

전기 발광 고분자 소재 및 소자

정 태 형

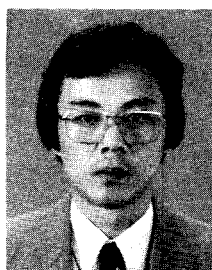
1. 서 론

21세기 정보화 사회에서는 영상 산업에 있어서 대형화 및 평면화 그리고 여러 가지 기능을 포함하는 디스플레이가 필수적인 것으로 전망된다. 디스플레이의 종류에는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display), 플라스마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel), 전계방출 디스플레이(Field Emission Display), 전기 발광 디스플레이(Electroluminescence Display) 등 여러 가지가 있으며, 전기 발광(electroluminescence, 이하 EL로 표시)을 이용하는 소자는 현재 각광을 받고 있는 LCD와 같은 수광형태의 소자에 비해 응답속도가 빠르다는 장점이 있고 또 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나다는 잇점을 갖고 있다. ELD에는 전류가 흐르면서 발광하는 경우(대부분의 유기물, 고분자 발광 물질이 해당; 전압이 낮다)와, 전류는 거의 흐르지 않고 전기장에 의해 발광하는 경우(대부분의 인광 물질의 경우가 해당; 전압이 높다)가 있다. ELD에 대한 연구는 발광의 기본 소자(발광 다이오드; LED)에 대한 연구가 많이 진행되고 있고 이들 연구에서 해결되는 문제들은 디스플레이 개발에 직접 활발히 응용될 전망이다.

인광 물질(Phosphors) 계통의 무기물로 이루어진 EL 소자는 구동전압이 교류 200 V 이상이 필요하고, 소자의 제작 방법상 진공 증착으로 이루어지므로 대형화가 어렵고 특히 청색 발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 그러나, 1987년 Eastmann Kodak에서 alumina-quinone이라는 π -공액 구조를 갖는 색소로 제작된 소자에서 EL이 발견된 이후,¹ 유기물에서의 EL에 대한 연구가 급격히 활발해졌다.²⁻⁷ 유기물로 제작된 EL 소자는 유기물의 합성 경로가 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나므로 청색 발광이 용이하여 전색(full color)

화가 가능하다. 그러나, 유기물을 이용한 발광 소자는 기계적 강도가 낮고, 열에 의해 결정화가 일어나는 단점이 있어 이를 보완하기 위해 고분자를 이용하게 되었다. 고분자는 저분자 유기물에 비해 기계적 강도가 좋고, 열안정성이 높으며 유기물과 같이 합성 경로가 다양하여 활발히 연구되었다. 1990년 영국의 케임브리지 대학에서 poly(*p*-phenylenevinylene)이라는 π -공액 고분자(conjugated polymer)에서 EL이 관찰되어 고분자를 이용한 EL에 대한 연구가 활발해졌다.⁸

π -공액 고분자는 일중 결합(혹은 σ -결합)과 다중 결합(혹은 π -결합)이 교대로 있는 화학 구조를 가지고 있어서, 이들 화학 결합에 의해 편재화되지 않고 결합 사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수 있는 π -전자를 가지고 있다. 또한, 반도체적인 성질을 띄고 있어 전기장 하에서 발광 특성을 나타내는 데 적합한 물질로서, 고분자의 공정 상의 잇점과 기계적 성질의 장점 그리고 반도체의 우수한 광학적, 전자적 성질이 잘 배합된 새로운 종류의 반도체이다. 공액 고분자는 전기 전도성,^{9,10} 광전도성,¹¹⁻¹³ 광학 비선형성,^{14,15} EL 등 여러 가지 특성을 나타낸다. 이 장에서는 EL에 초점을 두고 논하고자 한다. 지금까지 연구되어 온 대표적인 공액 고분자의 기본 화학구조는 그림 1과



정태형

1973~ 서울대학교 사범대학 화학과
1977
1978~ KIST 고분자 연구부 연구원
1981
1981~ 텍사스 공대 화학과 이학 박사
1986
1986~ 일리노이대 박사 후 연수 연구원
1989
1989~ 한국 전자 통신 연구소
현재 기초기술 연구부 책임연구원

Electroluminescent Polymeric Materials and Devices

한국전자통신연구소(Taehyoung Zyung, Electronics and Telecommunications Research Institute, P. O. Box 106, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)

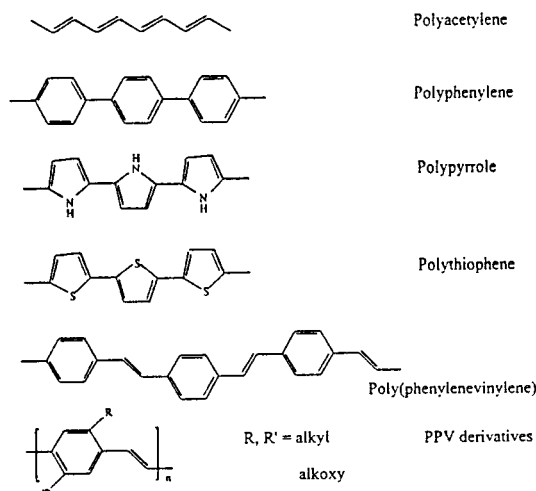


그림 1. 대표적인 공액 고분자들의 화학 구조. 이들 구조를 기본으로 많은 유도체들이 합성됨.

표 1. 고분자 EL 소자와 Phosphor 무기 EL 소자의 성능 비교

항 목	고분자 EL 소자	무기 EL 소자
표시모드	발광	발광
동작 전압	직류 5V 이하	교류 100-200V
응답 속도	0.1-10 μ s	1-2 μ s
발광색	적, 녹, 황, 청	적황색 중심
표시 품위	매우 우수	매우 우수
외부양자 효율	0.04-4%	0.1-3%
휘도	1,000-200,000 Cd/m ²	100-100,000 Cd/m ²

같다. π -공액 고분자를 이용하는 EL 소자는 낮은 직류 구동 전압, 박막 형태 가능, 발광 빛의 균일성, 용이한 패턴 형성, 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 가시영역에서의 모든 색상 발광 가능, 구부릴 수 있는 형태의 소자 제작 가능, 프린팅 혹은 롤링에 의한 막 제작 기술 및 대량 생산 가능 등의 큰 장점을 갖고 있다. 유기물 혹은 π -공액 고분자로 이루어진 발광 소자와 무기물로 이루어진 발광 소자의 성능을 비교하면 표 1과 같다. 고분자 EL 소자는 표시 소자로 이용될 경우, 길이가 수 m 일 정도의 대형화와 넓은 각도에서 볼 수 있는 평면화 및 화면을 구부릴 수 있는 곡면화가 용이하며, 휘도가 높은 것도 하나의 장점이다(그림 2). 또한, 발광 효율이 높아지게 되면 디스플레이 소자 뿐 아니라 레이저 다이오드의 응용 가능성도 예측할 수 있다.

그러나, 고분자 EL 소자는 안정성, 발광 효율 등 여러 성능에 있어서 아직도 해결해야 할 과제가 많이 있으며, 특히 실용적인 디스플레이 소자로서의 활용성이 검증되어야 할 필요가 있다. 본 논문에서는 EL에 쓰이는 π -공액 고분자(이하 공액 고분자로 통칭함) 및 그로 이루어진 발광 소자의 특성에 대해 고찰해 본다. 2절에서는 발광 물질로 쓰이는 공액 고분자의 전자적 및 광학적 성질에

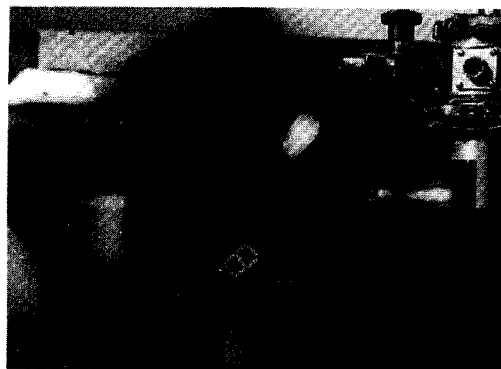


그림 2. 전기 발광 고분자로 만들어진 발광 표시 소자의 발광 모습 (한국전자통신연구소 제작).

대해 간략히 기술하고, 3절에서는 가장 많이 연구되어 온 몇 가지 공액 고분자들의 합성 및 그들에 대한 광학 특성 측정 결과에 대해 살펴본다. 또, 4절에서는 공액 고분자에서의 EL 메커니즘과 이들 고분자를 이용하여 제작된 발광 소자의 발광 특성에 대해 고찰하고 5절에서는 가장 최근의 연구 동향에 대해 간단히 기술하였다.

2. 공액 고분자의 전자적 및 광학적 성질

공액 고분자의 전자적 성질을 이해하는 데는 그림 1에서와 같은 화학구조를 갖는 *trans*-polyacetylene(*trans*-(CH)_n)이 좋은 모델 고분자로 많이 쓰였다. 이 고분자의 구조를 살펴 보면 탄소-탄소 간의 결합은 탄소의 sp² 혼성 궤도를 통해 전자의 분포가 평면으로 이루어진 σ -결합과, 탄소의 p_z 궤도에 남아 있는 전자가 옆의 탄소의 p_z 궤도에 있는 전자와 중첩하여, sp² 궤도에 의해 이루어지는 평면 밖에 전자 분포를 이루는 π -결합으로 되어있다. 이 때, σ -결합과 π -결합의 길이가 같다면 고분자 물질은 가상의 금속성 일차원 사슬을 이루게 되지만, 이러한 구조는 불안정하므로 결합이합체화(bond dimerization)가 일어나게 되어 결합 길이의 길고 짧음이 교대로 일어나게 된다(bond alternation). 즉, π -전자계는 전자-포논 커플링(electron-phonon coupling)에 의해 고분자 사슬에 변형(distortion)을 일으키고(이것을 Peierls 변형이라고 부름),¹⁶ Peierls 변형에 의해 탄소-탄소간의 결합 길이의 짧고 길음이 교대로 이어지는 사슬 구조를 가지게 되며 이로 인해 전자 상태밀도(electron density of states)에 갭을 형성하게 한다. 이것을 Peierls 갭이라 부르며, 갭 아래는 전자로 채워져 있고 원자가띠(valence band)를 형성하며, 갭 위는 비어 있는 상태로 전도띠(conduction band)를 형성한다. 화학자들은 이것들을 각각 π -밴드, π^* -밴드라고 부르며 원자가의 제일

꼭대기 궤도를 HOMO, 전도띠의 제일 아래 궤도를 LUMO라 하고 이 사이를 $\pi-\pi^*$ 갭이라 부른다. Polyacetylene의 $\pi-\pi^*$ 갭은 약 1.7 eV (1 eV는 약 1240 nm) 정도이며 이것은 잘 알려진 무기물 반도체의 밴드갭 영역에 포함된다 (다이아몬드; 5.4 eV; GaAs; 1.43 eV; Si, 1.14 eV; Ge; 0; 0.67 eV). 그러나, 공액 고분자는 다음 몇 가지 중요한 점에서 무기물 반도체와는 다른 반도체 특성을 나타낸다.¹⁷⁻²¹

(a) 전하(전자 혹은 정공)가 화학적 도핑이나, 광여기 혹은 전하 주입에 의해 고분자 사슬에 가해질 때, 그 전하의 주위에 π -전자 결합의 재배치가 일어난다. 예로써 *trans*-polyacetylene의 경우, 기저 상태에서 에너지 상태가 같은 두 개의 공명 구조가 존재할 수 있는 데 (중첩 구조라 부른다) 이 고분자에 가해진 전하는 결합 교대 (bond alternation)를 깨뜨리면서 사슬에 변형된 영역을 형성한다. 그러나, 이 변형된 영역 내에서도 탄소는 4가의 공유 구조를 가져야 하므로 매달림 결합 (dangling bond)이 반드시 존재하게 된다 (그림 3(a)). 이것을 솔리톤 (soliton)이라 부르며, 화학용어로 스핀 상태가 1/2인 중성 솔리톤의 경우를 라디칼이라 부른다. 솔리톤은 비결합성 (nonbonding) p_z 상태를 가지고 따라서, 이 솔리톤의 에너지 준위는 $\pi-\pi^*$ 갭의 중앙에 위치한다. 솔리톤은 전하 상태로 존재할 수 있으며, 음이온 (cation)은 양성 (positive) 솔리톤, 양이온 (anion)은 음성 (negative) 솔리톤에 해당한다.

trans-polyacetylene의 경우와 달리 대부분의 공액 고분자는 기저 상태에 존재할 수 있는 공명 구조의 에너지 상태가 같지 않다. 이러한 경우를 비중첩 구조를 갖는다고 하며, 결합 교대가 보다 더 유리해 진다. 이러한 비중첩 구조의 경우에는 사슬이 여기되었을 때, 사슬 내에 존재하는 여기된 영역에는 전하를 갖는 솔리톤과 중성 솔리톤이 묶여서 존재하게 되며 이것을 폴라론 (polaron)이라 부른다. 비중첩 구조를 갖는 공액 고분자는 기저 상태에서 존재할 수 있는 공명 구조 중 반드시 어느 한 구조가 다른 구조에 비해 안정한 에너지 상태를 갖게 된다. 예를 들어, polyphenylene의 경우 방향족 결합은 퀴노이드 결합에 비해 안정하다. 따라서, 전하의 주입으로 형성된 솔리톤을 사슬 끝으로 밀어내려 해도 방향족 결합과 퀴노이드 결합 사이에 전기적인 힘이 존재하기 때문에 전하 솔리톤과 중성 솔리톤이 서로 묶여서 존재하게 된다. 폴라론은 $\pi-\pi^*$ 갭 내에 두 개의 에너지 준위를 갖는데 이것은 폴라론을 이루는 두 개의 솔리톤 사이의 상호 작용에 의한 것이다. 폴라론은 전하상태로 존재하며, 양성 폴라론은 라디칼-음이온, 음성 폴라론은 라디칼-양이온에 해당한다. 그림 3 (b)에 이의 도식이 있고 보다 더 관심이 있는 독자는 참고 문헌을 참조하기 바란다.²¹⁻²³

(b) 또 다른 특성은 전하 혹은 중성 여기자들의 운동

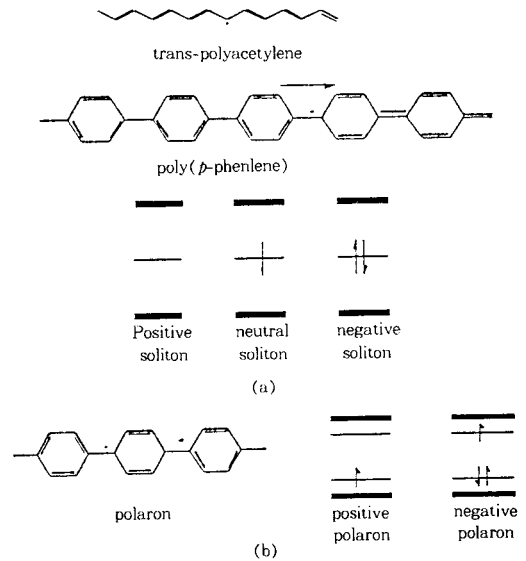


그림 3. (a) 중첩 및 비중첩 공액 고분자에서의 솔리톤 및 솔리톤의 에너지 준위, (b) poly(*p*-phenylene)에서의 폴라론 및 폴라론의 에너지 준위.

