

액정성 고분자 블렌드의 편발광

김영철[†] · 조현남 · 김동영 · 홍재민 · 송남웅* · 김동호* · 김정엽

한국과학기술연구원 정보재료소재연구센터, *한국표준과학연구원 분광연구그룹

(1999년 10월 8일 접수)

Polarized Light Emission of Liquid Crystalline Polymer Blends¹

Young Chul Kim[†], Hyun Nam Cho, Dong Young Kim, Jae-Min Hong,

Nam Woong Song*, Dongho Kim*, and Chung Yup Kim

Polymer Materials Laboratory, Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**Characterization and Spectroscopy Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science,*

P.O. Box 102, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : yckim@kist.re.kr

(Received October 8, 1999)

요약: 액정성을 가지는 플로렌계 발광고분자에 비액정성 플로렌계 발광고분자를 첨가한 블렌드를 제조하여 에너지전달 효과와 흡광 및 발광 이방성에 대하여 고찰하였다. 비액정성 고분자를 액정성 고분자에 0.5 wt% 첨가하고 360 nm로 여기한 결과, 420 nm에서 관찰되었던 액정성 고분자의 발광피크는 거의 사라졌으며 대신 비액정성 고분자에 의한 480 nm에서의 새로운 발광피크가 관찰되었다. 블렌드 시료의 480 nm 발광은 비액정성 고분자가 2.0 wt% 첨가되었을 때 가장 강했으며, 발광강도는 블렌딩 이전의 각 고분자보다 13배 증가하였다. 블렌드내의 분자들을 마찰 폴리이미드 기판상에서 가열-냉각시켜 배향시키면 시료의 발광 이방성과 order parameter는 각각 2.0 및 0.25를 나타내었다. 시간 상관 단광자 계수법 (TCSPC)에 의해 고찰한 결과, 마찰 폴리이미드 기판상에서의 배향에 의해 두 발광고분자간의 에너지전달에 필요한 시간은 93 ps만큼 단축되며 에너지전달 효율은 9% 증가함을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Fluorene-based light emitting polymer blends with liquid crystalline characteristics were studied on effective energy transfer and dichroic characteristics. Incorporating 0.5 wt% of the non-liquid crystalline into the liquid crystalline polymer suppressed the PL emission at 420 nm on photoexcitation at 360 nm, but generated a new PL emission of the non-liquid crystalline polymer at 480 nm. The highest PL intensity at 480 nm, which was 13 times stronger than those of the two polymers before blending, was observed for a blend with 2.0 wt% of the non-liquid crystalline polymer. When the molecules of the blends were aligned on a rubbed polyimide surface by a heating-cooling process, the dichroic ratio and the order parameter were 2.0 and 0.25, respectively. Time-correlated single photon counting (TCSPC) study revealed that the time required for energy transfer between the two chromophores was shortened by 93 ps when the blends were aligned on the rubbed polyimide surface by the heating-cooling process. The thermal treatment also enhanced the energy transfer efficiency by 9%.

Keywords: photoluminescence, polarized light emission, liquid crystalline polymer blend, energy transfer, time-correlated single photon counting (TCSPC).

서 론

1990년대에 들어서 활발히 이루어진 공액계 고분자에 대한 연구의 중요업적 중 하나는 광 또는 전기여기에 의한 발광현상의 발견이다.¹ 발광고분자는 분자설계를 통해 발광파장의 조절이 가능하고,^{2,3} 고분자의 우수한 가공성을 이용하여 발광면적을 넓힐 수 있는 장점을 가진다.³ 또한, 여기를 위해 π - π^* 전이만을 필요로 하므로 여기에너지가 낮으며 흡광계수가 10^5 cm^{-1} 이상으로 높아서,⁴ 다이오드,⁵ 발광다이오드(LED),¹ 포토다이오드,⁶ 트랜지스터,⁷ 발광전기화학셀⁸ 등 정보 전자재료를 비롯한 레이저용⁹ 재료로까지의 폭 넓은 활용이 기대되고 있다.

광정보의 처리, 표시, 및 저장은 주로 선편광 또는 원편광화된 빛에 의해 이루어지는데,¹⁰ 발광고분자는 광여기 또는 전기여기에 의한 발광소자의 재료로 사용할 수 있다. 선편광을 얻기 위해서 발광고분자는 흡광이방성을 가져야 하며 이는 발광고분자의 배향에 의해 이루어진다. 현재까지 알려진 배향방법으로는 연신¹¹ 또는 마찰처리¹² 의한 기계적인 배향법과 Langmuir-Blodgett (LB)막,¹³ epitaxial growth¹⁴ 및 액정배향성을¹⁵⁻¹⁹ 이용하는 자발적 배향법 등이 있다. 그러나 연신법으로는 $1 \mu\text{m}$ 이하의 얇은 막을 넓고 균일하게 제조하는 것이 매우 어려우며 전기여기가 가능한 발광소자를 제조하는 공정이 복잡할 뿐만 아니라 막 두께가 커지면 매우 높은 인가전압이 필요하다. 마찰배향법도 발광소자용 박막(두께 약 100 nm)의 경우에는 막두께의 균일도 조절과 박리의 방지가 어려우며, LB막의 이용은 성능면에서는 우수하나 대량생산에는 한계를 가진다.¹⁵ 올리고머인 *p*-sexiphenyl을 단결정 위에 vapor deposition시켜 epitaxial 필름을 얻는 방법도¹⁴ 필름을 분리하여 사용해야 하는 불편함이 있다.

