

MEH-PPV 공액성 고분자 Langmuir-Blodgett막의 제작에 관한 연구

이명호* · 김영관 · 손병청

홍익대 화학공학과 · *홍익대 전기공학과

Study on the Preparation of MEH-PPV Langmuir-Blodgett Film

Lee, Myung-Ho* · Kim, Young-Kwan · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering

**Dept. of Electrical Engineering*

(Received Oct., 30, 1997)

ABSTRACT

In this study, MEH-PPV was synthesized and MEH-PPV and its mixtures with PMMA were deposited on substrates with Langmuir-Blodgett(LB) technique and their photoluminescent characteristics were investigated using UV-Vis absorption spectroscopy, and Photoluminescence(PL) measurements. The surface morphology of the LB films of MEH-PPV and its mixture with PMMA were investigated using Atomic Force Microscopy(AFM). Electroluminescent devices using LB films were fabricated with Al and ITO as a top and bottom electrode, respectively, and their I-V characteristics were investigated.

I. 서 론

최근에 공액성 고분자를 이용한 전기발광 소자에 관한 연구가 전세계적으로 매우 활발히 진행되고 있다. 특히 PPV와 같이 공액성 유기 고분자는 가시광선 영역의 다양한 band gap을 가지고 있어 다양한 색상을 나타낼 수 있으며 또한 가공이 간단하고 고분자 물질의 기능을 변환시키거나, 공중합시키는 것에 의해 광범위한 color tuning이 가능하며 구동 전압이 매우 낮은 장점이 있다.

본 연구에서는 공액성 고분자로 알려져 있는 poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-(1,4-phenylenevinylene)(MEH-PPV) 자체는 물론 MEH

-PPV와 PMMA를 다양한 비율로 혼합한 혼합물을 spin coating에 의한 방법이 아니라 Langmuir-Blodgett(LB)법에 의하여 초박막을 제작하고자 하였으며 제작한 LB막의 다양한 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

1. MEH-PPV와 PMMA 그리고 그 혼합물의 DSC 분석

MEH-PPV는 고려대학교의 진정일 교수 연구실에서 합성한 것을 제공받아 사용하였으며 그 분자구조는 Fig. 1과 같다. 그리고 PMMA는 Aldrich Co.사에서 구입하였으며 PMMA의 Mw는 약 12만 정도이다. MEH-PPV와 PMMA를 용액상에서 혼합

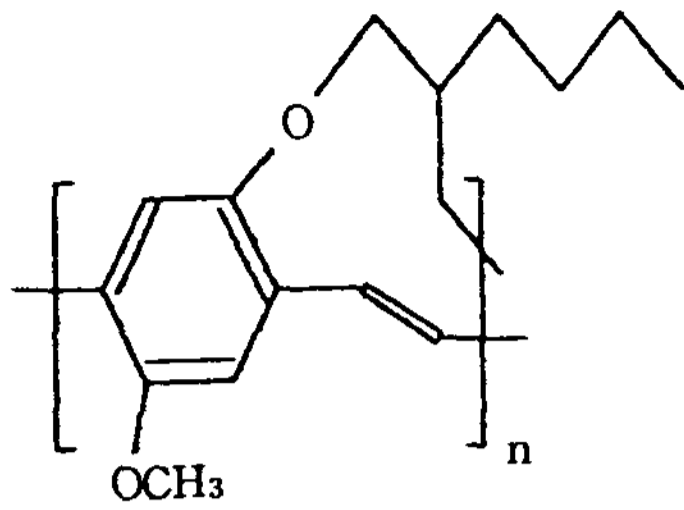


Fig. 1. MEH-PPV의 분자구조.

한 후 균일하게 blending이 되었는지를 조사하기 위하여 DSC 분석을 하였으며, 이때 승온속도는 분당 20℃로 하였다. 이때 시료는 dichloromethane에 녹인 후, 50℃의 진공 오븐에서 하루 동안 건조시킨 것을 시료로 사용하였다.

2. LB박막의 제작

MEH-PPV와 PMMA는 모두 dichloromethane에 용해시키고 나서 30분 동안 초음파 교반을 시켰다. 그리고 LB박막의 누적도에 대한 UV-Vis 스펙트럼을 측정하기 위해서 친수처리된 석영(quartz) 기판을 사용하였고, 기판의 친수 처리과정을 Table 1에 나타내었다. 또한 LB박막의 전류-전압(I-V) 특성과 FT-IR 측정을 위해서 ITO glass와 실리콘 웨이퍼를 각각 사용하였으며, 이 때의 ITO 기판과 실리콘 기판의 세척과정을 Table 2에 나타내었다. 한편 LB박막의 표면 형상에 대한 AFM 분석을 위해서는 Mica 기판을 사용하였으며, 이것은 세척하지 않고 사용하기 전에 바로 한 겹을 벗겨내어 새 면을 만들어 사용하였다.

한편 π-A 등은 실험을 위해서는 MEH-PPV, MEH-PPV:PMMA(50:50mol%), MEH-PPV:PMMA(75:25mol%) 그리고 PMMA를 dichloromethane에 2μmol/mL의 농도로 용액을 제조하여 사용하였다. 그리고 각각의 용액들을 subphase의 온도가 각각 15, 20, 그리고 25℃등으로 변화시켜 가면서 π-A 등은 실험을 하였다. 좀더 자세한 π-A 등은 특성의 실험조건은 Table 3에 나타내었다. 그리고 이러한 π-A 등은 특성의 실험조건을 이용하여 LB박막을 제작하였으며 이러한 LB박막 제작에 관한 자세한 누적 조건은 Table 4에 나타내었다.

3. LB박막의 특성 분석

Quartz 기판 위에 12층을 누적한 MEH-PPV와 PMMA, 그리고 그 혼합물들에 monochromator에 의해 조절된 Xe laser를 쏘여서 발생하는 다양한 박막의 luminescence를 각각 관찰하였으며 장비는 Hewlett-Packard 8452A Diode Array Spectroscopy를 사용하였다. IR 스펙트럼은 Nicolet사의 Magna-IR 560 spectrometer를 사용하였으며 또

Table 1. 석영의 친수 처리과정

Order	Washing solution	Washing method	Washing time
1	Acetone	Ultrasonic	30min
2	Distilled water	Washing	
3	Distilled water	Ultrasonic	30min
4	Saturated potassium dichromate washing solution	Dipping	12 hrs
5	Ultra pure water	Washing	
6	Ultra pure water	Ultrasonic	30min

Table 2. ITO glass와 silicon wafer 기판의 세척처리 과정

order	Washing solution	Washing method	Washing time
1	Trichloromethylene	Ultrasonic	5min
2	Acetone	Ultrasonic	5min
3	Methanol	Ultrasonic	5min
4	Ultra pure water	Ultrasonic	5min

Table 3. π-A 등은 특성의 실험 조건

Order	Factor	Condition
1	Instrument	KSV model 3000
2	Subphase	Ultra pure water(18 MΩ-cm) MEH-PPV
3	Solute	MEHPPV+PMMA(0.75:0.25mol%) MEHPPV+PMMA(0.5:0.5mol%) PMMA
4	Solvent	Dichloromethane
5	Solvent conc.	2μmol/mL
6	Barrier speed	20mm/min

Table 4. LB막막 누적 실험 조건

Order	Factor	Condition
1	Instrument	Nima
2	Subphase	Ultra pure water(18MΩ-cm)
3	Solute	MEH-PPV+PMMA(1:10mol%)
		MEH-PPV+PMMA(1:50mol%)
		MEH-PPV+PMMA(1:100mol%)
4	Solvent	Dichloromethane
5	Solvent conc	2μmol/mL
6	Barrier speed	20mm/min
7	Up speed	0.2mm/min
	Down speed	0.2mm/min
8	Dipping type	Y type
9	Substrate	① Uv-vis. : Quartz
		② AFM : Mica
		③ PL : ITO glass
		④ I-V : ITO glass
		⑤ FT-IR : silicon wafer

