

## PAHPV LB막의 제작 및 그 발광 특성에 관한 연구

황장환 · 추정우 · 김영관 · 손병청

홍익대학교 화학공학과

### Study on Preparation of PAHPV LB Films and Their Luminescent Characteristics

Hwang, Jang-Hwan · Choo, Jung Woo · Kim, Young-Kwan · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received Jun., 20, 1997)

#### ABSTRACT

Ultra-thin films of poly[2-[4-(9-(10-phenyl)anthracenyl)phenoxy]hexyloxy]-1,4-phenylenevinylene(PAHPV) were prepared on the hydrophilic ITO substrate by Langmuir-Blodgett(LB) technique.  $\lambda_{max}$  in the photoluminescence spectrum of these films was 458nm at the excitation wavelength of 365nm before thermal treatment, which comes from diphenylanthracene side chain of PAHPV. It was also confirmed with UV-Vis spectrometer that ultra-thin LB films of PAHPV precursor polymer were prepared well. After thermal treatment for conjugation of PAHPV precursor polymer,  $\lambda_{max}$  in the photoluminescence spectrum of these films changed to 365nm, which means that the conjugation of these PAHPV films was completed.

#### I. 서 론

1977년에 필립형의 폴리아세틸렌을 아세틸렌의 직접 중합으로 얻은 후에 이를 p-형 혹은 n-형의 도핑에 의해 금속성 전기전도도를 나타낸다는 보고와 이와같이 공액화된 고분자에서 매우 큰 3차 비선형 광학성질을 보았다는 보고가 있는 후에 약 30여년 동안 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>1)</sup>. 그러던 중 poly(p-phenylenevinylene)(PPV)가 수용성이거나 유기 용매에 가용성인 전중합체를 통하여 합성이 가능해짐에 따라 용해도가 좋지 못하여 가공이 불가능하던 점이 해결되었다. 그 이후 phenylene기에 여러

가지 작용기의 도입이 가능하고, 구조 성질간의 상관관계를 수립하기 위한 최적의 구조라는 점에서 PPV 및 그 유도체들에 대해서 많은 연구가 이루어졌으며 현재도 많은 연구가 진행 중이다<sup>2~10)</sup>. 또한 Langmuir-Blodgett(LB)법은 질서도가 있는 유기 초박막을 제조하는 성막법으로 유기 초박막의 기초적인 특성을 연구하는 데에 적합하여 현재 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 LB막을 제작하기 위한 구성재료로는 분자 내에 소수성 부분과 친수성 부분을 함께 가지고 있어 수면 위에서 쉽게 단분자막을 형성하여야 한다. 그러나 소수성 부분이 크면 클수록 규칙적인 배열이 힘들게 되고 반대로 친수성 부분이 크면 물에 용해되어 막을 형성하기

어렵게 된다. 특히 성막물질의 요건은 막성분이 쉽게 분해되거나 파손되지 않아야 하며, 일정한 표면장력을 유지해야 하고 전기적 특성을 갖추어야만 한다.

본 연구에서는 diphenylanthracene이라는 광효율이 좋은 chromophore를 주사슬이 견고한 poly(*p*-phenylenevinylene)(PPV)에 도입한 PAHPV를 LB법을 이용하여 LB막으로 누적하여 광발광성을 연구하고자 하였다. 이 실험에 사용한 PPV유도체인 PAHPV의 전중합체는 주사슬이 공액화 되지 않았으므로 결가지에 달린 diphenylanthracene의 발광성만 볼 수 있고, 열처리 후의 최종 중합체의 경우는 주사슬이 공액화 됨으로써 결과적으로 흡수 영역이 다른 곳에서 광발광이 일어나는 데, 이 때의 광발광이 energy transfer됨으로써 장파장 쪽의 빛만 나오는지 그렇지 않은지에 관해 LB법을 이용하여 연구하고자 하였다. 또 LB법에 의해 누적된 PAHPV가 ITO기판 위에서 LH분자 수준의 막두께 조절 가능성이 있는지의 여부를 UV-vis spectrometer를 사용하여 알아보하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

합성에 사용한 시약은 Aldrich사의 9-bormoanthracene, Bromobenzene,  $C_6H_5B(OH)_2$ , 1,6-dibromohexane,  $LiAlH_4$ ,  $(Ph_3P)_4Pd$ , Tetrahydrothiophene, Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) 등을 정제없이 사용하였으며 투석막은 Sigma사 제품을 사용하였다. Junsei사의 THF와 Jin사의  $SOCl_2$ 를 사용하였고, Yakuri사의 DMF는 BaO로 정제 후 감압증류하여 사용하였으며, 동양화학의 메탄올과 에탄올을 사용하였다. 합성된 PAHPV 전중합체의 LB막 제작을 위한  $\pi$ -A 측정 및 누적 장치로 KSV사의 모델 3000을 사용하였고, 이 때 subphase로 사용된  $18M\Omega$ -cm의 초순수는 Millipore사의 Milli-Q reagent water system으로 제조하였다.

누적 확인을 위한 측정은 Hewlett-Packard 8452ADV-7 spectrophotometer를 이용하였고 PL 측정에는 Perkin Elmer사의 LS 50 B luminescen-

cespectrometer를 사용하였다.

### 2. PAHPV 전중합체의 합성

PPV유도체인 PAHPV는 용액중합법에 의한 전중합체를 만든 후 열처리하여 최종 중합체를 만들었다. 알려진 방법에 의해 합성된 2-[6-(4-(9-(10-phenyl)anthracenyl)phenoxy)hexyloxy]phenylene-1,4-dimethylene-bis(chlorotetrahydrothiophenium) 0.2g(0.25mmol)을<sup>5)</sup>  $H_2O$ /에탄올 (1/15, v/v) 15mL에 녹인 후 0.9N TMAH 0.27mL (0.25mmol)을 조금씩 적가하였다. 이것을 물중탕(약 5°C)에서 3일간 반응시킨 후 1.0N-HCl 용액으로 역적정하여 중합을 멈추었다. 이 고분자 용액을 투석막에 넣고 DMF로 3일간 투석시켜 반응에 참가하지 않은 단위체와 올리고머를 제거하였다. 투석후 이 용액을 desicator에 넣고 실온에서 진공건조하여 DMF를 제거한 후 brittle한 필름을 얻었다. PAHPV 전중합체의 합성은 Fig. 1에 나타내었다.

이렇게 합성된 PAHPV의 전중합체를 ITO glass 위에 LB법으로 누적시킨 후 UV-vis spectrometer와 PL spectrometer로 PAHPV의 전중합체에 대한 흡광도와 PL intensity를 측정 한 후 300°C, 0.5mmHg의 압력에서 3시간 열처리하여 최종 중합체인 PAHPV의 LB film을 얻은 후 PAHPV 전중합체와 같이 동일한 측정을 하였다.

### 3. 실험방법

#### 1) 실험에 쓰인 기판의 종류 및 친수(hydrophilic)처리

UV-vis spectrum을 얻기 위해서는 quartz기판을 사용하였고, Photoluminescence(PL) 측정을 위한 실험에서는 ITO(Indium/Tin/Oxide)기판을 사용하였고, 세척하기 전 상부전극으로 사용되는 Al 전극에 전압이 인가될 때 합선을 방지하기 위하여 ITO기판의 일부분을 아연이 녹아있는 염산용액에 1분간 침적시켜 ITO를 벗겨낸 후 사용하였다. Quartz 기판과 ITO 기판의 친수처리 과정은 Table 1에 나타내었다.

