

유기(고분자) 발광소자

설 창¹ · 송원준¹ · 황보창권²

1. 서 론

유기(고분자)물질 중에서 최근에 그 중요성이 대두되는 것에는 유기(고분자) 반도체이다. 유기(고분자) 반도체는 무기반도체와 마찬가지로 여러 가지 반도체의 특성을 보인다. 반도체라고 하면 그 전도율이 보통 10^{-4} Scm^{-1} 정도, 넓게는 $10^{-8} \sim 1 \text{ Scm}^{-1}$ 정도의 전도율을 갖는 물질을 가리킨다.

반도체의 특성은 p-n 접합으로 대표될 수가 있다. p-n 접합에 의하여 접합면 주위로 전하공핍층(depletion layer)이 생기고 이로 인하여 정류 특성, 광전도성, 발광 등 여러 가지 반도특성이 현상으로 나타난다. 이러한 여러 가지 반도특성 중에서 Light Emitting Diode라고 하는 소자는 p-n 접합에 p측에는 (+), n측에는 (-)를 연결하여 전장을 가하면 양쪽에서 주입되는 전자와 hole이 접합면에서 결합하여 빛을 낸다. 이러한 반도특성이 유기물에서도 발견이 되었다. 1987년 Eastman Kodak사의 Tang과 Van Slyke는 ITO 투명전극(+극)위에 hole transporting layer 유기물층과 유기물 발광층을 차례로 형성시키고 그 위에 (-)극 금속전극(Mg:Ag)을 형성하여 약 10 V의 전압을 가하였더니 밝은 빛이 나온다는 사실을 발표하였다[1]. 실용적인 유기발광소자(organic light-emitting device)가 개발된 것이다.

그 후 1990년 영국의 Cambridge대학 Cavendish 연구소에서는 ITO/poly(p-phenylene vinylene)/Al 형태의 고분자 발광소자(polymer light-emitting device)를 세계에서 처음으로 만들었다 [2]. 이후 유기 및 고분자 발광소자의 연구가 세

계적으로 붐을 조성하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 유기, 고분자를 이용한 발광소자는 무기물 발광소자보다 저렴하게 만들 수 있으며, 수명도 많이 개선되어 실제 유기고분자발광소자가 단색 패널, 핸드폰 문자표시부 등에 사용되고 있다. 멀지 않아 유기발광소자가 모든 광원을 대체하는 큰 변화가 지구를 휩쓸 것이며, 유기발광소자를 이용한 flat panel display, 유기발광소자를 이용한 TV 등 유기전자재료의 이용이 두드러질 것으로 판단된다.

2. 광원 및 Display의 종류 및 특징

2.1. 백열전구(bulb)

백열전구는 우리가 잘 아는 바와 같이 Thomas Edison이 대나무를 구어서 필라멘트로 만든 것이 그 효시이고 요즘은 텅스텐을 필라멘트로 사용한다. 텅스텐은 금속 중에서도 용점이 3,000 °C 이상으로 높고, 증기압이 가장 낮다. 그럼에도 불구하고 고온에서는 산화되기 때문에 진공 또는 불활성 가스를 봉입한 유리 bulb에 넣은 것이다. 보통은 알곤가스를 주 봉입가스로 한다. 방전을 막기 위하여 질소도 함께 넣는다.

물체가 고온이 되면 빛을 낸다는 열방사(熱放射)라고 하는 원리로 만들어진 광원이다. 절대온도 T인 고온 물체의 표면으로부터 방사되는 광강도는 흑체로부터 방사되는 광강도에다 물질의 고유한 분광반사율을 곱한 값이 된다. 일반적으로 분광반사율은 파장 및 온도의 함수이지만, 만약 파장에 관계없이 일정한 값을 갖는다고 가정하면 최대발광파장 λ_{max} 은 다음 식처럼 Wien

Organic (Polymer) Light-Emitting Devices / Chang Seoul¹, Won-Jun Song¹, and Chang-Kwon Hwangbo²

¹인하대학교 섬유공학과 교수, (402-751) 인천시 남구 용현동 253, Phone: 032)860-7497, Fax: 032)873-0181, e-mail: cseoul@inha.ac.kr, home page: http://165.246.150.172/polymer.html

¹인하대학교 섬유공학과 고분자물성연구실, ²인하대학교 물리학과 박막광학연구실

의 변위법칙으로 나타내진다.

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2897.8 \mu\text{m} \cdot K \quad (1)$$

전구 필라멘트의 색은 400 °C 정도부터 암적색, 빨강, 주황색, 노랑을 거쳐 최후로 백색이 된다.

2.2. 형광등

형광등은 저압수은방전에 의하여 얻어지는 자외광을 형광체에 의해 가시광으로 변환하는 조명용 광원이다. 형광염료를 칠한 길고 가는 원통형 유리관 중에 수은 증기 수십 mg, 알콘 수백 Pa을 채워넣은 구조로 되어있다. 방전관의 양면에는 필라멘트가 붙어 있어 열전자를 방출한다. glow starter는 glow 방전으로 열이 발생하여 분리되어 있던 전극이 붙고 이로 인하여 형광등 필라멘트 사이에 고전기장이 걸리게 되고 빛이 나는 과정이 계속된다. 이때 glow starter의 전극은 더 이상 열이 발생하지 않으므로 식어서 bimetal 전극은 분리되고 다음 번 switch가 올려져 작동이 될 때까지 쉬게 된다.

고온이 된 필라멘트로 부터 전자가 방출되면, 방전관의 양단에는 전기장이 걸려있기 때문에, 전자는 전기장에 의해 가속되어 방전현상이 일어난다. 가속된 전자는 수은 원자와 충돌하고, 이 에너지에 의해 수은원자는 여기된다. 이 여기된 수은 원자가 다시 기저상태로 되돌아 갈 때 빛을 낸다. 그러나 이 때 만들어지는 광은 파장 253.7 nm의 자외선이므로 우리 눈에는 보이지 않는다. 이렇게 만들어진 자외선은 방전관에 칠해져 있는 형광염료에 흡수된 후 가시광으로 방출된다. 형광염료의 종류를 바꾸면 발색광을 변화시킬 수 있다. 형광등은 발열이 작고, 백열전구의 약 4배에 해당되는 높은 발광효율을 가지고 있다.

형광등의 발광스펙트럼은 형광체의 종류에 따라 다르다. 일반적으로 보급되어 있는 것은 백색 형광등이고 독특하게 야광색 형광등도 있다. 그러나 이러한 형광등은 빨간색 성분이 부족하여 연색성(물체의 색이 정확하게 나타나 보이는 정도)이 나쁘다. 그래서 개발된 것이 3파장 형광등이다. 이 형광등은 적, 청, 녹색의 좁은 발광스펙트럼을 나타내는 형광체를 조합하여 연색성을 높

인 형광등이다.

2.3. 발광다이오드(Light Emitting Diode)

발광다이오드는 p-n 접합을 통하여 minority carrier를 주입하고 이것을 majority carrier와 재결합시키는 것에 의해서 발광을 얻는 소자이다. 주로 III-V족의 반도체가 이용된다. 일반적으로는 재결합 효율이 높은 직접 천이형 반도체가 이용되지만 적당한 에너지갭의 반도체가 없는 경우에는 간접천이형 반도체를 이용한다. LED는 그 대부분이 homo 접합형이지만 보다 고휘도화, 고속화하기 위하여 single hetero 접합이나 double hetero 구조로 된 것도 있다. LED는 저전압, 저전류로 동작하고, 표시장치나 단거리 통신 등에 사용된다.

LED에의 한 발광파장은 적외, 적, 녹, 황, 청 등 모든 색에 걸쳐 가능하다. GaAs(Gallium Arsenide) 발광소자는 직접천이형으로 band gap energy는 1.43 eV이다. 이 소자에서 carrier의 여기는 p-n 접합에 따라 행해지므로, 결정내의 불순물을 dope하여 p 영역과 n 영역을 형성하지 않으면 안된다. 따라서 관측되는 발광에너지는 band gap-donor level 또는 band gap-acceptor level 이며 적외영역이다. GaP(Gallium Phosphide) 발광소자는 결정성장 및 p-n 접합기술이 확립된 유일한 발광소자이다. n형 GaP(불순물 O)에 Zn(acceptor)를 확산시켜 만든 p-n 접합에 순방향전류를 흘린 경우 가시부에서 2.2 eV의 녹색발광과 1.8 eV의 적색발광이 나타난다.

고휘도의 청색발광 다이오드는 최근에 들어서야 개발된 다이오드이다. 예전에는 SiC(silicon carbide)를 재료로 하여 광출력 10 μW 정도였으나, 휘도가 낮아서 실제로 사용되지는 않았다. 이것은 간접천이형 LED이기 때문이다. 그러나 결정성장기술의 향상에 의해 sapphire 기판위에 III-V족계 질화물(窒化物) 반도체인 GaN 결정을 성장시킬 수 있게 되었다. InGaN/GaN에 있어서 수 mW의 발광을 얻을 수 있게 되었다. 이것은 적색 LED와 거의 같은 휘도이다. 발진파장도 SiC에서는 470 nm이었지만 InGaN/GaN에서는 정확한 청색에 대응하는 450 nm이다. 이와 같은

고휘도 청색 LED에 의하여, LED를 이용한 full color display나 교통신호등 등이 가능하게 되었다. 보통 LED는 오목한 원추형 반사면 위에 놓여져 있고, epoxy 수지로 덮여있다. III-V족 반도체의 굴절률은 공기의 굴절률보다 크기 때문에 공기와의 경계면에서 반사를 일으킨다. 이 문제를 해결하기 위하여 표면에 반사 방지막을 코팅하거나 렌즈로 집광하는 형태로 되어 있다. 백색을 발하는 백색 LED의 구조를 Figure 1에 나타내었다. 이 백색 LED는 InGaN계 청색 LED 표면에 형광체를 얇게 코팅하여 만든다. 청색발광이 형광체에 의하여 황색 발광으로 화하고 이것들이 합쳐져 백색이 나오는 원리이다. 이것은 Figure 2에 보이는 것처럼 'RGB' 3개의 칩을 사용하지 않고 하나의 chip으로 백색이 나오도록 만든 것이 그 특징이다.

백색 LED와는 다른 방식이지만 한 개의 물드 안에 적녹청색 발광소자를 함께 넣어 총천연색 또는 백색을 연출할 수 있도록 만든 3 in 1 발광소자도 시판되고 있다.