따라서 액정배향성을 이용한 자발배향법이 가장 광범위하게 사용되는 방법이다. 선편광을 얻기 위해서는 마찰처리된 액정배향막 위에 고분자 또는 저분자 액정을 배향시키는데, 액정분자가 발광성을 가지는 경우와,^{15,16} 발광성을 가지지는 않으나 도핑된 염료를 배향시키는 호스트로 사용되는 경우로¹⁷ 나눌 수 있다. 원편광을 얻기 위해서는 키랄 네마틱 액정고분자를 이용하며, 이 경우에도 액정자체가 발광성을 가지는

경우와^{16,18} 도핑된 염료가 발광하는 경우가¹⁹ 있다. 현재까지 발표된 연구결과들 중 액정성 발광고분자로 사용된 물질들은 poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)계,¹⁸ polythiophene (PTh)계,¹⁶ poly(*p*-phenylene) (PPP)계,¹⁶ 및 poly(di-octylfluorene)으로¹⁵ 한정되어 있다.

한편, Weder 등은¹¹ 초고분자량 폴리에틸렌에 PPV계 고분자 유도체를 소량 혼합하여 연신시킨 결과 최대 22의 광발광 비등방성 (photoluminescence anisotropy)을 얻었는데, 광발광 효율을 높이기 위해 coumarin계 염료로부터의 에너지전달 현상을 이용하였다. 밴드갭이 큰 에너지 공여체는 상대적으로 밴드갭이 작은 에너지 수용체에 쌍극자-쌍극자간의 여기 에너지를 전달할 수 있으며, 이 때에는 공여체의 비발광성 소멸과정 (non-radiative decay)이 없어지므로 발광효율을 크게 높일 수 있다.^{11,20,21}

본 연구에서는 광발광성 주쇄형 액정고분자와 비액정성 광발광 고분자와의 블렌드를 액정배향막 위에서 자발배향시킨 후 흡광 및 발광 이방성을 고찰하였다. 이 블렌드 시스템은 액정성 발광고분자의 발광스펙트럼이 비액정성 발광고분자의 흡수 스펙트럼과 중첩되도록 설계되었으며, 분자들이 서로 평행하게 인접하여 배향된 액정 블렌드 시스템은 효율적인 에너지전달 환경을 제공할 것이 예측된다. 따라서 이와 같이 인접하여 나란히 배향된 두 고분자 사이에서의 에너지전달 현상을 시간상관 단광자 계수 (time-correlated single photon counting, TCSPC) 장치를²² 사용하여 고찰하였다.

실 험

고분자 합성. 발광성 주쇄형 액정고분자인 poly(2,7-bis(*p*-styryl)-9,9'-di-*n*-hexylfluorene sebacate) (PBSDHFS)의 중합과정은 다음과 같다. 질소 분위기 하에서 교반기와 환류콘덴서가 있는 500 mL 플라스크에 2,7-dibromo-9,9'-di-*n*-hexylfluorene² 49.2 g (0.1 M), triethylamine 22.2 g (0.22 M), palladium (II) acetate 224 mg (1.0 mm), 그리고 tri-*o*-tolylphosphine 1.83 g (6.0 mm)을 200 mL의 dimethylformamide에 용해시킨 후 120 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 상온으로 냉각된 반응액을 1.5 L의

2.0 N 염산수용액에 떨어뜨려 침전시키고 여과한 후, 물과 ethyl ether를 사용하여 추출하였다. 유기층을 분리하여 건조시키고 ethyl acetate/hexane (1:2) 혼합용매로 2회 재결정하여 46.5 g의 2,7-bis(*p*-acetoxystyryl)-9,9'-di-*n*-hexylfluorene을 71%의 수율로 얻었으며, 이 물질의 녹는점은 149-150 °C였다. ¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.07 (m, 22H, CH₂ 및 CH₃), 1.98-2.06 (m, 4H 및 CCH₂), 2.31 (s, 2H 및 COCH₃), 7.08-7.68 (m, 18H, vinyl, 및 aromatic). 상기 중간체를 methanol 용액에서 KOH로 반응시켜 2,7-bis(*p*-hydroxystyryl)-9,9'-di-*n*-hexylfluorene을 제조하였다 (수율: 95%, 녹는점: 96-97 °C). ¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.67-1.16 (m, 22H, CH₂ 및 CH₃), 1.96-2.04 (m, 4H 및 CCH₂), 4.92 (s, 2H 및 OH). Sebacoyl chloride (Aldrich)와 toluene은 각각 분별증류 및 sodium에서의 증류를 통해 정제하여 사용하였다. 질소 분위기 하에서 교반기가 있는 50 mL 플라스크에 2,7-bis(*p*-hydroxystyryl)-9,9'-di-*n*-hexylfluorene 2.28 g (4.0 mm)과 sebacoyl chloride 0.96 g (4.0 mm)을 toluene 30 mL에 녹인 후 120 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응온도를 상온으로 낮춘 후 반응액을 교반되고 있는 1 L의 methanol에 서서히 떨어뜨리면 중합체가 석출된다. 석출된 고체를 여과한 후 chloroform에 녹이고 다시 methanol에 재침전시켜 얻어진 고체를 methanol로 세척한 후 40 °C 진공오븐에서 충분히 건조시켜 2.45 g의 미색 고체를 얻었다. 이 중합체를 tetrahydrofuran 용매에서 polystyrene standard를 사용하여 gel permeation chromatography (GPC)에 의해 질량평균 분자량과 분자량분포를 측정한 결과 각각 17500 및 3.85였다. ¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.73-2.59 (br, m, CH₃ 및 CH₂), 7.09-7.64 (br, m, vinyl 및 aromatic). 비액정성 발광고분자인 poly(9,9'-di-*n*-hexylfluorenediylvinylene-*alt*-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV)은 PBSDFHS의 구조 중 spacer를 제외한 나머지 구조가 같아 상용성이 기대되며 PBSDFHS의 발광을 흡수할 수 있는 밴드갭의 고분자로서 선택되었는데, 그 합성과정은 전 논문에 기재된 바와 같다.²³