에 비등방성 (anisotropy)이 있다는 점이다.^{24,25} 여기자 (exciton)의 비등방성은 광여기 이후에 생기는 전하 쌍 형성과, 중성 여기자의 전하 속박이 일어나는 비율에 강한 영향을 준다. 사슬 간의 상호 작용이 크면, 일단 어떤 사슬로 완화가 일어났을 때, 폴라론과 솔리톤은 그 사슬에 속박 (confinement)된다. 사슬간 광여기 (사슬에 수직인 편극을 갖는 빛에 대한 여기)는 광여기 후의 전하 쌍의 분리에 필요하고, 이것은 광유도 흡수 (photo-induced absorption : PIA)에 의해 직접 관찰된다.²⁵ 사슬내 광여기에 의해 생성된 광여기 전자-정공쌍은 분리하기가 어렵고, 따라서 형성된 여기 상태는 발광 재결합으로 photoluminescence (PL)를 낼 수 있는 중성 여기자가 된다.

반도체 성질을 나타내는 공액 고분자에서의 광학적 전이 과정은 여기자 (exciton) 모델²⁶⁻²⁸ 혹은 밴드-밴드 (band-to-band) 모델로²⁹⁻³¹ 설명되어 왔다. 일차 여기 (primary excitation)의 주된 관심사는 주로 전자-전자 상호작용의 강도와 여기 상태의 파동함수의 공간적 확장 정도에 있다. 전자-전자 상호작용 (전자-정공 인력)이 지배하는 경우, 여기자 (강하게 상관된 전자-정공 쌍)는 일차 여기가 된다. 이런 경우는 고분자 사슬에 의해 광자가 흡수되고 일중항 여기자 (singlet exciton)가 생성된다. 이 일중항 여기자는 같은 사슬 내의 다른 위치나 혹은 보다 낮은 여기 에너지를 갖는 가까운 다른 사슬로 확산할 수 있으며 거기서 발광 혹은 비발광 소멸 (decay)을 하게 된다. 발광의 경우 PL이 되며 흡수 선모양 (lineshape)은 공액 길이의 분포에 따른 여기자 흡수에

기인한 Lorentzian (혹은 Gaussian)의 중첩 (superposition)에 의해 모형화할 수 있다.

전자-전자 상호작용이 상대적으로 약한 경우, 비상관 (uncorrelated)된 전자-정공 쌍을 형성하게 되고 이 경우의 광학 전이는 밴드 모델로 적절히 표현된다. Su 등은 공액 고분자의 전자적 구조를 π -전자가 전자-포는 상호작용으로 고분자 사슬에서의 변형 (distortion)과 커플링한다는 준일차원 tight-binding 모델로 설명하였다 (SSH 모델).^{17,18,32} 즉, Su, Schrieffer 그리고 Heeger는 *trans*-polyacetylene의 band structure를 구하는 데 있어서 전자-포는 커플링을 도입하여 아래와 같은 Hamiltonian을 제안하여 공액 고분자에서의 기저 상태와 여기 상태에서의 전자적 구조에 대해 설명하고자 하였다. 지면상 여기서는 자세한 내용은 피하고 관심있는 독자들은 참고문헌을 참고하기를 바란다.^{17,18,32}

$$H = - \sum_n [t_0 + \alpha(u_n - u_{n+1})] (c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n) + \frac{1}{2M} \sum_n p_n^2 + \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2$$

첫째 항은 π -전자가 사슬을 따라 최인접물 (nearest neighbor)로 강충뛰기 (hopping)를 하는 동력 에너지 (kinetic energy)를 나타내며, 둘째 항은 π -전자와 격자 (lattice)의 상호 작용을 나타낸다. 마지막 두 항은 CH 단량체의 동력 에너지와 σ -결합의 탄성 에너지의 합을 나타낸다. 이 모델에 의하면, 광자의 흡수는 HOMO에서 LUMO로 전자가 뛰어 올라가게 하고 (π - π^* 전이) 이 전이로 인해 자유 운반자가 생성되며 이들은 자체-국재화 (self-localization)를 거쳐 공액 고분자의 비선형 여기 즉 솔리톤, 폴라론, 바이폴라론 등을 형성하게 된다. 이러한 모델의 틀 안에서는 PL은 폴라론의 발광 소멸로 설명되고 흡수와 발광 스펙트럼 간에 Stokes 이동이 존재하며 이것은 재결합 이전에 폴라론이 형성되는 증거로 간주된다.

3. 공액 고분자의 합성 및 광학 특성

EL 소자에의 응용을 위한 공액 고분자에 많은 관심이 크게 증가해 왔다. Poly(1,4-phenylenevinylene) (PPV)에서 고분자로부터의 EL이 처음 발견된 이후로,⁸ PPV 유도체, polythiophene (PT) 유도체,³³⁻³⁸ polyphenylene

(PPP) 유도체³⁹⁻⁴¹ 등 많은 공액 고분자가 발광 효율의 증대 및 발광 색의 다양화 등의 목적을 위해 연구되어 왔다. 분자 구조를 잘 조절함으로써 π - π^* 겹을 조절할 수 있다는 것은 다양한 발광 색을 낼 수 있음 (color tuning)을 의미하며 이것이야말로 유기물 혹은 고분자를 이용하는 큰 장점 중의 하나이다.⁴²⁻⁴⁵ 이 절에서는 몇 가지 중요한 발광 고분자의 합성 및 그들의 광학 특성 측정 결과에 대해 고찰한다.

3.1 주사슬 공액 고분자

주사슬 공액 고분자는 열사슬 공액 고분자에 비해 분해 온도 (decomposition temperature)가 높아 열안정성 등에 유리한 점이 있다. 많은 공액 고분자는 PPV에 기초를 둔 것이 많은데 이는 PPV가 단단하면서도 물이나 유기 용매에 녹을 수 있는 형태가 가능하다는 잇점이 있기 때문이다. 이 고분자는 공기 중에 비교적 안정하고, 공기가 없는 상태 하에서는 400 °C 까지도 안정하며, 훌륭한 기계적 성질을 갖고 전하물질이나 스핀 결합이 비교적 낮다.

3.1.1 PPV 및 그 유도체^{43,46-52}

Shirakawa 방법이나 Wittig 축합 반응에 의해 만들어진 PPV 고분자는 용해도가 낮고, 잘 용해되지 않으며 분자량이 낮은 단점이 있다.⁵³⁻⁵⁵ 따라서, 용해도가 좋고 분자량을 높일 수 있는 새로운 방법으로, 두 단계를 거치는 간접적인 합성법이 개발되었다. 이 방법은 안정성이 좋고 공정이 용이한 공액 물질로 전환시킬 수 있는 비공액 고분자를 전구물질 (precursor)로 이용하는 방법이다. 전구물질은 분자량의 순도를 높일 수 있고 변환되기 전에 원하는 형태로 제조할 수 있으며, 특히 다양한 두께를 갖고 충분히 밀도가 높은 필름을 스핀코팅 혹은 free-standing의 방법으로 얻을 수 있다. PPV 유도체는 물에 용해되면서 sulphonium 전해질 이온을 포함하는 전구물질 경로를 통해 얻어진다. PPV 유도체의 구조와 합성경로는 그림 4에 나타나 있다.⁴⁶ 물에 녹는 전구물질 고분자는 sulfonium염 단량체를 같은 물 양의 염기성 물질과 낮은 온도의 수용액 속에서 반응시킴으로써 얻어진다. 전해질은 약 3일간의 투석과정을 거쳐 저분자량 올리고머와 잔류 단량체를 분리시켜 낸다. 마지막으로 원하는 PPV 고분자는 낮은 압력과 약 300 °C에서의 열처리를 통해 sulfonium기를 제거함으로써 얻어진다. 열처리에 의해 생성되는 vinyl기는 오로지 *trans* 배열을 갖고 있으며 UV-vis 흡수 스펙트럼에서 흡수 최고치는 약 420 nm 근방으로 전구물질의 흡수치에 비해 장파장화한다 (그림 5).⁵⁶ 다른 피크들은 250 nm와 200 nm 이하에 있으며, 이들을 π -밴드 구조에 바탕을 둔 이론적인 에너지 분산 결과와⁵⁷ 비교하여 볼 때 밴드갭에 해당하는 π - π^* 전이는 420 nm에 나타난다. 200 nm의 피크는 phenylene 고리 내에 국재되어 있는 π -전자의 π - π^* 전이에 해당하고, 250 nm의 피크는 비국재된 π 에서 국재

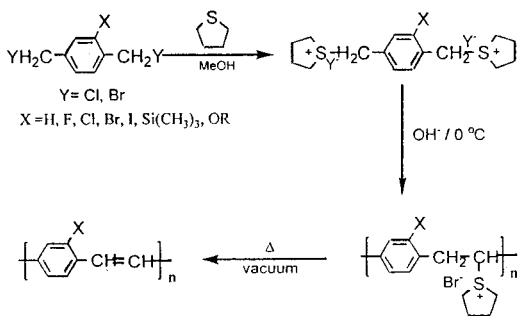


그림 4. PPV 및 그 유도체의 합성 경로 및 고분자 구조.

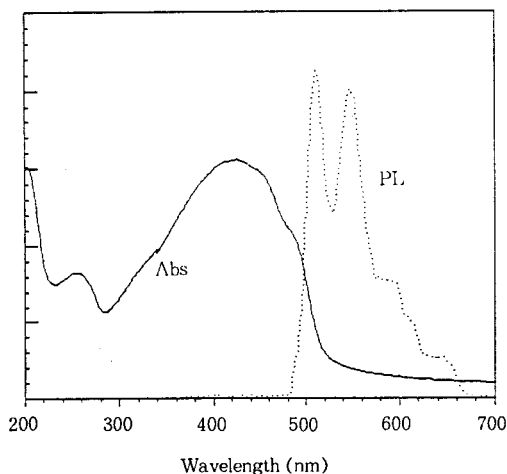


그림 5. PPV의 흡수 및 PL 스펙트럼.

된 π^* 로의 전이 또는 국재된 π 에서 비국재된 π^* 로의 전이에 해당한다. PPV 유도체에서의 흡수 스펙트럼에서 에너지가 가장 낮은 흡수 피크는 고분자 사슬을 따라 비국재된 π -전자의 π - π^* 전이에 해당하며, 이들의 피크 위치는 반응 조건에 따라 420-355 nm에 걸쳐 있다.⁴⁶⁻⁵³ PPV의 경우 공액 길이는 전구물질의 제거반응 조건을 변화시킴으로써 얻을 수 있다.

PPV의 PL 최대 피크 위치는 515 nm에 자리 잡고 있으며 몇 개의 피크가 존재하여 vibronic 구조를 나타낸다 (그림 5). PL 스펙트럼에서의 이러한 구조는 고분자 주사슬의 신축진동에 해당하는 광포논 모드에 기인하는 것으로 설명되며 이것은 Raman스펙트럼 결과와 잘 일치한다.⁵⁸ 진동 에너지에 의해 떨어진 피크간의 거리는 전자-포논 커플링의 중요도를 나타낸다. PL 피크는 흡수 피크에 비해 장파장 쪽으로 이동하며 (Stokes 이동), 이 이동의 크기는 여기 상태에서의 완화 정도를 나타낸다.

3.1.2 유기 용매에 녹을 수 있는 PPV 유도체

일반적으로, PPV와 그 유도체들은 다공액화된 형태에서는 높은 강성을 때문에 잘 녹지 않는다. 따라서 다공액

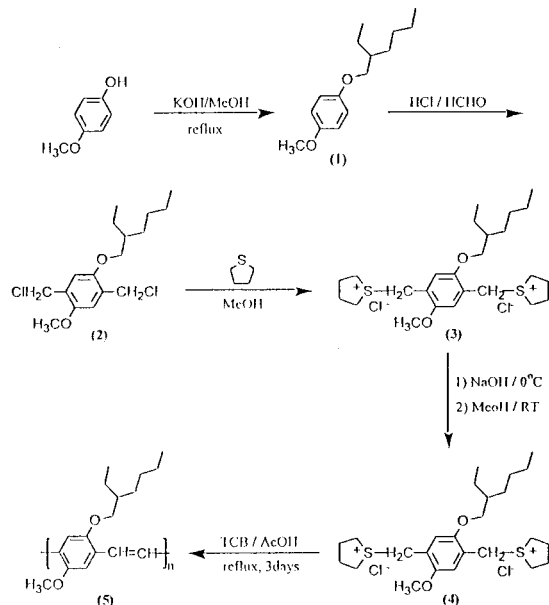


그림 6. MEH-PPV의 합성 경로 및 고분자 구조.

화된 형태에서도 유기 용매에 잘 녹는 공액 고분자를 만들기 위해 많은 노력이 행해졌다.⁵⁹⁻⁶³ Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV)는 높은 용해도로 인해 많은 관심을 끌어난 물질이다.^{62,63} 최종의 다공액화된 MEH-PPV는 통상의 methylene chloride, THF, cyclohexanone 등의 유기 용매에 잘 녹으므로 박막 형태로의 가공이 용이하다. 이 고분자의 합성은 그림 6과 같다. Sulfonium염 단량체를 염기 성하에서 반응시키므로써 전구물질 고분자를 얻은 뒤 전구물질 고분자 용액을 낮은 온도에서 메탄올을 가함으로써 붉은 색을 가진 다공액화된 MEH-PPV를 얻게 된다. MEH-PPV의 UV-vis 흡수 최고치와 끝머리 (edge)는 각각 510과 600 nm이다 (그림 7). MEH-PPV의 π - π^* 전이는 전자 주체인 dialkoxy 기에 의해 PPV에 비해 장파장쪽으로 이동한다. PL 스펙트럼도 PPV에 비해 장파장으로 이동하여 약 590 nm에서 최대 피크를 보여 주고 있다 (그림 7).

