

Poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene)의 합성과 적색 유기 발광 물질로서의 전기광학적 특성에 관한 연구

신 선 호[†] · 정 애 영 · 김 주 현* · 이 후 성* · 김 동 표**

(주)엘리아테크 FPD연구소, *서강대학교 화학과, **충남대학교 정밀공업화학과
(2001년 3월 24일 접수, 2001년 4월 7일 채택)

Studies on the Synthesis of Poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene) and Its Opto-electrical Characteristics as a Red Emitting Material

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

FPD R&D Center, Eliatech Co., Ltd., 120-65 Daesan tower, Seongnae-dong, Kangdong-Ku, Seoul, Korea

*Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 100-611, Korea

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

(Received March 24, 2001; accepted April 7, 2001)

요약: 3-Octylthiophene과 3-(4-fluorophenyl)thiophene을 공중합하여 발광 효율과 색순도가 우수한 유기 전기 발광 고분자를 개발하였다. 공중합한 고분자의 전기·광학적 특성을 Photoluminescence(PL), Electroluminescence(EL) 스펙트럼과 유기 전기 발광 소자의 I-V, V-L 곡선을 이용하여 조사하였다. poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene) (2:1)[P(OT/FPT) (2:1)]의 PL 필름 스펙트럼에서 최대 발광 파장(651 nm)이 용액의 그것에 비하여 21 nm 만큼 적색 이동하였는데, 그 크기가 poly(3-octylthiophene) (POT)에 비해 12 nm 정도 적게 일어났다. 이는 P(OT/FPT) (2:1)에서 excimer complex의 영향이 적음을 의미한다. Polythiophene의 우수한 정공 전달 능력과 4-fluorophenyl 기의 전자 끌기에 의해 전자 주입이 용이해져 P(OT/FPT) (2:1)의 구동 전압이 6 V로 낮아지고 색순도가 개선되었으며 발광 세기가 증가된 것으로 믿어진다.

Abstract: In an attempt to improve the Electroluminescence(EL) efficiency of an organic polymer, a copolymer of 3-octylthiophene and 3-(4-fluorophenyl)thiophene was synthesized. The electrical and optical characteristics of the copolymer was investigated by measuring the Photoluminescence(PL) and EL spectra as well as the I-V-L curves. The λ_{max} (651 nm) in the PL spectrum of poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene) (2:1)[P(OT/FPT) (2:1)] film was red-shifted by 21 nm compared with that of the solution in chloroform which is smaller by 12 nm than the red-shift in poly(3-octylthiophene) (POT). This indicates that the excimer formation is less prominent in P(OT/FPT) (2:1) than in POT. It is believed that the color purity was improved due to the high hole transport capability of polythiophene and the electron withdrawing characteristics of 4-fluorophenyl group. This leads to the efficient injection of electrons and eventually to the lower operating voltage, i.e. 6 V, and improvement of the intensity of the EL device using P(OT/FPT) (2:1).

Keywords: red, EL, emitting material, thiophene

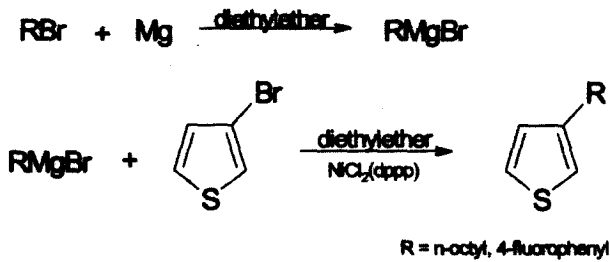
1. 서 론

1990년 Friend에 의해 PPV에서 고분자의 EL(electroluminescence) 현상이 발견된 이후[1] PPV 유도체[2,3], polythiophene(PT) 유도체[4], poly(p-phenylene) (PPP) 유도체[5] 등의 공액 고분자를 이용하여 발광 효율의 증대 및 다양한 발광색을 내기 위한 연구가 이루어져 왔다. 지금까지 PPV를 사용한 녹색 발광 소자, poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)1,4-phenylenevinylene(MEH-PPV)을 사용한 적색 발광 소자[6,7] 등에 관한 많은 연구가 발표되었으며, PT의 경우 poly(3-alkylthiophene)(PAT)계를 이용한 발광 소자들[8]에 관한 연구도 보고되고 있다. PT는 1980년대 초반 전도성 고분자로 알려진 후 유기 발광 소자 중 적색 발광 물질로 사용하기 위한 연구가 시도되었으나, 안정성의 문제로 인해 응용상 한계를