#### 2) $\pi$ -A 등은 실험 및 누적

고체막을 형성시킬 수 있는 PAHPV 전중합체

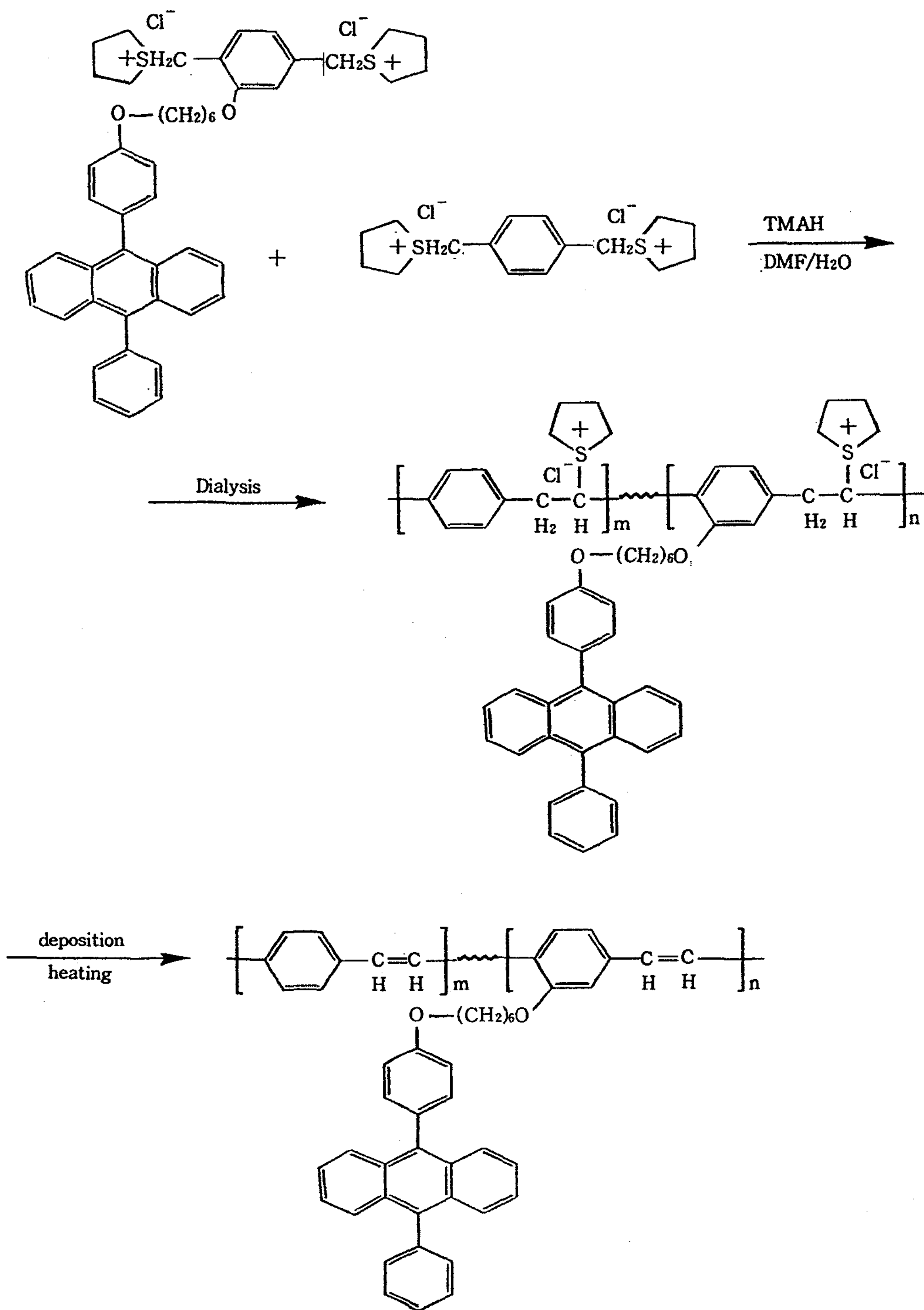


Fig. 1. Synthesis of poly[2-[4-(9-(10-phenyl)anthracenyl)phenoxy]hexyloxy]-1,4-phenylenevinylene- (PAHPV).

Table 1. Hydrophilic treatment procedure of quartz and ITO substrates

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

Order	Washing solution(quartz)	Washing method	Washing time
1	Trichloroethylene	Ultrasonic	5 min
2	Acetone	Ultrasonic	5 min
3	Methanol	Ultrasonic	5 min
4	Ultra pure water	Ultrasonic	5 min

LB막의 누적조건인 온도와 표면압을 측정하기 위하여 수용성 PAHPV 전중합체를 18M $\Omega$ -cm의 초순수에 0.01mM의 농도로 녹여 subphase로 사용하였다.  $\pi$ -A 등은 실험 및 누적 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

### 3) PAHPV 전중합체와 중합체의 UV-vis. spectrum

가로 1cm, 세로 5cm 두께 1mm인 quartz 기판을 사용하여 Table 1에 나타낸 것과 같이 친수처리한 후 Table 2의 방법으로 PAHPV 전중합체를 3층, 6층, 9층의 순으로 누적하여 분자수준의 두께 조절이 잘 되었는지를 UV-vis. spectrum를 통해 측정하였다. 그런 후 실험한 전중합체 기판을 300 $^{\circ}$ C, 0.5 mmHg의 압력에서 3시간 열처리하여 최종 중합체인 PAHPV를 얻어 UV-vis. spectrum을 얻었다.

4) PAHPV 전중합체와 중합체의 PL spectrum  
가로 3cm, 세로 5cm, 두께 1mm인 ITO 기판을 사용하여 Table 1에 나타낸 것과 같이 친수처리한 후 Table 2의 방법으로 ITO 기판 위에 누적하였으며 150W Xe lamp를 light source로 사용하여 365nm에서 excitation시켜서 photoluminescence(PL)의 spectrum을 얻었으며 측정은 실온에서 실시하였다. 그런 후 실험한 기판을 300 $^{\circ}$ C, 0.5mmHg의 압력에서 3시간 열처리하여 PAHPV 중합체의 PL spec-

trum을 얻었다.

### 5) PBD와 섞은 PAHPV 전중합체와 중합체의 UV-vis. spectrum

2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4'-bisphenyl)-1,3,4-oxadiazole(PBD)는 전자를 전달하는 속도가 빨라 전계를 가하였을 때에 PPV유도체와 같은 공액성 고분자의 발광특성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 특성을 LB막에서도 관찰하고자 PBD를 포함하여 LB막 제작을 시도하였다. Table 1에 나타낸 것과 같이 친수처리한 후 Table 2의 방법으로 PAHPV 전중합체에 5wt%의 PBD를 섞어서 3층, 6층, 9층의 순으로 누적하여 분자 수준에서의 두께 조절이 잘 되었는지를 UV-vis. spectrum를 통해 측정하였다. PBD와 섞은 PAHPV 기판을 300 $^{\circ}$ C, 0.5 mmHg의 압력에서 3시간 열처리하여 최종 중합체인 PAHPV:PBD를 얻어 UV-vis. spectrum을 얻었다.

