

고분자 형광체의 합성과 특성에 관한 연구

박수영, 이승주, 김동욱, 홍성일
서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

향후 고도 정보화 산업의 핵심 부품인 고휘도 대화면 평판 표시소자의 응용을 목표로 유기 전기발광 (electroluminescence) 표시소자에 대한 집중적 연구가 최근 전세계적으로 진행되고 있다. 유기 형광체를 이용한 전기 발광 표시 소자는 발광 효율, 휘도, 구동 특성 면에서 무기계 재료를 대폭 상회하는 뛰어난 특성을 보이고 있으나 아직은 소자화 및 사용 특성의 안정성 면에서 취약점을 갖고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서는 고분자화된 유기 형광체, 즉, “고분자 형광체”의 사용이 요구되는 바, 수년전부터 공역계 고분자인 폴리 파라페닐렌비닐렌 (PPV)의 형광성과 이를 이용한 고효율 전기 발광 소자의 개발이 꾸준히 진행되어 왔다. 공역계 고분자의 최근 연구 보고들을 종합해 볼 때, 형광 효율의 향상에는 분자 여기 상태 (exciton)의 국재화 (localization)가 매우 중요함을 알게 되었다. 즉, PPV와 같은 공역 고분자에서 공역 길이가 긴 경우 보다는 오히려 화학적인 수법에 의해 공역 단위인 페닐렌비닐렌 구조를 세개로 억제시킨 마이크로 블록형의 고분자를 합성하거나, 세개의 페닐렌비닐렌 단위만으로 구성된 저분자 형광물질을 폴리카보네이트와 같은 고분자 매체에 분자 분산시킴으로써 PPV에 비해 대폭 향상된 형광 효율의 고분자 형광체를 얻을 수 있었다. 이러한 사실은 화학 구조적으로 그 수가 지극히 제한되어 있는 공역계 고분자 형광체 보다는 형광성 관능기를 측쇄에 적절히 결합시켜 효율적인 exciton의 국재화를 이룰 수 있도록 함으로써 가장 효율적인 고분자 형광체를 개발할 수 있음을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 가공성과 분자 구조의 다양화가 가능한 새로운 측쇄형 고분자 형광체를 합성하여 그 특성을 규명하였다.

2. 실험

고분자 형광체의 합성은 반응성 단량체와 형광성 화합물의 화학 반응에 의한 중합성의 형광 특성 단량체를 합성하고 이를 일반적인 단량체와 공중합함으로써 이루어 진다. 이를 위해 형광성이 우수하리라고 예측되는 벤즈이미다졸 구조와 디스티릴벤젠 구조를 지니는 새로운 형광성 단량체를 합성하고, 이를 라디칼 개시제에 의하여 methyl methacrylate 또는 N-vinylcarbazole과 공중합하여 측쇄형 고분자 형광체를 합성하였다(scheme 1.).

3. 고분자 구조 분석

합성된 고분자들은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 로서 분석하여 중합을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에 의하면, 중합이 진행됨에 따라 $^1\text{H-NMR}$ 에서 5-6ppm에서 나타나는 단량체의 비닐 프로톤 피

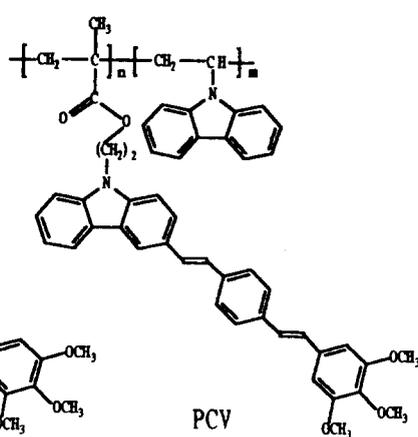
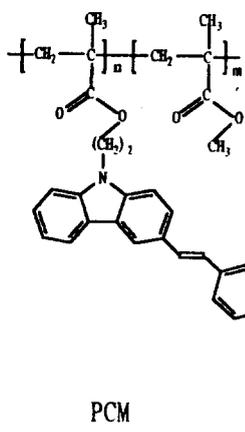
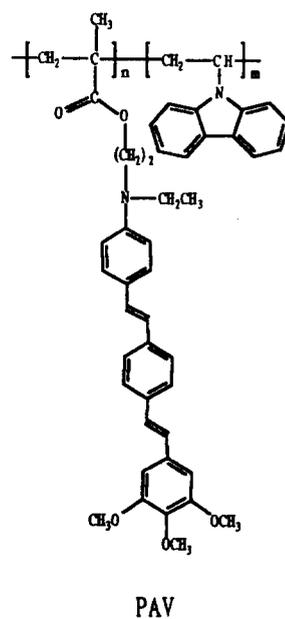
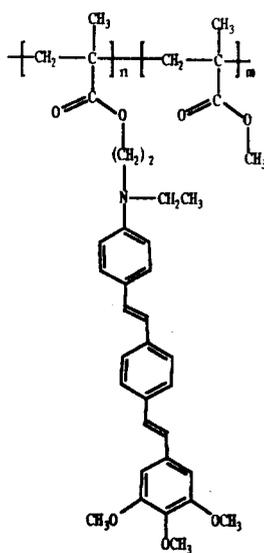
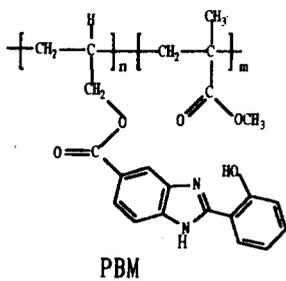
크들이 PAM, PAV, PCM, 그리고 PCV에서 모두 사라짐을 확인하였다. PAM은 6.6-7.4ppm에서 방향족 프로톤에 의한 피크로 확인하였고, PAV는 6.6-7.4ppm에서 방향족 프로톤에 의한 피크와 7-8ppm에서 N-vinylcarbazole의 방향족 프로톤에 의한 피크로 확인하였고, PCM은 7-8ppm에서 N-vinylcarbazole의 방향족 프로톤에 의한 피크로 확인하였으며 PCV도 7-8ppm에서 N-vinylcarbazole의 방향족 프로톤에 의한 피크로 확인하였다.

