

# Poly(p-phenylenevinylene) (PPV) LB 막의 제작 및 특성 연구

진재환, 김경수, 강우형, 손미화, 김영찬, 김영관, 손병정  
홍익대학교 공과대학 화학공학과

## Study on preparation and characterization of PPV LB films.

J. H. Kim, K. S. Kim, W. H. Kang, M. H. Sohn, Y. C. Kim, Y. K. Kim, B. C. Sohn  
Dept. of Chemical Eng., Hong-ik Univ.

### Abstract

Oil-soluble poly(p-phenylene(1-methoxyethylene)), as a precursor of poly(p-phenylenevinylene) (PPV), was synthesized and identified with NMR and FT-IR spectroscopy. The PPV films were prepared by PPV precursor films with a thermal treatment at 250°C under vacuum, where the PPV precursor films were formed on various substrates by using Langmuir-Blodgett (LB) method. The characterization of these films was carried out by FT-IR spectroscopy, UV-VIS absorption spectroscopy, and photoluminescence (PL). Atomic Force Microscopy (AFM) has been used to investigate the surface morphology of PPV films.

### 1. 서 론

전형적인 고분자의 전기적 특성은 절연성으로 평가되어 왔으며, polyimide, polyester, 그리고 polystyrene( $10^{18} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 등은 절연체로서 뛰어난 성능을 발휘하며 오래 전부터 전자산업에 응용되어 왔다. 그러나, 최근 20년 동안 전자산업의 급격한 발전은 고분자물질의 새로운 응용가능성을 요구하게 되어 반도체( $10^7 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 및 금속( $10^2 \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 영역의 에너지 띠 간격(band gap)을 가진 공액성 고분자(conjugated polymers)를 포함한 전도성 고분자(conducting polymer)들이 여러 물리학자와 화학자들에 의해 설계되어 합성 및 특성에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

최근에는 공액성 고분자들을 이용한 Schottky device, MIS diode 등이 연구되고 있으며, 특히 poly(p-phenylenevinylene) (이하 PPV) 및 그 유도체들은 전기 발광 소자에서 발광층의 기능을 보여 주어 전기 발광 재료로서 응용하려는 연구도 진행되고 있다. 이같은 공액성 고분자를 이용한 전기 발광 소자는 무기물 소자에 비해 다양한 색깔의 구현, 대 면적화, 낮은 구동 전압 및 소재의 유연과 경량화 등이 가능하다. 그러나 높은 발광 효율과 낮은 구동 전압을 지닌 전기 발광 소자 제작에 공액성 고분자를 응용하려면 그 소자의 수명 및 휘도 등이 개선되어야 하는 문제점이 있다. 따라서, 이러한 문제점들을 개선하기 위하여서는 그 기초적인 성질들을 이해해야 하며 그러한 연구를 위하여 균일한 두께와 분자 사슬이 잘 배열된 박막으로 제작하는 것이 필요하다.

따라서 본 연구자들은 지용성의 PPV 전구체를 합성하였으며, PPV 전구체의 박막제작을 위해, 분자 수준으로 유기물의 두께와 분자배열을 제어할 수 있는 LB법을 이용하여 여러 종류의 기판에 초박막을 제작하였다. 또한 기판에 누적된

PPV 전구체 LB막을 열처리를 통해 PPV LB막으로 전환시켰다. 이들의 누적확인 및 특성조사를 위해 자외선 흡수 스펙트럼, 적외선 투과 스펙트럼, photoluminescence (PL) 등을 이용하여었으며, 또한 non-contact AFM을 이용하여 PPV LB막의 표면 특성 및 분자 구조에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 지용성 PPV 전구체 poly(p-phenylene(1-methoxyethylene))의 합성