유기 용매에 잘 녹는 또다른 주사슬 공액 고분자는 Holmes와 Bradley 등에 의해 행해졌다.⁶⁴⁻⁶⁶ Nitrile기가 치환된 PPV 유도체 (cyano-PPV)는 Knoevenagel 반응에 의해 합성되며 통상의 유기 용매에 잘 녹는다. 이 고분자의 특징은 전자 받게인 cyano기에 의한 높은 전자 친화력이다.

3.1.3 Polythiophene (PT)과 그 유도체^{33-38,67-76}

전도체, 유기물 배터리, 디스플레이 소자 등의 분야에 PT 및 그 유도체들의 잠재적 응용성은 이 고분자들의 산소와 습기에 대한 높은 반응성 때문에 크게 제한을

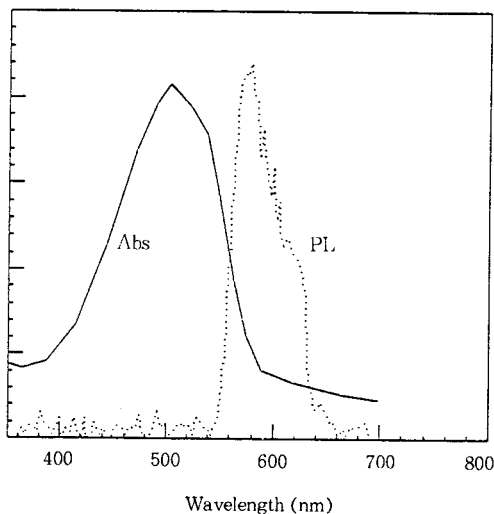


그림 7. MEH-PPV의 흡수 및 PL 스펙트럼.

받아왔다.⁷² 이러한 이유로 아르곤 분위기, 높은 순도를 갖는 매체사용 등의 제약적인 실험조건이 필요하게 되었다. PT 및 그 유도체들을 합성하는 데는 화학적인 것과 전기 화학적인 방법 두 가지가 있다. 화학적으로 합성된 고분자는 도핑이 안된 상태로 생성되는 반면, 전기 화학적으로 생성되는 고분자는 산화된 전도 상태로 얻어진다. 이것은 곧 화학적 및 전기 화학적으로 반도체 상태로 환원된다. Thiophene, furan, selenophene이 여러 가지 개시체 즉, 황산, 염화철 그리고 Ziegler-Natta 촉매 등 하에서 중합되어 왔다. 그러나, 이들의 실험 결과는 산성 기본 단위체 (promoter)와 함께, PT는 thiophene과 tetrahydrothiophene 단위가 교대로 이루어져 있음을 보여 주었다. 최근에는 2,5-dibromothiophene 이나 2,5-dihalothenothiophene의 Grignard 시약을 니켈 염으로 촉매 커플링시키는 방법이 Yamamoto에 의해 보고되었다(그림 8).⁷⁴ PT 및 그 유도체의 π - π^* 전이는 약 480에서 520 nm에 걸쳐 있고 흡수끝은 600-650 nm에 걸쳐 있으며 이 변화는 thiophene 고리에 붙은 치환체의 종류에 따라 변화한다. PT에 urethane기가 치환된 공액 고분자 (PURET)의 경우 UV-vis의 최대 흡수치는 420 nm에 있으며 PL은 약 580 nm에서 최대 피크가 나타났다(그림 9).

3.1.4 Poly(ρ -phenylene) (PPP) 및 그 유도체^{39-41,77-83}

PPP는 완전히 단단한 고분자이며 오직 한 형태 (conformation)만을 가지고 있다. PPP의 성질은 어느 정도는 합성 방법에 좌우된다. 이 고분자는 매우 높은 결정성을 갖고 있으며, 다루기가 어렵고, 잘 녹지 않는다. PPP는 공기 중에서는 450 °C 까지 안정하며 아르곤 분위기에서는 500-550 °C에도 안정하다. PPP의 UV-vis 흡수 최대치는 395 nm에 존재한다. 높은 고분자량을 갖고 모두 para 위

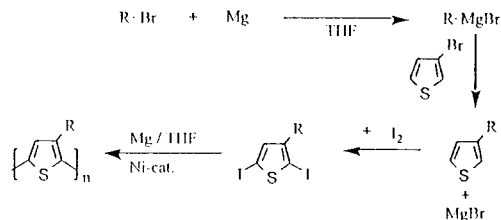


그림 8. PT 및 그 유도체의 합성 경로 및 고분자 구조.

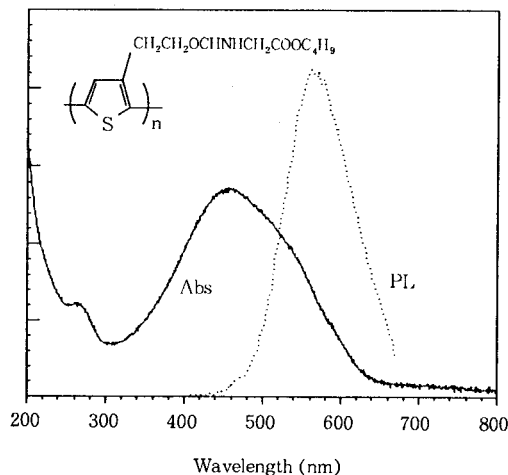


그림 9. PURET의 흡수 및 PL 스펙트럼.

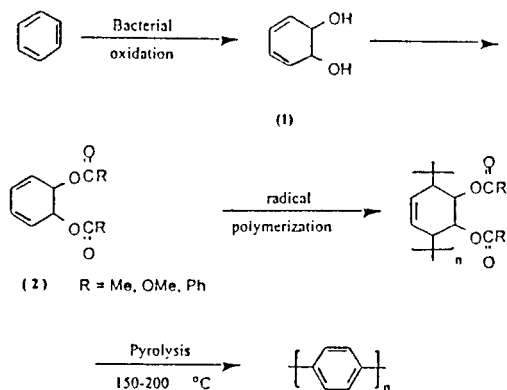


그림 10. PPP의 합성 경로 및 고분자 구조.

치에 갖는 것을 만들기 위해 많은 반응이 시도되었다. 실제로 이 두 가지를 성공적으로 다 만족시키는 것은 없었다. 여러 가지 para-dihalobenzene을 알칼리 금속과 축합하거나 (Wurtz-Fittig 반응), 혹은 구리 분말 (Ullmann 반응)과 축합해 왔지만, 일반적으로 낮은 분자량이 얻어졌다. 최근에 Ballard가 그림 10과 같이 전구물질 경로를 통한 합성 방법으로 고분자량의 PPP를 얻는데 성공하였다.⁷⁸ Polyphenylene에 축쇄를 붙임으로써 가공성이 향상되었는

데 2, 5위치에 알킬 사슬을 붙임으로써 용액 상태에서 가공할 수 있는 것이 보고되었다.⁸⁴

3.2 공액-비공액 다중블록 공중합 고분자 (CNMBC; Conjugated-Nonconjugated Multiblock Copolymer)

PPV와 같은 주사슬 공액 고분자는 청색 발광을 얻는 것이 어렵다는 것이 문제다. 다중색상 디스플레이를 만들려면 청색은 특별히 필요하다. PPV의 공액 길이를 짧게 하면 밴드갭이 커지는 것이 예상되므로 녹색에서 청색으로 발광 스펙트럼이 단파장화할 것으로 생각되었다. 사실 Burn 등은 PPV를 일부분만 제거 반응을 함으로써 공액길이를 짧게 하여 단파장화하는 것을 발견하였다.⁸⁵ 그러나, 이러한 PPV 유도체들은 공액 길이의 비균일분포 때문에 발광 파장은 본질적으로 녹색을 크게 벗어나지 못한다. 그러나, PPV 사슬의 공액 길이를 균일하게 조절한 CNMBC 고분자로부터 청색 발광이 가능하다.⁸⁶⁻⁸⁹

CNMBC는 낮은 분자량의 유기 공액 분자가 청색발광 영역에서 EL 최대치를 낼 수 있고 작은 분자들은 고분자 기질(matrix)에 블렌드할 수 있다는 지식에 바탕을 두고 있다. 따라서, 합성된 고분자는 단단한 블록과 유연한 블록이 교대로 있는 공중합체로서, 단단한 블록은 저분자량의 유기 공액 분자와 유사한 분자적 구조를 갖고 있고, 유연한 부분은 폴리에틸렌의 블록을 갖고 있다. 균일한 공액 길이를 갖는 단단한 블록은 발광색을 결정하는 전자적 전이의 밴드갭을 조정하는 역할을 하고, 유연한 블록은 고분자의 용해도와 박막 질을 결정하는 데 기여한다. 블록 공중합 고분자로 된

소자는 구동전압이 비교적 높지만, 발광 효율은 전부 제거 반응된 PPV에 비해 효율이 높다. 청색을 발광하는 CNMBC의 한 합성 예 (PDSiPV)를 그림 11에 나타내었다. Trimethylsilyl기를 포함하는 phosphonium 염과 formylphenoxy propane 단량체를 중합하여 π - π^* 갭이 약 350 nm에 해당하고 흡수 끝머리가 약 420 nm에 해당하는 황록색의 고분자가 얻어진다(그림 12). 이 고분자에서 얻어지는 PL의 최대 피크는 470 nm로 청록색을 발광하는 것이 관찰되었다(그림 12).

3.3 발광체를 염사슬로 갖는 고분자⁹⁰⁻⁹³

주사슬 공액 고분자는 다소 합성하기가 어렵고, 낮은 용해도를 가져 좋은 광학적 박막을 얻기가 어렵고, 필연적으로 발광에 결함을 주는 비공액 부분을 갖는다. 이러한 문제를 풀 수 있는 해결 방법이 여러 연구팀에 의해 발견되었는데, 모두가 단단한 부분과 유연한 부분을 주사슬에 갖는 것이다.⁹⁴⁻⁹⁶ 이러한 물질들은 EL 작용기나 전구물질을 먼저 comonomer로 합성하는 것이다. 단단한 공액 comonomer를 유연한 포화사슬을 포함하는 다른 comonomer와 축합시킨다. 유연한 부분은 공액길이를 끊으면서 용해도를 좋게 하는 역할을 하고 이렇게 합성된 공중합 고분자는 첨가된 단량체의 형광에 일치하는 EL을 나타낸다. 그러나, 이러한 물질들의 단점은 이중 작용기를 갖게 하는데 필요한 여러 단계의 합성과, 축합중합을 하는데 필요한 정밀한 과정이 필요하다는 것이다. 따라서, 원하고자 하는 파장을 얻을 수 있고, 보다 간단하

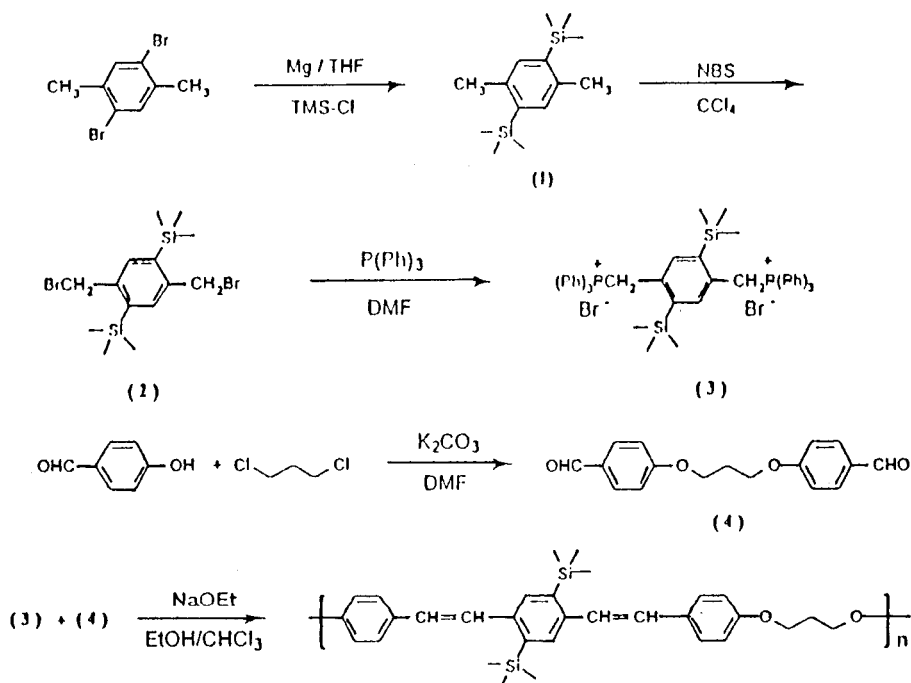


그림 11. PDSiPV의 합성 경로 및 고분자 구조.

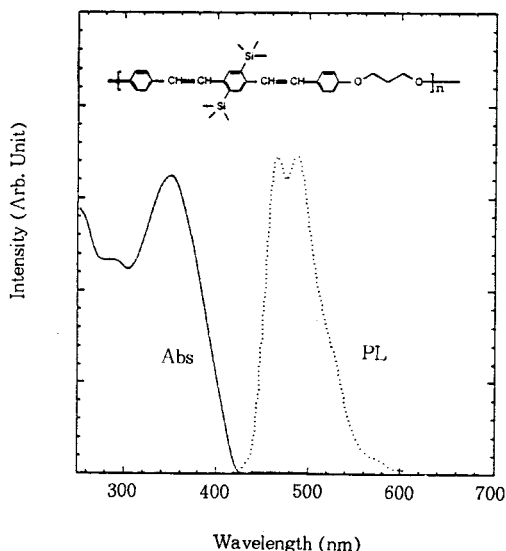


그림 12. PDSiPV의 흡수 및 PL 스펙트럼.

고 짧은 합성 경로를 개발하는 것이 필요하다.

유기물에서 EL이 발생하므로 유기 발광체를 고분자 사슬에 pendant기로 붙이는 것은 타당한 것으로 보인다. 이러한 고분자는 1) 주쇄 사슬 고분자의 합성 경로를 이용할 수 있으며, 2) 용해도가 고분자 주쇄에 의해 지배되고, 3) 발광 과정을 예측할 수 있으며, 4) 발광체의 확산으로 소자의 열화(degradation)가 병행되는 것을 막을 수 있다. 게다가 EL기를 활성 상태로 하여 이미 고분자 형태로 되어 있는 것에 붙이거나 따로 중합하여 붙이거나 하는 방법에 따라 거의 매 단위체마다 붙일 수 있

어 발광체의 농도를 높일 수 있다. 그림 13에 옆사슬 고분자의 '합성 화학'의 한 예를 나타내었다.⁹³ Stilbene기를 옆사슬로 포함하고 주사슬이 methacrylate로 된 포화 사슬을 갖는 고분자로 라디칼 반응으로 얻어지며 π - π^* 갭이 약 320 nm인 것으로 측정되었다.

