

분자 자기 집합체 현상에 의한 폴리 페닐렌 비닐렌 다층 박막의 광전자적 특성

김 두 식·차 국 헌[†]·홍 종 달*·유 승 한**·진 정 일**

서울대학교 화학공학과, *인천대학교 화학과, **고려대학교 화학과

(1996년 10월 4일 접수)

Photoelectronic Characteristics of Poly(*p*-phenylene vinylene) in Self-Assembled Multilayer Films

Doosik Kim, Kookheon Char[†], Jong-Dal Hong*, Seong-Han Yu**, and Jung-Il Jin**

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Chemistry, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 4, 1996)

요 약: 양이온과 음이온 고분자 전해질 사이의 정전기적 인력을 이용한 분자 자기 집합체 (self-assembly, SA) 방법으로 고분자를 적절한 다층 박막으로 가공할 수가 있었다. Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 선구체 (precursor)와 poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)의 SA 박막을 만들어 그 성장 양상과 열전환 후 공액 길이 및 photoluminescence (PL) 스펙트럼 변화를 spin-coating한 PPV 박막과의 비교를 통해 알아보았다. PPV 선구체/PSS 다층 박막은 적층된 층수에 비례하는, 안정된 박막 성장을 보여 주었다. 공액 구조로의 열전환이 spin-coating한 박막과는 매우 다르게 관찰되어, SA 과정에서 PPV 선구체에 부여된 사슬 구조상의 제한 요소가 공액 길이 및 그 분포를 제한함을 알 수 있었다. 또한 SA 박막은 그 공액 길이에 관계없이 거의 일정한 PL 스펙트럼을 나타내었으며, 그 방출 파장 및 모양도 spin-coating한 PPV 박막과는 큰 차이가 있었다. 이러한 SA 박막의 PL 특성은 박막내 PPV 사슬간의 exciton 이동이 PSS에 의해 방해받기 때문인 것으로 추정되었다.

ABSTRACT: Self-assembly (SA) technique based on the electrostatic interactions between cationic and anionic polyelectrolytes provided a viable means to fabricate polymers into multilayer thin films. The self-assembled films made from poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) precursor and poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) were prepared, and their layer-by-layer growth and the changes of the conjugation lengths and the photoluminescence (PL) spectra after annealing were compared with those of spin-coated bulk PPV films. PPV precursor/PSS multilayer thin films showed stable growth behavior proportional to the number of deposition. The observed thermal conversion behavior toward the conjugated structure in the self-assembled films which was quite different from that of spin-coated films suggests that the conformational constraint on PPV precursor chains imposed by self-assembling process imparts limitation of conjugation length and its distribution. The self-assembled films with different conjugation lengths were also found to demonstrate almost the same PL spectra, whose emission wavelength and shape were quite different from those of the spin-coated PPV films. It is believed that such PL spectral characteristics of the self-assembled films are due to the hindrance on exciton migrations between PPV chains (or layers) which is caused by PSS chains (or layers).

Keywords: self-assembly (SA) technique, poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV), conjugation length, photoluminescence, conformational constraint, exciton migration

서 론

금세기에 눈부신 발전을 거듭해온 전자 산업에서 현재 주로 사용되고 있는 핵심 소자 재료는 Si이나 GaAs와 같은 무기물 반도체이다. 그러나 보다 고도의 기능을 수행할 수 있는 소자의 개발을 위해서는 기존의 무기물 반도체를 보완하거나 대체할 수 있는 새로운 소자 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 그 동안 고분자는 포토레지스트(photoresist)나 절연체와 같이 보조적인 재료로만 사용되어 왔으나, 공액 고분자(conjugated polymer)는 고분자 자체의 기계적 강도 및 가공 공정상의 이점과 더불어 반도체나 금속의 우수한 전자적 또는 광전자적 특성을 함께 가지고 있어서 새로운 소자 재료로서의 응용 가능성이 많다.¹⁻³

공액 고분자는 주사술상에서의 공액 구조(conjugated structure)로 인한 π -전자 궤도의 중첩으로 반도체적 특성을 갖게 되며 화학적, 전기 화학적 또는 광학적 도핑이나 전하의 주입 등에 의해서 여러 가지의 다양한 전자적 또는 광전자적 특성을 보인다.³ 그 중에서도 전기장하에서 주입된 전자(electron)와 정공(hole)에 의해 생성된 에너지가 빛으로 방출되는 electroluminescence (EL) 현상은 표시 소자로서의 응용 가능성이 높기 때문에 최근 들어 가장 활발히 연구되고 있는 분야 중의 하나이다.⁴⁻⁶

한편 실제적인 EL 소자의 개발을 위해서는 소자 재료가 박막으로 가공되어야 한다. 고분자 재료의 경우에는 현재 spin-coating, solution-casting 및 doctor-blading 등의 방법이 이용되고 있다. 그러나 이러한 기존의 방법으로는 EL 고분자 재료들의 전자적 또는 광전자적 특성을 심도 있게 규명하거나 최적화 하는데 필요한 박막내 사슬의 구조나 박막 두께 등의 정교한 조절이 어렵다.⁷⁻⁹ 반면에 최근에 소개된 정전기적 인력을 이용한 분자 자기 집합체(self-assembly, SA) 방법은 전하를 띠고 있는 기판 위에 양이온 고분자 전해질과 음이온 고분자 전해질을 교대로 반복하여 흡착시킴으로써 다층 박막을 만들 수 있

