

工學碩士 學位論文

Biphenyl 구조를 가진 새로운 청색 유기
발광 재료의 합성 및 EL효율과 이동도의

관계에 관한 연구



이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2005年 2月

釜慶大學校大學院

印刷工學科

李泰勳

李泰勳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 2月 25日

主 審 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 尹 鐘 太



委 員 工學碩士 孫 世 模



목 차

목 차	I
List of Figures	VI
List of Tables	IX
List of Schemes	IX
List of Appendix	X
Abstract	XI
1. 서 론	1
2. 관계 이론	3
2-1. 유기물로부터의 발광과 원리	3
2-2. 유기 전계 발광 소자의 구조	5
2-3. 유기 전계 발광 소자의 발광 메커니즘	8
2-4. 유기 전계 발광 소자용 재료	11
2-4-1. 발광 재료 (Emitting materials)	11
2-4-2. 정공 주입층 (Hole injection layer : HIL)용 재료	12
2-4-3. 정공 수송층 (Hole transport layer : HTL)용 재료	13
2-4-4. 전자 수송층 (Electron transport layer : ETL) 재료	14
2-4-5. 전극 재료	14
2-5. 박막 제작 방법	15
2-5-1. 진공 증착법	15
2-5-2. 스핀 코팅법	16

2-5-3. 기타 박막 제작법	16
2-6. 도핑(Doping)	18
2-6-1. 도핑 방법	20
2-6-2. 도핑시 여기자 에너지 전달	20
2-7. 유기 전계 발광 소자의 전계 발광 효율	22
2-8. 순환 전압 전류(Cyclic voltammetry : CV)	23
2-9. Drift mobility 이론	24
2-9-1. 빛에 의한 전하생성 과정	24
2-9-2. Time-of-flight (TOF)의 원리	25
3. 실험	28
3-1. 박막 재료	28
3-2. 단분자 및 고분자의 합성	29
3-2-1. 합성 시약	29
3-2-2. Biphenyl 고분자 중간체 합성	30
3-2-2-1. 4,4'-Bis-(methoxymethoxy)biphenyl 중간체 합성(1)	30
3-2-2-2. 3,3'-Diformyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (biphenyl-in intermediate)의 합성(2)	30
3-2-2-3. 1,4-Dichloromethylbenzene triphenylphosphonium salt (P1-intermediate) 의 합성(3)	31
3-2-2-4. 9,9'-Di-n-octylfluorene의 합성(4)	32
3-2-2-5. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene의 합성(5)	32
3-2-2-6. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene triphenylphosphonium salt (P2-intermediate)의 합성(6)	32
3-2-2-7. 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene의 합성(7)	33

3-2-2-8. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene의 합성(8) ..	34
3-2-2-9. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene triphenyl phosphonium salt (P3-intermediate)의 합성(9)	34
3-2-3. Biphenyl 고분자의 합성 (P1, P2, P3)	35
3-2-4. Biphenyl 단분자 중간체 합성	37
3-2-4-1. Bromomethylbenzene triphenylphosphonium (M1-intermediate)의 합성(1) ·	37
3-2-4-2. 5-p-Tolyl-2H-tetrazole의 합성(2)	37
3-2-4-3. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-p-tolyl-1,3,4-oxadiazole의 합성(3)	37
3-2-4-4. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole 의 합성(4)	38
3-2-4-5. 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole triphenylphosphoniumsalt (M2-intermediate)(5)	38
3-2-5. Biphenyl 단분자의 합성 (M1, M2, M3)	40
3-2-5-1. 3,3'-Diphenylethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M1)의 합성 ..	40
3-2-5-2. 3,3'-Bis[p-[2(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]-benzenethenyl]- 4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M2)의 합성	41
3-2-5-3. 3,3'-Diphenylcyanoethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M3)의 합성	42
3-3. 합성물의 구조 분석	43
3-3-1. ¹ HNMR 스펙트럼	43
3-3-2. DSC thermogram	43
3-4. 광학적 특성 평가	43
3-5. 전기적 특성 평가	43
3-5-1. 순환 전압 전류 (Cyclic voltametry) 측정	43
3-5-2. Time-of-flight (TOF) 측정	44

3-6. J-V-L 특성 평가	45
3-6-1. 광학 특성 측정용 박막 제작	45
3-6-2. 적층형 유기 전계 발광 소자 제작	45
4. 결과 및 고찰	47
4-1. 단분자 및 고분자의 합성	47
4-2. GPC를 이용한 분자량 측정	48
4-3. 유기 합성물의 광학적 특성	48
4-3-1. PVK의 광학적 특성	49
4-3-2. Biphenyl 고분자(P1, P2, P3)의 광학적 특성	50
4-3-3. Biphenyl 단분자(M1, M2, M3)의 광학적 특성	52
4-4. 도핑(doping)시의 광학적 특성 분석	54
4-4-1. 고분자(P1, P2, P3) 도핑시의 광학적 특성	54
4-4-2. 단분자(M1, M2, M3) 도핑시의 광학적 특성	56
4-5. 순환 전압-전류 측정 결과	60
4-6. 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성 분석	62
4-6-1. 고분자(P1, P2, P3)를 도핑한 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압 -휘도(J-V-L) 특성	62
4-6-1-1. PVK + P1 도핑시 J-V-L 특성	62
4-6-1-2. PVK + P2 도핑시 J-V-L 특성	63
4-6-1-3. PVK + P3 도핑시 J-V-L 특성	65
4-6-2. 단분자(M1, M2, M3)를 도핑한 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압 -휘도(J-V-L) 특성	66
4-6-2-1. PVK + M1 도핑시 J-V-L 특성	66
4-6-2-2. PVK + M2 도핑시 J-V-L 특성	68

4-6-2-3. PVK + M3 도핑시 J-V-L 특성	69
4-6-3. 고분자(P1, P2, P3)를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율	71
4-6-4. 단분자(M1, M2, M3)를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율	73
4-7. Time-Of-Flight 법을 이용한 drift mobility 측정	75
4-7-1. PVK와 Alq ₃ 의 이동도(mobility)	75
4-7-2. 고분자(P1, P2, P3)의 이동도(mobility) 특성	76
4-7-2-1. P1의 이동도 특성	76
4-7-2-2. P2의 이동도 특성	77
4-7-2-3. P3의 이동도 특성	79
4-7-3. 단분자(M1, M2, M3)의 이동도(mobility) 특성	80
4-7-3-1. M1의 이동도 특성	80
4-7-3-2. M2의 이동도 특성	82
4-7-3-3. M3의 이동도 특성	83
4-8. EL 효율과 이동도 균형과의 상관 관계	85
5. 결 론	86
References	88
Appendix	92

List of Figures

Figure 1. Energy transition model in morse curve.	4
Figure 2. Cross sectional diagrams of (a) a single layer OLED, (b) a double heterojunction OLED, and (c) and (d) single heterojunction OLEDs.	7
Figure 3. Organic light emitting diode mechanism of band based model.	10
Figure 4. General energy band structure and emission process of the organic light emitting diodes (OLEDs).	10
Figure 5. Chemical structure of hole injection materials.	13
Figure 6. Chemical structure of hole transport materials.	13
Figure 7. Chemical structure of electron transport and electron injection materials.	14
Figure 8. Schematic of physical vapor deposition system.	15
Figure 9. Process of spin-coating methode.	17
Figure 10. Formation of polaron, bipolaron and polaron band with the doping.	19
Figure 11. Schematic of the two energy transfer models.	21
Figure 12. Formation process of carrier by photo (trans-polyacetylene).	25
Figure 13. Schematic of TOF measurement principle.	27
Figure 14. Flowing of transit current depend on band diagram.	27
Figure 15. Chemical structure of materials in study.	29
Figure 16. Schematic of TOF measurement device.	44
Figure 17. Schematic of OLED device.	46
Figure 18. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK thin films.	49
Figure 19. UV/vis. absorption and PL spectra of P1 thin films.	50
Figure 20. UV/vis. absorption and PL spectra of P2 thin films.	51

Figure 21. UV/vis. absorption and PL spectra of P3 thin films.	51
Figure 22. UV/vis. absorption and PL spectra of M1 thin films.	52
Figure 23. UV/vis. absorption and PL spectra of M2 thin films.	53
Figure 24. UV/vis. absorption and PL spectra of M3 thin films.	53
Figure 25. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	55
Figure 26. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	55
Figure 27. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	56
Figure 28. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	57
Figure 29. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	58
Figure 30. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).	58
Figure 31. Energy band diagram of materials.	61
Figure 32. J- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq ₃ /Al;Li.	62
Figure 33. L- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq ₃ /Al;Li.	63
Figure 34. J- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq ₃ /Al;Li.	64
Figure 35. L- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq ₃ /Al;Li.	64
Figure 36. J- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq ₃ /Al;Li.	65
Figure 37. L- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq ₃ /Al;Li.	66
Figure 38. J- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq ₃ /Al;Li.	67
Figure 39. L- V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq ₃ /Al;Li.	67

Figure 40. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq ₃ /Al;Li.	68
Figure 41. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq ₃ /Al;Li.	69
Figure 42. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq ₃ /Al;Li.	70
Figure 43. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq ₃ /Al;Li.	70
Figure 44. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq ₃ /Al;Li.	71
Figure 45. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq ₃ /Al;Li.	72
Figure 46. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq ₃ /Al;Li.	72
Figure 47. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq ₃ /Al;Li.	73
Figure 48. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq ₃ /Al;Li.	74
Figure 49. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq ₃ /Al;Li.	74
Figure 50. Drift mobility of electrons in Alq ₃ and holes in PVK.	75
Figure 51. Hole mobility of P1 as a function of electric field.	76
Figure 52. Electron mobility of P2 as a function of electric field.	77
Figure 53. Hole mobility of P2 as a function of electric field.	78
Figure 54. Electron mobility of P3 as a function of electric field.	78
Figure 55. Hole mobility of P3 as a function of electric field.	79
Figure 56. Electron mobility of P3 as a function of electric field.	80
Figure 57. Hole mobility of M1 as a function of electric field.	81
Figure 58. Electron mobility of M1 as a function of electric field.	81
Figure 59. Hole mobility of M2 as a function of electric field.	82
Figure 60. Electron mobility of M2 as a function of electric field.	83
Figure 61. Hole mobility of M3 as a function of electric field.	84
Figure 62. Electron mobility of M3 as a function of electric field.	84

List of Tables

Table 1. Materials of emitting layer	12
Table 2. Work function of metals commonly used as cathode materials	14
Table 3. GPC data sheet	47
Table 4. UV/vis. abs., PL, and band gap data of each material & doping sample ..	59
Table 5. EL efficiency and balance of mobilities of polymer group	85
Table 6. EL efficiency and balance of mobilities of monomer group	85

List of Schemes

Scheme 1. Synthetic scheme of biphenyl intermediate.	31
Scheme 2. Synthetic scheme of P1-intermediate.	31
Scheme 3. Synthetic scheme of P2-intermediate.	33
Scheme 4. Synthetic scheme of P3-intermediate.	35
Scheme 5. Synthetic scheme of polymer derivative.	36
Scheme 6. Synthetic scheme of M1-intermediate.	37
Scheme 7. Synthetic scheme of M2-intermediate.	39
Scheme 8. Synthetic scheme of M1.	40
Scheme 9. Synthetic scheme of M2.	41
Scheme 10. Synthetic scheme of M3.	42

List of Appendix

Appendix 1. ^1H NMR spectrum of M1.	92
Appendix 2. ^1H NMR spectrum of M2.	93
Appendix 3. ^1H NMR spectrum of M3.	94
Appendix 4. ^1H NMR spectrum of P1.	95
Appendix 5. ^1H NMR spectrum of P2.	96
Appendix 6. ^1H NMR spectrum of P3.	97

Synthesis of new blue OLEDs with biphenyl structure and Relationship between EL efficiency and Drift mobility

Tae Hoon Lee

*Department of Graphic Arts Engineering Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

Organic electroluminescence devices are light-emitting diodes in which the active materials consist entirely of organic materials. Because of the high efficiency, flexibility, long lifetime, low turn-on voltage, and inexpensive cost, organic light-emitting diodes (OLEDs) have become one of the most promising next-generation flat panel display system. Recently, many fluorescent organic materials have been reported and the research of synthesis and application of new organic light-emitting materials has been demanded.

This paper reports the optical and electrical characteristics of OLEDs using novel polymers or monomers containing biphenyl structure.

First, Optical properties of two novel light-emitting biphenyl derivatives doped with poly(9-vinylcarbazole)(PVK) are emitted blue, bluish green color, which is attributed to the overlap area between PL spectrum of host(PVK) and absorption spectra of guests(polymer or monomer). This blending device is discussed by Förster energy transfer process.

And, OLED devices were fabricated using poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as a hole injection material and tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) as an electron transporting material. EL devices fabricated as ITO / PEDOT / PVK doped with biphenyl derivatives / Alq_3 / Li:Al and I-V-L characteristics and emitting efficiency of EL devices were examined.

Finally, the drift mobility of PVK doped with biphenyl derivatives and Alq_3 were measured by TOF technique varying applied electric field. EL efficiency was increased as the ratio of hole mobility of PVK doped with biphenyl derivatives and electron mobility of Alq_3 was close to one.

1. 서 론

수세기 동안 이루어진 전자·정보 기술의 큰 발전은 거의 모든 분야에 응용되어 정보화 사회의 기본이 되었다. 이러한 현대 사회에서 다양한 화상 정보를 시간과 장소의 제한 없이 주고받을 수 있는 정보 표시 장치는 정보화 사회의 핵심이라 할 수 있다. 그 중 평판 디스플레이(Flat Panel Display)는 현재 성장이 현저한 인터넷을 중심으로 한 고도의 영상 정보화 사회를 유지하는 기술로서 가장 중요한 부분이라 할 수 있으며, 이 후 한층 그 중요성이 높아질 것으로 생각되고 있다. 이러한 평판 디스플레이의 종류를 소자에 사용되는 물질을 기준으로 분류하면 유기물을 사용하는 소자와 무기물을 사용하는 소자로 구분된다. 무기물을 사용하는 소자로는 형광체의 광 발광 현상(photoluminescence : PL)을 이용하는 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel : PDP)과 음극발광(Cathode Luminescence : CL)을 이용한 전계 방출 디스플레이(Field Emission Display : FED)등이 있으며, 유기물을 사용한 디스플레이 소자로는 다양한 분야에 적용되고 있는 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display : LCD)와 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diodes : OLEDs) 등이 있다.^[1-3]

이중에서 차세대 디스플레이 소자로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자는 면 발광 소자로서 시야각이 넓고, 박막화가 가능하여 벽걸이형이나 휴대용으로 응용 가능하고 고 휘도의 발광을 얻을 수 있다. 또한 응답속도가 CRT(Cathode-Ray Tube)와 같은 수준으로 빠르며 구동전압이 낮고 RGB 발광색의 선택이 용이하다. 이러한 이유로 유기 전계 발광 소자는 현재 평판 디스플레이의 주류인 액정 디스플레이와 비교해서 여러 가지 우위성을 가지며 차세대 평판 디스플레이 소자로서 기대되고 있다.^[4,5]

유기 전계 발광 소자는 1963년 Pope, Kallmann, Magnate등에 의해 안트라센 (anthracene)의 단결정에서 처음으로 발견되었으나 단결정의 두께에 의하여 100V 이상의 구동전압이 필요하여 디스플레이 소자로서 효율이 떨어지는 결과를 가져왔다. 그 후 지속적인 연구가 진행되어 Vincett등에 의해 진공 증착법으로 비정질 안트라센 박막을 형성하는데 성공하여 유기 발광 소자의 제작에 새로운 가능성을 제시하였으며,

오늘날까지 유기 전계 발광 소자의 제작에 박막 형성을 위한 표준 방법으로 사용되고 있다. 특히 1987년 Eastmann Kodak에서 Alq_3 (tris(5-hydroxymethyl-8-quinolinolato)aluminum)이라는 색소를 진공 증착한 박막을 발광층으로 도입 하고 전하 수송성이 좋은 물질을 금속과 발광층 사이에 삽입하여 제작된 소자에서 발광효율이 좋은 유기 전계 발광 소자를 발견함으로써 유기물에서의 유기 전계 발광 소자의 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. [6-9]

현재 전 세계적으로 소자의 구조, 소자의 작성방법(진공 증착 방법, 스핀 코팅법 등), 유기 재료의 선택, 전극 재료의 선택, 발광효율의 개선, 내구성의 개선, 발광색의 선택 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이에 본 논문은 유기 전계 발광 소자용 형광체 합성과 이를 이용한 발광 효율 개선 방법에 대한 연구로써 biphenyl를 기본 구조로 가지는 단분자 3종, 고분자 3종의 청색 유기 전계 발광 재료를 합성하고, 청색 발광의 정공 수송물질로 쓰이는 PVK(poly 9-(vinylcarbazole))에 각각을 도핑 하여 에너지 이동 현상에 대해 알아보고자 하였으며, 여러 가지 박막 제작법을 이용하여 소자를 제작하고, 이렇게 만들어진 소자의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 소자의 구조는 양극전극, 정공 주입층, 발광층, 전자 수송층, 음극전극으로 이루어졌으며 양극전극으로는 ITO(Indium Tin Oxide), 정공 주입층으로는 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 전자 수송층으로는 Alq_3 , 음극전극으로는 알루미늄(Al)과 리튬(Li) 합금을 사용하였으며, 각 소자에 사용한 물질들의 이동도(drift mobility) 특성을 알아보기 위해 Time-Of-Flight 측정 방법을 이용하여 합성한 유기물의 도핑에 따른 정공 및 전자의 이동도를 측정하였다. [10-12]

이러한 결과를 종합하여 유기물 도핑 농도에 따른 EL(Electroluminescence) 발광 효율과 이동도와 상관계에 대해 연구 하였다.

2. 관계 이론

2-1. 유기물로부터의 발광과 원리

발광이라는 것은 분자의 기저 상태(ground state)에 있던 전자가 외부의 에너지 인가에 의해 여기 상태(excited state)로 에너지 천이(energy transition)를 일으킨 후 다시 기저 상태로 환원 되면서 에너지를 빛의 상태로 배출하는 현상이다. 이러한 외부의 에너지는 빛을 통한 광 발광(photoluminescence : PL)과 화학 반응을 통한 에너지 방출이 있다. 이 중 유기 전계 발광 소자는 전기 에너지에 의한 광 발광을 이용한 것이다.

Fig. 1은 전자의 기저 상태와 여기 상태로의 에너지 천이에 관한 모스 곡선(Morse-Curve)을 나타낸 것이다.^[13] 이 모스 곡선은 포텐셜(potential) 에너지와 결합 길이의 관계를 표현한 것으로 물질의 흡광도, 광 발광 현상을 설명한 것이다. 기저 상태에서 여기 상태로의 에너지 천이가 일어나는 것을 발광(emission)이라 한다.

프랭크-콘돈(Frank-Condon) 이론에 의하면 전기적인 천이 현상은 전자가 기저 상태와 여기 상태를 수직 이동 한다는 것으로, 물질의 흡광도와 발광 곡선이 거울상으로 보이는 것은 모스 커브의 에너지 천이가 각 모스 곡선의 가장 아래쪽, 즉 바이브레이션(vibration) 준위가 0인 구간에서부터 출발하기 때문이다. 기저 상태에서 여기 상태로 천이된 전자는 여기 상태의 여러 바이브레이션 레벨로 이동한 후 여기 상태에서 가장 낮은 바이브레이션 레벨에 모여 다시 기저 상태로 떨어지면서 에너지를 방출하게 됨으로 에너지의 차이가 발생하게 되는 것이다. 이러한 현상을 stoke shift라고 한다. 방출된 에너지는 재결합(recombination)을 통해 발광 소멸(radiative decay) 혹은 비발광 소멸(nonradiative decay)하게 되며 이 때 발광하게 된다. 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지는 에너지의 차이가 발광 색을 좌우하며 이 값을 조절하여 원하는 색의 발광 물질을 합성해 낼 수도 있다.

물질의 발광 특성을 확인하기 위해서는 흡광도와 광 발광 특성을 확인해야 한다. 일반적으로 물질이 가시광선을 흡수하면 분자내의 회전, 진동 에너지 준위의 변화를 수반하면서 보통 물질내의 전자의 천이를 초래시킨다. 물질에 의한 복사선의 흡수를 분석에 응용하면 정성적이거나 정량적인 결과를 얻을 수가 있다. 흡수 분광법의 정

성적 응용은 어떤 주어진 분자 중 스펙트럼이 특수한 영역에서만 복사선을 흡수한다는 사실에 근거를 두고 있으며, 이 복사선은 그 분자를 어떤 들뜬 상태로 들어 올리는 데 필요한 에너지를 가지고 있어야 한다. 파장에 대한 흡수와의 관계 도표를 그 분자의 흡수 스펙트럼이라고 부르며 발광 특성을 확인하기 위한 여기 에너지를 확인 하는데 이용한다. 광 발광 스펙트럼은 광학 특성 분석에 널리 사용되는 방법으로, 간단하고 짧은 시간 내에 물질에 대한 많은 정보를 제공할 수 있다. 광 발광은 기본적인 재결합 과정을 이해하고, 물질의 특성을 분석하는데 쓰이고 있다. 빛과 같은 에너지를 인가하면 여기 되었다가 전자(electron)와 정공(hole)들이 재결합하는 과정에서 광자(photon)를 방출하게 된다. 이 방출되는 광자들을 분광기(monochromator)로 파장 별로 분리하여 광 검출기(detector)로 받아 광자의 양을 파장대 별로 분석하는 것이다.

이러한 실험을 통하여 물질 자체의 광 발광 특성을 확인할 수 있고 발광 물질로서의 가능성 여부를 확인 하는 것이다. 이러한 광 발광 스펙트럼 측정으로 유기물의 발광 영역을 확인 하여 소자 제작에 적합한 지의 여부를 확인 한 후 발광 물질로 사용하여 유기 전계발광 소자를 제작한다. 그러나 소자 제작 시에는 발광에 필요한 에너지가 빛의 형태가 아닌 전기 형태로 주입된다는 것에서 광 발광과의 차이점이 있다.

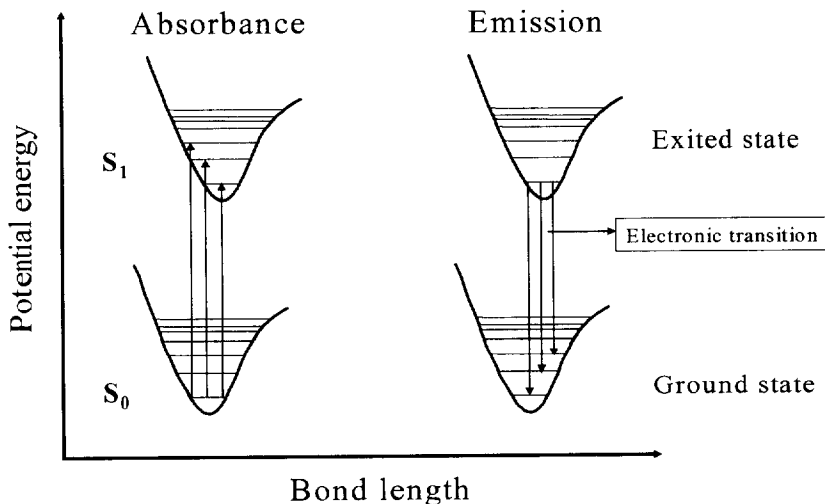


Figure 1. Energy transition model in Morse curve.