PPV는 용매에 녹지 않으므로 precursor method(전구체법)에 의해 제작되는데, 본 실험에서는 LB막 제작 특성상 용매 부유시키기 위해서 methoxy기로 치환된 poly(p-phenylene(1-methoxyethylene)) (이하 PPV 전구체)를 합성하였다. 이 합성된 물질을 이용하여 PPV LB막을 제작하게 되는데 PPV LB막의 제작은 polyimide LB막 제작과 같이 두 단계의 과정을 거쳐 제작된다. 먼저 수면상에 형성된 PPV 전구체 단분자막을 기판 위에 누적하고, 누적된 막을 열처리하여 methoxy기를 제거시킴으로써 PPV로 전환된 LB막을 제작하게 된다. 본 연구에서는 먼저 단위체인 p-Xylenebis(tetrahydrothiophenium chloride)을 합성한 후 이를 중합시켜 PPV 전구 중합체를 합성하였으며 그의 합성 과정은 다음과 같다.

a-a'-dichloro-p-xylene과 tetrahydrothiophene을 메탄올과 함께 50~55°C로 24시간 반응시킨 후 차가운 아세톤을 부어 흰색의 p-Xylenebis(tetrahydrothiophenium chloride)을 얻었다. 재결정시킨 p-Xylenebis(tetrahydrothiophenium chloride)을 H<sub>2</sub>O에 용해시켜 0°C로 유지된 bath에서 10분동안 교반시키고 NaOH용액을 서서히 첨가하여 10분동안 중합시킨 후, HCl로 역치정함으로써 반응을 종결시켰다. 이렇게 생성된 수용성 중합체 용액을 투석 주머니(dialysis sack)에 넣어 72시간동안 증류수에 투석시켜 부산물을 제거하였으며 생성된 수용성의 중합체에 아직 결합되어 있는 tetrahydrothiophene기를 LB막 제작을 위해 메탄올용액에 투석 주머니를 48시간동안 투석시킨 뒤 이것을 50~55°C로 48시간동안 교반시킴으로써 매복시기로 치환시켜 지용성 전구(oil-soluble precursor) 중합체인 Poly(p-phenylene(1-methoxyethylene))를 합성하였다.

#### 2.2 PPV LB막의 제작

Kuhn형의 KSV 3000 LB막 제작장치를 사용하여 PPV 전구체의 적절한 누적조건과 한 분자가 차지하는 극한 점유 면적을 알아 보기 위해  $\pi$ -A 등은 실험을 하였고, 이 결과에

의하여 LB막을 제작하였다. 이 때 subphase는 Milli-Q Reagent Water System으로 제작된 초순수(18 M $\Omega$ -cm)를 사용하였다. LB막 제작을 위해 subphase에 분산된 PPV 전구체는 chloroform에 1 $\mu$ mol/ml의 농도로 용해시킨 용액을 사용하였다. LB막 누적을 위한 표면압은  $\pi$ -A 등은 실험 결과에 의해 고체막을 형성하는 20mN/m로 하였고, barrier의 압축 속도는 1mN/m/min, 기판의 누적 속도는 5mm/min으로 하였다. 기판은 각 실험내용에 따라 적절한 기판을 사용하였다. UV-VIS 흡수 스펙트럼과 PL의 측정에는 중크롬산 칼륨 황산용액에서 전수성 처리된 수정기판과 유리기판을 각각 사용하였다. 그리고, 적외선 투과 스펙트럼을 측정하기 위한 기판은 trichloroethylene, acetone, 그리고 methanol/순으로 세척한 n형의 silicon wafer(100)를 사용하였다. 또한 non-contact AFM 측정을 위한 기판은 발광 소자의 양극으로 사용되는 ITO기판을 사용하였다. 막 제작시 subphase의 온도는 20 $^{\circ}$ C, 누적 형태는 Z형으로 하였다. 이상과 같은 조건에서 누적한 PPV 전구체 LB막을 1 torr 이하의 진공상태인 머플진기로서 250 $^{\circ}$ C로 12시간 가열하여 PPV LB막으로 전환시켰다.

