

## 금 (gold) 나노 입자를 이용한 고분자 발광소자

박종혁, 임용택, 박오옥, 김재경\*, 유재웅\*, 김영철\*

한국과학기술원, \*한국과학기술연구원

### Light-emitting diodes using gold nanoparticles

Jong Hyeok Park, Yong Taik Lim, and O Ok Park, Jae Kyeong Kim, Jae Woong Yu, Young Chul Kim

#### Absrtact

We report a dramatic increase in the photo-stability of a blue-emitting polymer, poly(9,9-dioctylfluorene), achieved by the addition of gold nanoparticles to the polymer. The optical absorption band of gold nanoparticles is tuned to resonate the triplet exciton-ground state band gap energy of the polymer. The photo-oxidation rate of poly(9,9-dioctylfluorene) was drastically reduced by doping the polymer with a very small amount ( $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  volume fraction) of gold nanoparticles. The gold nanoparticles used herein act as the quenching agent of the triplet states and can be directly applied to various blue light emitting polymer thin film ( $< 100$  nm) devices.

Key works: Light emitting diodes, Gold nanoparticles, Nanocomposites.

#### 1. 서론

고분자 전기 발광 소자의 상업화를 저해하는 가장 큰 원인은 발광 고분자의 광산화로 인한 발광 안정성의 문제로 알려져 있다. 소자의 발광 안정성을 저해하는 주된 요인인 발광층의 광산화는 산소 및 발광 고분자 내의 삼중항 엑시톤의 존재로 인하여 발생된다. 잔존기간(lifetime)이 비교적 긴 삼중항 들은 그 에너지를 소자 내에 존재하는 산소에 전달하여 산소 단일항(singlet) 엑시톤 들을 형성시키는데, 산소 단일항 들은 카르복실기의 생성 등을 통해 소자의 발광 성능을 저하시키며 발광 고분자쇄의 절단을 초래하기도 한다. 따라서 소자의 붕괴를 통해 산소가 소자 내에 침투되지 못하게 하는 방법이 현재까지 주로 사용되고 있으나 이것은 공정상의 온도가 고분자의 분해 온도보다 낮은 범위내에서만 수행되어야 하고, 미래의 유연성 디스플레이 (flexible display)에는 적용이 어렵다는 점에서 그 한계가 있다. 발광층의 산화를 막

기 위한 또 다른 방법은 광산화반응의 한 요인인 고분자의 삼중항 에너지를 제거하는 것이다. 이는 소자의 발광 과정에서 필연적으로 발생하는 삼중항의 에너지를 흡수하는 기능을 가진 금속이나 반도체 입자를 발광 고분자와 섞어 줌으로써 가능하다.

본 연구는 발광 고분자 내에 금 나노입자가 분산된 나노 복합체를 전기 발광소자의 발광층으로 사용하여 공기 중에서의 산화 안정성을 향상시키는 것으로, 이는 기존 고분자 전기발광소자의 가장 큰 문제점인 낮은 내구성을 크게 향상시킬 수 있다.

#### 2. 실험 방법

골드나노입자를 다음과 같은 방법으로 제조하였다 [1]. 30mM 수용성 금속 클로라이드용액을 25mM, 80ml의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(용매 톨루엔) 용액에 첨가하면 금속 염의 톨루엔 상으로의 전이를 관찰할 수 있다. 여기에

0.4M의 NaBH<sub>4</sub> (25mL)를 첨가하면 환원반응이 일어난다. 약 30분후, 두 상을 분리하고 톨루엔 상을 0.1M의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH와 증류수로 3번 세정후 건조를 시킨다.

푸른색 발광 고분자인 폴리다이옥틸플루오렌을 제조하기 위해서 보고된 기존 문헌 따라서 제조하였다 [2]. 폴리다이옥틸플루오렌을 클로로벤젠에 녹인후 제조된 골드 나노입자를 이 용액에 분산을 시켰다. 폴리다이옥틸플루오렌 대비 골드 나노입자의 부피분율을 0, 1.5x10<sup>-6</sup>, 3x10<sup>-6</sup>, 3x10<sup>-5</sup> 으로 조절하였다.

