



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

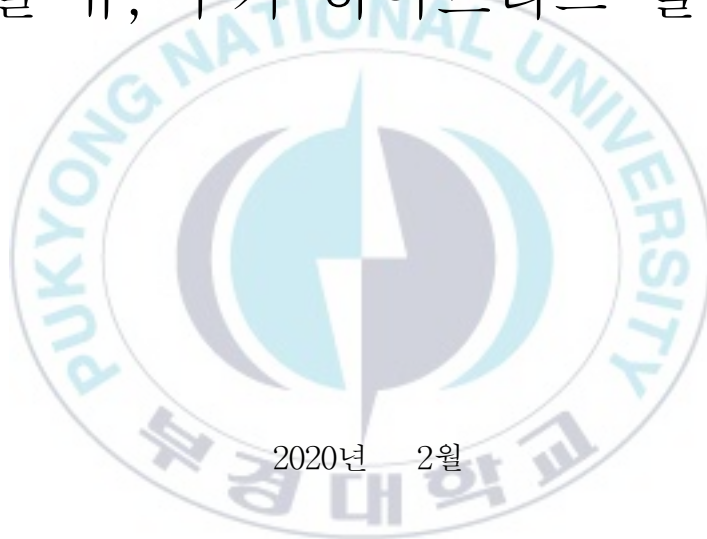
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

carbazole 기반의 고분자를 이용한
고 굴절 유, 무기 하이브리드 필름 제작



2020년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

정 민 교

공 학 석 사 학 위 논 문

carbazole 기반의 고분자를 이용한
고 굴절 유, 무기 하이브리드 필름 제작

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2020년 2월

부경대학교 대학원

융합디스플레이공학과

정 민 교

정민교의 공학석사 학위논문을 인준함.

2020년 2월



위원장 이학박사 정연태 (인)

위원 이학박사 김종태 (인)

위원 이학박사 임권택 (인)

목 차

목차	i
표 목차	ii
그림 목차	iii
ABSTRACT.....	iv
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	2
2.1 고 굴절 고분자 (High Refractive Index Polymer).....	2
2.2 유-무기 하이브리드 복합 재료.....	6
2.3 고 굴절 유-무기 하이브리드 필름.....	6
2.4 고 굴절 무기 재료.....	7
2.5 광학 투명도.....	8
2.6 Sol - Gel 공정.....	9
2.7 In - Situ 중합법.....	11
2.8 Ex - Situ 중합법.....	12
2.9 고 굴절 하이브리드 필름의 응용.....	13
제 III 장 실 험.....	17
3.1 시약.....	17
3.2 carbazole epoxide의 합성.....	17
3.3 carbazole phenoxy 중간체.....	19
3.4 carbazole phenoxy based methyl methacrylate(CPBM) 제작.....	19
3.5 In - Situ Sol - Gel을 이용한 hybrid nanocomposite 합성.....	21
3.6 유-무기 Hybrid film 제작.....	21
제 IV 장 결 과 및 고 찰.....	23
4.1 CPBM 및 유-무기 하이브리드 재료 구조 분석.....	23
4.2 하이브리드 필름 표면 분석.....	26
4.3 하이브리드 필름의 투과/굴절 결과.....	28

4.4 하이브리드 재료의 열적 특성 분석.....	31
제 V 장 결 론.....	33
제 VI 장 참고 문헌.....	34

표 목차

[표 1] 여러 가지 원자 또는 분자의 몰랄 굴절률.....	4
[표 2] 황 함유 고굴절 고분자의 종류.....	5
[표 3] 일부 무기 물질의 가시광 영역에서의 굴절률 및 흡수 계수.....	8

그림 목차

[그림 1] sol-gel 공정에 사용되는 alkoxy silane의 구조식.....	10
[그림 2] 유-무기 하이브리드 재료 제작을 위한 in-situ 중합법.....	12
[그림 3] 유-무기 하이브리드 재료 제작을 위한 ex-situ 중합법.....	13
[그림 4] 기존의 OLED 광 손실 구조와 반사 방지 코팅을 이용한 OLED 개략도.....	16
[그림 5] Carbazole epoxide 합성 과정.....	18
[그림 6] CPBM의 합성 과정.....	20
[그림 7] 하이브리드 재료와 필름의 제작 과정.....	22
[그림 8] CPBM의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.....	24
[그림 9] 유-무기 하이브리드 재료의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.....	25
[그림 10] T50, TMPMA, 그리고 CPBM의 FTIR 스펙트럼.....	26
[그림 11] titanium 함량별 하이브리드 필름의 FE-SEM이미지.....	27
[그림 12] Carbazole phenoxy based 하이브리드 필름의 XPS 스펙트럼.....	27
[그림 13] Titanium 함량에 따른 하이브리드 박막의 ellipsometry 결과.....	28
[그림 14] 스핀코팅의 회전 속도에 따른 하이브리드 필름의 두께.....	29

[그림 15] 유리기판에 코팅된 T50, T60, T70 하이브리드 필름의 투과도...	30
[그림 16] 고굴절 고분자(CPBM)의 DSC 결과.....	31
[그림 17] 하이브리드 필름 T50, T60, T70의 TGA 결과.....	32



High refractive index organic/inorganic hybrid films prepared by carbazole based random copolymer and titanium alkoxide

Min Kyo Jeong

Department of Display Science and Engineering,
The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

A novel high refractive index hybrid films were produced by combination of carbazole phenoxy random copolymers and titania. The random copolymers were prepared first by copolymerization of carbazole phenoxy based methacrylate(CPBM) and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMA), subsequently a titania precursor, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, and the random copolymer reacted together to form a high-refraction film through no acid, in-situ sol-gel process. The HNMR and T-IR results indicated that CPBM and the CPBM random copolymer/titania hybrid materials were successfully prepared. The hybrid film using CPBM had a high refractive index in the range 1.68~1.77, proportional to the content of the titania precursor in the hybrid, which was higher than the film prepared from MMA. The CPBM based hybrid solution produced a much smooth film by spin coating compared to the hybrid from MMA, which could be attributed to a low glass transition temperature of CPBM. The TGA results of the hybrid materials revealed good thermal stability.

제 I 장 서 론

굴절률은 광학 설계 및 응용에 사용되는 재료의 가장 중요하고 기본적인 특성 중 하나이다. 안과용 렌즈, 필터, 광학 접착제, 반사 방지 코팅 및 광전자 제조 분야에서 고 굴절 재료에 대한 요구가 끊임없이 증가하고 있다. 무기 재료는 일반적으로 굴절률이 높지만, 밀도가 높고 유연성이 떨어지는 등 필름으로 제작하기에 많은 단점이 있다. 또한, 유기재료는 가볍고 화학적으로 안정하며 가공성이 뛰어나다. 하지만 유기 재료는 화학 구조적으로 높은 굴절률을 달성하는 데 어려움이 있다. 대표적으로 가장 흔히 사용되는 poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS), polycarbonate (PC) 경우 굴절률이 각각 1.49, 1.59, 1.58로 무기 재료에 비해 매우 낮음을 확인 할 수 있다. 따라서 유기 재료의 장점과 무기 재료의 장점을 이용한 유-무기 하이브리드 재료가 끊임없이 연구 중에 있다.

본 연구에서는 하이브리드 재료 제작 시 흔히 쓰이는 poly(methyl methacrylate)(PMMA)에 carbazole과 phenol을 도입함으로써 고 굴절 고분자를 제작하였다. 제작된 고분자는 기존의 PMMA에 비해 향상된 굴절률을 나타냈다. 제작된 고 굴절 고분자를 이용하여 trimethoxysilane 이 캡핑된 고분자-Titania 하이브리드 재료를 제작했다. 하이브리드 재료를 이용하여 고 굴절 필름을 제작하고 제작된 H-NMR과 FTIR을 통해 구조를 확인하고 UV-vis, Ellipsometry와 TGA로 필름의 투과도, 굴절률과 열적 안정성을 평가했다.

제 II 장 이 론

2.1 고 굴절 고분자 (High Refractive Index Polymer)

고 굴절 재료는 빛의 흡수가 일어나지 않으면서 높은 굴절률을 가지는 재료를 말한다. 물질의 굴절률(n)은 빛이 매질을 지날 때 빛의 속도를 진공 중에서의 빛의 속도와 비교하여 값을 정의한다. 광학적으로 재료의 굴절률을 계산할 때 Snell의 법칙을 이용하고 다음과 같이 계산된다.[1]

$$\frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{n_1}{n_2} \dots (1)$$



식 (1)은 빛이 서로 다른 매질을 이동할 때 생기는 굴절의 관계식을 나타낸다. 경계 법선과 빛의 각도는 θ , 각 매질에서의 빛의 속도는 v , 각각의 굴절률은 n 으로 나타낸다. 따라서 굴절률은 매질의 종류에 따라 차이가 난다.

유기물질의 경우 분자 구조별 굴절률 차이로 있고 무기물질의 재료에 따라 굴절률의 차이가 나는 경우가 있다. 일반적으로 고분자의 굴절률은 1.3-1.7 범위의 굴절률을 나타낸다.[2,3] 이러한 고분자의 굴절률은 단량체의 몰 굴절률 또는 구조 및 중량에 관련이 있다.

일반적으로 고 굴절 고분자는 고분자 내에 고 굴절률을 가지는 원자 그룹을 포함한다. 로렌츠-로렌츠 방정식은 고분자의 굴절률을 계산하는 데 사용된다.[4-6] 이 방정식은 고분자의 분자 굴절률(R : molecular refraction), 분자량(M), 분자의 부피(V)로 고분자의 굴절률(n)을 나타낸다.

$$\frac{n^2-1}{n^2+1} = \frac{R}{M} \times \frac{M}{V} = \frac{R_m}{V_m} \dots (2) \quad n = \sqrt{\frac{1+2(R_m/V_m)}{1-(R_m/V_m)}} \dots (3)$$

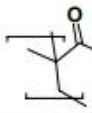
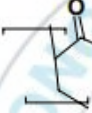
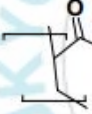
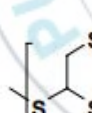
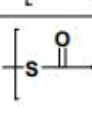
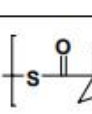
방정식 (2)에서 R/M 은 몰 굴절률 R_m 이고 이는 고분자를 구성하는 원자의 굴절률의 합이고 이를 통하여 방정식 (3)를 도출할 수 있다. M/V 는 몰 부피(V_m)의 역수이므로 높은 몰 굴절률과 낮은 몰 부피를 가진 치환기를 고분자에 도입할 경우 굴절률을 효과적으로 증가시킬 수 있다.