4. 특성분석

합성된 고분자들의 특성으로서 각종의 고분자 기초 물성과 흡광 및 형광 특성을 평가하였다. 고분자의 기초 물성으로는 DSC에 의한 열적 성질과 GPC에 의한 분자량 측정, 그리고 필름 성형성을 평가하였다. 고분자의 흡광 및 형광 특성은 UV absorption spectroscopy와 photoluminescence spectroscopy를 이용하여 $\lambda_{abs,max}$ 과 $\lambda_{em,max}$ 를 측정하였다.

5. 결과 및 고찰

각각의 고분자들은 GPC에 의한 수평균 분자량이 PBM=19,700, PAM=36,600, PAV=33,400, PCM=41,900, 그리고 PCV=34,100이었으며, DSC에 의한 분석 결과 T_g 는 PBM=132°C, PAM=120°C, PCM=140°C, PAV와 PCV는 모두 200°C 이상인 필름 성형성이 우수한 고분자임을 확인하였다. 합성한 고분자들 중 PBM, PCM, PCV는 청색 발광이었으며 PAM과 PAV는 녹색 발광이었다. $\lambda_{em,max}$ 를 살펴보면 PBM=474.5nm, PAM=479nm, PAV=485nm, PCM=444nm, 그리고 PCV=453nm로서 화학 구조를 변화시켜 λ_{em} 을 조절할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로, 합성한 고분자들을 이용한 고분자 전기발광소자에 대한 응용성에 대해서도 연구를 수행할 예정이다.



Scheme 1.

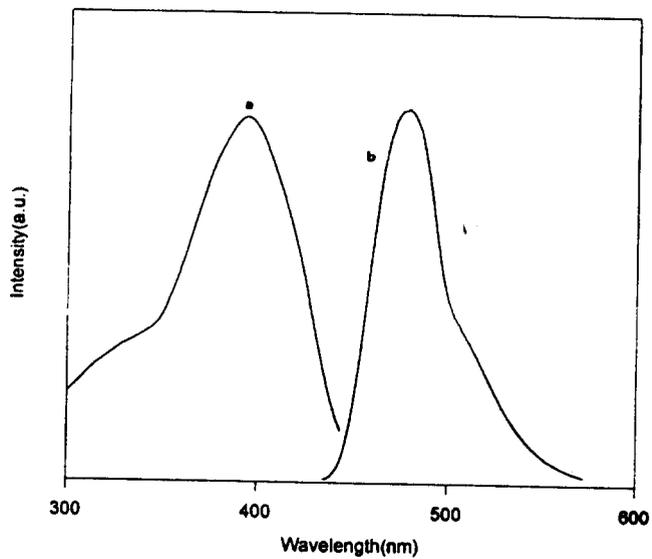


Fig. 1. (a) UV absorption and (b) photoluminescence spectra of PAM.

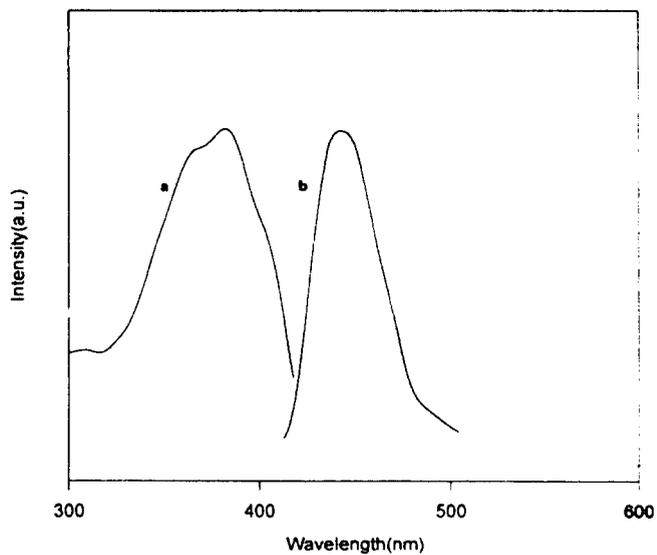


Fig. 2. (a) UV absorption and (b) photoluminescence spectra of PCM.