성은 스펙트럼, 양자수율, 수명, 편광특성 등이 있으며, 재료의 스펙트럼에 의해 발광의 파장영역, 밴드 폭, 진동구조의 유무등을 알 수 있다[8].

본 실험은 P3AT중 알킬 측쇄를 6개 도입한

전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax: 062-530-0077
E-mail : hbgu@chonnam.ac.kr
2000년 11월 9일 접수, 2001년 1월 20일 심사완료

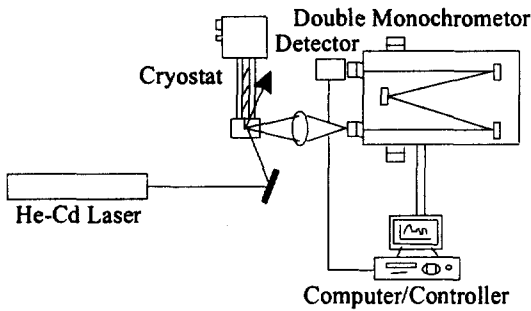


그림 1. PL 측정 시스템의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of PL measurement system.

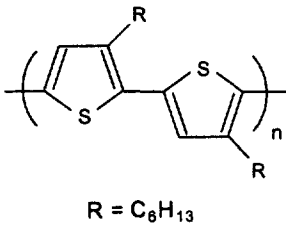


그림 2. P3HT의 분자구조.

Fig. 2. Molecular structure of P3HT.

poly(3-hexylthiophene) [P3HT]을 합성하여 고분자의 조성을 확인하였다. 또한 격자진동 에너지와 UV/Vis 흡수 스펙트럼 및 PL 발광 등의 광학적 특성을 측정하고 이를 이용하여 저온(10K)에서의 PL 발광 메커니즘을 규명하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 시료인 P3HT는 $FeCl_3$ 를 산화제로 이용하여, 3-hexylthiophene 단량체로부터 합성하였다. 합성한 고분자의 조성과 격자진동의 에너지를 측정하기 위하여 1H NMR, ^{13}C NMR (Bruker ARX-R300)과 FTIR (Nicolet Impact 420), 라만 분광스펙트럼 (BOMEM)을 이용하였다.

P3HT를 클로로포름에 용해시켜서 ITO(indium-tin-oxide) 유리 기판에 스펀코팅법으로 두께 약 900~1100Å의 박막을 제작하여 cyclic voltammetry, UV/Vis 흡수스펙트럼 그리고 PL을 측정하였다.

Cyclic voltammetry 측정은 3전극법으로 ITO유리 기판 위에 스펀코팅한 P3HT를 작용전극, 백금을 상

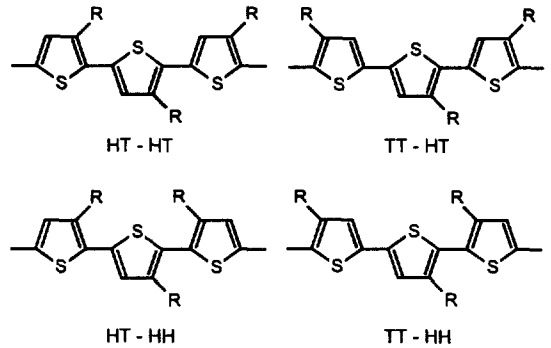


그림 3. P3HT의 네가지 가능한 배열형태.

Fig. 3. Four types of possible structure in P3HT.

대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 전해액은 Acetonitrile/0.2M $LiBF_4$ 를 사용하였고, 주사속도 10, 30, 50mV/s로 변화하여 아르곤 분위기에서 측정하였다.