시료제조 및 분석. 합성된 PBSDFHS와 PDHFPPV의 분자구조는 Figure 1과 같으며, 액정성 고분자인

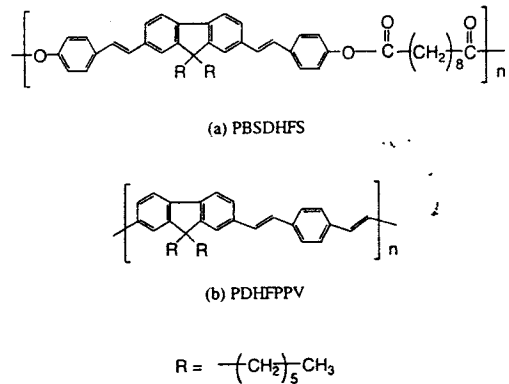


Figure 1. Chemical structure of (a) poly(2,7-bis(*p*-styryl)9,9'-di-*n*-hexylfluorene sebacate) (PBSDFHS) and (b) 9,9'-di-*n*-hexylfluorenediylvinylene-*alt*-1,4-phenylenevinylene) (PDHFPPV).

PBSDFHS의 열적 특성은 Perkin Elmer사의 differential scanning calorimeter (DSC), Pyris 1을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 이들을 chlorobenzene에 용해시켜 중량비가 각기 다른 PDHFPPV/PBSDFHS 블렌드 용액을 제조하였다. 이 용액을 0.2 μm Teflon 필터로 여과한 후, 6.5 cm²의 마찰 폴리이미드 기판 (오리온 전기주식회사 제공) 상에 1000 rpm의 속도로 spin casting하여 두께 약 75 nm의 액정성 발광고분자 블렌드 박막을 형성시켰다. 이 기판을 아르곤으로 충전된 glove box내에서 125 °C로 가열하고 3분간 방치하였다가 2.0 °C/min의 속도로 냉각하였으며, 열처리 전후의 모폴로지 변화를 Leitz Ortholux II 편광 현미경을 통하여 관찰하였다. 열처리된 액정성 발광고분자 블렌드 박막의 흡광이방성은 Hewlett Packard사의 8452A diode array spectrophotometer와 rotating holder에 부착된 Oriel사의 UV linear dichroic polarizer를 함께 사용하여 측정하였다. 또한 시료들의 광발광 스펙트럼 및 발광이방성은 ISS사의 PC1 photon counting spectrofluorometer를 사용하여 질소 분위기 하에서 측정하였으며, 이때 grating에 의한 영향은 CVI Laser Corp.사의 depolarizer를 사용하여 제거하였다.

Time-correlated Single Photon Counting (TCSPC) 실험. 액정성 발광고분자 블렌드 내에서의 에너지전달 현상을 고찰하기 위해 TCSPC 장치를²²

사용하였다. CW argon ion laser (BeamLok 2060, Spectra-Physics)에 의해 펌핑되는 rhodamine 6G laser는 파장 606 nm, 펄스폭 10 ps, 그리고 평균출력이 35 mW인 mode locked laser pulse를 방출하며, 이 laser를 α -BBO 결정을 통해 frequency doubling 하여 얻은 303 nm의 laser로 시료를 여기시켰다. 시료에서 방출되는 빛은 여기광 방향의 수직방향으로 렌즈를 통해 집속한 후, 측정하고자 하는 파장으로 조절된 monochromator (Jobin-Yvon HR320)를 거쳐 photomultiplier tube (Hamamatsu R2809U)로 검출하였다. 검출된 신호는 wide-band amplifier (Philips Scientific)를 통해 증폭된 후, quad constant fraction discriminator (Tennelec), time-to-time amplitude converter (Tennelec), photon counter (Ortec), 및 multi-channel analyzer (Tennelec/Nucleus)를 거쳐 최종적으로 컴퓨터에 기록되었다.

결과 및 고찰

PBSDHFS는 Figure 2의 DSC thermogram에 나타난 바와 같이 유리전이온도(T_g)가 48 °C이며 동방화온도(T_{NI})는 103 °C였다. 그러나 마찰 폴리이미드 기판상에 형성된 PBSDHFS 박막을 편광현미경으로 관찰한 결과 액정 모폴로지가 발견되지 않았는데, 이는 액정 도메인의 크기가 매우 작으며, spin casting시 용매의 증발속도가 너무 빨라서 마

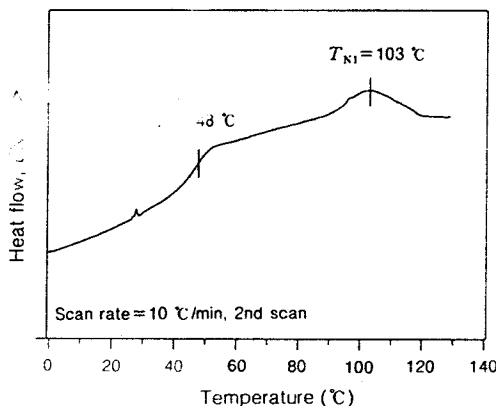


Figure 2. DSC thermogram of PBSDHFS.