2-2. 유기 전계 발광 소자의 구조

유기 전계 발광 소자의 구조를 결정하는 가장 중요한 요소는 발광층 내에서 비발광 과정이 최소화 될 수 있는 방식으로 전자와 정공의 재결합을 조절하는 것이다. 소자에 사용되는 유기 박막의 경우, 전하의 주입과 재결합 과정을 균형 있게 조절하는 것은 매우 어려운 문제이다. 이는 소자 구동 시 발생하는 대부분의 비발광 소멸이 음극 또는 전자 주입 접촉으로부터 발생하기 때문으로 접촉 부분에서 떨어진 곳에서 전하의 재결합이 발생하도록 소자 구조를 설계하는 것이 중요하다. 대부분의 유기 박막은 선택적으로 전자나 정공을 수송하는 특성을 나타내므로 유기 박막은 전자나 정공의 이동도에 따라 음극 또는 양극 계면에서 재결합 영역의 국부화를 발생시키기 쉽다. 이 경우 접촉중 하나의 부근에서 생성되는 여기 상태가 금속 표면에 의해 소멸되기 때문에 발광 효율이 현저하게 감소하게 된다.

이러한 문제의 해결 방안으로 유기 박막에 전자와 정공의 수송 능력을 모두 가지는 양극성 수송 특성을 부여하는 방법으로 전자와 정공 수송 물질 등이 적절하게 혼합된 다 성분 박막을 사용하거나, 정공 수송층과 전자 수송층으로 구성된 이중층 구조를 도입하는 방법이 사용되고 있다. 이러한 방법을 이용하여 이중층 구조를 적용, 높은 효율을 갖는 유기 전계 발광 소자가 보고되었다.^[14,15]

Fig. 2에 유기 전계 발광 소자에 적용되고 있는 4가지의 기본적인 소자 형태를 나타내었다. Fig. 2(a)에 나타낸 단층구조의 소자는 이동도가 빠른 캐리어가 유기 발광층 내에서 여기자를 형성 하지 못하고, 유기물-전극 계면에서 비발광 재결합을 일으키기 때문에 소자의 발광 효율이 현저하게 감소하게 된다. Fig. 2(c)와 (d)에 이중층 구조를 도입한 소자의 형태를 나타낸다.

이러한 구조를 전자 수송이나 정공 수송을 담당하는 물질이 발광 재료로 동시에 사용되기 때문에 발광 층 구성 필요성이 없어 구조가 간단하지만, 유기 재료 간에 발생하는 이동도의 차이 때문에 재결합이 발생하는 위치를 정확하게 제어할 수 없다는 단점이 있다. 이 문제점에 대한 개선 방법으로 전자 수송 및 발광 물질로 Alq_3 와 정공 수송 물질로 TPD(triphenyldiamine)를 각각 사용하여 P. E. Burrows^[16] 등이 제작한 소자가 이중층 구조를 도입하여 제작된 소자 중 대표적인 소자라 할 수 있다. 이 소자에서 정공은 TPD로부터 Alq_3 로 주입되지만, Alq_3 가 정공에 대한 이동

도가 작아 정공은 Alq₃층으로 30~100Å 정도 밖에 확산되지 못한다. 따라서 여기자는 TPD와 Alq₃ 접촉면에서 생성되고, 발광은 Alq₃로부터 발생하게 된다.

Fig. 2(b)는 가장 널리 사용되고 있는 두개의 이중형 구조를 적용한 소자를 나타낸다. 전형적인 구조는 ITO / 정공 수송층 / 발광층 / 전자 수송층 / 금속층으로 구성 될 수 있으며, 전자 수송층과 정공 수송층의 두께를 조절함으로써 재결합 영역을 제어할 수 있다. Kido^[17,18] 등은 삼층형 구조의 형태를 변형하여 여기자 제한층을 적용한 소자를 제작하였다. 여기자 제한층은 발광층에서 생성된 여기자가 재결합 과정을 거치지 않고 비발광 소멸하는 것을 억제하는 역할을 한다. 소자 내에서 여기자 제한층이 적절하게 구성되면 전자 수송층 또는 정공 수송층으로부터 발광이 가능하게 되어 이들 발광의 혼합에 의한 백색광의 생성을 실현할 수 있게 된다.

최근에는 유기 전계 발광 소자의 기본 형태를 바탕으로 소자의 발광 효율을 향상시키기 위한, 보다 더 복잡한 구조의 소자 형태가 제안되고 있으며, 양극으로부터 발광층으로 주입되는 정공의 주입 효율을 향상시키기 위해 CuPc등과 같은 전자 주입층을 적용하는 경우^[19]와 음극과 발광층 사이에 존재하는 전자 주입에 필요한 에너지 장벽을 감소시키는 LiF등을 사용하는 연구^[20]도 진행되고 있다. 또한 본 연구에도 사용한 PEDOT를 정공 주입층(Hole Injection Layer) 재료로 사용하여 ITO위에 도입시킴으로써 정공의 전하의 원활한 주입, 이동도 조절 및 발광층 도입 시 계면간의 좋은 접촉 효과를 나타내도록 하는 연구가 진행되고 있다. ^[21-24]

Cathode
HTL/EML or ETL/EML
ITO
Glass substrate

(a)

Cathode
ETL
EML
HTL
ITO
Glass substrate

(b)

Cathode
ETL
HTL/EML
ITO
Glass substrate

(c)

Cathode
ETL/EML
HTL
ITO
Glass substrate

(d)

Figure 2. Cross sectional diagrams of (a) a single layer OLED, (b) a double heterojunction OLED, and (c) and (d) single heterojunction OLED.

2-3. 유기 전계 발광 소자의 발광 메커니즘

유기 전계 발광 소자는 정공과 전자의 재결합을 통해 발광이 이루어지므로 소자의 구조는 발광 효율을 최대로 할 수 있도록 기능성 물질들의 적층형(multi-layer) 구조로 되어있다. 또한 기판은 ITO가 코팅된 유리를 대부분 사용하지만 특수한 경우 플라스틱 필름 위에 ITO를 코팅하여 구부릴 수 있도록 한 기판을 사용하기도 한다. 기판의 ITO는 일반적으로 양극전극으로 사용되며 전기판에 코팅된 형태로 공급되기 때문에 원하는 패턴을 에칭(etching)하여 사용을 한다. 준비된 ITO 기판 위에 기능성 물질들이 발광 층이나 수송 층으로 형성이 되는데 단분자 유기물 층은 대부분 진공 증착으로 고분자 유기물 층은 스핀 코팅(spin-coating)으로 형성시킨다. 진공 증착에서는 마스크를 이용한 유기물의 패턴을 형성하지만 고분자 유기물의 스핀 코팅의 경우에는 패턴을 형성할 수 없어 컬러화의 문제로 되고 있다. 최근에는 잉크젯 프린팅(ink-jet printing) 방식을 사용한 유기 고분자 발광 물질의 패턴 형성이 연구되고 있으며^[25], 또한 레이저를 이용한 패턴 형성도 어느 정도 가능한 것으로 되고 있다.^[26]

형성된 유기물층 위로 음극이 형성이 되게 되는데 음극은 전자의 주입이 원활히 되도록 하기 위하여 낮은 일함수(work function)를 가지는 금속을 사용하게 된다.^[27] 이러한 전자 주입 특성을 가지는 1~2족 화합물들은 안정도가 낮으므로 알루미늄과 같은 비교적 안정된 금속과 같이 증착 시키게 되며 이때의 1~2족들의 농도는 매우 낮은 편이다. 유기물의 두께는 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 100~200nm 정도로 매우 얇게 형성한다. 또한 표면이 균일하여야 일정한 전계가 형성되므로 흑점(dark spot)의 발생을 줄일 수 있다.

Fig. 3, 4와 같이 소자의 순방향으로 전압이 가해지면 양극인 ITO 전극에서는 유기층의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital) 준위로 정공이 주입이 되고, 음극에서는 유기층의 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위로 전자가 주입되어, 양쪽 전극으로 이동하면 발광층 내에서 여기자를 형성하여 생성된 여기자는 재결합 하면서 빛을 낸다.

따라서 유기 전계 발광 소자의 전류-전압(I-V) 특성에 영향을 주는 중요한 과정은 전하의 주입, 전하의 수송, 전자-정공의 재결합 등이다. 큰 에너지 밴드 갭(energy

band gap)을 갖는 유기 반도체 박막을 사용하는 유기 전계 발광 소자에서는 열평형 상태로 소자 안에 존재하는 전하 밀도는 아주 작으며, 발광에 기여하고 있는 전하는 외부 전극으로부터 주입된 것이다.

전하(carrier)의 주입에 따라 발광 중심이 여기 될 때 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루는 것은 소자의 고 효율화에 있어서 핵심 사항이라고 할 수 있는데, 예를 들어 전자 수송층(Electron Transport Layer : ETL)이 유기 발광층(Emitting Layer : EML)과 음극 사이에 위치하게 되면 음극에서 발광층에 주입된 전자의 대부분은 정공과 재결합하기 위해 양극 쪽으로 이동하게 되지만 정공 수송층을 양극과 유기 발광층 사이에 삽입하게 되면 발광층에 주입된 전자가 정공 수송층과의 계면에 막혀 더 이상 이동하지 못하고 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다. 게다가, 재결합 영역이 전극 계면으로부터 떨어지게 되어 물질의 발광 시 나타나는 공명(resonance)으로부터 음극까지의 거리가 멀어지게 된다.

따라서 공명에 의한 음극의 손상이 줄어들어 발광 효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있으므로, 각 물질을 효과적으로 배치하는 것이 발광 효율을 증가시킬 수 있는 하나의 방법으로 사용이 된다. [28]

이 발광 메커니즘의 각 과정 별로 기술하면 다음과 같다.

(1) 전하 운반자 주입(charge carrier injection) 단계 : 일함수(work function)가 높은 전극을 양극으로 하고 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스(forward bias)를 소자에 인가함으로써 운반자가 계면을 통하여 서로 상이 다른 물질로 이동하는 과정이다.

(2) 전하 캐리어 이동(charge carrier transport) 단계 : 주입된 전자와 정공이 발광층 내에서 전자-격자 상호 작용(electron-lattice interaction)으로 각각 음성 폴라론(negative polaron) 및 양성 폴라론(positive polaron)을 생성한다. 이 때 생성된 폴라론들은 분자들의 사슬을 따라 점프(hopping)를 통해 반대편 전극으로 이동한다. [29]

(3) 여기자 생성단계 : 생성된 폴라론이 반대 전극으로 이동 하다가 사슬내에서 서로 재결합하여 일중항 폴라론 여기자(singlet polaron exciton)를 생성한다.

(4) 발광 단계 : 이들 일중항 폴라론 여기자가 발광 소멸(radiative decay)할 때 폴라론의 여기 에너지가 빛으로 변환 되어 진다.

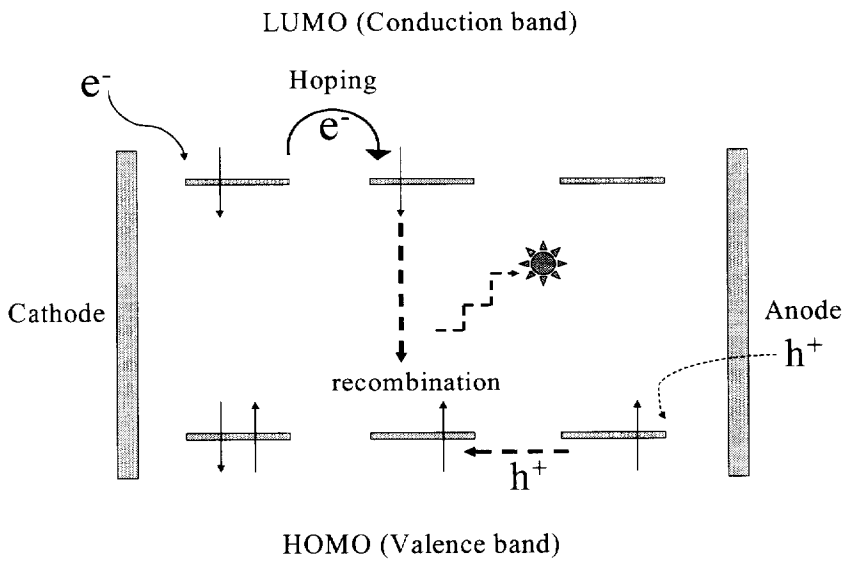


Figure 3. Organic light emitting diode mechanism of band based model.

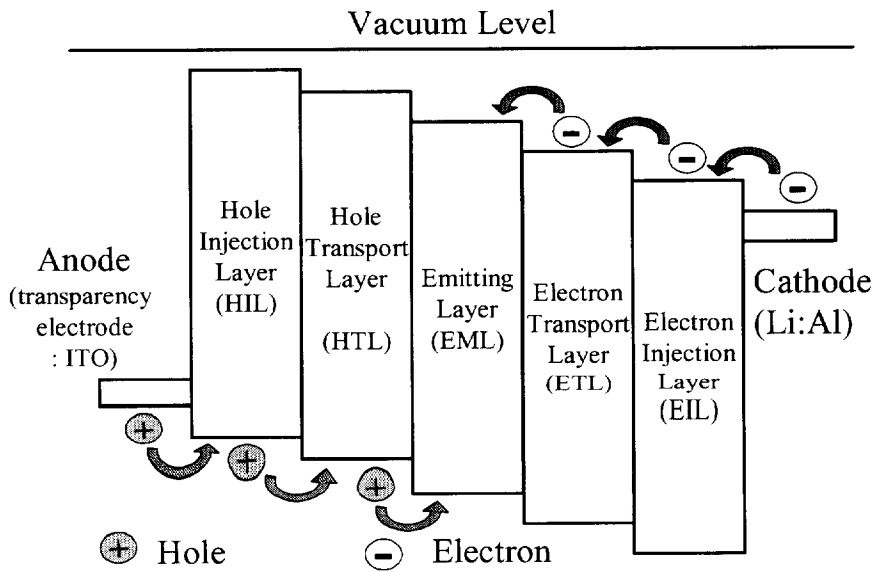


Figure 4. General energy band structure and emission process of the Organic Light Emitting Diodes (OLEDs).

2-4. 유기 전계 발광 소자용 재료

2-4-1. 발광 재료(Emitting materials)

유기 전계 발광 소자에서 발광 재료로 쓰이는 물질들은 낮은 전압에서 소자를 동작시키기 위해 박막의 두께가 1000Å 정도로 매우 얇게 제작 되는데, 불순물을 최대한 제거하여 박막이 균일 하고 핀홀(pin hall)과 같은 결함이 없어야 한다. 불순물이 존재할 경우 소자 동작 시 불순물에 의해 소자의 열화 과정(degradation)이 매우 빠르게 일어난다. 유기물에 경우 몇 번의 승화 정제 과정을 통하여 순도를 높일 수 있지만, 고분자의 경우 합성초기 때부터 매우 깨끗한 환경에서 잘 정제된 단분자를 사용하여야 한다. 고분자의 경우 좋은 박막을 얻기 위해서는 분자량이 어느 정도 높아야 하며, 발광 재료가 빛(특히 자외선), 수분, 산소 등에 강한 성질을 띠고 있는 것일수록 좋다. 또한 발광층에서 발광 전이가 효과적으로 일어나도록 형광 색소 또는 인광 색소를 도핑하기도 한다. 이 경우 주재료(host)에서 생성된 여기자가 도핑된 색소로 효과적으로 전달되도록 하는 것이 중요하다. 유기 단분자는 기능적인 측면에서 크게 host용 물질과 guest용 물질로 나누어진다. 일반적으로 host용 또는 guest용 물질만으로도 빛을 낼 수 있으나 효율 및 휘도가 매우 낮고 각각 분자들끼리 self-packing 현상 때문에 각 분자의 고유한 특성이 아닌 엑시머(excimer) 특성이 함께 나타나기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 가장 이상적인 구조는 host에 guest를 doping하여 발광층을 만드는 것이다. 녹색 발광층으로는 Alq₃가 독보적으로 사용되고 있으며 효율을 높이기 위해서 quinacridone류와 같은 양자 효율이 높은 물질을 도핑 하여 사용한다. 이러한 도펀트(dopant)의 종류에 따라 blue emission에서 red emission까지의 넓은 영역에 걸쳐서 빛을 낼 수 있다.^[30] Dopant를 이용하는 경우에는 host 분자로부터 dopant로 에너지가 전이되어 발광 하는 경우와 dopant 자체에서의 발광하는 경우의 두 가지 메커니즘이 있다.

Host 분자에서 dopant로의 에너지 전이는 host 발광 물질에서 전자와 정공이 만나 형성된 여기자가 dopant와 coulomb 상호 작용에 의해 에너지가 전이되어 dopant가 발광하는 과정(Förster 전이)과 여기자가 dopant 사이에 전자 교환 상호 작용에 의한 과정(Dexter 전이)의 두 가지 경우가 있다. 또한 각각의 다른 색을 내는 발광 물질과 dopant를 분산(dispersion)시켜 소자를 제작할 경우 고 효율의 발광 소자를

얻을 수 있다는 결과가 보고되었다. [30-32]

이상과 같이 유기 전계 발광 소자의 재료로서의 발광 물질은 앞에서 언급하였던 것을 다음과 같이 몇 가지로 정리 하였다.

- ① 발광 재료는 높은 형광 양자 효율을 가져야 한다.
- ② 전극/유기층 또는 유기층/유기층의 계면에서 캐리어 주입을 위한 에너지 장벽이 존재하지 않도록 적절한 이온화 에너지와 전자 친화력을 가져야 한다.
- ③ 핀홀이 없는 균일한 무정형 박막의 형성이 가능해야 한다.
- ④ 결정화를 일으키지 않도록 형태학적으로 안정한 물질이어야 한다.
- ⑤ 소자의 구동 중에 발생하는 줄(jule)열에 의한 형태학적 변화가 없도록 열적 안정성을 가져야 한다.

이러한 여러 가지 유기 전계 발광 소자용 재료와 특징을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Materials of emitting layer

Abbreviation name	$\lambda_{PL \text{ Max}}$ (nm)	color
Alq ₃	519	Green
DMOS-PPV	500	Green
MEH-PPV	590	Orange
CN-PPV	710	Red
Balq	492	Blue
<i>m</i> -PPV	491	Blue
PVK	420	Blue
OXD-D	450	Blue
DCM	620	Red

2-4-2. 정공 주입층 (Hole Injection Layer : HIL)용 재료

정공 주입층으로는 안정성 면에서 매우 우수한 물질인 CuPc가 널리 쓰이고 있지만 고유한 색을 지니고 있기 때문에 풀 칼라(full color) 디스플레이 제작의 경우 문제점이 되고 있다. 따라서 최근에는 가시광 전 영역에서 투명한 PEDOT등을 이용

하여 유기 전계 발광 소자가 제작되고 있다. [33-37] Fig. 5는 대표적인 정공 주입층용 유기 재료들의 구조를 보여주고 있다.

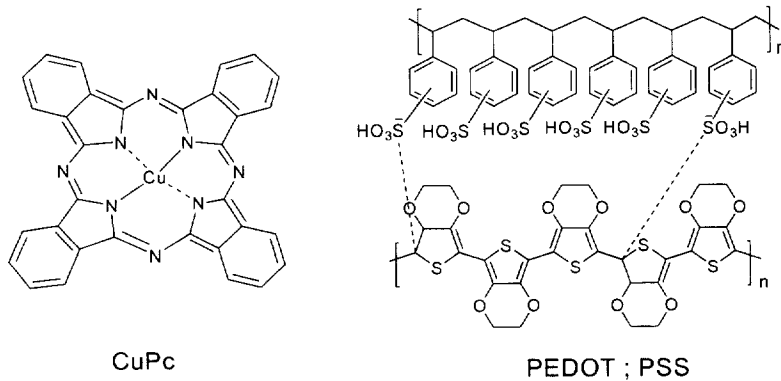


Figure 5. Chemical structure of Hole Injection Materials.

2-4-3. 정공 수송층(Hole Transport Layer ; HTL)용 재료

초기의 정공 수송층 유기물 재료로는 TPD가 흔히 사용되고 있으며, 특히 정공 수송층 유기물 재료는 정공 이동도가 빨라야 하며, 정공 수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화 포텐셜이 정공 주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 가지는 것이 매우 중요하다. 또한 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다. 따라서 전자친화도가 작은 것일수록 좋은 특성을 나타낸다. Fig. 6에 안정성이 뛰어난 대표적인 정공 수송층용 유기 재료의 구조를 나타내었다.

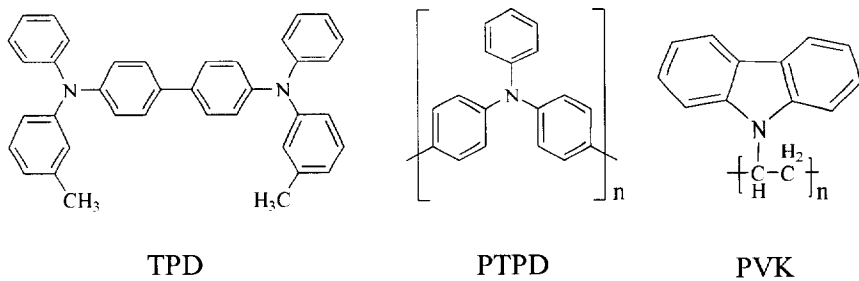


Figure 6. Chemical structure of Hole Transport Materials.

2-4-4. 전자 수송층 (Electron Transport Layer ; ETL) 재료

전자 수송층용 재료로는 상대적으로 전하이동도가 우수한 재료들이 쓰인다. 그 중에서도 Alq₃는 안정성이 뛰어나고 전자친화도가 크기 때문에 가장 좋은 재료로 알려져 있으나 청색 발광 소자에서 색 순도가 떨어지는 단점이 있다. 전자 주입층용 재료로 사용되는 단분자 유기 재료는 특별이 없으나 주로 전자 수송층용 재료와 음극용 재료를 혼합하여 사용하거나 LiF 등과 같은 무기물이 사용된다.

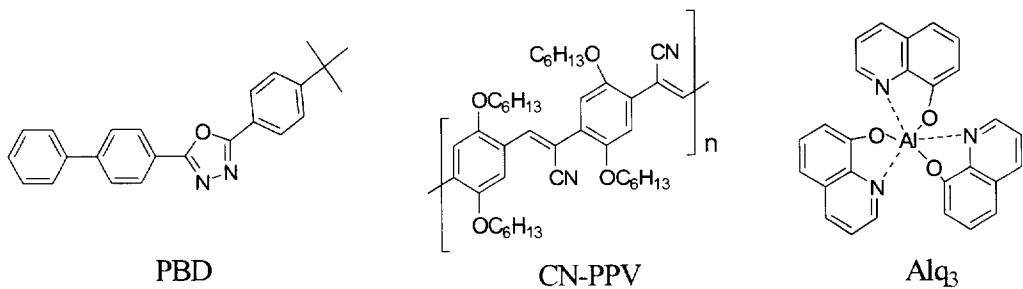


Figure 7. Chemical structure of Electron Transport and Electron Injection Materials.