Atom, Bond	Atomic refraction(R)	Atomic dispersion(ΔR)
-H	1.100	0.023
-Br	8.865	0.211
-I	13.900	0.482
-O-(H)	1.525	0.006
-O-	1.623	0.012
=O	2.211	0.057
-O-O-	4.035	0.052
-C1	5.967	0.107
-CH ₂ -	4.711	0.072
C=C	1.733	0.138
C $\equiv$ C	2.336	0.114
>C<	2.418	0.025
-CN	5.415	0.083
-NC	6.136	0.129
(-C=O)-C1	6.336	0.131

<표1 여러 가지 원자 또는 분자의 몰 굴절률>[7]

표1은 일반적인 원자와 분자의 몰 굴절률을 나타낸다. 표 1에서 알 수 있듯이 할로젠 원자들, 황 원자의 몰 굴절률이 다른 원자들에 비해 상대적으로 높은 것을 보여준다. 이것은 할로젠, 황 원자가 고분자의 굴절률을 증가시키는 데 효과적으로 사용될 수 있음을 의미한다.[8-11] 하지만 할로젠 원자 중에서도 불소는 굴절률이 낮은 것을 확인 할 수 있는데 이것을 통해 몰 굴절률은 물질의 분극률과 관련이 있음을 알 수 있다.[12] 원소의 분극률이 클수록 밀도가 높을수록 몰 굴절률이 증가하고 결과적으로 굴절률도 증가하게 된다. 할로젠 원자, 황, 금속 원자 등은 중합체의 굴절률을 증가시킬 수 있다. 그중에서도 황은 높은 분극률, 안정성, 가공성이 뛰어나기 때문에 가장 일반적으로 쓰이는 원자이다.[13] 이에 따라 최근에는 황을 포

합한 고분자의 열적 안정성 증가를 위해 방향족 폴리이미드와 황을 합성한 고분자가 보고되었다. 이는 고분자에 포함된 황의 비율이 높을수록 굴절률이 향상되는 것을 나타낸다. 표2는 황을 함유하는 고 굴절 고분자를 나타낸다.[14,15] 이처럼 높은 굴절률을 가지는 원소를 이용한 다양한 고 굴절 고분자가 연구 되어지고 있다

Polymer	S(%)	n_D	v_D	ref
	29	1,61	44,5	25
	30	1,62	40,2	25
	37	1,64	42,1	25
	52	1,686	48,6	26
	36	1,627	30,0	27
	31	1,614	32,9	27
	7,14	1,64	31,0	28

< 표 2 황 함유 고굴절 고분자의 종류 >

2.2 유-무기 하이브리드 복합 재료

하이브리드 나노 복합 재료를 제작하기 위한 연구는 오래전부터 진행돼 왔다. 예를 들어 Bakelite로 알려진 점토 강화 수지는 1900년대 초에 대량 생산된 하이브리드 재료 중 하나로 소개되면서 재료의 꾸준히 발전시켜왔다. 예로 carbon black, zinc oxide, magnesium sulfate particles를 고무와 혼합하여 자동차 타이어 소재로 응용되기도 하였고 도요타에서는 나일론에 운모를 추가하여 재료의 인장 강도를 5배 이상 증가시킨 사례도 있다. 또한, fullerenes, carbon nanotubes, inorganic nanoparticles, dendrimers 등 나노 사이즈의 입자를 정밀하게 이용 가능한 구조들이 소개되면서 다양한 하이브리드 재료가 연구되었다. [16]

2.3 고 굴절 유-무기 하이브리드 필름

굴절률은 필름에서 가장 중요하고 기본적인 특성 중 하나이다. 안경 렌즈, 광학 접착제, 반사 방지 코팅 및 광전자 제조 분야에서 고 굴절 재료에 대한 수요는 꾸준히 증가하고 있다. 이에 따라 고 굴절 재료에 대한 다양한 연구가 진행되고 있는데 앞서 다루었던 고분자 내 고 굴절 원자를 도입하는 고 굴절 고분자와는 달리 유기재료와 무기재료를 이용한 하이브리드 형태의 고 굴절 복합 재료들이 다양하게 다뤄지고 있다. 이는 고분자 자체 재료(1.3 ~ 1.7)만으로 고 굴절률을 달성하는 것 불가능한 것에 기인한다.[14,17] 무기 재료는 일반적으로 굴절률이 높고 ($n = 2.0 - 5.0$)내 화학성 내열성이 뛰어나지만 고밀도 및 유연성이 떨어지는 단점이 있다.[18,19] 또한 무기 재료의 제조 절차가 복잡하고 가격이 비싸기 때문에

상업적인 어려움을 겪는다. 유기 재료는 자체만으로 고 굴절을 달성하기 어렵지만 무기 재료보다 중량이 가볍고 충격성에 우수하며 가공성이 우수한 장점이 있다. 따라서 유기 재료의 장점과 무기 재료의 장점을 복합적으로 가질 수 있는 하이브리드 재료의 다양한 연구가 진행되어왔다. 재료의 굴절률을 증가시키는 효과적인 방법들 중 하나는 고 굴절의 무기 blocks을 유기 고분자 매트릭스에 도입하는 것이지만 유기 부분과 무기 부분의 상분리를 피하면서 투명성을 유지하여야 한다.

2.4 고 굴절 무기 재료

고 굴절 유-무기 하이브리드 재료를 제작을 위한 무기 물질은 실제 사용되는 가시 광 영역에서 높은 굴절률과 우수한 투명도를 가져야 한다. 표3은 일부 무기 물질에 대한 가시 광 영역 내의 파장별 굴절률과 흡수 계수를 나타낸다.[18] 이러한 무기 물질은 유기 고분자 매트릭스와 함께 재료의 굴절률을 증가시킬 수 있다. 특히 Si, Ge, GaP, InP 및 PbS는 높은 500nm에서 4.0 이상의 높은 굴절률을 갖지만 다른 것들보다 가시 광 영역에서 더 높은 흡수계수를 나타내고 이는 광학적으로 응용 시에 더 적합하다는 것을 알 수 있다. 이에 기반하여 현재 고 굴절 하이브리드 재료에 가장 일반적으로 사용되는 무기 물질은 TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , ZnS 등이 있는데 Ta_2O_5 , Indium-doped Tin Oxide(ITO), Nb_2O_5 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, iron sulfides 또한 하이브리드 재료 제작에 사용되는 무기 재료로서 유망한 물질이다.[20-23]

Material	Refractive index (n)			Absorption coefficient (k)		
	400nm	500nm	620nm	400nm	500nm	620nm
Ge	4.14	4.34	5.59	2.215	2.384	0.933
GaP	4.20	3.59	3.33	0.275	2.5×10^{-3}	2.8×10^{-7}
InP	4.42	3.82	3.55	1.735	0.511	0.317
PbS	3.62	4.35	4.19	2.015	2.238	1.773
ZnS	2.50	2.41	2.37	1.46×10^{-5}	4.71×10^{-6}	1.0
TiO ₂	3.00	2.71	2.59	0.008	-	-
C-Si	5.57	4.30	3.91	0.387	0.073	0.022
A-Si	4.38	4.47	4.23	2.02	0.992	0.461

<표3 일부 무기 물질의 가시광 영역에서의 굴절률 및 흡수 계수>

2.5 광학 투명도

유기 매트릭스 내에서 무기 입자를 nm 크기로 균일하게 분산시키는 것과 입자 크기를 제어하는 것은 하이브리드 재료의 투명성을 개선하는 데 중요한 문제이다. 유-무기 재료의 굴절률 차이와 무기 재료의 큰 입자 크기는 강한 빛 산란을 발생시키고 불투명의 원인이 된다, 따라서 투명도 손실은 Rayleigh 산란 식으로 설명할 수 있다.[24-27]

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp \left\{ - \frac{32\pi^4 \phi_p x r^3 n_m^4}{\lambda^4} \left[\frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \right]^2 \right\}$$

부피 분율은 ϕ , 입자 반경은 r , I 와 I_0 는 각각 투과 및 입사광의 강도, x 는 광로 길이, λ 는 광 파장, n_p 및 n_m 은 무기 입자와 고분자의 굴절률을 나타낸다.

Rayleigh 산란 식을 기반으로 하이브리드 재료의 투명성을 증가시키는 방법은 2가지로 나눌 수 있는데 첫 번째는 무기입자와 고분자의 굴절률을 매칭시키는 것이다. 이 방법을 사용한 하이브리드 재료에는 organic chromophores, dye-loaded zeolite/polymer hybrid materials, dental composite resins 등이 보고되어있다. 하지만 굴절률은 물질의 본질적인 특징이다. 대부분의 무기재료와 유기 고분자는 굴절률이 크게 다르다. 특히 고 굴절 하이브리드 재료를 제작하는 데 있어 굴절률 매칭은 매우 어렵다. 따라서 하이브리드 재료의 투명성을 향상시키는 두 번째 방법은 입자크기를 줄이는 것이다. 입자의 크기가 크거나($> 25\text{nm}$) 100nm 보다 큰 응집체가 존재할 경우 가시 광 영역에서 강한 광 산란이 일어나고 투명성을 저하시킨다.[28] 따라서 하이브리드 재료 설계 시 무기 나노 입자의 크기를 고려해야 한다.