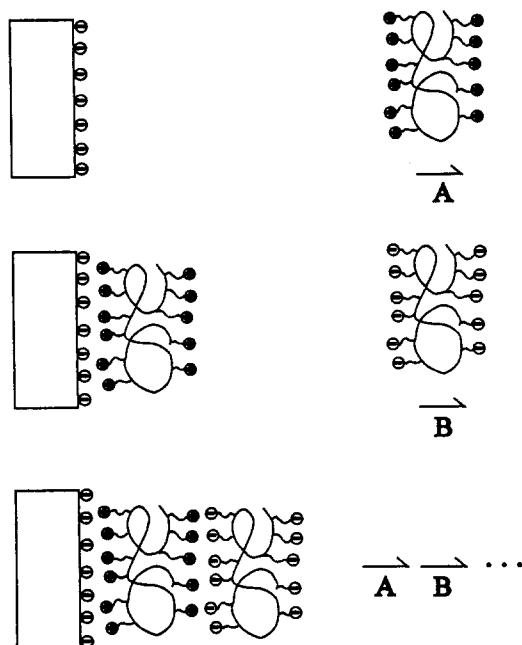


Figure 1. Schematic of the preparation of a self-assembled multilayer film by consecutive adsorption of cationic and anionic polyelectrolytes on a charged surface. For simplicity the structures of the polyelectrolytes in solution and/or after the adsorption are oversimplified.

며, 박막의 두께 및 구조를 분자 수준으로 제어하는 것이 가능하다.^{8,10,11} 이 방법으로 고분자 전해질의 다층 박막을 만드는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 표면에 음전하를 띠고 있는 기판을 양이온 고분자 전해질 용액에 일정 시간 동안 담가두면, 기판 표면의 음전하와 고분자 전해질의 양전하 사이의 정전기적 인력에 의해서 고분자 전해질이 표면에 흡착된다. 이때 표면은 흡착된 고분자 전해질에 의해서 양전하를 띠게 된다. 기판을 다시 음이온 고분자 전해질 용액에 담그면 이미 흡착된 양이온 고분자막 위에 음이온 고분자 막이 적층되고 표면은 초기의 전하를 회복한다. 이 두 과정을 반복하면 원하는 두께의 고분자 다층 박막을 만들 수 있다. 이 방법은 화학 반응에 의한

SA나 Langmuir-Blodgett (LB) 방법과는 달리 적층할 수 있는 층수에 제한이 적어 원하는 두께의 박막을 얻을 수 있고, 기판의 모양이나 크기에 제한받지 않고, 서로 다른 기능을 가진 여러 가지 고분자 전해질들을 하나의 다층 박막에 포함시킬 수도 있다. 또한 흡착된 고분자의 구조는 흡착시의 조건, 즉 고분자 전해질의 농도, 기판 및 고분자의 전하 밀도, 이온의 세기와 농도, pH, 온도 등에 의존하므로 다층 박막 속의 고분자 구조를 다양하게 변화시킬 수 있는 등의 장점이 있다.¹⁰⁻¹²

따라서 박막내 고분자 사슬들의 방향성 또는 사슬 간의 정렬 등과 같은 미세 분자 구조에 밀접하게 연관되어 있는 기능성 고분자 박막의 거시적 특성을 SA 방법을 통해 규명하거나 극대화할 수 있는 것이다.¹³⁻¹⁵ 본 연구에서는 정전기적 인력을 이용한 SA 방법으로 대표적인 EL 고분자인 poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV)의 다층 박막을 만들어 그 적층 과정을 확립하며, 기존의 spin-coating 방법으로 만든 bulk PPV 박막과의 비교를 통해서 열전환 온도에 따른 공액 길이 변화와 PL 스펙트럼의 특성에 대해서 살펴보고자 한다.

실 험

PPV 선구체의 합성. Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) 선구체 (precursor)는 Fig. 2에 나타난 경로대로 1,4- α,α -dichloro-*p*-xylene으로부터 합성한 sulfonium salt 단량체를 중합시켜 얻었다.^{16,17} Methanol 약 400 mL에 1,4- α,α -dichloro-*p*-xylene 60 g과 tetrahydrothiophene 151.2 g을 녹이고 oil bath에서 약 50 °C를 유지하며 24시간 동안 교반한 후, tetrahydrothiophene과 methanol을 날려보냈다. 여기에 차가운 acetone을 부어 얻은 흰색의 침전물인 *p*-xylenebis(tetrahydrothiophenium chloride) 60 g을 증류수 1200 mL에 녹인 후, ice bath에서 0 ~ 5 °C를 유지하면서 1 N NaOH 용액 170 mL를 적가하였다. 약 15분 동안 교반한 후 1 N HCl 표준 용액으로 역적정하여 중합 반응을 종결시켰다. 역적정 결과 전환율은 29.4%였다. 중합체 용액은 증류수에서 3일간 투석하여 NaCl 및 분자량 12000 이하의 중합체를 제거하였다. 중합체 용액의 농도는 0.56 wt%이

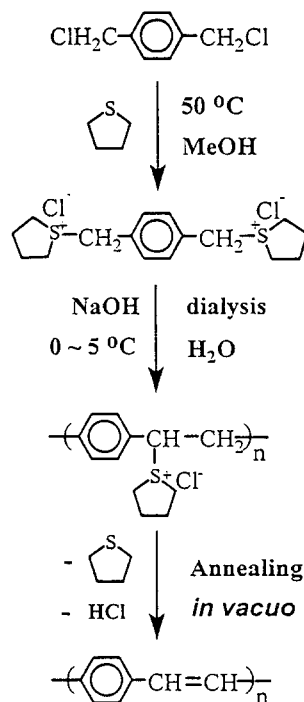


Figure 2. Synthetic route to PPV.