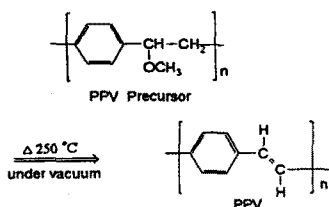


그림 1. PPV 전구체와 PPV의 구조 및 제작 과정

### 2.3 측 정

PPV 전구체 및 PPV LB막의 FT-IR 투과 스펙트럼 및 UV-VIS 흡수 스펙트럼은 각각 BIO-RAD의 FTS-10 spectrometer 및 HP의 8452A diode array type spectrometer를 사용하였다. 또한 PL 스펙트럼은 Xe lamp를 사용한 Perkin-Elmer의 LS50B luminescence spectrometer를 사용하였다. 표면 형상을 측정하기 위한 AFM은 PSI의 Autoprobe CP를 사용하여 non-contact mode로 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

수면위에 전개된 단분자막의 정보는  $\pi$ -A 등은 곡선으로부터 구할 수 있다. 그림 2는 PPV 전구체의 20 $^{\circ}$ C에서의  $\pi$ -A 등은 곡선으로서 한 분자가 차지하는 극한 평균 점유 면적은 20 $\text{\AA}^2$ 이었고, 고체막을 형성하는 표면압은 15~25 mN/m이었다. 따라서 본 실험에서는 20mN/m의 표면압에서 LB막을 제작하였다.

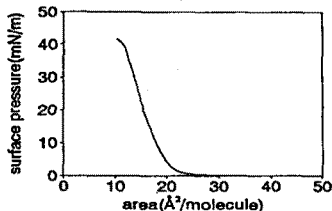


그림 2. PPV 전구체의  $\pi$ -A 등은 곡선

Subphase의 온도, pH, barrier의 압축 속도 및 기판의 누적 속도등 여러가지 변수를 변화시키면서  $\pi$ -A 등은 곡선을 측정한 결과 PPV 전구체를 누적하기 위한 적절한 조건은 표 1과 같음을 알 수 있었다.

subphase의 온도	20 $^{\circ}$ C
barrier의 이동 속도	18 mm/min
기판의 누적 속도	5 mm/min
표면 압	20 mN/m
pH	5.6
누적 형식	Z 형

표 1. PPV 전구체의 누적 조건

그림 3은 PPV 전구체 LB막의 누적층수를 6, 12, 18층으로 변화시키면서 측정된 UV-VIS 흡수 스펙트럼이다. 202nm, 230nm 및 324nm의 흡수 봉우리가 누적 층수의 증가에 따라 선형적으로 증가하고 있는 것을 알 수 있는데, 이는 분자 수준에서 PPV 전구체 LB막의 두께 제어가 잘 이루어지고 있음을 의미한다.

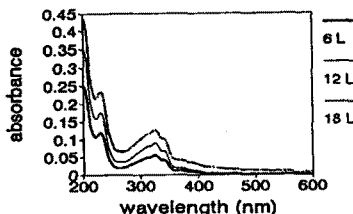


그림 3. PPV 전구체 LB막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼

그림 4는 비교 도시한 PPV 전구체 LB막과 열처리에 의하여 전환된 PPV LB막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼이다. 324nm 주위에 나타나는 PPV 전구체의 작은 흡수 봉우리가 PPV로 전환 후 긴 파장의 영역으로 이동되면서 확대된 모습을 보여주고 있는데, 이는 열처리 후 공액 길이가 늘어남을 확인시켜 주는 것으로써 methoxy기가 제거되면서 PPV LB막으로 잘 전환되었음을 알 수 있었다.

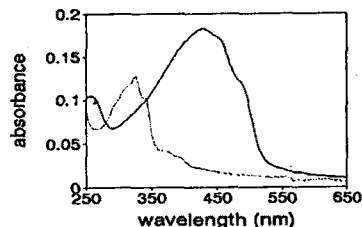


그림 4. PPV 전구체 LB막(---)과 PPV LB(—)막의 UV-VIS 흡수 스펙트럼

그림 5는 100층 누적한 PPV 전구체와 PPV LB막의 FT-IR 투과 스펙트럼이다. PPV 전구체 LB막의 스펙트럼은 합성된 PPV 전구체의 분말의 스펙트럼과 일치하였으며 열처리 후 methoxy기에 기인하는 1097 $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O-C의 신축진동이 제거되고 있음을 보여주고 있는데 완전히 제거되지 않고 약한 봉우리가 남아있어 PPV 전구체 LB막이 부분적으로 PPV LB막으로 전환되었음을 확인하였다.