나노입자의 입자 크기를 알아보기 위해서 TEM (JEOL jem-2010)을 사용하였으며, TEM 시편은 골드 용액을 copper grid에 떨어뜨리는 방법으로 제조하였다. 기본적인 폴리다이옥틸플루오렌/골드 복합체의 광학특성을 분석하기 위해서 Jasco V-530의 UV흡수 장비와 Spex 270M의 PL 장비를 이용하였다. 내구성 향상을 위한 PL 안정성을 측정하기 위해서 순수한 폴리다이옥틸플루오렌 필름과 폴리다이옥틸플루오렌/골드 복합 필름에 대한 PL intensity의 decay실험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

골드 나노입자의 UV 흡수 거동을 그림 1에 나타내었다. 골드 나노입자의 UV흡수영역이 500 - 550nm영역에서 나타남을 보이며, 이는 다이옥틸플루오렌의 상중항에너지와 동일하다 [3]. 일반적인 donor-acceptor 사이의 삼중항 에너지전달은 Dexter transfer와 electro-hole capture라는 두가지의 메카니즘에 의해서 일어난다 [4]. Dexter 에너지 전달은 host와 guest간의 mechanical tunneling에 의해서 일어나며 둘간의 거리가 수 옹거 스트롱 정도의 가까운 거리를 요한다. 반면에 electron-hole capture는 guest와 host의 플라즈마 공명에 의존함으로 host와 guest의 삼중항 에너지 흡수등에 영향을 주로 받는다. 따라서 효과적으로 발광 고분자의 상중항 에너지를 제거하기 위해서는 고분자의 삼중항 에너지와 골드 입자의 흡수 영역을 동일화 시켜야 하며, 또 입자와 고분자의 접촉 면적도 큰 역할을 하게 된다. 본 연구에서는 골

드 입자의 흡수를 고분자의 상중항 에너지에 맞게 입자를 제조하였으며 골드 입자의 크기가 수 나노 미터 수준이므로 고분자와의 접촉 면적이 매우 클 것으로 예상된다. 따라서 골드나노입자가 다이옥틸플루오렌과 혼합 되었을 때 고분자의 광-산화 반응에 관여하는 다이옥틸플루오렌의 삼중항 에너지가 골드 나노 입자에 의해서 quenching될 수 있음을 알 수 있다.

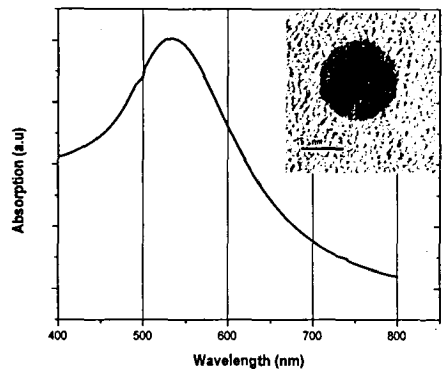


그림1. 골드 입자의 UV흡수거동

폴리다이옥틸플루오렌과 골드 나노입자 용액 혼합용액을유리기판위에 스핀코팅을 하였으며, 복합필름과 순수한 폴리다이옥틸플루오렌 필름 모두 균일한 필름을 얻었다. 그림 2에서는 순수한 폴리다이옥틸플루오렌과 복합 필름의 UV흡수거동과 PL거동을 나타내었다. 골드 나노입자의 농도가 증가하여도 흡수와 PL거동은 거의 동일함을 알 수 있다. 이것은 내구성 향상을 위해서 첨가된 골드 나노입자가 발광 특성에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 거동은 복합필름의 두께나 미세 구조가 순수한 필름과 정확히 동일하다는 것을 나타낸다. 결과적으로 PL 주 peak이 골드 나노입자와의 어떤 상호작용이 일어나지 않았다. 이러한 거동은 기존의 연구된 고분자/나노입자 복합체에서 보이는 PL peak의 높이나 모양이 변하는 거동과는 다른 현상이다 [5,6]. 이러한 결과는 골드 입자의 크기가 수 나노정도의 아주 작은 크기를 가지며 복합체 내에 골드 입자의 부피 분율이 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-5</sup> 수준으로 아주 적기 때문에 나타나

는 현상에 기인한다.