### 6) PBD와 섞은 PAHPV 전중합체와 중합체의 PL spectrum

Table 1에 나타낸 것과 같이 친수처리한 후 Table 2의 방법으로 ITO 기판 위에 누적하였으며 light source는 4)에서와 마찬가지로 실험하였고, 실험한 기판을 0.5mmHg의 압력, 300 $^{\circ}$ C에서 3시간 열처리하여 PAHPV:PBD(5wt%) 중합체의 PL spec-

Table 2. The conditions of PAHPV and PAHPV : PBD LB film deposition

Order	Factor	Condition
1	Method	Vertical dipping of Kuhn type
2	Instrument	KSV model 3000
3	Subphase	0.01mM PAHPV precursor/Ultra pure water (18MΩ-cm)
4	Solvent	1,1,2,2-tetrachloroethane
5	Solvent concentration	1μmol/mL
6	Surface pressure	25mN/m
7	Compression speed	3mm/min
8	Dipping type	Y type
9	Dipping	Up
		Down
10	Substrate	① UV-vis. : Quartz
		② PL : ITO glass

trum을 얻었다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 1. π-A 등은 실험

##### 1) PAHPV 전중합체의 π-A 등은 실험

PAHPV 전중합체의 LB막을 제작하기 위해서 PAHPV 용액 150μL를 subphase에 분산하여 π-A 등은 실험을 한 결과 Fig. 2에 나타낸 것처럼 표면압이 어느 정도 증가하게 되면 표면에 분자들이 뿔뿔

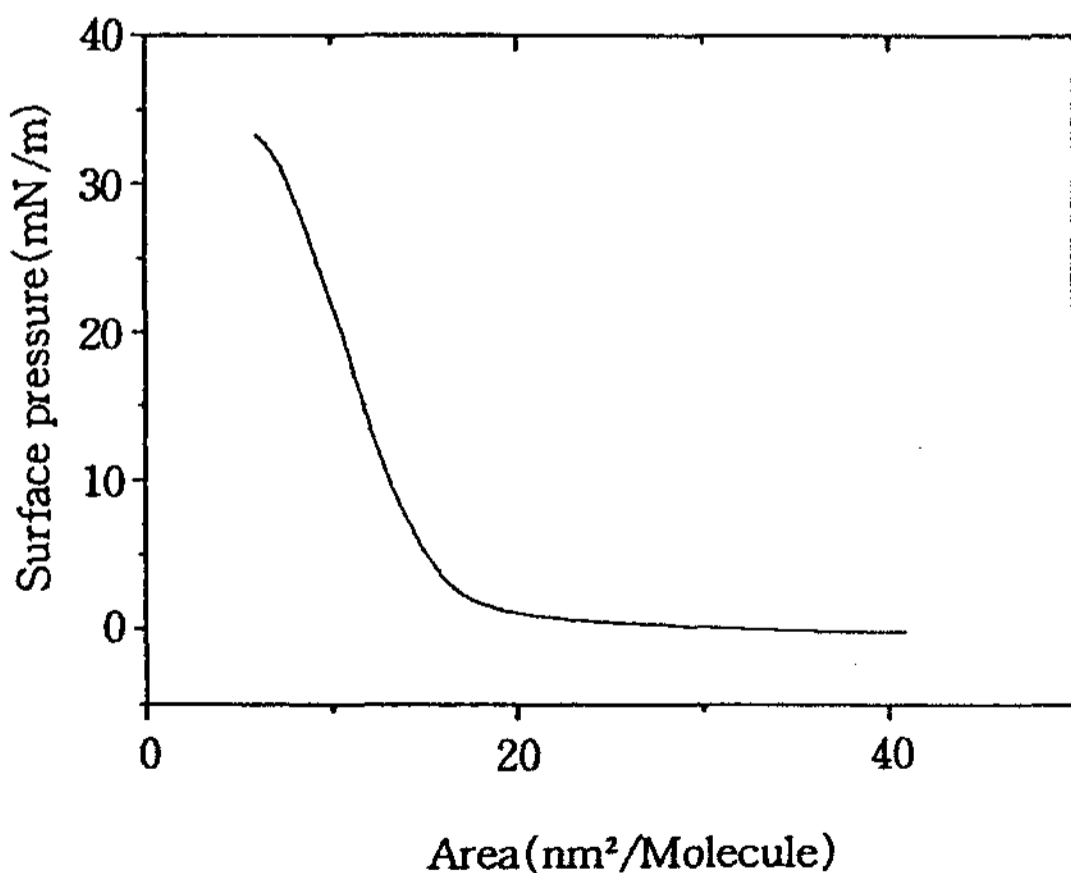


Fig. 2. π-A isotherm characteristics of PAHPV precursor polymer.

이 늘어서기 때문에 π-A 등은 곡선으로 보면 고체막을 형성하는 표면압은 15~30mN/m이었으며 본 실험에서는 25mN/m의 표면압에서 LB막을 제작하였다.

##### 2) PBD를 섞은 PAHPV 전중합체의 π-A 등은 실험

PBD가 5wt%로 섞은 PAHPV 전중합체의 LB막을 제작하기 위해 역시 용액 150μL를 subphase

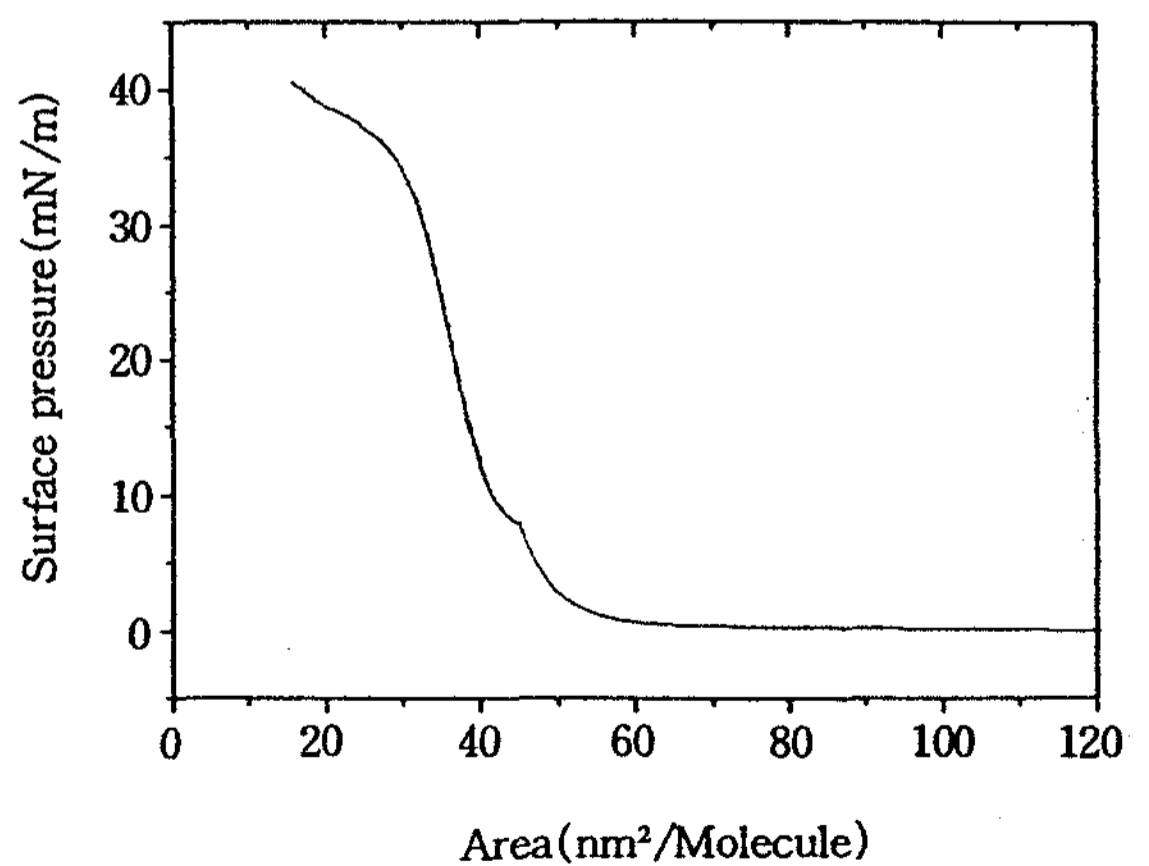


Fig. 3. π-A isotherm characteristics of the mixture of PAHPV precursor polymer and PBD, where the weight percent of PBD in the mixture was 5%.

