특 집

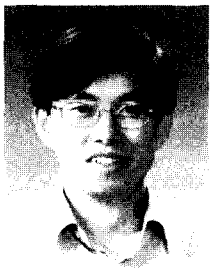
고분자 LED의 최근 개발 동향

이 지 훈

1. 서론

21세기에 들어와 고도의 영상정보화 사회를 둘러싼 환경은 점차 복잡·다양해지고 있다. 인터넷을 중심으로 정보화 기술이 현저하게 진전되면서, 평판 디스플레이 (FPD)는 아주 중요한 위치를 차지하고 있다. 1970년대 이후, 액정의 응용연구가 급속히 진전하여, 현재 액정 디스플레이 (LCD)는 FPD의 중심적 존재가 되었다. 한편, 1990년대 전반부터 자발광형 디스플레이의 급속하고도 혁신적인 기술진보에 힘입어, 대화면화가 비교적 쉽고, 기존의 브라운관 (CRT)에 대비 고해상도를 얻을 수 있는 플라즈마 디스플레이 (PDP), 장시간 사용 가능한 전계 방사 디스플레이(FED) 등이 실용화 되었다. PDP는 슬림형, 대화면에 적합한데, 고화질화, 고정밀화, 저가화 등이 요구되며, FED는 응답속도가 빠르지만 저소비전력화, 휘도와 신뢰성 등에 과제가 남아 있다. LCD를 대신하는 FPD로, 가장 유력한 후보로 주목받고 있는 것이 유기 EL (electroluminescence) 디스플레이다. 유기 EL은 발광재료로 이용하는 유기 재료를 적절히 선택함으로 가시광 영역 (400~800 nm)을 모두 커버할 수 있다. 최근 고휘도, 고효율 유기 EL재료가 많이 개발되므로 한층 더 활발한 연구개발이 이루어져 오고 있는데, 소자 수명도 연속 동작으로 1만 시간을 넘고, 현재는 이들 유기EL 재료를 채용한 소형 디스플레이가 상업화되기도 하였다. 유기 EL 소자의 그 동작원리는 무기 EL의 전계를 통한 충돌여기를 이용하는 것과 달리 반도체의 발광 다이오드와 같은 전류 주입형이고, 원리에서 보면 유기 발광 다이오드 (*LED: Light Emitting Diode*)라고 부르는 편이 어울린다. 사실 유기 전기발광현상의 연구진전에는 절연물이라고 여겨졌던 유기재료에 전류가 흐르면 발광한다는 지적 흥미와 자발광형 디스플레이의 개발이라는 실용적 기대 그리고 이러한 것들이 앞서 언급한 FPD의 대명사 격인 LCD 다음으로 차세대 평판디스플레이의 주류를 형성시킬 수 있을 수 있다는 높은 가능성 때문에 세계적으로 많은 회사와 대학에서 상당한 연구가 진행되어 왔다.

발광재료에 이용하는 유기 물질은 많이 연구개발되고 있지만 보통 이 발광재료는 크게 두 가지로 분류되는데 즉 색소 분자라고 하는 저분자와 공액 고분자 등의 전도성 고분자로 크게 나누어진다. 두 재료계의 커다란 차이점은 풀컬러화 대응에서의 프로세스 기술이라고 말할 수 있다. 저분자재료에 의한 유기박막의 막 제작은 진공증착법을 통해 완전한 드라이프로세스로 이루어지는데 대해, 고분자



이지훈

1986~1990 부산대학교 화학과 (이학사)
1991~1993 한국과학기술원 화학과 (이학석사)
1993~1996 한국과학기술원 화학과 (이학박사)
1996~1998 The University of Michigan 화학과 (박사 후 연수연구원)
2000~2002 삼성종합기술원 유기 EL Project Manger
1998~현재 삼성 SDI 중앙연구소 책임연구원 및 삼성종합기술원 전문연구원

Current Status on PLEDs

삼성종합기술원 (Ji-Hoon Lee, Electronic Materials Lab., Samsung Advanced Institute of Technology, P. O. Box 111, Suwon 440-600, Korea) e-mail:jihoonli@hanaro.net

재료에서는 스핀코팅 등의 습식법이 채용된다. 이 프로세스 기술의 차이는 풀컬러 패널을 제작할 때에 커다란 차이를 낳는다. 발광의 동작원리는 두 가지 모두 기본적으로 같다.

공액계 고분자를 이용한 유기 LED 소자는 저분자계 소자보다 몇 년 늦게 연구 개발되기 시작했다. 실용화에 대해서도 마찬가지로 작년 여름에 네덜란드 Philips사에 의해 고분자 발광소자를 표시 부분에 사용한 전기 면도기가 발매되어 실용화가 본격화되기 시작했고 또 풀칼라화에 대해서도 대화면화가 용이한 잉크젯법을 이용하여, 최근에는 일본 Toshiba사에서 17인치 고분자 발광소자를 이용한 디스플레이가 시험제작 되기도 하였다. 그러나 아직까지도 장수명/고색순도를 가지고 있는 청색발광 고분자의 개발이 부진하여 저분자에 비하여 상업화 속도가 다소 느리다. 그러나 유기박막을 도포하여 제막하는 방법으로 공업화된 것은 고분자계의 실용화에 있어 큰 벽을 뛰어넘는 것으로, 고분자계의 개발이 더욱 더 가속될 것으로 기대된다. 사실 고분자 유기 EL에 대한 총설은 본 학회지에서도 몇 번 소개된 바가 있기 때문에 고분자 유기 EL을 처음 접하는 독자들은 개괄적인 내용에 대해서는 참조논문을 참조하기 바란다.[1-3]

본 고에서는 고분자 유기 EL 재료개발과 소자에 있어서의 최근 이슈와 동향에 대해 개괄적으로 살펴보고 이를 토대로 앞으로의 재료개발에 있어서의 연구방향에 대해 소개를 하고자 한다.

2. 고분자 LED의 발광 원리

대표적인 고분자 발광소자는 **그림 1**과 같은 구조로 구성된다. 양극으로서 인듐-주석산화물 (ITO)로 이루어진 투명전극 위에 수십 nm의 buffer층을 스핀코팅법으로 박막을 형성한 뒤 (사용재료에 대해선 뒤쪽에서 자세히 다루도록 하겠다), 그 위에 다시 약 100 nm 이하의 고분자 발광재료 (emitting layer)를 도포하여 박막을 형성시킨다. 경우에 따라선 소자의 성능을 개선시키기 위해 전자 주입층 (electron transporting layer)을 도입하기도 한다. 마지막으로 음극을 열증착한 뒤 소자의 내구성을 위해 외부의 산소와 수분을 차단할 수 있도록 encapsulation을 한다. 음극에는 전자를 주입하기 쉽도록 주로 Ca 등의 일함수가 작은 금속이 사용된다. 제작된 소자에 직류 전류를 흘려주면 양극으로부터는 정공 (hole)이, 또 음극으로부터 전자 (electron)가 고분자 발광층으로 주입되어 정공과 전자가 동일 분자상에서 재결합하는 것으로 고분자 발광재료의 여기자 (singlet exciton)가 생성되며, 이것이 기저상태로 되돌아올 때 그 에너지 차이에 해당하는 파장의 발광을 보인다. 발광효율은 일반적으로 (1)식처럼 나타낼 수 있다.