P3HT 박막의 온도를 10K~300K까지 변화시키면서 분광광도계(Hitach U3501)를 이용하여 흡수스펙트럼을 측정하였다. PL은 액체질소를 냉매로 이용하는 저온항온장치(cryostat APD CSW-202)를 사용하여 10K~300K까지 시료의 온도를 변화시키면서, 여기파장이 325nm인 He-Cd 레이저를 여기 광원으로 조사하여 측정하였다. 흡수스펙트럼과 PL 측정에 사용한 시료크기는 $5 \times 5mm^2$ 였다. 그림 1에 PL 측정 시스템의 개략도를 나타낸다. 실험에서 사용한 P3HT의 분자구조를 그림 2에 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

단량체 배열의 규칙성이 뛰어난 고분자는 불규칙적인 고분자에 비해 높은 도전율과 PL 양자효율의 증가등의 향상된 전기 및 광학적 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[9]. 따라서 고분자 내에 존재하는 단량체의 규칙적인 배열 양에 따라 고분자의 특성이 결정되어진다. 3-hexylthiophene의 단량체에서 알킬기를 포함한 부분을 H(head), 포함하지 않은 부분을 T(tail)라 하면, 3-hexylthiophene 단량체는 HT(head-to-tail), HH(head-to-head)의 두 가지 배열이 가능하고, 고분자 사슬에서는 네 종류의 배열 형태(HT-HT, HT-HH, TT-HT, TT-HH)로 존재하게 된다. 그림 3에 네 종류의 배열형태를 나타내며 이들중 HT-HT는 규칙적 배열, 나머지는 불규칙 배열에 해당한다.

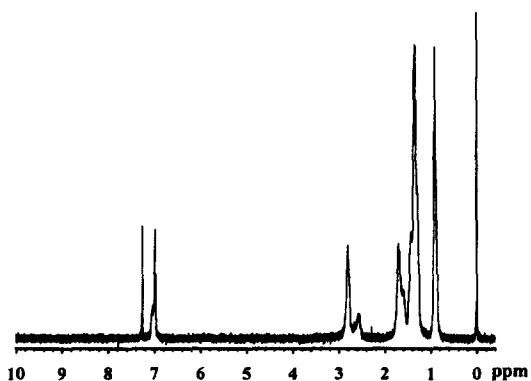


그림 4. P3HT의 ¹H NMR 스펙트럼.

Fig. 4. ¹H NMR spectrum of P3HT.

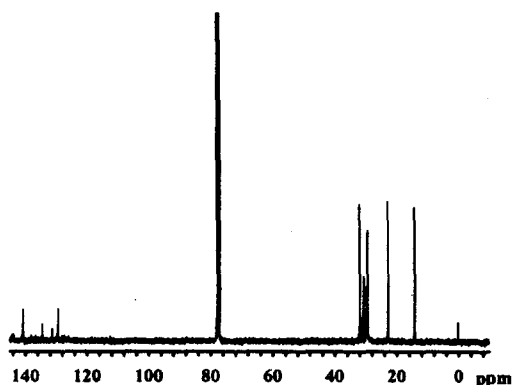


그림 5. P3HT의 ¹³C NMR 스펙트럼.

Fig. 5. ¹³C NMR spectrum of P3HT.

그림4와 5에 P3HT의 ¹H NMR과 ¹³C NMR의 측정결과를 나타낸다. 그림 4의 1.7ppm에서의 피크는 β-methylene proton에 의해 나타나며, P3HT이 규칙적 배열과 불규칙배열이 혼합되어 있어 두 개의 피크로 분리되어 나타난다. 또한 7.05, 7.03, 7.00, 6.98ppm에서 나타난 피크들은 각각 TT-HH, HT-HH, TT-HT, HT-HT 구조에 대응되며 7.25ppm의 피크는 용매로 사용한 CDCl₃에 의해 나타난 것이다. ¹H NMR의 피크 적분치의 비율로 고분자를 구성하는 구조형태의 분석이 가능한데, P3HT의 ¹H NMR에서 HT-HT의 피크 적분치가 496이고 나머지 피크의 적분치 합이 270으로 HT-HT형태의 규칙적인 배열이 65%이상 포함되어 있음을 알 수 있다.