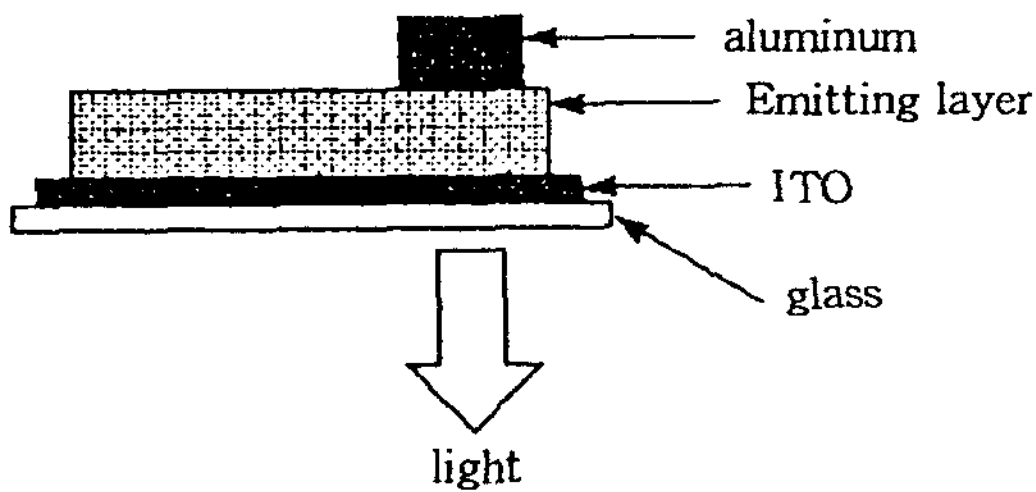


Fig. 2. 유기 전기발광 소자의 단면 구조.

한 LB막막의 표면 형상을 분석하기 위하여 AFM을 이용하여 Mica 위에 표면압이 30mN/m인 조건으로 단분자막을 누적시킨 후에 비접촉 모드에서 1.04Hz 속도로 1μm×1μm의 크기를 scanning하여 관찰을 하였으며 이때 AFM장비는 Park Scientific Instruments사의 Autoprobe CP를 사용하였다.

4. 전기발광 소자의 제작

MEH-PPV와 PMMA 혼합물의 LB막의 I-V 특성 조사를 위해 Fig. 2와 같은 구조로 소자를 제작하였다. 하부 전극인 ITO glass 위에 MEH-PPV와 PMMA 혼합물을 누적시킨 후 그 위에 마스크를

덮고 10⁻⁵ torr에서 알루미늄을 진공증착시켜 상부 전극을 제작하였다. I-V 특성은 Keithley사의 236 source measurement unit을 이용하였으며 이때 step은 1V로 하고 delay time은 500msec의 조건으로 측정을 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. MEH-PPV와 PMMA 그리고 그 혼합물의 IR 과 DSC 분석

Fig. 3은 MEH-PPV의 IR spectrum을 보여주고 있으며 여기에서 MEH-PPV에 있는 다양한 peak을 관찰하므로써 MEH-PPV의 기능들을 확인 할 수 있었다. Fig. 4는 MEH-PPV 및 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물들의 DSC분석 결과이다. Fig. 4에 의하면 MEH-PPV의 유리전이 온도(Tg)

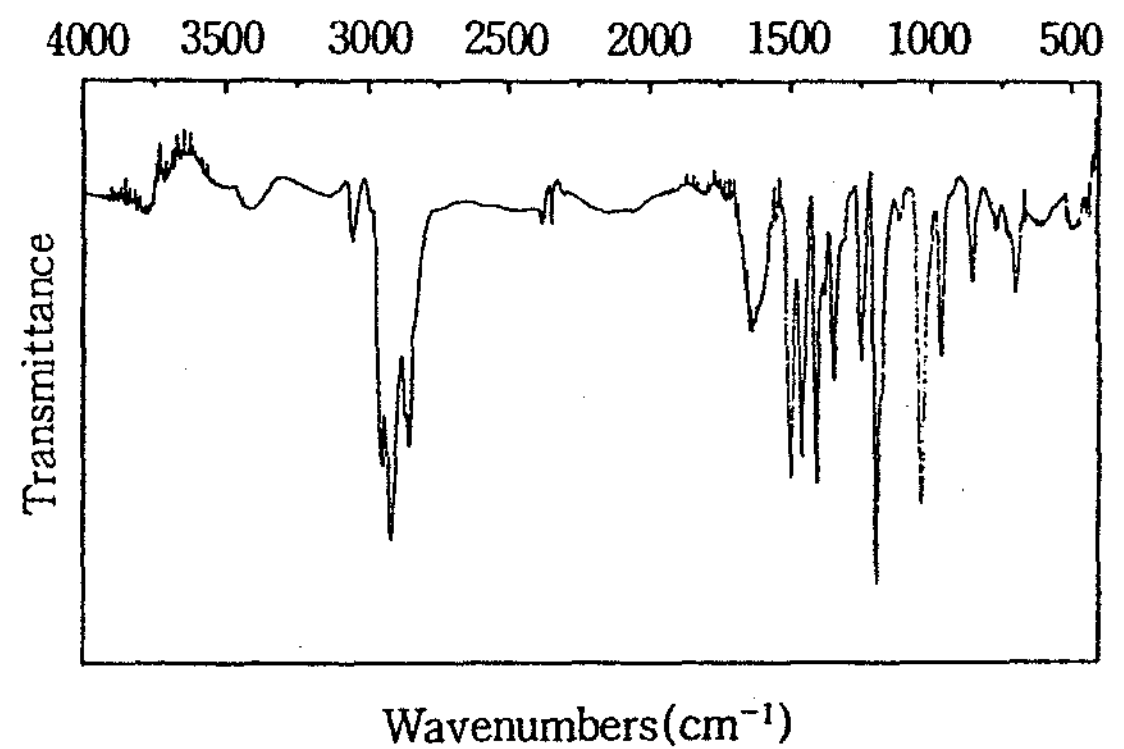


Fig. 3. MEH-PPV의 FT-IR 스펙트럼.

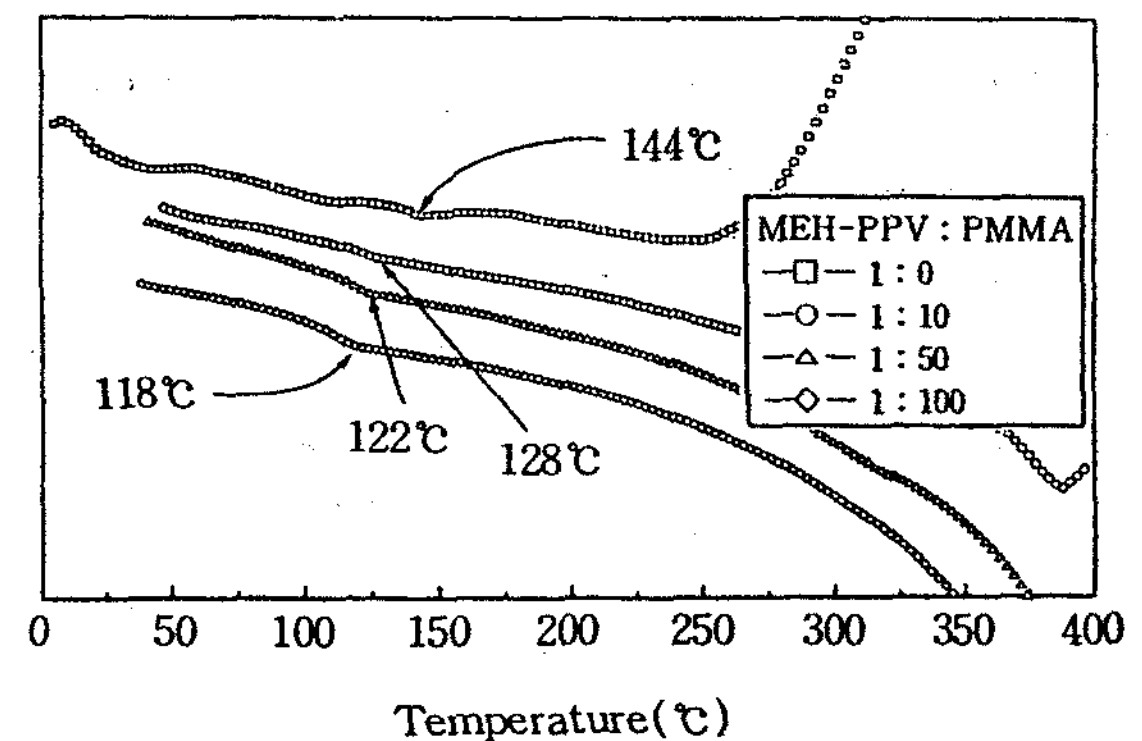


Fig. 4. MEH-PPV 및 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물들의 DSC 분석 결과.