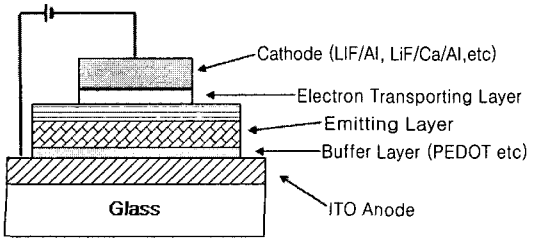


그림 1. 고분자 발광소자의 대표적인 구조.

$$\phi = x \cdot \eta_{e-h} \cdot \phi_{ph} \cdot Q \qquad (1)$$

여기에서 ϕ : 발광의 양자효율, x : 전자와 정공의 주입 밸런스, η_{e-h} : 전자-정공의 재결합 확률, ϕ_{ph} : 발광재료의 형광양자수율, Q : 생성한 여기자 중 음극 소광 영향을 받지 않을 확률. 유기 LED 소자의 효율은 양/음극에서 주입되는 전하의 밸런스, 발광재료의 형광양자수율, 전자-정공의 재결합확률의 곱이 된다. 이에 덧붙여 고분자계에서 고려할 필요가 있는 요인으로 음극 금속전극에 따른 소광 (quenching)이 있다. 위의 식에서는 통상적으로 고려하고 있지 않은 금속전극에 의한 소광에 관한 항 Q를 추가하고 있다. 고분자계 소자에서는 대부분의 소자구조에서 발광층과 음극이 직접 결합하고 있기 때문에 발광층과 전극 간에 전자 수송층을 끼우고 있는 저분자계 소자와는 달리 전극에 따른 소광을 고려할 필요가 있다. 금속 전극에 의한 소광기구에 대해서는 발광층 중에 생성하는 여기자에 대해 경상력(鏡像力)에 의해 외관상 발생하는 금속 중 여기자에 대한 에너지 이동, 또는 금속 중의 연속된 준위에 대한 에너지 이동에 의해 소광된다. 이와 같은 에너지 이동은 10~20 nm의 거리 간에 생긴다는 것이 알려져 있으며, 여기자가 생성한 장소로부터 이동하는 범위가 금속 전극에서 10~20 nm 이상 떨어져 있으면 이 항의 기여는 작아 거의 1이 된다. 저분자계 LED 소자에서는 보통 발광층과

금속극 간에 50 nm 정도의 전자 수송층이 있으므로 음극에 의한 소광은 거의 무시할 수 있다. 한편 고분자 유기 LED에서 고분자 발광층은 음극과 직접 접하고 있으므로 재결합 영역에 대해서는 전자와 정공의 이동도 차이에 따라서 음극 근처에서 재결합하는 경우가 있으므로 음극에 따른 소광을 고려할 필요가 있다. 이처럼 높은 효율의 소자를 얻기 위해서는 형광 수율이 높은 재료를 이용하는 것 이외에 전하 (전자와 정공)를 균형 있게 주입할 수 있는 전극 및 전자-정공의 재결합을 높이는 재료 및 음극에서 떨어진 곳에서 재결합할 수 있는 전자와 정공의 이동도를 지닌 재료를 이용하는 것이 필요하다. 한편 실용화를 위한 최대 과제는 소자의 수명인데, 각 크기에 필요한 요구휘도에서 소형에서는 5,000 시간 이상 중형에서는 10,000 시간 그리고 대형에서는 15,000 시간 이상의 반감기 수명이 필요한데 아직까지는 소형디스플레이에서 요구되는 정도의 수명이 어느 정도 확보되어 있는 상황이며, 계속적인 수명 개선이 절실이 필요한 상황이다. 일반적으로 소자의 수명이 길지 못한 원인은 수분과 산소에 의한 것 또는 제작 공정상에서 유입되는 입자들 등에 의한 외부적인 원인과 또한, 재료 자체의 열화에 따른 형광 수율의 저하 이외에 전자-정공의 주입 불균형과 재결합 확률의 저하라는 내부 원인 등 크게 두 가지로 보고되고 있으며, 그 해결을 위해 많은 연구 그룹에서 다양한 방법으로 연구되고 있다.

3. 고분자 전기 발광소재 개발 현황

지금까지 전도성 고분자로 개발되어 온 공액계 고분자가 대부분의 발광재료로서 사용되어 왔는데,[5,6] **그림 2**에 나타낸 것처럼 폴리-*p*-페닐렌비닐렌과 그 유도체들 [(1) poly(1,4-phenylene vinylene) (PPV) ; (2) high-efficiency PPV terpolymer ; (3) poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) ; (4) cyano-PPV], 그리고 폴리플루오렌계 [(5) poly(9,9-dialkylfluorene) (PAF)], 폴리티오펜계 [(6) polythiophen (PT)] 유도체 등이 있다. 이중 PPV 유도체와 PAF 유도체들이 고분자 전기 발광재료의 주류를 이루고 있다.

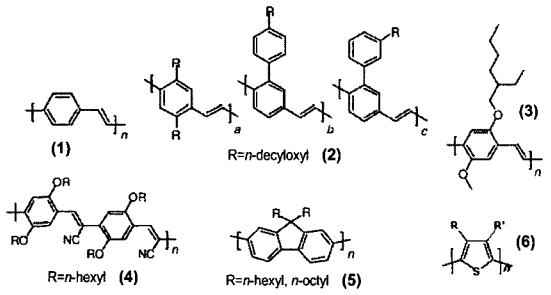


그림 2. 대표적인 고분자 전기발광재료들.

여러 종류의 방향고리와 측쇄를 지닌 PPV계 유도체들은 발광효율이 아주 높고 (구조 (2)의 경우 ~22 lm/W) 색상면에서도 공중합을 통해 고효율의 녹색에서 적색까지 낼 수 있어 초기 발광재료개발의 선두를 차지해왔지만 광산화와 고분자 주쇄내의 Defect 등에[4] 의한 재료자체의 수명이 상대적으로 나중에 개발된 PAF유도체나 polyspirofluorene (Spiro-PAF)에 대비 떨어져 지금은 거의 모든 개발업체에서 이들 재료를 위주로 청색에서 적색까지 모든 영역의 전기 발광재료를 개발하고 있는 실정이다. 이처럼 많은 재료가 개발되면서 황색, 녹색과 적색에 대해서는 장수명 재료가 보고되어 소자개발이 활발해졌지만 청색발광 고분자의 짧은 수명이 전체 고분자 전기 발광 디스플레이 (PLED)의 개발속도를 저해해왔다. 그 후 많은 개선이 이루어진 부분에 대해서는 후에 다시 논의하기로 하겠다.