2-4-5. 전극 재료

양극 전극은 일반적으로 ITO를 사용하며, 음극 전극은 일함수가 낮은 세슘(Cs), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)등과 같은 금속과 일함수는 다소 높지만 안정하고 증착이 용이한 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(Ag)등과 같은 금속의 합금을 주로 사용한다. 다음의 Table 2는 이들 금속의 일함수를 나타내었다. ^[31]

Table 2. Work function of metals commonly used as cathode materials

Cathode	Work function(eV)
Ca	2.8
Ag	4.35
Al	4.2
Cu	4.6
Li	3.4
Ca	2.8

2-5. 박막 제작 방법

저전압에서 구동하기 위한 소자를 제작하기 위해서는 소자의 박막화가 불가피하다. 최근 후막을 이용한 소자의 개발이 진행되고 있지만, 여전히 박막 소자의 성능이 월등한 것으로 보아 후막소자의 성능이 더 이상의 발전이 보이질 않는 한 여전히 유기 소자의 박막화는 계속 진행될 것이다. 유기 박막 소자 제조에 쓰이는 방법은 아래와 같이 여러 가지가 있다.

2-5-1. 진공 증착법

가장 일반적이고 간단한 방법으로서 보통의 경우 10^{-6} Torr 정도의 진공 아래서 고전류를 주입하여 고체의 증발열을 가열하여 기화시켜 기관위에 기화한 원자 또는 분자를 축적시켜 막을 형성 시키는 방법이다. 가열방법은 고융점 금속인 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)등의 보트(boat)에 증착원 물질을 넣고 대전류를 흘려서 가열하는 저항 가열이 일반적이다. Fig. 8은 진공 증착기의 구성도를 나타내었다.

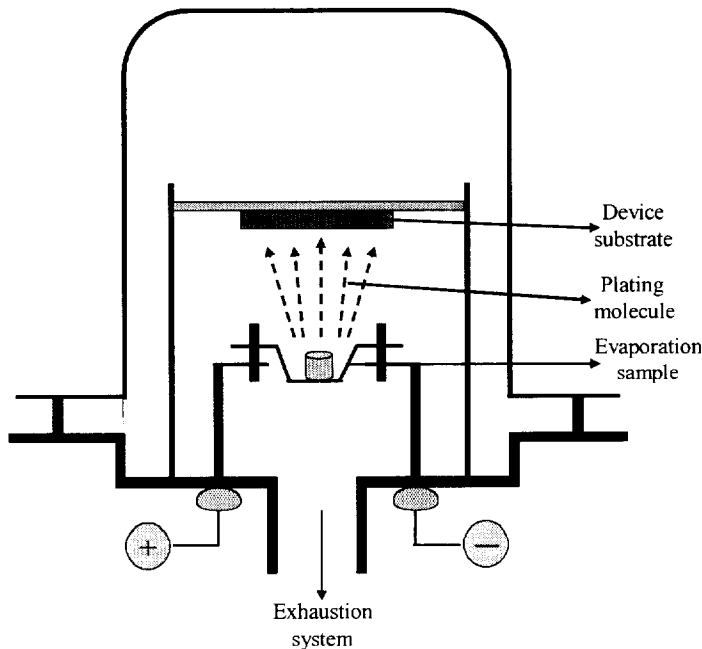


Figure 8. Schematic of physical vapor deposition system.

2-5-2. 스핀 코팅법

스핀 코팅법(spin-coating)은 반도체 기술의 발전과 함께 현재 가장 널리 사용되는 방법이다. 스핀 코팅 공정은 분사(deposition), 회전(spin-up), 정지(spin-off), 증발(evaporation)등 Fig. 9 에서와 같이 4단계 공정으로 나누어져 있다.

분사 공정에서는 박막 형성에 필요한 용액보다 더 많은 양을 기판위에 떨어뜨려서 충분히 막을 형성할 수 있게 하는 것이 중요하다. 회전 공정은 분당 회전 속도(round per minute :rpm)와 용액의 전도에 크게 의존 한다. 정지 공정에서 박막이 얇아질수록 용액의 제거 속도는 감소하는데, 그 이유는 박막의 두께가 얇아질수록 흐름 저항이 증가하고, 비휘발성 성분의 농도가 증가함으로써 점도가 높아지기 때문이다. 증발(evaporation) 공정에서는 용매를 제거하여 원하는 성분을 기판에 형성 시키고 균일한 표면을 형성 한다.

이상과 같은 방법으로 박막을 제작할 경우, 불순물의 영향을 줄일 수 있고 여러 가지 유기 재료가 혼합된 복합막이나 무기물과 유기물의 복합막의 등의 제작이 가능 하며, 막의 조성을 바꾸기가 용이하다. 반면에 유기물의 경우에는 내열성이 낮은 재료는 사용할 수 없다는 점, 박막화 속도가 늦다는 점, 일반적으로 막 형성 초기에는 섬 모양의 도메인(domain)을 형성하고 이를 기초로 차츰 막이 형성되기 전에 균일한 막을 이루기 위해서는 100Å 이상이 필요하므로 수 Å급의 초박막 및 수 μm 의 두꺼운 박 형성의 어렵다는 단점이 있다.

2-5-3. 기타 박막 제작법

(1) Casting methode

유리 판위에 substrate를 올리고 그 위에 solution을 적당하게 올린 뒤 유리 챔버를 씌워 aspirator로 챔버 안의 기압을 떨어뜨려 서서히 용매를 제거하여 박막을 만든다.

(2) Dip-coating methode

Dip-coating의 경우 polymer solution에 기판을 담근 후 꺼내는 시간의 조절을 통해 박막의 두께를 조절할 수 있다.

(3) Doctor Blade

Doctor blade는 기판의 속도와 blade의 압력을 일정하게 유지시킴으로써 박막의 두께를 일정하게 할 수 있다.

(4) Friction transfer technique methode

Hot-plate 위에 quartz plate를 놓고 substrate 위에 polymer disk를 올려놓은 뒤 문질러 코팅하는 방법이다.

(5) Roll to Roll methode

Roller에 polymer solution을 바른 후 기판위에 굴리면서 박막을 형성 하는 방법

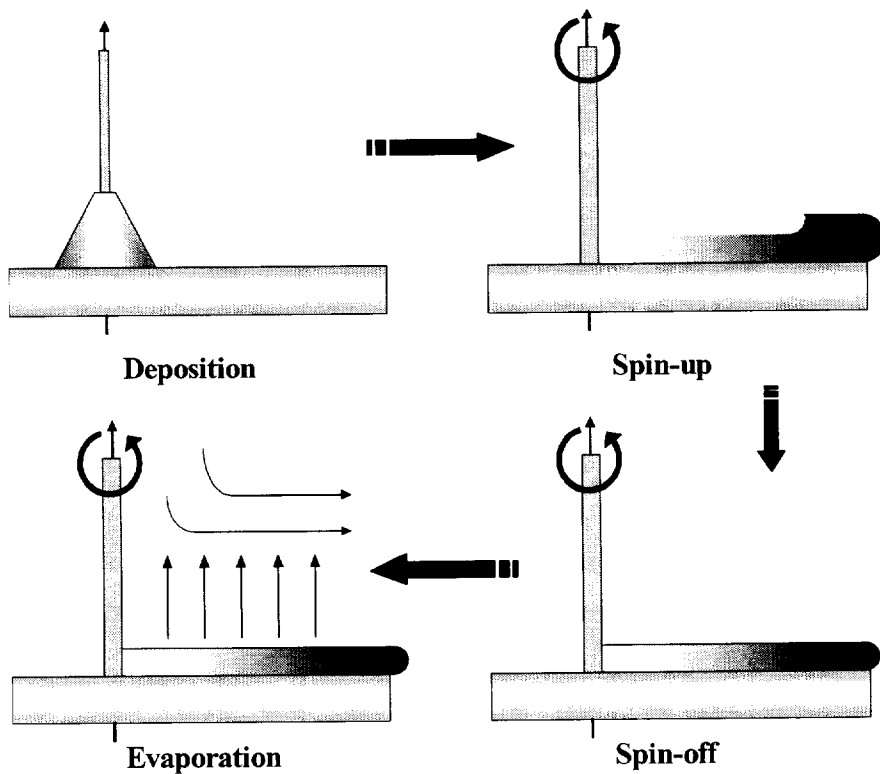


Figure 9. Process of spin-coating methode.

2-6. 도핑(Doping)

도핑이란 전자 받개(산화제)나 전자 주개(환원제)가 poly-conjugated 중합체와 반응하여 전도성이 큰 물질을 만드는데 이러한 반응을 도핑이라 한다. 구조적으로 도핑된 조성은 이온성 화합물이며, 따라서 도핑 과정은 일종의 산화-환원반응이다. 공액계 고분자에 도전성을 주기 위해 공액계의 결합성 π 궤도의 일부에 전자를 보내거나 제거하여 carrier를 만드는 것을 의미한다. 다시 말하면 공액 이중 결합을 가진 유기 고분자 물질은 고분자 주쇄에 새로운 전자를 첨가하거나 혹은 전자를 제거하여 hole분자 내에 불균형을 이루게 하면 전자 궤도가 개방형으로 바뀌면서 전자 이동이 가능하게 된다. 이렇게 새로운 전자를 첨가하거나 제거하는 과정을 도핑이라 한다. poly-conjugated 유기 고분자는 π 전자의 비편재화에 의해 에너지띠가 형성되며 밴드 갭 에너지는 conjugation이 증가함에 따라 감소하게 된다. 먼저 dopant를 전자 받개(산화제)로 할 경우 dopant 분자는 사슬을 산화시켜 polaron(양이온 라디칼)을 만든다. 더 많은 dopant 분자들이 들어감에 따라 사슬은 더욱 산화되며 많은 농도의 polaron이 형성된다. 이 polaron들은 그 농도가 커지면 서로 반응하거나 더욱 이온화되어 bipolaron을 만든다. 이러한 bipolaron들은 사슬을 따라 움직이거나 사슬과 사슬 사이에서 사슬 간 뛰기(hopping)를 일으켜 전기 전도도를 나타내게 된다. 매우 높은 도핑 수준에 이르면 본래 고분자의 전자 구조로 남아 있는 것은 적으며, 전화를 띤 결합들이 고분자 사슬을 따라 중첩되어 기하학적 변형을 일으켜 비어 있는 궤도 함수와 차 있는 궤도 함수 간의 에너지 간격을 점점 줄여주게 된다. 이와 같은 고분자를 산화제로 산화시키면 고분자 주사슬에 비편재화 된 양전하를 형성하게 되며 이를 p-도핑이라 부르고, 환원제로 환원시키면 비편재화 된 음전하가 형성되어 n-도핑이라 부른다.

일반적으로 유기물질에 있어서의 도전성은 단분자, 고분자를 포함하여 전하 이동 착체, 이온 라디칼염, 금속 착체의 부분 산화물 등 전하 이동형 물질 군에서 보인다. 전하 이동의 달성은 carrier 생성을 위한 중요한 조건이다. 여기서 도핑에 쓰이는 물질을 도펀트(dopant)라 하며 무기 반도체에 있어서 dopant와의 사이에서 전하 이동이 일어난다. 즉 고분자에 있어서의 도핑의 본질은 전자 공여체(donor) 또는 전자 수용체(acceptor)의 첨가에 의한 전하 이동 반응이다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 도핑을 시켜 전자를 첨가시키면 환원 생성물은 라디칼 음이온으로서 갭 간의 에너지 상태가 π 결합 내에 있는 두 전자들과 환원에 의해 첨가된 전자를 갖고 있다. 이 상태를 polaron이라고 한다. 같은 자리에 두 번째 전자를 부가하면 bipolaron이라고 하는 di-anion이 형성된다.

Bipolaron은 비공유 전자들을 갖고 있지 않지만 밴드 갭 내의 에너지 준위들이 전자들로 하여금 전도 밴드로 쉽게 여기할 수 있게 하여 전도성을 높인다. 그러므로 반영구적인 자유 전자 상태들이 존재하지 않아도 전도 경로는 생성된다. 한편 산화는 원자가 밴드에서 전자 하나를 제거하여 라디칼 양이온(양성의 polaron)을 형성한다. 산화가 더욱 진행되면 양성의 polaron을 생성한다.

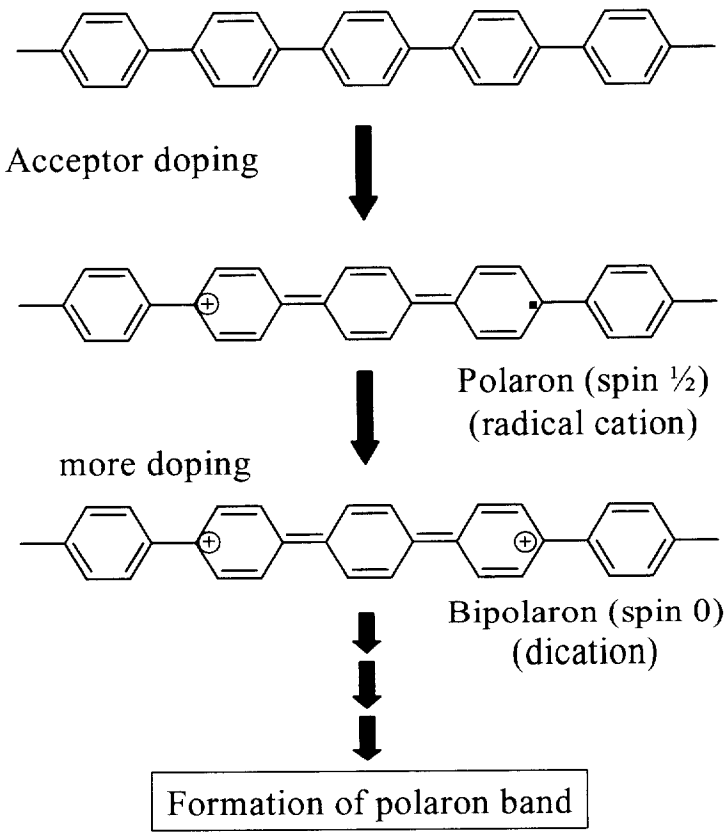


Figure 10. Formation of polaron, bipolaron and polaron band with the doping.

2-6-1. 도핑 방법

도핑의 방법으로는 화학적 도핑(chemical doping), 전기화학적 도핑(electro-chemical doping) 및 이온 주입 등의 물리적 방법 등이 쓰이고 있다. 전하 이동 반응에는 공액계 고분자와 dopant와의 반응 및 전해질 용액에 공액계 고분자를 담가서 전기화학적으로 전해질 이온(dopant)을 도핑 하는 방법으로 전자를 화학적 도핑, 후자를 전기 화학적 도핑이라 한다. 화학적 도핑은 보통 고분자를 dopant의 가스에 노출시킴으로써 혹은 dopant를 함유한 용액에 담금으로써 이루어진다. Dopant의 존재 하에서 모노머를 중합시켜 동시에 도핑을 하는 방법도 이용된다. 전자 주게 혹은 받게로서 작용하는 dopant에는 할로젠(Br_2 , I_2 , IBr 등), 루이스산(AsClO_4), 유기 전자 수용체(tetracyanoethylene, tetracyanoquinodimethylene, 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone, alkali metals (Li, Na 등), 유기 전자 공여체(amine 등)가 있다.

Dopant의 알킬 사슬 길이에 따른 용해도 차이는 다음과 같은 두 가지에 영향이 있다고 예측해 볼 수 있으며, dopant의 알킬사슬의 길이가 길어질수록 무극성 부분인 알킬 사슬이 길어지므로 써 사슬과 용매 간에 충분한 계면 활성제의 역할을 하게 되어 용해도가 증가되었다고 생각된다. 다른 한편으로는 배위 구조에 따른 고분자 사슬의 자유 부피의 차이로 인하여 용해도의 차이가 생겼다고 판단되다. 즉 dopant의 알킬 사슬의 길이가 길어질수록 자유 부피가 커지게 되고 자유 부피의 증가에 의해 solvent의 용매화 능력이 높아져서 가용성이 증가하게 된다고 생각된다. 극소형의 배터리를 제외하고는 아직 실용화 영역에는 도달하지 않았으나, dopant의 종류와 그의 양을 조절하여 전기 전도도를 절연체 영역에서 금속성 영역까지의 넓은 영역에서 제어할 수 있는 점에 착안한 장치, 도핑, 탈 도핑을 이용한 표시 소자(변색스위치)에 적용성이 있다.^[38] 도핑의 방법과 두 물질간의 반응성 등의 차이에 따라 다음 장에 기술한 두 가지의 에너지 이동의 모형이 제안된다.

2-6-2. 도핑 시 여기자 에너지 전달

Fig. 11에 나타난 것과 같이 여기자 에너지 전달에는 뫼르스터 에너지 전달(Föster energy transfer)와 텍스터 에너지 전달(Dexter energy transfer)이 있다.^[39-40]

뫼르스터 에너지 전달은 유도 쌍극자-쌍극자 상호 작용에 의해 일어나는 에너지

전달로, 단일항 여기자 $\rightarrow$ 단일항 여기자 [S(singlet) $\rightarrow$ S]으로 전달되고, 약 100Å의 거리까지 에서도 일어나는 장거리 에너지 전달 과정이다. 이에 반하여 텍스터 (dexter) 에너지 전달은 분자 간 전자의 교환에 의한 여기자의 확산이다. 따라서 인접한 분자 사이의 분자 궤도 함수의 중첩에 의존하며 약 10Å 이하의 단거리에서 일어난다. 이 경우는 전체 스핀만 보존하면 되므로 단일항 여기자 $\rightarrow$ 단일항 여기자 (S $\rightarrow$ S), 삼중항 여기자 $\rightarrow$ 삼중항 여기자 [T(triplet) $\rightarrow$ T] 으로 에너지 전달이 모두 가능하다. 도핑농도가 증가하면 에너지 전달은 잘 일어나지만 높은 농도에서는 발광 효율이 감소하는 농도 소광 현상이 일어난다. 피르스터 에너지 전달을 통한 S $\rightarrow$ S 에너지 전달은 형광 색소의 농도가 약 1%에서 최대가 되고, 텍스터 전달을 통한 T $\rightarrow$ T로의 에너지 전달은 약 6%정도의 도핑 농도에서 최대가 된다. ^[41-44]

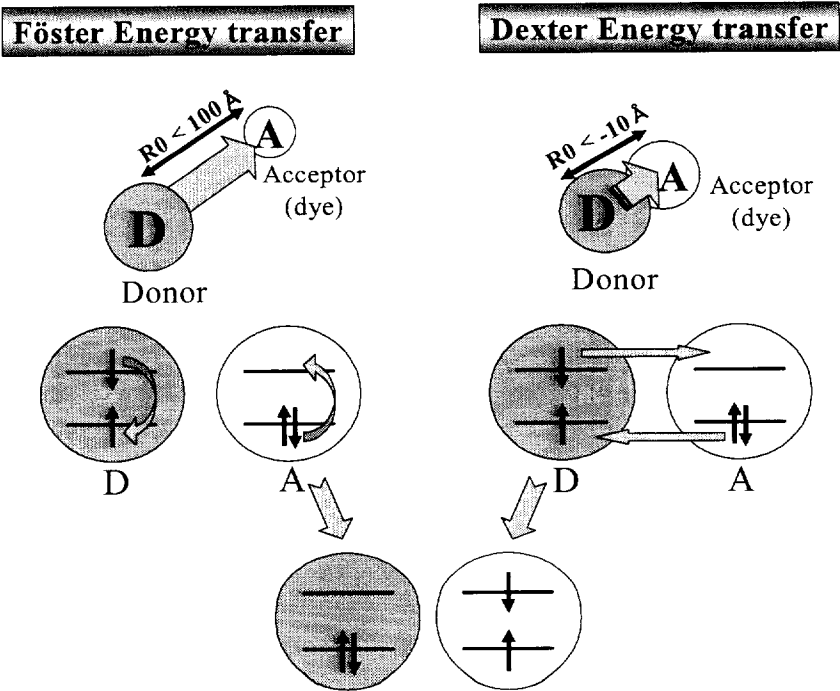


Figure 11. Schematic of the two energy transfer models.

2-7. 유기 전계 발광 소자의 전계 발광 효율

유기 전계 발광 소자의 발광 효율은 내부 양자 효율(internal quantum efficiency), 외부 양자 효율(external quantum efficiency) 및 소비 전력 효율(power efficiency 또는 luminescence efficiency)의 문제를 고려해야 한다. 내부 양자 효율은 전극으로부터 주입된 운반자 수에 대하여 소자 내부에서 발생한 광자 수로 주어진다. 내부 양자 효율 (η_i)을 회로 내에 흐르는 전자 수에 대한 소자 내에서 형성된 여기자 수의 비($\eta_{\text{injection}}$)와 소자 내에서 형성된 여기자 수에 대한 생성될 일중항(single state) 여기자 수의 비($\eta_{\text{recombination}}$) 및 일중항 여기자 수에 대한 발광에 소요된 여기자 수의 비 ($\eta_{\text{fluorescence}}$)의 식(1)에 나타내었다.

$$\eta_i = \eta_{\text{injection}} \times \eta_{\text{recombination}} \times \eta_{\text{fluorescence}} \dots \dots \dots (1)$$

$\eta_{\text{injection}}$ 은 전극으로부터 주입된 전자와 정공이 유효하게 재결합에 의해 소비되는 정도를 나타내는 인자이고, 어느 쪽이든 운반자가 지나치게 소자에 주입되어 재결합에 관여하지 않는 경우는 1.0보다 작게 된다. 그러므로 다층 구조를 적용하면 전자와 정공의 균형이 용이하게 맞출 수 있으므로 $\eta_{\text{injection}}$ 의 값을 높일 수 있다.

외부 양자 효율은 소자 내에서 발광되는 빛이 계면에서 굴절 및 반사되며 또 일정 각도에서만 측정 되는 관계로 내부 양자 효율 보다 그 값이 크게 떨어진다. 발광 소자에서 방출되는 빛이 등방성을 갖고 계면에서의 간섭 효과를 무시하면 측정되는 빛과 발광층 내에서 방출되는 빛의 세기는 발광 물질의 굴절율(n)에 의해 결정 되어진다. 그러므로 식(2)처럼 나타낼 수가 있다.

$$L_{\text{output}}^{\text{ext}} = \frac{L_{\text{output}}^{\text{int}}}{2 \pi n^2} \dots \dots \dots (2)$$

발광층에 쓰이는 유기 재료의 굴절율은 약 1.63이기 때문에 외부 양자 효율은 약 20%가 된다. 이것은 발생한 빛의 80%는 소자 또는 유리 기판을 거치며 소실되기 때문이다. 소비 전력 효율은 주입된 전력의 세기(P_i)와 휘도(L)로 표시할 수 있고 또한 휘도(L)에 전류 밀도(J)를 나누어주어 단위 전류밀도 당 휘도 값으로 효율을 계

산해 낼 수 있다. 이를 식으로 나타내면 다음 식(3),(4) 와 같다.

$$\eta \text{ [lm / W]} = \frac{L \text{ [cd / m }^2 \text{]}}{P_i \text{ [W / m }^2 \text{]}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\mu \text{ [cd / A]} = \frac{L \text{ [cd / m }^2 \text{]}}{J \text{ [A / m }^2 \text{]}} \dots \dots \dots (4)$$

소비 전력 효율은 구동 전압에 의존 한다. 그러므로 소비 전력 효율을 높이기 위해서는 저전압 및 전류 밀도에서 높은 휘도의 세기를 보여야 한다. 유기 전계 발광 소자에서 소비 전력은 중요한 문제점으로 지적되고 있는 사항이다.