는 144°C에서 나타났고 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물의 경우에는 PMMA의 양이 많아질수록 Tg가 점점 내려가는 것을 관찰할 수 있었으며 참고로 Mw가 12만인 PMMA의 Tg는 114°C이다. 따라서 PMMA의 양이 많아짐에 따라 PMMA의 Tg에 가까워진다는 것을 알 수 있었으며 또한 혼합물의 경우에 PMMA의 비율에 관계없이 모두 Tg점이 1개만이 나타나는 것으로 미루어 볼 때 MEH-PPV와 PMMA, 두 물질의 혼합이 이상적으로 되었음을 알 수 있었다.

2. π -A 등온실험

MEH-PPV, PMMA 그리고 그 혼합물들의 등온 π -A 특성을 측정된 결과를 Fig. 5에서 Fig. 8에 걸쳐 표시하였다. Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 MEH-PPV는 이상적인 π -A 등온 곡선과 같이 기체, 액체 그리고 고체상태가 확연히 나타나고 온도에 따라서는 20°C가 15°C보다 단위 분자당 차지하는 면적이 더 작게 나타난다. Fig. 8에서의 PMMA의 π -A 등온 곡선에서는 온도변화에 따라서 표면적의 변화가 거의 없었다.

MEH-PPV와 PMMA의 비율이 75:25(mol%) 일 경우에는 온도에 따른 면적의 변화가 크지 않았고 MEH-PPV와 PMMA의 π -A 등온 곡선의 중간 형태를 가지며, MEH-PPV와 PMMA의 비율이 50:50(mol%)일 때는 온도에 따른 면적의 변화가 크게 나타나고 π -A 등온 곡선은 기체, 액체, 그

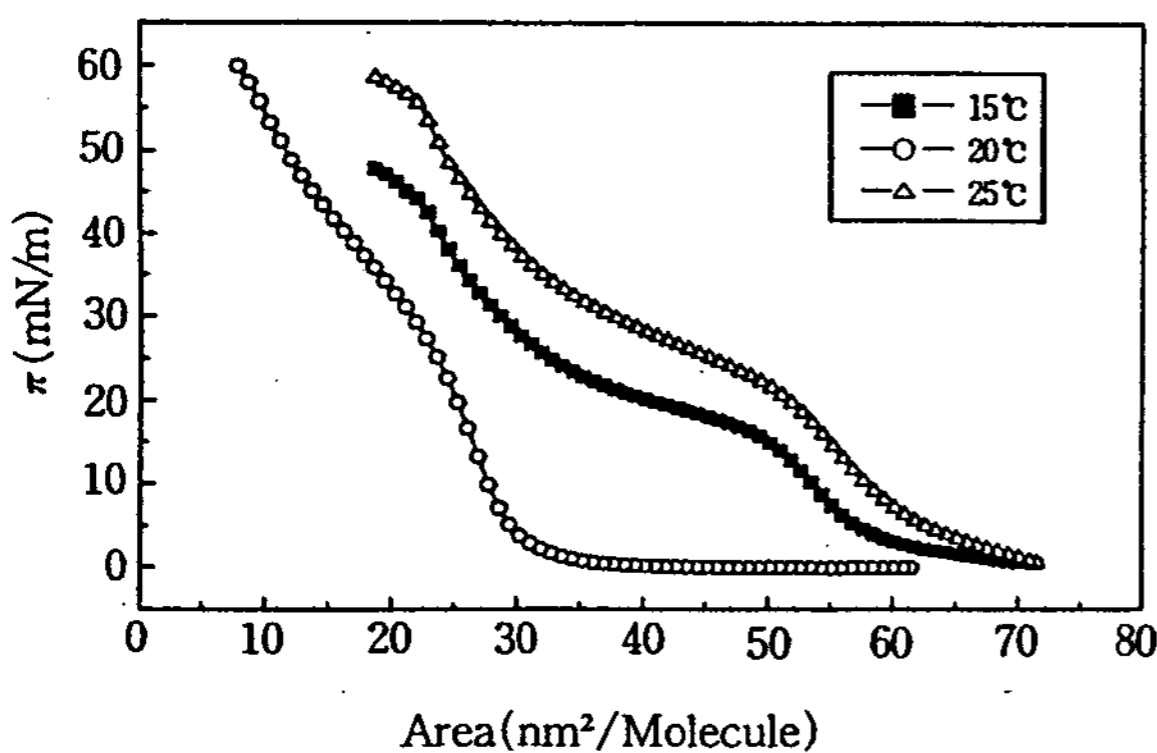


Fig. 5. MEH-PPV의 15°C, 20°C, 그리고 25°C에서의 π -A 등온 곡선.

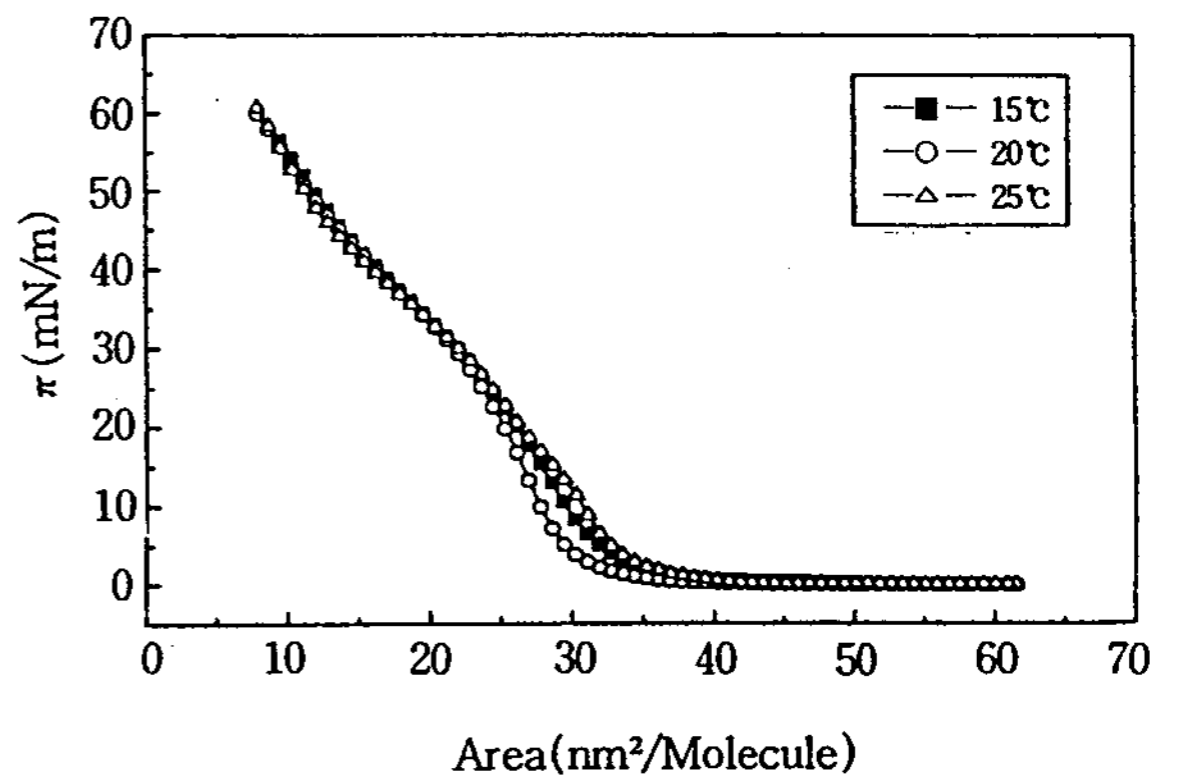


Fig. 6. MEH-PPV:PMMA(75:25mol%) 혼합물의 15°C, 20°C, 그리고 25°C에서의 π -A 등온 곡선.