발광 고분자의 산화에 의한 내구성 거동을 알아보기 위하여 PL decay 실험을 수행하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. 골드 입자의 부피분율은 최대  $3 \times 10^{-5}$  였다. 폴리다이옥틸플루오렌/골드 복합필름의 경우 순수한 폴리다이옥틸플루오렌에 비해서 크게 발광 안정성이 뛰어난 것을 보였다. 일반적인 발광 물질은 여기상태에서 기저상태로 전이될 때 interchain 또는 intrachain 상호작용등 많은 경로를 가지게 된다. 이러한 경로를 거치게 되면 물리적 화학적인 구조가 변하게 되는데 그 중에서도 고분자의 산화나 가교등의 화학적인 변화가 발광 필름의 내구성에 영향을 크게 미친다고 알려져 있다[7]. 화학적인 산화가 고분자 사슬에 일어나면 고분자의 사슬에 카보닐 그룹을 포함하는 물질이 생기며 이는 비 발광 소멸을 촉진시킨다고 보고되어 있다.

이렇게 형성된 카보닐그룹은 고분자의 삼중항 엑시톤에서 발생하는 싱글렛 산소라는 상태에서부터 기인하므로 이 삼중항이 고분자의 산화에 크게 영향을 미친다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 고분자의 삼중항 에너지를 없앨 수 있는 골드 나노 입자를 첨가해 줌으로써 그 발광 안정성을 크게 향상시킬 수 있었다. 또한 골드 나노 입자들은 엑시톤의 수명이 수 피코초 수준으로 아주 짧기 때문에 상대적으로 긴 수명을 가지는 고분자의 삼중항 에너지 상태를 효과적으로 quenching 할 수 있다.

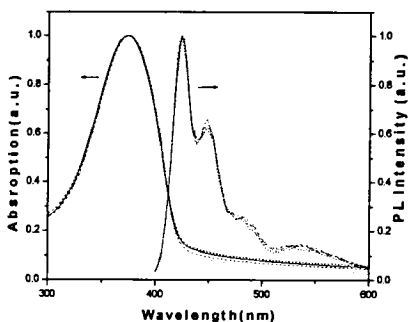


그림2. 골드 입자의 부피 분율에 따른 UV 흡수 및 PL 거동

여기서 주목해야될 것은 기존의 고분자/나노 입자의 연구에 비해서 약 30배이상 낮은 금속 입자의 부피분율에도 효과적인 발광 안정성을 나타내었다는 점이다. 이는 본 연구에서 제조된 골드 나노입자가 수 나노수준의 입자 크기를 가지므로 그 비표면적이 수백 나노미터 수준의 기존의 연구에 비해서 크게 증가되었다는 데 기인한다고 볼 수 있다. 일반적으로 입자의 크기가 줄어들어 수 나노미터 수준으로 떨어지면 벌크 상태에 비해서 그 표면적이 크게 증가됨은 이미 알려져 있는 사실이다. 이러한 증가된 비표면적은 곧 고분자와의 접촉면적을 크게 증가 시키며, 따라서 낮은 부피 분율에서도 효과적인 삼중항 상태의 quencher로서의 역할을 한다고 생각된다.