고 밀도는 0.993이었다. Ubbelohde 형의 모세관 점도계를 사용하여 30±0.1 °C에서 0.2 g/dL의 농도로 측정된 결과, PPV 선구체의 inherent viscosity는 0.89 dL/g이었다.

SA 박막의 적층. 양이온 고분자 전해질인 PPV 선구체의 SA 박막을 만들기 위해 필요한 음이온 고분자 전해질로는 poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)를 선택하였다. 분자량 70000의 PSS를 Aldrich사로부터 구입하여 추가적인 정제없이 사용하였다. Fig. 3에 SA 과정에 사용된 PPV 선구체와 PSS의 구조를 나타내었다.

고분자 전해질들은 수용액상에서 25.4 × 50.8 mm² 크기의 석영 (quartz) 기판 위에 흡착 적층하였다. 석영 기판은 뜨거운 H₂SO₄/H₂O₂ (7:3) 혼합액으로 3시간, 약 60 °C의 H₂O/H₂O₂/NH₃ (5:1:1) 혼합액으로 1시간 동안 초음파 세척하였다. 이 과정을 거치면 석영 기판의 표면에는 수용액상에서 음이온으로 전환될 수 있는 친수성의 silanol이 생성된다.⁸

SA에 의한 박막 적층 과정은 다음과 같다. 위의 과정으로 처리한 석영 기판을 상온에서 0.013 monomol/L

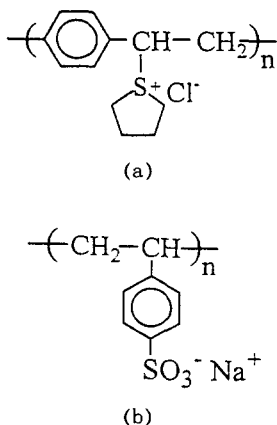


Figure 3. Chemical structures of polyelectrolytes used for preparing the self-assembled multilayer film: (a) Poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) precursor and (b) poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS).

PPV 선구체 수용액에 20분간 담가 두어 기판 위에 PPV 선구체의 단층막을 흡착시켰다. 여기서 monomol/L는 고분자 전해질의 단량체에 근거한 농도이다. 흡착 후에 3차 증류수로 각 2분씩 3번 세척하여 약하게 흡착된 고분자 전해질이나 잔여 이온들을 제거한 후 아르곤 가스로 건조하였다. PPV 선구체의 단층막이 흡착된 기판을 0.01 monomol/L PSS 수용액에 담가서 PSS의 단층막을 적층하였다. 흡착 시간과 세척 및 건조는 앞의 과정과 같다. 수용액의 용매와 세척액으로 쓰인 물은 이온 교환과 여과 과정을 거친 저항 18 MΩ·cm의 3차 증류수이다. 이 흡착 과정을 반복하여 PPV 선구체/PSS bilayer의 SA 다층 박막을 만들었다. 여기서 bilayer란 PPV 선구체와 PSS의 두 단층막을 합한 것을 말한다.

Spin-coating에 의한 Bulk 박막 제조. SA 박막과의 비교를 위해서 기존의 박막 가공 방법인 spin-coating에 의해서 PPV 선구체의 bulk 박막을 만들었다. 0.56 wt%의 PPV 선구체 수용액을 친수성의 석영 기판 위에 1000 rpm으로 spin-coating한 후, 진공에서 건조시켰다.

열처리에 의한 PPV로의 전환. SA 박막과 bulk 박막의 PPV 선구체를 약 10^{-4} torr의 진공에서 열처리하여 공액 구조를 가진 PPV로 전환시켰다. 80, 120, 230 °C에서 각각 1시간 동안 열처리하여 SA와 bulk 박막에서의 전환 양상과 광전자적 특성을 비교

하였다.

UV/VIS 스펙트럼 측정. Perkin-Elmer사의 Lambda 4B UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 SA과정 중 고분자 전해질의 흡착량을 확인하였고, 열처리 후 SA와 bulk 박막의 공액 길이 (conjugation length) 변화를 비교하였다.