노출시켰다[9]. 또한 고분자의 분자량이 증가하면 용해도가 낮아진다는 단점으로 인해 PT에 알킬 결가지를 도입하여 용해도를 향상시키고자 하는 연구가 이루어져 왔다[4,10]. 기존에 n-알킬기나 CF₃ 기가 치환된 알킬기를 도입한 PT의 공중합체를 합성하여 구조 특성을 조사하거나 발광색을 조절하고자 하는 문헌들이 보고되었다[8,11].

본 연구에서는 고분자의 용해도를 증가시켜 가공성을 향상시키기 위해 n-octyl 기를 PT에 치환한 3-octylthiophene(OT)과, 전자 주입 능력을 향상시키는 동시에 발광색을 조절하기 위하여 전자를 당기는 힘이 큰 불소기가 페닐 고리에 직접 도입된 4-fluorophenyl (FP) 기를 PT에 치환하여 3-(4-fluorophenyl)thiophene(FPT)을 각각 합성하였다[12]. 합성된 OT와 FPT는 중합하여 적색 발광 고분자 소자의 제조 시 발광층으로 사용하였다. 발광 물질로 사용되는 poly(3-octylthiophene)(POT)과 poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene)[P(OT/FPT)](Figure 1)의 화학적 구조가 유기 EL 소자의 전기광학적 특성에 미치는 영향을 연구하고자 하였다.

† 주 저자 (e-mail: shshin@eliatech.com)



Scheme 1. Synthetics of 3-octylthiophene and 3-(4-fluorophenyl)thiophene.

2. 실험 방법

Thiophene 화합물의 합성법에는 전기적 합성과 화학적 합성법, 두 가지가 알려져 있는데[6], 본 연구에서는 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ ($\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) 촉매를 사용한 화학적 합성법을 이용하여 반응시켰다.

2.1. 단량체의 합성

단량체로 쓰인 OT와 FPT의 합성 방법은 Scheme 1에 나타내었다[4,13]. 이 반응은 Grignard 반응을 이용한 것으로 모두 질소 대기 하에서 행하였으며, 시약은 모두 정제하여 사용하였다. 첫 번째 단계로 Mg (Across, turning 99.9%) 0.1 mol을 반응기 A에 넣고 활성화시킨 후 THF를 반응기에 첨가하였다. Octylbromide (Aldrich, 99%) 0.05 mol과 THF를 혼합하여 반응기에 천천히 떨어뜨린 뒤 약 30 min간 환류하였다. 두 번째 단계에는 별도로 반응기 B에 $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (Aldrich) 0.02 mol을 넣은 뒤 3-bromothiophene (Aldrich, 97%) 0.04 mol과 THF를 투입하였다. 반응기 A에서 제조된 Grignard 반응 용액을 반응기 B에 첨가한 후 12 h 동안 환류시켰다. 합성된 OT 및 FPT는 묽은 HCl을 사용하여 급냉시킨 후 정제하여 중합 반응에 사용하였다.

2.2. 중합 반응

본 연구에서는 동종 고분자와 공중합체의 전기·광학적 특성을 비교하고자 하였다. 동종 고분자로는 3-octylthiophene을 중합하였으며, 공중합체로는 3-octylthiophene과 3-(4-fluorophenyl)thiophene을 2:1(mol)로 공중합하여 특성을 관찰하였다. FP 기가 많아지면 고분자의 응집 현상에 의해 가공성이 나빠져 소자를 제조할 수 없으므로, 가장 적합한 비인 2:1을 선택한 것이다[4]. 중합 반응 역시 두 단계로 이루어지며, 첫 번째 단계로 반응기 A에 3-(4-fluorophenyl)thiophene 2.5 mmol과 3-octylthiophene 5 mmol을 정제된 CHCl_3 에 녹여 용액을 제조하였다. 반응기 B에 CHCl_3 와 촉매인 FeCl_3 를 넣고 slurry를 제조하였다. 이 FeCl_3 slurry를 반응기 A에 한 방울씩 천천히 넣어주었다[14]. 이 반응 혼합물을 2 h 동안 교반한 후 얻어진 고분자를 NH_4OH 와 EDTA를 사용하여 철을 dedoping 정제한 후 건조시켜 소자 제조에 사용하였다.