2.4. LASER(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

laser를 동작시키기 위해서는 전자분포의 반전 상태를 만들지 않으면 안된다. 즉 보통의 경우에 에너지가 낮은 준위에 있는 전자의 수가 많으나 이것을 광으로 pumping하여 에너지 준위가 높은

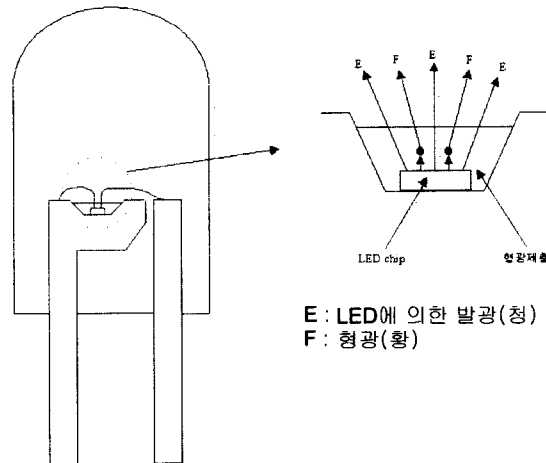


Figure 1. 1 chip 백색 무기 LED의 열개.

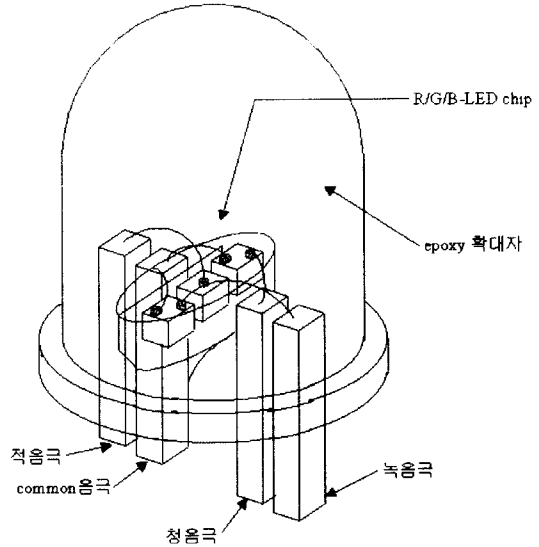


Figure 2. 3 in 1 발광소자.

준위에 전자들이 많이 존재하게 하여야 한다. 따라서 레이저 재료의 연구는 어떻게 효율 좋게 전자에너지 분포반전을 일으킬 수 있을까 하는 문제였다. laser는 1960년 Luby laser가 발명된 이후로 많은 발전을 거듭하여 현재는 주로 반도체 laser를 많이 사용한다. laser가 발명되지 않았다면 광통신도 없고 비선형광학이란 부분도 없었을 것이다. 또 laser는 CD, DVD에 정보를 새기는데도 사용하며 그 정보를 읽어내는데도 사용한다. 많은 바 코드 판독기에 사용되며, excimer laser는 안과 수술용에 사용되며, laser를 이용한 미사일 요격 방어체제가 개발되는 등 우리 생활에 없어서는 안 되는 중요한 발명품이 되어 있다. 최근에는 5만원짜리 휴대용 laser 지시봉이 시판되고 있어서 저렴하며 이용가치가 높은 광원으로 간단한 실험도 가능하다. laser에는 많은 종류가 있으며 자세한 내용에 대해서는 다른 전문서적을 참조하기를 바란다.

2.5. Plasma Display

플라즈마 디스플레이에 사용되는 방전은 형광등의 방전과 같은 종류로 정확하게는 저기압 glow discharge라고 한다. 형광등의 내벽에 바른 형광 물질의 종류에 따라 형광등 색이 달라지는

방식으로 RGB 세가지 색이 한 화소(pixel)에 대응되게 하여 $0.33\text{ mm} \times 0.33\text{ mm}$ 크기의 화소가 1280×1024 개 배열되어있는 21 inch 대각($412\text{ mm} \times 333\text{ mm}$) 플라즈마 디스플레이 패널이 시판되고 있다(Photonics사).

1927년 미국 벨씨스템즈사에서 개발한 단색 플라즈마 디스플레이는 오랫동안 여러 가지 다른 디스플레이와 그 가능성을 비교하는 잠정적인 자리에 있다가 1996년을 경계로 급속히 사업화가 시작되어 그 가능성을 시험하고 있는 실정이다. 지금까지 디스플레이의 주류가 되었던 브라운관은 40인치 이상의 대면적으로 만드는 것은 곤란하다. 이러한 대면적화의 요구에 부응하는 것이 플라즈마 디스플레이이다. 이 플라즈마 디스플레이 panel에는 수 많은, 위의 예를 들면 ($3 \times 1280 \times 1024 = 3,907,160$)개의 방전 cell에는 각각 화상을 표시하기 위하여 발광을 일으키도록 되어 있는 표시방전과, 이 표시방전의 점등/소등을 제어하는 어드레스방전, 또는 보조방전이 있다. 플라즈마 디스플레이는 이 방전이 DC(직류), 교류(AC) 또는 이것들의 복합인가에 따라 DC형, AC형, 및 AC/DC 하이브리드형으로 분류할 수가 있다. DC형에는 DC refresh형과 memory형이 있다. AC형에는 대향전극형과 면방전형(面放電型)으로 나누어진다. 이 중 실용화가 많이 되어 있는 형은 면방전형이다. 하이브리드형에는 표시방전에는 DC, 어드레스 방전에는 AC를 이용하는 방식과, 표시방전에는 AC, 어드레스 방전에는 DC가 사용되는 방식이 있다. 조선일보나 동아일보 사옥 위에 설치되어있는 옥외광고탑은 전부 플라즈마 디스플레이이다.

2.6. 전기발광(Electroluminescence; EL) 소자

일반적으로 Electro-luminescence(EL)라고 불리는 가시영역의 발광현상은 1920년대에 벌써 알려져 있었고 그 역사는 LED보다 오래되었다.

EL의 대표적인 재료는 Cu로 활성화된 ZnS를 들 수 있다. 이외에도 ZnSe, CdS, SiC, BN, TiO₂, BaTiO₃, SrTiO₃ 등의 무기재료와 공액 파이전자를 갖는 유기화합물계통이 있다. EL에는 다음의 3가지 형태가 있다.

(1) 단결정, 예를 들어 ZnS 결정의 크기는 커야 직경 수 mm 정도이고 그것도 완벽한 결정을 얻기가 어려우므로, 그 결정을 이용하여 표시소자로 만드는 일은 어렵다. 결정발광이 일어나는 상황을 현미경으로 관찰하면 결정의 각 부분에 광이 빛나는 점이 존재한다는 것을 알 수 있다. 어떤 종류의 결정에서는 음극전극 부근에만 빛나는 점이 집중되어 있는 경우도 있다. 결정의 발광기구는 다음처럼 2가지의 여기기구가 제안되어 있다. 그 하나는 전극(음극)과 결정과의 접합을 통하여 전자의 주입이 일어나고 이것이 결정내의 재결합 중심을 통하여 정공과 결합하고 발광한다는 방법이다. 또 하나는, 결정의 일부에 국부적 전기장이 걸리고, 그 전기장에 의해 전도대의 전자가 가속되고, 활성중심 또는 결정원자에 충돌하여 전자를 두들겨 튀어나오게 하는 전자사태(avalanche)를 생기게 한다. 이 경우 전도대로 튀어 올라간 많은 전자는, 직접 또는 재결합 중심을 통하여 가전자대의 hole과 재결합하여 빛을 방출한다고 생각한다. 이 경우, 국부적 고전기장은, 특히 cathode(음극) 전극이 만드는 Schottky 접합의 공간전하층에서 생기기 쉽다고 하는 것이다. 현재 어느쪽 기구가 명확한가는 밝혀져 있지 않지만, 두가지 모두 모든 현상을 설명하기 어렵다.

(2) 유전체중에 분산시킨 결정조각에 의한 EL은 일찍부터 평판 panel형으로 많이 사용되는 형태이다. 그러나 단결정의 발광원리를 설명하기 어렵기 때문에 이처럼 형광체를 유전체(폴리스티렌 등)에 복합화시킨 EL 소자는 그 발광기구를 설명하기가 어렵다. 마찬가지로 유전체를 통한 전압인가, 유전체와 결정과의 계면, 결정입자의 방향, 배향성과 크기의 분포 등 결정형보다 복잡한 계이므로 설명이 어렵다.

(3) 증착막 EL은 증착기술이 발달함에 따라 최근에 많이 발전된 기술이다. 그림에서 보는 것처럼 전도성 기판상에 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 두께의 ZnS를 증착하고, 이 안에 활성 또는 재결합중심을 형성할 수 있는 불순물을 확산시키고 그 위에 투명전극을 부착시킨다. 이 양전극에 전압이 걸리게 하여 투명 전극 측으로부터 발광을 관측한다. 발광

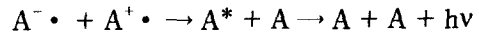
색은 청: ZnS(Cu, Cl), 녹: ZnS(Cu, Al), 황: ZnS(Cu, Al, Mn) 등이 가능하다. 또 휘도의 온도에 따른 변화가 크고, 또 경시변화도 크기 때문에 유기 EL 소자 처럼 아직도 연구중인 소자이다.

전기발광소자는 인가한 전기장(electric field)에 의하여 발광하는 소자이며 그 발광기구에 따라 본래형(intrinsic) EL 소자와 주입형 EL 소자로 분류된다. 본래형 EL 소자에서는 발광층 내에서 전자와 hole이 국부적으로 이동하여 발광체를 여기시키고 교류전기장에서만 발광하는 특징이 있다. 발광물질로는 ZnS에 Mn이나, Cu 등을 첨가한 무기화합물이 일반적으로 이용된다. 200 V 이상의 높은 인가전압이 필요하며, 대면적 발광소자를 만들기가 어렵다는 문제가 있다.

주입형 EL 소자는, 한쪽 전극(cathode)으로 부터는 전자를, 다른쪽 전극(anode)으로 부터는 hole을 주입시켜 전자와 hole을 재결합시키고 분자를 여기시키고, 이 여기에너지를 광으로 발생시키며 주로 직류 전기장으로 작동된다.

