

# 청색발광 고분자/절연 나노층 나노 복합체의 제조 및 특성화

박종혁\* · 박오옥\* · 김재경\*\*, 유재웅\*\*, 김영철\*\*

## Preparation and Characterization of Blue-Emitting Polymer/Dielectric Nanolayer Nanocomposites

Jong Hyeok Park, O Ok Park, Jai Kyeong Kim, Jae-Woong Yu and Young Chul Kim

**Key Words** : Light-emitting diodes (전기발광소자), Nanocomposites (나노복합체), Blue-emission (청색발광), Clay (점토)

### ABSTRACT

Blue-light-emitting polymer/dielectric nanolayer nanocomposites were prepared by the solution intercalation method and employed in electroluminescent device. Their photoluminescence and electroluminescence characteristics suggested that the nanolayers isolate the polymer chains and hinder the formation of excimers and aggregates. By reducing the excimer formation and its deleterious effects on emission efficiency, both the color purity and the luminescence stability were improved. Furthermore, the dielectric nanolayers have an aspect ratio of about 500 and therefore act as efficient barriers to oxygen and moisture diffusion, which produced a dramatic increase in the device stability.

### 1. 서론

고분자를 이용한 전기 발광 소자에서 청색 고분자는 그 효율 및 내구성에 있어서 다른 녹색이나 적색 발광 물질에 비해서 상대적으로 낮은 값을 보인다. 현재까지 많은 종류의 청색 발광 고분자가 문헌 및 특허에 지속적으로 소개되고 있지만[1] 사용 가능한 전기 발광 소자용 청색 고분자는 몇 가지에 국한되어 있다. 최근 Polyfluorene 계열의 고분자가 용액 상태뿐만 아니라 필름 상태에서도 높은 발광 효율을 보이기 때문에 현재까지 가장 효과적인 청색 발광 물질이라고 볼 수 있다[2]. 이 Polyfluorene 계열은 또한 phenylene vinylenes 계열의 고분자에 비해서 높은 열

안정성도 가지고 있다. 그러나 Polyfluorene 계열의 고분자가 상업화 되기 위해서 해결해야 될 여러 가지 문제점이 있다. 그 첫째로 excimer 의 문제이다. excimer 는 여기된 분자가 여기되지 않은 분자와의 에너지 교환으로 일어나는 현상으로 엑시톤의 비 발광 소멸을 일으킴으로써 발광 효율을 저해하고 또한 장파장의 빛을 발광 함으로써 색순도를 떨어뜨리는 역할도 한다[3]. 이러한 excimer 를 형성을 억제하기 위한 연구가 여러 가지 방법으로 진행되었는데 크게 주 사슬에 긴 사이드 사슬을 붙이는 경우, 고분자의 end group 을 캡핑하는 방법 등의 화학적인 접근법과 홀 trap 분자를 이용하거나 발광 고분자의 분자량을 조절하는 물리적인 접근법이 있다. 두 번째의 문제점은 전기 발광 디바이스 내에서 고분자 자체 또는 ITO 전극에서 나오는 산소로 인한 광-산화 반응이다. 이 광-산화 반응은 직접 고분자의 분해를 촉진시키기 때문에 디바이스의 수명을 급격히 저해하는 요인으로 알려져 있다.

\* 한국과학기술원 생명화학공학과

\*\* 한국과학기술연구원 광전자재료연구센터

최근 나노 구조를 가지는 나노 점토를 고분자에 첨가함으로써 기계적인 성질의 향상을 소개한 논문들이 많이 소개되었다. 나노미터 크기의 입자들이 고분자 체인 사이에 들어감으로써 순수한 고분자 또는 마이크로 크기에서의 복합체에 비해서 크게 향상된 물리-화학적 성질을 보인다.

본 연구에서는 나노 절연막 역할을 할 수 있는 나노 점토를 발광 고분자와의 나노 복합화를 통하여 위에서 소개된 기존의 Polyfluorene 계열의 고분자가 가지는 문제점을 동시에 해결하였으며 이는 청색고분자의 상업화에 기여할 것으로 기대된다.