¹³C NMR에서도 단량체의 규칙적인 배열과 불규칙적인 구조가 혼합되어 있음을 그림 5를 통해 확인

할 수 있는데, 128.6, 130.5, 133.7, 139.8ppm의 피크는 규칙적 배열을 갖는 P3HT, 143.6, 142.8ppm은 불규칙적인 배열을 갖는 P3HT에 의해 나타난다. 합성한 고분자의 격자진동 에너지를 계산하기 위해 FTIR과 라만 분광스펙트럼을 측정한 결과 aromatic C-H stretch는 3054cm⁻¹, methyl deformation은 1462, 1377cm⁻¹, aromatic C-H out-of-plane은 822cm⁻¹에서 관찰되었다. 또한 1509, 1560cm⁻¹에서 ring stretch, 2954, 2925, 2856cm⁻¹에서 aliphatic C-H stretch가 나타났다. 라만 스펙트럼은 1446cm⁻¹ 밴드에서 CH₂, CH₃ deformation, 1377cm⁻¹밴드에서 CH₃ symmetric deformation이 나타났다. FTIR과 라만 스펙트럼에서 측정한 격자진동 에너지를 양자화한 값을 표1에 나타내었다. P3HT의 격자진동이 가지는 에너지 값이 0.17~0.38eV의 범위에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있다.

표 1. P3HT에서의 격자진동 에너지

Table 1. Lattice vibration energies of the P3HT

Peak	F T I R						Raman	
	aromatic C-H stretch	aliphatic C-H stretch	ring stretch	methyl deformation	aromatic C-H out-of-plain	CH ₂ , CH ₃ deformation	CH ₃ deformation	
Position (cm ⁻¹)	3054	2954, 2925, 2856	1509, 1560	1462, 1377	822	1446	1377	
Energy (eV)	0.38	0.37, 0.36, 0.36	0.18, 0.19	0.18, 0.17	0.1	0.18	0.17	

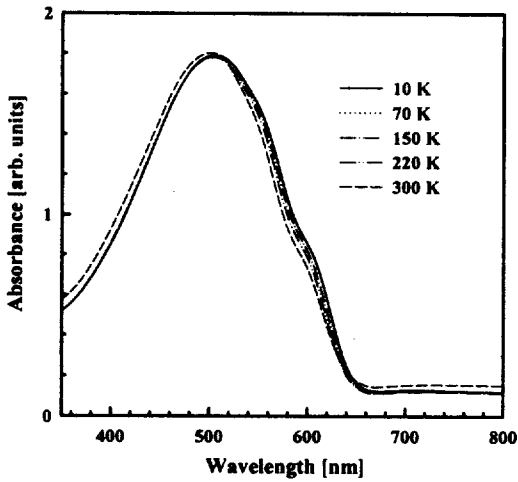


그림 6. P3HT의 흡수스펙트럼의 온도의존성.
 Fig. 6. Temperature dependence of absorption spectra of the P3HT.

그림 6은 P3HT의 UV/Vis 흡수스펙트럼의 온도의존성을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 파형이 중첩되어 나타난다. 중첩된 파형을 Rao[10]등이 제안한 방법으로 피크분리를 하면 피크의 파장은 507nm, 545nm, 590nm가 되고, 에너지는 각각 2.45, 2.28, 2.1eV이다. 이들의 에너지차는 약 0.17eV로 격자진동에 의한 포논에너지의 흡수에 의해 피크가 분리된다고 생각이 되어진다. 또한 10K에서 300K까지 온도를 변화시키면서 UV/Vis 흡수스펙트럼을 측정한 결과, 온도가 상승함에 따라서 피크들이 단파장 쪽으로 이동하는 현상을 나타냈다. 이것은 온도상승에 따라서 고분자 체인에서 주쇄의 비틀림이 발생하고 측쇄의 배열이 무질서해져 고분자의 공역계 길이가 짧아지기 때문이며, 고분자의 젤화 또는 다결정화에 의한 영향도 있는 것으로 생각된다.

그림 7은 P3HT의 PL 스펙트럼의 온도의존성을 나타낸다. PL 스펙트럼도 UV/Vis 흡수스펙트럼과 같이 중첩된 피크를 갖는다. 주피크는 약 733nm(1.69eV)이고, 장파장과 단파장 측에 각각 812nm(1.52eV)와 669nm(1.85eV)의 피크가 관측되었다. 이들의 에너지차는 약 0.16eV로 흡수 스펙트럼에서 보인 피크간의 에너지값과 근사하였다. 이것은 분자진동의 포논에너지 방출에 의한 것으로 설명할 수 있고, 발광중심에서 포논의 에너지만큼 방출해서 PL 피크가 분리되어 나타난다고 생각이 되어진다.