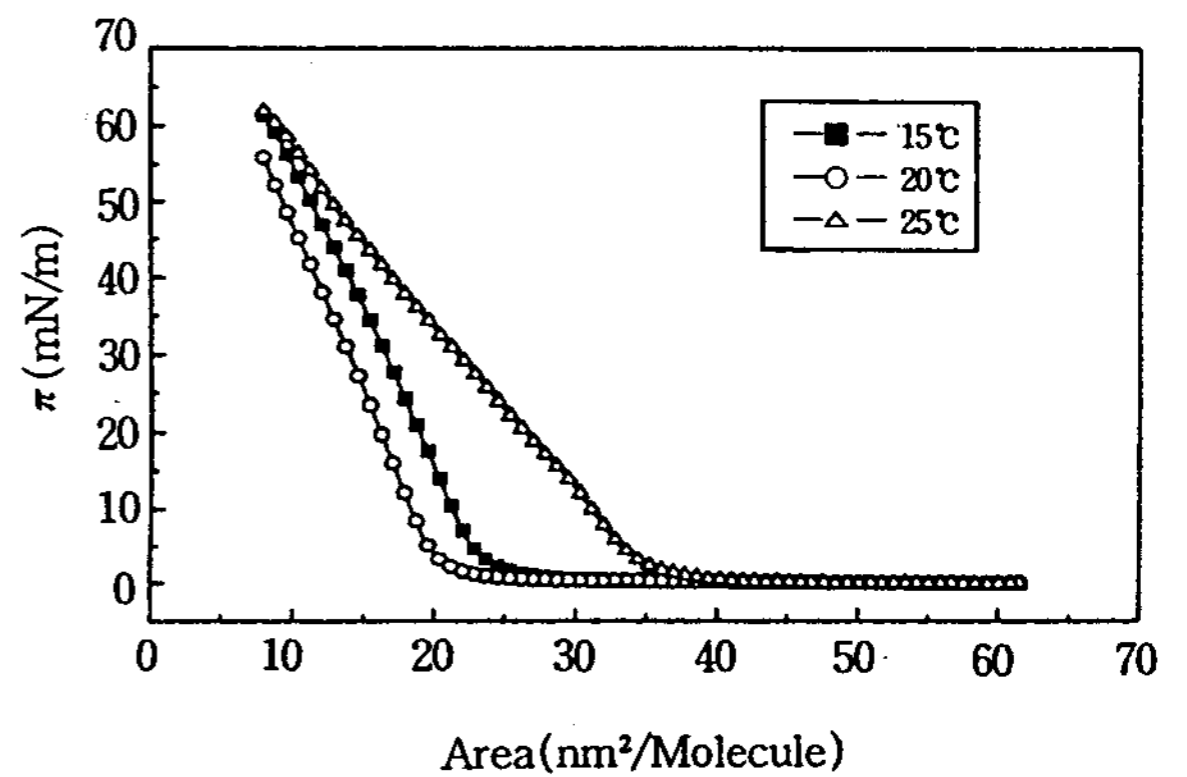


Fig. 7. MEH-PPV:PMMA(50:50mol%)혼합물의 15°C, 20°C, 그리고 25°C에서의 π -A 등온 곡선.

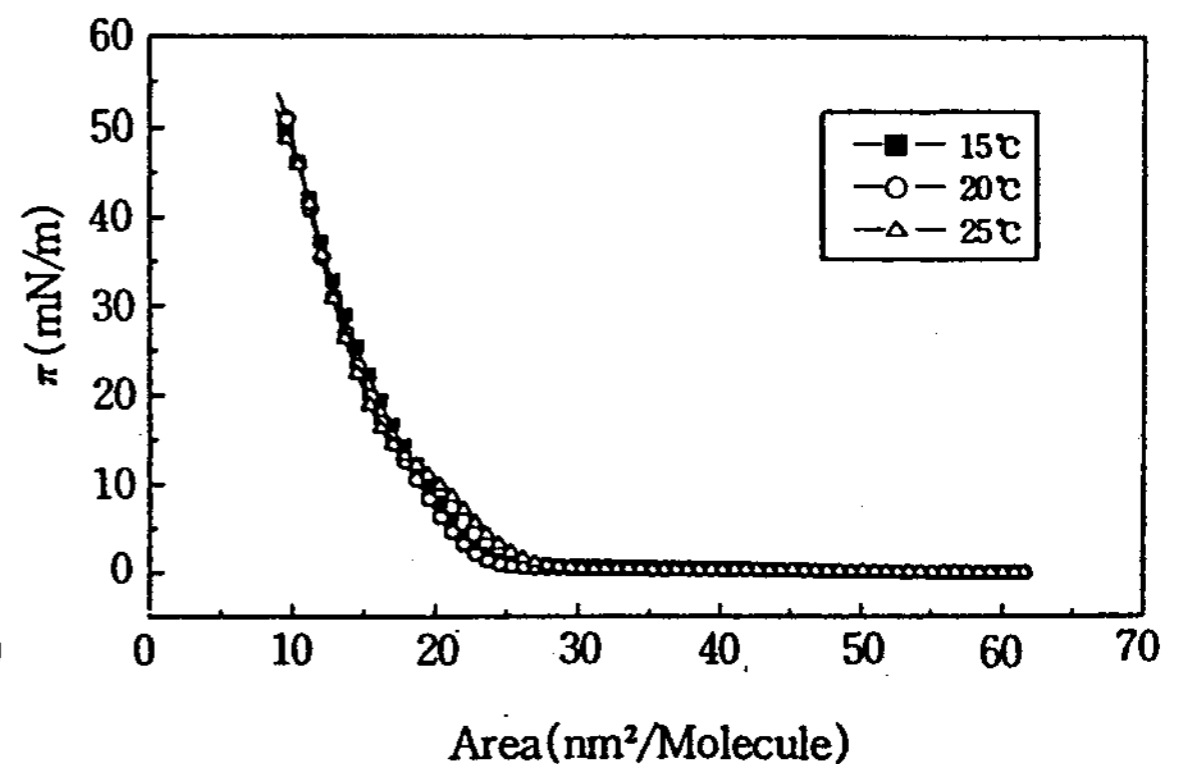


Fig. 8. PMMA의 15°C, 20°C, 그리고 25°C에서의 π -A 등온 곡선.

리고 고체상태의 변화가 거의 보이지 않았다. 한편 온도별로 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물의 π -A 등은 특성을 도시한 것이 Fig. 9에서 Fig. 11까지 나와 있다. Fig. 9에 있는 15°C에서 π -A 등은 곡선은 PMMA의 양이 많아질수록 단위 분자당 차지하는 면적이 작아지는 것을 관찰할 수 있었으며, MEH-PPV와 PMMA의 혼합물의 평균 분자량을 보면 MEH-PPV는 252, 75:25(mol%)는 214, 50:50(mol%)는 176, PMMA는 100으로 PMMA의 양이 많아짐에 따라 평균 분자량이 감소하며 따라서, 단위 분자당 차지하는 면적도 당연히 감소하는 것으로 판단된다. 한편, Fig. 10과 Fig. 11은 각각 20°C와 25°C에서의 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물에 따른 π -A 등은 곡선이다. 여기에서도 15°C의 경우와 같이 유사한 경향을 가지고 있음을 알 수 있다.