Photoluminescence 스펙트럼 측정. SA와 bulk 박막에서 PPV의 공액 길이와 사슬 구조의 차이에 따른 광전자적 특성을 살펴보기 위하여 Shimadzu사의 RF-5000 spectrofluorophotometer를 이용해서 photoluminescence (PL) 측정을 하였다. 측정 장비의 구조는 Fig. 4에 나타내었다. PPV를 여기시키기 위한 파장 400 nm의 여기광은 박막 시편에 45°로 입사되었다. 그리고 여기광과 방출광의 경로에 각각 band pass filter와 long wave pass filter를 설치하여 미광이나 산란광 등을 제거하였다.^{18,19}

결과 및 고찰

전하 사이의 정전기적 인력을 이용하여 양이온과 음이온 고분자 전해질들을 교대로 반복 흡착시켜 다층 박막으로 만드는데 있어서 가장 중요한 요건은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 고분자 전해질의 전하 농도가 충분히 높아서 흡착 후 표면의 전하가 적층된 고분자의 것으로 완전히 바뀌는 것이다. 또한 안정된 박막 성장을 위해서는 표면의 전하 밀도나 거칠기기에 흡착 단계 후마다 일정하게 유지되어야 한다.¹⁰

본 연구에 적용된 흡착 용액의 농도와 흡착 시간은 고분자 전해질의 반복 적층에 충분한 포화 영역에 속하는 것으로 확인되었으며, 이 조건에서 적층한 PPV 선구체/PSS 다층 박막은 거의 초기 단계부터 안정된 성장 양상을 보여 주었다. Fig. 5에 나타내었듯이 박막을 이루는 두 고분자의 공통 흡수 영역인 226 nm에서의 흡수도 (absorbance)가 적층된 막 수에 선형적으로 비례하여 증가하는 것으로 나타나서, 매 적층 단계마다 거의 일정한 양의 고분자 전해질이 흡착되었음을 알 수 있다. 그러나 첫 번째 적층 단계에서 bilayer 당 흡착된 양은 그 후 단계에서 일정하게 흡착된 양보다 적은 것으로 관찰되었다. 세척 과정 후에 석영 기판 위에 형성된 silanol은 중성의 수용액상에서는 적은 양만 해리되므로 기판 표면에서의

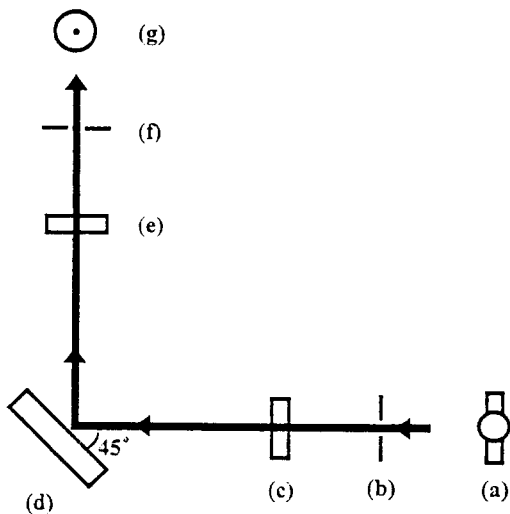


Figure 4. Instrumental schematic for photoluminescence: (a) Xenon lamp (150 W), (b) excitation slit assembly, (c) band pass filter, (d) sample, (e) long wave pass filter, (f) emission slit assembly, and (g) photometric photomultiplier.

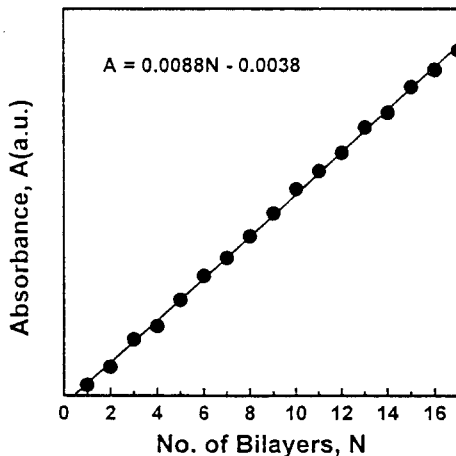


Figure 5. Dependence of the UV/VIS absorbance (A) at 226 nm on the number of bilayers (N) of PPV precursor/PSS deposited.

위 면적 당 전하 밀도는 상당히 낮다. 일반적으로 고분자 전해질의 흡착량은 흡착면의 전하 밀도에 비례하기 때문에, 기판 표면에 직접 적층되는 첫 번째 단계보다 상대적으로 전하 밀도가 높은 고분자 박막 위에 적층되는 그 후의 단계에서 더 많은 고분자가 흡

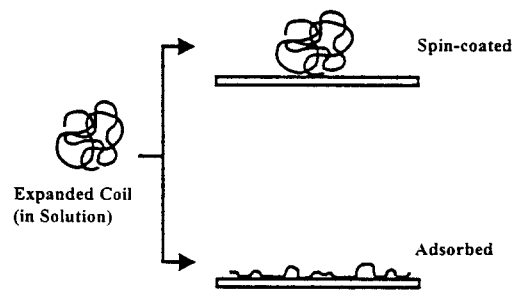


Figure 6. Expected conformational changes of PPV precursor chains after spin-coating and self-assembly film deposition processes.

착되는 것이다.¹² Fig. 5를 보면, 두 번째 적층 단계 이후로는 흡착면의 전하 밀도가 일정하게 유지되어 bilayer 당 거의 같은 양의 고분자가 적층된 것으로 보인다. 또한 기판의 직접적인 영향을 받은 첫 번째 단계 이후에 곧바로 안정화된 이러한 적층 양상이 최소한 40층까지 유지됨을 확인하였다.