1966년 Helfrich와 Schneider는 anthracene 단결정에 carrier를 주입하는 방법을 시도하여 anthracene 단결정으로부터의 형광스펙트럼과 일치하는 EL을 관측하였다[14]. 그들이 이용한 carrier 주입전극은 용액전극이며, anthracene 단결정의 양측에 anthracene anion radical $A^- \cdot$ 과 anthracene cation radical $A^+ \cdot$ 을 포함하는 용액을 접하게 하여 통전하고 발광을 얻었다. 여기서는 음극액층의 $A^- \cdot$ 이 결정표면에 충돌하여

결정내의 anthracene 원자 A에 전자를 이동시켜 결정내의 A가 $A^- \cdot$ 이 된다. 양극측에서는 $A^+ \cdot$ 가 결정표면에 충돌하여 결정내의 A로부터 전자를 빼앗아 결정내의 A는 $A^- \cdot$ 이 된다. 결정내의 전기장에 의해 $A^- \cdot$ 와 $A^+ \cdot$ 는 이동하고, 결정중에서 두 ion이 충돌하여 재결합할 때 다음 식과 같다.



여기분자 A^* 를 생성한 후 이것으로부터 형광에 상당하는 광이 얻어진 것이다.

이후 plat panel display 또는 면상발광체를 추구한 연구자들은 박막상으로 carrier의 주입전극을 찾는 일에 주력하였다.

1986년, Khushu University 팀과 Bell Lab 공동연구진들은 다음 사실을 발견하였다고 한다 [15]. Au/전해중합 poly(3-methylthiophene)막/perylene 증착막/Al 소자에서 밤중 실내에서 육안으로 분명히 구별할 수 있는 EL이 관찰되었다. 금은 hole 주입전극이 되며, 전도성 고분자는 거의 전부가 hole 수송성이 많으므로, 전해중합한 poly(3-methyl thiophene) 박막은 perylene 층에 hole이 쉽게 주입되도록 하는 역할을 한 것이다.

1987년 Eastman Kodak사의 Tang과 Van Slyke는 유기물로서 발광소자를 제작하였다고 보고하였다[1]. 그들은 Figure 4에서 보이는 Alq₃ 증착막으로 발광층을 형성하고, hole 주입전극인 ITO 전극과 발광층 사이에 hole 수송능

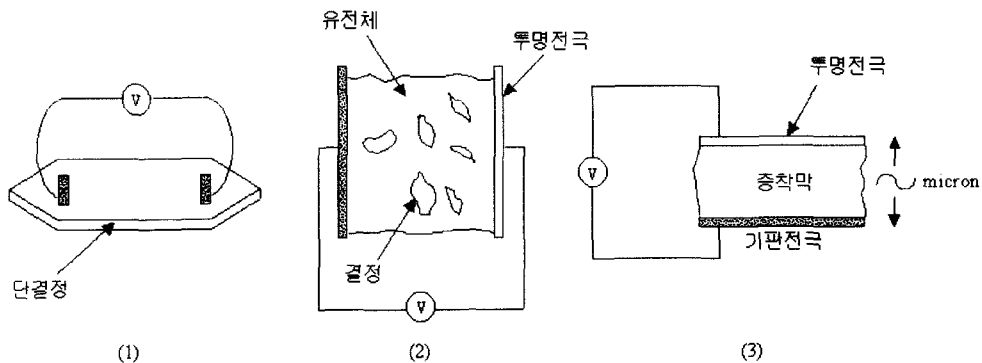


Figure 3. 전형적인 EL 소자의 형태. (a) 단결정, (b) 유전체 층의 형광결정, (c) 증착막.

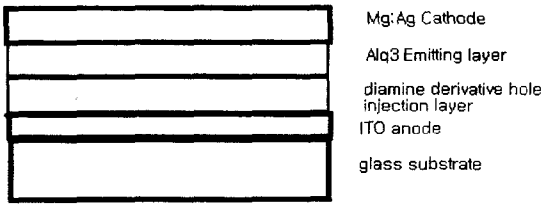


Figure 4. Eastman Kodak의 Tang과 Van Slyke의 색소 2층형 EL 소자.

력이 있는 유기반도체로 알려진 triphenyl amine 유도체계 색소를 증착하고 음극으로 Mg:Ag를 사용하여, $1,000 \text{ cd/m}^2$ 에 달하는 고휘도 EL을 얻었다. 이 소자의 구동전압은 10 V 정도이며 무기발광다이오드에 필적하는 발광효율을 가진다고 추정되었다.

anthracene, tetracene, pyrene, perylene 등의 다환축합 방향족화합물에 전자와 hole을 주입하면 발광이 된다는 사실은 1960년대부터 알려져 있었기 때문에 계속적으로 연구되어 가시영역에 높은 양자효율의 형광을 갖는 유기화합물이 많이 발견되어 왔다. 이 때문에 유기물질을 EL 소자에 이용하고자 하는 연구들이 계속되어 온 셈이다. 그러나 초기의 연구에서는 주로 단결정 등이 이용되기 때문에 인가전압이 100 V를 넘어서며 또 충분한 출력도 얻어지지 않았다. 이 인가전압을 내리고 발광효율을 올리하고자 하는 연구가 계속되었다.

Kampas와 Gouterman[16]은 수백 nm의 octaethylene porphyrin 박막에 Al(음극)과 Ag(양극) 전극을 형성시켜 15 V의 부가전압에서 633과 695 nm의 피크를 갖는 porphyrin 형광을 관찰하였다. Vincett 등[17]도 증착법으로 $1 \mu\text{m}$ 이하의 anthracene 박막을 얻고 이것을 형광체로한 EL 소자로서 부가전압 30 V에서 보통의 조명하에서도 구분되는 청색발광을 얻었다는 것을 보고하고 있다.

3. 유기발광소자(Organic Light Emitting Devices; OLED)의 구조 및 재료

낮은 구동전압에서 충분히 실용화할 수 있는 정도의 발광강도를 갖는 EL 소자는 Tang과

Van Slyke에 의해 처음으로 만들어졌다. 그들은 hole 주입, 수송 기능을 갖는 물질과 전자주입, 수송기능을 갖는 발광물질로 이루어진 2층형 발광소자를 제작하고, 10 V 이하의 전압에서 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 이상의 고휘도를 가지며 EL 양자효율은 약 1%라고 하는 높은 값을 보고하고 있다.

이처럼 유기 EL 소자는 무기 EL 소자에 비하여 저전압으로 구동할 수가 있으며 또 대면적을 갖는 소자를 제작하기가 쉬우며 여러 가지색의 발광을 얻을 수 있기 때문에 그 실용가능성이 크다.

3.1. 구 조

EL 소자는 양극과 음극사이에 ① hole 주입(HIL), 수송(HTL), ② 발광(EML), ③ 전자주입(EIL), 수송(ETL)의 3가지 기능을 갖는 물질 층이 들어있는 편이 효율이 좋다. 보통 만들어지는 유기EL 소자는 ① hole 주입, 수송 물질층+전자주입, 수송기능을 갖는 발광층, ② hole 주입, 수송기능을 갖는 발광층+전자주입, 수송물질층의 2층 소자형태와 ③ hole 주입, 수송물질층+발광물질층+전자주입, 수송물질층의 3층 형태가 일반적인 것이다. 가장 많이 제작되는 형태는 역시 2층 소자형태쪽이다.

전극은 그 역할에 따라 적당한 일함수를 갖는 금속전극을 선택하면 좋다. 이런 기본적인 금속전극선택방법은 Parker의 논문에 잘 나타나 있다[8].

2층형 유기발광소자 : 처음 만들어진 유기 EL 소자는 ITO(+)/diamine/8-hydroxyquinoline aluminum/Mg:Ag(-) 형태로 diamine은 hole 수송층과 8-hydroxyquinoline aluminum(Alq₃)인 전자수송 및 발광층으로의 역할을 하는 2층 형태였다.

단층형 고분자발광소자 : 최초의 고분자발광 소자는 ITO(+)/poly(p-phenylene vinylene)/Al(-)의 단층형 고분자 발광소자로 고분자층내 발광층은 (-)극에 가까운 쪽에 있다는 것이 확인되었다. 이 때 고분자발광층은 hole의 주입/수송, 발광, 전자의 주입/수송을 한꺼번에 수행하는 역할을 하고 있다고 볼 수 있다.

다층형 발광소자 : 요즈음은 박막형성방법이 자동화되어 비교적 쉽게 임의 두께의 박막을 형성할 수가 있기 때문에 여러 가지 효과를 겨냥한 다층형 발광소자가 많이 제작되고 있다. 예를 들어 Tada 등은 3층형 유기 EL 소자를 만들고 부가 전압을 올리면 초록색 발광으로부터 청록색 발광으로 바뀌는 것을 관측하였으며 또 5층 형태의 유기 EL 소자로서는 그 (+)(-)전극의 극성을 바꿈으로서 녹색에서 빨간색으로 색이 바뀌어 나타남을 보고하고 있다[18]. 또 Burrows 등은 3층 투명유기 EL 소자를 만들어 색이 달라짐을 보였으며, 2층형 적색형 OLED와 3층형 청색 OLED를 겹쳐 쌓아 하나의 발광소자를 만들고 각각의 전압전류를 제어하여 R, G, B색을 내는 방법을 제안하고 있다. 또 적색, 녹색, 청색의 3색 OLED를 적층하여 3색이 나오도록 하는 소자를 제안하고 있다[19].

3.2. 재 료

발광재료의 효시는 역시 축합다환 화합물 결정이었다. Tang과 Van Slyke의 2층형 OLED 개발뒤에 새로운 재료들이 많이 개발되었다. 그 중에서 특기할 것은 전도성 고분자의 일부분이 발광을 보이는 현상이다. 전도성 고분자의 발광현상에 관계되는 E. Conwell의 보고도 있다[6]. 이외에 Shim[4], Kim 등[5]의 보고도 있다.

유기발광소자 재료 : 일반적인 발광소자의 배치구조에 맞추어 양극(anode)/hole injection layer(HIL)/hole transport layer(HTL)/Emitting layer(EML)/electron transport layer(ETL)/electron injection layer(EIL)/음극(cathode)의 순서로 재료들을 설명하고자 한다.

① 양극 재료

유기 EL 소자의 양극에 이용되는 재료는, hole 주입이 쉬워야 하는 만큼 일함수가 큰 금속이나 합금, 전기전도성 화합물 및 이것들의 혼합물이 이용된다. 이러한 물질로는, 금, CuI, 산화주석(Sn₂O₃, Nesa glass), Indium Tin Oxide(ITO) 등이 있다. 일반적으로 음극재료는 불투명한 금속을 사용하므로 발광을 방출하기 위해서는 투명한 양극이어야 하고 바로 ITO가 이러한 종류

이다.