표 1은 선두개발업체의 하나인 독일 Covion사의 최신 재료개발 현황이다. 표에서 보는 것처럼 적색이나 녹색 발광재료의 경우 색순도나 소자의 효율 및 수명면에서 어느 정도 궤도에 올라와 있지만 청색 발광재료의 경우 색순도가 다소 요구치 (NTSC 기준)에 떨어진다. 물론 수명면에서는 많이 개선되었지만 청색 발광재료의 색순도가 좋아질수록 수명이 급속도로 떨어지는 경향성이 있다. 따라서 CIE 좌

표 1. 고분자 전기발광재료의 현재까지의 최고성능 (Covion사)

Color	1931 CIE (x, y)	@ 20 mA/cm^2			
		cd/A	V	cd/m^2	hrs
red	0.64, 0.35 (0.67, 0.33)	2.4	4.2	475	>2,300
green	0.25, 0.58 (0.21, 0.71)	11.6	4	2311	>600
blue	0.16, 0.21 (0.14, 0.08)	2.8	5.4	550	>500
white	0.28, 0.34 (0.31, 0.32)	7.6	5.4	1500	-
yellow	0.49, 0.51	14.1	3	2850	>20,000

( ) 괄호안은 NTSC. 자료 : Display Search, 4Q (2002)

표의 y좌표가 다소 녹색쪽으로 치우쳐지더라도 수명을 먼저 향상시키자라고 하는 것이 재료개발 업체의 일반적인 개발 방향이다. 황색재료의 경우 모든 면에서 가장 우수하여 앞서 언급한 네덜란드 Philips사에 의해 전기면도기 단색 발광 표시소자 부분에 적용되어 시판되고 있다. 그 외 재료로서 최근에는 스핀코팅이 가능한 덴드리머도 보고되고 있다.[7-9] 주로 영국 Oxford 대학과 그 벤처기업인 Opsis에서 (최근 영국 CDT사에 흡수됨) 개발해왔는데 습식 프로세스는 고분자에만 한정되는 것이 아니라는 사실을 보여 주는 한 예로서 재료개발의 다양성면에 있어서 매우 긍정적으로 평가되어진다. 이러한 추세를 근거로 해볼 때, 앞으로의 발광재료의 구분은 분자량에 근거를 둔 즉 저분자계 또는 고분자계라는 표현보다는 박막 제조공정으로서 진공증착 (또는 dry process)을 이용할 재료인가 아니면 도포기술(또는 wet process) 적용이 가능한 재료인가로 구분되어지는 것이 더 바람직할 것 같다.

4. 청색 전기발광 고분자의 개발동향

4.1 Aryl Coupling을 통한 중합

다른 방법들도 소개되어 있지만 대부분의 청색 전기발광 고분자는 다음과 같은 Ni(0)를 이용하는 Yamamoto 축합중합과 Pd (0) 금속촉매를 이용하는 Suzuki 축합중합으로 합성되어진다 (**그림 3** 참조). 전자의 경우 단량체로서 aromatic dihalide (대개 Halide는 Br- 또는 I-)만을 사용하며, 후자의 경우 aromatic dihalide와 boronic acid 또는 boronic ester를 사용한다. 구체적인 화학반응에 대해서는 각 대표저자에 의해 소개된 두 review지를 참조하기 바란다.[10,11]

현재 상업적으로 널리 사용되어지는 방법은 Suzuki 축합중합인데 그 이유 중의 하나는 사용 촉매량이 상당히 작고 (aryl halide 단량체 대비 0.01~1.0 mol%) 물을 사용 용매 중의 하나로 사용할 수 있는 점이다. 반면에 Yamamoto 축합중합의 경우 상당한 양의 촉매량 (1~4 eq)을 필요로 한다 (사실 촉매라는 표현이 더 이상 어울리지는 않지만) 이것은 그만큼 상업성이 떨어지며 또한 반응·종결 후 촉매제거가 Suzuki 축합중합에 대비 훨씬 어려워지므로 결국 이런 조건에서 합성된 고분자는 쉽게 오염될 수 있으며, 고분자 정제가 더 까다로워질 수 밖에 없다는 것을 의미한다. 고분자 정제에 따른 소자성능의 관계는 후에 다시 언급하기로 하겠다.

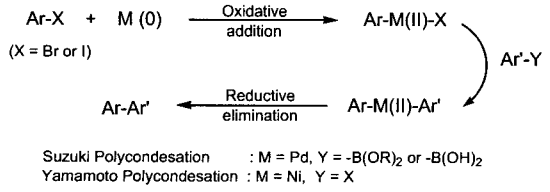


그림 3. 대표적인 aryl coupling을 이용한 중합방법.

합성된 고분자의 분자량은 여러모로 소자의 내구성에 중요한 영향을 미친다. 일반적으로 고분자의 경우 분자량이 작을수록 소자의 수명은 떨어지는데 사실 분자량 면에서도 일반적으로 Suzuki 축합중합 방식이 앞선다고 알려져 있다. 다양한 PAF계 발광 고분자의 상업화를 주도해 온 미국의 Dow Chemical사의 경우 $Pd(PPh_3)_4$와 Phase-Transfer Catalyst (PTC)로서 Aliquat 336을 사용하여 고분자량 (M_w~150,000)의 poly(9,9-dioctylfluorene)을 얻었다고 보고한 적이 있는데,[12,13] 이는 동일시간(약 이틀) 동안에 Yamamoto 축합중합으로 얻어진 분자량 M_w~50,000에 대비 3배 가량 증가한 값이다. 또 다른 보고는 염기로서 tetraalkylammonium hydroxide (TAAH)를 사용하여 중합시간 60분만에 피크 분자량 (M_p)이 350,000이나 되는 고분자량을 합성하는 방법에 대해 고분자 유기 EL의 원천특허를 가지고 있는 Cambridge Display Technology (CDT)사에 의해 특허 출원되기도 하였다.[14]

4.2 PAF계 청색 발광 고분자

PAF계 고분자는 최초 Yoshino 그룹에 의해 화학산화중합 ($FeCl_3$ 이용)으로 합성되었는데 분자량이 작았고 또한 분자구조 조절이 용이하지 않았다.[15] 그 후 앞서 논의한 Suzuki Coupling나 Yamamoto Coupling 방법에 의한 축합중합으로 분자량이나 가공성이 향상된 중합체가 합성되기 시작하면서 다양한 공중합체의 합성에 속도가 붙기 시작했다.

그림 4는 대표적인 PPP계 청색 고분자의 구조와 특히 다양한 목적으로 합성된 PAF계 고분자에 대한 구조를 나타내었다. 면밀히 살펴보면 사실 PAF계 고분자도 PPP계 고분자의 유도체라고 할 수 있다.