SA 다층 박막 속의 고분자 전해질들은 전하 사이의 정전기적 인력에 의해서 흡착되었기 때문에 위와 아래에 있는 다른 고분자 층 또는 기판과 일정 수 이상의 접합점 (binding site)을 형성하게 된다. 따라서 SA 박막의 고분자들은 spin-coating한 bulk 박막에 서와는 전혀 다른 사슬 분포 구조를 갖는다. 물리적 또는 화학적 흡착의 경우에서와 같이 loop, tail 및 train의 사슬 구조가 형성될 것이며, 이러한 구조들이 매 층마다 반복되므로 전체 SA 박막의 특성도 이에 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다.⁷ 반면에 spin-coating한 bulk PPV 박막의 경우에는 용액상에서 전하간의 반발력으로 인해 팽창한 공 (expanded coil) 모양을 하던 사슬 구조가 거의 그대로 유지될 것으로 보인다. Fig. 6에 각 박막 형성 과정 후에 예상되는 사슬 구조를 개략적으로 나타내었다.

Fig. 2에 나타내었듯이 입체 구조인 PPV 선구체에서 평면 구조인 공액 PPV로의 열전환 과정은 사슬의 전체적인 구조 변화를 수반해야 이루어질 수 있다. 따라서 전혀 다른 사슬 구조를 가진 13 bilayer의 PPV 선구체/PSS 박막과 bulk PPV 선구체 박막의 열전환 양상과 PL 특성을 비교하였다. 박막 속의 PPV 선구체를 진공에서 열처리를 통하여 평면 구조인 PPV로 전환한 결과, SA 박막과 spin-coating한 bulk 박막은 서로 다른 전환 양상을 보여 주었

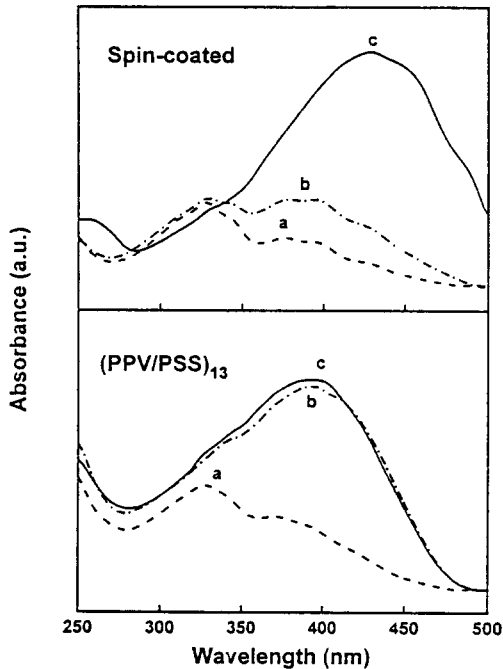


Figure 7. UV/VIS spectra of 13 bilayers of PPV/PSS and spin-coated PPV films after annealing at different temperatures for 1hr: (a) 80 °C, (b) 120 °C, and (c) 230 °C.

다. 여러 온도에서 열처리한 후 박막들의 공액 길이 변화를 UV/VIS 스펙트럼을 이용하여 측정한 결과를 Fig. 7과 Table 1에 나타내었다. 문헌에 이미 보고된 바와 같이 bulk 박막의 PPV는 열전환 온도를 높임에 따라 UV/VIS 최대 흡수 파장 ($\lambda_{\max}$)이 장파장쪽으로 이동하여 공액 길이가 길어졌음을 알 수 있다.²⁰

이에 반해서 SA 박막은 80 °C의 열처리 조건에서는 bulk 박막과 거의 같은 공액 길이를 보였지만, 나머지 두 온도 (120, 230 °C)의 조건에서는 거의 동일한 공액 길이를 가지며 bulk 박막의 결과와는 큰 대조를 이루었다.

이러한 SA와 bulk 박막의 전환 양상 차이는 박막 내 사슬 구조의 차이에서 기인한 것으로 보인다. 전체 사슬 구조의 큰 변화가 필요한 열전환 과정에서, 구조 변환에 큰 제약이 없는 bulk 박막의 사슬들은 더 높은 온도에서 열처리할수록 더 긴 공액 길이를 갖게 된다. 반면에 기판이나 고분자막 위에 펼쳐진 모양 (flattened conformation)으로 흡착되어 loop, tail 및 train의 구조를 갖는 SA 박막의 사슬들은 bulk 박막에서보다 낮은 에너지만으로도 평면 구조로의 전환이 가능할 것이다. 이 때문에 120 °C의 열처리 후 SA 박막이 bulk 박막보다 더 긴 공액 길이를 갖는 것이며, 80 °C의 경우는 전체 사슬이 구조를 변환하기에는 너무 낮은 온도이므로 SA와 bulk 박막에서 공액 길이의 차이가 나타나지 않았다. 그러나 SA 박막의 PPV 선구체 사슬은 흡착 과정 중에 PSS와 형성한 접합점들에 의해 어느 길이 이상의 평면 공액 구조로 전환되는 것이 심하게 제한받아서 120 °C 이상의 온도에서 열처리하여도 공액 길이가 더 이상 증가하지 않았다. 최장 흡수 파장 (λ_{edge})도 제한된 사슬 구조로 인하여 약 490 nm에 머물렀다. 이것은 흡착 과정 중 부여된 사슬 구조가 SA 박막내 PPV의 공액 길이와 그 분포를 제한하는 물리적 요인으로 작용하고 있음을 보여 주는 것이다.