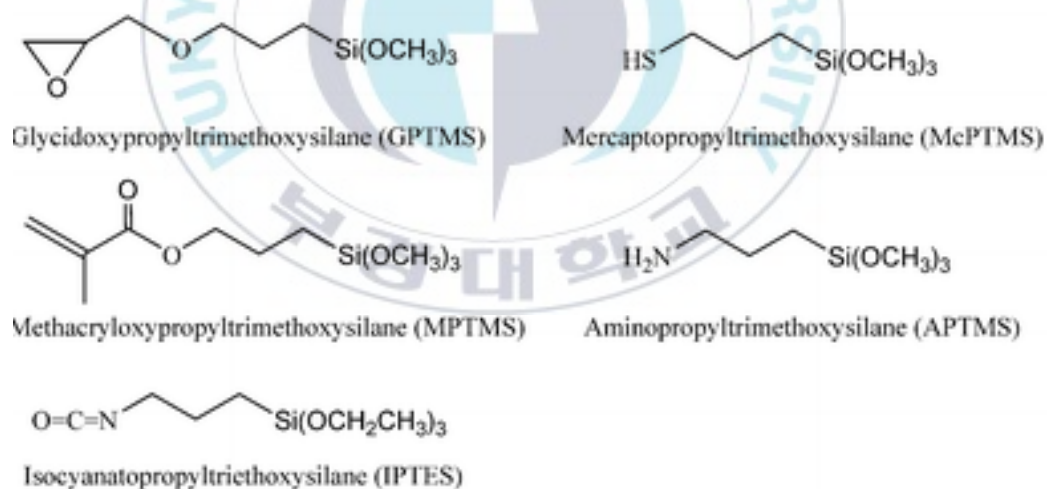
높은 표면 에너지와 친수성을 같은 나노 입자의 경우 고분자 매트릭스 내에 혼입되기 전부터 응집될 수 있다. 따라서 고 굴절 하이브리드 재료 제작 시 높은 무기 나노 입자를 함량하려면 나노 입자의 표면 에너지를 고려한 고분자 매트릭스 설계가 필수적이다.

2.6 Sol-Gel 공정

sol-gel 공정은 금속 alkoxide와 같은 분자 전구체의 가수 분해 및 축합반응을 기초로 한다. 이는 나노 소재 공정에서 Bottom-up 접근으로 원자와 분자 단위로부터 나노 구조물을 합성하고 공정비용이 저렴한 장점이 있다. sol-gel 공정으로 제작된, 일반적인 유-무기 하이브리드 합성에서 고분자 매트릭스 물질은 크게 2가지로 나눌 수 있다.

첫 번째는 반응성 치환기를 가지는 alkoxy silane이다. 그림 1은 sol-gel

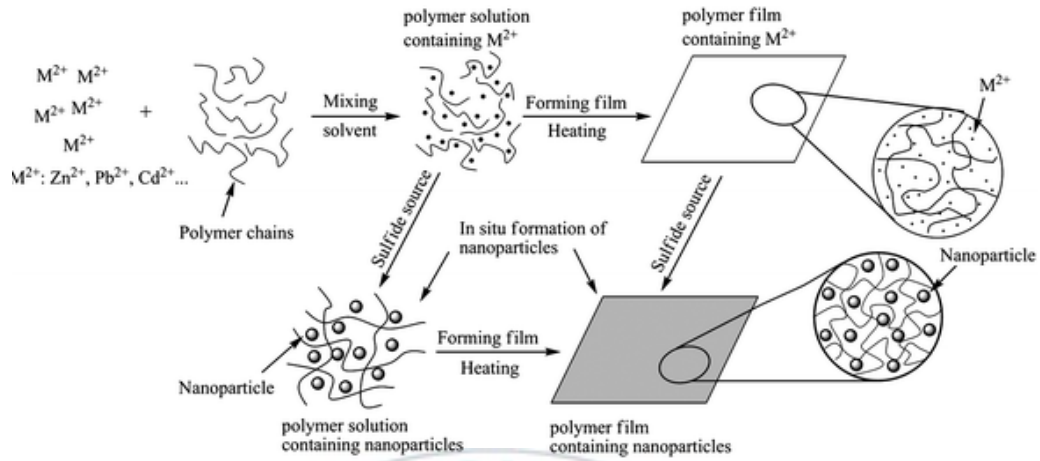
공정에 사용되는 다양한 alkoxy silane을 가지는 구조식을 나타낸다.[29] ORMOCER 또는 ORMOSIL이라 불리는 유-무기 하이브리드 물질은 일반적으로 alkoxy silane으로부터 가수 분해 축합반응에 의해 제조된 후 무기 물질과 합성하여 하이브리드 물질을 형성한다.[30,31] 무기재료는 titanium alkoxide와 zirconium alkoxide가 하이브리드 물질에 있어 전구체로 가장 흔히 사용된다. 따라서 이 전구체를 alkoxy silane을 가지고 있는 단량체와 산 촉매 축합반응을 통해 고 굴절 하이브리드 재료를 제조할 수 있다.[32-34] 하지만 이러한 금속 alkoxide는 물과의 반응성이 높고 반응 또한 촉매에 크게 영향이 있어 결과적으로 상 분리 또는 불투명한 재료를 얻을 수 있으므로 화학 첨가제를 통하여 반응성을 제어해야 한다.



<그림 1 sol-gel 공정에 사용되는 alkoxy silane의 구조식 >

2.7 In - situ 중합법

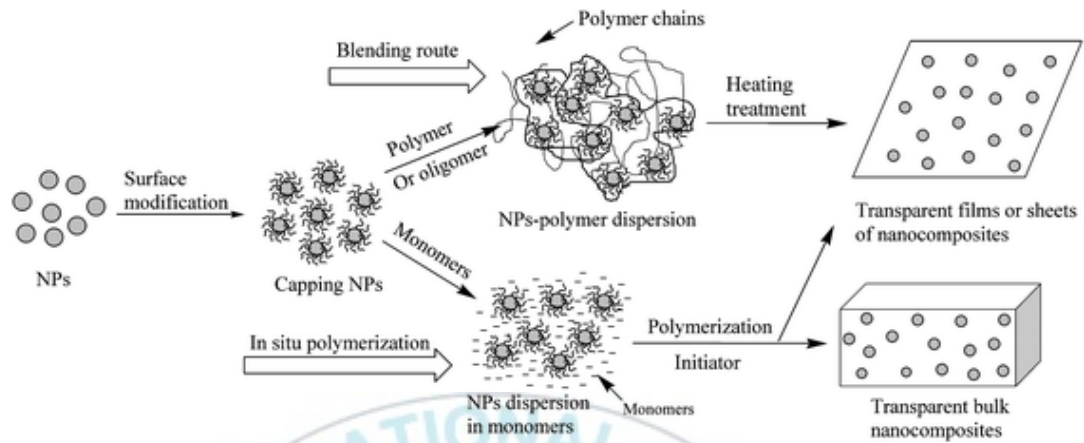
유-무기 하이브리드 재료 제작에서 in-situ 중합법은 무기 전구체로부터 생성된 나노 입자가 고분자 매트릭스에서 포함하는 한 번의 공정으로 제작할 수 있어 효과적인 경로이다. 나노 입자는 중합체 매트릭스 내부에서 핵이 형성되고 성장하기 때문에 응집을 억제한다. 입자의 크기를 제어하여 중합체 매트릭스에서 공간을 충분히 유지하며 입자의 응집을 방지할 수 있다. 이는 중합체가 확산에 의해 개별 입자가 서로 만나지 않는 환경을 조성하는 물리적 특성에 기인한다. 결과적으로 얻어진 하이브리드 재료는 콜로이드 용액보다 더 안정적이고 광학 및 광전자 장치의 설계에서 다양하게 응용되어 진다. 하지만 이 방법은 미 반응물이나 부산물이 하이브리드 재료의 특성에 영향을 줄 수 있다는 단점이 있다. 또한 hydroxyl, mercapto, sulfonic의 작용기를 갖는 중합체의 경우 무기 입자와 상호작용을 할 수 있으며 이러한 상호 작용인 입자 크기 및 분산도 조절에 있어 매우 중요하기 때문에 고분자의 구조와 구성을 신중하게 디자인 해야한다.[35-37] 그림 2는 in-situ 방법으로 유-무기 하이브리드 나노 복합체를 제작하는 방법이다.[30]



<그림 2 유-무기 하이브리드 재료 제작을 위한 in-situ 중합법>

2.8 ex-situ 중합법

유-무기 하이브리드 재료 제작을 위한 또 다른 방법은 사전에 제작된 무기 나노 입자를 고분자에 중합 용매에 분산시키거나 블렌딩 하는 것이다. 무기 나노 입자는 입자 간 인력을 감소시키기 위해 표면에서 변형되지 않는 한 응집되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 방법은 나노 입자의 표면 개질을 통해 우수한 분산성을 갖고 응집에 대한 장기 안정성을 가지기고 하이브리드 재료에 부정적인 영향을 끼치지 않는 나노 입자를 제작 할 수 있어 대규모 산업 응용에 더 적합하다. 표면 개질을 위해서는 나노 입자와 고분자 매트릭스 사이의 계면 에너지를 최소화하는 것이 매우 중요한데 일반적으로 나노 입자는 합성 및 후처리 공정에서 계면 활성제 분자를 입자 표면상으로 화학 흡착 또는 물리 흡착함으로써 개질되며 이는 입자의 성장을 종결시키고 표면의 특성을 변형시킨다. 그림 3은 ex-situ 중합법으로 하이브리드 나노 복합체를 제작하는 방법이다.[30]