2.3. 소자 제조

유기 발광 소자는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 양극으로 쓰이는 ITO(indium tin oxide)가 코팅된 유리(Sanyo Co., 10 Ω/\square)는 초음파 세척을 한 뒤 사용하였다. 합성된 POT와 P(OT/FPT) (2:1)를 각각 CHCl_3 에 녹여 1% 용액을 만들어 여과한 후 그 부피를

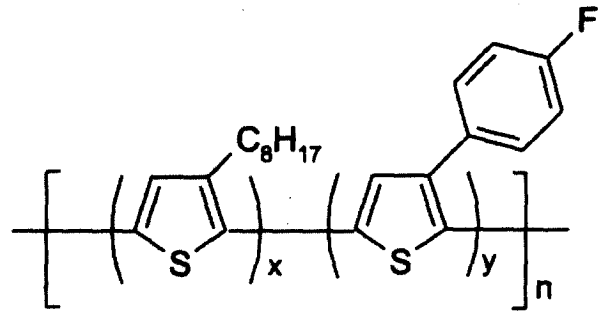


Figure 1. Chemical structure of prepared polymer, poly(3-octylthiophene) : x = 1, y = 0 (POT), poly(3-octylthiophene-co-3-(4-fluorophenyl)thiophene) : x = 2, y = 1 [(P(OT/FPT) (2:1)).

1/2로 농축시킨 용액을 spin coating법으로 2000 rpm에서 ITO glass 위에 각각 도포하여 발광층을 형성시켰다. 형성된 발광층 위에 전자 주입을 위한 음극층으로 Al:Li(Li 0.1 wt%)을 진공증착기(신한광진공, Mars)를 사용하여 2×10^{-7} torr 이하에서 증착하였다. 발광 소자는 ITO/발광고분자/Al:Li와 같은 단일층 구조를 가지도록 제작하였다.

2.4. 특성 분석

POT와 P(OT/FPT) (2:1)의 합성을 확인하기 위하여 $^1\text{H-NMR}$ (GEMINI 3000 Spectrometer, 300 MHz)을 사용하였다. 이때 내부 표준 시료로 TMS를 사용하였으며 용매로는 CDCl_3 를 사용하였다. 소자의 발광 특성 중 photoluminescence(PL)는 Spectrofluorophotometer(Photon Technology Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다. Electroluminescence(EL)와 I-V-L 특성은 Minolta CS-1000을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-Substituted thiophene의 중합 반응 시 형성되는 고분자의 regioregularity로 head-to-tail(H-T), head-to-head(H-H), tail-to-tail(T-T)의 구조가 알려져 있는데, 그 중 3-alkylthiophene을 중합시킬 경우 50~80%가 H-T의 구조를 나타낸다고 보고되었다[15,16]. 본 연구에서 합성한 POT와 P(OT/FPT) (2:1)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. POT의 스펙트럼에서 H-T의 α -proton의 피이크가 나타나는 2.8 ppm과 HH-TT의 α -proton이 나타나는 2.6 ppm의 면적 비에서 H-T의 비율이 75%가 넘는다는 것을 알 수 있었다.

POT와 P(OT/FPT) (2:1)의 용액과 필름 상태에서의 PL 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 POT의 경우 용액 상의 PL 피이크가 624 nm에, 그리고 필름의 PL 피이크가 657 nm에 나타나, 필름 형성에 의하여 PL 피이크가 33 nm 만큼 장파장쪽으로 이동되었다. P(OT/FPT) (2:1)의 경우에는 필름 형성에 의한 피이크 이동의 폭이 21 nm로 POT의 그것에 비해 적은 것으로 나타났다. 이러한 현상은 P(OT/FPT) (2:1)의 경우 부피가 큰 FP 기의 입체적 장애 영향으로 인접한 사슬 사이의 간격이 더 멀어져 excimer가 생기기 어렵기 때문이다[8]. 그러므로, Figure 3으로부터 P(OT/FPT) (2:1)이 POT에 비하여 excimer complex의 영향이 적음을 알 수 있었고, exciton migration이 적게 발생하므로 singlet exciton의 소멸이 적어 발광 효율의 감소가 적어질 것으로 기대 된다.