4. 공액 고분자의 전기 발광 및 발광 소자의 특성

위와 같은 전자적, 광학적 성질을 가진 공액 고분자는 반도체적 성질을 가지고 있으므로 EL을 일으킬 수 있다. 공액 고분자는 공정, 기계적 강도, 크기 등에 잇점이 있을 뿐 아니라 통상의 무기물 반도체와 비교할 때, 보다 더 넓은 스펙트럼 영역을 갖는 발광을 할 수 있는 잇점이 있어 발광 소자의 제작을 위한 많은 연구가 되어 왔다. 본 절에서는 공액 고분자에서의 EL 과정과 소자의 제작 공정, 소자의 작동 원리 및 소자의 특성 그리고 소자의 성능을 좌우하는 파라미터에 대해 간략히 기술하고자 한다.

4.1 전기 발광 메커니즘

공액 고분자에서의 EL은 다음과 같은 과정을 거쳐 일어나는 것으로 설명된다. 고분자 내에 전자가 주입되면 전자는 π -결합을 따라 비국재화(delocalization)되며(π -전자), 이 비국재화는 전자가 보다 용이하게 움직일 수 있게 도와 준다. 무기물 반도체에서와 마찬가지로 전극에서 고분자로 전자와 정공이 주입될 때 전자는 음극에서 전도띠(LUMO)로, 정공은 양극에서 원자가띠(HOMO)로 주입된다. 전자와 정공은 전자-포논 커플링을 통해 각각 음성 폴라론, 양성 폴라론을 생성한다. 이

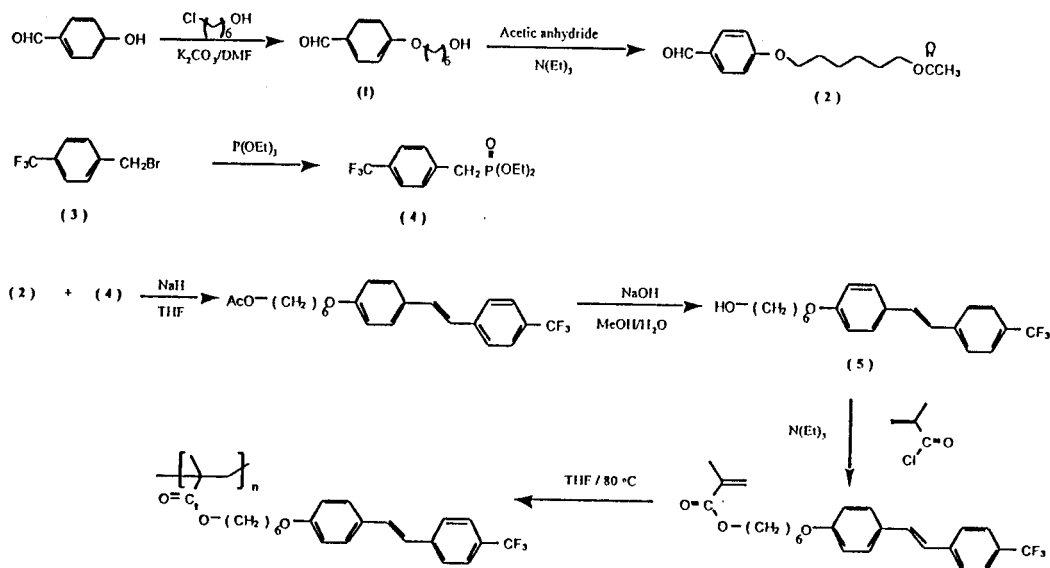


그림 13. 유기 발광체가 옆사슬로 붙은 고분자(CF₃-stilbene-MMA)의 합성 경로.

들 운반자(carrier)들은 고분자에 가해진 전기장 하에서 고분자 사슬 내에서 반대편 전극을 향해 진행하다가 사슬 내의 어느 한 부분에서 만나 재결합을 하여 PL에서와 같이 일중항 폴라론 여기자(singlet polaron exciton 혹은 간략히 일중항 여기자)를 형성하게 되며 이 일중항 여기자가 발광 소멸을 하게 될 때 EL을 발생 시키는 것이고, 발광된 빛은 역시 Stokes 이동을 보여 준다. 이 과정을 PL의 경우와 비교하여 도식적으로 나타낸 것이 **그림 14**이다.^{97,98}

음성 폴라론과 양성 폴라론이 재결합할 때, 생성되는 여기자는 일중항 및 삼중항 두 개의 스핀 상태를 갖는다. 그러나, 일중항 여기자가 기저 상태로 돌아갈 때 만이 발광이 발견된다. 삼중항 상태의 존재는 광유도 흡수 실험에 의해 확인되었다.⁹⁹ 삼중항 여기 상태에서 에너지적으로 보다 낮은 삼중항 상태로 전이하면서 발광할 수 있지만, 일중항 기저상태로의 발광 완화(relaxation)는 쌍극자금지 전이법(dipole forbidden transition)에 의해 일어나기 어렵다. 어떤 분자물질의 경우에는 쌍극자허용 전이(dipole allowed transition)에 따른 형광 보다는 인광의 수명이 오래 간다. 공액 고분자의 경우도 삼중항 상태에서부터 이러한 인광의 발생 가능성이 예상되지만, 실제로는 발견되지 않는 것으로 보아 삼중항 상태는 주로 비발광 완화를 하는 것으로 여겨진다. 그런데 스핀 통계에 따르면, 일중항 상태와 삼중항 상태의 생성 비율은 1:3 이므로 EL에서의 일중항 여기자 생성 확률은 일중항 상태만 형성되는 PL의 경우와는 달리 0.25가 된다. 따라서, 이론적으로 EL에서 얻을 수 있는 최대 발광 효율은 PL 발광 효율의 1/4이 되게 된다. 그러나, 실제적인 EL의 발광 효율은 이보다 훨씬 낮는데 이것은 일중항 여기자의 비발광 소멸 경로가 많기 때문이다. 이들 비발광 경로는 합성 과정에서 생기는 여러 가지 결함, 사슬의 배향이나, 사슬 길이에 생기는 무질서(disorder)에 기인한 일중항-삼중항 교차(crossing), 여기자-여기자 융합(fusion), 일중항 여기자 억제(quenching) 등에 기인한다. EL 스펙트럼의 일 예를 PPV, PDSiPV, PURET 고분자의 경우에 대해 **그림 15**에 나타내었고 각각의 PL 스펙트럼과 비교해 볼 때 피크의 위치가 같은 것을 볼 수 있다. 이것은 PL, EL 두 발광의 근본이 같은 일중항 여기자에 기인하는 것을 나타내는 것이다. EL의 색상 역시 마찬가지로 고분자 사슬에 치환체를 붙이거나, 고분자의 화학 구조를 바꿈으로써 변화시킬 수 있다. 청색 발광을 얻기 위해서는 $\pi-\pi^*$ 갭을 크게 해야 할 필요가 있으며 이것은 공액 길이를 짧게 하므로써 얻어질 수 있는데 이것은 PPV와 PDSiPV의 EL을 비교함으로써 알 수 있다. 공액 길이가 짧아지면 공액 사슬 내의 전자들의 반발력이 커지게 되어 결합성-반결합성 상태 간의 간격이 더욱 커져 $\pi-\pi^*$ 갭이 커지는 결과를 가져 온다. 발광체를

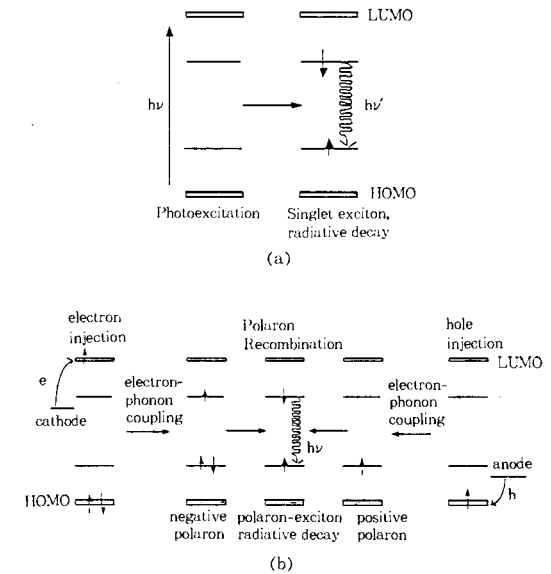


그림 14. (a) PL에서의 발광 과정 도식도, (b) EL에서의 발광 과정 도식도.

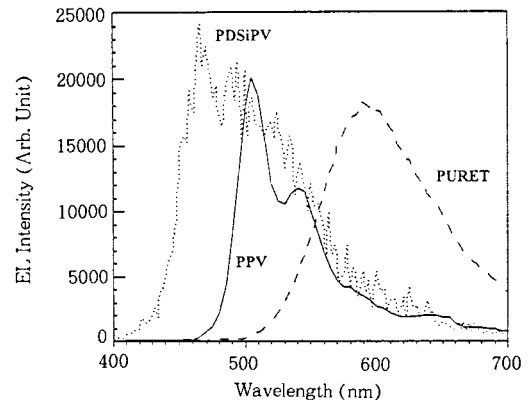


그림 15. 공액 고분자에서의 EL 스펙트럼의 한 예.

옆사슬로 가지고 있는 고분자도 역시 짧은 파장의 가시영역 빛을 내는데 이것은 옆사슬 발광체의 공액 길이가 제한되어 있기 때문이다.

4.2 전기 발광 소자의 제작, 작동 원리 및 소자의 특성

고분자 EL 소자의 가장 간단한 구조는 **그림 16**에 나타난 바와 같이, 발광 공액 고분자 박막이 일함수가 높은 금속 전극과 낮은 금속 전극 사이에 존재하는 형태이다. 일함수가 높은 금속은 정공 주입 전극으로, 낮은 것은 전자 주입 전극으로 쓰인다. 발광된 빛이 소자 밖으로 나오게 하기 위하여 기판과 한 쪽 전극이 발광 파장영역에서 흡수가 거의 없는 투명한 것을 사용한다. 투명한 전극으로 인듐주석산화물(ITO)이 많이 쓰이고, 이 금속의 일함수가 크므로(약 5 eV) 통상 정공 주입 전극으로 많이

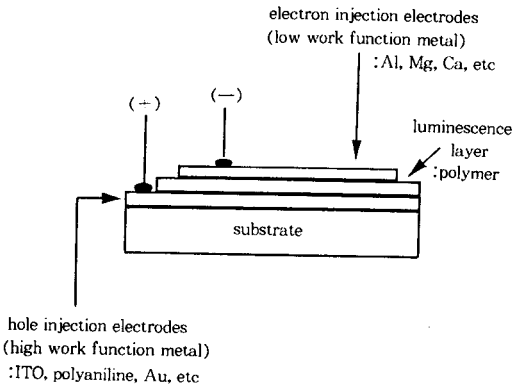


그림 16. 고분자 EL 소자의 기본 구조.

쓰인다. ITO가 입혀진 유리 혹은 플라스틱 기판 위에 solution-casting이나 스핀코팅 등의 방법으로 고분자 박막을 얻은 후에 일함수가 낮은 금속을 진공 증착하는 방법으로 소자가 만들어진다. 일함수가 낮은 금속으로는 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 칼슘 등의 금속 혹은 그들의 합금이 주로 많이 쓰인다.

위와 같은 과정으로 제작된 소자는 몇 개의 단계를 거쳐 발광을 일으킨다. 먼저, 일함수가 높은 전극을 양극으로하고 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스를 소자에 가함으로써 정공과 전극을 발광층에 주입한다(운반자 주입단계). 다음에 전자와 정공이 발광층 내에서 전자-격자 상호 작용(electron-lattice interaction)으로 각각 음성 및 양성 폴라론을 생성한다(운반자 완화 단계). 생성된 폴라론 들은 고분자 사슬을 따라 반대 전극을 향하여 이동하다가(운반자 이동단계), 사슬 내에서 서로 만나면 폴라론-여기자를 생성한다(여기자 생성 단계).¹⁰⁰ 이들 여기자가 발광 소멸을 하게 되면 폴라론의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하게 된다(발광 단계). 따라서, 발광이 효율적으로 이루어지기 위해서는 양극에서의 정공의 주입 및 수송 정도가 음극에서의 전자의 주입 및 수송 정도와 균형이 잘 맞추어져야 한다.

전극으로부터 운반자들이 주입될 때는 운반자들이 고분자-금속간의 계면에 있는 에너지 장벽을 넘거나 관통(tunneling)해야 한다. 따라서, 고분자-금속 계면에서 운반자들이 주입되는 데는 두 가지 과정이 있다.^{101,102} 하나는 낮은 전기장에서 열적으로 활성화되는 과정(열전자 방출; thermionic emission)이고 다른 하나는 높은 전기장에서 관통하는 과정(마당방출; field emission)이다. 열적으로 활성화되는 과정은 에너지 장벽의 높이보다 큰 에너지를 갖는 운반자들이 열여기(thermal excitation)를 통해 장벽을 넘어 고분자의 전도띠로 주입되는 과정이며(그림 17의 기구 2), 운반자의 관통은 운반자가 에너지 장벽을 통과하여 직접 폴라론 갭 상태로 주입되는 과정이다(그림 17의 기구 1). 운반자들의 주입 과정은 전

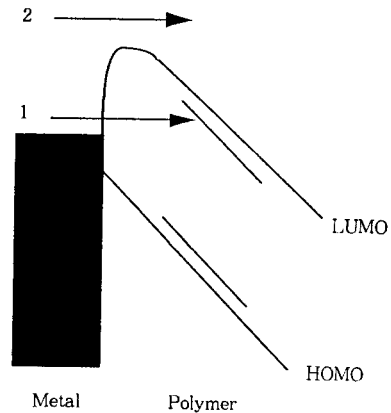


그림 17. 전자 혹은 운반자가 전극에서 발광층으로 주입되는 과정.

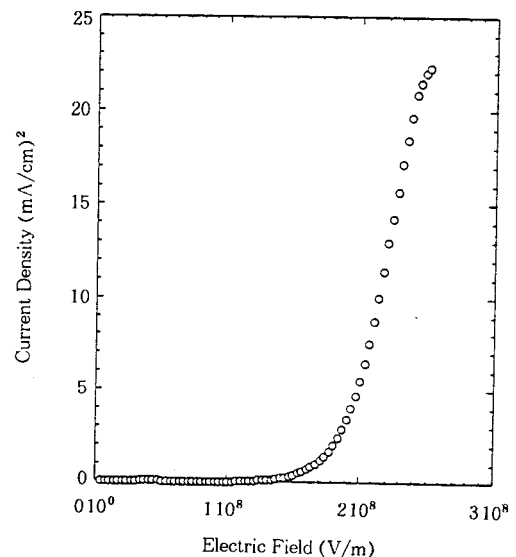


그림 18. ITO/PDSiPV/Al 구조를 갖는 소자의 전류-전압 특성 곡선의 한 예.