3. MEH-PPV와 PMMA의 혼합물의 LB막막 누적

LB막막의 누적평가를 위해서 친수 처리된 석영 기판 위에 다양한 비율의 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물을 Y-type으로 각각 4, 8, 12층을 누적하여 UV-vis 스펙트럼을 얻었으며 그 중 대표적인 것으로 MEH-PPV:PMMA(1:10mol)은 Fig. 12를 보면 보면 막의 층수가 증가함에 따라 absorbance가 일정하게 증가됨을 관찰할 수 있으며 이것은 각각의 막들이 일정한 두께로 누적이 된다는 것을 의미한다. 다른 비율을 가진 혼합물의 경우도 같은 경

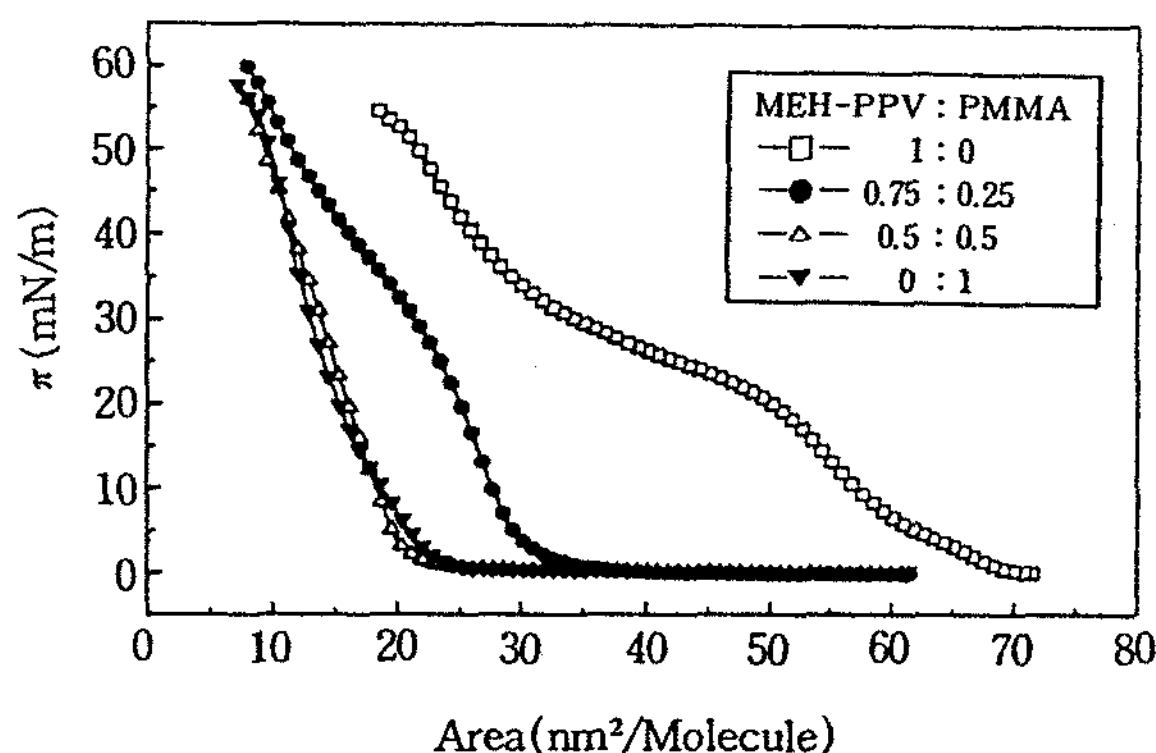


Fig. 10. 다양한 비율을 가진 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물에 대한 20°C에서의 π -A 등은 곡선.

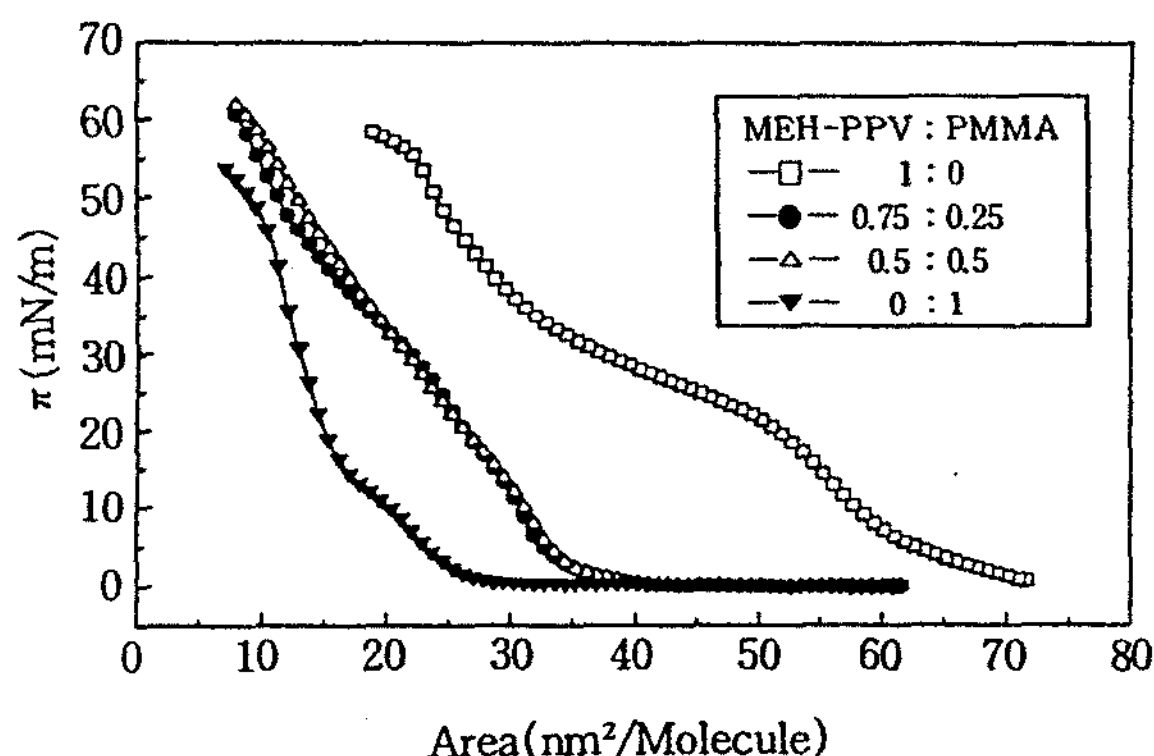


Fig. 11. 다양한 비율을 가진 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물에 대한 25°C에서의 π -A 등은 곡선.

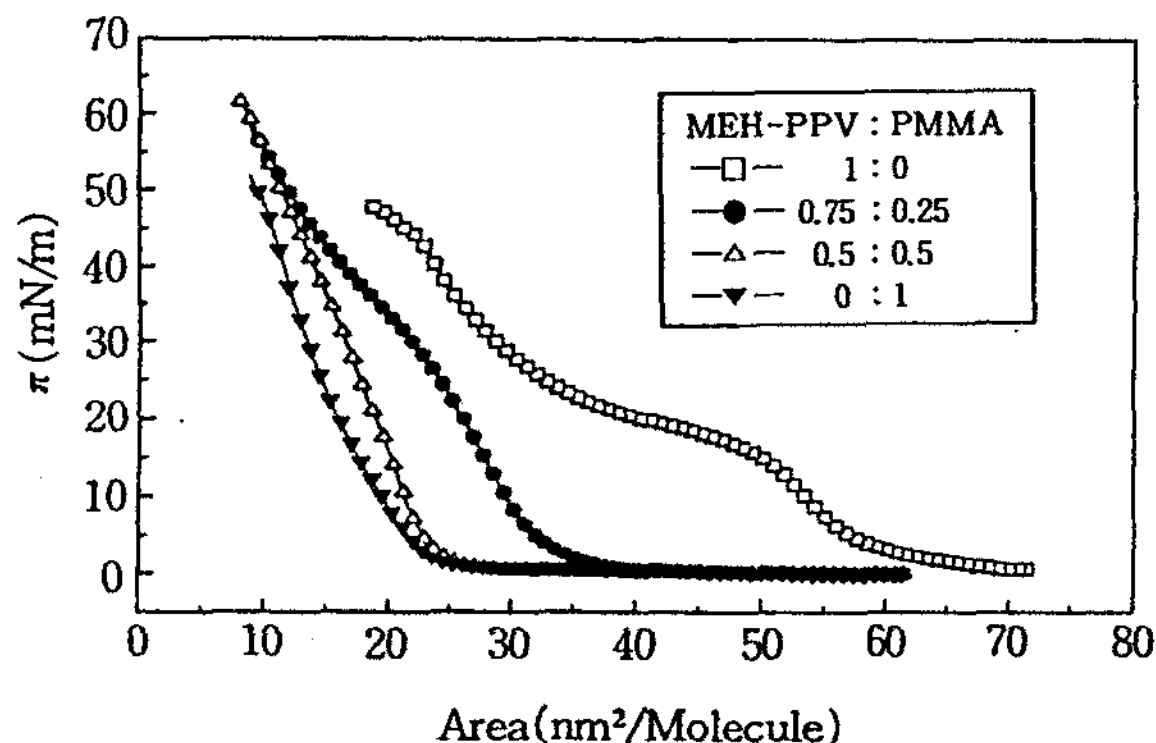


Fig. 9. 다양한 비율을 가진 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물에 대한 15°C에서의 π -A 등은 곡선.