가장 간단한 구조인 PPP의 경우 높은 결정성, 저분자량, 낮은 양자효율 (0.01~0.05%) 무엇보다도

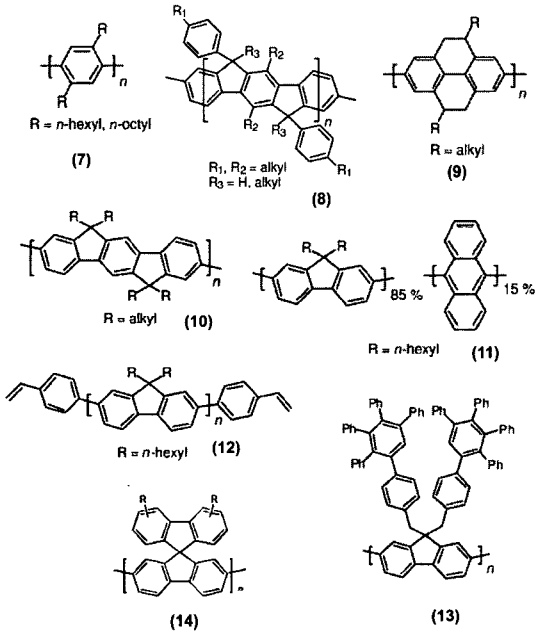


그림 4. 대표적인 청색 전기발광 고분자들 : (**7**) poly(dialkyl-*p*-phenylene) (PPP)[16] ; (**8**) Ladder-type PPP[17] ; (**9**) poly(tetrahydropyrene)[18] ; (**10**) poly(indenofluorene-2,8-diyl) (PIF)[19] ; (**11**) PAF-*co*- anthracene copolymer[20] ; (**12**) styrene end-capped poly(9,9-dihexylfluorene)[21] ;(**13**) phenylene dendron-substituted PAF[22] ; (**14**) Spiro-polyfluorene (Spiro-PAF).[23]

일반 유기용매에 대한 용해성이 좋지 않아 가공하기 어려운 심각한 단점이 있었다. 그러다가 이를 극복하기 위해 용해성 곁가지를 도입할 수 있는 다양한 유도체들[구조식 (8), (9), (10)]이 Scherf와 Müllen 등에 의해 발표되었다. 하지만 박막상태에서 excimer에 의한 yellowish한 발광이 관측되었다. 원론적으로 생각해보면 고분자의 가공성을 향상시키기 위해 용해성 곁가지를 도입하게 되면 우선 공액성 고분자 주쇄에 의한 반도체적 부피 분율이 다소 감소하게 되며 또한 치환기에 의한 입체적 장애로 공액성 고분자 주쇄에 존재하는 파이 전자의 비편재화 정도가 다소 떨어지게 될 것이다. 물론 후자의 경우는 excimer 형성에 의해 색순도가 나빠지는 전기발광재료의 색순도를 개선시킬 수 있는 경우도 많이 있다. 이런 상황에서 합성이 용이하며, 열안정성이 높으며 지금까지 가장 가능성 있는 재료로 꼽혀왔던 것이 PAF계 고분자 재료다. 물론 PAF 자체도 excimer에 의한 부작용에서 완전히 벗어나질 못했으며 소자 구동시 생기는 저항열에 의해 시간에 따라 녹색쪽으로 색순도가 나빠지는 경향성이 있다. 물론 이것은 공중합체의 의해 다소 개선시킬 수는 있지만 근본적으로 문제가 해결되는 그런 특성을 가진 고분자를 여전히 기대하게 된다.

한편 다른 접근방식으로 Miller 등은 안트라센 공중합 단량체를 도입하여 색순도를 개선하였고 [구조식 11], 고분자 말단에 열적으로 가교를 일으킬 수 있는 styrene[구조식 12]기를 도입하여 발광재료의 열에 대한 광학특성의 안정성을 높이기도 하였다. PAF의 9,9 위치에 일반 알킬기 대신에 덴드리머 형태의 치환기를 도입[구조식 13]하여 분자간 상호작용을 억제하여 색순도를 개선시키는 방법도 보고되기도 하였다.

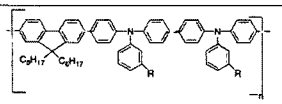
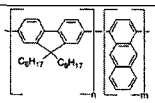
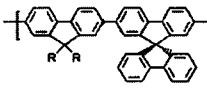
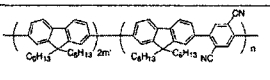
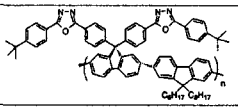
이러한 상황에서 상대적으로 높은 유리전이온도(160~230 ℃)를 가지고 있으며 또한 3차원적 분자구조로 분자 간 상호작용을 막을 수 있는 Spiro-PAF [구조식 (14)]가 여러 가지 면에서 유력한 고성능 발광재료 후보로서 자리잡고 있다. 현재 Covion이나 CDT사의 주된 발광재료가 이 구조에 바탕을 두고 있다고 일반적으로 알려져 있다.

4.3 성능개선을 위한 PAF계 공중합체

일반적으로 행해지는 공중합체의 목적은 크게 세 가지로 나누어 볼 수 있는데 첫째는 단독중합체의 많은 경우 양쪽 전극에서의 전하주입에 있어 에너지장벽이 (밴드갭이 큰 청색의 경우는 더욱 큼) 크기 때문에 전하(정공이나 전자) 주입능력과 수송능력이 우수한 단량체와의 공중합을 통해 전하 주입능력이나 수송능력을 향상시켜 작동전압도 낮추고 또한 주입된 전하들의 발광층 내에서의 균형을 유도하여 전체적인 소자의 효율을 높이고자 함이고, 둘째는 단독중합체의 발광색의 색순도를 향상시키거나 색순도의 안정성을 꾀하는 경우이며, 마지막으로는 단량체 1보다 낮은 에너지 밴드갭을 가지고 있는 단량체 2와의 공중합를 통해 녹색이나 적색쪽으로의 발광색상의 변화를 유도하기 위함이다. 물론 엄연히 공중합체는 단독중합체와 다른 여러가지 특성(기계적, 열적특성 등) 변화가 예상되지만 그 공중합 비율에 따라 어느 정도는 조절이 가능하다. 여기에서는 첫째와 두번째 목적에 대해 최근 2~3년 동안 보고되고 있는 대표적 공중합체에 대해 간략히 검토하고자 한다.