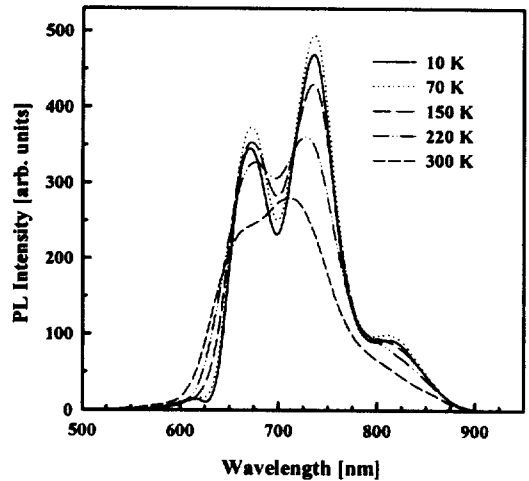


그림 7. P3HT의 PL 스펙트럼의 온도의존성.
 Fig. 7. Temperature dependence of photoluminescence of P3HT.

VEHC(Valence effective hamiltonian calculation)와 전기화학적 측정 실험의 결과를 비교하여 cyclic voltammogram을 통해 측정된 전기화학적 전압은 진공준위로 식(1)에 의해 환산 가능하다[11].

$$I_P = (E_{Ox} + 4.4) eV \quad (1)$$

식 (1)에서 I_P 는 이온화에너지, E_{Ox} 는 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 측정한 산화전류가 흐르기 시작한 지점의 전압이다.

그림 8은 주사속도를 10, 30, 50mV/s로 변화시켜 측정한 P3HT의 cyclic voltammogram을 나타낸다. 전위 상승시 가전자대 상단으로부터 전자가 빠져나가는 전압, 즉 산화전류가 흐르기 시작하는 전압은 주사속도가 변화해도 0.5V vs. Ag/AgCl로 일정하게 나타난다. 이것을 진공준위 기준으로 환산하면 4.9eV로 P3HT의 가전자대의 상단(HOMO)이 진공준위 기준으로 -4.9eV에 위치하게 되고, 가전자대로부터 광학 에너지 밴드갭인 2.1eV만큼 떨어진 곳, 즉 -2.8eV에 전도대 하단(LUMO)이 위치하게 된다. P3HT의 중성상태에 있어서 흡수와 PL 메커니즘은 그림 9에 표시한 것과 같이 분자진동준위에 의해서 설명할 수 있다. 광을 흡수할때는 분자진동에 의한 포논에너지 약 0.17eV를 흡수하기 때문에 흡수스

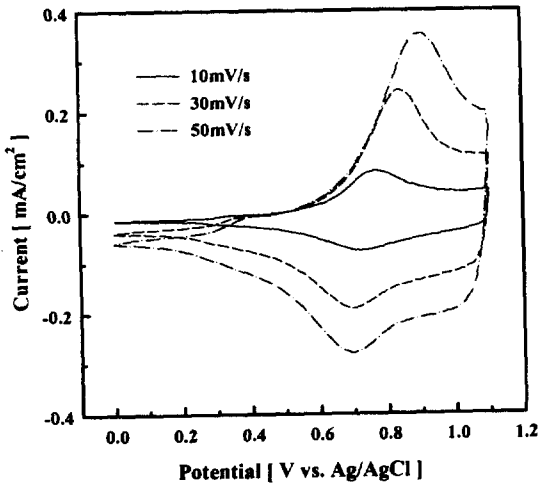


그림 8. P3HT의 cyclic voltammogram.

Fig. 8. Cyclic voltammogram of P3HT.