2-8. 순환 전압 전류 (Cyclic Voltammetry : CV)

현재 유기 전계 발광 소자에 필요한 신물질의 합성과 이를 이용한 장치 구성, 구동전압 및 휘도에 관한 연구는 활발하지만, 발광 물질의 전기적 특성인 이온화 준위 (ionization potential), 전자 친화도(electron affinity), 밴드 갭(band gap)에 관한 연구는 활발히 진행되고 있지 않은 상황이다. 유기 전계 발광 물질들을 발광 장치로 구성할 때 작용되는 중요한 인자는 각 물질의 이온화 준위와 전자 친화도이다. 이때 전자 친화도는 전자 수송층이며, 이온화 준위는 정공 수송층으로 작용한다. 그리고 주입된 운반자는 이온화 준위와 전자 친화도와의 차인 밴드 갭에 의해 유기 전계 발광 소자의 조도로 나타낸다. 따라서 효율적인 유기 전계 발광 소자를 구성 하려면 발광 장치에 이용된 각 물질들의 이온화 준위와 전자 친화도 값을 알아야 한다. 이러한 이온화 준위와 전자 친화도의 측정 방법으로 분광학적 방법과 전기 화학적 방법이 있다.

분광학적 방법은 자외선 광전자 분광기(ultraviolet photoelectron spectroscopy : UPS)를 이용하여 이온화 준위를 측정 한 후, 자외선 분광기(ultraviolet spectroscopy)를 이용하여 밴드 갭을 측정한 다음, 이온화 준위에서 밴드 갭을 뺌으로서 전자 친화도를 구할 수 있다. 그러나 분광학적 방법은 시료 상태에 따라 큰 영향을 받는다. UPS의 이온화 준위는 필름의 표면 상태에 따라 ± 0.2eV의 오차를 가지며, UV의

밴드 갭은 용매에 의한 안정화(단파장으로 이동)와 시료의 들뜸 안정화(장파장으로 이동)가 나타날 경우 50nm($\pm 0.2\text{eV}$)이상의 오차를 발생 한다. 따라서 분광학적 방법에 의한 전자 친화도는 $\pm 0.4\text{eV}$ 이상의 오차를 발생할 수 있다. 또한 UPS는 고가이므로 구비하기가 어렵다는 단점이 있다.

또 하나의 방법인 전기 화학적 방법은 순환 전압 전류(cyclic voltammetry)가 있으며, 이는 일반적으로 산화-환원 반응의 속도와 메커니즘(mechanism) 연구, 특히 유기 및 금속-유기의 연구에 많이 이용되어 있다. 또한 이온화 준위와 전자 친화도를 나누어 구하지 않고 동시에 구할 수 있다는 장점이 있으며, 이온화 준위와 전자 친화도 및 밴드 갭을 구하는 방법은 다음과 같다. 순환 전압 전류법에서 얻어진 볼타모그램(voltammogram)에서 산화 반응이 시작하는 지점과 환원 반응이 시작되는 지점을 구한 후, UPS에 대한 순환 전류(SCE 기준전극)의 보정값 4.8eV를 더함으로써 이온화 준위와 전자 친화도를 구할 수 있다. 또한 밴드 갭은 산화 반응이 시작되는 지점에서 환원 반응이 시작되는 지점을 빼준 값이다. 그러나 전기 화학적 방법에는 다음과 같은 여러 가지 문제점이 있다.

첫째, 전기 화학적 방법은 시료가 용매에 녹아야 측정이 가능하다. 그리고 전기 화학적 유기 용매에 녹는 유기 전계 발광 물질은 많지가 않아 분석할 수 있는 물질이 한정되어 있다는 것이다.

둘째, 전기 화학적 방법에 필요한 물질의 농도는 $10^{-3} \sim 10^{-6}\text{M}$ 정도로 하여야 하는데 그만큼 합성 시료의 양이 많아야 한다.

셋째, 혼합 유기물의 경우 물질간의 겹침이 나타나 정확한 분석이 어렵다.

2-9. Drift mobility 이론

2-9-1. 빛에 의한 전하생성 과정

컨쥬게이션 고분자(conjugation polymer)는 sp^2 혼성궤도를 이루며 공유 결합하고 있다. 결합축과 평행을 이루는 강한 결합인 σ 결합과 결합 축과 수직인 p궤도의 π -전자(π)들이 서로 약한 결합을 하고 있다. 즉 비편재화 된 π 결합을 갖고 있다. 이 결합은 외부의 에너지를 받으면 HOMO에 있는 π 전자가 LUMO 상태로 가면서 anti- π electron(π^*)이 되고, 결합이 끊어지게 된다. 이렇게 생성된 electron hole pair들은 솔

리톤(soliton) 이나 폴라론(poaron)의 형태로 고분자의 사슬을 따라서 이동할 수 있다. Fig. 12는 대표적인 conjugated system인 poly-acetylene이 빛을 받아 π 결합이 끊어지고, 전하가 발생하는 과정을 보여주고 있다. [45,46]

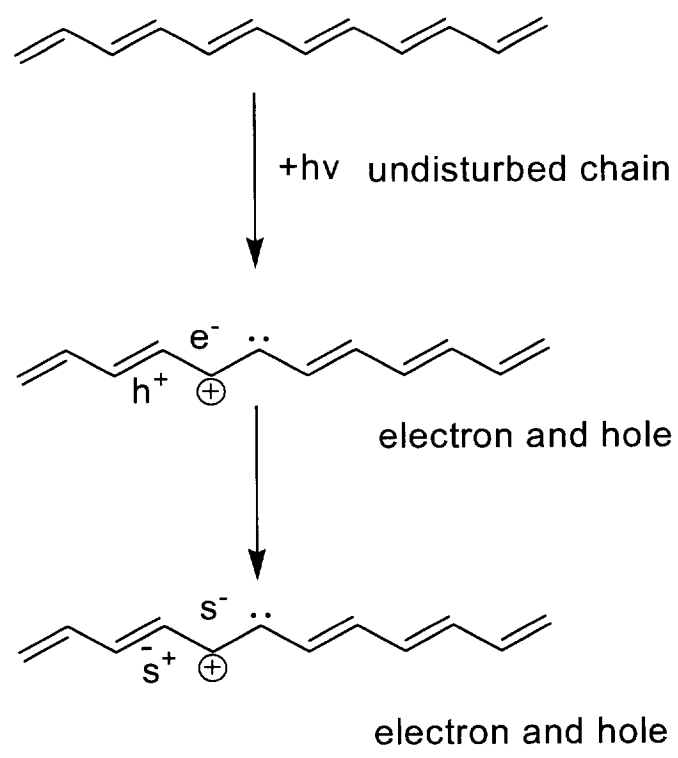


Figure 12. Formation process of carrier by photo (trans-polyacetylene).

2-9-2. Time-Of-Flight (TOF)의 원리

TOF는 한쪽 전극에서 빛에 의해 발생한 전하가 반대쪽 전극으로 이동할 때 생기는 전류(transit current)를 측정하여 반대편까지 이동하는데 걸리는 시간 즉, transit time을 측정하여 각각의 전하의 이동도(mobility) 및 전하 이동의 분산을 알아내는 방법이다.

Fig. 13은 TOF장치의 개략도이다. 일함수가 낮은 반투명한 Al 전극을 음극 (cathode),

일함수가 높은 ITO를 양극(anode)으로 하여 시료의 양단에 진공 증착 또는 용액의 형태로 spin coating 한다. 이렇게 준비된 device의 양단에 역 바이어스를 걸면 시료 내부에 전하의 공급을 막으면서 전기장을 걸어 줄 수 있다. 이때 Al 전극에 빛을 가하면 시료의 표면에서 홀과 전자가 생성되고 시료 내부의 전기장에 의해 전자는 Al 전극으로 홀은 시료를 가로질러 ITO 전극 쪽으로 이동한다. 이때 저항을 통해 Fig. 14에 나타낸 것과 같이 transient current의 시간에 따른 변화를 관측함으로써 transit time을 구할 수 있는 방법이다.

식(5)에 나타낸 이동도는 단위 전기장 당 carrier의 유동속도(drift velocity)로 정의된다. d 는 전하가 이동한 거리 즉 시료의 두께, V 는 전하의 이동을 야기 시키기 위해 걸어준 양단간의 전압, t_t 는 통과 시간(transit time)이며,

$$\mu = \frac{|v_d|}{E} \dots \dots \dots (5)$$

이때 유동속도 $v_d = \frac{d}{t_t}$, 전기장은 $E=V/d$ 임으로 식(6)에 나타낸 것과 같이 이동도를 구할 수 있다.

$$\mu = \frac{d}{t_t \cdot E} = \frac{d^2}{t_t \cdot V} \dots \dots \dots (6)$$

TOF 방법에는 detection 저항과 transit time의 크기에 따라 2가지로 볼 수 있다. 하나는 current mode 이고, 다른 하나는 integration mode 이다. [47,48]

Current mode는 detection 저항이 작은 경우로 회로의 RC시상수가 transit time 보다 매우 작을 경우 측정하는 방법이고, integral mode는 RC시상수가 transit time보다 매우 큰 경우이다.

본 실험에서 사용한 방법은 빛을 받은 직후와 흡수되는 전류 형태의 왜곡을 줄이기 위해 current mode를 사용하였다.

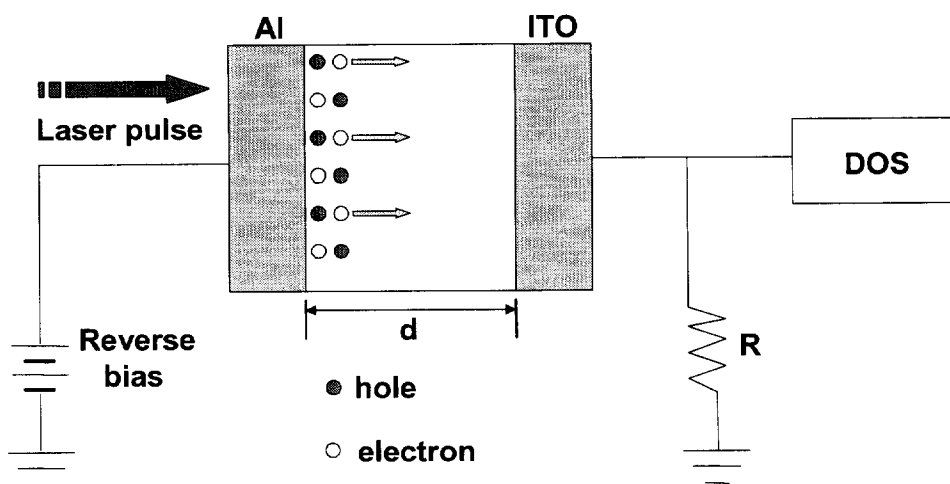


Figure 13. Schematic of TOF measurement principle.

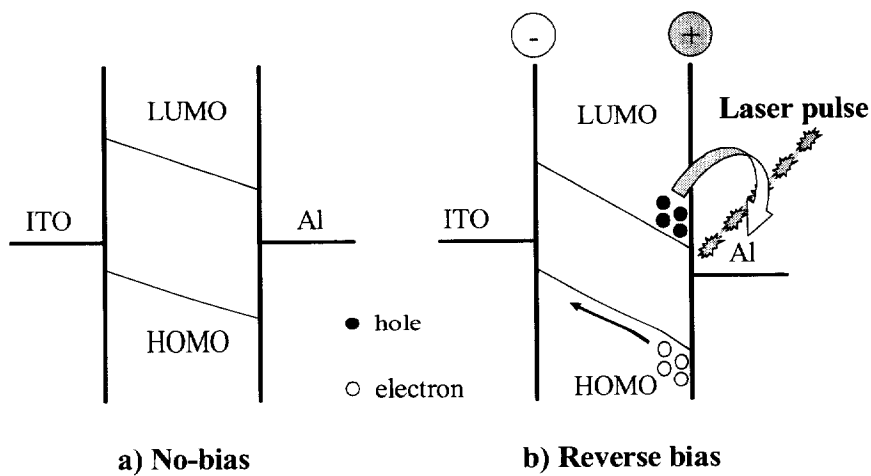


Figure 14. Flowing of transit current depend on band diagram.

3. 실험

3-1. 박막 재료

본 연구에 도핑 물질 및 유기 전계 발광 물질로 사용한 bi-phenyl기를 기본 구조를 가진 단분자(monomer) 3종과 고분자(polymer) 3종은 실험실에서 직접 합성하여 사용 하였다.

발광 및 고분자 매트릭스(matrix) 재료로 사용한 분자량 1,000,000이상의 PVK와 전자 수송 재료 및 발광 재료로 쓰인 Alq₃는 Aldrich사 제품을 사용하였다. 정공 주입 재료로는 PEDOT:PSS (Baytron P, Al 4083, Starck GmbH, Leverkusen, Germany)를 사용 하였다.

고분자 매트릭스 재료로 사용한 PVK는 1978년도에 M. Hantano와 K. Tanikawa가 PVK를 처음 합성 하였고,^[49] 이 물질에 대한 본격적인 연구는 Regensburger와 R.H. Partidge로부터 시작되었다.^[50]

일반적으로 알려져 있는 PVK의 특성은 다음과 같다. 에너지 갭은 약 3.5eV (344.4nm)이며 이온화 에너지(IP)와 전자 친화도(EA)는 5.4eV와 1.9eV 이다. PL파장과 EL의 최대 파장($\lambda_{\max}$)은 420nm이며 UV-visible 흡광도의 최대 파장($\lambda_{\max}$)은 265nm, 295nm와 350nm에서 나타난다. 또한 glass-transition temperature(Tg)가 250°C로서 열적으로 안정 하며, 박막화가 용이하다는 장점을 지니고 있다. 그리고 Dr. Regensburger에 의해 정공 수송 물질로서의 가능성이 보고되었으며,^[51] 그 뒤 Dr. Kryszewski^[52], Dr. Szymanski, Dr. Labes^[53]의 보고서에서 charge decay 와 time-of-flight 방법을 이용하여 측정 한 결과 정공(hall)의 이동도(mobility)는 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이며, 전자(electron) 이동도(mobility)는 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 나타났다.

이를 통해 정공 수송 재료로 우수한 물질임을 알려지기 시작했으며, 그 후 많은 연구 자들에 의해 도핑 메커니즘에서 매트릭스 재료로 연구 되어지는 등 많은 연구가 이루어 지고 있다. 그러므로 본 연구 에서도 정공 수송 재료 및 발광, 도핑 매트릭스 물질로 선택하여 실험 하였다.

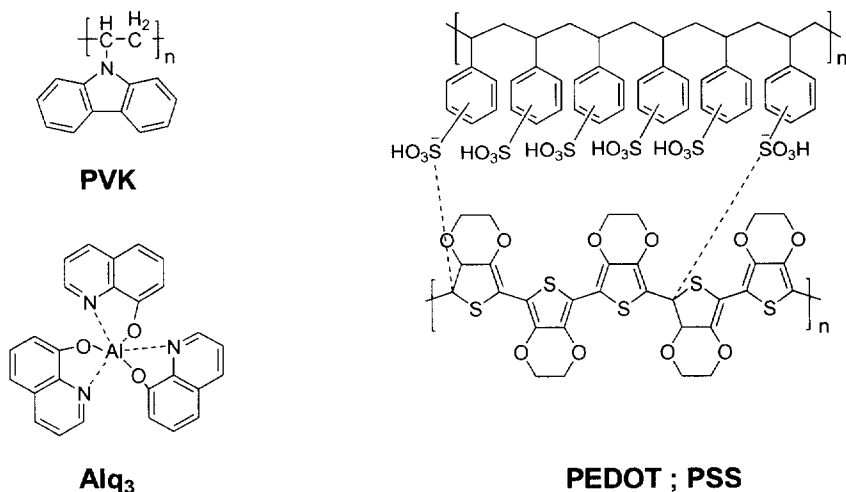


Figure 15. Chemical structure of materials in study.

3-2. 단분자 및 고분자의 합성

3-2-1. 합성 시약

합성에 사용된 시약인 4,4'-Biphenol(97%), Methoxymethyl chloride(97%), Sodium hydride (in mineral oil)(60%), Butyllithium(2.5M solution in hexanes), 1,4-Dichloromethyl benzene(98%), Triphenylphosphine(99%), Fluorene(98%), 1-Octylbromide(99%), Tetra butylammonium bromide(99%), *p*-Formaldehyde(95%), Hydrogen bromide(30% solution in CH₃COOH), 4-Methoxyphenol(99%), 2-Ethylhexylbromide(95%), Sodium ethoxide (21wt% solution in ethanol), Benzylbromide(98%), tert-Butylbenzoylchloride(99%), 4-Methylcyanobenzene(97%), Sodiumazide(97%), Ammoniumchloride(99%), Carbontetra chloride(97%), N-bromosuccinimide(98%), Azobis(isobutyronitrile)(99%), Bromomethyl benzene triphenylphosphonium(99%), Cyanomethylbenzene(99%), Ammoniumhydroxide(1M solution in MeOH)(99%)등은 Aldrich Chemical Co., Inc.제품의 특급 시약을 사용하였다.

용매로는 N,N-Dimethylformamide(DMF)(99%), Ethyl alcohol(EtOH)(95%), Hexane (95%), Methyl alcohol (MeOH)(95%), Tetrahydrofuran (THF)(95%), Chloroform (CHCl₃) (95%), Dichloromethane (CH₂Cl₂)(95%), Ethylacetate(95%), Ether(99%), Pyridine(99%), 기타 재료로 Magnesiumsulfate anhydrous(MgSO₄)(99%), Sodium hydroxide(NaOH)(99%),

sodium Hydrogencarbonate(CHNaO_3)(99%), Potassium carbonate (K_2CO_3)등은 Junsei Chemical Co., Ltd.의 제품을 정제 없이 사용하였다.

3-2-2. Biphenyl 고분자 중간체 합성

3-2-2-1. 4,4'-Bis-(methoxymethoxy)biphenyl 중간체 합성 (1)

삼구 둥근 바닥 플라스크에 0°C 이하의 질소분위기 하에서 NaH와 DMF의 혼합액을 넣은 뒤 4,4'-biphenol(3.72g, 0.02mol)을 천천히 적하(dropping)한 후, 0°C 이하의 온도를 유지하면서 30분간 교반한다. methoxymethyl chloride(3.65mL, 0.048mol)를 DMF에 희석시킨 용액을 천천히 적하하고 실온에서 5시간 동안 교반 한 후 증류수(H_2O)를 넣어 반응을 종료시킨다. ether로 유기물 층을 분리한 후 MgSO_4 로 건조하고 ether를 제거하였다. hexane과 ethylacetate로 수회 반복 재결정을 하여 65% 수율의 흰색 고체 결과물을 얻었다.

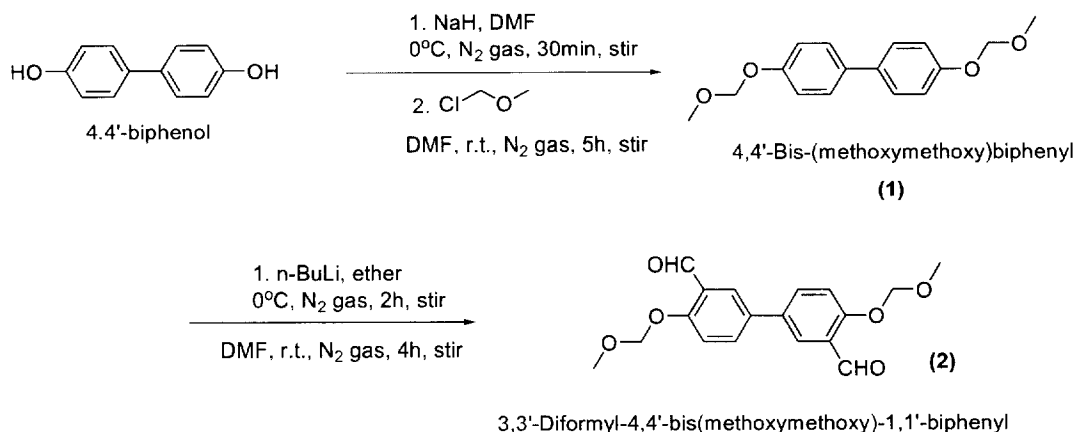
$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 3.3897(\text{s}, 6\text{H}), 5.2135(\text{s}, 4\text{H}), 7.0708\text{--}7.0923(\text{d}, 4\text{H}, J=0.0215)$

3-2-2-2. 3,3'-Diethyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (biphenyl - intermediate)의 합성 (2)

삼구 둥근 바닥 플라스크에 4,4'-Bis-(methoxymethoxy)biphenyl(1)(2.7g, 0.01mol)와 ether에 넣고 교반하면서 질소 분위기 상태에서 n-BuLi(2.5M in hexane, 9mL, 0.022mol)을 천천히 주입한다. 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 0°C 까지 냉각시키고 DMF(1.85mL, 24mmol)을 천천히 주입한다. 주입이 끝난 후, 실온까지 온도를 올려 4시간 동안 교반하고 포화 NH_4Cl 수용액 50mL를 넣어 반응을 종료시킨다.

Ethylacetate로 유기물을 분리하고 MgSO_4 로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거한다. ethylacetate와 hexane으로 수회 재결정을 하여 50% 수율의 연 노랑색 고체 결과물을 얻었다.

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : 3.4599(\text{s}, 6\text{H}), 5.4162(\text{s}, 4\text{H}), 7.3927\text{--}7.4147(\text{d}, 2\text{H}, J=0.0220), 7.9331\text{--}7.9395(\text{d}, 2\text{H}, J=0.0064), 7.9615\text{--}7.9899(\text{dd}, 2\text{H}, J=0.0064, J=0.0064), 10.4417(\text{s}, 2\text{H})$



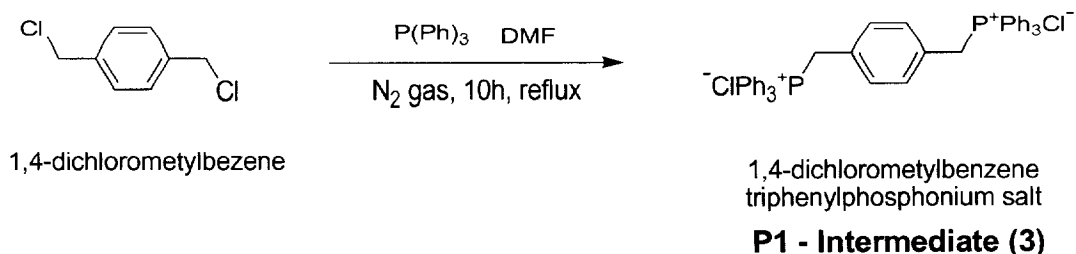
Biphenyl - Intermediate

Scheme 1. Synthetic scheme of biphenyl intermediate.

3-2-2-3. 1,4-Dichloromethylbenzene triphenylphosphonium salt (P1-intermediate)의 합성 (3)

삼구 둥근 플라스크에 1,4-dichloromethylbenzene(9g, 0.05mol)을 DMF에 완전히 녹인 후 실온에서 질소 분위기 상태에서 triphenylphosphine (30.4g, 0.11mol)을 천천히 넣는다. 100°C에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시킨다. 일구 삼각 플라스크에 차가운 ether 500mL를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 수율을 95% 수율로 얻었다.