찰 폴리이미드 상에서도 각 도메인의 액정 director가 마찰방향을 따라 쉽게 배향할 수 없었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 시료를 아르곤 분위기 하에서 125 °C에서 3분간 가열하고 2.0 °C/min의 속도로 냉각한 결과 네마틱 액정상을 관찰할 수 있었으며, 폴리이미드 기판의 마찰방향이 polarizer 및 analyzer와 각각 $\pm 45^\circ$ 를 이룰 때 투광도가 최대가 되어 PBSDHFS 분자들은 마찰방향에 따라 배향하고 있음을 알 수 있었다. PBSDHFS에 0.05~2.0 wt%의 PDHFPPV를 첨가한 블렌드 박막은 편광현미경 하에서 높은 액정배향성을 보였으나 PDHFPPV의 첨가량이 2.0 wt%를 초과하면 액정배향성이 감소하기 시작하여 10.0 wt%에 이르면 거의 없어지는 것으로 관찰되었다.

Figure 3은 PBSDHFS와 PDHFPPV 박막의 흡광 및 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 360 nm에서 각 시료의 흡광도는 약 6~16% 정도 감소하였으나 블렌드 비율에 따르는 흡광도의 변화 양상은 열처리 전과 비슷하였다. PBSDHFS는 360 nm의 파장으로 여기시켰을 때 420 및 445 nm에 두 피크를 가진 400~500 nm 파장대의 빛을 발하며, 445 nm의 피크는 진동성 피크로서 이 물질의 분자들이 높은 배향성을 가졌음을 나타낸다. PDHFPPV는 350~460 nm 대의 빛을 흡수하여 (흡광 피크는 430 nm) 발광 피크가 약 480 nm인 빛을 방출한다. 따라서

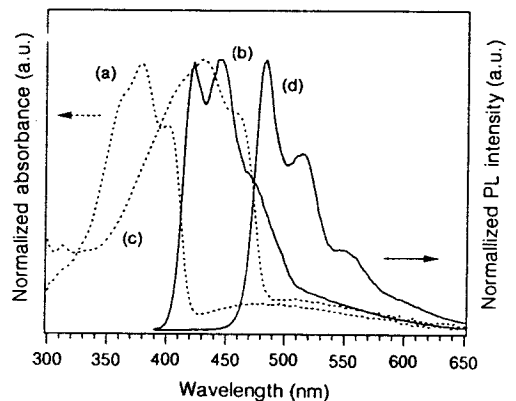


Figure 3. Electronic absorption (Abs.) and photoluminescence (PL) spectra of PBSDHFS and PDHFPPV; (a) Abs. and (b) PL of PBSDHFS, (c) Abs., and (d) PL of PDHFPPV. Photoexcitation wavelength=360 nm.

PBSDHFS의 광발광 피크는 PDHFPPV의 흡광 피크와 중첩되므로 두 고분자를 혼합한 후 밴드갭 에너지가 큰 PBSDHFS를 광여기시키면 에너지가 PDHFPPV로 전달될 수 있는 Förster 쌍극자-쌍극자형 에너지 전달의^{21,22} 필요조건을 갖추고 있다.

소량의 에너지 수용체 (PDHFPPV)가 첨가된 블렌드 박막을 공여체 (PBSDHFS)의 흡수파장으로 여기시키면 발광강도가 급격히 증가하는 것을 Figure 4에 나타내었다. 수용체의 농도가 2.0 wt%인 블렌드 박막의 발광강도는 수용체를 직접 여기할 때보다 약 13배 강한 것으로 나타났다. 그러나 PDHFPPV의 농도가 2.0 wt%를 초과하면 블렌드 박막의 발광강도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 공여체에서 수용체로 전달되는 에너지의 양이 상대적으로 작을 뿐 아니라 수용체의 농도가 증가함으로써 엑시톤의 국지화 (confinement)가 어려워지며, 따라서 수용체 내에서의 엑시톤-엑시톤 소멸이 이루어질 기회가 증가하여 엑시톤이 비발광소멸하기 때문일 것으로 생각된다.

이 블렌드 시스템에서는 0.02 wt%만의 PDHFPPV가 첨가된 시료의 스펙트럼이 PBSDHFS와 PDHFPPV 각각에 의한 스펙트럼들을 합한 것과 같은 모습을 보여주었으며 PDHFPPV의 농도가 0.5 wt%에 이르면 PDHFPPV 박막만의 스펙트럼으로 변화하였다. 이 결과는 매우 작은 양의 에너지 수용체만 존재하여도 에너지전달은 용이하게 일어날 수 있다는 것을 의미하며, 불순물에 의한 여기에너지의

quenching과 관련하여서도 주목할만한 현상이다. 수용체의 농도가 낮아지면 발광 피크가 짧은 파장쪽으로 이동하는데 이는 희석효과에 의한 것이다.