본 연구실에서 사용하는 ITO는 삼성코닝(Samsung-Corning corporation)에서 연구용으로 제공받은 것이다. 본래는 LCD 제조용으로 사용되는 것으로 그 표면 저항은 20 Ω/□ 이내이다. 광투과율은 약 83% 정도이다.

금속이외의 전극으로는 투명한 전도성 고분자-poly(3-methyl thiophene), poly(thienylene vinylene)이나 polyaniline 등이 사용된 경우가 있다.

② hole 주입, 수송재료

양극으로부터 hole의 주입성을 향상시키기 위하여서는 ionization energy가 작은 재료가 좋다. 효율이 높은 것으로 알려진 재료에는 phthalocyanine 등의 porphyrin 유도체를 이용하면 발광효율을 증가시킬수 있다고 한다.

hole 수송재료로서는 발광층쪽으로 hole의 이동이 쉬워야하므로 ion화 에너지가 어느 정도 작은 재료이어야 하며 동시에 발광층쪽으로 전자가 이동해 가는 것을 막는 역할을 하여야 한다. 역시 amine 계통이 주류를 이루고 있다.

hole 수송재료에 관해서는 전자사진감광체 분야에서 많이 연구되어 많은 화합물이 개발되어있다. 그러나 일반적으로 전자사진감광체는 binder 수지와 함께 혼합하여 사용하기 때문에 hole 수송능력과 함께 용매에의 용해성이나 수지와의 상용성이 중요시되어 왔다. 진공증착법을 주로 사용하며 저분자화합물만으로 이루어지는 안정한 박막이 필요한 유기 EL 소자에서는 상황이 다르다. 특히 발광시 joule 열에 의한 결정화 또는 응집을 일으키지 않고 안정한 비정질 박막을 형성하는 재료를 이용하는 것이 중요하며 이를 위하여 분자설계 방법이나, 재료의 혼합에 의해 안정시키는 방법 등이 제안되어 있다.

③ 발광층 재료

직접 빛을 발하는 발광재료는 대부분 육안으로 보아도 형광성이 보이는 유기 화합물이 많다. 역할에 따라 조금 세분하여 hole 수송성 발광재료, 3층형 발광소자용 발광재료(Table 1), 전자수송성 발광재료 등으로 구분할 수 있다.

박막으로 만들기가 쉬우며 carrier 이동성

Table 1. 삼층 구조 소자에 있어서의 발광재료

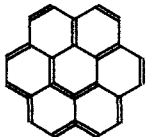
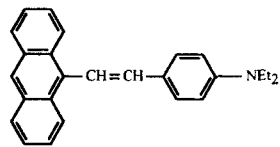
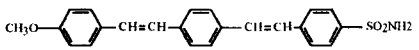
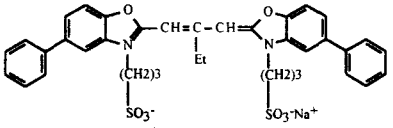
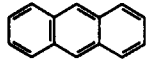
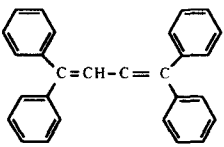
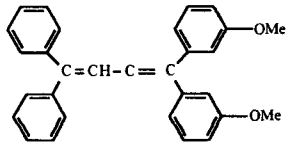

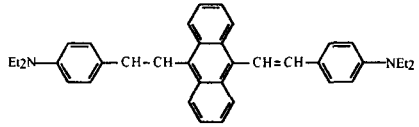
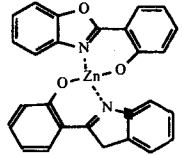
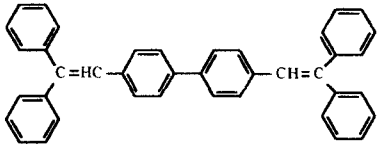
| 삼층형 발광층 발광 재료 | 발광과장 (nm) | 전류 (mA/Cm ²) | 휘도 (cd/m ²) | 문헌 |
|---|-----------|--------------------------|--------------------------|----|
|  | 500 | 3 | 0.01 μ W/Cm ² | 36 |
|  | 580 | 10 | 30 | 45 |
|  | 510 | 20 | 10 | 13 |
|  | 560 | 100 | 30 | 46 |
|  | 420 | 3 | 0.01 μ W/Cm ² | 36 |
|  | 430 | 100 | 6 | 35 |
|  | 600 | | | 13 |
|  | 600 | | | 36 |
|  | 453 | 10 | 2 | 13 |
|  | | | | |

Table 1. Continued

| 삼층형 발광층 발광 재료 | 발광파장 (nm) | 전류 (mA/Cm ²) | 휘도 (cd/m ²) | 문헌 |
|---|-----------|--------------------------|-------------------------|----|
|  | | | | |

matrix중에 소량의 형광성 guest 색소를 dope하는 것에 의해 guest 색소로부터 발광이 얻어지며 동시에 발광효율도 높아진다는 것이 Tang 등에 의해 보고되었다. 이처럼 doping이라는 방법을 이용하면 carrier의 이동능력이 낮은 화합물이나 양호한 박막이 얻어지지 않는 물질의 발광도 얻을 수 있다. 더욱 발광제 농도를 낮게 하면 농도 저하에 따른 소광현상이 나타나는 것이 아니고 색소가 본래부터 가지고 있는 높은 형광수율을 효과적으로 이용할 수 있다. 또 발광제 색소의 종류를 바꾸면 다른 발광색을 쉽게 얻으므로 손쉽게 color화가 가능한 장점이 된다.

④ 전자주입, 수송재료

hole 주입, 수송재료에 비하여 사용되는 빈도가 작은 재료이다. 대표적인 예는 녹색발광을 한다고 알려져 있는 Alq₃이지만, Alq₃의 막 두께를 두껍게 하면 발광층에서 발광되는 것이 아니고 Alq₃층에서 발광이 되므로 주의하여야 한다.

⑤ 음극재료

음극재료로는 일함수가 가장 낮은(4.0 eV 이하) 금속이나 합금이 좋다. 예를 들면, Na, Na-K 합금, Li, Mg, Ca 등의 I족 및 II족 금속, Ga, In 등의 III족 금속(B, Al 제외) 등이 있다. Na를 사용하면 불안정하여 쉽게 산화되어 버린다. 이 중에서 값이 싸면서 비교적 화학적으로 안정한 Mg가 많이 이용된다. Mg 단독으로는 공기중의 산소에 의한 산화가 빨리 일어나지만, Ag나 Cu를 5~10% 가하면 산화하기가 어렵게 되며, 유기물층과 전극과의 접착도 잘 된다. 또 Mg에 In을 첨가한 것은 열화가 느리게 진행되어 전극형성이 쉬우며, La의 붕화물은 더욱 열화가 작다고 한다.

전자주입성을 향상시키기 위하여 일함수가 작

은 금속이 주로 이용되고 있다. 대표적인 예로는 Mg, Li, Ca 계통이 있다. 그러나 일함수가 작은 금속은 공기중의 산소로 인하여 산화가 빠르게 진행된다. 산화를 막기 위하여 다른 금속과 혼합하거나 합금화하여 안정성을 향상시킨다는 보고도 많다. 예를 들면 Mg계에서는 Ag나 Al과의 혼합(Mg:Ag, Mg:Al)이나 Li계에서는 Al과의 혼합(Al:Li) 등이 이용된다. Mg:Ag를 이용하는 경우에는 10:1 정도의 물비로 혼합되도록 2원증착법으로 만드는 경우가 많다.

Tang 등은 Mg와 Ag를 공증착하여 전극으로 이용하여 전자주입특성과 안정성이 양립된다는 것을 보고하고 있다. 이 경우 전자주입이 유효한 금속은 Mg이며, 산화하기 쉬운 성질을 안정성이 크게 하며 동시에 유기층과의 부착성을 높이기 위하여 Ag를 혼입한다. Mg에의 공증착 금속으로는 Cu, In 등이 검토되었다. Mg와 Ag의 공증착 전극의 경우에는 그 조성비에 의하여 일함수를 조절할 수가 있다. 이 경우 전극의 일함수가 낮으면 낮을수록 발광효율이 높고, 전자의 주입 특성이 전극의 일함수와 유기층의 전자친화력에 관련되어 있다는 것을 알 수 있다.

그러나 보다 일함수가 작은 Li, Sr, Ca 등의 alkali 금속, alkali 토류금속 등을 이용하는 경우에는 발광효율이 일함수가 낮으면 꼭 증가하는 것은 아니다. 이러한 사실로부터 전극과 유기층 계면상태의 차가 일함수와는 별도의 변수로 주입특성에 영향을 미치고 있다는 사실을 알 수 있다.

발광고분자재료 : Cambridge대학 연구팀들이 최초의 고분자 발광소자를 만든 이후 고분자 발광소자의 연구가 많이 행해졌고 그 결과 많은 전도성고분자 재료를 이용한 발광소자가 개발되

Table 2. 전도성고분자 EL소자의 발광색

| 고분자 | 색 |
|---|------|
| Poly(3-alkyl thiophene) | 적 |
| poly(naphthalene vinylene) | 황 |
| poly(p-phenylene vinylene) | 황 |
| poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-phenylene vinylene) | 황 |
| poly(2,5-dialkoxy phenylene vinylene) | 황 |
| poly(9-alkyl fluorene) | 녹, 청 |
| poly(9,9'-dialkyl fluorene) | 녹, 청 |
| poly(p-phenylene) | 청 |

었다. 그 몇 가지만을 표로 만들어 보면 다음과 같다.

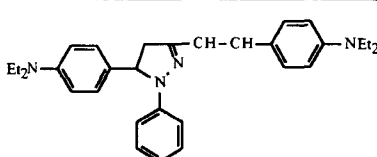
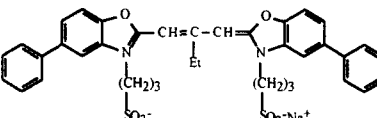
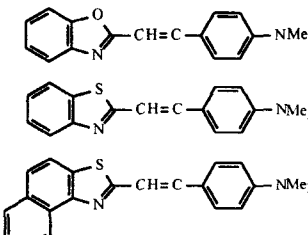
최초의 발광고분자재료는 poly(p-phenylene vinylene)(PPV)이었다. 이 물질은 전도성 고분자의 일종이며 본질적으로 불용, 불융이다. precursor 형태로 박막을 형성시킨 다음 열처리하여 PPV 고분자 박막을 얻는다. 그러나 열처리하여 완전히 PPV로 바꾸기는 어렵고 열분해가 되지 않아 그대로 존재하는 화학그룹이 있거나 또는 열분해된 물질이 박막속에 잔존하는 등 화학적으로 완전한 박막구조를 규정할 수 없는 단점이

존재한다. 이러한 단점을 없애기 위하여 불용, 불융의 전도성 고분자의 반복단위에 용체에 녹을 수 있는 올레핀사슬을 붙여서 용체가용으로 만들면 손쉽게 박막을 형성할 수 있다. 이러한 고분자로는 poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene](MEH-PPV), poly(2,5-hexyloxy-p-phenylene cyanovinylene)(CN-PPV) 등 많은 종류가 합성되고 그 발광성질이 조사되어 있다.