<그림 3 유-무기 하이브리드 재료 제작을 위한 ex-situ 중합법>

2.9 고 굴절 하이브리드 필름의 응용

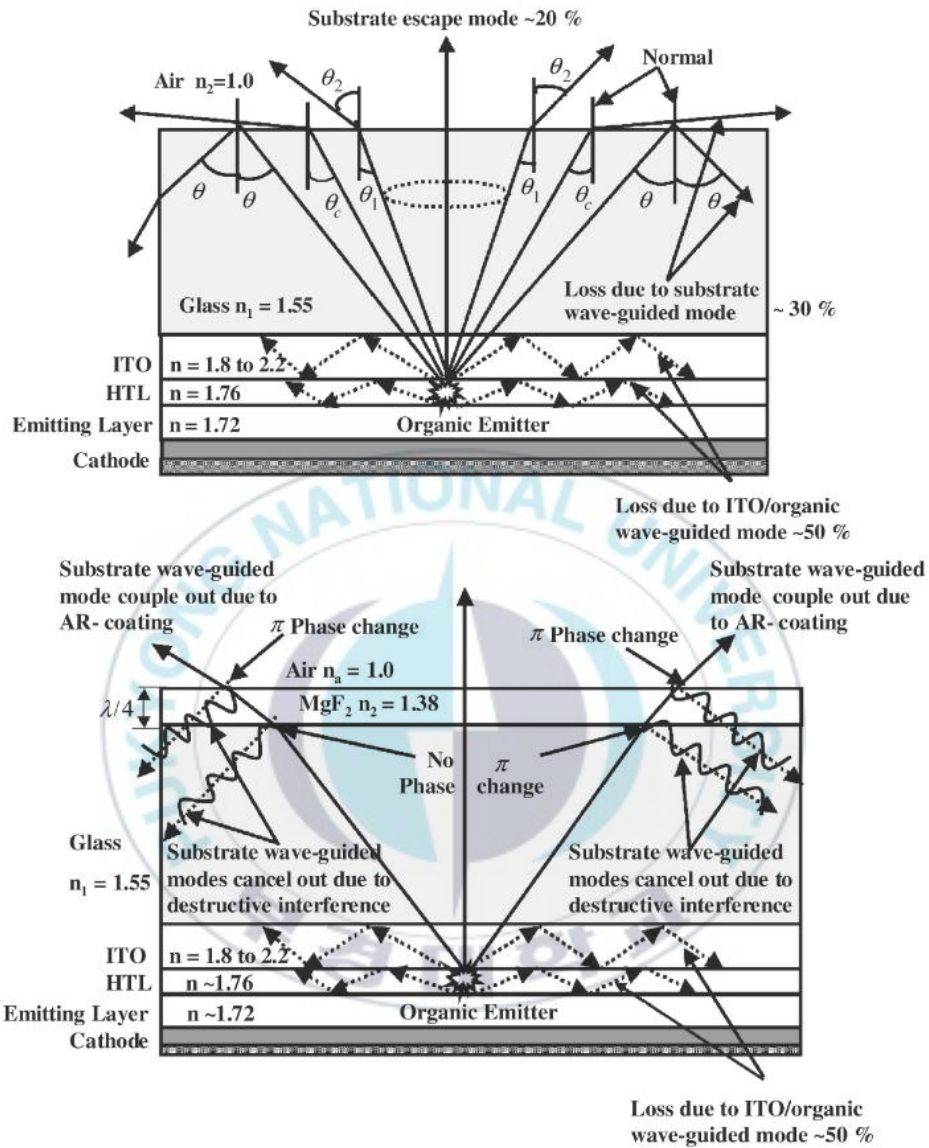
최근 첨단 광학 기기가 발전함에 따라 고 굴절 소재들에 대한 연구가 끊임 없이 진행되고 있다.[38] 고 굴절 고분자는 콘택트렌즈, OLED 소자용 광학 접착제, 디스플레이용 기판, 반사 방지 코팅, 이미지 센서용 고분자 마이크로렌즈 등 다양하게 사용되고 있다. 하지만 고굴절 고분자의 이론적 한계로 무기 재료의 굴절률 만큼의 고 굴절을 달성하기 어렵기 때문에 유기 및 무기 재료의 유리한 특성을 가지는 다양한 하이브리드 소재가 관심을 받고 있다. 그중에서도 반사 방지 코팅은 유기 발광 소자(OLED)의 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다.[49]

프레넬 반사에 의하면 빛이 공기 중에 유리 기판을 통과할 때 경계면에서 빛의 4%가 반사하게 된다. 즉 굴절률이 서로 다른 매질의 경계면에서 빛이 통과할 때 반사가 생긴다. 따라서 경계면을 지날 때마다 투과율이 감소

하기 때문에 광학기기에서 효율을 감소시킨다.[40-42] 따라서 반사 방지 코팅을 표면에 적용하면 투과율을 상승시킬 수 있다. 반사방지 코팅은 반사율을 억제하고 투과율을 높이는데 이는 빛의 간섭에 기인한다. 즉 유리의 경계면에서 반사하는 빛의 파장과 코팅 경계면에서 반사하는 빛의 파장을 서로 상쇄 간섭시켜 반사율을 줄여 준다. 반사 방지 코팅은 코팅된 필름의 상부 또는 하부에서 반사된 반사광 사이의 위상 차이를 180° 가 되도록 설정하여준다. 이는 반사된 두 개의 광 파장이 상쇄 간섭이 발생하여 표면을 벗어나기 전에 빛을 상쇄시킨다. 필름의 두께 위상 차이를 생성하기 위해 $1/4 \lambda$ 의 홀 수배 이어야 한다. OLED는 구조적으로 유리 기판, ITO, 유기층의 층간 굴절률 차이로 인한 내부 전반사로 광 추출 효율이 20%에 불과하다. 그림 4는 유기발광 다이오드의 개략도를 보여주고 다양한 빛 손실 과정을 보여준다.[39] 이러한 구조를 통한 광 손실은 유리-공기, ITO-유기 경계에서 발생하는 빛의 내부 전반사가 높기 때문에 발생한다. 이러한 내부 전반사는 빛이 고 굴절률 매질에서 저 굴절률 매질로 이동할 때 발생한다. 결론적으로 이러한 내부 전반사는 유리 기판 내에 30%의 빛이 갇히게 된다. Kanchan Saxena와 그의 동료들은 이러한 구조적 한계를 극복하고자 반사방지 코팅 기술을 사용하였다.[43-45] 그림 4는 광 추출을 위해 단층 MgF_2 를 사용한 반사방지 코팅 개략도를 나타낸다. 유리 기판에 MgF_2 박막을 코팅하면 이중 계면이 형성되어 두 개의 반사파가 생성되는데, 하나는 유리와 MgF_2 경계 다른 하나는 MgF_2 공기 경계이다. 유리와 MgF_2 그리고 공기의 굴절률은 각각 $n = 1.55$, $n = 1.38$, $n = 1.00$ 이다. MgF_2 와 공기의 경계에서 반사된 광 파장은 π 상변화가 발생하지만 유리와 MgF_2 의 경계에서는 π 의 상변화 없이 반사된다. 따라서 2개의 반사파 사이에 상쇄 간섭이 발생하고 광 효율이 상승한다. 반사방지 코팅의 경우 최적의 굴절률은 $n_2 = (n_1 \times n_3)^{1/2}$ 으로 계산된다. 따라서 유리의 굴절률과 공기의 굴절

를 이용하여 최적의 필름 굴절률(1.38)을 찾았다. 위상차에 의한 상쇄 간섭을 달성하기 위해 코팅된 MgF_2 의 두께는 $n_2 \times d = \lambda / 4$ 로 계산된다, 여기서 d 는 두께이고 $\lambda = 510 \text{ nm}$ 는 $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ 기초하여 OLED에 의해 방출된 광 피크 파장이다. 결과적으로 MgF_2 박막에 필요한 두께는 $d = \lambda / 4 \times n_2 = 92 \text{ nm}$ 이다.[40]





<그림 4 기존의 OLED 광 손실 구조와 반사방지 코팅을 이용한 OLED

개략도>

제 III장 실험

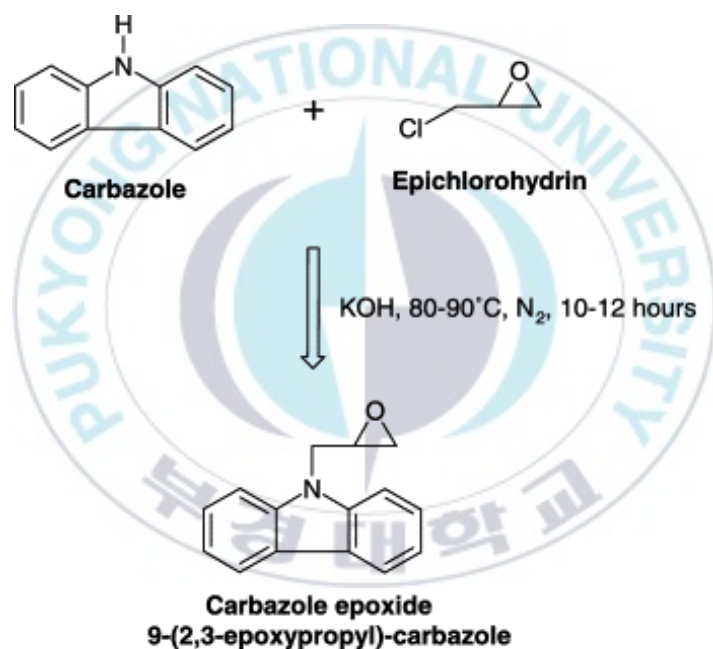
3.1 시약

고 굴절 고분자를 제작하기 위한 Carbazole (95%), Epichlorohydrin (99%), Triethylamine(TEA), phenol은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 그대로 사용되었다. 용매 tetrahydrofuran (THF, 99.9%, Acros)는 정제과정을 거친 뒤 사용되었다. triphenylphosphine (99%), methacrylic anhydride(94%), methyl methacrylate(MMA), Potassium hydroxide는 Alfa Aesar에서 구매하여 정제과정 없이 사용되었다. 유-무기 하이브리드 재료를 제작하기 위하여 titanium(iv) butoxide ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 97%), 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMA), Dimethylaminopyridine (99%)는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였고 Benzoyl peroxide, (75%)은 Samchun Chemicals에서 구입하여 그대로 사용하였다. 사용된 용매 1,4-dioxane(99%)은 TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.(TCI)에서 구입하여 정제과정을 거친 뒤 사용되었다.