Chlorobenzene에 녹인 2.0% 블렌드 용액을 마찰 폴리이미드 기판 위에 캐스팅한 박막의 흡광도는 입사광의 편광방향과 관계없이 거의 일정하였다. 이는 각 액정 도메인이 내부적으로는 일정한 배향질서를 가지고 있으나 도메인에 따라 nematic director의 방향이 서로 다르기 때문이다. 이 박막을 액정블렌드의 동방화온도 이상으로 가열-서냉하면 입사광의 편광방향에 따라 서로 다른 흡광도를 나타내었으며, 따라서 각 도메인의 nematic director들이 폴리이미드 기판의 마찰방향을 따라 재배열하는 것을 알 수 있었다. PDHFPPV의 농도가 2.0 wt%인 액정고분자 블렌드 박막을 열처리하여 배향시킨 후, 편광을 조사하여 얻어지는 흡광 스펙트럼들을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 inset에서 보는 것과 같이 입사광의 편광방향과 액정블렌드 박막의 배향방향이 이루는 각도 (θ)가 0 및 90도일 때 각각 최대 및 최저의 흡광도가 기록되었으며 흡광도의 변화는 cosine 곡선을 따랐다. 또한 nematic director에 대한 평행방향의 흡광도 ($A_{\parallel}$)와 수직방향의 흡광도 ($A_{\perp}$)의 비인 absorption dichroic ratio (DR_{Abs})는 2.0이었다. 블렌드내 PDHFPPV 농도의 변화에 따르는 흡광 이방성의 변화를 도시하면 Figure 6과 같은데, 소량의

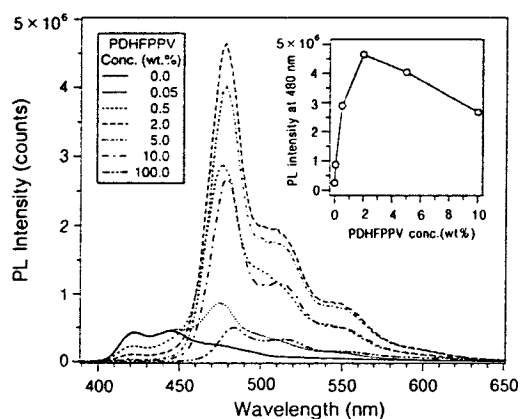


Figure 4. Spectra of PBSDHFS/PDHFPPV blend films with different blend ratios before thermal treatment. Photoexcitation wavelength = 360 nm.

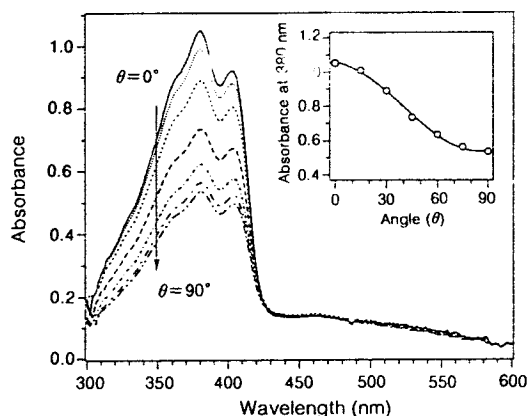


Figure 5. Anisotropic absorption of PBSDHFS/PDHFPPV(98/2) blend film aligned by thermal treatment. θ is the angle between the incident polarization and the rubbing directions.

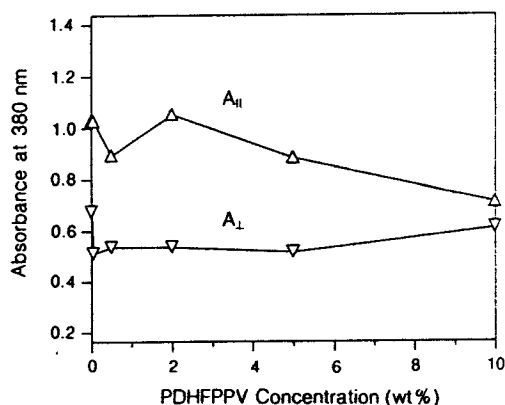


Figure 6. Changes in the parallel ($A_{||}$) and perpendicular absorbances ($A_{\perp}$) of thermally treated PBSDHFS/PDHFPPV blend films as a function of PDHFPPV concentration.

PDHFPPV 첨가시 (1.0 wt% 이하) 평균 흡광도가 감소하는 것은 $A_{\perp}$ 의 감소에 기인하는 것으로 관찰되었다. 그 후 PDHFPPV의 농도가 2.0 wt%로 증가하면 액정배향성이 크게 저하되지 않은 상태에서 에너지전달이 최대로 일어나므로 $A_{||}$ 의 증가에 힘입어 블렌드 박막의 흡광 이방성은 최대값을 나타내었다. 그러나 PDHFPPV의 농도가 더욱 증가하면 흡광 이방성은 다시 감소하는 것으로 관찰되었으며 이는 PDHFPPV의 첨가에 의해서 액정성이 감소하기 때문일 것이다.

발광성 액정블렌드 박막의 조성변화에 따르는 발광 이방성의 변화는 Figure 7에 나타난 바와 같다. 발광 이방성과 발광강도 모두 PDHFPPV의 농도가 2.0 wt%일 때 최대값을 나타내는데, 이는 이 조성에서 액정성이 잘 유지되고 있으며 에너지전달이 가장 효율적으로 일어났기 때문인 것으로 판단된다. PDHFPPV의 농도가 더욱 증가하면 액정배향성의 저하와 상분리로 인해 발광 이방성과 발광강도가 저하되는 경향을 보였다.