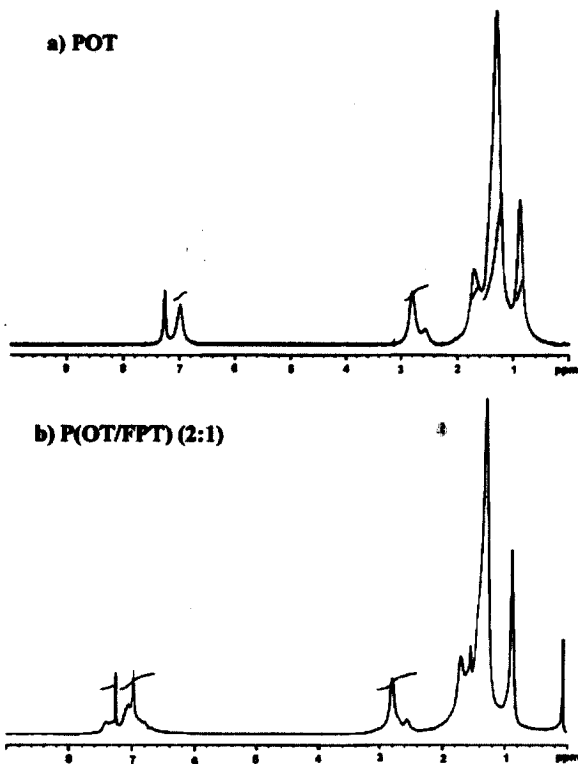
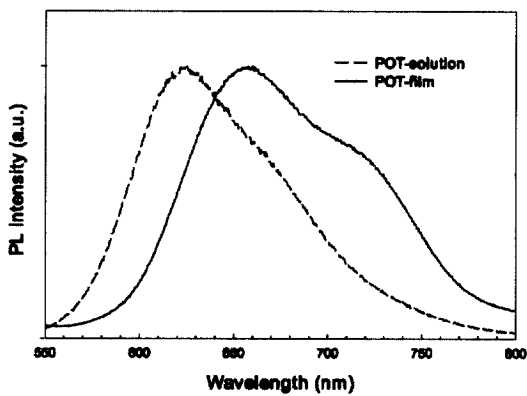
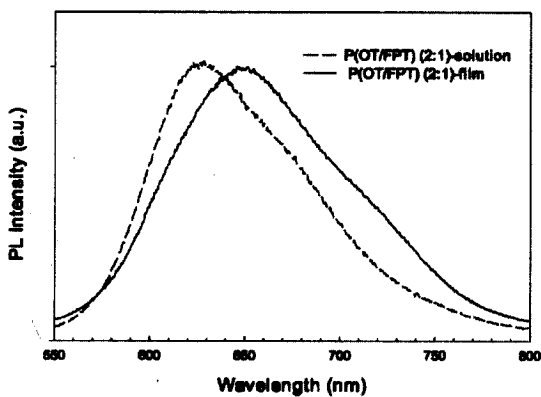


Figure 2. ¹H-NMR Spectra of a) POT, b) P(OT/FPT) (2:1).



(a)



(b)

Figure 3. PL spectra of a) POT, b) P(OT/FPT) (2:1).

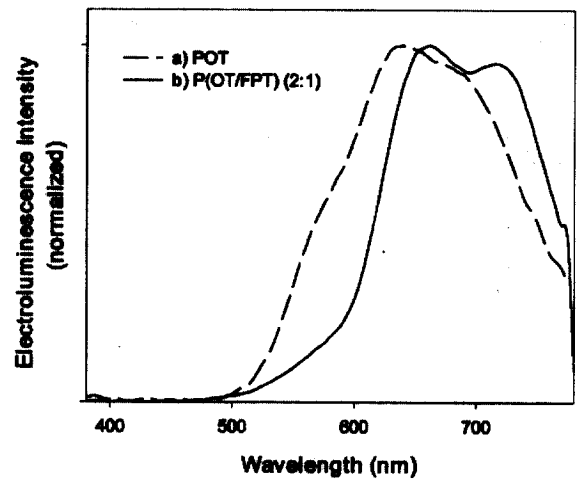


Figure 4. EL spectra of a) POT, b) P(OT/FPT) (2:1).