표 2에 나타나 있는 것처럼 사용된 공중합체 단량체로서는 ionization potential (I_p)이 작은 3차

표 2. 대표적인 청색 전기발광 PAF 공중합체

화학 구조	소자 특성
(15) 	EL : ~460 nm, CIE (0.19, 0.24) EL Quantum Yield : 2 % 3.4 lm/W @ 100 cd/m^2 (3.6 V)
(16) 	EL : ~440 nm, CIE (0.16, 0.10) EL Quantum Yield : 2 % 1.3 lm/W @ 100 cd/m^2 (3.7 V)
(17) 	EL : 452 nm EL Quantum Yield : 0.54 % Turn on V : 7 V ITO/CuPc/Polymer (100nm)/Ca
(18) 	EL : 477 nm, EL Quantum Yield : 0.5 % Turn on V : 3.4 V ITO/PEDOT/PF-CNP(3:1) (90nm)/Ca
(19) 	EL : 428 nm, EL Quantum Yield : 0.52 % Turn on V : 5.3 V ITO/PEDOT/Polymer (55nm)/Ca

방향족아민 유도체[구조식 (15)]을 도입하여 정공 주입을 원활하게 함으로 기존 단독중합체 PAF 대비 약 2~3 V의 작동 전압강화 (3.6 V에서 100 cd/m^2)와 EL 양자 효율을 0.2% 수준에서 2 %까지 약 10배 정도 향상시켰으며, 구조식 (16)에서는 안트라센의 1,4-위치를 중합에 적용 색순도를 상당히 deep blue쪽으로 향상시켰다.[24] 한편 고분자 주쇄에 3차원적인 입체구조를 단량체를 도입한 poly[(9,9-di-*n*-octyl-fluorene-2,7-diyl)-*alt*-*co*-(9,9-spirobifluorene-2,7-diyl)] [구조식 (17)]의 경우 분자 간 상호작용에 기인하는 aggregate나 excimer 생성을 억제하였고[25] 또 구조식 (19)의 경우 증가된 고분자의 유리전이온도 (213 ℃)에 의해 소자에서 발생되는 열에 의해 발광스펙트럼이 장파장 쪽으로 움직이는 현상을 상당히 개선하였다.[26] 특히 구조식 (18)과[27] 구조식 (19)의[28] 경우는 전하 수송능력이 우수한 2,5-dicyanophenylene과 oxadiazole 유도체를 도입하여 성능을 향상시켰는데 이 모두 기존 단독 중합체의 성능에 비해 상당히 개선이 된 값이다. 여기에서 한 가지 지적하고 싶은 것은 구조식 (15)와 (16)의 경우는 CDT에서 소자를 최적화하여 보고한 수치라 일반 대학 등에서 소자의 최적화를 거치지 않고 대개 EL 특성의 경향성만을 연구하면서 얻은 수치와는 다소 차이가 있음을 알아야 한다. 즉 최종적인 소자의 성능은 재료자체의 성능도 중요하지만 소자를 어떻게 만드느냐에 따라, 심지어는 같은 재료를 사용하더라도 어떤 환경에서 제작하느냐에 따라서도 상당한 성능의 차이를 가져온다.

5. 재료와 소자의 추가적인 성능개선

일반적으로 유기화합물을 합성하는 사람은 재료의 순도가 99% 이상만 되면 정제가 참 잘되었다고 생각하지만 반도체 공정에 종사하는 사람은 6N (99.9999%)이상의 순도가 되어야 그 재료를 믿고 사용한다. 사실 우리가 다루는 유기 EL재료는 후자와 같은 분위기에서 그 성능을 신뢰할 수 있다. 저분자 재료의 경우 재결정이나 승화 정제법을 통해 상당히 정제가 가능하지만 여기서 다루는 고분자의 경우 그렇지 못하다. 중합 후 잔류하는 금속 촉매에 의한 오염, 그 외 이온성 불순물, 심지어는 저분자량의 고분자까지 제거의 대상이다. 여기서는 재료의 정제나 end capping, buffer층 사용에 의한 성능향상과 일반적인 소자구조에 다른 기능성 layer를 도입하여 소자의 성능을 개선시키는 방법에 대해 간단히 소개하고자 한다.

5.1 고분자 재료의 정제효과

그림 5는 D사에 의해 어느 정도 상업화된 녹색 고분자 전기 발광재료의 정제 전후의 소자특성의 전류-전압-휘도 특성에 대해 비교한 그림이다. 전체적으로 볼 때 정제를 하고 나면 동일한 전압 기준으로 크게 향상된 전류특성과 휘도 특성을 볼 수 있다. 색순도 역시 (0.43, 0.56)에서 (0.40, 0.58)로 좀 더 NTSC 녹색 (0.21, 0.71)쪽으로 이동되었으며, 발광효율이나 휘도 반감기 수명 또한 각각 1.5배 이상과 6배 정도 크게 향상되었다 (1,000

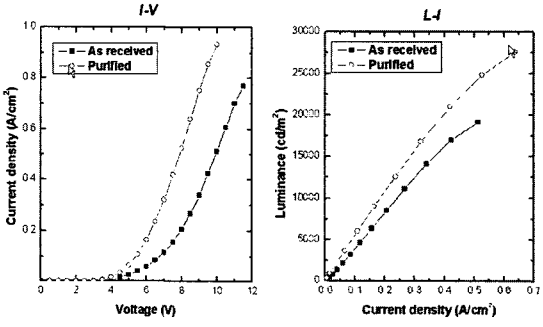


그림 5. 정제 전후의 전류-전압-휘도 (I-V-L) 특성 비교.

cd/m^{2}에서 평가). 사실 이런 결과는 상당히 중요하다. 왜냐면 제대로 된 정제를 통해 재료의 성능이 상당히 개선될 수 있다는 것이며, 또한 재료가 제대로 정제되지 않으면 실제 물성과는 다소 동떨어진 결과를 나타낼 수 있다는 점을 지적하고 있기 때문이다. 따라서 재료의 제대로 된 EL특성을 위해서는 매우 주의 깊은 재료의 정제가 요구된다. 일반적인 정제수준은 불순물의 함량이 ppm 수준 이하다.

5.2 End Capping효과

일반적으로 중합 후 활성상태로 남아있는 고분자 말단을 어떻게 처리하는가는 대단히 중요한 문제이다. 왜냐하면 이러한 고분자 말단은 전기화학적으로나 열적으로 고분자 주쇄에 비해 안정성 등이 떨어지기 때문이다. 또한 분자 간 상호작용에 기인되는 aggregate, excimer 그리고 exciplex 생성이 분자 거동이 상대적으로 자유로운 고분자 말단에서 더 용이하게 일어난다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.[29] 사실 요즈음은 이러한 광화학에 기초를 둔 이런 용어보다는 '전기적으로 생성된' 이라는 의미가 포함된 electromer나 electroplex라는 용어의 사용이 많아지고 있다. 최근 Miteva 등에 의해 고분자 말단기를 정공 수송능력이 있는 triarylamine 유도체와 같은 것으로 end capping했을 때 고분자 말단에서 정공 trapping이 효과적으로 일어남으로 소자의 성능 개선과 색순도의 안정성을 도모할 수 있다는 보고가 있었다.[30] 사실 고분자 전체로 보았을 때 아주 작은 부분 밖에 차지하지 않는 고분자 말단이지만 여기에 기능성을 부여한 성능개선은 매우 효과적인 것으로 보인다.