Figure 8은 발광성 액정블렌드 박막 (PSDHFS/PDHFPPV=98/2)을 360 nm의 편광으로 여기시킬 때 방출되는 광발광의 이방성을 나타내는 스펙트럼이다. 액정배향 방향을 기준으로 여기광의 편광방향을 평행 또는 수직으로 하고 ($\theta=0, 90^\circ$) 방출광의 평행 및 수직 성분 ($\phi=0, 90^\circ$)을 측정한 결과, 배향

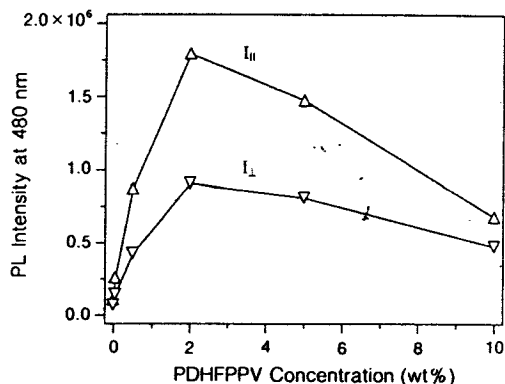


Figure 7. Changes in the parallel ($I_{||}$) and perpendicular PL intensities ($I_{\perp}$) of thermally treated PBSDHFS/PDHFPPV blend films as a function of PDHFPPV concentration. Photoexcitation wavelength = 360 nm.

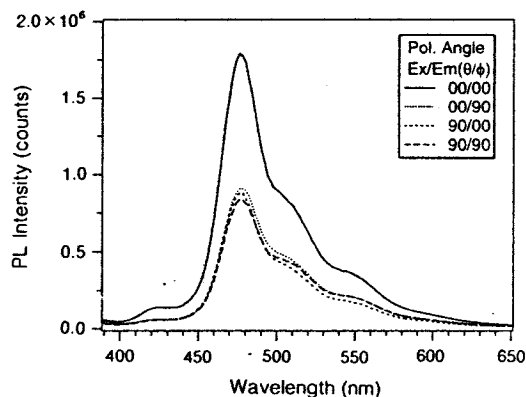


Figure 8. Anisotropic PL of PBSDHFS/PDHFPPV (98/2) blend film. θ is the angle between the incident polarization and the rubbing direction, and ϕ is the angle of emission polarization. Photoexcitation wavelength = 360 nm.

방향과 평행방향으로 여기하였을 때 평행방향의 발광 ($I_{\theta/\phi}=I_{0/0}=I_{||}$)은 수직방향의 발광 ($I_{\theta/\phi}=I_{0/90}=I_{\perp}$)에 비해 2.0배가 강하게 나타났다. 따라서 이 시료의 photoluminescence dichroic ratio (DR_{PL})는 DR_{Abs} 와 같은 값인 2.0이며, 이는 흡광 이방성이 발광 이방성과 직접적인 관계가 있음을 의미한다. 이 시료의 order parameter, S_{PL} 를 $S_{PL}=(I_{||}-I_{\perp})/(I_{||}+2I_{\perp})$ 의 관계식²⁴ 이용하여 계산하면 0.25이다. 한편 배향방향과 수직방향으로 여기하였을 때에는 방

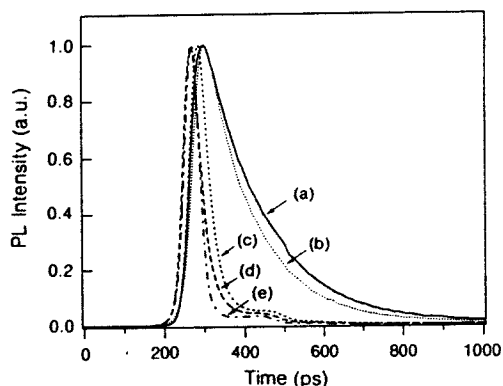


Figure 9. Time-resolved PL decay profiles of thermally treated PBSDFHS and PBSDFHS/PDHFPPV (98/2) blend films on rubbed (RPI) or unrubbed polyimide film (UPI). Specimens were photoexcited with a 303 nm laser pulse and the donor (PBSDFHS) emission at 420 nm was recorded as a function of time. (a) PBSDFHS on UPI, (b) PBSDFHS on RPI, (c) blend on UPI, (d) blend on RPI, and (e) internal response function.

출광의 이방성이 거의 관찰되지 않았으며, 발광강도는 $I_{90/0}$ 및 $I_{90/90}$ 모두 $I_{0/90}$ ($I_{\perp}$)과 비슷하거나 약간 낮게 측정되었다.

발광성 액정블렌드내에서 일어나는 에너지전달 현상을 고찰하기 위하여 303 nm의 펄스 레이저로 PBSDFHS, PDHFPPV, 및 블렌드 (PBSDFHS/PDHFPPV=98/2)의 박막을 여기시킨 후, 에너지공여체인 PBSDFHS의 발광 (420 nm)과 에너지수용체인 PDHFPPV의 발광 (480 nm)이 시간에 따라 감쇄되는 과정을 TCSPC 장치를 사용하여 추적하였다. Figure 9는 마찰 또는 무마찰 폴리이미드 기판상에 형성된 PBSDFHS 및 블렌드 시료가 방출하는 420 nm 발광 (에너지공여체 발광)의 소멸과정을 나타내고 있으며, Table 1에는 이 소멸곡선들을 single- 또는 double-exponential decay곡선으로 fitting하여 계산된 각 시료의 발광 lifetime 및 에너지 전달효율 (E_t)을 나타내었다. 이로부터 에너지의 공여체와 수용체가 함께 존재하는 블렌드 시료의 경우 (τ_{DA})가 에너지공여체만 단독으로 존재하는 경우 (τ_D)에 비하여 현저히 빠른 속도로 발광소멸이 이루어지는 것을 알 수 있는데, 무마찰 폴리이미드 기판상의 시료는 에너지수용체의 존재로 인해 공여체의 발광