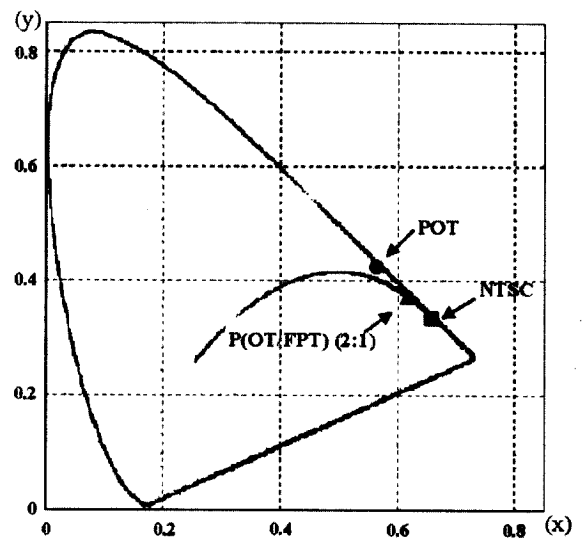


Figure 5. CIE coordinates of a) NTSC, b) POT, c) P(OT/FPT) (2:1).

POT와 P(OT/FPT) (2:1)의 EL 특성을 Figure 4에 나타내었다. POT는 640 nm에서 최대 단일 피크를 보이는 적색 발광을 한다. P(OT/FPT) (2:1)의 경우에는 662 nm와 715 nm에서 두 개의 최대 피크를 나타내어 POT보다 짙은 적색 발광을 한다. 이는 P(OT/FPT) (2:1)의 경우 thiophene 고리의 π -오비탈이 FP 기의 페널 고리로 확장되기 때문이다[17]. 그 결과로, P(OT/FPT) (2:1)의 π - π^* 갭이 줄어들어 EL 피크가 715 nm까지 장파장으로 이동하여 짙은 적색의 색도를 나타내게 되는 것으로 믿어진다. POT와 P(OT/FPT) (2:1)의 CIE(Commission Internationale de Enluminaire) 좌표를 Figure 5에 나타내었다. POT는 $x = 0.5743$, $y = 0.4179$ 값을 가지며 P(OT/FPT) (2:1)의 경우에는 $x = 0.6184$, $y = 0.3740$ 으로 NTSC(National Television System Committee) 적색 좌표($x = 0.670$, $y = 0.330$)에 더욱 더 근접한 값을 나타낼 수 있다.

POT와 P(OT/FPT) (2:1)을 발광층으로 사용한 유기 발광 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 Figure 6에 나타내었다. POT의 경우 약 7.2 V의 구동 전압을 가지나 P(OT/FPT) (2:1)의 경우에는 구동 전압이 약 5.5 V로, P(OT/FPT) (2:1)을 사용한 발광 소자의

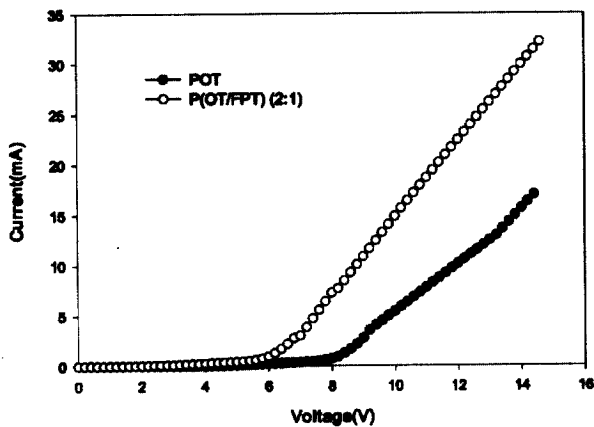


Figure 6. I-V curves of a) POT, b) P(OT/FPT) (2:1).

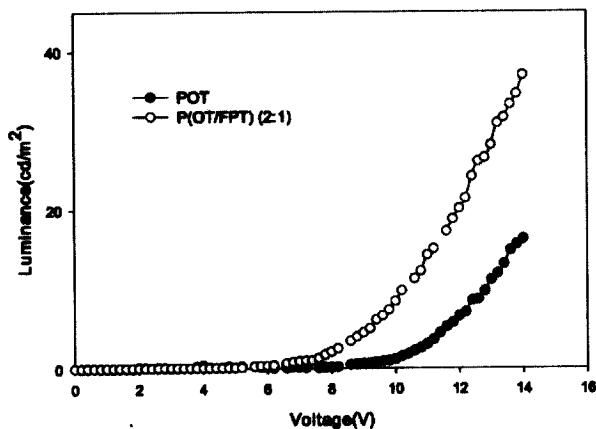


Figure 7. L-V curves of a) POT, b) P(OT/FPT) (2:1).