에 분산하여  $\pi$ -A 등은 실험을 하였다. Fig. 3에 나타낸 것처럼 PBD를 섞은 PAHPV에서도 마찬가지로 고체막을 형성하는 표면압은 15~30mN/m이었다. a)의 경우와 마찬가지로 PBD를 섞은 PAHPV 전중합체에서도 고체상인 25mN/m의 표면압에서 LB막을 제작하였다.

2. PAHPV 전중합체와 중합체의 UV-vis. 흡수 성질

합성한 PAHPV 전중합체 및 열처리 후의 중합체의 UV-vis. spectrum을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 주사슬이 비편재화 되지 않은 전중합체의 경우 결가지에 달린 chromophore인 diphenylanthracene의 흡수를 보여주고 있다. 한편 열처리 후에는 주사슬이 poly(p-phenylenevinylene)과 같아 지므로 결사슬이 달린 chromophore의 흡수 외에 PPV의 전형적인 흡수영역인  $\lambda_{max} = 416\text{nm}$ 로 열처리전의 UV-vis spectrum의 피크와 겹치며 그 차이가 없는 이유는 열처리 후에도 완전하게 공액화가 되지 않았기 때문이라고 판단된다.

3. 5wt%의 PBD가 섞인 PAHPV 전중합체와 중합체의 UV-vis. 흡수 성질

합성한 PAHPV에 5wt%로 PBD가 섞인 PAHPV 전중합체와 열처리 후의 최종 중합체의 UV-

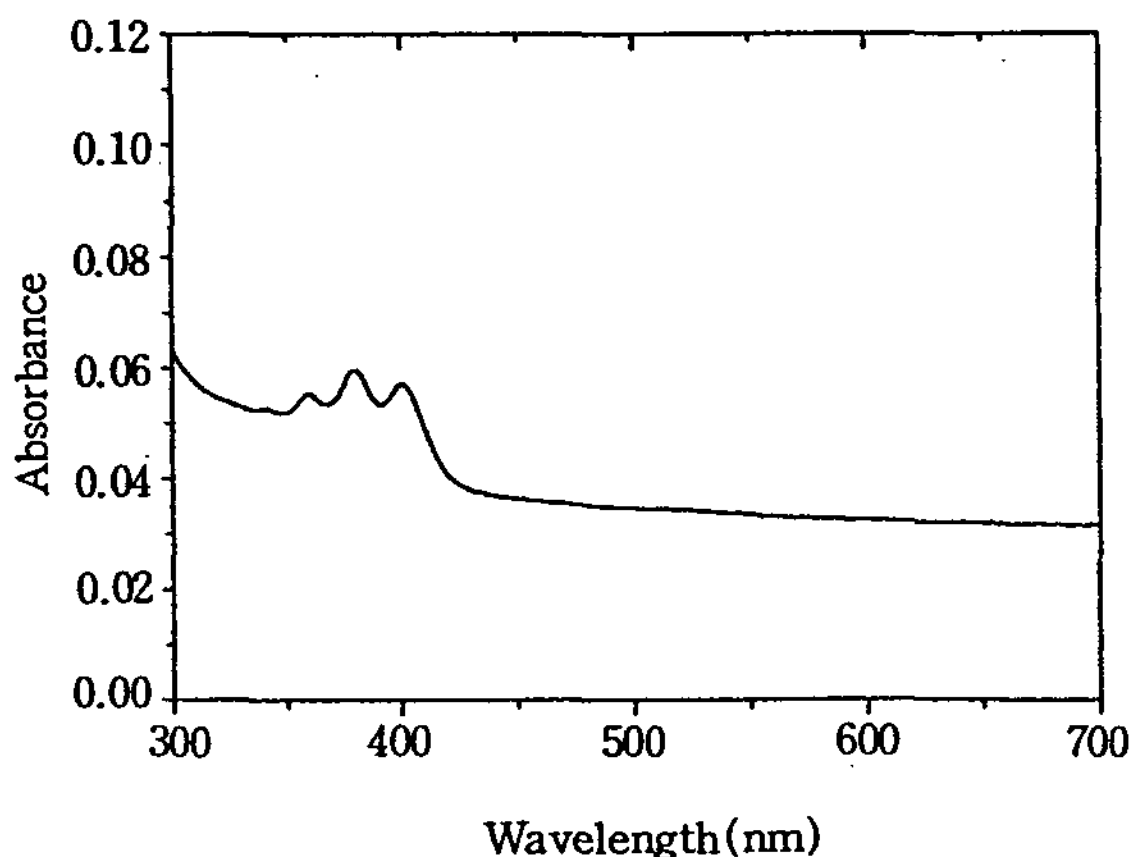


Fig. 4. UV-Vis spectrum of PAHPV precursor polymer LB film.