펙트럼의 피크가 분리되어 나타나고, PL의 경우와 같이 광을 방출할때는 광의 에너지가 포논에 포논에 주어지기 때문에 PL 피크가 분열하게 된다. 한편 약 812nm의 피크파장은 저온에서는 존재하지만 상온인 300K에서는 관측되지 않는데, 이것은 저온에서는 열 에너지에 의한 격자진동이 적고, 방출한 광에너지가 격자진동에서 탈출하기 쉽기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 도전성 고분자의 하나인 P3HT의 광학적 특성과 PL 스펙트럼 및 이의 발광 메커니즘을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성한 P3HT의 NMR 측정 결과 P3HT은 HT-HT의 규칙적 배열형태를 65% 이상 포함하고 있음을 확인하였다.
2. 주사속도를 10, 30, 50mV/s로 변화시켜 측정한 P3HT의 cyclic voltammogram에서 산화전류가 흐르기 시작한 전압은 0.5V vs. Ag/AgCl로 나타났으며, 이로부터 P3HT의 가전자대의 상단(HOMO)이 진공준위기준으로 -4.9eV에 위치하고, -2.8eV에 전도대 하단(LUMO)이 위치하고 있음을 알 수 있었다.
3. 10K에서 300K까지 온도를 변화시키면서 측정한 UV/Vis 흡수스펙트럼은 507nm, 545nm, 590nm로 피크 분리가 가능하였고, 이는 포논에너지의 흡수로 설명이 가능하였다. 또한 시료의 온도상승에

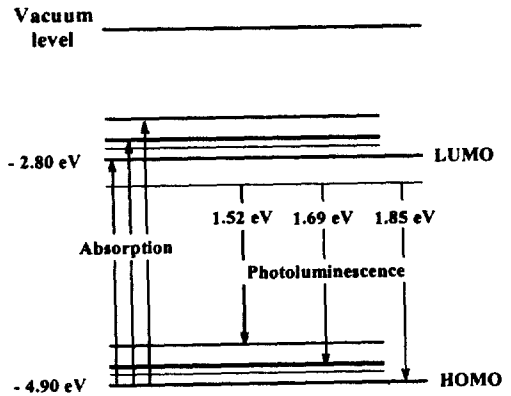


그림 9. P3HT의 저온에서의 PL 메카니즘.

Fig. 9. Photoluminescence mechanism in P3HT at low temperature(10K).

따른 고분자 주쇄의 비틀림과 측쇄 배열의 무질서로 인해 고분자의 공역계 길이가 짧아지고, 고분자의 젤화 또는 다결정화에 의한 영향으로 온도에 상승에 따라 최대 피크값이 단파장 쪽으로 이동하였다.

4. 저온 10K에서 측정한 P3HT의 PL 스펙트럼은 669nm(1.85eV), 733nm(1.69eV), 812nm(1.52eV)의 세개의 피크로 분리되어 나타났으며, 피크분리는 포논에너지의 방출에 의한 것으로 P3HT의 PL 메카니즘은 격자진동에 의한 포논에너지의 방출에 의해 설명이 가능하였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구 되었음

참고 문헌

- [1] J. Kido, W. Ikeda, M. Kimura, and K. Yoshino, "White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, No.3B, pp.L394-396, 1996.
- [2] M. Era, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Doluble-heterostructure electroluminescent device with cyanine-dye bimolecular layer as an emitter", Chem. Phys. Lett., Vol.178,

No.5,6, pp.488-490, 1991.

- [3] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *NATURE*, Vol.357, No.11, pp.477-479, 1992.
- [4] M. Uchida, Y. Ohmori, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yoshino, "Color-variable light-emitting diode utilizing conducting polymer containing fluorescent dye", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.32, pp.L921-L924, 1993.
- [5] I. D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, Vol.75, No.3, pp.1656-1666, 1994.
- [6] A. Fuji, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino, "Ultraviolet electroluminescent diode utilizing poly(methylphenylsilane)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.34, pp.L1365-L1367, 1995.
- [7] S. Hotta, S. Rughooputh, A. J. Heeger and F. Wudl, "Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthiophenyls)", *Macromolecules*, Vol. 20, pp.212-215, 1987.
- [8] 大谷弘之, "螢光分光法", Vol.59, No.11, pp.22-27, 1991.
- [9] J. Li and Y. Pang, "Regiocontrolled synthesis of poly((3-hexylthiophenylene)ethylenes) : their characterization and photoluminescent properties", *Macromolecules*, Vol.30, pp.7487-7492, 1997.
- [10] C. N. R. Rao, 紫外・可視 スペクトル, 東京文化同人, pp.14, 1967.
- [11] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, and R. R. Chance, "Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphe-nylene, polythiophene, and polypyrrole", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.105, pp.6555-6559, 1983.