¹HNMR(DMSO, ppm) : 5.14-5.18(d, 4H, J=0.04), 6.81(s, 4H), 7.66-7.92(m, 30H)



Scheme 2. Synthetic scheme of P1-intermediate.

3-2-2-4. 9,9'-Di-n-octylfluorene의 합성 (4)

삼구 플라스크에 Fluorene(8g, 0.05mol)과 DMSO의 혼합액을 넣은 뒤 질소 상태에서 tetrabutyl ammonium bromide(TBAB)과 50wt%의 NaOH 수용액을 넣고 교반한다. 완전히 용해된 후 1-octylbromide(19g, 0.1mol)를 넣고 실온에서 2시간 동안 교반한 후 차가운 얼음물에 반응물을 부어 반응을 종결 시킨다. ether로 유기물 층을 추출한 후, MgSO₄로 건조하고 필터 후 ether를 제거하였다, 이 결과물을 hexane으로 flash chromatography를 하여 끈기가 있는 투명한 액상의 결과물을 92%의 수율로 얻었다.

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.45-1.02(m, 30H), 1.32-1.35(m, 4H), 7.23-7.45(m, 8H)

3-2-2-5. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene의 합성 (5)

삼구 플라스크에 9,9'-di-n-octylfluorene(4)(7.8g, 0.02mol)과 paraformaldehyde를 넣고 교반한다. 질소 분위기 상태에서 HBr(30% solution in CH₃COOH)를 천천히 투입하고 60℃에서 24시간 동안 교반한다. 반응 종료 후 온도를 실온까지 떨어뜨리고, 찬 얼음물에 천천히 투입하여 반응을 종결 시킨다. chloroform으로 유기물을 추출하고, 중화시키기 위해 포화 NaHCO₃ 수용액과 소금물로 여러 번 세척하였다. 그 뒤 물로 3회 세척한 후 MgSO₄로 건조한다. 필터 후 chloroform을 제거하고 hexane으로 flash chromatography를 하여 끈기가 있는 투명한 액상의 결과물을 88%의 수율로 얻었다.

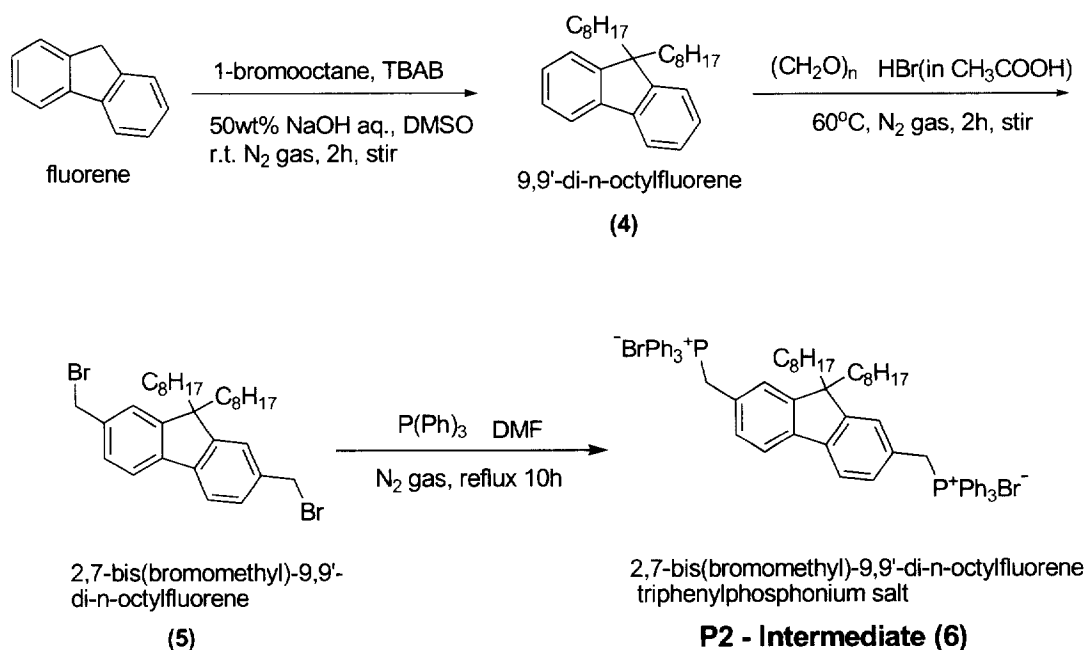
¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.51-1.11(m, 30H), 1.35-1.42(m, 4H), 4.62(s, 4H), 7.32-7.48(d, 4H), 7.61-7.66(d, 2H)

3-2-2-6. 2,7-Bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene triphenylphosphonium salt (P2-intermediate)의 합성 (6)

삼구 플라스크에 2,7-bis(bromomethyl)-9,9'-di-n-octylfluorene(5)(5.8g, 0.01mol)을 넣고 DMF를 이용하여 완전히 녹인 후 triphenylphosphine(5.7g, 0.022mol)을 천천히 넣고, 100℃에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시킨다. 차가운 ether 500mL를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 결과물을 92%의 수율로

얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (DMSO, ppm) : 0.78–1.19(m, 30H), 1.46–1.50(m, 4H), 5.28–5.32(d, 4H), 6.91–6.93(d, 2H), 7.09(d, 2H), 7.63–7.93(m, 32H)



Scheme 3. Synthetic scheme of P2-intermediate.

3-2-2-7. 1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene의 합성 (7)

4-Methoxybenzene(12g, 0.05mol)을 아세톤에 녹인 후 질소 분위기 하에서 potassium carbonate(10.4g, 0.075mol)를 넣어 준다. 30분간 환류한 후 2-ethylhexyl bromide을 천천히 주입하고 12시간 동안 환류 한다. 반응이 종료되면 온도를 실온까지 냉각시킨 후 필터하고 용매를 제거한다. 실리카겔로 충전 된 컬럼관을 이용하여 hexane으로 용출시켜 투명한 액상의 결과물을 80%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 0.9344–0.9747(m, 6H), 1.3221–1.5909(m, 8H), 1.7146–1.7898(m, 1H), 3.7822(s, 3H), 3.8340–3.8360(d, 2H), 6.8598–6.8652(d, 4H, $J=0.0054$)

3-2-2-8. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene의 합성 (8)

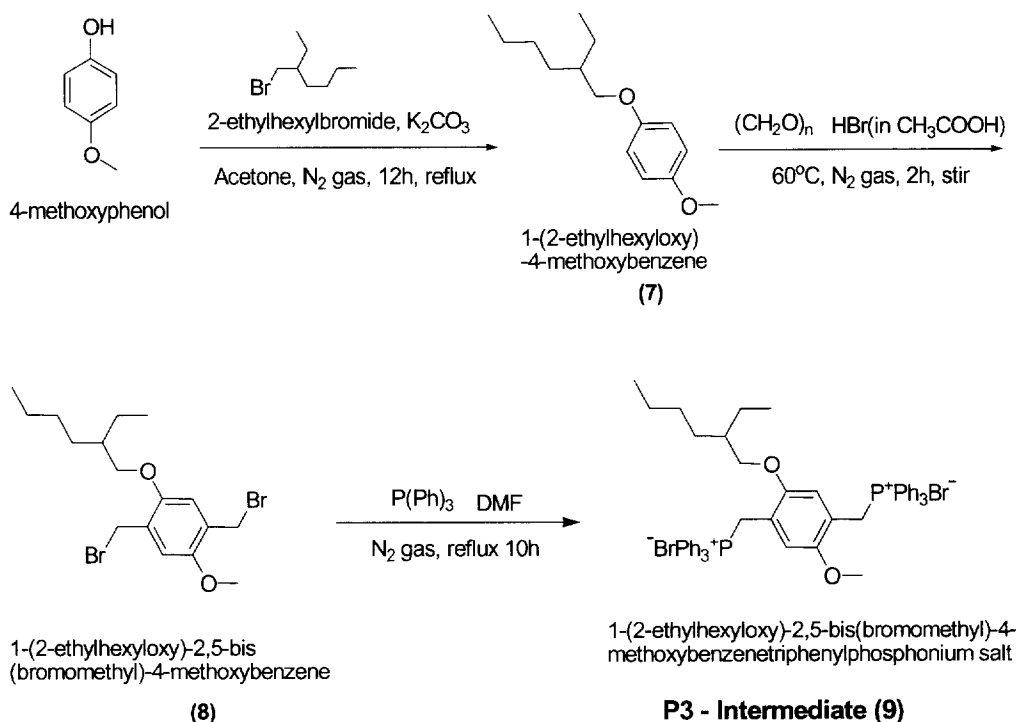
1-(2-Ethylhexyloxy)-4-methoxybenzene(7)(10g, 0.0424mol)과 para-formaldehyde (6.4g, 0.21mol)의 혼합물에 질소를 주입하면서 hydrogenebromide (30wt% solution in acetic acid, 20.24mL)을 천천히 주입한다. 12시간 동안 60℃에서 교반한 후 실온까지 냉각시키고 얼음물에 천천히 붓는다. Dichloromethane으로 추출한 후 포화 NaHCO₃ 수용액과 소금물로 세척하고 마지막으로 물로 수회 세척한 후 MgSO₄로 건조한다. 용매를 제거한 후, ethylacetate와 hexane의 혼합 용매로 flash chromatography를 하여 흰색 결과물을 82%의 수율로 얻었다.

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 0.9146-0.9516(m, 6H), 1.3232-1.3427(m, 4H), 1.4240-1.5758(m, 4H), 1.7250-1.7848(m, 1H), 3.8639(s, 3H), 3.8733-3.8867(d, 2H), 4.5298(s, 4H), 6.8588-6.8669(d, 2H, J=0.0081)

3-2-2-9. 1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene triphenyl phosphonium salt (P3-intermediate)의 합성 (9)

1-(2-Ethylhexyloxy)-2,5-bis(bromomethyl)-4-methoxybenzene(8)(8.2g, 0.02mol)을 DMF에 완전히 녹인 후 triphenylphosphine(10.5g, 0.04mol)을 천천히 넣고, 100℃까지 승온한다. 100℃에서 10시간 동안 교반한 후 실온까지 냉각시키고, 차가운 ether 500mL를 교반하면서 반응물을 천천히 떨어뜨리면 서서히 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고 ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정의 결과물을 95%의 수율로 얻었다.

¹HNMR(DMSO, ppm) : 0.71-0.89(m, 6H), 1.05-1.09(m, 8H), 1.19-1.23(m, 1H), 2.82(s, 3H), 2.96(s, 2H), 4.90-4.96(d, 4H), 6.45-6.46(d, 1H), 6.66-6.67(d, 1H), 7.57-7.92(m, 30H)



Scheme 4. Synthetic scheme of P3-intermediate.

3-2-3. Biphenyl 고분자의 합성 (P1, P2, P3)

Biphenyl-monomer(7.3g 2.2mmol)와 P1, P2, P3중간체(2.2mmol)를 ethanol(40mL)과 chloroform (20mL)의 혼합용매에 용해시킨 후 argon 가스 분위기 하에서 sodium ethoxide (21wt% solution in ethanol, 2.47mL, 6.6mmol)을 천천히 주입한다.

실온에서 12시간 동안 교반한 후 감압 하에서 모든 용매를 제거하면 끈적한 상태의 반응물이 얻어지는데, 여기에 chloroform 300mL을 넣어 희석시킨 후, 물로 여러 번 세척한다. 이것을 $MgSO_4$ 로 건조한 후 필터하고 클로로포름을 제거하면 끈적한 반응물이 얻어진다.

이것을 10mL의 THF에 다시 용해시킨 후 500mL의 메탄올을 교반하면서 이 THF 용액을 천천히 떨어뜨리면 결정이 석출 된다. 이것을 감압 필터한 후 용매를 제거하고, 메탄올로 수회 세척하여 결과물(P1, P2, P3)을 얻을 수 있었다.

Polymer 1 수율 : 50%, pale green solid

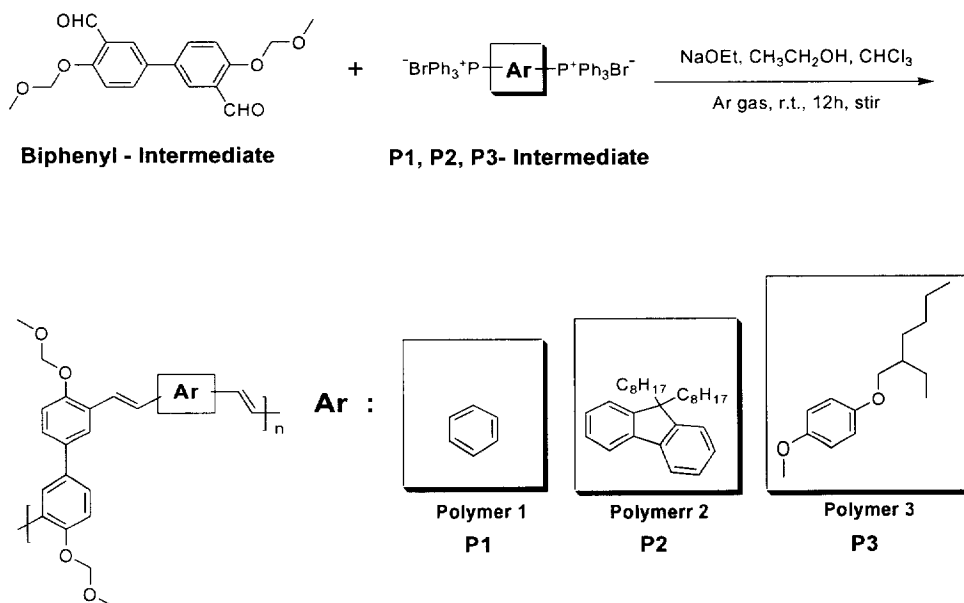
^1H NMR(CDCl_3 , ppm) 3.5077–3.5649(m, 6H), 5.2367–5.3066(m, 4H), 6.2877(d, 1H, $J=0.0302$), 6.4395(d, 1H, $J=0.0310$), 6.6317–7.2318(m, 6H), 7.2842–7.6504(m, 4H)

Polymer 2 수율 : 35%, pale green crystal

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) 0.7779–0.8541(m, 6H), 0.9458–1.2274(m, 24H), 1.9498–1.9753(m, 4H), 3.3513–3.5840(m, 6H), 5.2364–5.2364(m, 4H), 6.5931(d, 1H, $J=0.0174$), 6.7033(d, 1H, $J=0.0127$), 6.7705–7.2496(m, 6H), 7.3013–7.6346(m, 6H)

Polymer 3 수율 : 42%, pale yellow crystal

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) 0.8746–0.9378(m, 6H), 1.2570–1.5728(m, 8H), 1.7340–1.7351(m, 1H), 3.4651–3.5658(m, 6H), 3.9469(s, 3H), 3.9603(s, 2H), 5.1813–5.3136(m, 4H), 6.3854(d, 1H, $J=0.0114$), 6.5214(d, 1H, $J=0.0125$), 6.5120–7.2435(m, 6H), 7.266–7.6998(m, 2H).



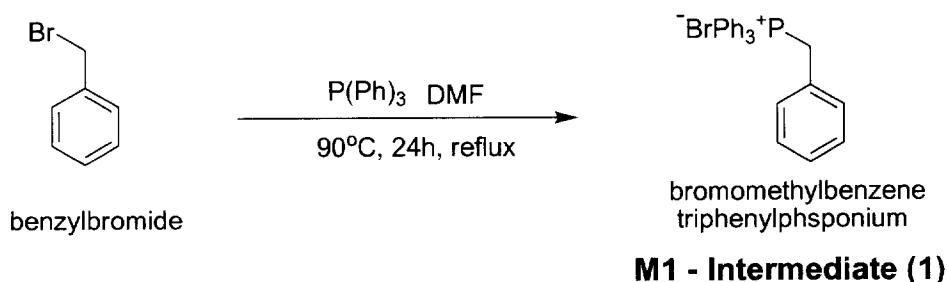
Scheme 5. Synthetic scheme of polymer derivative.

3-2-4. Biphenyl 단분자 중간체 합성

3-2-4-1. Bromomethylbenzene triphenylphosphonium (M1-intermediate)의 합성 (1)

Benzylbromide(6.91g, 0.04mol)와 DMF의 혼합물에 triphenylphosphine(10.5g, 0.04mol)를 천천히 넣고, 90℃에서 5시간 동안 교반한다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시키고, 350mL의 차가운 ether에 반응물을 천천히 넣으면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 1시간 동안 0℃ 이하에 방치한 후, 감압 필터하고, ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정을 98%의 수율로 얻었다.

^1H NMR(DMSO, ppm) : 5.25-5.28(d, 2H, $J=0.03$), 7.00-7.02(d, 2H), 7.20-7.24(m, 2H), 7.29-7.30(d, 1H), 7.69-7.75(m, 15H)



Scheme 6. Synthetic scheme of M1-intermediate.

3-2-4-2. 5-p-Tolyl-2H-tetrazole의 합성 (2)

4-Methylcyanoobenzene(12.1g, 0.1mol)을 DMF에 넣고 질소 가스 하에서 교반한다. sodiumazide와 ammoniumchloride를 천천히 넣고, 100℃까지 승온한다. 100℃에서 12시간 동안 교반한 후, 실온까지 냉각시킨다. 얼음물에 천천히 반응물을 넣고, 묽은 HCl 수용액으로 중화시키면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 감압 필터하고, 물로 여러 번 세척한다. 물을 건조한 후, ethylacetate와 hexane으로 재결정 하여 흰색 결정의 결과물을 85% 수율로 얻었다.

^1H NMR(DMSO, ppm) : 2.32(s, 3H), 7.39-7.4101(d, 2H, $J=0.0201$), 7.9200-7.9401(d, 2H, $J=0.0211$)

3-2-4-3. 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-*p*-tolyl-1,3,4-oxadiazole의 합성 (3)

5-*p*-Tolyl-2H-tetrazole(6)(6.4g, 0.04mol)을 dry pyridine에 넣고 교반한다. argon 가스를 주입하면서, *tert*-butylbenzoylchloride(7.9g, 0.04mol)를 천천히 주입한다. 4시간 동안 reflux하고, 실온까지 냉각시킨다. 감압 하에서 pyridine을 제거하고, 묽은 HCl 수용액과 물로 세척한 후 ethanol로 재결정을 잡으면 흰색 결정의 결과물을 80%의 수율로 얻을 수 있었다.

¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.3720(s, 9H), 2.4419(s, 3H), 7.3226-7.3437(d, 2H, J=0.0211), 7.5346-7.5553(d, 2H, J=0.0207), 8.0148-8.0687(m, 4H)

3-2-4-4. 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-(*p*-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole의 합성 (4)

2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-*p*-tolyl-1,3,4-oxadiazole(3)(5.9g, 0.02mol)을 carbontetrachloride에 넣고 교반한다. argon 분위기 하에서 N-bromosuccinimide(NBS)와 azobis(isobutyronitrile)(AIBN)을 넣고 24시간 동안 reflux한다. 반응 종료 후 냉각시키고, 감압 하에서 용매를 제거한다. 실리카겔로 충전된 컬럼에 반응물을 용해시켜 넣고, ethylacetate : hexane=1:5, 1:2의 용매로 분리하고, 감압 증류법을 이용하여 용매를 제거하면 5%의 수율로 흰색의 결과물을 얻을 수 있었다.

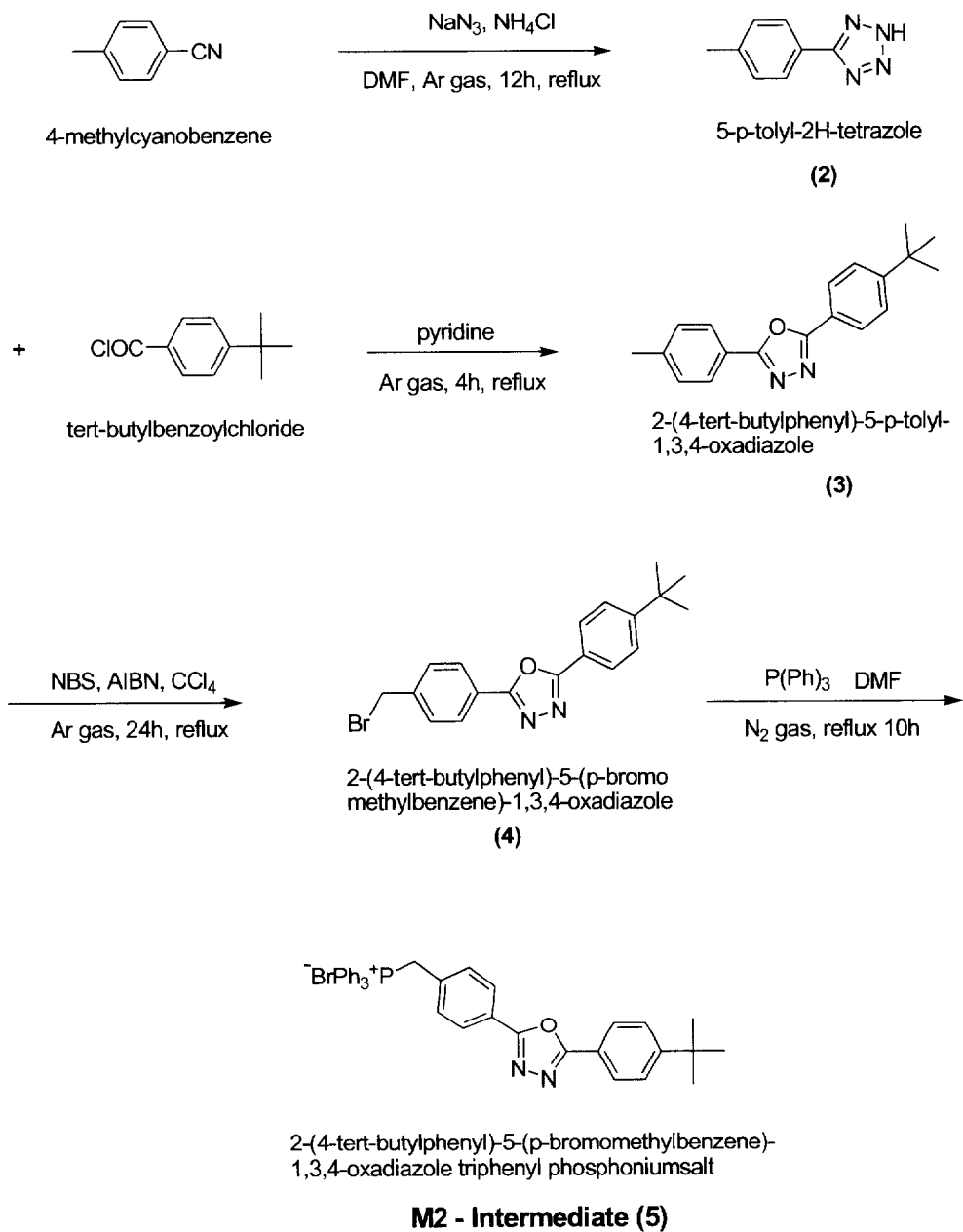
¹HNMR(CDCl₃, ppm) : 1.3621(s, 9H), 4.6842(s, 2H), 7.2826-7.3037(d, 2H, J=0.0211), 7.6021-7.6228(d, 2H, J=0.0207), 8.0284-8.1001(m, 4H)

3-2-4-5. 2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-(*p*-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole triphenylphosphoniumsalt (M2-intermediate) (5)

2-(4-*tert*-Butylphenyl)-5-(*p*-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole(4)(7.6g, 0.02mol)를 DMF에 완전히 녹이고, triphenylphosphine(5.31g, 0.02mol)을 천천히 넣어 100℃에서 5시간 동안 교반한다. 반응 종료 후, 실온까지 냉각시키고, 500mL의 차가운 ether에 반응물을 천천히 넣으면, 흰색 결정이 석출된다. 이것을 1시간 동안 0℃ 이하에 방치한 후, 감압 필터하고, ether로 여러 번 세척하여 흰색 결정을 92%의 수율로 얻었다.