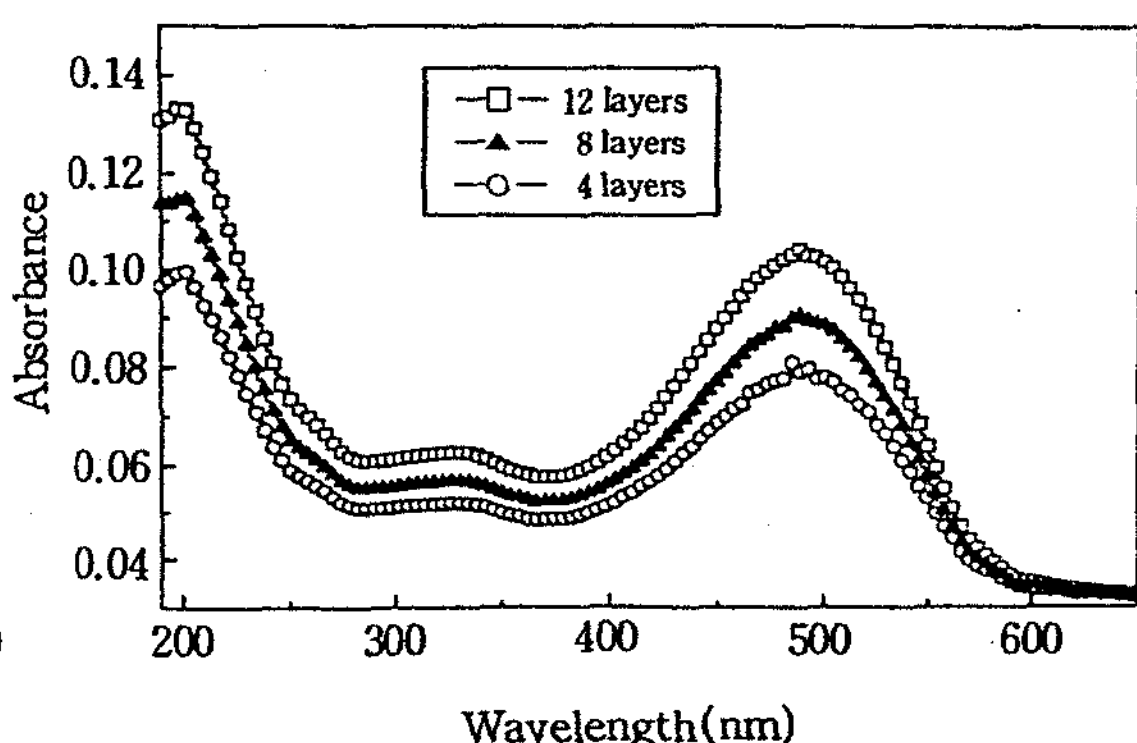


Fig. 12. 다양한 층수로 누적한 MEH-PPV:PMMA(1:10 mol) 혼합물의 LB막막의 UV-Vis 스펙트럼.

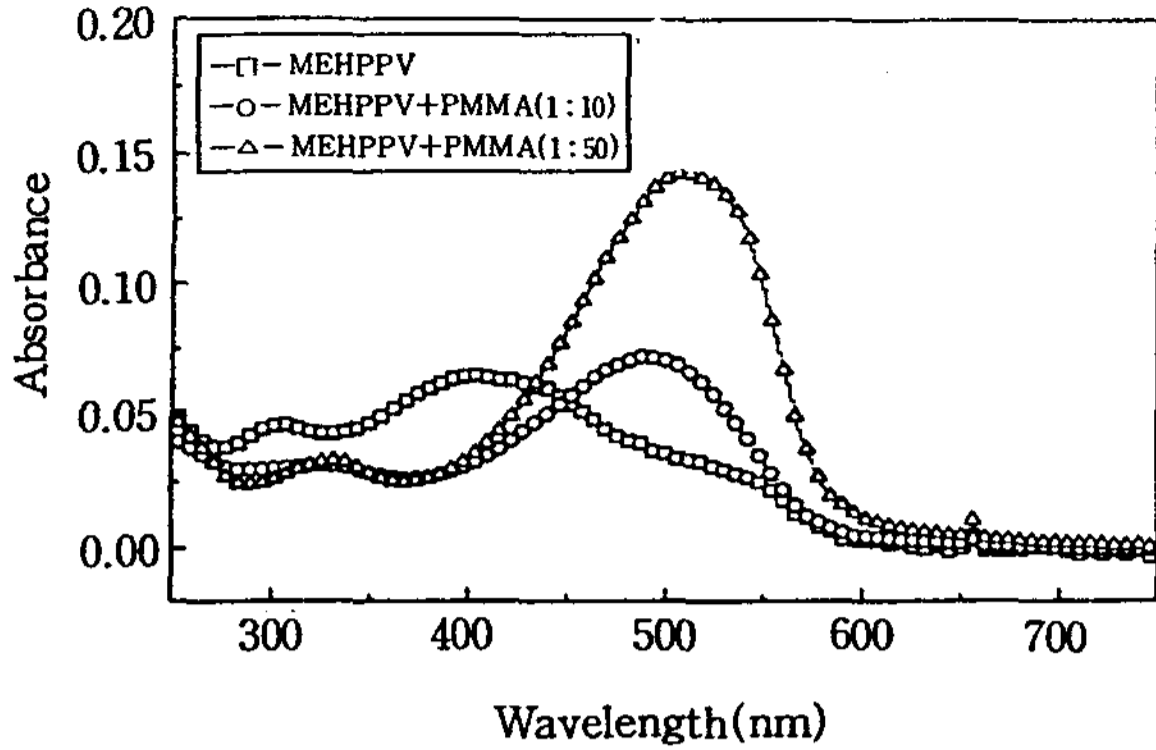


Fig. 13. 다양한 몰비를 가진 MEH-PPV:PMMA(1:0, 1:10, 1:50) 혼합물을 8층으로 누적한 LB박막의 UV-Vis 스펙트럼.

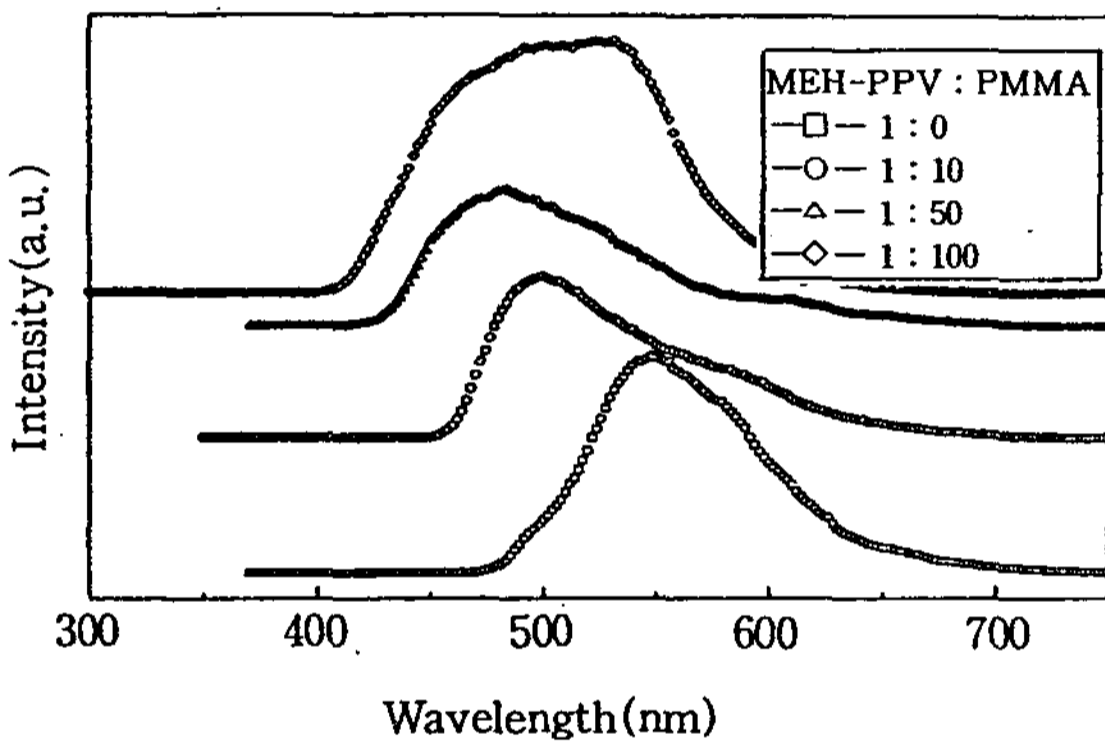


Fig. 14. Quartz에 다양한 비율의 MEH-PPV와 그 PMMA 혼합물을 12층으로 누적한 LB박막의 광원을 380nm로 하여 측정된 PL 스펙트럼.