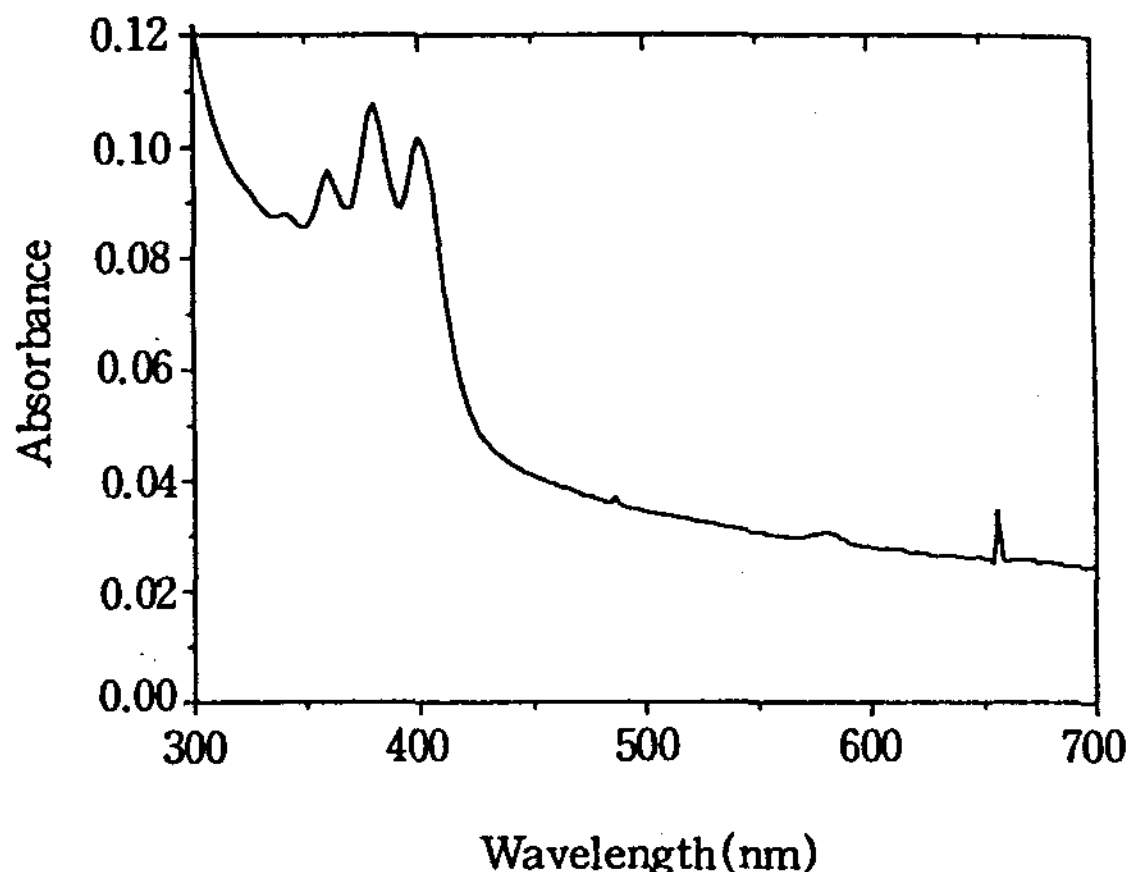


Fig. 5. UV-Vis spectrum of PAHPV LB film after thermal treatment.

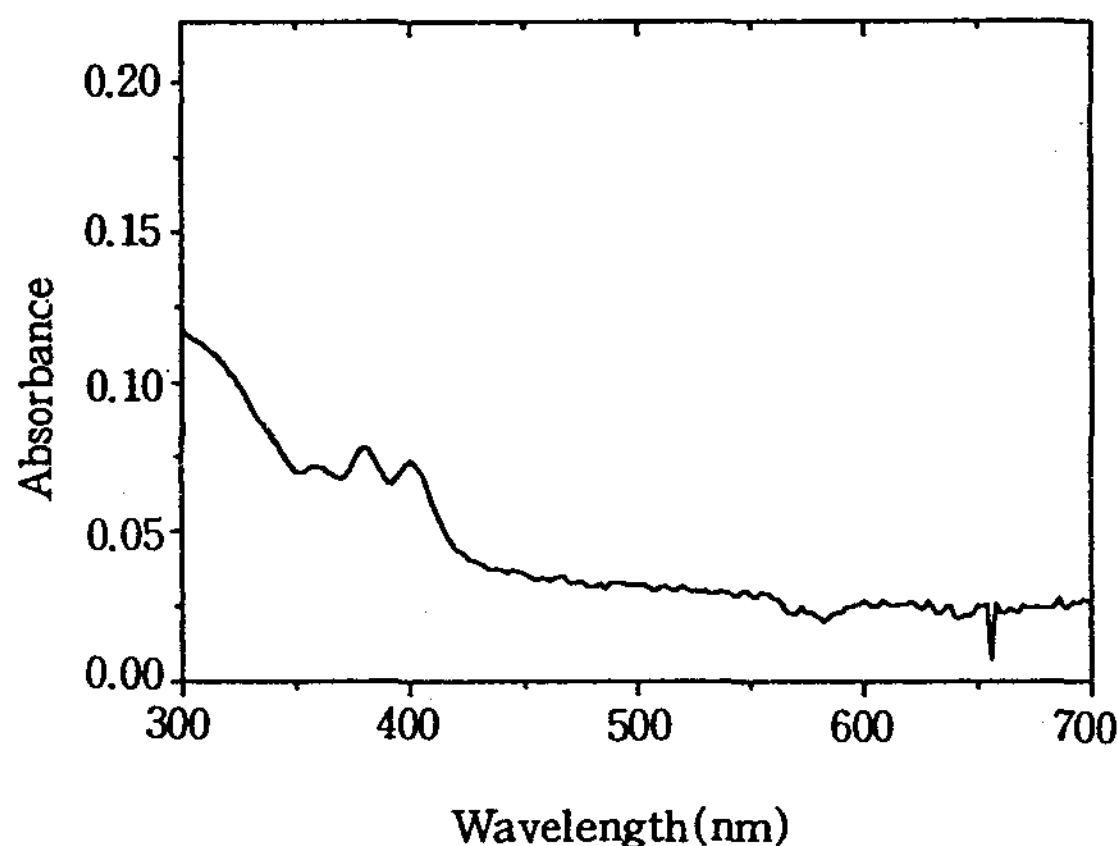


Fig. 6. UV-Vis spectrum of LB film of the mixture of PAHPV precursor polymer and PBD, where the weight percent of PBD in the mixture was 5%.

vis. spectrum을 비교하면 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈듯이 PBD가 섞이지 않은 PAHPV 전중합체의 UV-vis. spectrum과 PAHPV 중합체의 UV-vis. spectrum이 거의 흡사하게 나타나는 것으로 보아 위에서 설명한 것과 같은 이유 때문에 이러한 흡수가 나타남을 알 수 있다.

4. PAHPV 전중합체와 중합체의 광발광 합성한 PAHPV 전중합체와 PAHPV 최종 중합

체의 광발광 현상은 365nm의 빛을 사용하여 조사하였다. 먼저 PAHPV 전중합체는 Fig. 8에 나타냈듯이 polyester의 PL spectrum과 유사하게 최대 방출 파장( $\lambda_{max}$ )이 458nm인 강한 파란색의 빛을 방출하지만 열처리 후의 PAHPV 최종 중합체는 Fig. 9에 보여지듯 결가지의 chromophore에 의한 발광 외에 주사슬에 의한 발광도 포함되어 약간 broad한 peak를 보여주고 있다. 그러나 Fig. 9는 PPV보다