한편, 분자량과 EL 성능에 대한 상관관계를 연구한 보고도 있었는데 분자 간 상호작용에 기인되는 aggregate이나 excimer 등이 합성된 고분자의 전체 분자량분포 중에 작은 분자량 부분을 차지하는 부분에 의해 주로 생성된다고 보고하였다.[31] 이러한 사실은 상당히 설득력이 있다고 본다. 왜냐하면 저분자량이 분율이 클수록 훨씬 많은 양의 말단기들이 존재할 터이고 이는 앞서 언급한 많은 문제점들을 야기시키는데 큰 요인으로 작용할 것이기 때문이다. 결국 이를 제거함으로 소자의 성능과 특히 PAF 단독중합체의 고질적인 문제인 발광 스펙트럼의 안정성을 상당히 개선시킬 수 있다. 참고로 최근에 Jayakannan 등에 의해 Suzuki 축합중합의 메카니즘을 고분자 분자량 분석에 용이한 MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight) 질량분석을 통해 연구한 결과가 보고되었는데 중합과정에서 일어나는 많은 반응양상에 대해 많은 정보를 보여주고 있다.[32]

5.3 Interlayer의 도입

소자의 성능개선은 무엇보다도 상업화 적용을 위해 소자의 수명이 가장 중요한 이슈가 되어 있는 현 상황에서 소자 내에 존재하는 여러 계면을 효과적으로 잘 제어하는 것이 효과적이다. 사실 적층형 유기 EL소자에서는 양극 및 음극계면, 나아가서는 유기/유기계면이 존재하여, 그들의 제어가 소자의 효율은 물론이거니와 구동수명에 커다란 영향을 미친다는 것은 지금까지 수 없이 보고되어 왔다. 참고로 저분자에서 일반적으로 도입되어 온 도핑기술은 주로 발광층에만 적용되어 왔는데 이 개념은 더욱 발전해 비발광층 즉 전하 주입층에서의 p형 및 n형 도핑도 보고되고 있다. 이상을 정리해 **그림 6**에 제시한다

계면제어를 통해 소자의 성능을 개선한 예로서, 작년 4월의 미국 물리학회의 한 보고에서는 PEDOT:PSS와 poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole)를 5 wt% poly(9,9-dioctylfluorene)에 blending한 발광층사이에 poly(*p*-phenylene vinylene)을 일종의 interlayer인 electron confinement 층으로 사용하여 효율를 거의 2배 이상 향상시킨 보고가 있었다.[33] 실제 이 소자의 수명에 대한 언급은 없었다. 그 외 대부분의 경우 양극인 ITO를 여러가지 물질 (Teflon,[34] LiF,[35] NiO[36] 등과 -H, -Cl, CF_3-terminated benzoyl chlorides 등[37] : 두께 1~10 nm)로 처리하여 정공 주입특성과 발광층 내 전체 전하 (전자와 정공)의 균형을 조절하여 소자의 성능을 개선한 보고가 많이 있었다.

일반적으로 논의되는 수분과 산소 그리고 먼지 등에 의한 소자의 파괴 메카니즘이나[38-40] 사용된 발광재료의 광산화에 대한 분해 메카니즘[41-43] 외에도 실제 소자 내에서 비균형적으로 존재하는 다량의 전하에 의해서도 재료는 쉽게 분해될 수 있는

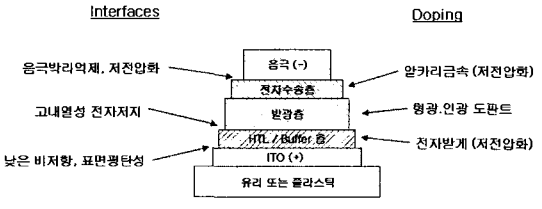


그림 6. 소자내 존재하는 여러가지 계면과 도핑.

상황이 있을 수 있다. 많은 재료가 산화/환원 두 상태에서 모두 안정적이지 않기 때문에 어느 한 쪽에서는 상대적으로 불안정하다. 예를 들어 설명하면, 일반적으로 저분자에서 많이 사용되어온 전자 수송 능력이 뛰어나면서 녹색 발광재료로 사용되어 온 Alq_3 [tris-(8-hydroxyquinolinto) aluminum (III)]의 경우 양전하 상태에서는 상당히 불안정하여 분해되며 그 과정에 생성된 산물들은 형광 quencher로 작용한다는 보고가 있다.[44,45] 즉 다량의 정공이 Alq_3 층내에 존재하는 상황이 발생하는 소자의 구조에서는 수명이 길지 않을 것이라는 것은 쉽게 짐작할 수 있는 것이다. 물론 정공 수송능력이 상대적으로 우세한 재료의 경우 그 반대의 상황이 벌어질 것이다. 따라서 전체 소자를 구성하는 각 층들에 있어 상대적으로 이러한 상황에 취약한 층들은 그러한 상황을 방지할 수 있는 새로운 층 interayer의 도입으로 상당한 효과를 가져올 수 있다. 실제 이러한 개념으로 최근 CDT에서 소자의 수명을 특히 녹색과 적색 발광소자에서 상당히 개선시켰다는 비공식적인 보고도 있었다. 또 다른 개선은 일반적으로 구성되는 ITO와 발광재료 사이에 존재하는 계면 등에서 굴절율 차이로 인해 소실되는 빛을 aero-gel 등과 같은 굴절율이 작은 층을 ITO와 발광재료 사이에 도입하여 소실되는 광량을 상당히 줄이는 방법에 대한 보고도 있었다.[46,47]

5.4 Buffer Layer PEDOT의 문제

최근 몇 년사이에 표면거칠기와 면저항에 있어 유기 EL용으로 상당히 개량된 ITO (Indium Tin Oxide) 투명전극이 여러 업체에서 공급되고 있지만 ITO의 일함수와 발광층 재료의 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 에너지 준위 차이가 클 경우에는 정공의 주입 에너지 장벽이 높아 양극으로 사용하는 ITO에서 발광층으로 정공을 주입하려면 높은 전압이 필요하게 된다. 따라서 정공의 주입을 원할하게 하며 또한 표면의 평탄성을 더욱 향상시켜 전극과 발광재료 사이의 계면특성의 향상이 필요하게 되었다. 이러한 목적으로 buffer층으로서 전도성 고분자를 이용하고자 하는 노력들이 시도 되어졌고 이에 polyaniline (PANI)이 유용하다는 것이 처음으로 보고되었다.[48-50] 이를 buffer층을 이용함으로써 효율뿐만 아니라 소자의 수명 개선에 큰 효과를 보았다. 최근에는 독일 Bayer사의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)에 poly(4-styrenesulfonate) (PSS)을 도핑한 것이 투명성이나 가공성이 우수하여 일반적으로 사용된다.[51-53] **표 3**은 현재 상용되는 PEDOT : PSS 물성을 요약했다.