3.2 carbazole epoxide 합성

Carbazole epoxide는 증류된 500ml의 THF와 40g의 Carbazole을 둥근 바닥 플라스크에 용해하고 131ml의 epichlorohydrin을 빠른 교반과 함께 천천히 적하하였다. 그 후 34g의 KOH를 천천히 적하하고 80~90 °C에서 14시간 동안 질소 분위기에서 교반하였다. 반응이 완료된 탁한 혼합물은 부

흐너 깔때기를 이용해서 염을 제거하고 THF로 세척하였다. 여과된 용액으로부터 용매를 제거하여 황백색 덩어리를 생성하였다. 생성된 고체를 염화메틸렌에 용해하고, 물로 세척하여 건조한 후 메탄올을 이용하여 재결정화시켜 백색의 순수한 Carbazole epoxide를 얻었다. 그림 5는 carbazole epoxide의 합성 모식도를 나타낸다.



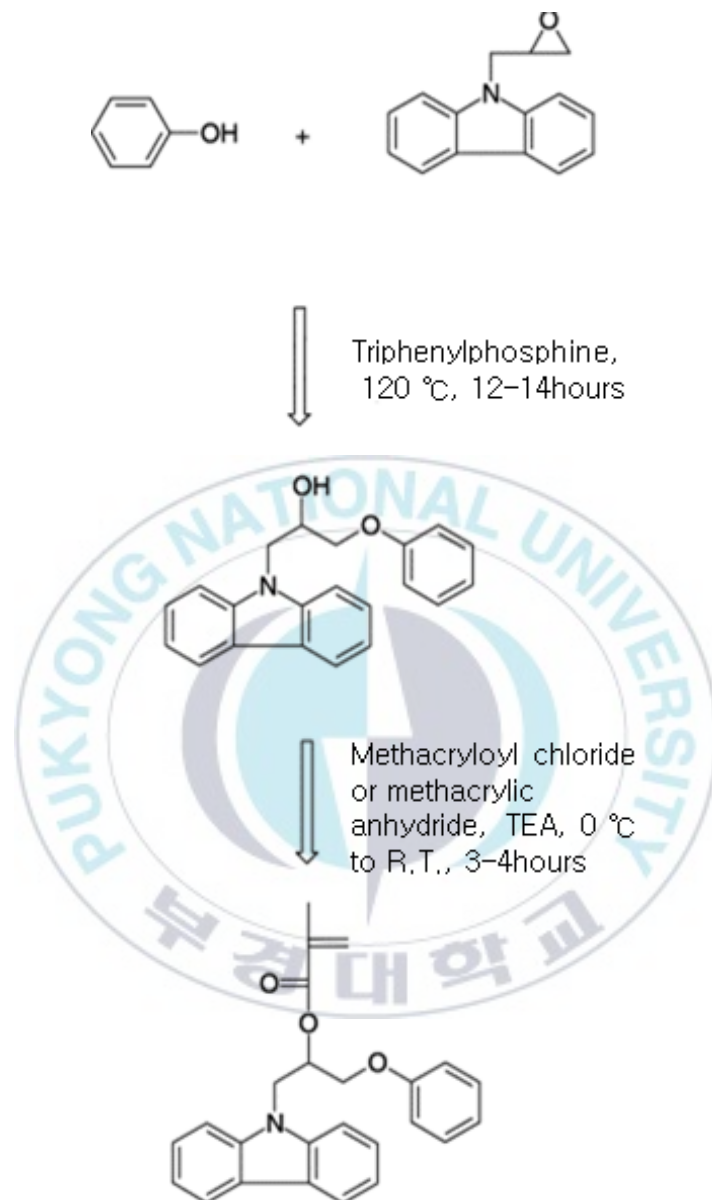
[그림 5] Carbazole epoxide 합성 과정

3.3 Carbazole phenoxy 중간체

Carbazole phenoxy 중간체는 2구 플라스크에 16.6g의 Carbazole epoxide와 21g의 phenol, 그리고 98mg triphenylphosphine를 120 °C로 질소 분위기하에 14-19 시간 동안 반응시켰다. 생성된 반응물은 NaOH 수용액과 분별 깔때기로 수차례 세척하여 과량의 페놀을 제거하였다. 추가적으로 HCL 수용액과 물로 세척 후 건조하여 Carbazole phenoxy 중간체를 얻었다.

3.4 Carbazole based methyl methacrylate (CPBM)

CPBM은 250ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 11.8g의 carbazole phenoxy 중간체와 100ml의 정제된 DCM을 녹이고 얼음과 염화나트륨을 이용해 플라스크 온도를 0 °C 미만으로 맞추어 준다. 그리고 triethylamine(TEA)를 주입하면서 질소 분위기하에 교반하여 준다. 그 후 11.12ml의 methacrylic anhydride를 천천히 적하하고 228mg의 dimethylamino pyridine(DMAP)를 DCM에 녹여 주입하였다. 주입이 완료되면 얼음과 염화나트륨을 제거하고 상온에서 4시간 동안 반응을 진행하였다. 얻어진 용액은 Di water, HCL 수용액, NaHCO₃ 수용액, Di water 순으로 분별 깔때기를 이용해 세척 후 증발기로 용매를 제거하였다. 얻어진 결과물은 주황색의 점도 높은 Oil 상태이고 이 Oil을 다시 MeOH를 이용해 재결정화 하여 CBMA를 얻었다. 그림 6은 CPBM의 합성 모식도를 나타낸다.



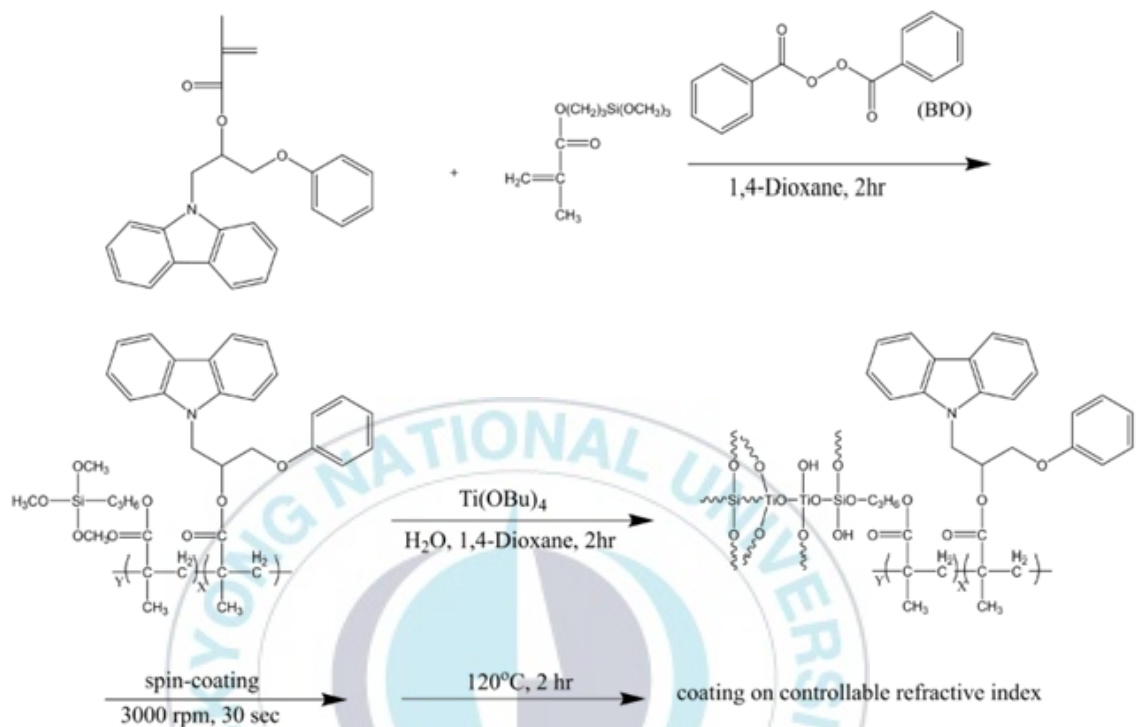
[그림 6] CPBM의 합성 과정

3.5 In-situ, Sol - Gel을 이용한 hybrid nanocomposite

유-무기 하이브리드 nano 복합체는 Titanium의 함량에 따라 세 종류로 제작되었다. 2구 플라스크에 CPBM과 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMPMA) 그리고 benzoyl peroxide를 정제된 1,4-dioxane에 용해시켜준다. 그리고 2시간 동안 질소 분위기하에 60 °C에서 반응시켜준다. 그리고 물과 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 를 각각 1,4-dioxane에 녹여 두 용액을 반응 플라스크 천천히 적하하고 60 °C에서 2시간 동안 교반 하였다.

3.6 유-무기 Hybrid film의 제작

Titanium의 함량에 따른(50, 60, 70 wt%) 하이브리드 재료를 플라즈마 처리가 된 유리 기판과 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅으로 제작되었다. 무기 입자가 수분에 대단히 민감하기 때문에 질소 분위기하에 회전 속도별로 30초 간 스핀코팅을 하였고 코팅된 기판을 120 °C로 가열된 플레이트에 2시간동안 경화 과정을 거친 후 필름을 제작했다. 그림 7은 하이브리드 재료와 필름 제작의 모식도를 나타낸다.