¹HNMR(DMSO, ppm) : 1.3854(s, 9H), 5.2471(s, 2H), 7.4517-7.4728(d, 2H,

J=0.0211), 7.6873–8.2579(m, 21H)



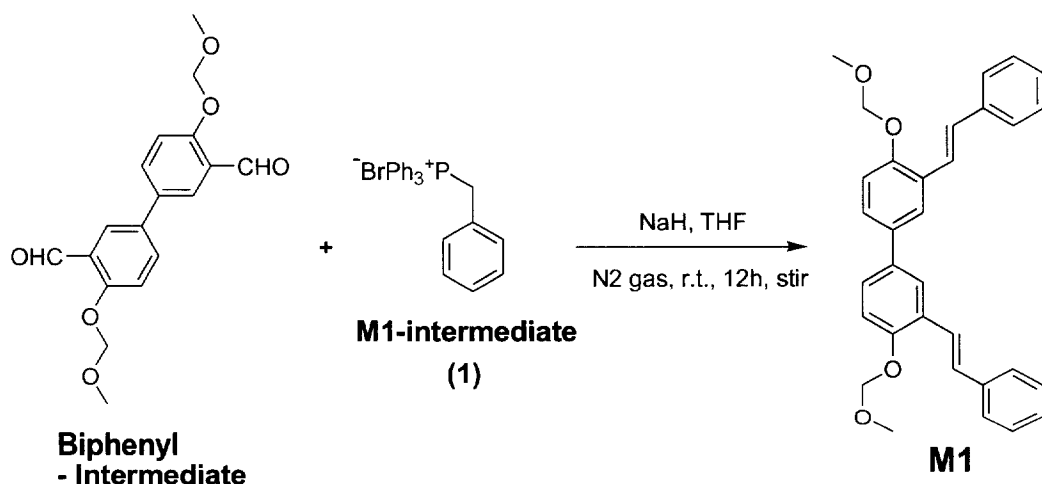
Scheme 7. Synthetic scheme of M2-intermediate.

3-2-5. Biphenyl 단분자의 합성 (M1, M2, M3)

3-2-5-1. 3,3'-Diphenylethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M1)의 합성

Biphenyl-monomer(6.6g, 0.02mol)를 THF에 넣고, 질소분위기에서 교반한다. NaH를 넣고, bromomethylbenzene triphenylphosphonium(1)(17.2g, 0.04mol)을 THF와 섞은 용액을 천천히 넣어 준다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 필터하고 여액의 용매를 감압 하에서 제거하면 끈적한 반응물이 남는다. 이것을 실리카겔로 충전 된 컬럼관에 용해시켜 넣고, hexane : ethylacetate = 15:1~8:1의 용매로 분리하여 용매를 제거하면 끈적하고 투명한 결과물을 65%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 3.50(s, 6H), 5.23(s, 4H), 6.65-6.66(d, 2H, $J=0.01$), 7.03-7.04(d, 2H, $J=0.01$), 7.14-7.17(m, 4H), 7.20-7.24(m, 4H), 7.33-7.34(m, 2H), 7.42-7.43(m, 2H), 7.51-7.53(m, 2H), 7.54-7.56(m, 2H)

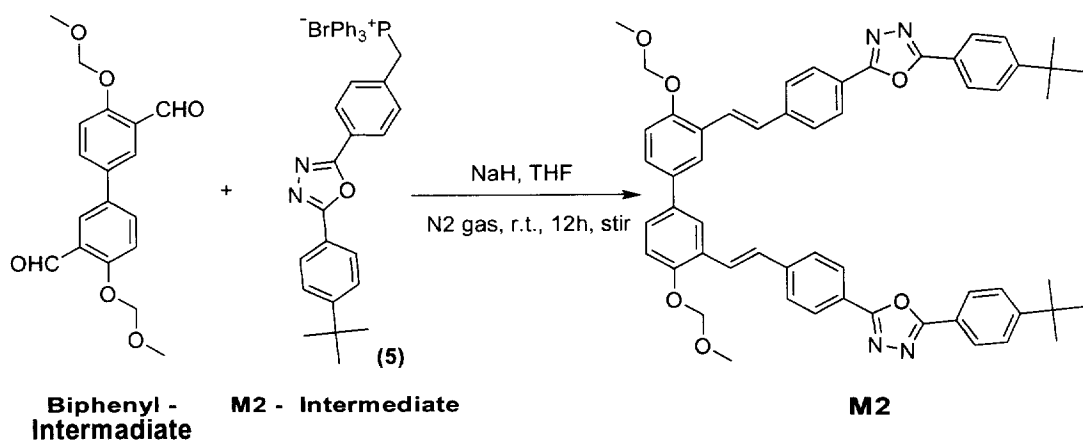


Scheme 8. Synthetic scheme of M1.

3-2-5-2. 3,3'-Bis[p-[2(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]-benzenethenyl]-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M2)의 합성

Biphenyl-monomer(3.3g, 0.01mol)을 THF에 넣고, 질소분위기에서 교반한다. NaH를 넣고, 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(p-bromomethylbenzene)-1,3,4-oxadiazole triphenylphosphonium salt(5)(12.7g, 0.02mol)를 THF와 섞은 용액을 천천히 넣어 준다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 필터하고 여액의 용매를 감압 하에서 제거하면 연한 갈색의 고상 반응물이 플라스크에 남는다. 이것을 실리카겔로 충전된 컬럼관에 용해시켜 넣은 후, hexane : ethylacetate = 15:1~5:1의 용매로 분리하고, 용매를 제거하여 연한 노란색의 결정을 53%의 수율로 얻었다.

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 1.3572(s, 18H), 3.3946(s, 6H), 5.1188(s, 4H), 6.54-6.58(d, 2H, $J=0.03$), 6.71-6.74(d, 2H, $J=0.03$), 7.06-7.12(m, 4H), 7.15-7.18(m, 2H), 7.32-7.34(m, 4H), 7.52-7.54(m, 4H), 7.90-7.93(m, 4H), 8.03-8.05(m, 4H)

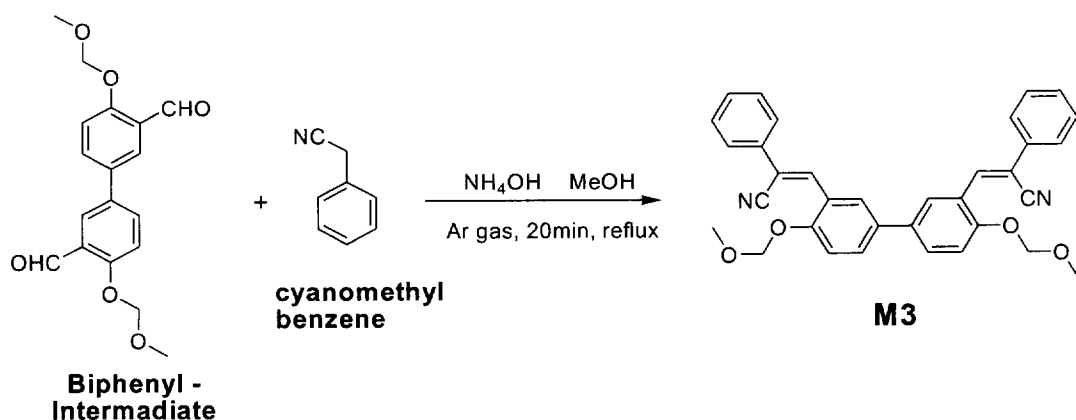


Scheme 9. Synthetic scheme of M2.

3-2-5-3. 3,3'-Diphenylcyanoethenyl-4,4'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-biphenyl (M3)의 합성

Biphenyl-monomer(6.6g, 0.02mol)와 cyanomethylbenzene(4.8g, 0.04mol)을 질소 분위기 하에서 메탄올에 용해시킨다. 이것을 20분간 reflux한 후, ammonium-hydroxide(1M solution in MeOH)을 천천히 주입한다. 5시간동안 reflux한 후, 실온 까지 냉각시키면 흰색 결정이 생기는데, 이것을 감압필터하고 메탄올로 재결정 하여 일부 결과물을 얻을 수 있었고, 필터 한 여액은 감압 하에서 용매를 제거한 후 메탄올로 재결정을 하여 95% 수율의 흰색의 고상 결과물을 얻었다.

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) : 3.52(s, 6H), 5.29(s, 4H), 7.28-7.30(d, 2H, $J=0.02$), 7.40-7.41(m, 2H), 7.44-7.48(m, 4H), 7.68-7.70(m, 2H), 7.71-7.73(m, 4H), 7.99(s, 2H), 8.36-8.37(s, 2H)



Scheme 10. Synthetic scheme of M3.

3-3. 합성물의 구조 분석

3-3-1. ^1H NMR 스펙트럼

합성한 물질을 정제한 CDCl_3 에 녹여 용액으로 만든 다음, $0.45\mu\text{m}$ filter를 사용하여 필터를 하였다. 400MHz ^1H NMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL社(Japan))으로 측정하였다. 측정된 스펙트럼에서 각각의 고리에 결합된 proton, 벤젠 고리의 proton, 및 alkyl group의 proton 봉우리의 면적 비를 구할 수 있었고, 물질의 구조를 확인할 수 있었다. 이들 합성물의 ^1H NMR결과는 appendix에 수록하였다.

3-3-2. DSC thermogram

시료를 필름 형태로 제작한 다음, DSC 60 (SHIMATSU Co., Ltd.)을 사용하여 승온 속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 분위기에서 DSC thermogram을 측정하였다. 측정에 사용한 시료의 양은 약 10.0mg 이다.

3-4. 광학적 특성 평가

UV-vis Absorption 스펙트럼 및 PL(형광 분석 스펙트럼)은 UV 분광 광도계 (M-3150, Shimadzu Co., Ltd.), Fluorescence Spectrophotometer (F-4500 Hitachi Co., Ltd.)을 이용하여 측정하였다. 시료 용액은 정제된 dichloromethane에 녹여 quartz plate에 2000rpm으로 spin-coating 하여 필름 시료를 만들었다.

3-5. 전기적 특성 평가

3-5-1. 순환 전압 전류 (Cyclic Voltametry) 측정

각 합성물의 cyclic voltammogram 은 WPG-200 (WonA-tech Co., Ltd.)을 사용하여 측정하였으며, 작업 전극으로 Pt wire를, 기준 전극으로는 Ag/AgCl 전극(in 3M NaCl)을, 보조 전극으로는 Au wire를 사용하고, scan rate 20, 50, 100mV/s에서 측정하였다. 전해질로는 tetrabutylammonium perchlorate(98%)를 정제된 CH_3CN 용액에 녹여 0.1 M 용액을 만들어 사용하였다.

3-5-2. Time-Of-Flight (TOF) 측정

각 시료를 디클로로벤젠(dichlorobenzene)에 2wt%의 농도로 완전 용해시킨 뒤 패터닝(patterning) 된 ITO glass에 약 1mL정도 고르게 떨어뜨려 후 유리 챔버 내부 온도 40℃ 정도의 진공 상태에서 서서히 용매를 제거하면서 박막을 형성하고 진공 증착기를 이용하여 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 정도의 고진공에 알루미늄(Al)을 100nm의 두께로 증착하여 음 전극을 제작하였다. 측정 시 0.01mm의 백금(platinum) 와이어(wire)와 0.1 mm의 인듐(indium)을 이용하여 device의 양쪽 전극을 연결 시켜서 2mm×2mm 부분에 레이저 광(337nm)을 조사하여 실온에서 측정하였다. 시료의 두께 측정은 STX-2000 DLX (K-MAC CO., LTD.)를 이용하여 측정하였으며, 구성 장치는 Nitrogen Laser pulse (337nm, 5ns duration, 0.1mj/pulse), Digital Oscilloscope(Lecroy Co. Waverunner LT-322), Power supply(Unicorn Co., LTD)를 이용하여 제작하였다. Fig. 16에 측정 device의 구조를 나타내었다.

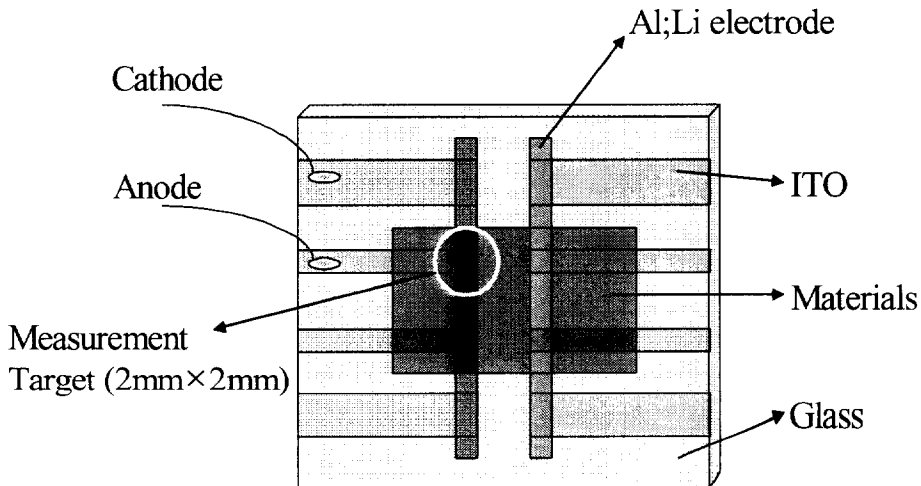


Figure 16. Schematic of TOF measurement device.

3-6. J-V-L 특성 평가

측정 장치 구성은 Current/Voltage source (Keithley238), Optical power meter (Newport 818-SL), Topcon BM-7을 사용하여 실온에서 측정하였다.

3-6-1. 광학 특성 측정용 박막 제작

광학적 특성을 알아보기 위하여 순도 99.0%이상의 디클로로메탄(dichloromethane : CH_2Cl_2)을 이용하여 0.1wt%의 PVK용액을 만들고 합성한 유기물을 1wt%, 3wt%, 5wt%로 첨가하여 혼합용액을 만들었다. 이렇게 만들어진 용액을 소수성의 Nalge Co., LTD. (USA)사의 제품으로 PTFE(polytetrafluoroethylen)의 membrane으로 된 pore size $0.4\mu\text{m}$ 의 filter로 syringe filtering 하였다. 필터 후 석영유리 위에 spin-coating법을 이용하여 두께가 약 $0.1\mu\text{m}$ 의 박막을 제작하여 흡광도 및 발광 특성을 측정하였다.

3-6-2. 적층형 유기 전계 발광 소자 제작

ITO glass($10\ \Omega/\text{square}$, 1.1mm, Samsung Corning Co., LTD.)의 패턴 형성은 다음과 같다. 마스크 테이프(masking tape, Teflon 재질)으로 마스크 한 ITO유리판을 진한 염산 용액에 넣은 후 약 5g의 Zn을 넣어주면, Zn이 산화 되면서 탈막이 시작 되는데 약 10분 후 ITO 유리판을 용액에서 꺼내어 수돗물로 산을 세척하였다. 마스크 테이프를 제거한 후, acetone으로 접착제 성분을 닦아 주고, 흐르는 수돗물에서 하루 동안 세척하였다. 패턴 된 ITO 유리판을 세정액으로 세척 후 초 순수(deionized water)에 30분 동안 담가 세척하고, dry oven (70°C)에서 건조 한 후, isopropyl alcohol과 acetone에 담가 초음파로 1시간 동안 세척한다. 세척 후 에탄올에 담가 보관 하였으며, 사용 전 질소(N_2)를 불어 넣어 완전 건조 시켰다.

적층형 유기 전계 발광 (ITO/PEDOT/PVK+polymer&monomer/Alq₃/Al)의 제작은 다음과 같다. 먼저 PVK(0.05g)를 10 mg/mL로 디클로로벤젠에 완전히 용해시킨 뒤 합성물을 1, 3, 5wt%를 첨가하여 용해한다. 그리고 $0.45\ \mu\text{m}$ membrane filter를 사용하여 필터 하였다. 이 혼합 용액을 위의 방법으로 패턴 한 ITO 유리판 위에 1500

rpm의 속도로 스핀 코팅하였다. 얻어진 고분자 필름의 두께는 약 80~100nm였다.

패턴 된 ITO 유리판과 발광 고분자 층 사이에 PSS(poly(styrenesulfonate))가 혼합된 PEDOT를 코팅하였다. PEDOT 박막은 4500 rpm의 속도로 스핀 코팅한 후 200~250℃의 hot plate 위에서 10~20분 동안 열처리하였다. 이렇게 준비한 PEDOT 층의 두께는 약 50nm 이다. 혼합 용액의 박막화한 후 진공 증착기를 이용하여 Alq₃를 유기물 증착법을 이용하여 약 100nm의 두께로 증착하였다.

마지막으로 박막화 된 Alq₃ 위에 알루미늄과 리튬 합금을 10⁻⁶ torr에서 진공 증착하였다. 알루미늄의 두께는 약 150~200 nm 이며, 발광 면적은 4mm²이다. Fig. 17에 제작된 소자의 개략도를 나타내었다.

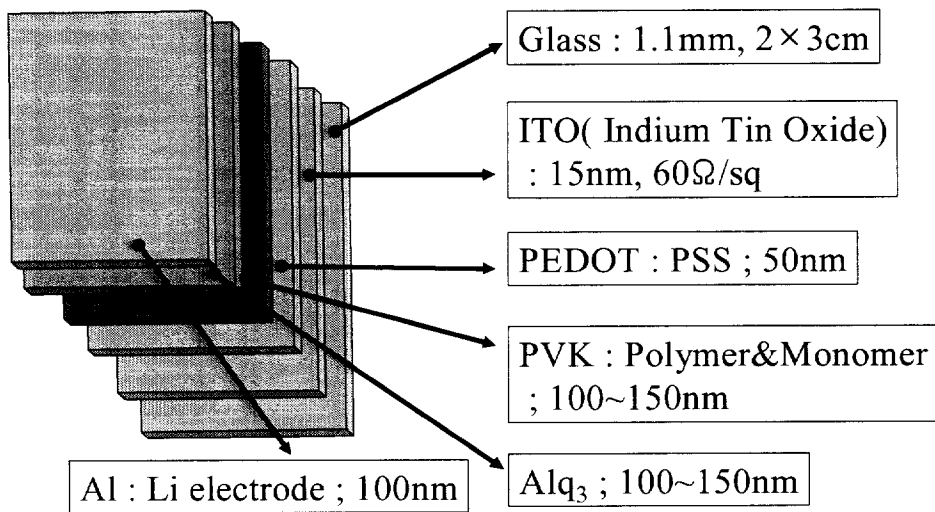


Figure 17. Schematic of OLED device.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단분자 및 고분자의 합성

Biphenyl을 포함하는 유도체들을 합성하기 위해 3번 위치에 formyl기가 2개 도입된 중간체를 이용하였다. Formyl 기를 도입하는 방법에는 phosphorous oxychloride를 base로 이용하여 DMF와 함께 반응시키는 Vilsmeier방법을 많이 이용하는데 본 논문에서는 butyllithium을 base로 이용하였다.

Formyl 기가 도입된 중간체를 이용하여 여러 가지 phosphonium ylide 중간체와의 Wittig 반응을 통해 형광이 좋은 moiety나 전자 수송 능력이 좋은 moiety 들을 ethylene 기와 함께 도입된 여러 가지 유도체들을 합성할 수 있었다. 특히, ethylene 기의 π 전자로 인해 도입된 여러 가지 moiety들과의 전자 이동이 일어날 수 있어 biphenyl에 도입된 moiety들에 따른 효과들을 알아 볼 수 있었다. 여기에 이용한 moiety로는 전자 도너성이 있는 phenyl, fluorene, alkoxy 기가 도입된 phenyl이 있고, 전자 억셉터 성질이 있는 oxadiazole이 있다. Fluorene은 blue 형광이 좋은 물질로 알려져 있고, 고리형 구조로 인해 안정하다는 장점이 있다. Phenyl에 ethyl hexyloxy 기와 methoxy 기를 도입하여 전자 도너성도 더욱 높이고, 용해도도 증가시킬 수 있는 특성을 부여할 수 있었다.

Formyl 기와 phosphonium ylide 와의 wittig반응을 위해 base로 ethanol에 용해된 sodium ethoxide를 이용하였는데, 이미 용해되어 있는 시약을 사용하여 간단히 wittig반응을 진행할 수 있었다. Fluorene에 alkyl 기를 도입하기 위해 상관전이 촉매인 TBAB를 이용하였고, 그 결과 좋은 수율로 alkyl 기를 도입할 수 있었다. 또한, fluorene과 phenyl에 bromomethyl 기를 도입하기 위해 HBr를 이용하였는데, 이 때 반응에 참여하지 않은 HBr은 질소를 주입해 주어 날려 보내주어야 bromomethyl 기가 3개 이상 도입된 부 반응물 생성을 줄일 수 있었다. Biphenyl이 포함된 폴리머 합성 시 추출을 하고, 컬럼 정제를 하여 PDI가 낮은 폴리머를 합성할 수 있었다.

또한 cyano 기를 도입하기 위해 formyl 기가 있는 biphenyl 중간체와 Knoevenagel condensation을 진행하였고 이 결과 좋은 수율로 cyano ethylene 기를 도입할 수 있었다.

4-2. GPC를 이용한 분자량 측정

고분자를 THF(HPLC Grade)에 녹여 membran filter 로 불순물을 제거 한 후 GPC(Gel Permeation Chromatography)로 분자량을 측정하였다. 합성한 고분자의 수 평균 분자량(Mn)과 무게 평균 분자량(Mw)은 Table 3과 같다. 분자량과 그 분포가 낮게 나타난 것은 고분자 중합 과정에서 중합 속도의 제어가 빠르게 진행하여 올리고머의 상태로 생성 되었으며, 그중 P2의 경우가 가장 높음을 알 수 있었다. 또한 올리고머 상태이기 때문에 용해도가 매우 좋아지는 장점을 가지게 할 수 있었다.

Table 3. GPC data sheet

	Mw	Mn	PDI
P1	2754	1659	1.66
P2	6434	4141	1.55
P3	4666	1541	3.03

* Mw : Weight average molecular weight

* Mn : Number average molecular weight

* PDI : Poly-dispersity index Mw/Mn

4-3. 유기 합성물의 광학적 특성

물질의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-visible 흡광도와 형광 스펙트럼을 측정 하였다. UV-visible 흡광도의 결과는 광 흡수가 일어나기 시작하는 부분에서 그래프의 기울기가 급격하게 변함을 알 수 있는데, 이는 물질내의 전자가 외부로부터 빛을 흡수하여 바닥상태에서 들뜬 상태로 전하가 이동함을 의미하며 전하가 흡수한 에너지의 크기는 폴라론(polaron)의 에너지 밴드 갭에 해당한다. 각 합성물의 형광스펙트럼은 UV-visible 흡광도에서의 최대 흡수 파장을 조사하여 측정 하였다.