Particle 크기와 고체함량을 통해 저항값을 조절하는데 통상 particle 크기를 줄이거나 PSS함량을 늘이면 저항이 증가한다. 물론 이 PEDOT/PSS의 도입으로 인해 수명을 포함한 많은 성능개선이 있었지만, 한편 PEDOT/PSS의 분해로 말미암아 소자의 수명이 단축된다는 문제가 야기되기 시작하였다. 그 가능 메카니즘으로는 다음 두 가지가 있다. 하나는 열적으로 분해되는 것인데 **그림 7**에 나와있는 것처럼 thiophene의 S원자가 산화되어 결국 SO_2가 생성되고 고분자가 분해된다는 것이다. 또 다른 메카니즘은 **그림 8**에 나와 있는 PSS의 desulfonation으로 설명되고 있다. 이 결과는 시간에 따른 sulfate의 농도증가를 관찰하므로 증명되었다. 물론 이 실험은 용액상에서 진행된 것이기는 하지만 소자 내에서도 충분히 일어날 가능성은 있다.

표 3. 상용 PEDOT:PSS 특성

Baytron® P	PEDT : PSS	Solid Content %	Resistivity [S/cm]	Application
Baytron® P Standard	1 : 2.5	1.3	1	Antistatic
Baytron® TP AI 4083	1 : 6	1.5	10^{-3}	OLEDs
Baytron® P TP.CH 8000	1 : 20	3	10^{-5}	Passive Matrix Displays

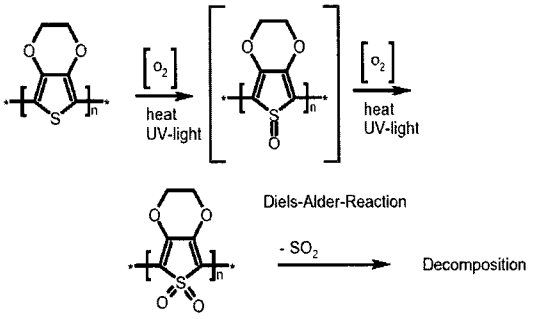


그림 7. PEDOT : PSS의 산화를 통한 분해 mechanism.

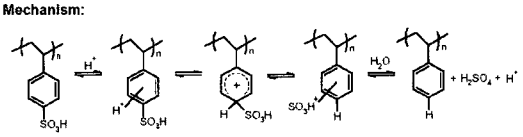
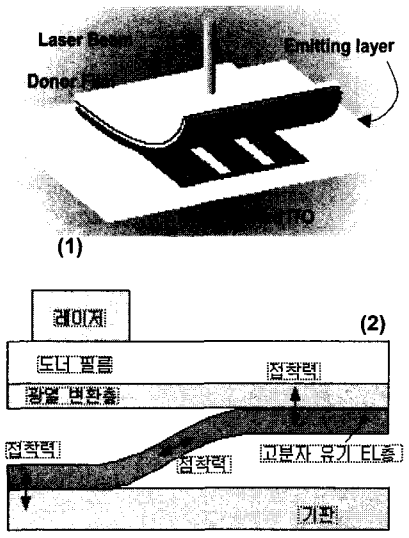


그림 8. PEDOT : PSS의 desulfonation mechanism.

이러한 과정은 완전히 제거되지 않고 남은 H_2O에 의해 위의 과정의 더욱 가속될 것이다. 그에 대한 대책으로 현재 H_2O에 분산되어 판매되는 PEDOT/PSS를 유기용매로 바꾸어 개선시키려는 노력도 있고 또한 처음부터 유기용매에 녹는 buffer재료를 개발하려는 시도도 진행되고 있다. 한편, 소자 구동시 발생하는 저항열에 의해 PEDOT의 결정화가 조금씩 진행되어 소자의 수명을 단축시킨다는 주장도 Bayer사의 연구진에 의해 보고된 적도 있다.

6. 패터닝 방식에 따른 재료의 개량

지금까지 업체에서 주로 검토되어온 고분자 재료의 패터닝 방식은 잉크젯 프린팅(Ink-Jet Printing) 방식과 열전사 기술을 응용한 LITI (Laser Induced Thermal Imaging) 기술 두 가지이다. 이 두 가지 다 고분자 EL의 장점인 대면적화에 유리하다고 보고 있다. 해상도 (> 130 ppi)도 디스플레이에 적용하기에 큰 문제는 없어 보이는데 아직까지는 공정면에서 개선해야 할 부분이 많이 남아있는 것 같다. 재료면에서만 본다면 전자의 경우 고분자 전기 발광재료를 바로 사용할 수는 없고 잉크젯 프린팅 적용에 알맞게 잉크형태로 만들어야 한다. 여기에서 해결해야 할 이슈 중의 하나는 액체에서 고체로 변할 때에 균일한 박막을 형성시킬 수 있는 잉크의 조건을 갖추어야 한다는 것이다 (변수로는 적절한 용매의 선택, 온도, 시간 그리고 분위기 등). LITI쪽도 용매가 필요 없는 건식방식이기는 하지만 유기 EL층을 ITO기판 위로 전사할 때 유기 EL막에 작용하는 세 가지 결합력을 각각 최적화하지 않으면 전사된 패턴에 결함이 발생하게 된다.[54] 여기에서 결합력이란 (1) 고분자형 유기 EL 재료의 점착력, (2) 도너 필름과 고분자형 유기 EL층 사이에 작용하는 접착력 및 (3) 기판과 고분자형 유기 EL층 사이의 접착력 등 세 가지를 가리킨다 (**그림 9**). 따라서 최적화를 위해서 재료의 추가적인 개량이 필요할 수 밖에 없을 것이다. 일반적으로 분자량이 낮은 재료의 경우 전사특성이 좋은 경향성이 있다.



(자료 : 삼성 SDI 제공)

그림 9. (1) LITI의 개념도 : 고분자 유기EL층이 있는 도너필름에 레이저를 조사하여 원하는 기판에 전사한다. (2) 전사중인 유기 EL층에 작용하는 결합력 : 전사중에 작용하는 다양한 결합력이 전사 후 유기 EL층의 막질에 커다란 영향을 미친다.