본 연구에 사용된 PSS는 매 단량체마다 이온기

Table 1. Summaries of UV/VIS and PL Spectral Measurements of Self-assembled and Spin-coated PPV Films after Annealing at Different Temperatures for 1hr (Excitation Wavelength for the PL Spectra is 400 nm)

annealing temperature (°C)	self-assembled film (13 bilayers of PPV/PSS)			spin-coated bulk film (0.56 wt % solution, at 1000 rpm)		
	UV/VIS absorption maximum, $\lambda_{\max}$ (nm)	UV/VIS absorption edge, λ_{edge} (nm)	PL emission wavelength, λ_{em} (nm)	UV/VIS absorption maximum, $\lambda_{\max}$ (nm)	UV/VIS absorption edge, λ_{edge} (nm)	PL emission wavelength, λ_{em} (nm)
80	329	474	481	328	493	493
120	395	489	484	377	507	495
230	395	488	484	430	527	511

(ionic group)를 가지고 있는 강한 고분자 전해질 (strong polyelectrolyte)이므로 강력한 이온적 결합 (ionic cross-link)을 형성할 수 있다. PSS만을 DSC로 관찰한 결과, 300 °C 정도까지 상전이나 사슬의 움직임이 나타나지 않았다. 따라서 SA 박막에서 PSS와 이온적 결합을 하여 접합점을 형성하며 적층된 PPV 선구체는 열전환 과정에서 그 사슬 구조의 변형이나 움직임이 크게 제한받을 수 밖에 없다. 즉 PPV 선구체 사슬에 가해진 물리적 제한 요소들 때문에 열전환 자체가 방해받아 일부만이 공액 구조로 전환되거나, 공액 구조를 갖더라도 평면 trans 공액 구조보다는 cis 공액 구조의 PPV가 형성되어 실질적인 공액 길이 (effective conjugation length)가 짧아질 수 있다.^{21,22} 이 두 가지 가능성에 대한 더 자세한 연구는 현재 진행중이다. 따라서 흡착 조건을 통하여 접합점들의 밀도 등을 조절한다면 그에 따른 공액 길이의 변화를 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

열전환 후 SA와 bulk 박막들의 PL 스펙트럼은 Fig. 8에 나타내었고, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 더 높은 온도에서 열처리하여 공액 길이가 길어진 bulk 박막의 PPV는 그에 따라 PL 방출 파장 (λ_{em})도 길어졌으며 분포가 좁고 진동 모드 (vibrational mode)가 뚜렷이 구분되는 스펙트럼을 나타내었다. 그러나 SA 박막들은 공액 길이에 관계없이 거의 같은 PL 스펙트럼을 보이며, 그 위치와 모양도 bulk 박막들의 것과는 크게 다르다.

지금까지 문헌에 보고된 바에 의하면, 완전한 공액 구조 (fully conjugated structure)의 PPV는 측면 길이가 약 250~300 Å 인 결정을 형성하여 각 사슬 간의 거리가 약 3.58 Å에 불과한 밀집된 구조를 갖는 것으로 알려져 있다.²³⁻²⁶ 이러한 정렬된 사슬간에는 π -전자 궤도의 중첩이 가능하여, PL 과정에 의해 한 사슬에서 생성된 singlet exciton이 주변의 더 안정한, 즉 더 긴 공액 구조의 사슬로 이동할 수 있다. 사슬간 π -전자 궤도의 중첩으로 인한 exciton의 이동은 PPV의 실질적인 공액 길이를 증가시켜 에너지 준위차 (energy band gap)를 감소시킨다. 또한 진동 모드가 구분되지 않으며 넓은 파장 분포를 보이는 UV/VIS 스펙트럼에 비해 진동 모드가 뚜렷이 나타나고 상대적으로 좁은 분포의 PL 스펙트럼이 관찰된

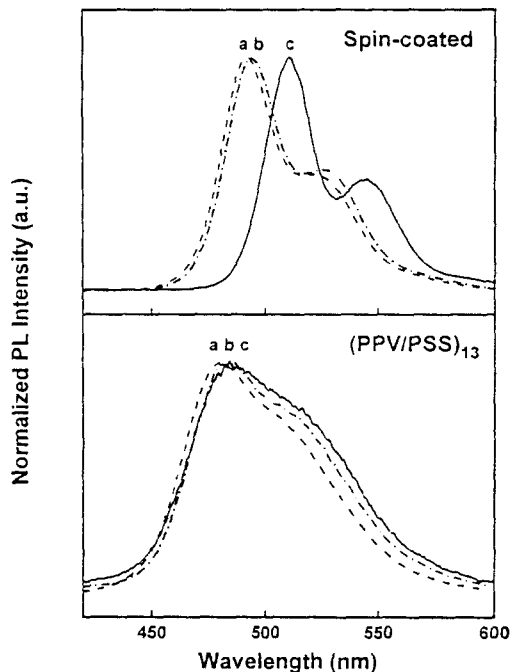


Figure 8. Normalized PL spectra of 13 bilayers of PPV/PSS and spin-coated PPV films after annealing at different temperatures for 1hr: (a) 80 °C, (b) 120 °C, and (c) 230 °C. Excitation wavelength is 400 nm.