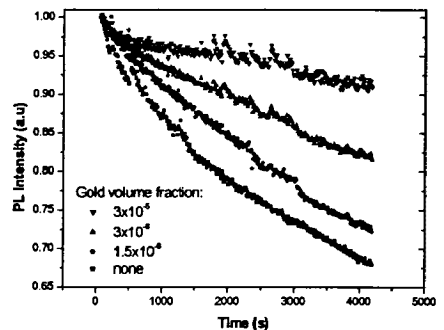


그림3. 골드 나노입자 부피 분율에 따른 Poly(di-octylfluorene)의 산화 거동

마지막으로 보통 LED의 발광층의 두께가 100nm수준이고 나노입자의 크기가 수백 나노미터 이상의 크기를 가지고 있으므로 기존의 고분자/나노입자의 연구는 실제 LED에 적용하기가 어려웠다. 하지만 본 시스템은 나노입자의 크기가 수나노미터 수준이므로 실제 100nm수준의 발광층에도 충분히 적용이 가능할 것으로 예상되었다.

발광 소자는 다음과 같은 방법으로 제작되었다. 먼저 ITO 유리기판을 아세톤과 클로로폼을 이용하여 cleaning한 후 PEDOT/PSS를 흘 주

입층으로 스핀 코팅후 순수한 Poly(di-octylfluorene)과 Poly(di-octylfluorene)/골드 나노 복합 필름을 80-100nm정도로 코팅하였다. 그후 Al cathode를 150nm로  $5 \times 10^{-6}$  torr의 진공하에서 열증착하여 디바이스를 완성하였다. 골드 나노 입자가 발광층에 혼합되었을 때의 디바이스 내구성 및 성능을 알아보기 위해서 10V의 구동전압으로 시간에 따른 발광 세기의 감소를 측정하였다. 골드 나노입자의 부피분율에 따른 전기 발광 디바이스의 발광 감소 거동을 그림 4에서 나타내었다. 골드 입자의 부피분율이  $1.5 \times 10^{-6}$ 의 적은 양이 포함된 발광 디바이스에서도 발광 감소 현상이 현저히 줄어드는 현상을 보인다. 일반적으로 금속 나노 입자들의 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지는데 걸리는 시간이 피코초 수준으로 아주 짧기 때문에 고분자의 긴 수명을 가지는 삼중항 에너지를 효과적으로 제거함을 알 수 있다.

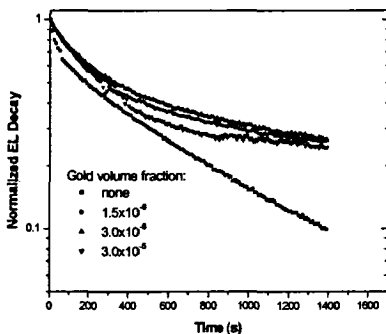


그림 4. 골드 나노입자를 포함한 발광소자의 빛 감소거동

#### 4. 결론

본 연구에서는 발광 고분자의 발광 안정성을 저해하는 요인중의 하나인 산화반응을 금 나노입자를 이용하여 제거하고자 하였다. 금 나노입자는 고분자의 산화반응에 필요한 삼중항 에너지를 제거함으로써 발광 고분자의 산화 안정성이 크게 향상됨을 볼 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구 개발사업의 일환인 '나노소재기술개발사업'의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] D. I. Gittins, F. Caruso, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40(16), 3001.
- [2] I. Colin, D. R. Kelsey, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2627
- [3] A. P. Monkuan, H. D. Burrows, L. J. Hartwell, L. E. Horsburgh, I. Hamblett, S. Navaratnam, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86(7), 1358
- [4] V. Cleave, G. Yahioglu, D. Le Barny, R. H. Friend, N. Tessler, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 285.
- [5] G. D. Hale, J. B. Jackson, O. E. Shmakova, T. R. Lee, N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1502.
- [6] Y. T. Lim, T. W. Lee, H. C. Lee, O. O. Park, *Synth. Metals* **2002**, 128, 133
- [7] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klarnar, R. D. Miller, D. C. Miller, *Macromolecules* **1999**, 32, 361.