그 다음 주목을 받은 고분자는 polythiophene 이었다. 이것도 역시 불용, 불융이나 용체가용성을 갖도록하기 위하여 aliphatic 부분을 도입하는 방식으로 여러 가지 탄소수를 갖는 결가지를 붙인 poly(3-alkyl thiophene)을 합성하고 각 탄소수에 대한 박막의 구조 및 발광특성 등을 조사하였다. 이 경우 발광특성은 결가지 탄소수가 증가하면할 수록 광의 세기가 커진다.

그 외에 형광은 주로 벤젠환이 많은 물질에서 잘 나오므로 당연히 벤젠환의 일차중합체인 poly(p-phenylene)(PPP), poly(m-phenylene) 등도 합성되나 분자량이 작은 올리고머정도가

Table 3. 단층형 소자용 발광재료

| 발광층 | 발광파장 (nm) | 전류 (mA/Cm ²) | 휘도 (cd/m ²) | 문헌 |
|---|-----------|--------------------------|-------------------------|----------|
|  | 540 | | | 30 31 |
|  | 560 | | | 33 |
|  | | | | 13 |

중합이 되어 고분자로서의 좋은 장점을 살리기 어렵다. 본 고분자물성 연구실에서는 이러한 PPP를 진공증착하고 이로부터 발광을 관측하였다. poly(m-phenylene)의 경우에는 자외영역의 빛이 나온다고 한다.

이 고분자도 결가지를 갖도록 중합을 하면 가운데 벤젠연쇄는 뾰뾰한 성질을 가지며 부분회전이 가능하고 측면으로는 머리카락 같은 aliphatic 부분이 있어서 이것을 "hairy rod"라고 부른다. 최근에는 이러한 hairy rod를 입체규칙성이 있는(regioregular) 형태로 합성하는 방법이 발견되어 그 물성을 연구중이다. 본 연구실에서는 poly(dodecyloxy-p-phenylene)을 합성하고 이것으로부터 발광소자를 제작하여 그 성능을 조사하였다. 이러한 hairy rod는 편광현미경하 일정한도범위에서 Schlieren texture를 보이는 nematic 액정상이 된다는 사항도 관찰하였다. 많은 연구자들에 의해서 많은 고분자 발광소자 재료가 개발되고 그 발광성능이 시험되고 있다.

3.3. 유기 발광층 형성방법

유기발광소자의 전형적인 제조방법은 축합다환족 화합물의 단결정이다 전극을 입히는 것으로 제일 처음 행해진 방법이기도 하다. 이후 Tang과 Van Slyke가 유기물을 진공증착하여 박막을 형성하고, 고분자발광소자의 경우에는 발광고분자를 유기용매에 녹여 spin-coating법으로 박막을 형성하는 방법이 제일 많이 사용되어 왔다.

유기발광층의 박막 형성방법은 원칙적으로 약 ~100 nm 정도의 균일한 박막이면서 전기장이 약 108 V/m 또는 100 MV/m 정도가 되면 발광을 관찰할 수 있다. 따라서 박막 형성방법이 다르면 그 막의 구조도 달라지고 발광 스펙트럼의 최대파장대가 달라진다. 그래도 스펙트럼의 형태는 거의 같다.

용액-캐스팅법, 스핀-코팅법, 화학기상성장법(CVD), 전해중합법, 진공증착법, 플라즈마 중합법 등 거의 모든 박막형성법으로도 발광을 관찰할 수 있다. 따라서 유기발광층을 형성할 때에 주의하여야 하는 것은 전극양쪽에서의 전자, hole의 주입이 좋고 약 100 MV/m의 전기장이 걸리는 조

건이 되어야 발광을 얻을 수 있다는 것이다.

3.4. 유기발광소자 제작

유기 EL 소자는 앞에서 본 것처럼 증착박막을 적층하는 방식과 스핀-코팅하는 방법에 의한 습식법 또는 이러한 방법을 모두 사용하는 방법 등이 있다. 전자는 발광층은 저분자 형광색소, carrier 수송층도 저분자 유기반도체색소가 이용된다. 습식법은 두층 모두 고분자 또는 저분자색소를 혼합한 고분자를 이용한다. 건식법과 습식법을 병행하는 방법은 carrier 수송층은 증착박막, 발광층은 Langmuir-Blodgett법에 의한 초박막 또는 스핀-코팅법에 의한 고분자층을 이용하는 방법이 있다.

발광층 재료의 정제는 대단히 중요하다. 불순물이 많으면, carrier 재결합에 의해 생긴 exciton의 에너지를 빼앗아, 소위 형광 quencher 역할을 한다. 여기자의 에너지를 에너지의 이동과정을 통하여 적극적으로 빼고, 제2의 발광중심을 형성시키기 위하여 적극적으로 doping을 행하는 경우에도, 원재료의 정제가 필요하다. 재료의 정제라고 하는 점에는 저분자만을 이용하는 증착박막계는 고분자박막계에 비하여 우수하며 이것 때문에 유기발광소자가 고분자발광소자보다 효율이 높은 이유가 아닌가 생각된다.

carrier 수송층 재료의 정제도 중요하다. 미지의 불순물이 존재하면, 재료의 진짜 carrier 수송능력을 발현시킬 수 없게 된다.

ITO glass 기판도 주의해서 준비하여야 한다. ITO의 두께는 100 nm 정도이며 표면저항은 약 25 Ω/□ 정도되는 것이 사용된다. ITO 기판을 계면활성제, acetone, ethyl alcohol 순으로 세정하고, 계속하여 ethyl alcohol 중에서 끓여서 세정하는 것이 보통이다. 제일 마지막으로는 진공용기 중에서 ion sputtering이나 plasma etcher로 세정하면 더욱 깨끗한 표면이 준비된다. 실제로 산소 plasma로 etching한 ITO를 이용하면 더욱 밝은 발광을 얻을 수 있다는 보고도 있다[60].

증착법에 의해 다층 EL 소자를 만드는 경우에 주의해야 할 점이 있다. 서로 다른 층간의 계면은 산소에 의해 오염되는 것을 막아야 한다. 이

경우에는 진공증착장치 중에 여러 개의 증착원을 설치하여 진공을 깨뜨리지 않고 다층박막을 형성하여야 한다. 형광색소나 유기반도체 증착막의 표면은 공기에 노출이 되면 곧바로 산소를 흡착하므로 그 전자상태가 바뀌는 것은 두말할 필요도 없다.

유기 EL 소자에서 두께의 제어는 중요하다. 무기발광 diode에 있어서 발광영역에서 발생한 빛을 효율이 좋게 외부로 유도하기 위하여 여러 가지 방법들이 연구되고 있다. 유기 EL 소자층의 유기층의 두께는 발광파장의 정도의 order를 가지므로 그것도 이것이 양쪽 2장의 반사면 사이에서 Fabry-Perot 공진기를 형성하고 있다. 여기서는 형광성 분자로 부터 자연 방사의 증강 및 제어, carrier 재결합에 의하여 생긴 exciton으로부터 도전성 전극으로의 여기에너지의 이동, 발생한 광의 다중반사에 의한 간섭이 생긴다. 특히 전극으로의 여기에너지의 이동에 의한 비발광과정이 일어나지 않도록 하는 것이 필요하다. 발생한 exciton은 빛을 내거나, 열에너지로 소실하거나, 급속으로의 여기에너지의 이동에 의한 에너지소실의 3가지 과정을 거치게 된다. 열적인 비발광 실활과정(non-radiative deactivation process)이 많이 일어나는 것은 형광재료의 특성으로 보아야 한다. 이 과정이 많이 일어나지 않는 형광 양자수율이 큰 재료를 발광층으로 이용하여야 한다. 전극으로의 여기에너지의 이동과정은 발광영역과 전극 간의 거리에 강하게 의존한다. 그 거리가 50 nm 이하인 경우에는 에너지 이동에 따른 비발광 실활과정의 기여가 대단히 크게 된다. 거리 100 nm 정도까지 비발광 실활과정의 영향이 미친다. 이러한 입장에서 보면 3층 형발광소자에서 발광층은 얇게 하고 적당한 두께의 carrier 수송층으로 구성되는 것이 발광효율이 높을 것이다.

3.5. 발광소자의 성능 측정

발광소자의 성능을 측정하는 데에는 수광소자가 있으면 그 밝기를 측정할 수 있다. 그 밝기(휘도 luminance)는 우리가 candela의 단위로 측정이 되는데 미놀타에서 나온 휴대용 권총형 광도, 휘도 측정기가 있다. 원칙적으로는 적분구를 사

용하여 광도를 측정하여야 한다.

cd/m² 단위는 휘도의 단위로 1 m² 당의 광도를 나타낸다. cd(candela=광도)는 점광원으로부터 어떤 방향으로 단위입체각내에 방출하는 광속의 크기를 나타낸다.

1 lm/W는 발광효율로서, 1 watt당의 광속량을 나타낸다. lm(lumen)이란 광속(광원으로부터 나오는 방사에너지량을 시각에 따라 측정한 것)의 단위이다. 점광원으로부터 모든 방광향으로 1 cd(candela) 광도를 갖는 광을 방사할 때, 그 점광원을 정점으로하는 단위 입체각(solid angle, 반경 1 m의 구면위에 1 m²의 면적을 가리키는 사이 각(3차원적인 각)) 중에 방사된 광속의 양이 1 lumen이다.

소자의 양자효율은 보통 외부양자효율(external quantum efficiency)을 의미하고 (출력광자의 개수/입력전자의 개수)로 정의된다. 일정한 전류를 소자에 흘리면 이것으로부터 단위 시간당 입력된 전자의 개수를 알 수 있고, 출력 광자의 수는 calibration 되어 있는 큰 silicon photodiode를 이용하여 그 출력전류를 측정하면 계산할 수 있다(사용하는 silicon photodiode의 각 파장에 대한 spectral response 곡선을 알아야 한다). 이렇게 양자효율을 계산하면 이것으로부터 휘도도 계산할 수 있다.