다. 하지만 Fig. 7과 8의 spin-coating한 PPV 박막은 열전환 중 생성되어 촉매 역할을 하는 HCl을 효과적으로 잡아두기에는 짧은, 약 100 Å의 두께이어서 두꺼운 박막보다 PPV 사슬간의 정렬과 실질적인 공액 길이가 상대적으로 제한받는 것으로 보인다. 따라서 완전한 공액 구조의 PPV보다는 짧은 공액 길이를 가지며, 그로 인해 PL에 나타나는 $S_1 \rightarrow S_0$ 천이 중 약 511 nm에서의 0→0 모드가 약 545 nm에서의 0→1 모드보다 더 강하게 나타난다.^{25,27} 하지만 각각의 진동 모드가 뚜렷이 나타나고 공액 길이 분포에 비해 좁은 PL 스펙트럼을 보여, 사슬간의 exciton 이동은 상당히 활발한 것으로 보여진다. SA 박막의 경우에는, 박막 적층 과정 중에 부여된 물리적 또는 광전자적 제한 요소들이 열전환 후 공액 길이 분포뿐만 아니라 PPV 사슬간 exciton 이동에도 큰 영향을 준 것으로 생각된다.

SA 박막은 PPV층과 PSS층이 교대로 적층된 다층 구조로 이루어져 있다. PPV와 마찬가지로 PSS

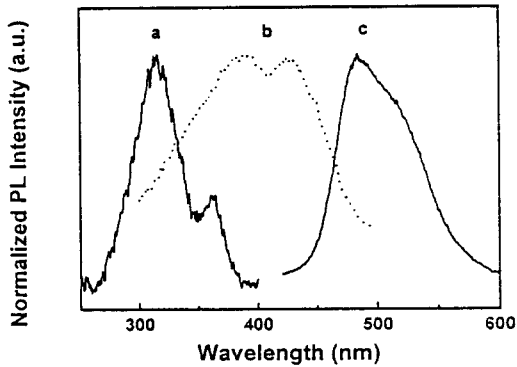


Figure 9. Normalized PL spectra of spin-coated PSS and 13 bilayers of PPV/PSS films after annealing at 230 °C for 1 hr: (a) excitation spectrum for spin-coated PSS film, (b) excitation spectrum for PPV/PSS film, and (c) emission spectrum (excited at 400 nm) for PPV/PSS film.

도 PL 현상을 나타내지만 공액 구조를 갖고 있지 않아 그 전자적 에너지 준위가 PPV보다 높다. Fig. 9에 spin-coating한 PSS bulk 박막과 PPV/PSS SA 박막의 여기(excitation) 및 방출(emission) PL을 나타내었다. SA 박막의 PL 측정을 위해 사용한 400 nm의 여기광은 PSS의 흡수 영역에 속하지 않으므로 박막내의 PPV만 여기시킨다. 따라서 SA 박막의 PL은 PPV만의 것이며, 또한 PPV로부터 방출된 빛은 PSS의 흡수 영역보다 낮은 에너지이므로 PPV에서 PSS로의 단순한 에너지 전달(energy transfer) 현상은 일어나지 않는다.^{18,19} 또한 PSS의 에너지 준위가 높기 때문에 PPV에서 생성된 exciton의 이동 경로를 제공할 수 없다. Bulk와 SA 박막에서의 서로 다른 exciton 이동 양상을 Fig. 10에 개략적으로 나타내었다. 즉 PPV로만 이루어져 exciton의 이동이 자유로운 bulk 박막과는 달리, SA 박막 내 PPV에서 생성된 exciton은 주변에 더 긴 공액 구조를 갖는 다른 PPV로의 이동이 장애 요소인 PSS에 의해서 제한받게 되는 것이다.^{14,15} 이러한 제한된 exciton 이동 양상 때문에 SA 박막은 bulk 박막의 것보다 그 분포가 넓고 진동 모드도 구분되지 않은 PL 스펙트럼을 나타내는 것으로 추정된다.

앞서 설명한 바와 같이 PL 스펙트럼의 방출 파장 및 그 분포는 PPV가 가지고 있는 공액 길이의 분포와 사슬간 exciton 이동의 정도에 의해서 결정된다.

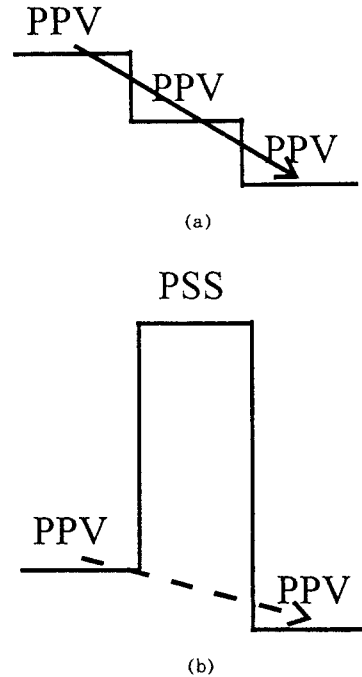


Figure 10. Schematic energy-level diagrams for both spin-coated PPV and self-assembled PPV/PSS films: (a) spin-coated film, (b) self-assembled film. The arrows represent the exciton migrations between PPV chains (or layers), which are, in case of the self-assembled films, hindered by photoelectronic barriers, namely PSS chains (or layers).