Table 1. Time-Resolved PL Spectral Data of Thermally Treated PBSDFHS and PBSDFHS/PDHFPPV(98/2) Blend Films on a Rubbed or an Unrubbed Polyimide Film

PL polymer	τ_D (ps) ^a	τ_{DA} (ps) ^a	E_t ^b
on unrubbed PI	123	31	0.75
on rubbed PI	111	18	0.84

^a τ_D and τ_{DA} are the lifetime of donor (PBSDFHS) emission at 420 nm in the absence and in the presence of acceptor (PDHFPPV). ^b Energy transfer efficiency defined as $1-(\tau_D/\tau_{DA})$.

lifetime이 123 ps에서 31 ps로, 마찰 폴리이미드 기판상의 시료는 111 ps에서 18 ps로 단축되었다. 에너지수용체가 없는 경우 PBSDFHS내에 형성된 엑시톤은 상대적으로 긴 lifetime을 가진 것을 알 수 있으며, 밴드갭이 낮은 에너지수용체가 인접해 있으면 발광 전에 여기에 에너지가 그곳으로 전달되므로 공여체의 발광이 급속히 소멸되는 것을 알 수 있다. 에너지흡수로 여기된 발광 chromophore가 relaxation하는 중에 내부전환 과정으로 에너지가 전달되는지 엑시톤이 형성된 후 에너지가 전달되는지는 확실치 않다. 또한, 마찰 폴리이미드 기판상에서 배향된 시료와 무마찰 폴리이미드 상에 도포된 시료의 에너지전달 현상 차이를 살펴보면, 마찰 폴리이미드상 시료의 발광 lifetime이 12~13 ps 가량 짧은 것을 알 수 있었다. 각 경우에 대하여 $1-(\tau_{DA}/\tau_D)$ 로 정의되는 에너지전달효율, E_t 를 계산한 결과 마찰 및 무마찰 폴리이미드 상의 시료들은 각각 0.84 및 0.75의 값을 나타내었으며 그 차이는 9%였다. 따라서 마찰 폴리이미드 기판상에서 배향된 시료는 무마찰 폴리이미드 상에 도포된 비배향 시료에 비해 빠른 에너지전달 속도를 가지는 것을 알 수 있는데 그 차이가 그리 크지는 않았다. 이는 무마찰 폴리이미드 상의 시료가 매우 미세한 폴리로메인 상으로 존재하며 nematic director의 방향이 각기 다르기는 하나 미세도메인내에서는 이미 액정배향성을 어느 정도 가지고 있기 때문이며, 폴리이미드 기판의 마찰효과는 이러한 도메인의 크기를 넓혀주고 nematic director들을 같은 방향으로 유도하는 것이라 생각된다.

Figure 10은 마찰 또는 무마찰 폴리이미드 기판상에 형성된 PDHFPPV 및 블렌드 시료가 방출하는 480 nm 발광 (에너지수용체 발광)의 소멸과정을 나타내고 있는데 모두 double-exponential decay곡

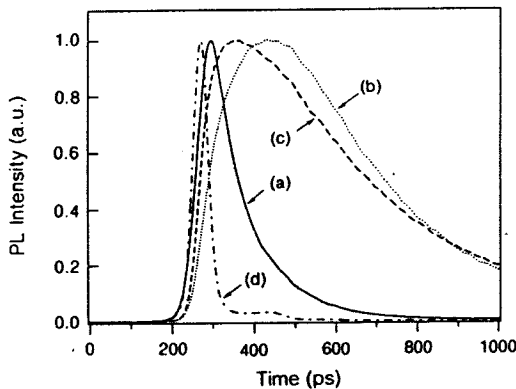


Figure 10. Time-resolved PL decay profiles of thermally treated PDHFPPV and PBS DHFS/PDHFPPV (98/2) blend films on rubbed (RPI) or unrubbed polyimide film (UPI). Specimens were photoexcited with a 303 nm laser pulse and the acceptor (PDHFPPV) emission at 480 nm was recorded as a function of time. (a) PDHFPPV on UPI or RPI, (b) blend on UPI, (c) blend on RPI, and (d) internal response function.

선을 따르는 것으로 나타났다. 에너지수용체인 PDHFPPV가 단독으로 존재하는 경우는 lifetime이 72 ps였으며, 여기광을 직접 흡수하여 발광하므로 일반적인 발광고분자의 발광소멸 과정을 보여주었다. 반면 블렌드 시료의 경우는 발광소멸이 시작되기 전 일정시간 동안 발광강도의 상승이 관찰되었다. 이는 블렌드의 경우 수용체의 발광은 여기된 공여체로부터 여기에너지 전달받아 이루어지기 때문이며 이 과정에서 약간의 시간이 지체되기 때문이다. 여기에서 주목되는 것은 각 시료의 발광소멸 시작시간 차이인데, 에너지 공여체가 없는 경우에 비하여 마찰 폴리이미드 상의 블렌드 시료는 67 ps, 무마찰 폴리이미드 상의 블렌드 시료는 134 ps의 시간지체가 관찰되었다는 점이다. 따라서 마찰 폴리이미드의 도움을 받아 재배향된 시료는 그렇지 않은 시료에 비해 에너지전달이 67 ps가량 빨리 이루어진다고 유추할 수 있다. 무마찰 폴리이미드 상의 시료는 nematic director의 방향이 각기 다르며 매우 미세한 폴리도메인 상으로 존재하나, 마찰 폴리이미드 막의 도움으로 재배향된 시료는 도메인의 크기가 커지며 nematic director의 방향이 일정해짐에 따라 분자배향질서가 증진되며 이는 에너지전달이 용이한 상황을 제공하는 것으로