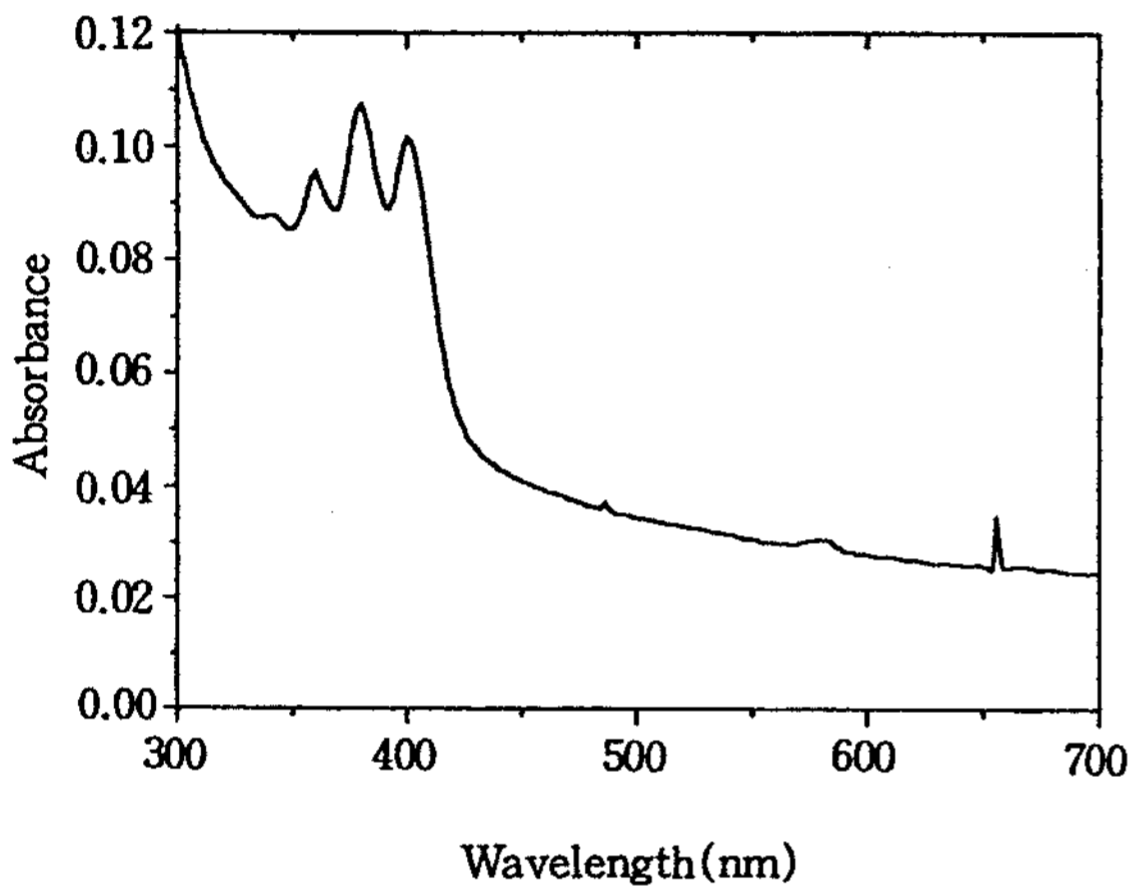


Fig. 7. UV-Vis spectrum of LB film of the mixture of PAHPV and PBD after thermal treatment, where the weight percent of PBD in the mixture was 5%.

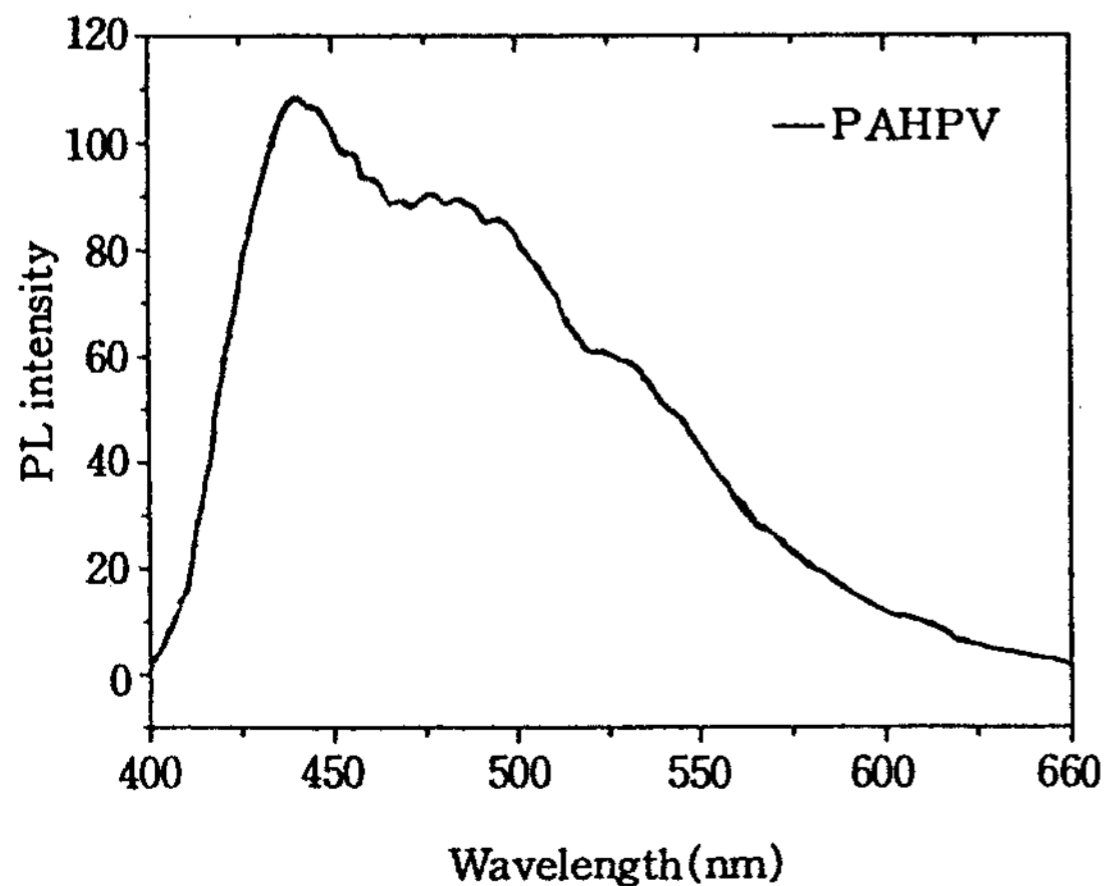


Fig. 9. Photoluminescence spectrum of PAHPV LB film after thermal treatment.

약간 broad하지만 흰빛을 내는 매우 broad한 PL peak를 볼 수는 없었다.

5. 5wt%의 PBD가 섞인 PAHPV 전중합체와 중합체의 광발광

마찬가지로 PBD가 섞인 PAHPV 전중합체와 PAHPV 최종중합체의 광발광 현상도 365nm의 빛을 사용하여 조사하였다. 먼저 PBD가 섞인 PAHPV 전중합체는 Fig. 10에 보여지듯이 PBD가 섞이