하지만 공액 길이에 관계없이 거의 동일한 PL을 나타내는 것으로 관찰된 PPV/PSS 박막의 방출 파장 및 그 분포는 exciton 이동의 정도에 의해서만 거의 결정되는 것으로 보인다. 즉 짧은 공액 길이보다는 사슬간 exciton 이동의 제한 때문에 bulk 박막에 비해 단파장쪽으로 이동한, 넓은 파장 영역의 PL 스펙트럼이 나타나는 것이다. 따라서 exciton 이동 양상을 결정할 수 있는 SA 박막내 PSS층의 물리적 또는 광전자적 상태를 적층 조건을 통하여 조절하거나, 다른 음이온 고분자 전해질을 이용한다면 전체 SA 박막의 PL 스펙트럼을 변화시킬 수 있을 것으로 보인다. 또한 비공액 구조의 단량체와 공중합시켜 공액 길이를 줄이거나, 주사슬상에 곁사슬을 붙여 사슬간의 정렬을 깨뜨림으로써 PPV의 PL 스펙트럼을 단파장쪽으로 이동시키는 방법에 비해 SA 방법은 더

욱 용이하고 다양한 PL 스펙트럼의 조절을 가능하게 해줄 것으로 기대된다.

결 론

정전기적 인력을 이용하여 적층한 PPV 선구체와 PSS의 SA 다층 박막은 거의 적층 초기 단계부터 안정된 박막 성장 양상을 보여주었다. 매 적층 단계마다 거의 일정한 양의 고분자가 흡착되었으며, 안정한 박막 성장이 최소한 40층까지 유지됨을 확인하였다.

Spin-coating한 bulk 박막과의 비교 결과, SA 박막의 구조가 열처리 후 PPV의 공액 길이 및 광전자적 특성에 큰 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. Bulk PPV 박막의 경우에는 열전환이 진행됨에 따라 공액 길이가 증가하며, 동시에 PPV 사슬간의 정렬도 좋아져서 exciton 이동이 활발히 이루어진다. 반면 SA 박막에서는 흡착 과정 중 부여된 제한된 사슬 구조가 열전환 후의 공액 길이와 그 분포를 제한하는 물리적 요소로 작용하였다. 또한 SA 박막내에 함께 존재하는 PSS가 PPV간의 exciton 이동을 방해하여 bulk 박막에 비해 단파장쪽에 위치하며 넓은 분포를 갖는 PL 스펙트럼이 관찰되었다. 따라서 적층 조건의 조절을 통해 박막의 구조를 바꿈으로써 SA 박막의 거시적 광전자적 특성을 물리적으로 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (ISRC 96-E-4044)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
2. J. L. Bredas and R. R. Chance, Ed., "Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics", Kluwer Academic, Dordrecht, 1990.
3. W. R. Salaneck, I. Lundstrom, and B. Ranby, "Conjugated Polymers and Related Materials", Oxford, New York, 1993.
4. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holms, *Nature*, **347**, 477 (1990).
5. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavettler, N. Colaneri, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477 (1992).
6. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science*, **273**, 884 (1996).
7. J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachivili, T. J. McCarthy, R. Murray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, and H. Yu, *Langmuir*, **3**, 932 (1987).
8. A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic, San Diego, 1991.
9. G. Roberts, Ed., "Langmuir-Blodgett Films", Plenum, New York, 1990.
10. Y. Lvov, G. Decher, and H. Mohwald, *Langmuir*, **9**, 481 (1993).
11. J. -D. Hong, G. Decher, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **210/211**, 831 (1992).
12. G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Consgrrove, and B. Vincent, Eds., "Polymers at Interfaces", Chapman & Hall, London, 1993.
13. M. Ferreira and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **28**, 7107 (1995).
14. H. Hong, M. Tarabia, H. Chayet, D. Davidov, E. Z. Faraggi, Y. Anvy, R. Neumann, and S. Kirstein, *J. Appl. Phys.*, **79**, 3082 (1996).
15. M. Onoda and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4456 (1995).
16. R. W. Lenz, C. C. Han, J. D. Stenger-Smith, and F. E. Karasz, *J. Polym. Sci. (A), Polym. Chem.*, **26**, 3241 (1988).
17. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. E. Karasz, R. W. Lenz, and S. Antoun, *Polymer*, **28**, 570 (1987).
18. J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", Plenum, New York, 1984.
19. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings, Menlo Park, 1978.
20. R. O. Gray, U. Baier, C. Bubeck, and K. Mullen, *Adv. Mater.*, **5**, 561 (1993).
21. S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, and M. E. Galvin, *Science*, **269**, 376 (1995).
22. S. Jacobs, W. Eevers, G. Verreyt, H. J. Geise, A. De Groot, and R. Dommissie, *Synth. Metals*, **61**, 189

- (1993).
23. S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bassler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, and A. B. Holms, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 247 (1993).
 24. J. D. Stegner-Smith, R. W. Lenz, and G. Wegner, *Polymer*, **30**, 1048 (1989).
 25. K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, and A. B. Holms, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 7155 (1993).
 26. D. D. C. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1389 (1987).
 27. P. L. Burn, A. B. Holms, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, and R. H. Friend, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 32 (1992).