향을 나타내고 있어 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물의 LB박막이 균일하게 제작되는 것을 알 수 있었다.

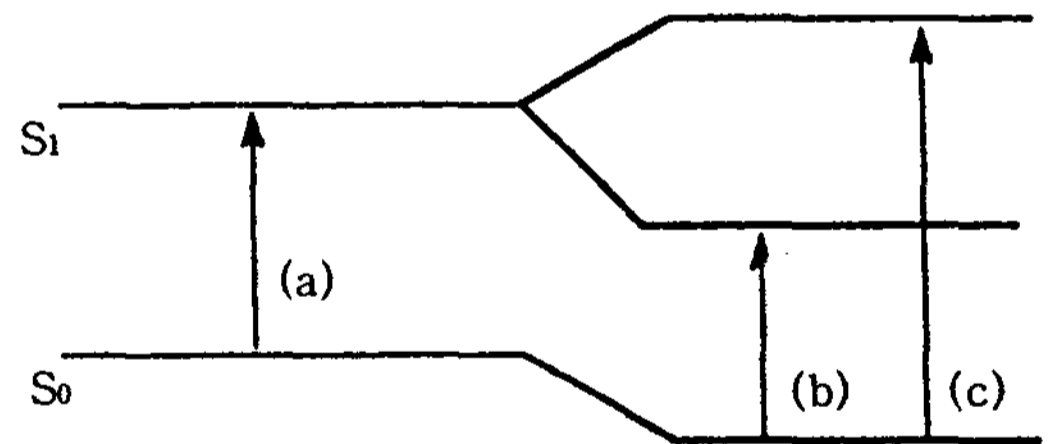
Fig. 13은 다양한 비율의 MEH-PPV와 PMMA 혼합물을 8층 누적한 LB박막의 UV-Vis 스펙트럼을 나타낸 것이 이 그림에서 보면 PMMA의 양이 증가함에 따라 MEH-PPV에 기인하는 최대 흡수 파장이 400nm 근처에서 max값이 500nm쪽으로 이동함을 알 수 있는데 이것은 PMMA의 양이 증가함에 따라 MEH-PPV의 chain간의 상호작용이 감소되기 때문에 일어나는 것으로 판단되었다.

4. Photoluminescence 관찰

Fig. 14는 quartz에 MEH-PPV와 PMMA를 1:

0, 1:10, 1:50의 비율로 혼합한 혼합물을 12층으로 누적한 LB박막에 380nm의 광을 조사하여 발생한 PL 스펙트럼이다. 이 그림에서 보면 약 550nm에서 MEH-PPV의 PL peak을 볼 수 있고 혼합물내의 PMMA의 비율이 증가함에 따라 peak가 blue shift 되는 것을 관찰할 수 있었다. 이런 현상은 aggregation effect에 의한 것으로 설명할 수 있으며, 주로 방향족 분자(aromatic molecule)나 공액성 고분자(conjugated polymer)들에게서 흔히 일어난다. 아래 도표에서 보면 발색을 하는 분자들이 서로 충분히 떨어져 서로간의 영향을 미치지 않을 경우는 (a)의 전이가 일어나는데 비하여, 분자들이 인접하여 서로 영향을 미치게 되면 우선 S1의 에너지 준위에서 분리가 생기게 되며 (b)나 (c)의 전이가 일어나 본래의 에너지 준위와는 다른 값을 가지게 된다. (b)의 경우는 red shift가 일어나고 (c)의 경우는 blue shift가 일어나게 된다.

이런 shift되는 현상들은 분자들이 인접했을 때 inter-chain charge-transfer에 의해 생긴다. Exciton들이 주위의 여러 chain들로 이동이 가능해지면 S1→S2 전이가 적어지고 exciton splitting 비율이 커지게 된다.



5. AFM 관찰

Fig. 15(a), (b), (c), 그리고 (d)는 Mica 기판 위에 0.2mN/m의 속도로 35mN/m/m의 압력을 가 하면서 MEH-PPV와 PMMA의 mol비가 각각 1:0, 1:10, 1:50, 그리고 1:100인 혼합물을 각각 1층씩 누적한 LB박막의 3차원적인 AFM image들이다.

각각의 AFM image의 average roughness값을 살펴보면 Table 5에 나와있는 바와 같고 MEH-PPV와 PMMA의 혼합 비율이 1:50(mol)일 때 가장 균일한 박막이 생성됨을 알 수 있었다. Fig. 15(a)은 MEH-PPV만의 LB박막의 AFM image

Table 5. Mica에 누적한 LB막들의 average roughness값

MEH-PPV:PMMA(mol)	Average roughness
(a) 1 : 0	5.5A
(b) 1 : 10	3.2A
(c) 1 : 50	1.5A
(d) 1 : 100	1.9A

이며, 이 그림을 잘 살펴보면 표면에 큰 pin-hole들이 보이며 average roughness값이 매우 크다는 것을 알 수 있었다. 이것으로 MEH-PPV자체만 가지고는 균일한 LB박막을 얻기가 어렵다는 것을 보여 준다. Fig. 15(c)는 MEH-PPV와 PMMA의 혼합 비율이 1:50(mol)인 경우의 3차원적인 AFM im-

age로서 이것을 보면 average roughness값이 매우 작고 다른 조건에서 제작한 LB박막에 비하여 표면도 매우 균일함을 관찰 할 수 있었다. 따라서 MeH-PPV에 PMMA를 1:50(mol)의 비율로 혼합하면 매우 균일한 LB박막을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

6. I-V 특성 실험

Fig. 16은 ITO glass에 50층 누적한 MEH-PPV와 그 혼합물들의 LB박막의 I-V 특성을 측정 한 결과이다. 이 그림을 보면 약 4V에서 current가 흐르기 시작하여 PMMA의 양이 많을수록 turn on되는 전압과 short가 나는 전압도 높아짐을 관찰 할 수 있었다. 이것은 PMMA 자체가 부도체인 관계로 turn