4. 유기발광소자의 광물성 및 현황

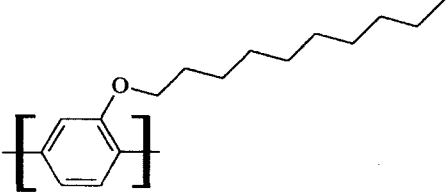
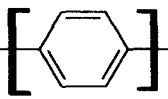
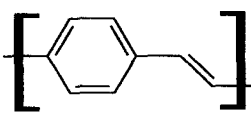
4.1. 발광 재료와 및 발광스펙트럼

발광층 물질에 따라 여러가지 다른 색깔의 광이 방출되며 그 발광스펙트럼도 다양하게 나타난다. 여기에서는 저자의 고분자물성연구실에서 얻은 ITO/유기고분자화합물/Al 소자의 발광스펙트럼을 나타내었다.

4.2. 유기발광소자의 광물성

시간효과 : 대부분의 소자들이 비슷한 양상을 보인다. glove box내에서는 EL intensity는 처음 몇분 내에 약 처음 밝기의 약 0.6 정도로 떨어진 후에 0.2 /hr의 비율로 천천히 발광강도가 약해진다[69]. 보통의 대기압하에서의 소자의 양상들

Table 4. ITO/organic material/Al 발광소자의 발광스펙트럼

| Formula | UV-Vis / PL / EL spectrum |
|--|---------------------------|
| <p>Plasma Polymerized Benzene</p> | |
| <p>Plasma Polymerized Naphthalene</p> | |
| <p>Poly(2-decyloxy-1,4-phenylene)</p>  | |
| <p>Poly (p-phenylene)</p>  | |
| <p>Poly(p-phenylene-vinylene)</p>  | |

도 glove box 내에서와 비슷하나 그 열화정도가 심하게 일어난다는 점만 차이가 난다.

온도효과 : 발광측정온도가 낮아지면 낮아질수록 밝은 빛을 낸다.

전극효과 : 전극의 효과는 여러 가지면에서 중요한 측면을 갖는다. Parker에 의하면 단층소자의 경우, [양극의 일함수=유기발광층의 ionization potential, 음극의 일함수=유기발광층의 전자친화도(electron affinity)]의 두 조건을 만족하면 최대효율을 얻을 수 있다고 한다. 이 양쪽이 같은 조건을 만들지 못하는 경우에는 이 값들의 차이가 작을수록 효율이 높게 된다.

지금 외부양자효율 η_e 이 제일 높다고 하는 MEH-PPV를 대상고분자로 하여 생각해 보자.

양극의 경우는 ITO를 제일 많이 사용하며 ITO의 일함수는 4.7 eV이다. 이 때 각각 일함수가 다른 음극을 사용한 경우의 성능은 Table 5와 같다.

MEH-PPV의 LUMO level은 2.8 eV이므로 Ca를 음극으로 선택하면 band offset은 2.8~2.9 (Ca 일함수)=-0.1 eV가 되고 가장 발광효율이 높을 것으로 추정되며 사실상 실험결과도 그러하다. 따라서 금속의 일함수와 유기발광층의 HOMO, LUMO를 알면 가장 적합한 양극, 음극의 전극을 선택할 수 있다.

최근에는 flexible한 발광소자를 만들기 위하여 유리 위에 ITO를 코팅한 ITO glass 대신 polyester film(PETE)위에 형성한 ITO를 구매해 사용할 수 있게 되었다. ITO의 또 다른 전극으로 polyaniline을 사용하는 방법도 많이 이용되었고 실제로 이 방법으로 flexible한 발광소자를 제작하기도 하였다. polyaniline의 경우는 porous silicon

발광소자에서 보는 효과를 주기 위하여 요철이 많은 양극을 사용하여 발광효율이 증가하였다는 보고도 있다.

발광층 재료의 구조효과 : 발광소자에서 중요한 것은 전극간의 평행성 정도이다. 즉, 두 전극간 거리를 비교하여 한점에서라도 전극간 거리가 짧은 부분이 있으면 그 쪽으로 전류가 선택적으로 흘러버리고 다른 발광층 부분은 높고 있게 된다. 따라서 전극간의 평행도는 극히 균일해야 한다. 발광층/전극 계면의 경우에는 그 발광층/계면의 요철, 즉 root-mean-square roughness가 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 현재까지의 결과로는 표면이 거칠며 요철이 많은 쪽이 밝은 발광을 보이는 것으로 알려져 있다.

결정성 고분자발광층의 경우에는 그 결정성이 문제가 되는데 저자들의 연구결과로는 결정성보다 무정형 고분자구조를 갖는 발광층이 더욱 밝은 발광을 보인다는 결론을 얻었다. 발광소자를 동작시키면 그 때 나오는 joule열 때문에 무정형 고분자는 결정을 형성하게 된다. 그러나 이렇게 불규칙적으로 만들어진 미결정들을 균일한 구조가 파괴된 구조자체의 결합으로 취급하면 발광강도가 낮아지는 이유를 이해할 수 있다.

유기발광소자의 열화기구 : 유기 EL 소자는 다른 광원에 비하여 여러 가지 독특한 특성을 갖는다. 그러나 유기물의 전도기구는 전자공액구조의 비국재화된 전자운으로 설명되므로 화학적으로 반응성이 높은 상태에 있다고 보아야 한다. 따라서 유기발광소자의 최대의 관심은 내구성의 개선이다.

일반적으로 일정전류에서 구동하는 경우에는 휘도는 초기에 급격히 저하하고, 그 후 완만하게 저하해 간다. 동시에 구동전압도 상승하게 된다. 이 같은 휘도 저하는 구동 전류에도 크게 의존하며, 구동전류가 클수록 휘도의 저하율도 커진다.

열화기구에 있어서는 아직 밝혀지지 않은 바가 많다. 열화의 형태는 기판전극표면의 청정도나 사용하는 재료의 순도 등에 의해 다른 결과를 주지만 일반적으로 열화기구는 다음과 같다.

① 음극 Mg:Ag의 산화: Mg:Ag 전극은 수분이 나 산소에 의해 산화되어, 유기층/금속계면에 산

Table 5. ITO/MEH-PPV 형태의 소자에 여러 가지 음극물질을 이용했을 때의 소자 성능

| Cathode metal | Work function (eV) | Band offset (eV) | External efficiency (photons/hole) |
|---------------|--------------------|------------------|------------------------------------|
| Ca | 2.87~3.00 | -0.1 | 4×10^{-3} |
| In | 4.12~4.20 | 1.3~1.4 | 1.6×10^{-4} |
| Ag | 4.26~4.74 | 1.5~1.9 | 1.8×10^{-4} |
| Al | 4.06~4.41 | 1.2~1.6 | 8×10^{-5} |
| Cu | 4.65~4.70 | 1.9 | 8×10^{-6} |
| Au | 5.1~5.47 | 2.3~2.7 | 5×10^{-7} |

화 magnesium층이 형성된다. 이것에 의해 전자의 주입특성이 저하하고 또 금속이 유기층으로부터 박리되어 가며, dark spot이라고 하는 비발광점이 서서히 확대되어가는 현상이 관측된다. 이 문제를 해결하는 수단은 안정하면서도 뛰어난 전자주입성을 갖는 전극재료를 찾는 일이다. 또는 봉지를 철저히 하여 안정화시키는 방법밖에 없다.

② 구동시의 전류에 의해 발생하는 joule 열에 의한 열화: 발광시 소자의 온도는 1,000 cd/m²에서 100 °C 이상도 된다. 온도상승에 의한 유기층의 결정화나 응집화의 촉진, 열열화 또는 열팽창 계수차에 의한 전극금속의 박리의 가능성 등이 지적되었다. 발광효율을 상승시켜, 동일 휘도에 서의 구동조건을 완화하는 것이 중요하며, 10 lm/W라고 하는 무기발광소자에 뒤지지 않는 높은 발광효율을 갖는 소자도 개발되어 있다. 또 유기층의 내열성을 향상시키기 위하여 분자량이 큰 고분자를 이용하는 것도 검토되고 있다.

③ 공간전하 등에 의한 carrier 주입의 억제: 연속발광시의 초기에 급격하게 휘도가 저하는 도중에서 발광을 중지하고 방치하거나, 또는 역방향 전압을 가하면 발광은 거의 초기 상태로 회복이 된다. 연속발광시간의 경과와 함께 회복률은 저하해 간다. 어느 쪽 방법을 사용하더라도 이처럼 가역적인 변화는 전극/유기층 계면에 생기는 carrier 주입특성이 변화하기 때문이라고 볼 수 있다.

④ 유기재료 자체의 변화: 유기재료의 용액 중에서 산화, 환원을 반복하여가며 그 변화를 측정하고 model로 열화과정을 나타내는 연구가 진행되었다. 그러나, 소자형태에서 유기재료자체가 전류, 열 등에 의해 분해, 변화해 가는 것이 직접 검출된 적은 없다. 초박막 중 소량의 재료의 변

화를 찾아낸다는 것이 어렵기 때문이다.

⑤ 전자사진감광체의 분야에서 carrier의 이동에 따른 유기재료의 변화에 대해서는 여러 가지 연구가 진행되었었다. 그러나 전자사진감광체의 전 수명 중에 흐르는 전류를 유기 EL 소자에서는 약 1초 정도에 흘려버리고 만다. 유기물에는 이처럼 큰 전류가 계속해서 흐르면 매우 혹독한 조건이 된다. 그러나 약 만시간 이상의 연속발광이 가능한 소자도 보고되어 있으므로 열화를 막는 방법이 없는 것도 아니다.

4.3. 유기발광소자의 color화 방법

유기, 무기를 불문하고 EL 소자는 다음의 방법으로 컬러화가 가능하다.

color EL panel의 기본구조는 RGB 가 발광되는 발광원을 평면상에 배치하는 병렬식이 가장 간단하다. 보통 RGGb를 붙여 정사각형의 반복단위로 평면을 메워나간다. 또는 3, 4, 6각형의 반복단위를 갖도록 배치하면 된다.

또 다른 방식으로는 백색발광층과 color filter를 조합시켜 백색/filter방식 및 1화소에 RGB 발광층을 겹쳐서 쌓고 각각을 발광시키는 적층식도 있다. 병렬식과 적층식을 조합한 변형구조로 RG화소를 전면기판 glass에 형성하고, 배면 glass를 형성한 청색화소를 덧붙인 2중기판 방식도 있다.