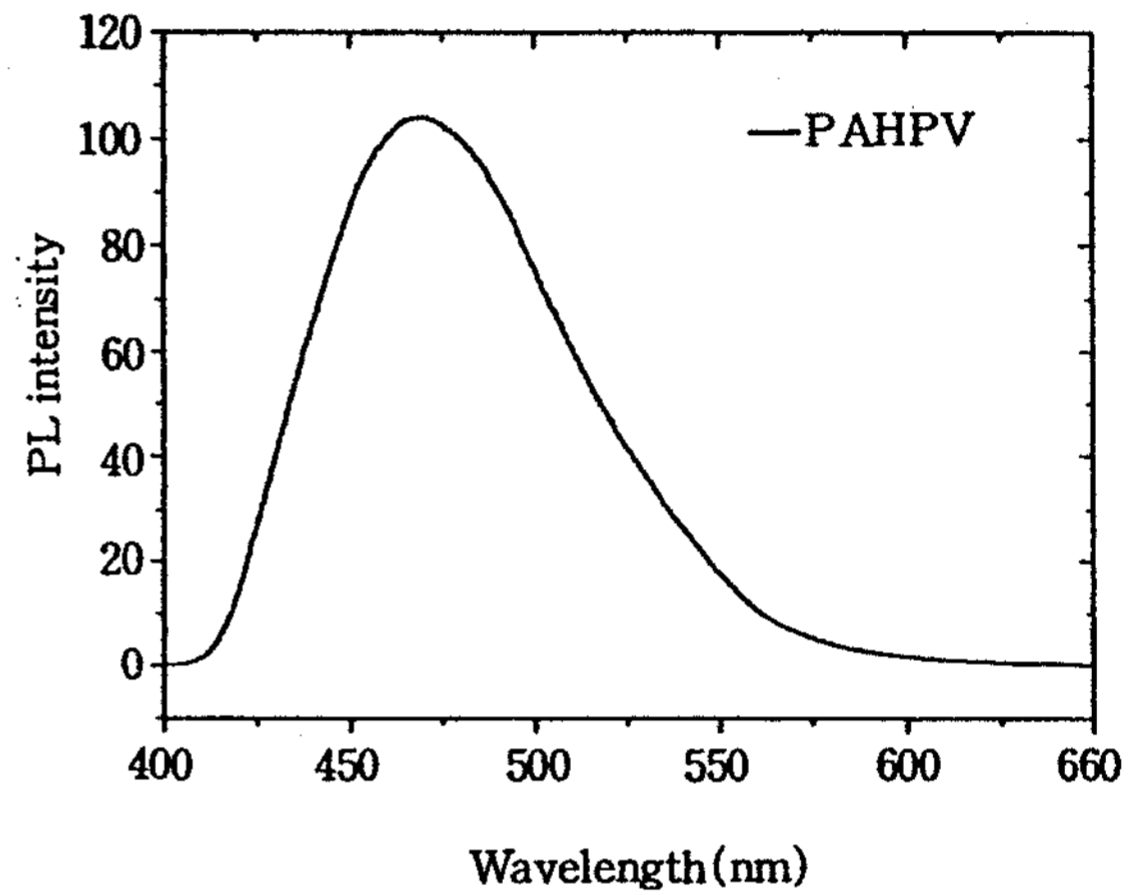


Fig. 8. Photoluminescence spectrum of PAHPV precursor polymer LB film.

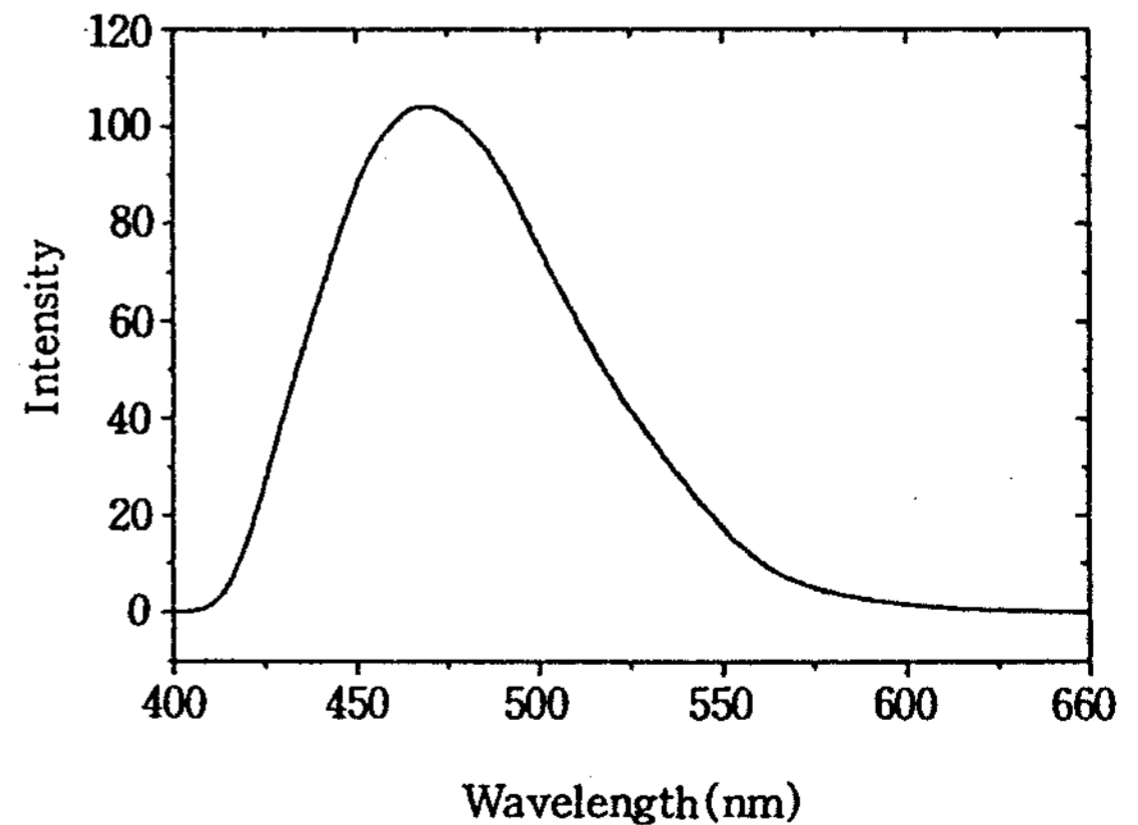


Fig. 10. Photoluminescence spectrum of LB film of the mixture of PAHPV precursor polymer and PBD, where the weight percent of PBD in the mixture was 5%.

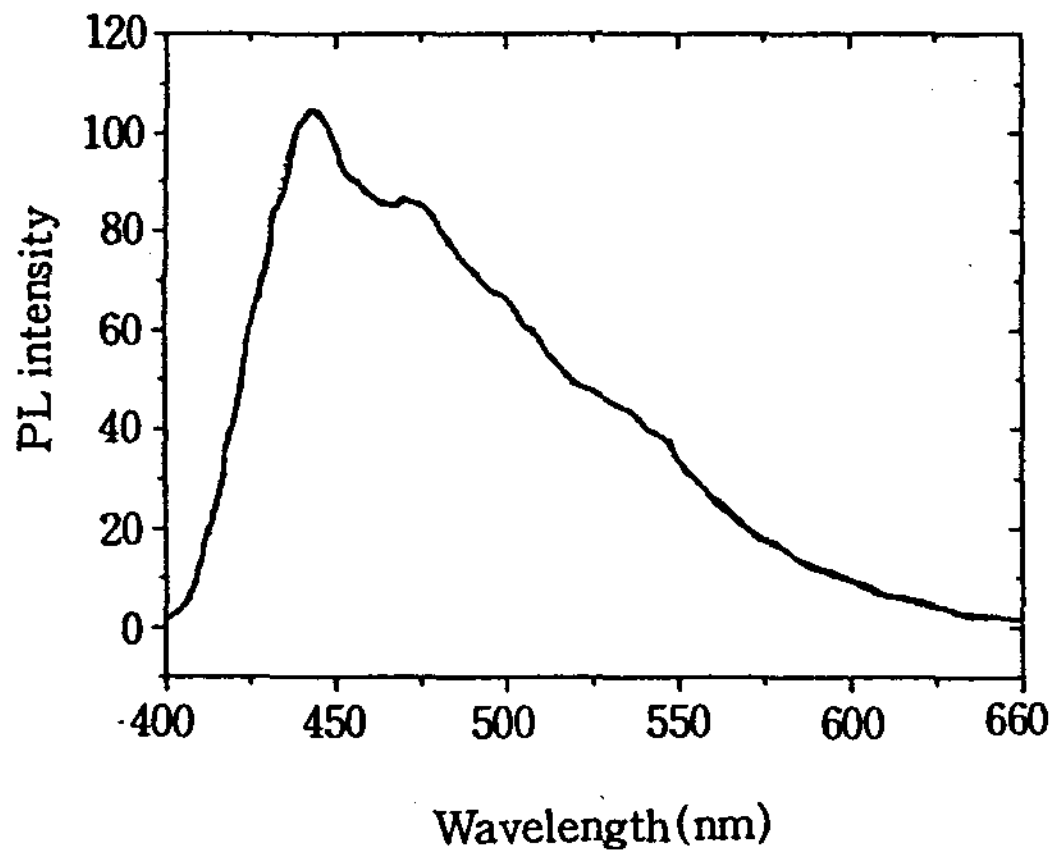


Fig. 11. Photoluminescence spectrum of LB film of the mixture of PAHPV and PBD after thermal treatment, where the weight percent of PBD in the mixture was 5%.