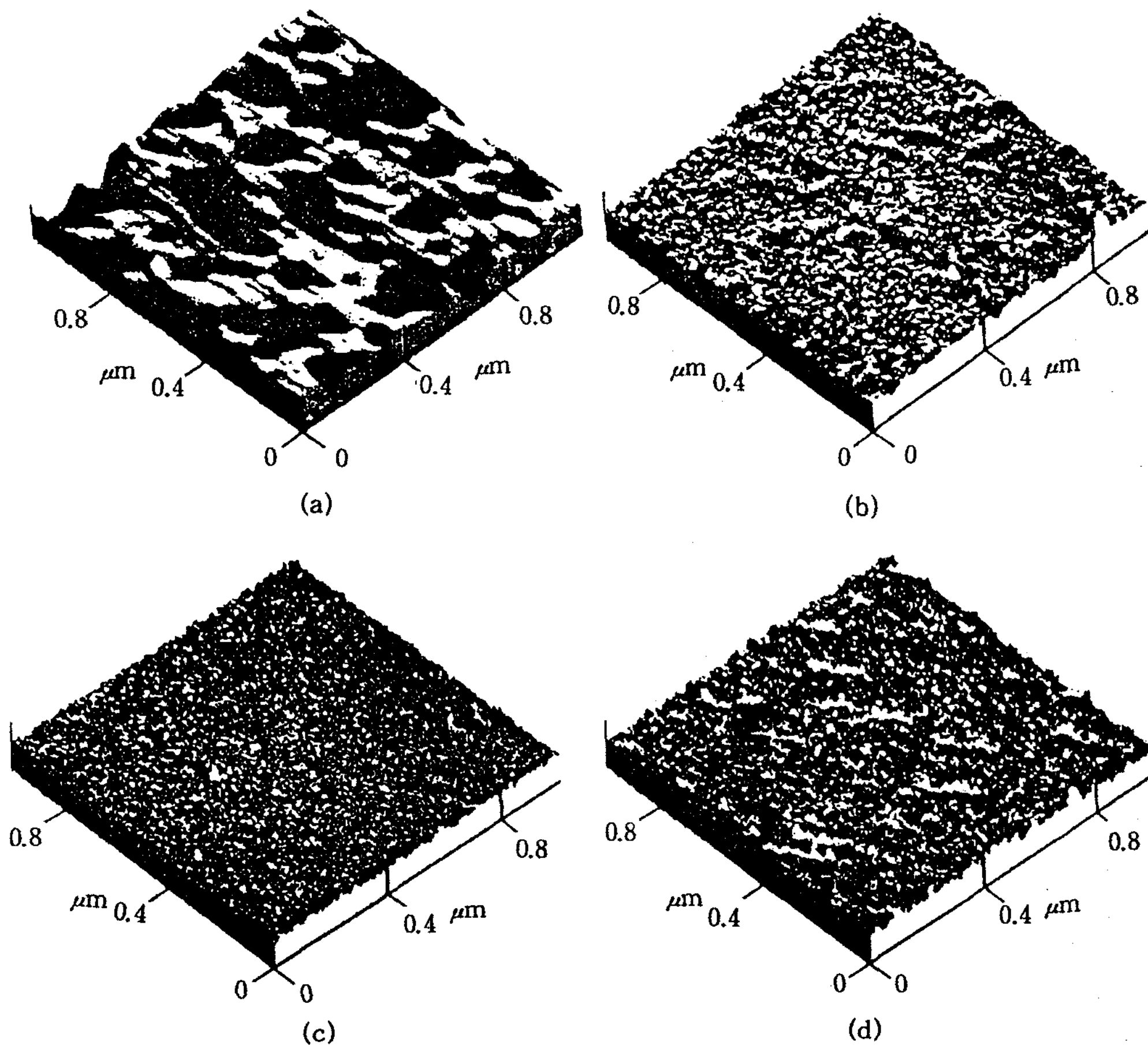


Fig. 15. 다양한 몰비에 따른 MEH-PPV와 그 PMMA 혼합물들의 단일층 LB박막의 AFM image, (a) 1:0, (b) 1:10, (c) 1:50, 그리고 (d) 1:100.

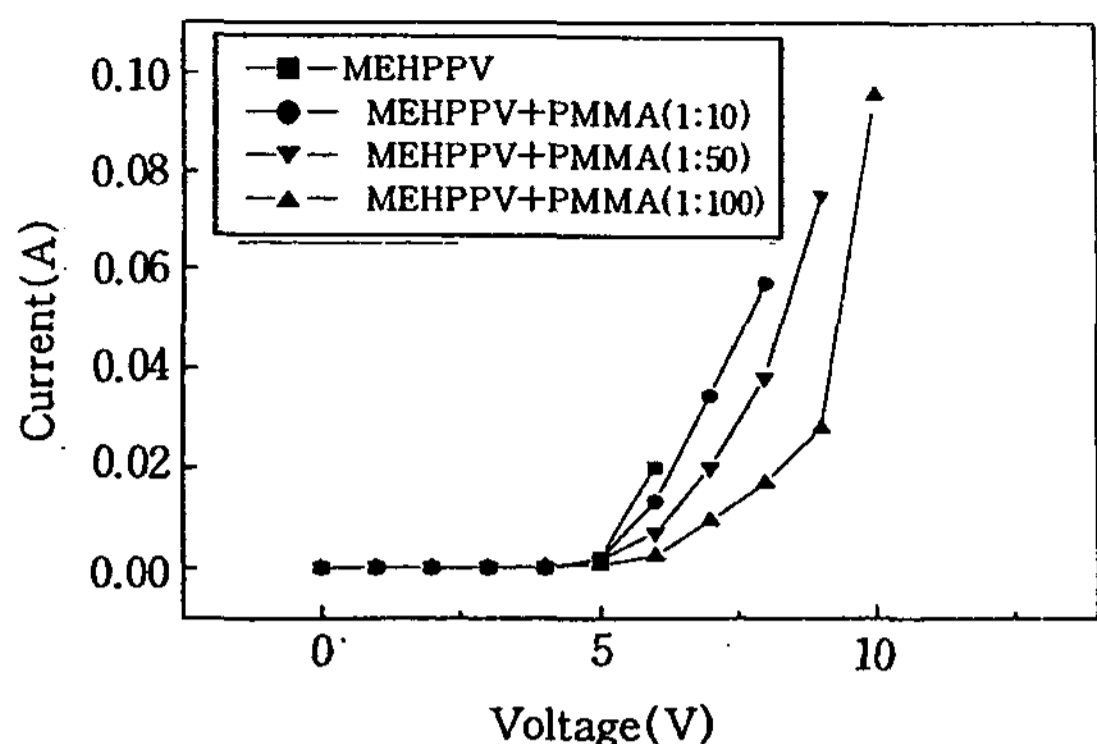


Fig. 16. MEH-PPV와 그 PMMA 혼합물의 I-V 특성.

on되는 전압이 높아지는 것으로 판단되며 MEH-PPV의 LB박막은 Fig. 15(a)의 AFM image에서 보여준 바와 같이 많은 pin-hole을 가지고 있어서 낮은 전압에서 short가 나는 원인이라고 추정할 수 있다.

III. 결 론

본 연구에서는 MEH-PPV와 PMMA의 혼합물을 LB법에 의하여 최적의 LB 제작조건을 확립하였으며 그 조건에서 LB박막을 제작한 후 LB박막의 여러 가지 기초 특성을 조사하였고 그 결과를 다음과 같이 요약하였다.

1. MEH-PV 그리고 PMMA의 혼합물의 온도를 변화시켜 가면서 π -A 특성을 조사하였으며 극한 점유 면적이 PMMA의 혼합 비율이 증가함에 따라서 감소하는 것을 알 수 있었다.

2. MEH-PPV에 PMMA의 조성을 변화시키면서 UV/vis 스펙트럼과 Photoluminescence 스펙트럼을 관찰한 결과, PMMA의 양이 증가함에 따라 전자에서는 red shift가 일어나나 후자의 경우에는 blue shift가 일어나는 현상을 관찰할 수 있었다.

3. 일반적으로 소수기가 많은 물질은 수면상에 균일한 Langmuir막을 형성하기가 어려우나, MEH-PPV는 dichloromethane에 ultrasonification에 의하여 용해시킴으로서 균일한 Langmuir막을 형성시키고 또한 LB막을 제작할 수 있었다.

4. MEH-PPV와 그 혼합물은 35mN/m에서 LB

막이 균일하게 형성되며 UV/vis 스펙트럼으로부터 분자 수준의 두께를 제어할 수 있음을 확인하였다.

5. Mica에 누적한 LB막을 관찰한 결과 MEH-PPV와 PMMA의 양의 몰비가 1:50인 경우가 가장 균일한 막이 형성됨을 알 수 있었다.

6. ITO 기판 위에 다양한 몰비의 MEH-PPV 및 PMMA와의 혼합물을 LB법으로 누적하고 Al을 상부전극으로 증착시킨 후, 그 막의 I-V 특성을 측정 한 결과 PMMA의 몰비가 커질수록 LB박막의 turn on 전압이 증가하는 것을 알 수 있었다.

※ 본 연구는 1997년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger. *J. Chem. commun.*, 578(1977).
2. C. K. Chiang, S. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 33. 18 (1978).
3. C. K. Chiang, S. C. Gau, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. G. Macdiarmid and Y. W. Park and h. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1013(1978).
4. T. Fuse, *Electronics*, 38(1987).
5. BASF Plastics, Research and Development, BASF A. G. Ludwigshafen, F. R. G., 37 (1986).
6. D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, A. Kraft, *Electronic Properties of Polymers*, Springer, Solid state Sciences, Heidelberg 107, 301 (1992).
7. 우형성, 오웅주, 물리학과 첨단기술, september, 29(1993).
8. D. D. C. Bradely, *Synthetic Metals*, 54, 401(1993).
9. D. D. C. Bradely, R. H. Friend, H. Lindemberger and S. Roth, *Polymer.*, 27, 1709

(1986).
10. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D.
C. Bradley, A. R. Brown and R. H. Friend,

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 32~34
(1992).