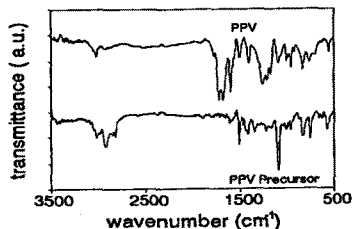


그림 5. PPV 전구체 LB막 및 PPV LB막의 FT-IR 투과 스펙트럼

그림 6은 15층 누적한 PPV 전구체 LB막 및 PPV LB막의 형광을 상온에서 350nm의 빛을 조사하여 측정된 PL 스펙트럼이다. PPV 전구체 LB막은 초록색 계통의 형광을, PPV LB막은 노란색에 가까운 형광을 보여주고 있으며 전형적으로 완전히 전환된 PPV는 봉우리가 550nm로 이동되기때문에 본 실험에서 사용된 methoxy기의 PPV 전구체는 PPV로 완전히 전환되지 않았음을 알 수 있었다.

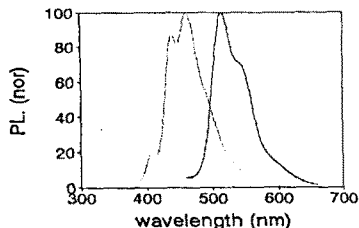


그림 6. PPV 전구체 LB막(---)과 PPV LB(—)막의 PL 스펙트럼

그림 7은 100층의 PPV 전구체를 ITO기판에 누적하여 열처리한 후, non-contact mode를 사용하여 관찰한 PPV LB막의 AFM image이다. 주사면적은  $300\text{Å} \times 300\text{Å}$  이며 10Å미만의 돌출된 부분으로 구성된 표면 구조를 관찰할 수가 있었다. 이때에 LB막의 평균 거칠기(average roughness)는 8.7Å이었다.

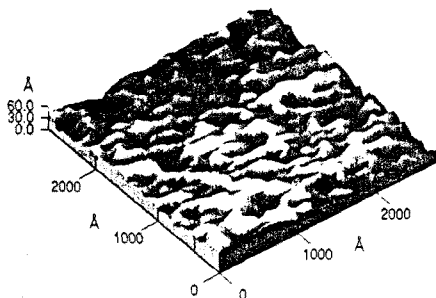


그림 7. 열처리한 후의 PPV LB막의 AFM image ( $300\text{Å} \times 300\text{Å}$ )

#### 4. 결 론

PPV 전구체인 poly(p-phenylene(1-methoxyethylene))를 합성하여 실험내용에 따라 적절한 기판에 LB막을 제작하고 PPV로의 전환을 위해 열처리 한 후, UV-VIS, FT-IR 및 PL 분광기를 이용하여 LB 막의 누적여부, 특성 및 PPV로의 전환 여부를 조사 하였다. 또한 AFM으로 표면 형상 측정을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 여러 조건을 변화시키면서  $\pi$ -A 등은선 실험을 한 결과 methoxy기의 PPV 전구체의 적절한 누적조건을 알 수 있었다.
- (2) LB법에 의하여 PPV 전구체의 LB막막을 분자 수준에서 제어할 수 있었으며 또한 제작된 LB막을 적절한 조건으로 열처리 하였을 때 PPV로 완전히 전환되지 않음을 확인하였다.
- (3) 열처리에 의해 전환된 PPV LB막의 AFM 측정결과 average roughness가 7.8Å으로 비교적 균일한 막을 얻을 수가 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. D. D. C. Bradley, *Synthetic Metals*, 54(1993) 401.
2. S. Tokito, T. Momii, H. Murata, T. Tsutsui and S. Saito, *Polymer*, 31(1990) 1137.
3. D. D. C. Bradley, R. H. Friend, H. Lindemberger, and S. Roth, *Polymer*, 27(1986) 1709.
4. T. Momii, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Chemistry Letters*, (1988) 1201.
5. I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes and R. H. Friend, *Synthetic Metals*, 54(1993) 281