[그림 7] 하이브리드 재료와 필름의 제작 과정

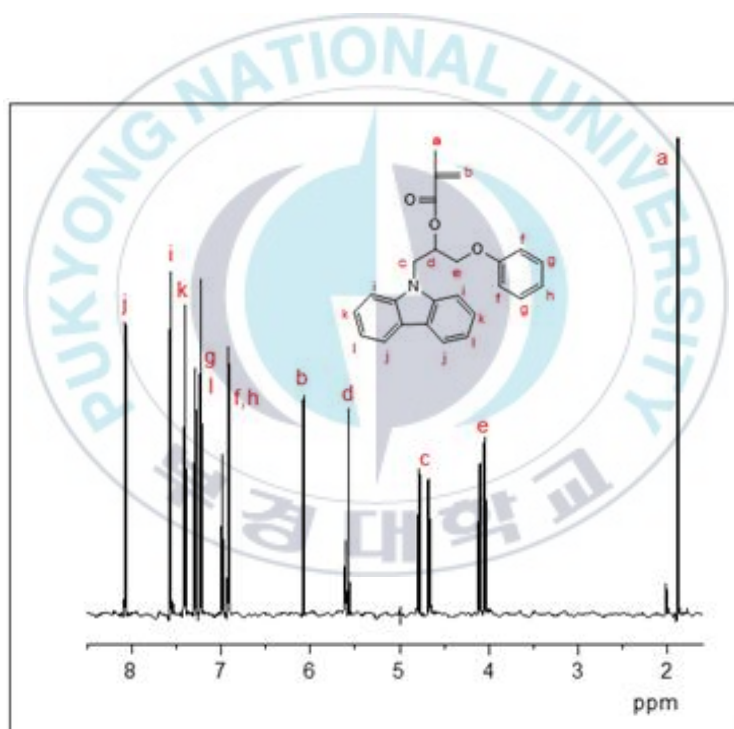
제 IV장 결과 및 고찰

4.1 CPBM 및 유-무기 하이브리드 재료 구조분석

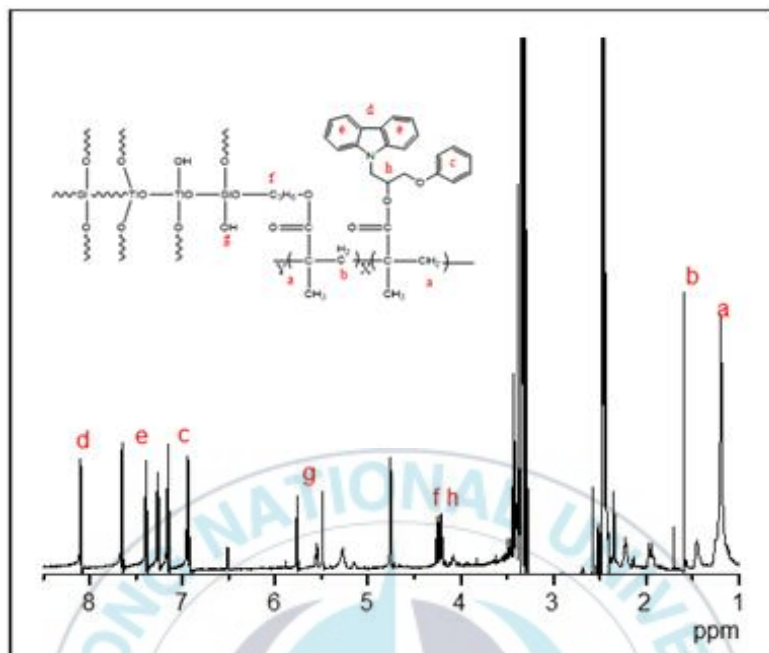
Carbazole 및 phenol을 methacrylate 단량체 구조에 도입함으로써 고 굴절 고분자를 제조하였다. 기존의 acrylate 단량체에 비해서 carbazole그룹을 가지는 단량체는 더 높은 굴절률을 가진다. 그림 8은 carbazole phenoxy based methacrylate(CPBM)의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다. carbazole의 방향족 고리 와 phenol 고리(j, l, k, g, f)의 peak는 6.9와 8.28 ppm에서 검출됨을 알 수 있다. 이중 결합상의 methylene 양성자(b)는 6.15ppm에 위치하고 카바졸 및 페놀 그룹에 연결된 탄소 사슬 상의 methyne 및 methylene 양성자는 5.6, 4.8, 4.6, 4.1 및 4.0 ppm에서 검출됨을 볼 수 있다. 그리고 메틸 양성자는 1.9 ppm에서 확인 할 수 있다. 따라서 고 굴절 고분자가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

유-무기 하이브리드 랜덤 공중합체는 in-situ 방법을 이용하였다. 기존에 고분자가 가지고 있는 낮은 굴절률을 carbazole phenoxy기를 도입하여 고분자 자체 굴절률을 높여줌과 동시에 TiO_2 를 고분자 사슬과 화학적 결합을 통하여 고 굴절 하이브리드 재료를 제작하였다. 합성에 사용되는 silane 그룹의 단량체는 TiO_2 성장을 효과적으로 제어한다. TiO_2 전구체로써 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 의 농도가 $1.71 \times 10^{-4} \text{ mol / mL}$ 이하일 때 산 촉매 없이 안정한 분산액이 제조됨을 참조한 논문에서 확인하였다. 유-무기 하이브리드 재료 제작 또한 $1.71 \times 10^{-4} \text{ mol / mL}$ 농도를 유지하면서 용액을 제작하였고 제시된 농도를 초과할 경우 용액이 겔화되며 용매에 녹지 않음을 확인하였

다. 이는 고분자 사슬에 있는 trimethoxy silyl 작용기와 결합으로 3차원 망상구조를 형성되기 때문이다. 그림 9는 하이브리드 재료의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다. 이중 결합 peak는 중합에 의해 완전히 사라지고 새로 형성된 단일 결합의 양성자 peak는 1 ~ 2ppm 부근에서 검출된다. silane 단량체 부분에서 propyl의 양성자 peak는 약 4.2 ppm에서 관찰할 수 있다. carbazole, phenyl의 peak 또한 6.9, 8.28 ppm에서 검출되어 성공적으로 하이브리드 랜덤 공중합체가 제조되었음을 입증 할 수 있다.

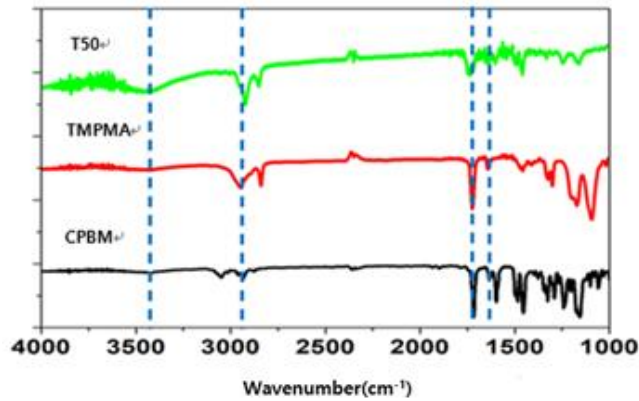


[그림 8 CPBM의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼]



[그림9 유-무기 하이브리드 재료의 ^1H -NMR 스펙트럼]

그림 10은 하이브리드 재료의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. CPBM 및 TMSPMA의 FT-IR 결과는 1630cm^{-1} 에서 methacrylate의 C=C 이중 결합 흡수 peak를 볼 수 있다. 1730cm^{-1} 에서는 C=O 흡수 peak를 나타낸다. 하이브리드화 된 T-50(50wt% $\text{Ti}(\text{OBu})_4$)은 2900cm^{-1} 흡수 밴드가 관찰되고 CPBM과 TMPMA에 비해 peak가 강해진 것 또한 볼 수 있다. 추가로 3400cm^{-1} 부근에서 공중합체에서는 볼 수 없는 넓은 흡수 peak가 생겨났다. 이 흡수 peak는 SiO_2 와 TiO_2 에 의해 형성된 OH 작용기에 의해 생성되었다.

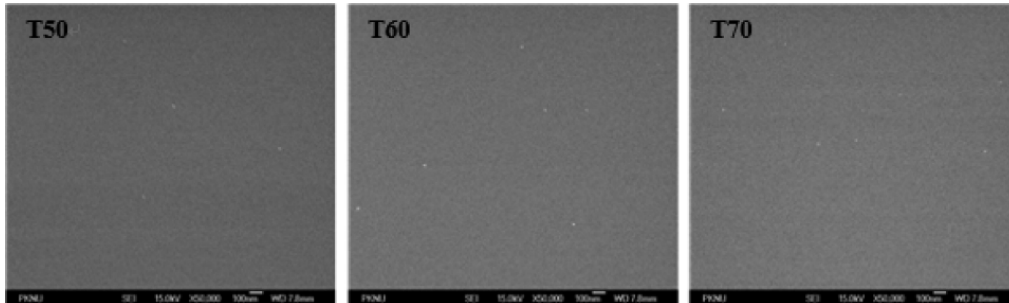


[그림10 T50, TMPMA, 그리고 CPBM의 FTIR 스펙트럼]

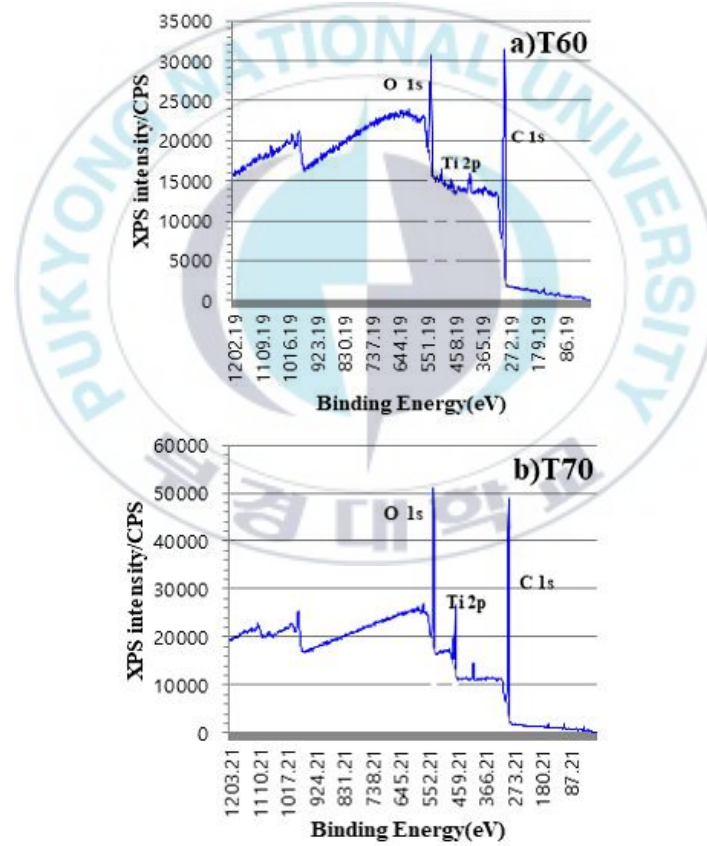
4.2 유-무기 하이브리드 필름 표면 분석

그림 11은 부드럽고 균일한 표면 형태를 보여주는 carbazole phenoxy 기반의 하이브리드 필름 FE-SEM 이미지를 나타낸다.