일본의 pioneer 회사는 일찍부터 녹색 유기 EL 디스플레이의 양산을 결정하였다. 현재 full color화를 위하여 glass 기판에 R, G, B 각색의 발광층을 형성하는 방식을 채택하고 있다(Figure 6(1) 참고). Idemitsu Kosan에서는 자기들이 독자 개발한 청색발광소자를 이용하여 glass 기판 상에 청색발광층을 형성하고 그 위에 색변조층을 만들어 넣는 방식을 채택하고 있다(Figure 6(2) 참조). 일본의 TDK사는 glass 발광층 위에 백색발광층을 형성하고 그 위에 R, G, B color filter를 이용하여 color화 한다(Figure 6(3)).

유기고분자 발광소자에는 무기발광재료에서는 볼 수 없는 독특한 현상들이 나타나고 있다. 예를 들어 여러 가지의 polythiophene 유도체를 섞은 고분자 블렌드의 경우에는 부가 전압을 달리 하면 그 때 발광색이 달리 나오는 현상이 보고되

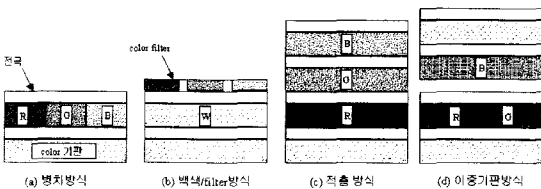


Figure 5. EL 평판소자의 color화 방식(R: 적색발광층, G: 녹색발광층, B: 청색발광층, W: 백색발광층).

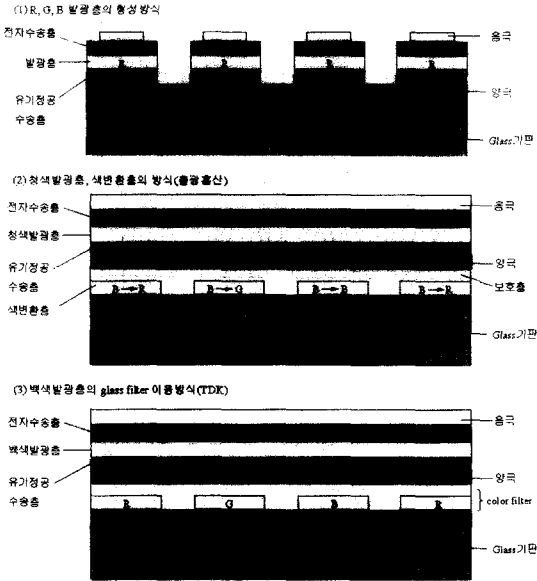


Figure 6. 박막적층형 유기 EL display의 구조.

었다. 이 방식으로는 부가전압을 제어하여 color화가 가능하나 각 화소당 전압을 제어하는 복잡한 과정이 들어가야 하므로 실용성은 그렇게 높아 보이지 않는다.

4.4. 유기 및 고분자 EL의 최고 기술수준

현재 발광재료로 사용되고 있는 발광재료는 휘도 약 100 cd/m², 수명 10,000시간 정도로 최종제품으로 응용하기 위해서는 이러한 값들을 더욱 높이지 않으면 안된다. 또 내열성도 개선하여야 한다.

유기 EL display는 자신이 빛을 내는 display이므로 선명하게 만들 수 있다. 따라서 그 시야각은 약 180도이다. 액정 디스플레이와는 다르게 어떤 각도에서 보아도 선명하다. 또 각 화소는 발광을 보이든지 또는 발광이 없는 상태, 둘 중의 하나이므로 contrast가 높다. 현재 일본의 Tohoku pioneer사가 시험적으로 만든 panel은 100:1(150:1 정도의 contrast가 실현된다고 한다.

유기 EL display는 glass위에 형성된 박막상의 형광체를 이용하여 빛나게 하는 것이므로 미세한 선폭까지 patterning이 가능하다. 사용전원은 DC 10 V 정도의 battery로 구동이 가능하다.

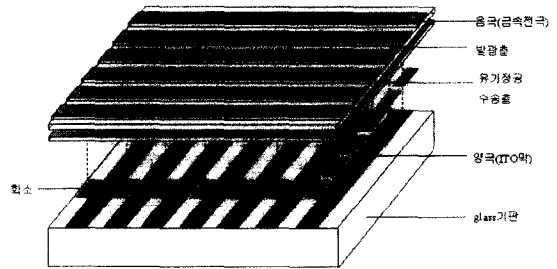


Figure 7. 유기 EL display(단순 matrix 형)의 구조.

응답속도는 μsec 이하로 빠르다. 유기 EL 디스플레이는 발광효율이 높고, 10 lm/W 이상을 실현하고 있다. 참고로 plasma display panel의 경우는 ~ 1.5 lm/W 정도이다. 단순 matrix 구동의 유기 EL display(Figure 7)에서는 각 화소의 peak 휘도는 평균휘도에 line수를 곱한 값이 된다. 예를 들면 평균 휘도 100 cd/m², 화소수 64×256의 경우에 peak, 휘도는 6,400 cd/m²이 된다. EL display 도 크게 만들면 좋을 것이나 line수도 증가시키면, peak 휘도도 높아지게 된다. peak 휘도가 너무 높아지면 수명이 짧아지게 되므로 현재의 기술수준으로는 약 10 inch 정도의 크기를 갖는 EL panel을 만들수 있다.

다음에는 현재 얻을 수 있는 최고수준의 유기 LED 및 고분자 LED 성능 및 관계되는 량을 나타내었다. 이 값을 보면 유기, 고분자 LED의 성능을 미루어 짐작할 수 있을 것이다.

4.5. 시제품 및 연구 동향

'97년 5월 일본 Fukuoka에서 열린 Interna-

Table 6. 유기 LED 및 고분자 LED의 현재 최고 기술 수준

| | 유기 LED | 고분자 LED |
|-------------------|--|--|
| 재료 | Alq ₃ , DPVBi | MEH-PPV(red) |
| 소자제작방법 | 진공증착 | Spin-coating |
| 발광효율 | 10 lm/W or 2.4% | <3 lm/W |
| 최고휘도 | 19000 cd/m ² | 10000 cd/m ² |
| 구동전압 | 5~10 V | 2~3 V |
| 수명(초기휘도의 반이 되는시간) | 50000시간 | 10000시간 |
| 응답속도(T rise) | <0.1~1 μs | <0.1~1 μs |
| 작동온도범위 | <60C | <100C |
| 이동도 | 10 ⁻² ~10 ⁻⁵ cm ² /Vs | 10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁸ cm ² /Vs |
| 전류밀도 | 3.1 mA/cm ² | |
| 외부양자효율 | 2.4% | 1% |

Table 7. ITO/PPV 발광소자의 구조 및 전극변화 효과

| | Voltage (V) | Luminance (cd/m ²) | η_{ext} | η_L (lm/W) | Reference |
|---------------------------------|-------------|--------------------------------|--------------|-----------------|-----------|
| ITO/PPV/Al | 5 | 3 | 0.002 | 0.001 | Our Lab |
| ITO/PPV/Mg:Ag | 10 | 30 | 0.005 | 0.003 | 12 |
| ITO/PPV/oxadiazole/Mg:Ag | 15~20 | 500 | 0.1 | 0.025 | 12 |
| ITO/PPV/Alq ₃ /Mg:Ag | 15~20 | 2500 | 0.5 | 0.25 | 12 |

tional Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena의 proceedings가 Synthetic Metals의 Volume 91에 특집호로 나와있다. 이 특집호를 참고하면 생산회사 및 생산의 현주소 및 수준을 알 수 있다.

5. 유기발광소자 성능을 높이는 방법

5.1. 휘도, 양자효율을 올리는 방법

유기발광소자의 휘도를 올리는 방법은 양자효율을 올리는 방법과 일치하나 다른 연구그룹들의 결과를 비교하면 그 방향을 알 수 있다.

현재까지의 연구를 종합하면 1층 발광소자보다는 2층, 2층보다는 3층, ... 다층 구조가 효율이 좋다. 양극/HIL/HTL/EML/ETL/EIL/음극으로 이루어진 5층 소자가 가장 효율이 높다. 잘 디자인된 유기물을 사용하여 각각의 역할을 잘하는 물질 조합을 찾아 내면 효율이 높은 발광소자를 만들 수 있을 것이다. 구조가 복잡해지면 제조비용도 많아지고 또 결함이 들어갈 확률도 높으므로 필자들의 생각으로는 2, 3층구조가 제일 적당한 것이 아닌가 생각된다.

그 다음은 전극의 문제이다. 전극은 아직도 한 쪽은 투명전극인 ITO를 사용하는 것이 일반적이다. Table 7을 보면 전극의 효과를 미루어 짐작할 수 있다. 이 표에서 보는 바와 같이 PPV만 사용하는 발광소자에서 전극만을 Al에서 Mg:Ag로 바꾸면 휘도가 약 10배 정도 증가하고 이것에 전자수송층 및 발광층인 Alq₃ 층을 삽입하면 무려 1,000배나 증가한다. 유기물 발광층을 Alq₃로 사용하는 경우에는 전자의 주입이 쉬운 음극을 사용하여야 한다.

Alq₃와 다음 금속사이의 Schottky barrier height를 알아보면 $AlLi(0.52) < AlCa(0.60) < Mg$

$(0.68) < AlMg(0.70) < Al(0.89)$ 순이다. AlLi가 가장 전자주입이 쉬운 전극이 된다는 것을 알 수 있다.

5.2. Degradation을 줄이고, 수명을 늘리는 방법

Degradation을 줄이는 방법은 degradation 기구를 알면 줄일 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다. 지금까지의 연구를 종합하면 다음과 같다.

ITO는 그 만드는 방법에 따라 여러 가지의 요철이 있는 형태를 이루고 이때 뾰족하게 튀어나와 있는 부분이 있으면 그 때 그 쪽으로 선택적으로 전류가 흐른다. 유기물 자체가 반도체이므로 이때 joule열이 발생하고 이 열로 인하여 음극 금속과 유기물층 간 사이에 있는 공기, 수분의 팽창과 함께 금속도 바리 팽창한다. 이로 인하여 평평하던 음극 전극도 바깥쪽으로 튀어 나오게 된다. 이렇게 음극이 부풀어 오르듯 팽창하면 그 사이에 박막금속이 균열을 가지게 되어 금속박막에 균열, 구멍이 생길 수도 있다. 이와 거의 동시에 부풀어 오르지 않은 인근의 부분에 전류가 흐르므로 joule 열이 생기고 이로 인하여 튀어 오를 음극전극은 주저 앉게 되어 불투명하게 보이는 형태의 흔적을 남긴다.