## 2. 본 론

본 연구에서 사용된 핵심 가설을 나타내는 내용이 그림 1 에 소개하였다. 발광 고분자로는 Poly(9,9 dioctylfluorene)을 사용하였다. 그림 1 에서 보듯 excimer 를 형성하는 고분자의 물리적인 뭉침현상은 고분자 사슬과 사슬 사이에 나노 점토를 끼워 넣음으로써 해결하였으며 이러한 excimer 을 줄임으로써 고분자 사슬과 사슬 사이의 상호작용을 최소화 하였다. 또한 2-dimension 을 가지는 유기/무기 복합체의 구조는 산소등의 침투를 막기 때문에 광-산화성을 줄이는데도 큰 역할을 할 것으로 기대하였다. 또한 고분자 사슬과 사슬을 분리시킴으로써 발광 효율 향상도 기대할 수 있다.

Poly(9,9 dioctylfluorene)은 Suzuki coupling 반응을 통하여 제조되었다[4]. 본 연구에서 사용된 나노 점토는 일반적으로 천연 나노 점토가 친수성이므로 고분자와의 친화성을 높이기 위해서 HT(hydrogenated tallow) ammonium 과 이온 교환 반응으로 얻어진 나노 점토를 사용하였다. charge exchange capacity (CEC)는 95mequiv/100g 이며 사용전 클로로 벤젠용매에 분산시킨후 3 시간 이상 sonication 후에 사용하였다. 합성된 Poly(9,9 dioctylfluorene)을 클로로 벤젠에 녹인후 분산된 나노 점토 용액과 혼합하였다.

고분자와 나노 점토와의 삽입구조를 얻기 위하여 30 분 동안 sonication 을 한 후 3 시간 동안 교반을 하였다. Poly(9,9 dioctylfluorene)에 대한 나노 점토의 비율은 1:0.5 및 1:1 로 하였다. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노 점토 복합체의

광학적 성질은 Jasco V-530 의 UV 흡수 장비와 photomultiplier tube (PMT) (Hamamatsu R928)을 detector 로 하는 dual grating monochrometer (Spex 270M)을 이용하여 PL 을 측정하였다.

일반적으로 고분자 체인이 나노 점토에 의해서 서로 분리가 되기 위해서는 고분자와 나노 점토간에 삽입구조를 얻는 것이 바람직 하다. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 미세구조를 알아보기 위해서 X-ray diffraction (XRD) 실험을 수행하였다. 그림 2 에서는 순수한 나노 점토와 Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토(질량비 1:1) 복합 필름들의 XRD 거동을 보였다. 순수한 나노 점토의 경우 peak 값이  $2\theta = 3.46$  을 나타내며 복합체의 경우  $2\theta = 2.51$  을 나타내었다. 이 peak 은 나노 점토의 001-lattice Bragg diffraction 을 나타내며 이 값으로부터 나노 점토의 갭거리 사이의 폭을 알 수 있다.  $d_{001}$ -spacing 은 고분자가 삽입되기전에 2.5nm 에서 삽입후 3.6nm 로 증가함을 보였는데 이는 고분자가 나노 점토 갭거리 사이로 삽입되면서 나노점토의 갭거리의 폭이 증가했음을 의미한다.

Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름의 UV 흡수와 PL 거동을 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름과 비교를 그림 3,4 에 나타내었다. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름과 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름 모두 UV 흡수가 425nm 에서 시작되며 378nm 에서 흡수가 최대로 일일남을 보인다. 또한 두 가지 모두에서 420nm 에서 최대 발광 파장을 보이나 Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름의 경우 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름에 비해서 약한 vibronic 구조를 나타내었다. 일반적으로 장파장의 발광은 excimer 또는 고분자사슬의 기저 상태의 aggregation 때문에 생성된다. 고분자 사슬의 aggregation 으로 인한 장파장 현상은 UV 흡수에서도 그 영향을 미치나 그림 3 에서 보듯 복합필름과 순수한 고분자 필름 사이에 변화가 없으므로 보아 장파장 발광은 excimer 의 생성에 의한 현상이라고 볼 수 있다. excimer 의 생성은 발광 효율을 저해할 뿐만 아니라 발광의 색순도를 낮게 하는 요인으로 작용한다. 또한 최근에 excimer 의 형성으로 인한 발광의 안정성에 대한 연구도 보고 된 바 있다. 그림 4 에서 보듯 Poly(9,9

dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름의 경우 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름에 비해서 장파장 쪽의 excimer 의 형성이 크게 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 이는 나노 점토의 벽이 고분자 사슬간의 에너지 전달을 막기 때문에 일어나는 현상이며, PL quantum yield 역시 향상됨을 보인다.