그림 12는 하이브리드 필름(T60, T70)의 표면을 XPS 분석을 통해 스펙트럼으로 나타낸다. O, Ti C는 하이브리드 재료의 주요 요소로서 282-292, 527-538 및 455-468 ev에서 C1s, O1s 및 Ti 2 peak가 명확하게 관찰되는 XPS결과를 나타낸다. T70하이브리드의 Ti 2p peak는 하이브리드 필름의 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 함량에 기반하여 T70이 T60보다 더 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.



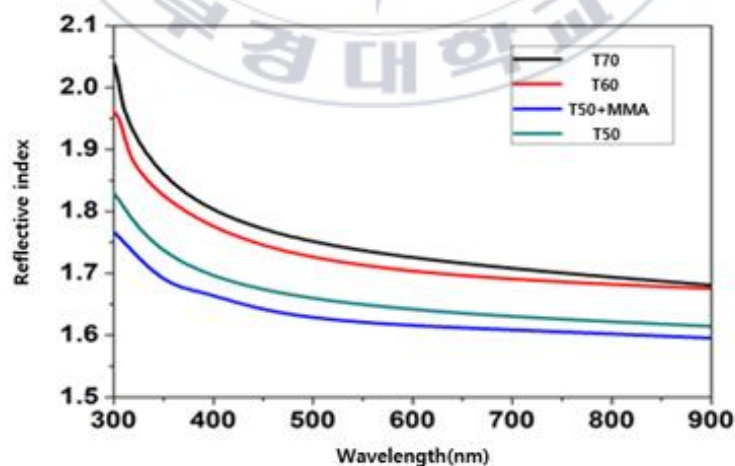
<그림 11 titanium 함량별 하이브리드 필름의 FE-SEM이미지>



[그림12 Carbazole phenoxy based 하이브리드 필름의 XPS 스펙트럼]

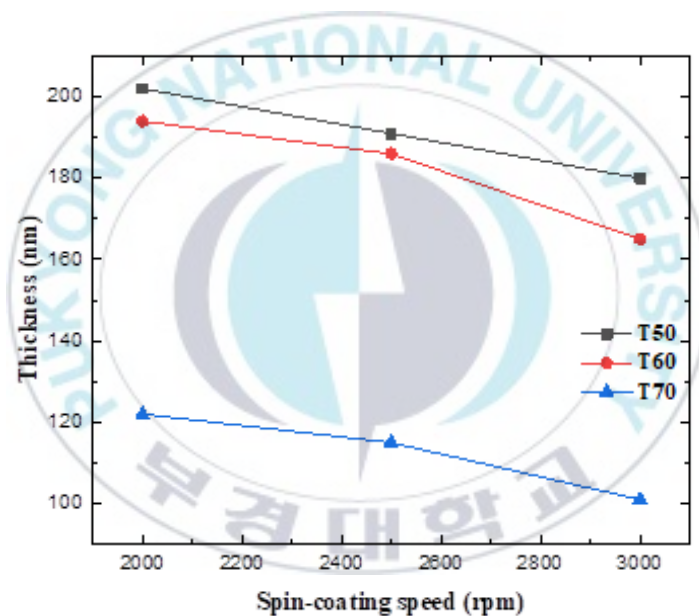
4.3 하이브리드 필름의 투과/굴절 결과

그림 13는 하이브리드 필름에 대한 300~900nm 파장 범위에서의 굴절률(n)을 나타낸다. T50 + MMA는 제작된 고 굴절 고분자와 무기 재료의 합성이 아닌 통상적인 단량체 MMA를 사용하여 하이브리드 필름을 제조하였다. T50과 T50+MMA는 동일한 wt%의 titanium 전구체를 사용하였다. T50은 평균적으로 T50+MMA보다 높은 굴절률을 나타내고 있고 이는 일반적인 하이브리드 합성보다 고 굴절 고분자와 합성된 하이브리드 필름의 굴절률이 더 높음을 확인할 수 있다. 400~750nm의 파장에서 평균적으로 T70, T60 그리고 T50의 굴절률은 각각 1.77, 1.75 그리고 1.68으로 나타났다. 결과적으로 티타늄의 함량에 따라 하이브리드 필름의 굴절률이 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있고 티타늄의 함량을 조절함으로써 굴절률을 효과적으로 제어 할 수 있다.



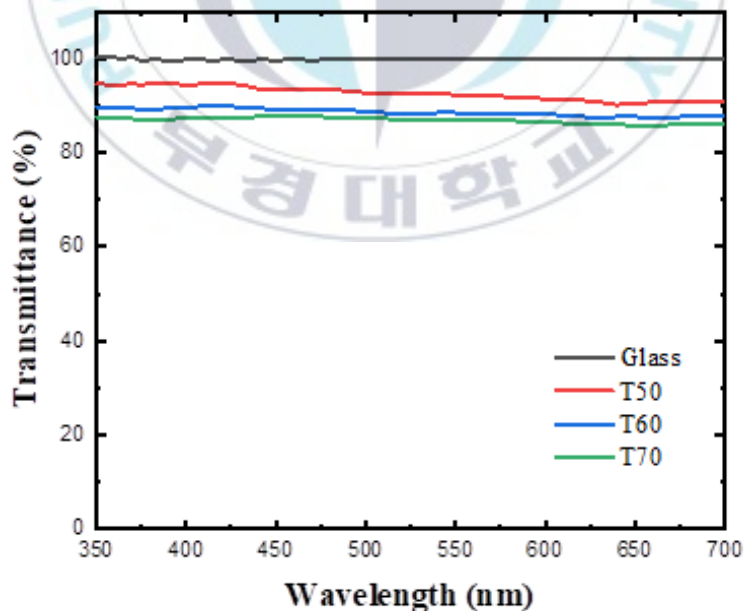
[그림 13 Titanium 함량에 따른 하이브리드 박막의 ellipsometry 결과]

그림 14은 서로 다른 스핀 코팅 속도로 제조된 하이브리드 필름(T50, T60, T70)의 필름 두께를 보여준다. 스핀 코팅의 속도가 증가함에 따라 필름은 더 얇아졌고 코팅 속도를 조절함으로써 두께를 제어할 수 있다. 그러나 T70의 경우 $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ 를 안정화하기 위해서는 $1.71 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ 농도를 유지하여야 하는데 이로 인해 많은 용매를 사용하기 때문에 필름의 두께가 크게 감소하였다.



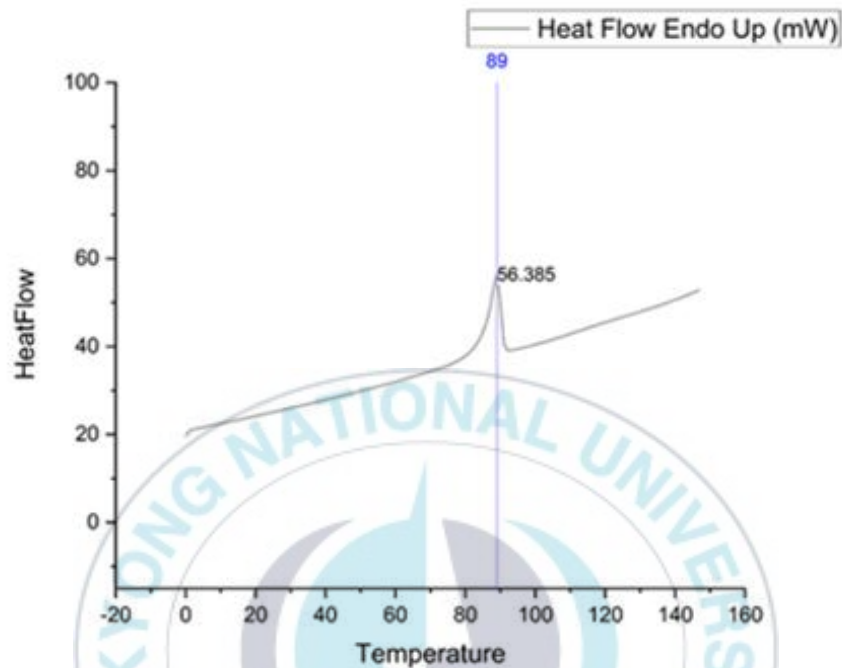
[그림 14 스핀코팅의 회전 속도에 따른 하이브리드 필름의 두께]

그림 15는 제작된 하이브리드 필름의 UV-Vis 투과율 그래프를 나타낸다. 가시광 영역에서 T50, T60 그리고 T70의 하이브리드 필름의 평균 투과율은 각각 93, 89 그리고 87%로 측정되었다. 하이브리드 용액 제조 시 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 의 함량이 증가함에 따라, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 의 안정성에 대한 농도를 조절하기 위해 다량의 용매가 사용되었기 때문에 용액의 점도가 감소하였다. T70 필름의 경우 가장 낮은 투과율을 나타내는데 이러한 특성은 TiO_2 전구체의 함량이 증가함에 따라 비교적 큰 입자가 필름에 형성되고 빛을 산란시키기 때문에 상대적으로 낮은 투과도를 보이는 것으로 판단된다. T70 경우 CPBM의 함량보다 높은 비율의 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 가 첨가되기 때문에, 코팅 속도에 따른 용매의 증발이 급격히 일어나고 안정성이 저하된다. 따라서 T70의 경우 T50, T60보다 필름 제작이 상대적으로 어려움을 확인 할 수 있다.