이러한 열화를 없애기 위해서는 여러 가지 고려하여야 할 점이 많다.

① 그 모든 문제의 주역인 joule 열이 발생하지 않도록 한다. 이것은 음극, 양극 모두 매우 평활한 표면을 갖도록 표면을 제작하는 것이다. 전류가 모든 발광면에 고루 흐르도록 하여야 한다.

② 두번째는 전극과 유기물 층 사이에 공기, 수분이 없도록 하면 은은한 joule 열에 의하여 유기물/음극 층의 접착이 더욱 좋아질 수도 있다. 이 방법에는 2가지 방법이 가능하다. 하나는 진공을 가하여 공기 수분을 제거하고 난 후 이러한 물질들이 접근하지 못하도록 투명한 유동액체를

소자밖에 주입하여 소자자체를 감싸는 형태로 만드는 방법이다. 또 하나의 방법은 소자자체를 진공에서 제작하고 이것 자체를 금속용기나 다른 유리 용기에 넣어 기밀을 실현시키는 방법이다. 제작비용 측면에서는 첫 번째 제안이 좋으나 효과는 두 번째가 좋을 것이다.

③ 모든 층의 열팽창계수가 허용치 이내가 되도록 발광소자를 설계하는 것이 중요하고 제일 중요한 부분은 유기물 층과 열팽창률이 비슷한 전극을 사용하는 것이다. 양극의 경우에는 poly-aniline이 많이 사용되었고, 음극의 경우에는 아직 적당한 전도성 고분자가 발견되지 않은 상태이지만 전도성고분자 음극이 개발되고 사용되면 많은 부분이 해결될 가능성도 있다.

5.3. 유기발광소자 Laser

이제 어느 정도의 효율을 갖는 유기발광소자가 개발되어 제품으로 나오는 시점이 되었으므로 이제는 유기발광소자 laser를 만드는 것이 그 다음 순서이다. 많은 연구그룹들이 효율높은 유기발광소자 laser를 개발하고 있다.

6. 맺 음 말

21C는 광의 시대이며 정보의 시대이다. 이 광의 시대에 하나의 새로운 가능성으로 유기화합물이 사용되기 시작했고 그 응용면중의 하나가 유기발광소자이다. 유기발광소자는 무기발광소자의 성능에 필적하고 있으며 그 화학적 다양성과 손쉬운 가공성으로 인하여 싼값으로 대면적 발광소자의 제작이 가능하다. 따라서 머지 않아 거의 모든 광원이 유기발광소자로 바뀔 것이다. 이제 불이는 형광등시대이다. 많은 변화가 우리를 기다리고 있다. 옥외광고탑은 물론, 자동차 광원도 유기발광소자로 바뀔 것이다. 의복 위에도 날염으로 무늬를 coating하여 발광소자를 만든다면 우리의 옷을 충전연색으로 환하게 빛나게 만들 날이 멀지 않았다. 건물의 벽면, 자동차 겉면 등 모든 면에는 환한 천연색 유기발광소자가 사용될 수 있다. 유기발광소자의 원류는 색소, 염료이며 이것을 고분자로 만들거나 개질시

켜 그 효율성을 높이고 있다. 불이는 광원시대가 왔다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
2. 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).
3. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610(1989).
4. 심홍구, *화학세계*, **37**(7), 20(1997).
5. 김환규, 정태형, *화학세계*, **37**(8), 33(1997).
6. E. Conwell, *Trends in Polymer Science*, **5**(7), 218(1997).
7. F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger, *Accounts of Chemical Research*, **30**(10), 430(1997).
8. I. D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**(3), 1656(1994).
9. I. Akasaki, "Attraction of Blue Light-emitting Devices", Kogyo Chosakai Ltd., Tokyo, pp. 148-155, 1997.
10. S. Izumi, "Front Line in Plasma Display Business", Kogyo Chosakasi Ltd., Tokyo, pp. 26-37, 1997.
11. M. Hiroyuki, "Optoelectronics: Introduction to Optic Devices", Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd., Tokyo, pp. 172-184, 1997.
12. K. Shimidzu and S. Yoshino(Eds.), "Development in Molecular Functional Materials and Devices", Kabushiki Kaisha NTS, Chap. 9, 1994.
13. I. Horie and S. Tanikuchi, "Handbook of Functional Organic Materials for Optoelectronics", pp.386-406, Asakura Shoten, Tokyo, 1995.
14. W. Helfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **44**(8), 2902(1966).
15. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Optoelectronics*, **7**(1), 88(1992).
16. F. J. Kampas and M. Gouterman, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 233(1977).
17. P. S. Vicett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **94**, 171(1982).
18. N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori, and K. Yoshino, *K. IEEE Transactions on Electronic Devices*, **44**(8), 1234(1997).
19. P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **44**(8), 1188(1997).

20. S. Hayashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L773 (1986).
21. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colanese, and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 477(1992).
22. H. Mikawa and S. Kusahayashi, "Polymer Semiconductors", Kodansha, Tokyo, 1977.
23. S. Miyata(Ed.), "Development Stratage for Organic EL Devices", Science Forum Ltd., Tokyo, 1992.
24. W. R. Salaneck, S. Stafstroem, and J. L. Breddas, "Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces", Cambridge University Press, 1966.
25. J.-P. Farges(Ed.), "Organic Conductors", Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
26. L. Zlatkevich(Ed.), "Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research", Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
27. Nippon Kankoh Shikiso Kenkyusho Co., Ltd., "Photo-responsive Dyes", Sangyo Tosho Kabushiki Kaisha, Tokyo, 1997.
28. V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, and M. R. Gokhale, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2954(1997).
29. K. Furukawa, Y. Terasaka, H. Ueda, and M. Matsumura, *Synthetic Metals*, **91**, 99(1997).
30. S. Hayashi *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **2**, 201(1985).
31. S. Hayashi *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **135**, 355(1986).
32. G. G. Roberts *et al.*, *Solid State Commun.*, **32**, 683(1979).
33. M. Era *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 558(1985).
34. M. Hiramoto, T. Miyao, and M. Yokoyama, *Appl. Phys., Lett.*, **57**, 1625(1990).
35. C. Adachi, T. Tsutui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799(1990).
36. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269(1988).
37. S. A. VanSlyke, C. W. Tang, and L. C. Roberts, *USP*, 4720432(1988).
38. J. Kido *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2760(1991).
39. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713(1988).
40. M. Nohara *et al.*, *Chemistry Lett.*, 189(1990).
41. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Optoelectronics*, **6**(1), 22(1991).
42. J. Kido *et al.*, *Chemistry Lett.*, 657(1990).
43. C. Adachi *et al.*, *Appl. Phys., Lett.*, **55**, 1489 (1990).
44. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Optoelectronics*, **7**(1), 88(1992).
45. C. Adachi *et al.*, *Proc. Int. Display Res. Conf.*, 708(1989).
46. M. Era *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 488(1991).
47. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610(1989).
48. T. Wakimoto *et al.*, *Polymer Preprints, Japan*, **40**, 3600(1991).
49. N. Tomikawa, *Polymer Preprints, Japan*, **40**, 3582(1991).
50. M. Uchida *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L2104 (1991).
51. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941(1991).
52. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982(1991).
53. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brouwn, R. H. Friend, and R. W. Grymer, *Nature*, **356**, 47(1992).
54. P. L. Brun *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, 32(1992).
55. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1938(1991).
56. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 36(1992).
57. E. Gautier-Thianche, C. Sentein, J-M. Nunzi, A. Lorin, C. Denis, and P. Raimond, *Synthetic Metals*, **91**, 323(1997).
58. C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, *Synthetic Metals*, **92**, 3(1997).
59. S. R. Forrest, P. E. Burrows, Z. Shen, G. Gu, V. Bulovic, and M. E. Thompson, *Synthetic Metals*, **91**, 9(1997).
60. T. Wakimoto, Y. Yonemoto, J. Funaki, M. Tsuchida, R. Murayama, H. Nakada, H. Matsumoto, S. Yamamura, and M. Nomura, *Synthetic Metals*, **92**, 15(1997).
61. M. Arai, K. Nakaya, O. Onitsuka, T. Inoue, M. Codama, M. Tanaka, and H. Tanabe, *Synthetic Metals*, **92**, 21(1997).
62. T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, and K. Shibata, *Synthetic Metals*, **92**, 27(1997).
63. G. Leising, S. Tasch, C. Brandstaetter, W. Graupner, S. Hampel, E. J. W. List, F. Meghdadi, C. Zenz, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, and K. Muellen, *Synthetic Metals*, **92**, 3(1997).
64. G. Youtoku, S. Hara, T. Komatsu, M. Shirinashihama, H. Iwanaga, and K. Sakanoue, *Syn-*

- thetic Metals*, **92**, 73(1997).
65. H. Vestweber and W. Riess, *Synthetic Metals*, **92**, 181(1997).
 66. W. Bruetting, M. Merier, M. Herold, S. Karg, and M. Schwoerer, *Synthetic Metals*, **91**, 163 (1997).
 67. S. Naka, M. Tamekawa, T. Terashita, H. Okada, H. Anada, and H. Onnagawa, *Synthetic Metals*, **91**, 129(1997).
 68. F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Diaz-Garcia, and A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **91**, 35(1997).
 69. R. K. Kasim, Y. Cheng, M. Pomerantz, and R. L. Elsenbaumer, *Synthetic Metals*, **85**, 1213(1997).
 70. N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori, and K. Yoshino, *IEEE Transactions on Electronic Devices*, **44**(8), 1234(1997).
 71. G. Gu, P. E. Burrows, S. Venkatesh, and S. R. Forrest, *Optics Letters*, **22**(3), 172(1997).
 72. C. Seoul, J.-I. Kang, S.-I. Mah, and C. H. Lee, "Proceedings of SPIE", Vol. 3281, p. 173, 1998.
 73. C. Seoul and J.-W. Cho, *Polymer Science and Technology (Korea)*, **2**(1), 35(1991).
 74. C. Seoul and S. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **11**(4), 293(1987).
 75. C. Seoul and I.-J. Sohn, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**(5), 314(1991).