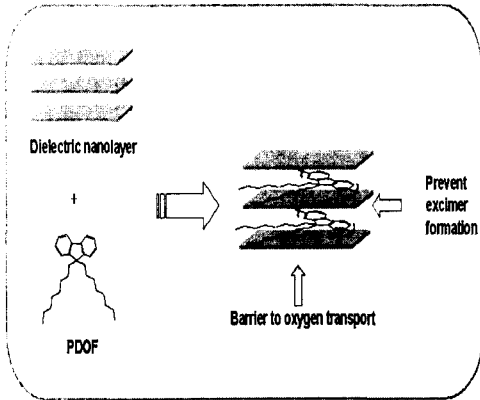


그림 1. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 분자 단위의 구조

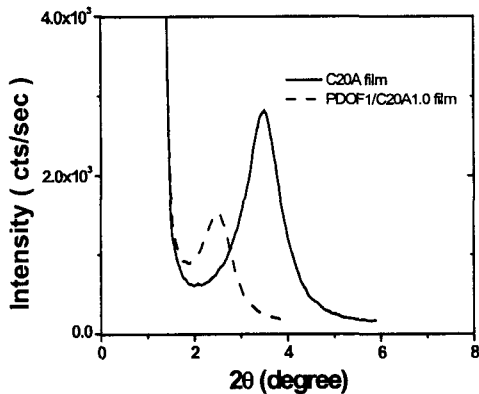


그림 2. 순수 나노점토 및 Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 XRD 거동

Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름의 산소에 대한 광-안정성 실험을 수행하기 위하여 380nm Xenon lamp 의 빛으로 필름을 여기시킨 후 PL 세기의 감소정도를 공기중과 질소 분위기 하에서 각각 조사하였다. Poly(9,9 dioctylfluorene)계의 고분자의 경우 색순도 및 색안정성이 많은 향상이 있었으나 비정질 고분자의

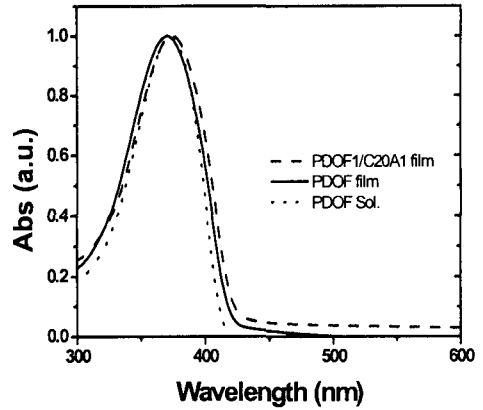


그림 3. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 UV-vis 흡수거동

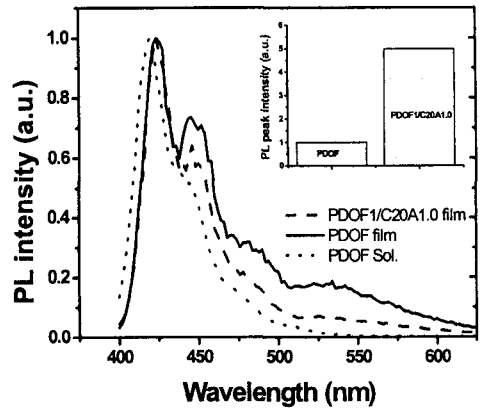


그림 4. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 광발광 거동

경우 자유 부피가 고분자 내부에 존재함으로 산소의 침투가 용이하기 때문에 산소에 의한 산화 문제가 디바이스의 내구성에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 고분자 필름의 분해 메카니즘은 산소에 의한 산화반응의 화학적인 반응과 excimer 의 형성으로 인한 물리적인 방법으로 생각할 수 있다. 먼저 산소에 의한 광-산화 반응의 영향을 알아보기 위하여 공기중에서의 시간에 따른 PL peak 의 감소 거동을 그림 5 에 나타내었다. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름의 경우 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름에 비해서 산화로 인해서 생성되는 aromatic ketone 의