4-3-1. PVK의 광학적 특성

Fig. 18은 PVK의 UV-visible 흡광도와 형광스펙트럼을 나타낸 것으로 340nm, 290nm, 224nm 파장영역에서 흡수가 일어났으며, 200~360nm의 넓은 흡수 파장 영역을 가지고 있었다. 발광 파장 영역은 최대 파장 420nm의 청색 발광을 나타내었다.

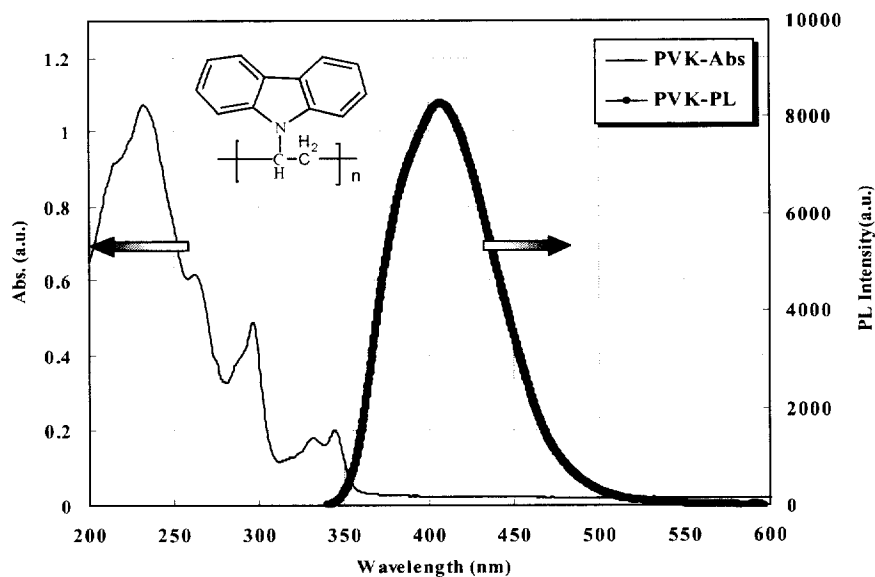


Figure 18. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK thin films.

4-3-2. Biphenyl 고분자(P1, P2, P3)의 광학적 특성

Fig. 19~21은 합성한 고분자의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타내었다. P1의 흡수 및 발광 스펙트럼을 Fig. 19에 나타내었다. 200~425nm 영역의 흡수 파장 대를 형성하였으며, 최대 발광 파장영역은 475nm 영역의 청색 발광을 나타내었다. P2의 흡수 및 발광 스펙트럼은 Fig. 20에 나타내었으며 최대 흡수 영역은 P1과 마찬가지로 200~425nm 영역의 흡수 영역을 나타내었다. 최대 발광 파장은 452nm 부근에서 나타났으며 480nm 부근의 어깨 부분에서 발광 영역을 나타내었다. Fig. 21에 나타낸 P3의 흡수 및 발광 스펙트럼을 보면 P1, P2보다 더 넓은 200~465nm 영역에서 파장대를 나타냈으며, 발광 파장 역시 490nm 영역에서 최대 발광 파장을 나타냈다. 발광 스펙트럼 분석 결과 3가지 모두 청색에 가까운 발광을 하였으며, 특히 P2가 가장 청색에 가까운 발광을 하였다.

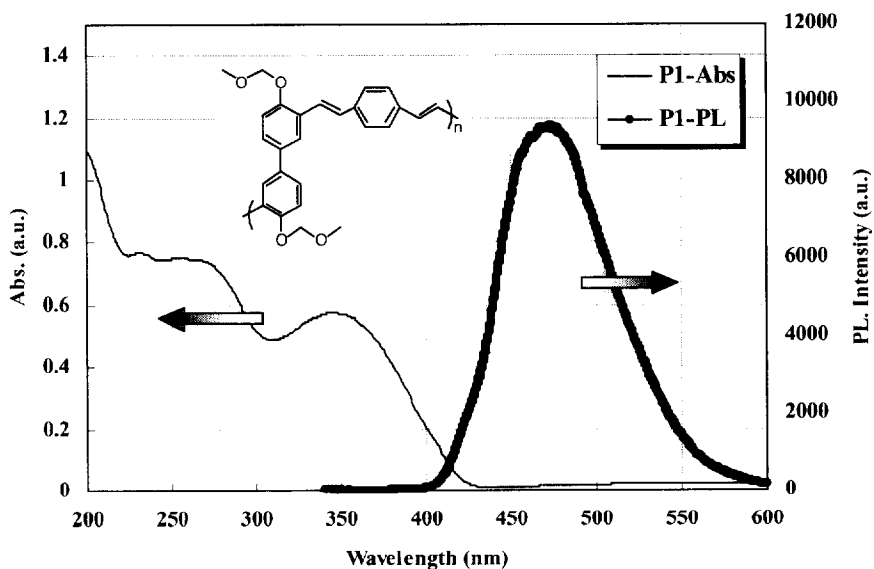


Figure 19. UV/vis. absorption and PL spectra of P1 thin films.

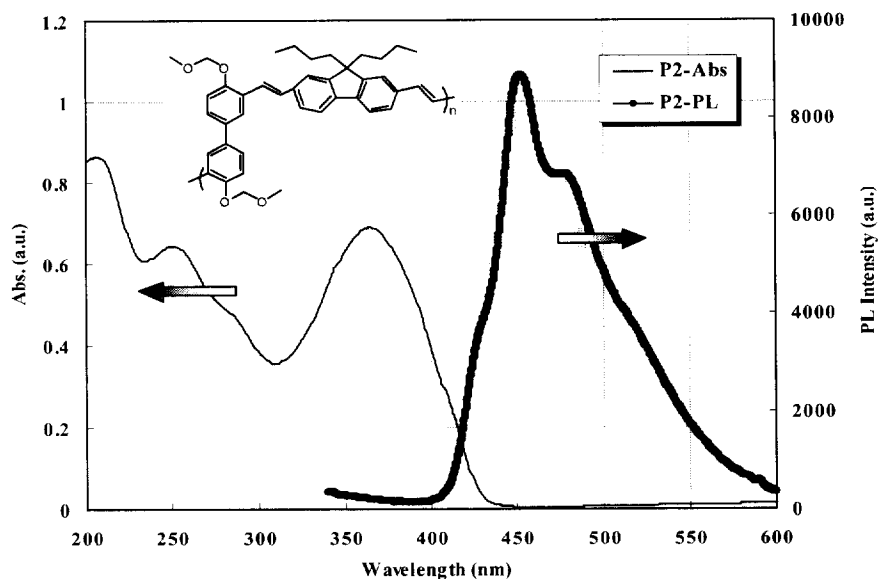


Figure 20. UV/vis. absorption and PL spectra of P2 thin films.

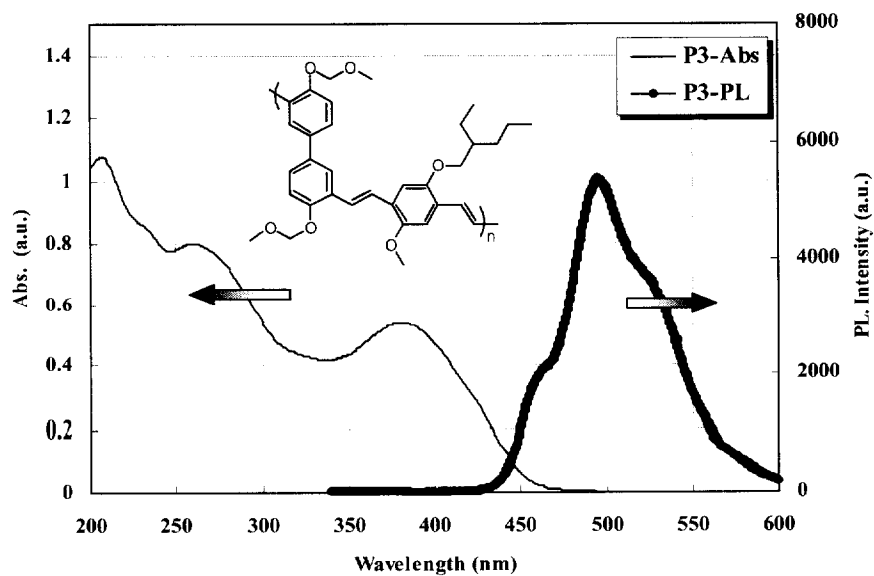


Figure 21. UV/vis. absorption and PL spectra of P3 thin films.

4-3-3. Biphenyl 단분자(M1, M2, M3)의 광학적 특성

Fig. 22~24에 합성한 단분자의 UV-Visible, PL스펙트럼 측정 결과를 나타내었다. M1의 흡수 및 발광 파장은 Fig. 22에 나타내었다. 200~380nm에서 흡수 파장 영역을 나타내었으며, 최대 발광 파장은 PVK의 발광 파장과 같은 420nm 정도에서 청색 발광 영역을 나타내었다. Fig. 23은 M2의 흡수 및 발광 파장 스펙트럼을 나타낸 것으로 200~410nm의 흡수 영역을 가지고 있으며, 340nm에서 최대 흡수 파장이 나타났다. 최대 발광 파장은 484nm 영역에서 청색 발광을 나타내었다. M3의 흡수 및 발광 스펙트럼은 Fig. 24에 나타내었으며, M2와 같이 200~410nm의 영역에서 흡수를 나타내었으며, 최대 발광 파장은 460nm에서 나타났다. 고분자의 발광 스펙트럼과 마찬가지로 청색 영역의 광학적 특성을 나타내었으며, PVK와 비슷한 영역의 흡수 영역 대를 가지고 있었다.

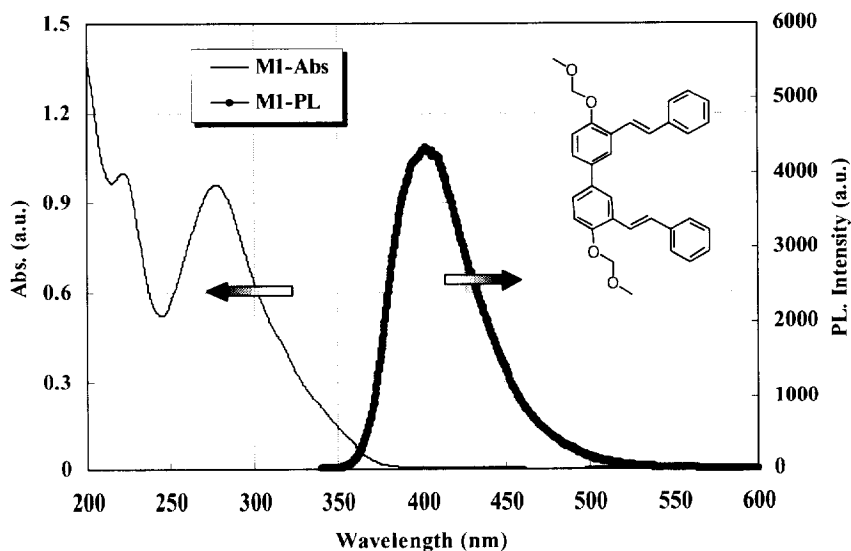


Figure 22. UV/vis. absorption and PL spectra of M1 thin films.

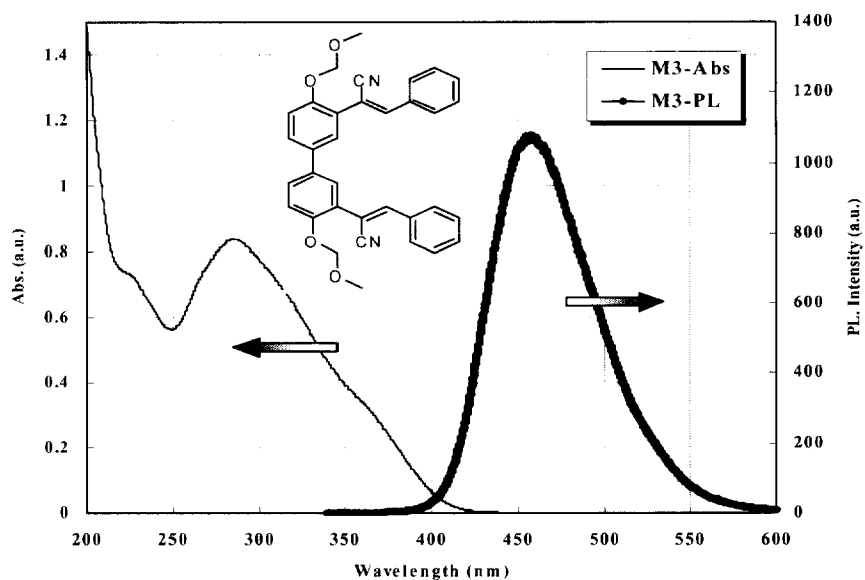


Figure 23. UV/vis. absorption and PL spectra of M2 thin films.

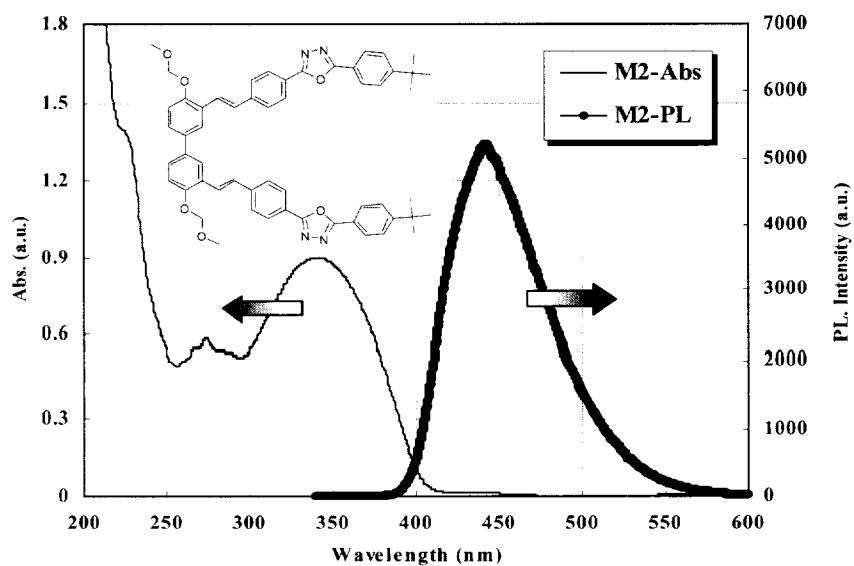


Figure 24. UV/vis. absorption and PL spectra of M3 thin films.

4-4. 도핑(doping)시의 광학적 특성

고분자 매트릭스에 도핑시의 에너지 전달 효과를 보기 위해 합성한 유기물을 PVK에 1, 3, 5wt%로 혼합하여 이들의 UV/visible 흡광도 및 형광 스펙트럼을 측정하여 물질별로 분석 하였다.

4-4-1. 고분자(P1, P2, P3) 도핑시의 광학적 특성

P1을 1, 3, 5wt%로 혼합하여 흡광도 및 발광 특성을 Fig. 25에 나타내었다. 우선 흡수 스펙트럼에서의 변화는 P1의 흡수 영역은 PVK에 도핑 함으로써 P1만의 흡수 파장은 나타나지 않음을 볼 수 있었으며, 발광 파장에서는 PVK 및 P1의 발광 파장이 아닌 450nm 부근에 새로운 발광 파장이 나타났으며, 도핑 농도의 증가에 따라 강도가 증가함을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 에너지 이동 이론 중의 하나인 Förster energy transfer 이론에 부합 되는 350~420nm에서 PVK의 발광 파장과 P1의 흡수 파장이 오버랩(overlap)됨으로써 이 부분에서 도너(donor) 역할의 PVK의 여기 된 폴라론이 바닥상태로 떨어질 때 에너지가 엑셉터(accepter)인 P1로 에너지가 전달되어 폴라론이 여기 된 상태가 되어 다시 바닥상태로 떨어짐으로써 P1의 발광 파장에 가까운 영역에서 새로운 발광 스펙트럼이 나타난 것으로 사료된다.

P2의 흡수 및 발광 스펙트럼을 Fig. 26에 나타내었다. P1과 마찬가지로 PVK에 혼합 시 P2의 흡수 영역은 나타나지 않았으며, 발광 파장은 420~450nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났다. 마찬가지로 Förster energy transfer 이론에 부합 되는 350~430nm에서 PVK의 발광 파장과 P2의 흡수 파장이 오버랩(overlap)됨으로써 에너지 이동이 일어나 P2의 발광 파장에 가까운 새로운 발광 스펙트럼 나타났다. P3의 흡수 및 발광 스펙트럼을 Fig. 27에 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로 350~455nm 부근에서 P3의 흡수영역과 PVK의 발광 영역이 오버랩(overlap)되어 470nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났으며, 이는 Förster energy transfer 이론으로 설명되어 진다.

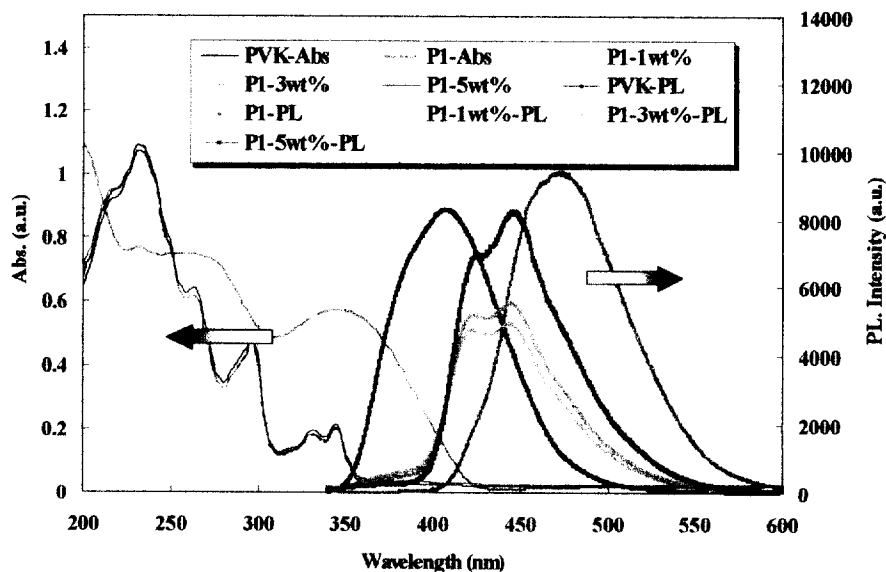


Figure 25. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

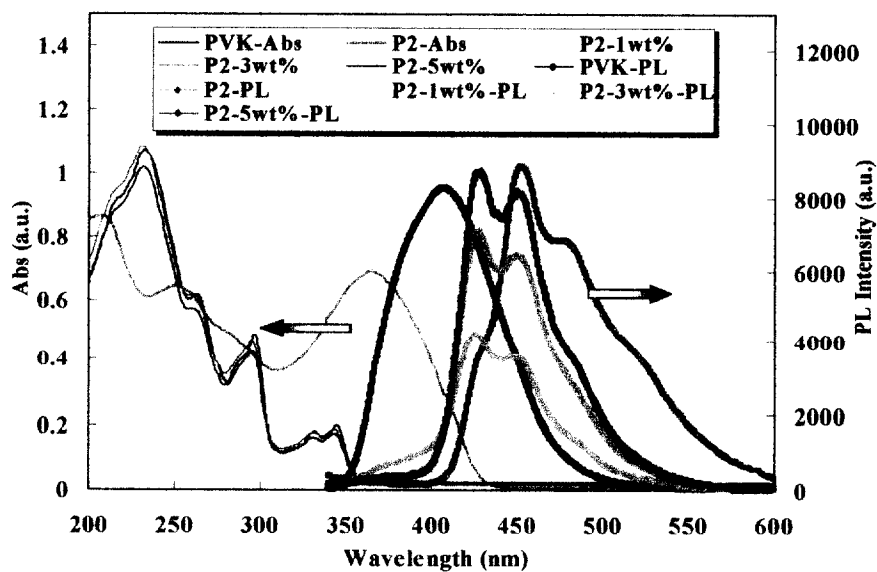


Figure 26. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

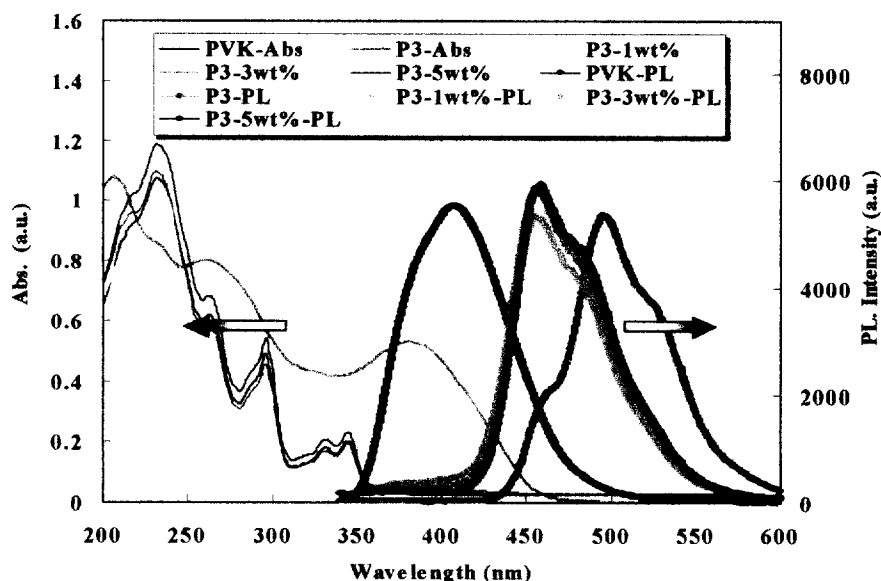


Figure 27. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : P3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

4-4-2. 단분자(M1, M2, M3) 도핑시의 광학적 특성

M1을 1, 3, 5wt%로 혼합하여 광학적 특성인 UV/visible 흡광도 및 발광 스펙트럼을 Fig. 28에 나타내었다. 먼저 흡수 스펙트럼 분석 결과 고분자를 PVK에 도핑 시 흡수 스펙트럼과 달리 400nm 부근에서 새로운 흡수 파장이 나타났으며 발광 파장 역시 새로운 파장이 아닌 M1과 PVK의 발광 파장 모두 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 M1의 biphenyl기에 치환된 공액 결합의 엑시플렉스(exiplex)에 의해 흡수 영역 및 발광 영역의 변화를 일으키지 않았다, 또한 M1의 흡수 영역과 PVK의 발광 영역이 교차 하지 않으므로 에너지 이동의 효과를 볼 수 없기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다.