해석된다. 또한 블렌드 시료들의 경우는 에너지전달에 소요되는 시간상의 지체로 인하여 발광소멸의 속도가 PDHFPPV 단독의 경우에 비해 현저히 느려지는 것으로 관찰되었다.

결론

광발광성 주쇄형 액정고분자인 PBS DHFS를 새롭게 합성하고, 역시 광발광성 고분자인 PDHFPPV를 소량 첨가한 액정블렌드 박막을 마찰 폴리이미드 막 위에서 자발배향시킨 후, 에너지전달현상, 흡광 및 발광 이방성 등을 고찰하였다. PBS DHFS는 여기에 에너지의 공여체로서 수용체인 PDHFPPV에 에너지를 효율적으로 전달하여 블렌드의 발광강도가 약 13배 향상되었으며 발광과장을 가시성이 높은 과장대로 변환시킬 수 있었다. 수용체의 농도가 0.02 wt%로 매우 소량일 때에도 수용체의 발광은 블렌드 전체발광의 절반을 일으킬 정도로 에너지전달이 용이하게 일어났으며, 농도가 2.0 wt%일때 최대의 흡광 및 발광 강도를 얻을 수 있었다. 이때 흡광 및 발광 dichroic ratio는 모두 2.0으로 동일하게 나타났으며 발광 이방성으로부터 계산된 블렌드의 order parameter는 0.25였다. TCSPC 법에 의한 형광소멸 과정의 측정 결과, 블렌드 박막의 경우 에너지공여체의 여기에너지가 수용체로 빠르게 전달되어 공여체의 발광 lifetime이 수용체가 존재하지 않는 경우에 비해 93 ps 단축되었으며, 폴리이미드 기판의 마찰처리에 의해 에너지전달효율이 9% 증가하였다. 수용체의 발광은 공여체가 없는 경우에 비해 134 ps 가량 지체되었다. 그러나 마찰 폴리이미드 막의 도움으로 재배향된 블렌드 박막의 경우는 에너지전달이 보다 효율적으로 이루어져서 발광지체시간이 67 ns로 단축된 결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
2. H. N. Cho, J. K. Kim, D. Y. Kim, C. Y. Kim, N. W. Song, and D. Kim, *Macromolecules*, **32**(5), 1476 (1999).
3. F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwarz, M. R. An-

- derson, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Science*, **273**, 1833 (1996).
4. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1998).
5. H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, A. J. Heeger, and H. Kroemer, *Synth. Met.*, **22**, 63 (1987).
6. G. Yu and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **78**, 4510 (1995).
7. J. H. Burroughes, C. A. Jones, and R. H. Friend, *Nature*, **335**, 137 (1998).
8. Y. Yang and A. J. Heeger, *Nature*, **372**, 344 (1994).
9. Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, and A. J. Heeger, *Science*, **269**, 1086 (1995).
10. S. H. Chen, D. Katsis, A. W. Schmid, J. C. Mastrangelo, T. Tsutsui, and T. N. Blanton, *Nature*, **397**, 506 (1999).
11. A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, and C. Weder, *Nature*, **392**, 261 (1998).
12. M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L712 (1995).
13. A. Bolognesi, G. Bajo, J. Paloheimo, T. Ostergard, and H. Stubb, *Adv. Mater.*, **9**(2), 121 (1997).
14. H. Yanagi and S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(18), 2563 (1997).
15. M. Grell, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, *Adv. Mater.*, **9**(10), 798 (1997).
16. S. H. Chen, B. M. Conger, J. C. Mastrangelo, A. S. Kende, and D. U. Kim, *Macromolecules*, **31**, 8051 (1998).
17. N. S. Sariciftci, U. Lemmer, D. Văcar, A. J. Heeger, and R. A. J. Janssen, *Synth. Met.*, **84**, 609 (1997).
18. E. Peeters, M. P. T. Christiaans, R. A. J. Janssen, H. F. M. Schoo, H. P. J. M. Dekkers, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9909 (1997).
19. V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, and A. Z. Genack, *Optics Letter*, **23**(21) 1707 (1998).
20. A. Gilbert and J. Baggot, "Essentials of Molecular Chemistry", Section 5.3, Blackwell Scientific Publications, Cambridge, 1991.
21. A. A. Shoustikov, Y. You, and M. E. Thomson, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, **4** (1), 3 (1998).
22. M. Y. Lee and D. Kim, *J. Opt. Soc. Korea(Korean Ed.)*, **5**(1), 90 (1994).
23. H. N. Cho, D. Y. Kim, Y. C. Kim, J. Y. Lee, and C. Y. Kim, *Adv. Mater.*, **9**(4), 326 (1997).
24. B. M. Conger, J. C. Mastrangelo, and S. H. Chen, *Macromolecules*, **30**, 4049 (1997).