류-전압(I-V) 특성 곡선에 의해 탐지할 수 있으며, I-V 특성의 온도에 대한 변화를 관찰함으로써 어떤 주입과정이 지배하는 가를 알 수 있다. 운반자 주입에 장벽이 있다는 가장 명백한 증거는 전류밀도가 소자에 가해지는 전기장에 선형적으로 좌우되지 않고 비선형적으로 좌우된다는 것이다(그림 18).⁸⁹

관통의 경우, 발광 고분자의 HOMO 혹은 LUMO 준위와 금속 전극의 페르미 준위 사이의 장벽의 높이는 아래 식으로 주어지는 Fowler-Nordheim 모델에 의해 예측할 수 있다.¹⁰³

$$I \propto F^2 \exp(-\kappa/F)$$

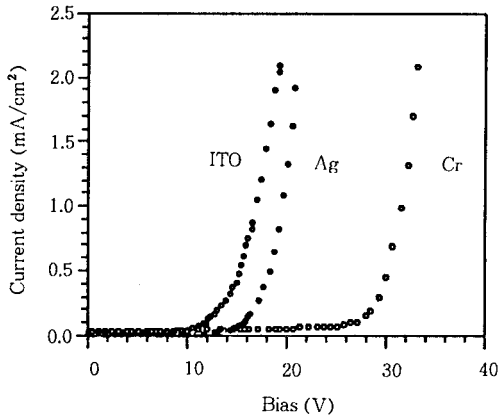


그림 19. 정공 주입 전극의 일함수에 따른 소자의 전류-전압 특성의 변화.

여기서 I 는 전류, F 는 전기장이며 κ 는 다음 식으로 표현되는 변수이다.¹⁰³

$$\kappa = \{8\pi(2m^*)^{1/2} \phi^{3/2}\} / 3qh$$

이 변수는 계면에서의 장벽의 모양이 삼각형 형태를 갖는 것을 가정하고 얻어진 것이다. ϕ 는 장벽 높이, m^* 는 고분자 내에서의 정공의 효율 질량이다. 소자의 I-V특성은 다수운반자 (major carrier)의 주입과정에 의해 지배되는 데,¹⁰⁴ 다수운반자는 양 쪽의 고분자-금속 계면 중 보다 더 작은 에너지 장벽을 갖는 쪽에서 주입되는 운반자로, 고분자 발광 소자의 경우 정공이 주로 이에 해당한다. 그림 19는 정공이 소자의 I-V특성을 좌우하는 것을 보여 주고 있다.¹⁰⁴ 그림 19에 의하면 소자의 작동전압이 ITO에서 10V이던 것이 은에서는 15V, 크롬에서는 25V까지로 증가하는 것으로 보아 금속의 일함수가 작을수록 작동 전압이 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 이들 소자에 대한 Fowler-Nordheim 분석 결과는 ITO의 경우 에너지 장벽이 0.2 eV, 은의 경우 0.33 eV, 크롬의 경우 0.71 eV로 나타나 실험과 잘 일치하는 것을 보여주고 있다.

소자의 발광 효율은 소수운반자 (minor carriers)의 전류 밀도에 의해 조절 받는다.¹⁰⁴ 소수운반자들은 소자의 양 고분자-금속 계면 중 에너지 장벽이 큰 쪽에서 주입되는 운반자이며 주로 전자가 이에 해당한다. 따라서, 소자의 에너지 장벽을 잘 조절하는 것은 소자의 작동 전압뿐만 아니라 소자의 효율까지도 조절하는 것이다. 작동 전압이란 I-V 특성을 선형 축상에서 그렸을 때 전류가 급격히 증가하기 시작하는 시점에서의 전압으로 정의된다. 그러나, 관통이 일어나기 시작하는 전압은 작동 전압과 다르며, 이를 그림 20에 나타내었다.¹⁰⁴ 역방향 혹은 낮은 순방향 바이어스에서는 EL 소자 내에 자체적으로

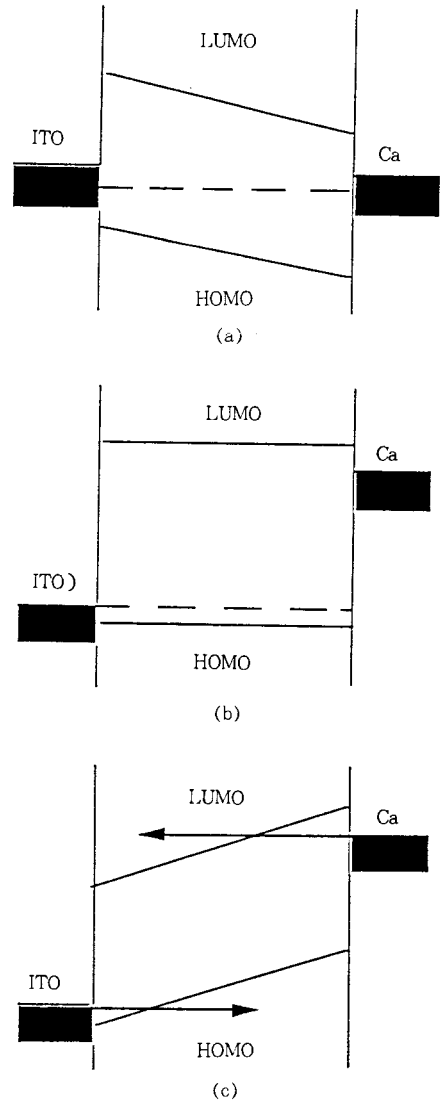


그림 20. 바이어스 조건에 따른 전하 주입 과정 도식도.

형성되어 있는 전기장에 의해 에너지 밴드가 기울어져 있고 관통현상이 일어나지 않는다(그림 20(a)). 그러나, 가해지는 전압이 충분히 커지게 되면 외부 전기장에 의해 고분자 내의 에너지 밴드가 굽힘이 일어나 평평해지는 단계에 도달하게 되고 이 때에 관통이 일어나기 시작하게 된다(그림 20(b)). 이 조건에 도달하는 데 필요한 전압을 켜짐전압(turn-on voltage)이라고 부른다. 더 높은 순방향 바이어스를 가하면 고분자 내의 에너지 밴드는 처음의 기울어짐에 대해 역으로 기울어지게 되고 보다 많은 관통 전류가 흐르게 된다(그림 20(c)). 켜짐 전압은 고분자와 금속간의 에너지 준위의 차이에 좌우되고 고분자 박막의 두께와는 상관이 없는 반면에 작동 전압은 두께에

따라 변화한다.¹⁰⁴ 또한, 커짐 전압이 장벽 높이 (barrier height)에 덜 민감한 반면, 작동 전압은 장벽 높이에 민감하다. 소자의 작동 전압과 장벽 높이와의 관계는 다음과 같이 표현된다.¹⁰⁴

$$V \propto -\gamma\phi^{3/2}/(\ln I)$$

여기서 V 는 가해지는 전압, ϕ 는 장벽 높이이며, I 는 소자에 흐르는 전류이고 모든 상수 γ 는 모든 선인자 (prefactor)를 내포한다. 이 식에 따르면 장벽 높이가 증가할수록, 작동 전압이 매우 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 소자에서 발생하는 빛이 주입되는 전류에 좌우되는 경향은 선형 특성을 보여주는 데 (그림 21(a)), 이것은 빛의 발생이 고분자 내에서 운반자의 재결합에 비례하는 것을 나타내는 것이다.

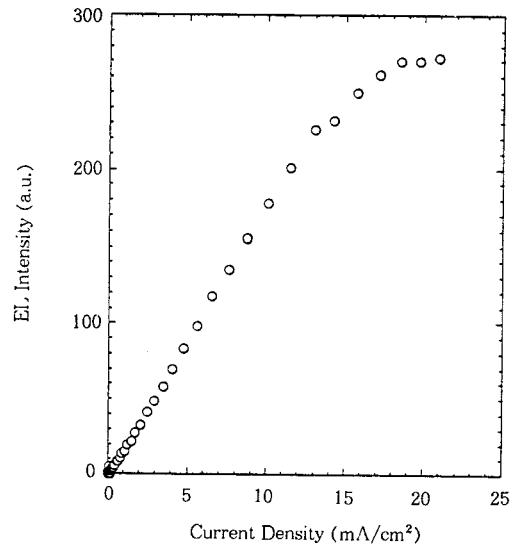
고분자 EL 소자의 작동 전압은 무기물 반도체 LED 소자의 작동 전압이 반도체의 밴드갭에 해당하는 것을 보여주는 것과는 달리 고분자의 밴드 갭보다 큰 값을 나타내는 것이 보통이다. 이것은 소자의 제작 과정에서 형성되는 고분자-금속 간의 계면에 얇은 산화막이 형성되거나, 소자 작동 중에 박막 분리 (delamination) 등의 이유에 기인하는 것으로 보여진다. PPV로 이루어진 소자의 작동 전압은 Al을 사용한 경우 10 V 이하이며,⁸ poly(2-methoxy-1,4-phenylenevinylene)은 약 7 V,¹⁰⁵ MEH-PPV는 Ca를 음극으로 사용한 경우 5V 이하의 작동 전압으로 구동된다.¹⁰¹ 근래에 고분자막 위에 형성되는 전극 금속 막의 sub-atomic 층의 표면에 대한 연구 결과가 보고되고 있는데 (4.3.2. 절에서 언급), 이에 의하면 금속과 고분자 사이에 전하이동에 의한 도핑 또는 공유 결합 등의 화학적인 상호작용이 있다는 증거가 제시되고 있다. 따라서 이러한 경우에는 관통 모델이 안 맞을 수도 있으며, 전하 주입과정에 대한 보다 더 많은 연구가 필요하다.

4.3 소자의 특성 변수

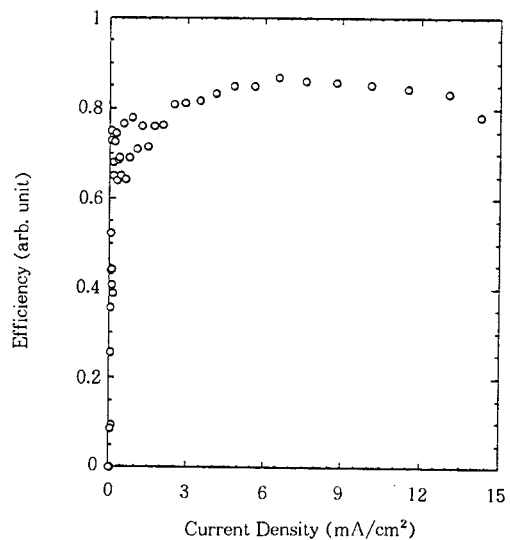
고분자의 EL을 이용하여 발광 다이오드 (LED)나 정보 디스플레이에 실제적으로 쓰일 수 있기 위해서는 발광 소자의 성능이 실용성을 갖고 있어야 한다. 소자의 성능에 영향을 주는 중요한 변수로는 주로 발광 효율 (외부 양자 효율 (external quantum efficiency); 발생한 광자의 수/주입된 전자의 수로 표현됨)과 소자의 신뢰성 (reliability)이 있으며 이들을 개선하기 위한 여러 가지 방법을 이해하는 것은 중요하다.

4.3.1 양자 효율

양자효율은 앞서 이야기 한 바와 같이 보다 큰 에너지 장벽을 가진 쪽에서 주입되는 소수운반자 (주로 전자)에 의해 결정된다. 소자의 양자 효율은 빛세기-전류 (L-I) 특성 곡선으로부터 얻어지며 (그림 21(a)), 이로부터 얻



(a)



(b)

그림 21. (a) ITO/PDSiPV/Al 구조를 갖는 소자의 빛세기-전류 밀도 특성 곡선의 한 예, (b) (a)를 바탕으로한 양자 효율의 전류 밀도에 따른 변화 과정.

어진 전형적인 양자 효율의 전류에 대한 경향은 그림 21(b)와 같다. 고분자 내에서의 운반자 이동도에 대해서는 잘 알려지지 않고 있지만 비교적 낮은 이온화 포텐셜, 전자 친화력으로 예상되는 바와 같이 일반적으로 정공이 전자보다 쉽게 이동한다는 것에는 여러 가지 증거가 있다.^{106,107} 즉, 전자가 고분자 박막 내에서 쉽게 이동하지 못하므로 여기자가 음극 가까이에서 형성되고 전극 근방에서는 비발광 소멸이 크므로 소자의 양자 효율이 크게 떨어진다. 따라서, 소자의 양자 효율을 높이기 위해 고분

표 2. MEH-PPV로 된 발광층 단층 소자에서의 음극 금속의 일함수에 따른 양자 효율의 변화¹⁰⁴

금 속	일 함 수 (eV)	양자효율 (%)
Ca	2.87-3.00	4×10^{-3}
In	4.12-4.20	1.6×10^{-4}
Ag	4.26-4.74	1.8×10^{-4}
Al	4.06-4.41	8×10^{-5}
Cu	4.65-4.70	8×10^{-6}
Au	5.1-5.47	5×10^{-7}

자 박막 내로의 전자, 정공의 주입에 균형을 꾀하는 방법이 필요하다. 이상적인 EL 소자는 전극 금속의 페르미준위와 고분자의 HOMO, LUMO 준위가 일치하여 장벽높이가 0인 것이다. 이 경우 작동 전압이 최소가 되고 양자효율은 최대가 될 것이며, 작동 전압은 고분자의 밴드갭과 같을 것이다. 이와 같은 관점에서 볼 때, 소자의 양자효율을 극대화하기 위한 방법이 크게 두 가지가 있는데, 첫째는 고분자의 LUMO 준위와 음극의 페르미 (Fermi) 준위를 맞추거나, 둘째로는 전자와 정공의 만남이 전극 근방에서 이루어지지 않고 발광층 중앙 부근에서 만나도록 전자나 정공의 이동을 조절하는 것이다.