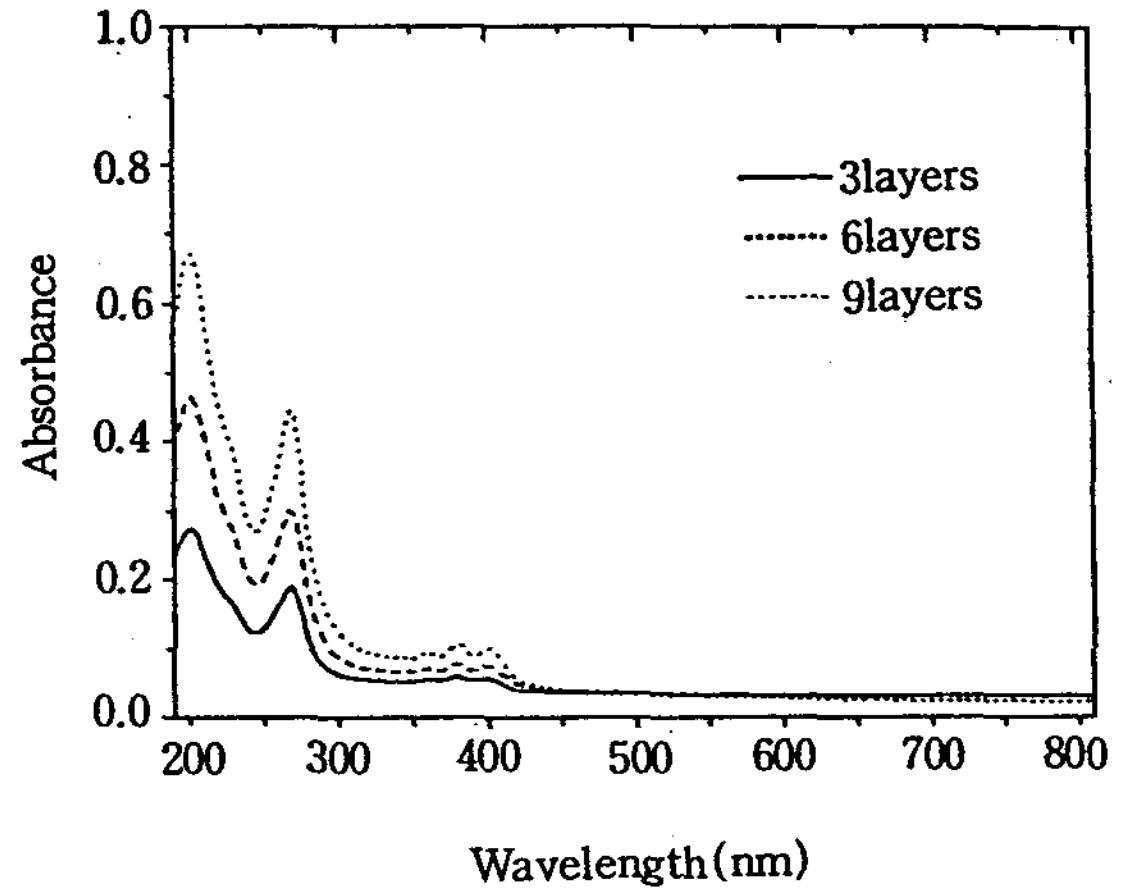


Fig. 12. UV-Vis spectra of PAHPV precursor polymer LB films with 3, 6, 9 monolayers.

지 않은 PAHPV 전중합체와 마찬가지로 polyester의 PL spectrum과 유사하게 최대 방출 파장( $\lambda_{max}$ )이 458nm인 강한 파란색의 빛을 방출하지만 열처리 후의 Fig. 11에 보이듯이 PBD가 섞인 PAHPV 최종 중합체는 결가지의 chromophore에 의한 발광 외에 주사슬에 의한 발광도 포함되어 broad한 peak를 보여주고 있으며, PBD를 섞지 않은 PAHPV 최종 중합체보다 약간 더 broad하게 나타나고 있다. 하지만 Fig. 9에서도 흰빛을 내는 아주 broad한 PL peak를 볼 수는 없었다.

#### 6. UV-vis. spectrum을 이용한 PAHPV의 누적 상태

PAHPV 전중합체가 잘 누적이 되는지 여부를 알아보기 위하여 층수별로 quartz 기판 위에 3층, 6층, 9층을 누적하여 UV-vis spectrum을 얻었으며 그것은 Fig. 12에 나타나 있다. 이 그림을 보면 예를 들어 265nm의 파장을 가진 UV의 absorbance가 층수가 3층, 6층, 그리고 9층으로 증가함에 따라 각각 0.19, 0.31, 그리고 0.44 등으로 증가되는 것으로 봐서 층수에 따라 absorbance가 선형적으로 비례함을 알 수 있으며 따라서 PAHPV막을 분자 수준으로 두께 조절이 가능한 것을 알 수 있었다.

### IV. 결 론

새로운 PPV 유도체인 PAHPV를 합성하여서 UV-vis.과 PL의 성질에 대해 알아보았다. 여기서 spin-coating법에 의해서만 진행되어 오던 PAHPV의 발광특성을 LB법에 의해 형성된 PAHPV 초박막의 경우에도 조사하였다. 또 PAHPV의 발광특성에서 보면 열처리 후에 얻어진 PAHPV 최종 중합체는 발색단이 두 개 있는 경우인데 광발광(PL)의 경우는 두 개의 발색단이 모두 여기에서 되고 energy transfer없이 발광하여 최대 흡수 peak인 458nm에서 열처리 전보다 broad한 빛을 방출하였다. 또 electron transport material인 PBD를 섞었을 때의 광발광의 경우는 섞지 않았을 때 보다 약간 더 broad하게 나타나고 있다. 하지만 그다지 광발광에서는 큰 영향을 주지는 못하는 것으로 여겨진다. 또 PAHPV의 누적상태를 UV-vis. spectrometer를 이용하여 보았을 때 분자수준에서 두께 조절이 가능한 것을 알 수 있었다.

### 문 헌

1. A. G. Mac Diarmid and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 1, 101(1979/1980).
2. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D.



- C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend and R. W. Gymer, *Nature(London)*, **356**, 47 (1992).
3. J. Ruhe, N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend and G. Wegner, *J. Phys. Condensed Matter* **2**, 5465(1990).
  4. J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend, *Nature(London)*, **335**, 137(1988).
  5. I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes and R. H. Friend, *Synth. Met.*, **54**, 281(1993).
  6. K. E. Ziemelis, A. T. Hussain, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. Ruhe and G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2231(1991).
  7. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
  8. H. S. Woo, S. C. Graham, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Phys. Rev. B* **46**, 7379 (1992).
  9. M. Stolka and M. A. Abkowitz, *Synth. Met.*, **54**, 417(1993).
  10. D. D. C. Bradley and R. H. Friend, *J. Phys. Condensed Matter* **1**, 3671(1989).