구동 전압이 더 낮은 것을 확인할 수 있었다. Polythiophene의 우수한 정공 전달 능력과 FP 기의 전자 끌기에 의해 전자 주입이 용이해져 P(OT/FPT) (2:1)의 구동 전압이 낮아지게 된 것으로 믿어진다. 즉, FP 기의 도입에 의해 LUMO의 에너지 준위가 낮아지면서 전자 주입이 증가되어 구동 전압이 낮아지고 발광 세기가 증가된 것으로 생각된다.

ITO/[POT or P(OT/FPT) (2:1)]/Al:Li로 구성된 유기 발광 소자의 전압에 따른 발광 특성을 Figure 7에 보여주었다. Figure 7(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, POT의 경우 10 V에서 1.2 cd/m^2 로 적색 발광을 하기 시작하여 14 V에서 16.3 cd/m^2 까지 발광 세기가 증가하다가 열화되는 현상을 나타내었다. 한편 Figure 7(b)에서 볼 수 있는 바와 같이, P(OT/FPT) (2:1)의 경우에는 7 V에서부터 적색 발광을 나타내었으며, 11 V에서는 14.3 cd/m^2 의 짙은 적색을 보이며 14 V에서 37 cd/m^2 까지 발광 세기가 증가하다가 14 V 이상에서는 열화되는 현상을 보이기 시작하였다. 따라서 Figure 6에서 언급하였듯이 FP 기가 도입된 P(OT/FPT) (2:1)이 적색 발광 물질로서 POT에 비해 구동 전압이 낮아지고 휘도가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Thiophene계 유도체인 POT와 P(OT/FPT) (2:1)을 합성하여

그 구조와 유기 발광 소자의 전기광학적 특성을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) P(OT/FPT) (2:1) 공중합체의 구조를 분석한 결과, H-T의 비율이 75%임을 알 수 있었다.
- 2) PL 스펙트럼으로부터 P(OT/FPT) (2:1)에서의 excimer 형성이 POT보다 적다는 것을 알 수 있었다.
- 3) P(OT/FPT) (2:1)은 POT에 비해서 NTSC 좌표에 가까운 적색을 나타내었다.
- 4) 유기 발광 소자의 전기적 특성에서 FP 기가 도입된 P(OT/FPT) (2:1)의 구동 전압이 6 V로 POT에 비해 약 2 V 정도 낮아졌음을 알 수 있었다.
- 5) P(OT/FPT) (2:1)의 휘도가 POT에 비해 약 21 cd/m^2 정도 높아졌음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
2. A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(23), 2793 (1992).
3. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
4. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992).
5. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 36 (1992).
6. F. Wudl, S. Hoyer, C. Zhang, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Polym. Preprint*, **34**, 197 (1993).
7. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
8. M. Berggren, O. Ingans, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg, and O. Wennerström, *Nature*, **372**, 444 (1994).
9. J. Laakso, J. E. Osterhalm, and P. Nyholm, *Synth. Met.*, **37**, 145 (1990).
10. N. C. Greenham, A. R. Brown, D. D. C. Bradley, and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **55**, 4134 (1993).
11. R. D. McCullough and M. Jayaraman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 135 (1995).
12. M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(2), 143 (1996).
13. K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, and M. Kumada, *Tetrahedron*, **18**(22), 1147 (1982).
14. M. R. Andersson, D. Selse, M. Berggren, H. Jarvinen, T. Hjertberg, O. Ingans, O. Wennerström, and J. E. Sterholm, *Macromolecules*, **27**, 6503 (1994).
15. P. Barta, J. Sanetra, and M. Zagorska, *Synth. Met.*, **94**, 119 (1998).
16. H. Mao, B. Xu, and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **26**, 1163 (1993).
17. K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, W. Mammo, M. Svensson, M. R. Andersson, L. A. A. Pettersson, and O. Ingans, *Macromolecules*, **33**, 5481 (2000).