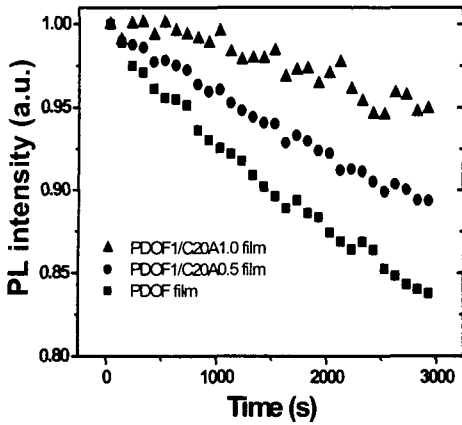


그림 5. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 및 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름의 공기중에서의 PL 세기 감소 거동

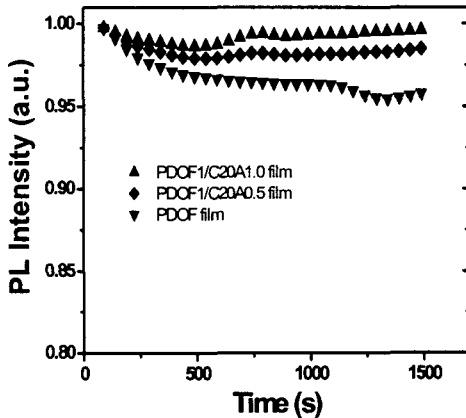


그림 6. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 및 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름의 질소중에서의 PL 세기 감소 거동

형성을 억제함으로써 발광의 세기가 감소하는 현상이 크게 줄어들 수 있으며 이는 중형비가 큰 나노 점토의 gas 차단성에 기인한다. 위와 동일한 실험을 질소 분위기 하에서 수행하였다. 이는 산소가 없는 상태에서 수행한 것이므로 산소에 의한 산화반응에 의한 발광층의 분해가 아닌 excimer의 형성으로 인한 발광층의 광-안정성을 나타낸다고 볼 수 있다. 그림 6에서 보듯, 초기상에서는 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene) 필름의 경우 발광의 세기의 감소가 Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체 필름에 비해서 두드러 지는 거동을 보이며 이것은 excimer의 형성의 물리적인 현상에 의한 발광의 감소라고 볼 수 있다. 그러나 excimer의 거동은

화학적인 산화반응과 동시에 일어나지만 그 효과는 UV에 노출시간이 증가할수록 약해짐을 그림 6에서 볼 수 있다.

### 3. 결론

본 연구에서는 발광 고분자의 분해 메카니즘인 화학적인 통로와 물리적인 통로를 동시에 줄일 수 있는 새로운 방법을 제시하였다. Poly(9,9 dioctylfluorene)/나노점토 복합체의 경우 순수한 Poly(9,9 dioctylfluorene)에 비해서 좁은 발광 스펙트럼을 가지고 있으며 공기중에서나 질소하에서 상대적으로 높은 발광 안정성을 가짐을 보였다. excimer의 형성을 나노 점토의 이용으로 줄임으로써 높은 색순도와 발광효율을 가짐을 보였으며 증가된 안정성은 excimer의 감소와 산소의 침투 억제로 이해할 수 있다.

### 감사의 글

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

### 참고문헌

- (1) Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W., Wo, E. D., "High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, 1998, pp. 629-631
- (2) Klaerner, G., and Miller, R. D., "Polyfluorene derivatives: effective conjugation lengths from well-defined oligomers", *Macromolecules*, Vol. 31, 1998, pp. 2007-2009
- (3) Prieto, I., Teetsov, J., Fox, M. A., Bout, D. A. V., and Bard, A. J., "A study of excimer emission in solutions of poly(9,9-dioctylfluorene) using electrogenerated chemiluminescence", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 105, 2001, pp. 520-523.
- (4) Miyaura, N., and Suzuki, A., "Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds", *Chem. Rev.*, Vol. 95, 1995, pp. 2457-2483.