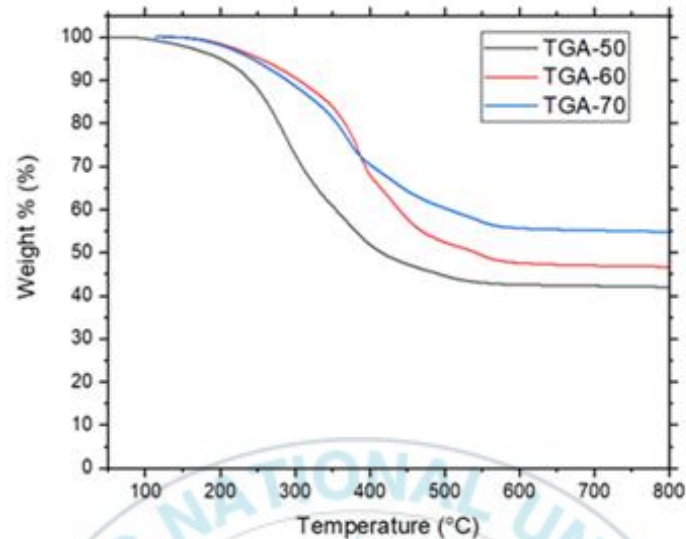
[그림 15 유리 기판위에 코팅된 T50, T60, T70 하이브리드 필름의 투과도]

4.4 CPBM 및 하이브리드 재료의 열적 특성 분석



[그림 16 고굴절 고분자(CPBM)의 DSC 결과]

그림 16은 CPBM의 열적 성질을 분석하기 위한 DSC 결과를 나타낸다. CPBM의 융점은 90 °C이고 이것이 질소 하에 용융되고 다시 응고되더라도 유리 전이 온도는 DSC 곡선에서 검출되지 않았다는 것을 보여준다. 결과적으로 CPBM의 유리 전이 온도는 0 °C 미만이며 부드럽다는 것을 알 수 있다. CPBM - 하이브리드 필름은 단단하고 깨지기 쉬운 MMA - 하이브리드 필름과 비교하였을 때 실리콘 웨이퍼에 훨씬 쉽고 부드럽게 필름을 형성할 수 있다.



[그림 17 하이브리드 필름 T50, T60, T70의 TGA 결과]

하이브리드 필름은 TGA를 이용하여 열적 안정성을 평가하였다. TGA 측정은 질소 하에 10 °C/min의 가열속도로 50 ~ 800 °C 온도 범위에서 수행되었다. 그림 17는 T50, T60, T70의 TGA 곡선을 나타내고 이는 유리 기판상에 스핀 코팅으로 얻어진 필름을 분리하여 측정하였다. Si와 Ti 원소가 분자에 포함되었으므로 내열성 측면에서 기존의 고분자 필름보다 향상된 결과를 예상하였다. 모든 하이브리드 재료의 분해는 250 ~ 280 °C 사이에서 발생하였고 이는 고 굴절 고분자의 분해에 기인한다. 또한, 900 °C에서의 중량은 Titanium의 함량에 따라 서로 다르다는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과는 하이브리드 필름이 성공적으로 제조되었음을 확인 할 수 있는 동시에 하이브리드의 우수한 열 안정성을 나타낸다.

제 V 장 결 론

본 연구는 유-무기 하이브리드 용액을 Carbazole phenoxy based 고 굴절 고분자와 (3-trimethoxysilyl) propyl methacrylate과의 공중합 그리고 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 와의 in - situ, sol - gel 반응으로 제조되었다. 하이브리드 용액은 스핀코팅으로 실리콘 웨이퍼 상에 균일한 필름을 제조하는 데 사용되었고 제조된 하이브리드 필름은 TiO_2 의 함량에 따라 1.68 ~ 1.77의 범위의 굴절률을 나타내었다. 이는 기존의 고분자를 이용한 필름보다 향상된 굴절률 값을 나타내었다. 하이브리드 재료의 제작 시 용매의 양을 충분히 조절하여 나노 입자의 성장을 제어하고 투과도를 향상시켰다. 또한, CBPM은 PMMA에 비해 유리 전이 온도가 낮기 때문에 기판상에 필름을 효과적으로 제작할 수 있다. 하이브리드 필름은 무기 입자로 인하여 기존에 알려진 고분자 필름보다 열적 안정성이 높은 것을 확인할 수 있다. 이러한 하이브리드 재료와 필름의 장점을 이용하여 유기 발광 다이오드 및 광범위한 광학 소재에서 굴절률 매칭 필름에 적합할 것으로 예상된다.

제 VI 장 참고 문헌

- [1] C. G. Parazzoli, R. B. Greigor, K. Li, B. E. C. Koltenbah, and M. Tanielian Phys. Rev. Lett. 90, 107401 (2003).
- [2] H. Dislich Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18 , 49 (1979).
- [3] Polymer Handbook , J. Brandrup and E. H. Immergut, Wiley, New York (1989).
- [4] J. Yang and S. A. Jenekhe , Chem. Mater., 7 , 1276 (1995).
- [5] K. Koynov , A. Bahtiar , T. Ahn , R. M. Cordeiro , H.-H. Hörhold and C. Bubeck , Macromolecules, 39 , 8692 (2006).
- [6] Campoy-Quiles , G. Heliotis , R. Xia , M. Ariu , M. Pintani , P. Etchegoin and D. D. C. Bradley , Adv. Funct. Mater., 15 , 925 (2005).
- [7] Nam-Ho You, Mitsuru Ueda, Polymer Science and Technology Vol. 24, No. 4 (2013).
- [8] J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 45, 5606 (2007).
- [9] J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando, and M. Ueda, Macromolecules, 40, 4614 (2007).
- [10] N. H. You, Y. Nakamura, Y. Suzuki, T. Higashihara, S. Ando, and M. Ueda, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 47, 4886 (2009).
- [11] C. A. Terraza, J. G. Liu, Y. Nakamura, Y. Shibasaki, S. Ando,

- and M. Ueda, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 46, 1510 (2008).
- [12] R. A. Gaudiana, US Patent 5,132,430
- [13] C. Gao , B. Yang and J. Shen , J. Appl. Polym. Sci., 75 , 1474 (2000).
- [14] R. Okutsu, S. Ando, and M. Ueda, Chem. Mater., 20, 4017 (2008).
- [15] T. Matsuda, Y. Funae, M. Yoshida, and T. Takata, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A36, 1271 (1999).
- [16] Klaus D. Sattler, Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials 1st Edition (2017).
- [17] Z. Cui , C. Lü , B. Yang , J. Shen , X. Su and H. Yang , Polymer, 42 , 10095 (2001).
- [18] Handbook of Optical Constants of Solids , E. D. Palik Academic Press, Orlando (1985).
- [19] W. Caseri Macromol. Rapid Commun., 21 , 705 (2000).
- [20] R. H. French , S. J. Glass , F. S. Ohuchi , Y.-N. Xu and W. Y. Ching , Phys. Rev. B: Condens. Matter, 49 , 5133 (1994).
- [21] T. Tsuzuki Macromol. Mater. Eng., 293 , 109 (2008).
- [22] M. M. Demir , M. Memesa , P. Castignolles and G. Wegner , Macromol. Rapid Commun., 27 , 76 (2006).
- [23] K. C. Krogman , T. Druffel and M. K. Sunkara , Nanotechnology, 16 , S338 (2005).
- [24] W. R. Caseri Mater. Sci. Technol., 22 , 807 (2006).
- [25] A. C. Balazs , T. Emrick and T. P. Russell , Science, 314 , 1107 (2006).

- [26] A.-L. Pénard , T. Gacoin and J.-P. Boilot , *Acc. Chem. Res.*, 40 , 895 (2007).
- [27] R. H. French , S. J. Glass , F. S. Ohuchi , Y.-N. Xu and W. Y. Ching , *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 49 , 5133 (1994).
- [28] R. Ramaswami and K. Sivarajan , *Optical Networks: A Practical Perspective* , Morgan Kaufmann, San Francisco, (2001)
- [29] Changli Lü, Bai Yang *Materials Chemistry* (2009).
- [30] G. Schottner *Chem. Mater.*, 13 , 3422 (2001).
- [31] C. Sanchez , B. Julián , P. Belleville and M. Popall , *J. Mater. Chem.*, 15 , 3559 (2005).
- [32] W. Que , Z. Sun , Y. Zhou , Y. L. Lam , Y. C. Chan and C. H. Kam , *Thin Solid Films*, 359 , 177 (2000).
- [33] Wang and L. Hu , *Ceram. Int.*, 32 , 7 (2006).
- [34] B. Yang, Y. Liu and C. Lü , *Chin. Pat.* , ZL, (2005).
- [35] M. Moffitt and A. Eisenberg , *Chem. Mater.*, 7 , 1178 (1995)
- [36] R. S. Kane , R. E. Cohen and R. Silbey , *Chem. Mater.*, 8 , 1919 (1996).
- [37] G. Carrot , S. M. Scholz , C. J. G. Plummer and J. G. Hilborn , *Chem. Mater.*, 11 , 3571 (1999).
- [38] Laine, R. M.; Sanchez, C.; Brinker, C. J.; Giannelis, E. *Organic/Inorganic Hybrid Materials*; Materials Research Society: Warrendale, PA; Vol. 519. (2001).
- [39] Kanchan. Saxena,. D. S. Mehta, Virendra Kumar Rai, Ritu Srivastava, Gayatri Chauhan, M.N.Kamalasanan. *luminescence*, Volume 128, Issue 3, Pages 525–530 (2008).

- [40] G. Gu, D.Z. Garbuzov, P.E. Burrows, S. Vankatsh, S.R. Forrest, M.E. Thompson Opt. Lett., 22, p. 396 (1997).
- [41] C.F. Madigan, M.H. Lu, J.C. Sturm, Appl. Phys. Lett., 76, p. 1650 (2000).
- [42] S. Moller, S.R. Forrest, J. Appl. Phys., 91, p. 3324 (2002).
- [43] B.W. D'Andrade, J.J. Brown, Appl. Phys. Lett., 88, p. 192908 (2006).
- [44] F.J. Duarte, L.S. Liao, K.M. Vaeth, Opt. Lett., 30, p. 3072 (2005).
- [45] K. Saxena, D.S. Mehta, R. Srivastava, M.N. Kamalasanan, Appl. Phys. Lett., 89 p. 061124 (2006),