7. 결론

작년에는 고분자계 유기 LED 소자가 실용화 되었으며, 또 휴대전화에 저분자계 유기 LED가 본격적으로 채용되었다. 그 밖에 유기 EL은 저온 프로세스가 가능한 특징을 살린 다양한 응용 가능성으로 플라스틱 기판을 이용한 플렉시블 디스플레이가 시도되고 있고, 또 유기 EL과 고분자 도파로를 조합한 광 집적회로에 응용을 시도하고 있는 그룹도 있다. 재료 면에서는 거의 만 시간에 육박하는 장수명 청색 전기발광 재료개발이 보고되고 있어 여러모로 고분자 LED 개발에 가속도가 붙을 것으로 판단된다. 끝으로 **표 4**는 작년 11월 미국 샌디에고에 열린 OLED 국제 컨퍼런스에서 발표된 일본

표 4. AM 71" Flexible Display Spec 소개

Specification	Value
Size	71" (1,520 × 960 mm)
Resolution	1,920 × 1,200
Pixel Size	800 × 800 (32 ppi)
Power Consumption	<2,150 W @ 200 cd/m^2
Thickness	<5 mm
Weight	<5 kg
Lifetime	>30,000 hrs
Retail Price	$2,000
Backplane	Flexible
Efficiency	Red >3 lm/W Green >15 lm/W Blue >4 lm/W

자료 : Display Search의 OLED Emitter, **2** (11), 4 (2002).

세이코엡손사의 R&D Director인 시모다 박사가 제안한 고분자 유기 EL과 저온 폴리실리콘 기술을 이용한 71" 대형 디스플레이의 향후 개발 사양이다. 무게 5 kg 이하, 가격 미화 2,000불 정도, 게다가 플렉시블한 꿈의 디스플레이에 대한 것이였다. 이것이 언제 이루어 질지는 모르지만 상당히 기대가 되는 일이며 무엇 보다도 우리 한국에서 그런 기술이 먼저 확보되기를 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. T. Zyung, *Polym. Sci. and Tech.*, **7**(6), 690 (1996).
2. J. I. Lee, D. H. Hwang, and T. Zyung, *Polym. Sci. and Tech.*, **11**(2), 219 (2000).
3. H. K. Shim, *Polym. Sci. and Tech.*, **12**(5), 784 (2001).
4. H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, and W. Kreuder, *Macromolecules*, **32** 4925 (1999).
5. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998)
6. D. Y. Kim, H. N. Cho, and C. Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1089 (2000)
7. D. Ma, J. M. Lupton, R. Beavington, P. L. Burn, and D. W. Samuel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 520 (2002).
8. D. Ma, J. M. Lupton, R. Beavington, P. L. Burn, and D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 507 (2002).
9. L.-O. Pålsson, R. Beavington, M. J. Frampton, J. M. Lupton, S. W. Magennis, J. P. J. Markham, J. N. G. Pillow, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Macromolecules*, **35**(21), 7891 (2002).
10. N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
11. T. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 583 (2002).
12. M. Inbasekaran, W. Wu, and E. Woo, U. S. Patent 5,777,070 (1998).
13. E. P. Woo, W. R. Shiang, M. Inbasekaran, and G. R. Roof, U.S. Patent 5,962,631 (1999).
14. C. R. Towns and R. O'Dell, PCT No. 00/53656 (2000).
15. M. Fukuda, K. Sawada, S. Morita, and K. Yoshino, *Synth. Met.*, **41**, 855 (1991).
16. M. Rehahn, A. D. Schluter, G. Wegner, and W. J. Feast, *Polymer*, **30**, 1054 (1989).
17. U. Scherf and K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 489 (1991).
18. M. Kreyenschmidt, F. Uckert, and K. Müllen, *Macromolecules*, **28**, 4577 (1995).
19. S. Setayesh, D. Marsitzky, and K. Müllen, *Macromolecules*, **33**, 2016 (2000).
20. G. Klarner, M. Davey, W. Chen, J. Scott, and R. Miller, *Adv. Mater.*, **10**, 993 (1998).
21. G. Klarner, J. I. Lee, V. Y. Lee, E. Chan, J. P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Chem. Mater.*, **11**, 1800 (1999).
22. S. Setayesh, A. C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E. J. W. List, and G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 946 (2001).
23. H. Becker, A. Büsing, A. Falcou, S. Heun, E. Kluge, A. Parham, P. Stößel, H. Spreitzer, K. Treacher and H. Vestweber, *Proc. SPIE*, **4464**, 49 (2001).
24. I. S. Millard, *Synth. Met*, **111**, 119 (2000).
25. W. L. Yu, J. Pei, W. Huang, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, 828 (2000).
26. M. S. Liu, X. Jiang, P. Herguth, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **13**, 3820 (2001).
27. F. W. Wu, D. S. Reddy, C. F. Shu, M. S. Liu, and A. K. Y. Jen, *Chem. Mater.*, **15**, 2269 (2003).
28. A. W. Grice, D. D. C. Bradlley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, and E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 629 (1998).
29. J. I. Lee, G. Klaerner, J. P. Chen, J. C. Scott, and R. D. Miller, *Proc. SPIE*, **3623**, 2 (1999).
30. T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Muller, K. Meerholz, A. Yasuda, and D. Neher, *Adv. Mater.*, **13**, 565 (2001).
31. K. H. Weinfurtner, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2502 (2000).
32. M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, and R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, **34**, 5386 (2001).
33. J. Morgado, R. H. Friend, and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2436 (2002).
34. Y. Gao, L. Wang, D. Zhang, L. Duan, G. Dong, and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 155 (2003).
35. F. Zhu, B. Low, K. Zhang, and S. Chua, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1205 (2001).
36. I. Chan, T. Hsu, and F. C. Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1899 (2001).
37. C. Ganzorig, K. Kwak, K. Yagi, and M. Fujihira, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 272 (2001).
38. S. F. Lim, W. Wang, and S. J. Chua, *Adv. Funct.*

Mater., **12**, 513 (2002).
39. J. S. Kim, P. K. H. Ho, C. E. Murphy, N. Baynes, and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **14**, 206 (2002).
40. M. Schaer, F. Nuesch, D. Berner, W. Leo, and L. Zuppiroli, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 116 (2001).
41. B. H. Cumpston and K. F. Jensen, *Synth. Met.*, **73**, 195 (1995).
42. N. Ljungqvist and T. Hjertberg, *Macromolecules*, **28**, 5993 (1995).
43. B. H. Cumpston, I. D. Parker, and K. F. Jensen, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3716 (1997).
44. H. Aziz, Z. D. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, *Nature*, **283**, 1900 (1999).
45. J. Szmytkoxski, W. Stampor, J. Kalinowski, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1465 (2002).
46. T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, and M. Yokogawa, *Adv. Mater.*, **15**, 1149 (2001).
47. M. H. Lu, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Rothman, R. C. Kwong, M. Hack, and J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1205 (2002).
48. Y. Yang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1245 (1994).
49. A. J. Heeger, I. D. Parker, and Y. Yang, *Synth. Met.*, **67**, 23 (1994).
50. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **80**, 111 (1996).
51. J. C. Scott, S. A. Carter, S. Karg, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.*, **85**, 1197 (1997).
52. S. A. Carter, M. Angelopoulos, S. Karg, B. J. Brock, and J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2067 (1997).
53. Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **87**, 171 (1997).
54. S. T. Lee, *Nikkei Microdevices*, **207**, 102 (2002).