첫째 방법은 음극을 일함수 (work function)가 작은 것을 쓰거나,^{101,104,108,109} 혹은 고분자를 전자 친화력 (electron affinity)이 큰 것을 사용하여^{64,110-11} 장벽 높이를 줄이는 것이다. 작동 전압이나 발광 효율이 장벽높이에 민감하다는 것은 이미 앞서 살펴보았다. 따라서, 장벽 높이를 수 십 분의 일 eV를 변화시켜도 작동 전압 및 발광 효율에는 크게 영향을 준다. 발광 고분자와 전극 금속을 잘 선택하여 고분자의 HOMO와 LUMO 준위를 정공 주입전극이나 전자 주입 전극의 페르미 준위와 각각 잘 맞춰지게 하면 5 V 이하의 작동 전압을 얻는 것은 어렵지 않다. 표 2에 의하면 음극으로 일함수가 큰 것으로부터 작은 것을 사용함에 따라 양자 효율이 증가하는 것을 알 수 있다.¹⁰⁴ 그러나, 일함수가 작은 금속은 공기나 습기에 치명적으로 약한 결함을 갖고 있어 사용에 제약을 받는다. 따라서, Al과 같은 통상적인 금속을 음극으로 사용하면서 전자 친화력이 큰 발광 고분자를 사용하면 양자 효율을 높일 수 있다. 예를 들어, PPV 주쇄에 CN기가 붙은 고분자의 경우는 큰 전자 친화력을 갖는데, CN기에 의해 고분자의 HOMO, LUMO 준위가 PPV에 비해 각각 0.6, 0.9 eV 씩 낮아져서 전자에 대한 장벽 높이가 작아져서 알루미늄을 사용한 경우나 칼슘을 사용한 경우 모두 양자 효율이 거의 비슷한 값을 나타낸다.⁶⁴

둘째 방법은 소자 구조가 밴드 갭이 다른 두 개 이상의 고분자를 써서 이중 접합 구조 (heterostructure)를 이루게 하는 것이다.¹¹⁵⁻¹²⁰ 이 구조는 전자의 이동도가 정공의 이동도보다 낮기 때문에, 이들의 효과적인 만남이 이루어지게 하기 위해서는 정공의 이동을 억제함으로써 국재적

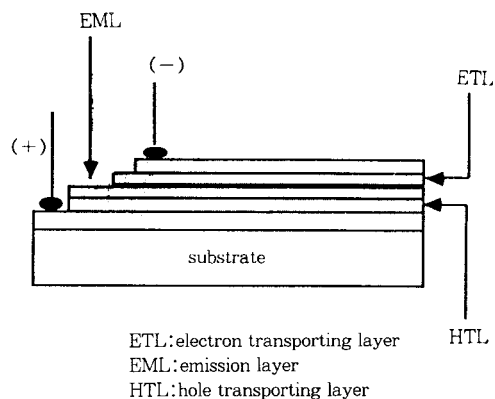


그림 22. 전하 수송층을 포함하는 소자의 구조.

인 전하밀도를 크게 하여 공간 전하장 (space-charge field)에 의해 전자의 주입이 용이하게 하고 전자의 수송 능력이 좋은 물질을 이용하여 정공과 재결합할 수 있는 충돌 반경내로 빨리 들어오게 함으로써 발광 효율을 높이는 것이다.¹⁰¹ 이중 접합 구조는 전하 수송층 (charge transport layer)을 발광층과 전극 사이에 도입함으로써 만들 수 있다 (그림 22). 전하 수송층은 전자 수송층 (ETL; electron transport layer)과 정공 수송층 (HTL; hole transport layer)이 있으며 전하 수송층은 다음과 같은 몇 가지 작용을 한다. 즉,

(a) 전하 수송층은 운반자들을 발광 고분자로 효율적으로 수송시켜 줌으로써 발광 고분자 내에서 발광 결합의 확률을 크게 하는 것이다.

(b) 전하 수송 물질의 HOMO나 LUMO 준위가 발광 고분자의 것과 어느 정도 어긋나므로써 운반자의 이동을 억제하는 (blocking) 작용을 한다. 예를 들어, ETL은 발광층과의 계면에서 정공의 흐름을 억제하고 이에 ETL 내에 전기장이 증가되어 음극으로부터의 전자 주입이 개선된다 (그림 23).

(c) 발광 고분자 내에서 정공 이동도가 전자의 것보다 좋으므로 일중항 여기자를 형성하기 위한 발광 재결합이 음극 가까이에서 주로 일어나게 되는데, 이 음극 가까이에는 금속 전극에서 확산되어 들어온 금속 결함이 비발광 소멸의 원천으로 작용하여 발광 재결합의 확률이 매우 줄어든다. ETL을 도입하면 발광 재결합이 발광층과 수송층의 계면에서 일어나므로 금속 전극과 거리가 있어 여기자의 억제 (quenching)가 줄어든다.

(d) 정공 주입 전극과 발광층 사이에 도입되는 HTL에 의해, 소자의 작동 전압이 낮아질 수 있다. 작동 전압이 낮아지게 되는 것은 HTL의 HOMO와 ITO의 페르미 준위의 차이가 작아지는 것에 기인한다.

ETL로 많이 쓰이는 물질로는 oxadiazole 유도체,¹²¹ polyquinoxaline 유도체,¹²² oxadiazole을 기본으로 한

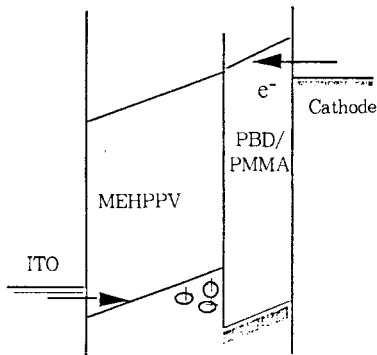


그림 23. 전자 수송층을 포함하는 소자의 밴드 다이어그램 및 전자 수송층에 의한 정공 블록킹에 따른 전하학적 모양.

고분자^{123,124} 등이 있고, poly(9-vinylcarbazole),^{125,126} polycarbonate,^{127,128} PPV 등이 HTL로 보통 쓰인다. 이들 수송층은 진공 증착이나 스핀코팅 등의 방법으로 입힐 수 있으며, 적절한 수송층을 개발하는 것도 매우 중요한 연구 주제 중의 하나이다.¹²⁹ 위에 언급된 방법들을 조합하여 내부 양자 효율 4%의 소자 제작이 가능하게 되었다.⁶⁴

양자 효율을 증가시키는 또 다른 방법은 발광 여기자의 수명을 증대시키는 것인데 이것은 여기자를 속박함으로써 비발광 소멸의 근원이 되는 결함들과의 만남을 적게 하는 방법으로 발광 고분자의 공액 부분을 같은 사슬 내에서 비공액 부분으로 돌려 싸이게 함으로써 가능하다.^{130,131} 양자 효율의 증대는 또한 고분자 블렌드를 이용함으로써 가능하다. 발광 고분자의 블렌드는 색상 조절이나 양자 효율을 높이는 데 모두 좋은 방법이다.¹³²⁻¹³⁷ 고분자 블렌드는 성분 고분자의 강점만을 나타내거나, 아니면 성분 고분자와는 다른 새로운 성질을 갖는 새로운 물질처럼 작용하기도 한다. 발광 고분자와 전하 수송성이 좋은 고분자를 블렌드하면 양자 효율이 높아지는데, 이는 주입된 전하의 수송성이 도움을 받게 되고 또 희석 효과(dilution effect)에 의해 생성된 여기자가 감쳐 있으므로 결함 등과의 충돌로 인한 비발광 소멸될 확률이 줄어들므로써 양자 효율이 높아진다.¹³⁴⁻¹³⁶ 또 두 개의 서로 다른 밴드 갭을 갖는 발광 고분자를 블렌드하는 경우에도 양자 효율이 매우 크게 증가한다.^{138,139} 이는 하나의 발광 고분자에서 생성된 일중항 여기자가 다른 발광 고분자로 전이하고 그 발광 고분자에서 트랩되어 발광 소멸에 일조를 함으로써 양자 효율이 증가한다.¹³⁸ 따라서, 두 개의 발광 고분자가 존재하지만 발광은 한 고분자에서 주로 지배적으로 일어난다. 그러나, 경우에 따라서는 두 개 이상의 발광 색을 나타내어,¹⁴⁰⁻¹⁴⁹ 가해진 전압의 크기에 따라 어느 한 색상이 지배하여 마치 전압에 따라 색상의 변화를 일으키는 것처럼 보이기도 하는데 이는 블렌드 내에서 상분리가 일어나, 각 성분 고분자가 마이크로 크기의 다이

표 3. 공액 고분자를 이용한 EL 소자의 성능

소 자 구 조	발광파장 (nm)	양자효율 (%)	밝 기 (cd/m ²)	작동전압 (V)
ITO/PPV/Al	560	0.001-0.01		14
ITO/P		0.1		
ITO/P		1.0		
ITO/MEH-PPV/Ca	590	1.0	20	4
ITO/BCHA-PPV/Ca	570	0.3		8
ITO/PTV/RO-PPV/Mg:Ag	590	0.25	1500	
		(Cd/A)		
PANI/MEH-PPV/Ca	600	1		2-3
ITO/PPP/Al	560	0.001		
ITO/P3AT/Mg:In	640			6
ITO/P3OT/Ca	690	0.03		45
ITO/P3DT/Ca	720	0.2		20
ITO/PPP03(PS)Ca*	495			10
ITO/PPV-PDMOPPV/Ca**	508	0.3		
ITO/PPV/PBD(PMMA)/Ca*	550	0.8	500	15-20
ITO/BCHA-PPV/PBD(PMMA)/In*	560	0.4		20
ITO/PPV(partica)/Ca***	540	0.75		14
ITO/PPV/PCNTPT/Ca	710	4	2.6 (W/srm ²)	10
ITO/CN-PPV/Al	695			10
ITO/PPV/CN-PPV/Al		0.2		
ITO/A-PPV**/Ca	470	4		10
ITO/PAF/Mg:In	470	0.2		
ITO/SA-PC/PBD/Mg:Ag	460	0.05 (lm/W)	130	5
ITO/PPP/Al	460	0.01		10
ITO/PPP/PBD/Ca		1		
ITO/PPV oligomer(PS)/Ca*	480	0.85		10
ITO/PPP(PVK)/Ca*	495	0.16		30
ITO/PPP ladder/Al	600			
ITO/copolymer/PPV/MEH-PPV/Ca	590	0.3		10
ITO/PVK/F-PQ/PBD/Ca	450	4		
ITO/PDSiPV/Al	470			15
ITO/CNMBC-St/Al	465			20
ITO/PVK/TZA/Alq/Mg:Ag	410		700	4

* 블렌드 사용

** Copolymer 형태의 고분자 사용

*** 부분적으로 제거 반응 일으킨 고분자 사용

오드처럼 역할을 하기 때문이다.¹⁴¹ 지금까지 연구된 발광 고분자의 전기 발광 파장, 구동전압, 양자 효율, 소자 구조 등이 표 3에 요약되어 있다.

4.3.2 소자 수명

소자의 신뢰성에 영향을 주는 요인으로는 박막의 질, 고분자와 금속 전극간의 계면 상태, 소자를 제작하거나 동작시킬 때의 환경 등이 있다.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷ 소자가 작동하는 동안의 시간에 따른 거동은 그림 24와 같이 긴 기간 거동(long term behaviour)과 짧은 기간 거동(short term behaviour)이 있다. 즉, 빛의 세기와 작동 전압은 짧은 기간의 거동과 긴 기간 거동의 두 가지 행태를 보이는데 빛의 세기는 짧은 기간에서는 급격히 작아지고 긴 기간에는 포화되기 시작한다. 반면에 작동 전압은 짧은 기간에는 빠르게 증가하고 긴 기간에는 서서히 약간 증가한다.

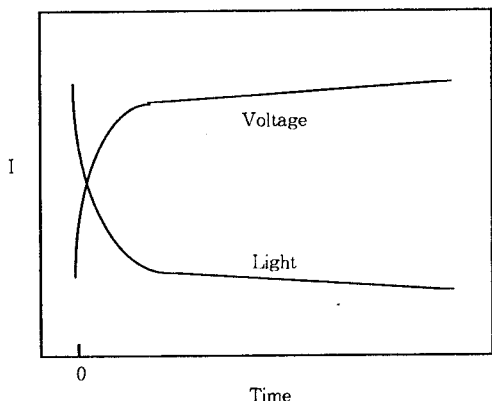


그림 24. 소자의 시간에 따른 전압, 빛세기의 변화 개략도.

짧은 기간 거동은 환경 조건에는 비교적 영향을 적게 받는 반면, 긴 기간 거동은 전극의 조건에 영향을 받는다. 고분자 EL 소자의 수명은 고분자-금속 간의 계면 형태와 소자의 열안정성에 크게 영향을 받는다.

고분자-금속 간의 계면에 대한 연구는 소자의 제작과 작동 시에 계면 상태를 유지하고 조절하기 위해 고분자 표면과 다른 고분자나 반도체, 금속과의 계면에서의 전자적 구조의 성질을 이해하고자 하는 것이 많이 활발해졌다.¹⁴⁸⁻¹⁵⁶ 공액 고분자의 화학적 및 전자적 구조와 계면을 연구하는 데 유용한 실험적 방법은 고전적인 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy), 자외선 광전자 분광법(UPS)을 포함하는 광전자 분광법과, 고분해능 전자에너지손실 분광법(HREELS)과 같은 광유도 진동 분광법, IR 분광법 등이 있다. 광전자 분광법은 진동 분광법에 비해 비교적 낮은 에너지 분해능 분광법이다. 음극 금속을 고분자 위에 증착할 때, 고분자와 금속의 성질에 따라 고분자-금속 계면에서의 장벽의 종류를 결정하는 화학적 반응이 일어날 수 있다.¹⁵⁶ 고분자를 금속 전극으로 금속화(metallization) 할 때, 고분자 혹은 유기물 층의 변형, 가스 방출, 전극 자체의 산화 등에 의해 금속 전극의 형태에 변화가 일어난다. 고분자-금속에 대한 여러 가지 실험 결과에 의하면, 알루미늄-금속 계면에는 공유 결합이 일어나며,¹⁵⁶ 칼슘과 같은 금속은 고분자 표면에 금속의 확산에 의한 많은 갭상태(gap states)가 존재한다.¹⁵⁷ 방향족 자리(site)가 있는 고분자가 금속화될 때, 더 반응성이 큰 자리가 있으면 그 방향족 자리가 우선적으로 반응하지 않는다.¹⁵³ 인듐이 높은 온도에서 (이것은 소자가 작동하는 상태를 모방한 조건이다) 고분자 층에 확산되어 들어가지만 알루미늄은 고분자와 비교적 안정한 계면을 형성하는 것이 TEM에 의해 관찰되었다.¹⁵⁵ 그러나, 심지어 알루미늄까지도 높은 온도에서 소자를 오래 작동시킨 후에는 어느 정도의 확산이 일어나는 것이 발견되었다. 금속 산화물이 산소의 존

재 하에서 계면에 형성될 수 있으며 이것은 전하 주입에 대한 일종의 높은 장벽 역할을 하여 작동 전압을 크게 하고 따라서 소자의 열열화(thermal degradation), 박막 분리(delamination) 등의 원인이 된다.^{152,154} 계면에서의 상호작용은 빛을 발생시키지 않는 영역인 '흑점(dark spot)' 결함을 생성시키는 데 이로 인해 소자의 임피던스가 증가한다.¹⁵⁸ 고분자-금속 계면 조건은 금속 종류 즉 반응성 금속, 비반응성 금속 등의 종류와 증착하는 조건, 즉 열 증착(thermal evaporation) 혹은 때려내기(sputtering) 등의 방법에 따라 변화한다.

고분자 EL 소자의 환경에 의한 영향도 소자의 성능을 좌우한다. PPV로 이루어진 EL 소자의 경우 산소 하에서 비닐렌기가 깨어지는 사슬절단(chain-scission) 반응에 의한 광분해를 일으키며, 이 때 광분해 후 카르보닐기가 생성되어 비발광 소멸의 원인이 된다.^{159,160} 공기 중의 산소뿐 아니라 양극으로 잘 쓰이는 ITO 전극에 있는 산소도 이 광산화에 크게 기여를 한다.¹⁶¹ MEH-PPV의 경우도 예외가 아니어서 공기 중에 오래 놔두게 되면 변색되면서 열화된다. 수분의 영향은 더욱 심각하여 수 % 이내의 수분도 소자의 열화에 매우 크게 작용한다.¹⁶² 환경에 의한 영향을 적게 하기 위해서는 먼지나 입자 등에 의한 영향을 먼저 피하기 위해 청정실이 필요하고, 산소와 수분의 영향을 피하기 위해 무산소 분위기에서 소자를 제작해야 할 필요가 있게 된다.

5. 최근의 전기 발광 소자 연구 동향

위에 언급한 내용 이외에 근래에 발표된 소자 연구로 여러 가지 중 특히 주목을 끄는 것으로는 전기화학을 이용한 발광셀,^{163,164} 직류가 아닌 교류에 의해 구동할 수 있는 발광 소자,¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ 그리고 방향성을 갖는 빛을 내는 마이크로 공진기 발광 소자¹⁶⁸⁻¹⁷¹ 등이 있다.

전기화학을 이용한 발광 셀(light emitting cell; LEC)은 발광 고분자를 고체 전해질 고분자와 불렌드한 것이 발광층으로 양 쪽의 전극 사이에 있는 것이다. 이러한 구조를 가진 소자에(음극과 양극 가까이) E_g/e 보다 큰 전압을 가하면 전기 화학적으로 각각 n -타입, p -타입의 도입이 일어나게된다. 여기서 E_g 는 π - π^* 갭이고, e 는 전자의 전하이다. 도핑이 일어나면서 동시에 p - n 접합이 일어나서 p - n 접합 영역에서 p -타입, n -타입의 운반자가 발광 재결합하여 빛이 발생하는 것으로 제안되고 있다.¹⁶³ 이러한 소자의 응답시간과 성능은 전해질의 이온 전도도와 발광물질과 전해질로 이루어지는 복합체의 상 변화에 좌우된다. LEC가 LED와 다른 점은 다음과 같다. 즉, LEC에서는 optical gap과 거의 같은 바이어스에서 구동되기 시작하며 보통의 LED에 비해 EL 효율이

상당히 증가하고, 발광층 두께와 전극의 일함수에 무관하며, 대칭적인 I-V 특성을 보여준다. 최근에 극성-비극성의 이중 작용성을 갖는 계면활성제를 첨가함으로써, 응답 속도가 빠르고 성능이 좋은 LEC가 개발되었다.¹⁶⁴

일반적으로 LED에서는 역방향 바이어스에서는 전류가 거의 흐르지 않고 순방향 바이어스가 어느 정도 이상 걸려야만 전류가 흘러 발광한다. 그러나, 고분자 물질에 따라서는 양 방향 바이어스에서도 발광하기도 한다. 최근에는 발광층과 전극 사이에 절연층을 삽입하여 역방향, 순방향 바이어스 모두에서 안정하게 발광하는 소자가 제안되었으며,¹⁶⁵ 폴리티오펜계 고분자 중에서는 단층 박막 소자에서도 양 방향 바이어스에서 안정한 빛을 내기도 하였다.¹⁶⁷ 역방향 바이어스에서도 빛을 발생시키는 것은 소자를 AC로 구동할 수 있는 잇점을 내포한다. 실제로 위에 언급된 소자들은 AC 구동 하에서 빛이 안정하게 발생하는 것이 보고되었으며, 이로 인해 소자의 수명을 길게 할 수 있게 되었다.

유기물이나 고분자에서 발생하는 EL은 분자의 특성상 그 파장 폭이 넓다. 따라서, 이들 물질을 디스플레이에 실용화하기 위해서는 이들의 파장 폭을 좁힐 필요가 있다. 이를 실현하기 위해 소자의 한 쪽 전극에 유전 거울층(dielectric mirror layers)을 임피오프해서 소자를 공진 구조(cavity)화하여 일정한 모드에서만 빛이 출력되도록 하는 구조가 발표되었다.¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ 이러한 구조에서 발생하는 EL은 방향성을 갖는 특징이 있으며, 파장 폭이 상당히 줄어든다. 이러한 소자 구조 개념에서 출발하여 근래에는 PL 발광 효율이 좋은 물질을 이용하여 한 쪽 전극에 DBR(diffraction Bragg reflector)구조를 가진 거울을 붙여 캐비티화한 소자를 광여기시킴으로써 발생하는 빛을 레이징시킨 결과가 보고되었다.¹⁷¹ 이 결과로 전기적으로 발생하는 EL을 레이저화할 수 있는 바탕을 마련하게 된 셈이다.

6. 맺음말

반도체 성질을 갖는 공액 고분자로부터의 발광 가능성은 고분자의 응용 범위를 확대시켜 주었다. 전기 발광에 있어서 고분자 혹은 유기물이 무기물에 비해 유리한 점은 가공성, 색상 조절, 낮은 구동 전압, 유연성 등에 있다. 용액으로부터 발광 고분자를 부어냄으로 소자를 제작할 수 있는 잇점으로 가공성이 좋기 때문에 대형 평면 화면에의 응용에 있어서 유리하다. GaN, GaAs, ZnSe 등 무기물 반도체는 발광 다이오드 제작에 많이 쓰여 왔지만, 대형 평면화를 위한 응용에는 적합하지 않다. 많은 π -공액 고분자는 EL에 해당하는 π - π^* 에너지 갭을 갖는데, 이 갭은 분자 구조를 변화시킴으로써 조절할 수 있

으며, 따라서 색상 조절이 용이하다. 이 색상 조절은 청색 발광을 하는데 있어서 유기물 혹은 고분자가 무기물에 비해 유리한 장점 중의 하나이다. 따라서, 유기물, 고분자에서는 3가지 기본 색, 즉, 빨강, 초록, 파랑색을 내는 것은 어렵지 않다. 소자를 낮은 전압에서 구동할 수 있다는 것은 대형 화면을 배터리로 구동할 수 있을 가능성을 내포한다. 또한, PET와 같은 플라스틱 기판을 사용함으로써, 발광 다이오드 혹은 디스플레이를 원하는 모양으로 하는 것이 가능하게 되어 기계적인 성질에서도 유리한 장점이 있다.

지금까지 연구되어 온 소자 성능에 대한 결과들, 즉 수 V의 구동 전압, 10 lm/W 정도의 발광 효율, 50,000 cd/m² 이상의 밝기 등의 소자 성능은 컴퓨터 모니터, 디스플레이, 액정 디스플레이의 광원 등의 응용에는 부족하지 않다. 소자의 수명에 대해서는 5,000 시간 동안 작동하는 등의 많은 발전이 있지만, 그 구동 조건에서의 밝기는 아직 의문이다. 아주 최근의 발광 고분자에서의 레이징 현상은 가시광 영역에서의 레이저 광원으로 사용할 수 있는 길을 열어 놓게 되었다.

현재로서는 반도체성 고분자의 앞날은 밝은 편이다. 그러나, 아직도 학술적으로나, 산업적으로나 연구되어야 할 부분은 아직 많이 남아 있다. 앞으로도 계속해서 탐구되어야 할 부분은 운반자 주입, 수송, 재결합 등의 소자 특성에 대한 물리적 현상과, 발광의 광물리적 현상 등이 있다. 또한, 보다 더 큰 양자 효율, 다양한 색상 등을 위한 화학을 통한 고분자 공학 그리고 소자의 설계와 제작도 계속 연구되어야 할 대상이다. 고분자-금속에서의 계면의 역할과 조절에 대해 연구하는 것도 매우 중요하다. 대형 화면을 위한 공정 기술, 고분자 층의 패턴 기술, pixel의 정의 등의 기술은 반드시 개발되어야 할 부분이다.

감사의 글: 이 글을 작성하는 데 도움을 주신 한국과학기술원의 강인남 씨, 심홍구 교수님, 한국전자 통신 연구소의 정상돈 박사님, 도이미 박사님, 최강훈 박사님께 감사를 드립니다. 이 글은 한국전자통신연구소, 정보 통신부의 재원으로 이루어짐을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
3. H. Okii, H. Hara, and Y. Ohba, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L416 (1992).
4. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489 (1989).
5. T. Tsutsui, C. Adachi, and S. Saito, *Synth. Metals*, **41-43**,

- 1193 (1991).
6. Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3250 (1993).
7. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
8. 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).
9. N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, N. Naarmann, and H. Theophilou, *Nature*, **327**, 403 (1987).
10. I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, and M. Hirooka, *Polym. Commun.*, **25**, 327 (1984).
11. T. Takiguchi, D. H. Park, H. Ueno, K. Yoshino, and R. Sugimoto, *Synth. Metals*, **17**, 657 (1987).
12. J. Obrzut, M. J. Obrzut, and F. E. Karasz, *Synth. Metals*, **29**, E103 (1989).
13. D. D. C. Bradley, Y. Q. Shen, H. Bleier, and S. Roth, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, L515 (1988).
14. D. S. Chemla and J. Zyss, "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, New York, 1987.
15. B. I. Green, J. Orenstein, and S. Schmitt-Rink, *Science*, **247**, 679 (1990).
16. R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford, Clarendon Press, 1955.
17. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
18. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **22**, 2099 (1980).
19. J. L. Bredas, R. R. Chance, and R. Silbey, *Phys. Rev. B*, **26**, 5843 (1982).
20. R. H. Friend, D. D. C. Bradley, and P. D. Townsend, *J. Phys. D.*, **20**, 1367 (1987).
21. A. O. Patil, A. J. Heeger, and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **88**, 183 (1988).
22. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
23. T. J. Skotheim, "Handbook of Conducting Polymers", Dekker, New York, 1986.
24. P. L. Danielson, *J. Phys. C*, **19**, L741 (1986).
25. D. D. C. Bradley, N. F. Colaneri, and R. H. Friend, *Synth. Metals*, **29**, E121 (1989).
26. U. Rauscher, H. Bassler, D. D. C. Bradley, and M. Hennecke, *Phys. Rev.*, **B42**, 9830 (1990).
27. H. Bassler, M. Gailberger, R. F. Mahrt, J. M. Oberski, and G. Weiser, *Synth. Metals*, **49-50**, 341 (1992).
28. S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bassler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 247 (1993).
29. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **44**, 8652 (1991).
30. T. W. Hagler, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **49**, 10968 (1994).
31. K. Pakbaz, C. H. Lee, A. J. Heeger, T. W. Hagler, and D. McBranch, *Synth. Metals*, **64**, 295 (1994).
32. A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **60**, 781 (1988).
33. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1938 (1991).
34. D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **72**, 564 (1992).
35. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganas, M. R. Andersson, O. Wennerstrom, and T. Hjertberg, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1489 (1994).
36. M. Granstrom, M. Berggren, and O. Inganas, *Science*, **267**, 1479 (1995).
37. K. E. Ziemels, A. T. Hussain, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, J. Ruhe, and G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(17), 2231 (1991).
38. M. R. Andersson, M. Berggren, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Inganas, and O. Wennerstrom, *Synth. Metals*, **71**, 2183 (1995).
39. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullich, and G. Leising, *Adv. Mater.*, **4**, 36 (1992).
40. G. Grem, G. Leditzky, B. Ullich, and G. Leising, *Synth. Metals*, **51**, 383 (1993).
41. R. K. Khanna, Y. M. Jiang, B. S. Charles, B. Smithhart, and D. L. Wertz, *Chem. Mater.*, **5**, 1792 (1993).
42. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer, *Nature*, **356**, 4749 (1992).
43. P. L. Burn, A. Kraft, D. R. Baigent, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, and R. W. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10117 (1993).
44. M. Hay and F. L. Klavetter, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7112 (1995).
45. P. Frederiken, T. Bjornholm, H. G. Madsen, and K. Bechgaard, *J. Mater. Chem.*, **4**, 675 (1994).
46. D. D. C. Bradley, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1389 (1987).
47. D. R. Gagnon, J. P. Capistrain, F. E. Karasz, R. W. Lenz, and S. Antoun, *Polymer*, **28**, 567 (1987).
48. H. K. Shim, C. K. Park, J. I. Jin, and R. W. Lenz, *Polym. Bull.*, **21**, 409 (1989).
49. H. K. Shim, D. H. Hwang, J. I. Lee, and K. S. Lee, *Synth. Metals*, **55-57**, 908 (1993).
50. R. O. Garay, B. Mayer, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **33**, 525 (1995).
51. R. O. Garay, F. E. Karasz, and R. W. Lenz, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **A32**, 905 (1995).
52. Y. Sonoda, Y. Nakao, and K. Kaeriyama, *Synth. Metals*, **55-57**, 918 (1993).
53. G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. Lillya, *Polymer*, **20**, 1441 (1979).
54. J. R. Reynolds, F. E. Karasz, J. C. W. Chien, K. D. Gourley, and C. P. Lillya, *J. Phys.*, **44 C3**, 693 (1983).
55. K. D. Gourley, C. P. Lillya, J. R. Reynolds, and J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **17**, 1025 (1984).
56. D. D. C. Bradley, G. P. Evans, and R. H. Friend, *Synth. Metals*, **17**, 651 (1987).
57. C. D. Duke and W. K. Ford, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.*, **17**, 597 (1983).
58. S. Lefrant, E. Perrin, and J. P. Buisson, *Synth. Metals*, **29**, E91 (1989).
59. S. H. Asraki, S. D. Rughooputh, and F. Wudl, *Synth. Metals*, **29**, E129 (1989).
60. S. Hoyer, J. I. McNamara, S. Schricker, and F. Wudl, *Chem. Mater.*, **6**, 171 (1994).
61. G. J. Sarnecki, P. L. Burn, A. Kraft, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Synth. Metals*, **55**, 914 (1993).

62. F. Wudl, P.-M. Allemand, G. Srdanov, Z. Ni, and D. McBranch, "Polymers and Unusual Molecular Crystal with Nonlinear Optical Properties in Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives", S. R. Marder, J. E. Sohn, and G. D. Stucky, eds., American Chemical Society Symposium Series, vol. 455, p. 683-686, 1991.
63. F. Wudl, S. Hoger, C. Zhang, K. Pakbaz, and A. J. Heeger, *Polym. Preprint*, **34**, 197 (1993).
64. N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993).
65. S. C. Moratti, R. Cervini, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Gruner, and P. J. Hamer, *Synth. Metals*, **71**, 2117 (1995).
66. N. C. Greenham, F. Cacialli, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **328**, 351 (1994).
67. J. Laakso, H. Jarvinen, and B. Skagerberg, *Synth. Metals*, **55-57**, 1204 (1993).
68. Q. Pei, O. Ingnas, G. Gustaffson, M. Granstrom, M. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, J. E. Osterholm, J. Laakso, and H. Jarvinen, *Synth. Metals*, **55-57**, 1221 (1993).
69. M. R. Andersson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, Q. Pei, O. Ingnas, and E. Osterholm, *Synth. Metals*, **55-57**, 1227 (1993).
70. H. Jarvinen, J. Laakso, T. Taka, J. E. Osterholm, Q. Pei, and O. Ingnas, *Synth. Metals*, **55-57**, 1260 (1993).
71. M. R. Andersson, M. Berggren, G. Gustaffson, T. Hjertberg, O. Ingnas, and O. Wennerstrom, *Synth. Metals*, **71**, 2183 (1995).
72. J. Laakso, J. E. Osterhalm, and P. Nyholm, *Synth. Metals*, **37**, 145 (1990).
73. A. Bolognesi, C. Botta, Z. Geng, C. Flores, and L. Denti, *Synth. Metals*, **71**, 2191 (1995).
74. T. Yamamoto, K. Sanekika, and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 9 (1980).
75. H. Jarvinen, L. Lahtinen, J. nasman, O. Hormi, and A.-L. Tammi, *Synth. Metals*, **71**, 299 (1995).
76. K. G. Chittibabu, S. Balasubramanian, W. Kim, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, in press (1996).
77. D. B. Romero, M. Schaer, J. L. Staehli, and L. Zuppiroli, *Solid State Comm.*, **95**(3), 185 (1995).
78. D. G. H. Ballard, A. Courtis, I. M. Shirley, and S. C. Taylor, *Macromolecules*, **21**, 294 (1988).
79. G. Grem. and G. Leising, *Synth. Metals*, **55-57**, 4105 (1993).
80. W.-X. Jing, A. Kraft, S. C. Moratti, J. Gruner, F. Cacialli, P. J. Hamer, A. B. Holmes, and R. H. Friend, *Synth. Metals*, **67**, 161 (1994).
81. J. L. Musfeldt, F. R. Reynolds, D. B. Tanner, J. P. Ruiz, J. Wang, and M. Pomerantz, *Polym. Sci. Part B: Polymer Phys.*, **32**, 2395 (1994).
82. G. Grem, V. Martin, F. Meghdadi, C. Paar, J. Stampfl, J. Sturm, S. Tasch, and G. Leising, *Synth. Metals*, **71**, 2193 (1995).
83. K. Kobayashi, T. X. Yang, K. Maruyama, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *Synth. Metals*, **71**, 475 (1995).
84. M. Rehahn, A. D. Schuter, G. Wegner, and W. J. Feast, *Polymer*, **30**, 1054 (1989).
85. P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, and R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1**, 32 (1992).
86. Z. Yang, I. Sokolik, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **26**, 1180 (1993).
87. Z. Yang, F. E. Karasz, and H. J. Geise, *Macromolecules*, **26**, 6570 (1993).
88. D. U. Kim, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polymer*, **36**, 2481 (1995).
89. T. Zyung, D. H. Hwang, I. N. Kang, H. K. Shim, W. Y. Hwang, and J. J. Kim, *Chem. Mater.*, **7**, 1499 (1995).
90. M. Aguiar, F. E. Karasz, and L. Akcelrud, *Macromolecules*, **28**, 4598 (1995).
91. M. Aguiar, L. Akcelrud, and F. E. Karasz, *Synth. Metals*, **71**, 2189 (1995).
92. F. Cacialli, X.-C. Li, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Metals*, **75**, 161 (1995).
93. H.-K. Shim, I. N. Kang, and T. Zyung, '96 Int. Conf. on Synth. Metals, Jul. 28-Aug. 3, Salt Lake City, Utah, U. S.A, 1996.
94. J. Bisberg, W. J. Cumming, R. A. Gaudianna, K. D. Hutchinson, R. T. Ingwall, E. S. Kolb, P. G. Mehta, R. A. Minns and C. P. Petersen, *Macromolecules*, **28**, 386 (1995).
95. J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **27**, 739 (1994).
96. D. U. Kim, T. Tsutsui, and S. Saito, *Chem. Lett.*, **587** (1995).
97. A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Halliday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. F. F. Martens, K. Pichler, and I. D. W. Samuel, *Synth. Metals*, **55-57**, 4031 (1993).
98. A. R. Brown, D. D. C. Bradely, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992).
99. N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, and C. W. Spangler, *Phys. Rev.*, **B42**, 11670 (1990).
100. A. R. Brown, N. C. Greenham, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, and R. H. Friend, *Chem. Phys. Lett.*, **200**(1-2), 46 (1992).
101. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
102. R. N. Marks, D. D. C. Bradley, R. W. Jackson, P. L. Bure, and A. B. Holmes, *Synth. Metals*, **55-57**, 4128 (1993).
103. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, p. 164, 1981.
104. I. D. Parker, *J. App. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
105. T. Zyung, J. J. Kim, W. Y. Hwang, D. H. Hwang, and H. K. Shim, *Synth. Metals*, **71**, 2167 (1995).
106. H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, and B. R. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2030 (1994).
107. D. W. M. Blom, M. J. M. DeJong, and J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3308 (1996).
108. M. Tomiyama, K. Miyairi, N. Nakamura, S. Wakabayashi, *Tech. Rep. of IEICI*, **OME93-52**, 37

- (1994).
109. S. Egusa, A. Miura, N. Gemma, and M. Azuma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 2741 (1994).
 110. I. D. Parker, Q. Pei, and M. Marrocco, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1272 (1994).
 111. E. G. J. Staring, R. C. J. E. Demandt, D. Braun, G. L. J. Rikken, Y. A. R. R. Kessener, A. H. H. Venhuizen, M. M. F. Knippenberg, and M. Kessener, *Synth. Metal*, **71**, 2179 (1995).
 112. S. C. Moratti, R. Cervini, A. B. Holmes, D. R. Baigent, R. H. Friend, N. C. Greenham, J. Gruner, and P. J. Hamer, *Synth. Metal*, **71**, 2117 (1995).
 113. T. Fukada, T. Kanbara, T. Yamamoto, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukada, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2346 (1996).
 114. T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, and T. Kanbara, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3930 (1996).
 115. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7501 (1996).
 116. M. Onoda and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L260 (1995).
 117. Y. Ohmori, C. Morishima, A. Fujii, M. Yoshida, and K. Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 417 (1995).
 118. M. Strukelj, R. H. Jordan, and A. Dodabalapur, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1213 (1996).
 119. H. Suzuki, and S. Hoshino, *J. Appl. Phys.*, **79**, 858 (1996).
 120. N. S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, and P. C. Ford, *J. Chem. Phys.*, **247**, 510 (1995).
 121. S. Burkhard, S. Brukhard, Z. Thomas, K. Gerald, D. Reinhard, and B. Ludwig, *Chem. Mater.*, **7**, 1041 (1995).
 122. T. Fukuda, T. Kanbara, T. Yamamoto, S. Nakao, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **35**, 761 (1996).
 123. F. Cacialli, X. C. Li, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Metals*, **75**, 161 (1995).
 124. M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T. M. Miller, and L. J. Rothberg, *Science*, **267**, 1969 (1995).
 125. G. Akvetey and J. Hirsch, *Phil. Mag. B*, **63**, 389 (1991).
 126. D. Pai, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2285 (1970).
 127. C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto, and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2503 (1992).
 128. M. Stolka, J. F. Yanus, and D. M. Pai, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4707 (1984).
 129. A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992).
 130. A. V. Vannikov, H. H. Horhold, A. D. Grishina, E. I. Maltsev, M. A. Brusentseva, and V. A. Kolesnikov, *High Energy Chem.*, **30**, 115 (1996).
 131. B. Kraabel, J. C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4267 (1996).
 132. C. Zhang, H. V. Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H. W. Schmidt, and A. J. Heeger, *Synth. Metals*, **62**, 35 (1994).
 133. J. A. Osaheni, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **27**, 839 (1994).
 134. W. Tachelet, S. Jacobs, H. Ndayikengurukiye, H. J. Geise, and J. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2364 (1994).
 135. B. Hu, Z. Yang, and F. E. Karasz, *J. Appl. Phys.*, **76**, 2419 (1994).
 136. H. Vestwever, R. Sander, A. Greiner, W. Heitz, R. F. Mahrt, and H. Bassler, *Synth. Metals*, **64**, 141 (1994).
 137. J. Pommerehne, H. Vestweber, W. Guss, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porsch, and J. Danb, *Adv. Mater.*, **7**, 551 (1995).
 138. I. N. Kang, D. H. Hwang, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **29**, 165 (1996).
 139. H. Nishino, G. Yu, A. J. Heeger, T. A. Chen, and R. D. Rieke, *Synth. Metals*, **68**, 243 (1995).
 140. M. Berggren, O. Inganäs, and G. Gustafsson, *Synth. Metals*, **71**, 2185 (1995).
 141. O. Inganäs, M. Berggren, M. R. Andersson, G. Gustafsson, T. Hjertberg, O. Wennerstrom, P. Dyreklev, and M. Granstrom, *Synth. Metals*, **71**, 2121 (1995).
 142. F. Meghdadi, G. Leising, W. Fischer, and F. Stelzer, *Synth. Metals*, **76**, 113 (1996).
 143. P. C. Hauser, T. W. T. Rupasinghe, and R. Tan, *Chimica*, **49**, 492 (1995).
 144. D. Autiero, M. Baldoceolin, F. Bobisut, A. Cardini, P. Cattaneo, V. Cavašinni, C. Conta, T. Delprete, A. Desanto, R. Ferrari, V. Flaminio, M. Fraternali, D. Gibin, S. N. Gninenko, R. Grabit, A. Guglielmi, E. Iacopini, A. V. Kovzelev, S. Larotonda, A. Lanza, M. Laveder, F. Martelli, M. Mezzetto, F. Pastore, E. Pennacchio, G. Polesello, G. Renzoni, C. Ricci, C. Roda, A. Sconza, G. Stefanini, M. Valdatanappi, M. Veltri, L. Visentin, and S. A. Volkov, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, **372**, 556 (1996).
 145. J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. Dipietro, J. Salem, and J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
 146. F. Cacialli, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, *Synth. Metals*, **67**, 157 (1994).
 147. T. Araki and H. Misawa, *Rev. of Sci. Instrum.*, **66**, 5469 (1995).
 148. W. R. Salaneck, and J. L. Bredas, *Synth. Metals*, **67**, 11 (1994).
 149. G. L. J. A. Rikken, D. Braun, E. G. J. Staring, and R. Demandt, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 219 (1994).
 150. P. Bross, J. Birgersson, N. Johansson, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, *Synth. Metals*, **74**, 179 (1995).
 151. Y. Gao, K. T. Park, and B. R. Hsieh, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6991 (1992).
 152. Y. Gao, K. T. Park, and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **73**, 7894 (1993).
 153. J. J. Pireaux, *Synth. Metals*, **67**, 39 (1994).
 154. T. T. Nguyen, V. Massardier, V. H. Tran, and A. Guyot, *Synth. Metals*, **55**, 235 (1993).
 155. F. J. Esslink and G. Hadziioannou, *Synth. Metals*, **75**, 209 (1995).
 156. P. Dannetum, M. Logdlund, W. R. Salaneck, C. Fredriksson, S. Stastrom, A. B. Homes, A. Brown, S. Graham, R. H. Friend, and O. Lhost, *6th International Conference on Electrical and Related Properties of Organic Solids*, Capri, Italy, 1992.
 157. Y. Park, E. Etdedgin, V. Choong, and Y. Gao, *Symp.*

Spectroscopy of Heterojunctions, Materials Research Society, Boston, U.S.A., 1995.

158. P. E. Burrows, V. Bulovis, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarthy, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2922 (1994).
159. T. Zyung, and J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3420 (1995).
160. B. H. Cumpston, and K. F. Jensen, *Synth. Metals*, **73**, 195 (1995).
161. J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. D. Pietro, R. Salein, and J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2745 (1996).
162. J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, *Science*, **273**, 884 (1996).
163. Q. Pei, G. Yu, A. J. Heeger, and C. Y. Yang, *Science*, **269**, 108 (1995).
164. Y. Cao, G. Yu, A. J. Heeger, and C. Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3218 (1996).
165. Y. Z. Wang, D. D. Gebler, J. W. Blatchford, S. W. Jessen, S. B. Lin, T. L. Gustafson, H.-L. Wang, Y. W. Park, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *SPIE*, **2528**, 54 (1995).
166. Z. Yang, B. Hu, and F. Er. Karasz, *Macromolecules*, **28**, 6151 (1995).
167. S. D. Jung, T. Zyung, W. Kim, K. G. Chittibabu, and S. K. Tripathy, *IEEE/LEOS*, Annual meeting, Nov.18-22, Boston, U.S.A, 1996, MI5 : J. Daub, *Adv. Mater.*, **7**, 551 (1995).
168. A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, T. M. Miller, and E. W. Kwock, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2466 (1994).
169. U. Lemmer, R. Henning, W. Gus, A. Ochse, J. Pommerehne, R. Sander, A. Greiner, R. F. Mahrt, H. Bassler, J. Feldmann, and E. O. Gobel, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1301 (1995).
170. T. A. Fisher, D. G. Lidzey, M. A. Pate, M. S. Weaver, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1355 (1995).
171. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, *Nature*, **382**, 695 (1996).