Fig. 29는 M2를 도핑 한 시료의 UV/visible 흡광도 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로 이 스펙트럼은 M1과는 달리 고분자의 도핑 특성과 마찬가지로 350~410nm

부근에서 오버랩을 하였으며, 430nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났다. Fig. 30에 나타낸 M3의 스펙트럼은 M2와 마찬가지로 350~400nm 부근에서 오버랩이 나타났으며, 1wt% 첨가 시 450nm 부근에서 새로운 발광 파장이 나타났으며, 3, 5wt% 도핑 시에는 완전하게 M3 발광 파장과 같은 파장을 나타내었다. 이는 Förster energy transfer 이론에 가장 적합한 결과이며 M3이 가장 에너지 전달이 잘되는 유기물임을 알 수 있었다.

이와 같이 합성한 유기물의 광학적 특성을 Table 4에 나타내었다.

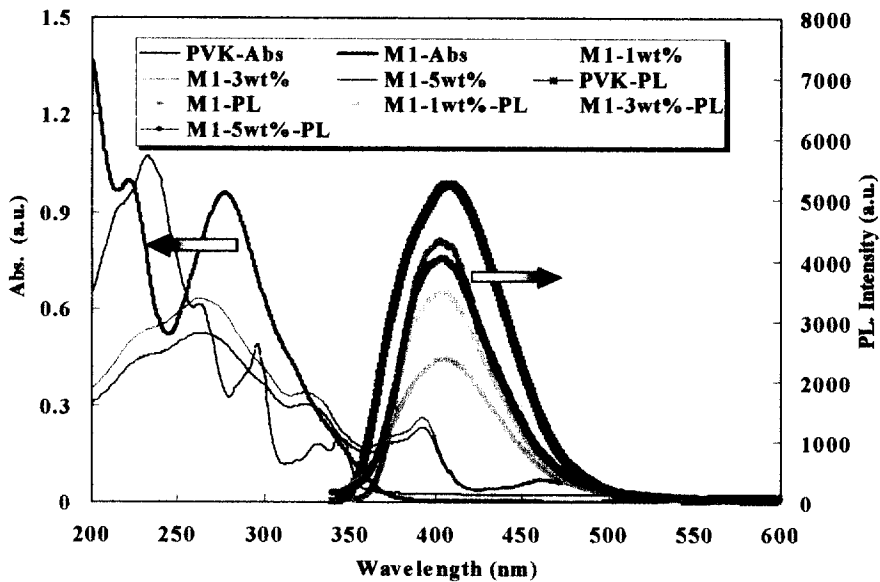


Figure 28. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M1 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

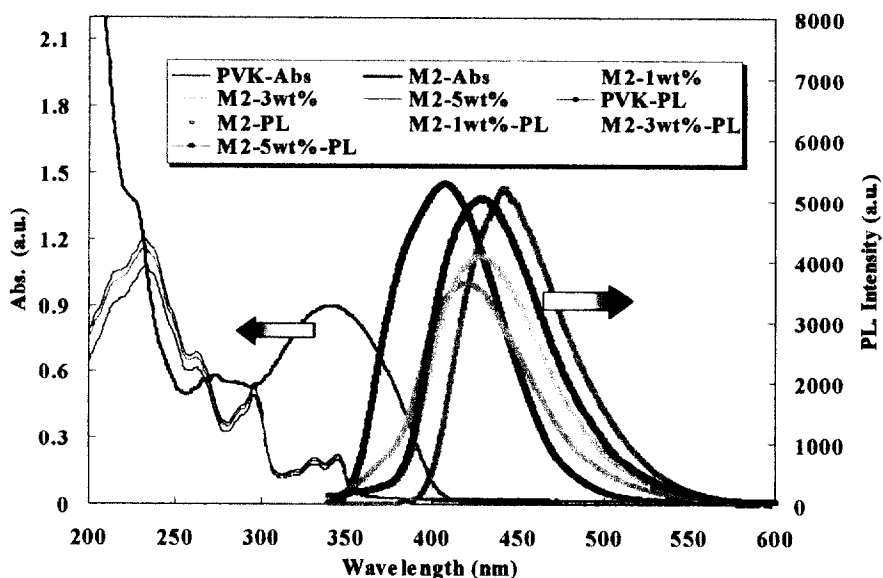


Figure 29. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M2 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

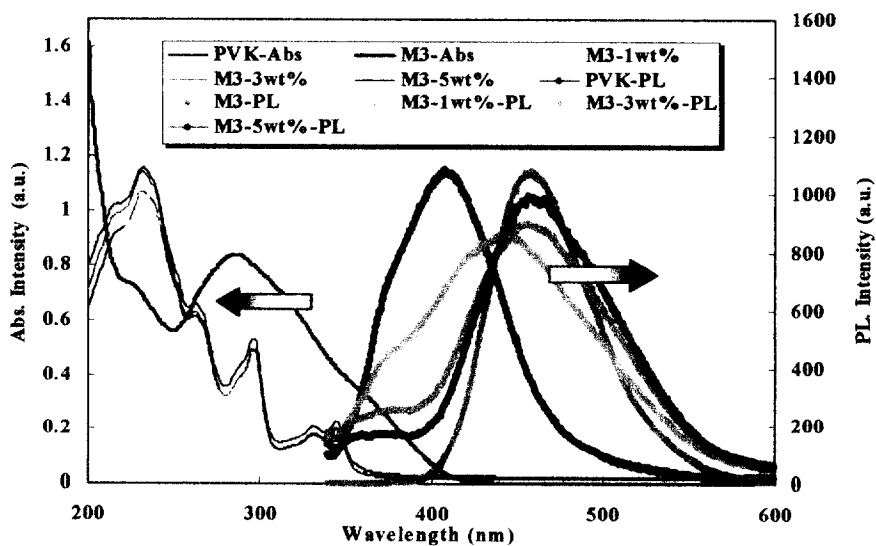


Figure 30. UV/vis. absorption and PL spectra of PVK : M3 thin films with dopant concentrations(1, 3, 5 wt%).

Table 4. UV/vis. abs., PL, and band gap data of each material & doping sample

	P1	PVK doped with P1	P2	PVK doped with P2	P3	PVK doped with P3
Max_{abs} (nm)	350	235	368	235	385	235
Max_{PL} (nm)	467	450	450	430	497	460
Band gap(eV)	2.97	2.97	2.88	2.88	2.88	2.88
	M1	PVK doped with M1	M2	PVK doped with M2	M3	PVK doped with M3
Max_{abs}(nm)	280	265	343	235	290	235
Max_{PL}(nm)	406	405	443	432	460	460
Band gap(eV)	3.2	3.3	3.07	3.07	3.06	3.06

4-5. 순환 전압-전류 측정 결과

물질의 에너지 밴드 갭을 측정 하는 방법은 UPS, XPS, 순환-전류(C-V)법과 흡수 스펙트럼법 등이 있다. 본 실험에서는 순화 전압-전류 법을 이용하여 물질의 에너지 밴드 갭을 알아보고 Uv/vis 흡광도 측정 결과와 비교하여 밴드 갭을 다음과 같이 나타내었다. 이 밴드 갭을 앞으로써 보다 효과적으로 발광 효율을 높일 수 있으므로 물질의 에너지 갭을 측정 하는 것이 중요하다.

Fig. 31에 합성 유기물의 에너지 밴드 갭을 나타내었다. 측정 결과를 분석 한 결과 polymer 1, 2, 3 중에 전자 주입이 원활히 이루어지기위해 서는 Alq₃의 LUMO준위인 2.84eV보다 낮으면서 가장 근접한 준위를 가지는 물질일수록 전자의 주입이 원활한데 P2 > P1순으로 근접 했으며 P3의 경우는 Alq₃의 LUMO준위 보다 높아 전자 주입 시 장벽의 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다.

다음으로 monomer의 경우는 M3 > M2순으로 근접한 수치를 나타냈으며 M1은 P3이 마찬가지로 높게 나타났다. 정공 주입을 살펴보면 PEDOT의 HOMO 준위 값 5.0eV에 근접하면서 높을수록 정공의 주입이 원활히 이루어진다. polymer의 경우 P2 > P1> P3의 순으로 근접한 수치가 나왔으며, monomer의 경우 M2 > M3 > M1 순으로 PEDOT에 근접한 수치가 나왔다.

이러한 결과로 OLED 소자 구성할 때 각각의 재료 선택 시 중요한 요소인 HOMO, LUMO 준위 값을 알 수 있었으며, 이를 통해 polymer에서는 P2가, monomer 에서는 M2와 M3이 OLED 특성에서 우수한 효율을 나타낼 것으로 간접적으로 예상할 수 있었다.

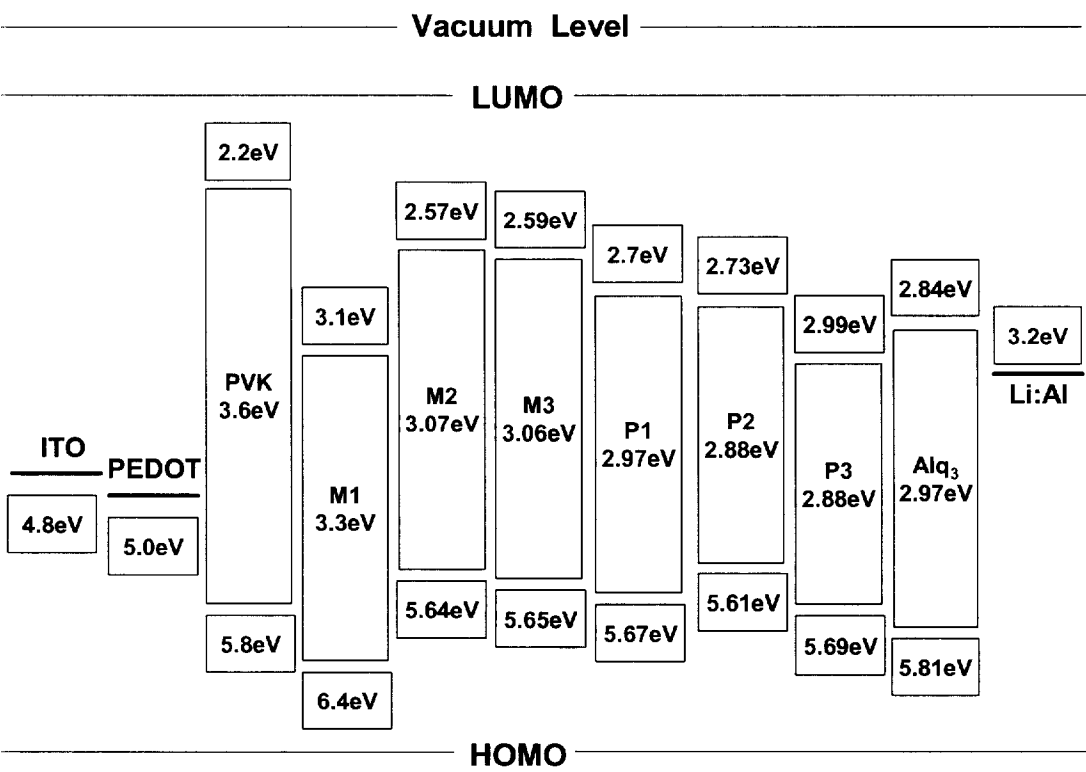


Figure 31. Energy band diagram of materials.

4-6. 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성 분석

4-6-1. 고분자(P1, P2, P3)를 도핑한 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성

Fig. 32~37은 이중층 소자(ITO/PEDOT:PSS/PVK+Polymer/Alq₃/Al:Li)의 전류밀도-전압, 휘도-전압 특성 곡선을 나타내었다.

4-6-1-1. PVK + P1 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Polymer 1(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al:Li)의 특성 곡선을 Fig. 32, 33에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 151, 3wt% : 119, 5wt% : 309 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 1wt% : 107, 3wt% : 73, 5wt% : 284 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 14V에서 나타났다. 또한 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 30V에서 최대 휘도값 890cd/m²를 나타내었다.

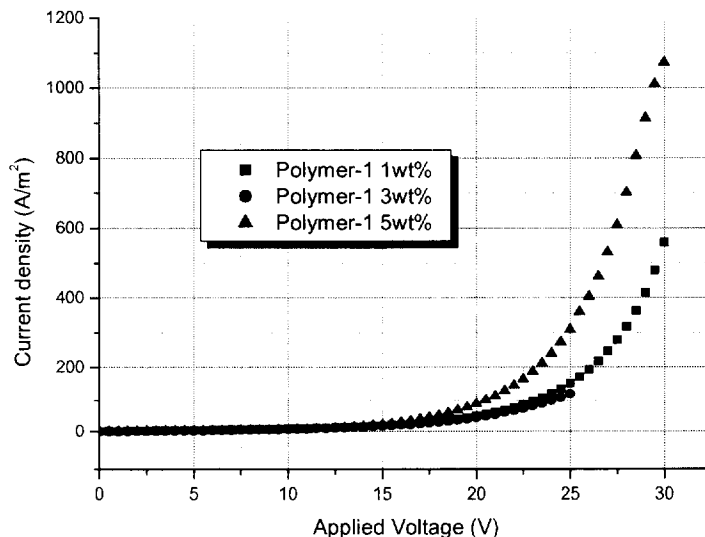


Figure 32. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq₃/Al:Li.

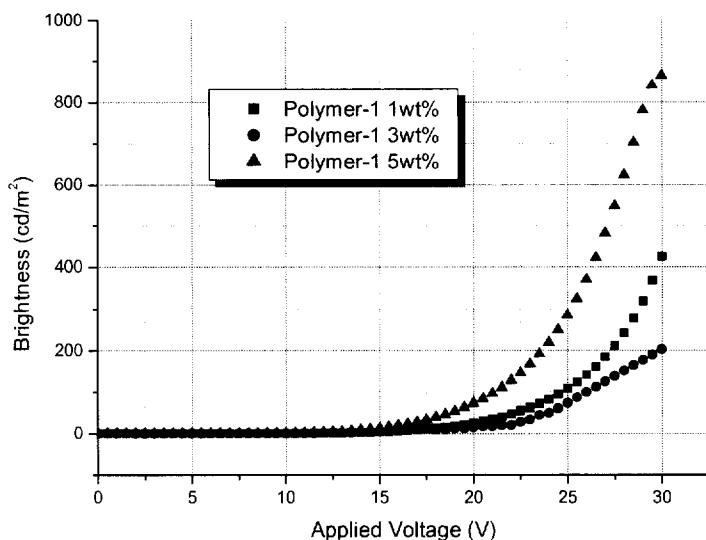


Figure 33. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq₃/Al;Li.

4-6-1-2. PVK + P2 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Polymer 2(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 34, 35에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 P1과 마찬가지로 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 189, 3wt% : 140, 5wt% : 738 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 1wt% : 194, 3wt% : 94, 5wt% : 765 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 12V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 765cd/m²를 나타내었다.

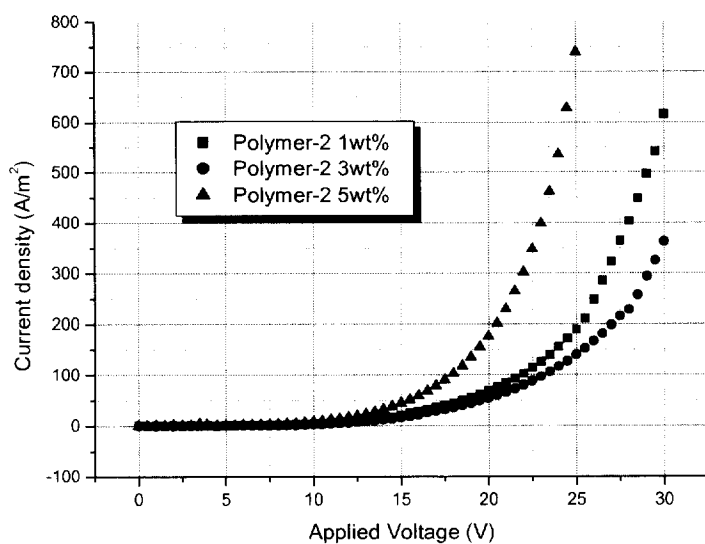


Figure 34. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq₃/Al;Li.

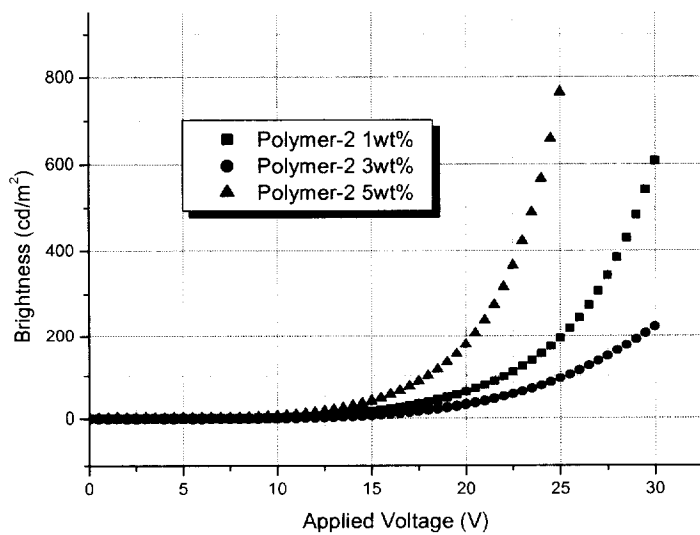


Figure 35. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq₃/Al;Li.

4-6-1-3. PVK + P3 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Polymer 3(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al:Li)의 특성 곡선을 Fig. 36, 37에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 P1과 마찬가지로 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 20V 일 때 각각 1wt% : 416, 3wt% : 157, 5wt% : 540 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 20V 일 때 1wt% : 370, 3wt% : 94, 5wt% : 656 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 12V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 22V에서 최대 휘도값 1111cd/m²를 나타내었다.

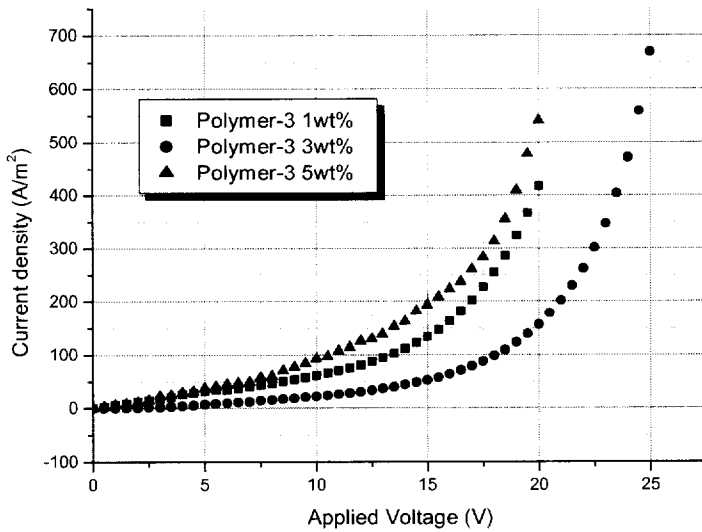


Figure 36. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq₃/Al:Li.

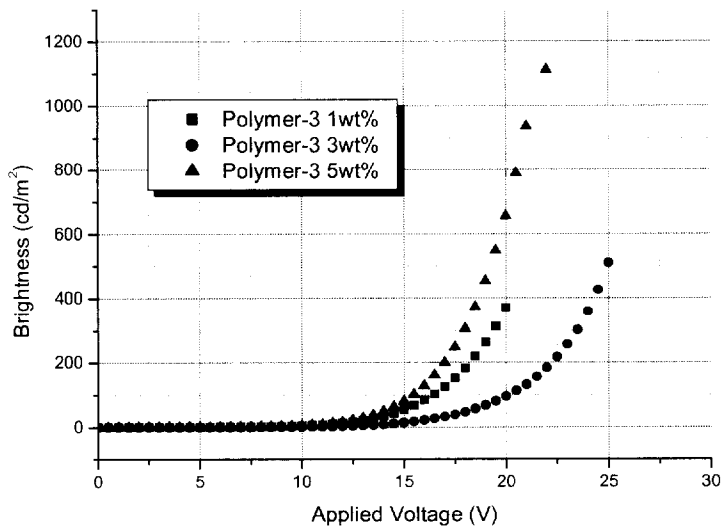


Figure 37. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq₃/Al;Li.

4-6-2. 단분자(M1, M2, M3)를 도핑한 유기 전계 발광 소자의 전류밀도-전압-휘도(J-V-L) 특성

Fig. 38~43은 적층형 소자(ITO/PEDOT;PSS/PVK+Monomer/Alq₃/Al;Li)의 전류밀도-전압, 휘도-전압 특성곡선이다.

4-6-2-1. PVK + M1 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT;PSS / PVK+Monomer 1(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 38, 39에 나타내었다. 전압에 대한 전류밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 92, 3wt% : 296, 5wt% : 682 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 52, 3wt% : 298, 5wt%: 595 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 595cd/m²를 나타내었다.

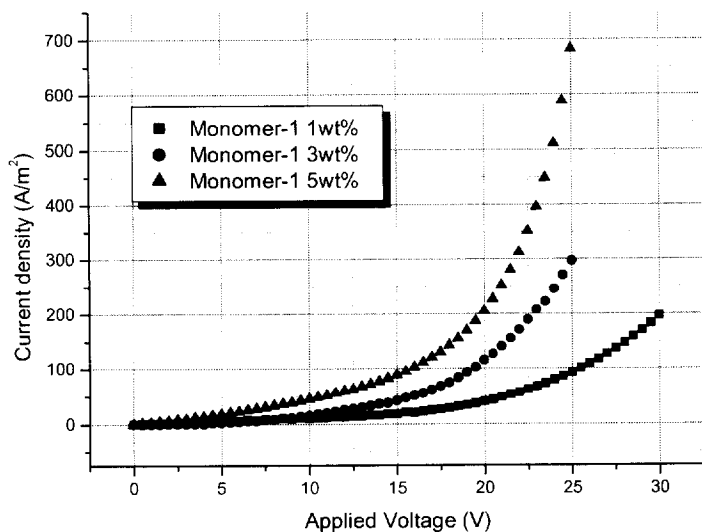


Figure 38. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq₃/Al;Li.

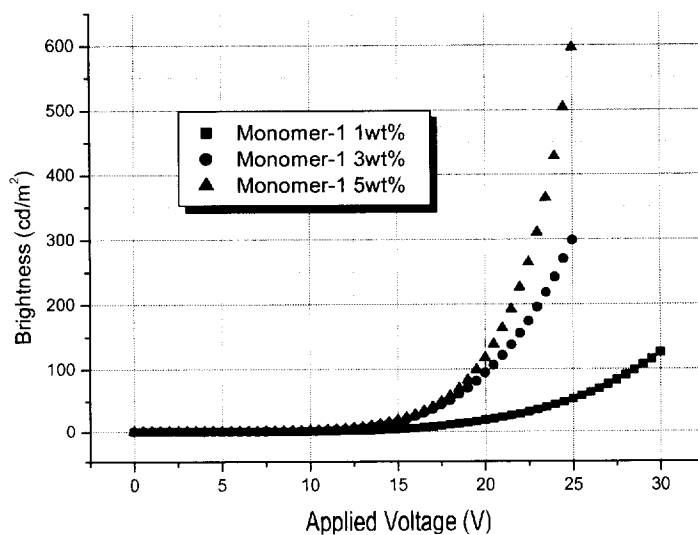


Figure 39. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M1/Alq₃/Al;Li.

4-6-2-2. PVK + M2 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Monomer 2(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 40, 41에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 92, 3wt% : 296, 5wt% : 749 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 215, 3wt% : 320, 5wt% : 724 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 724cd/m²를 나타내었다.

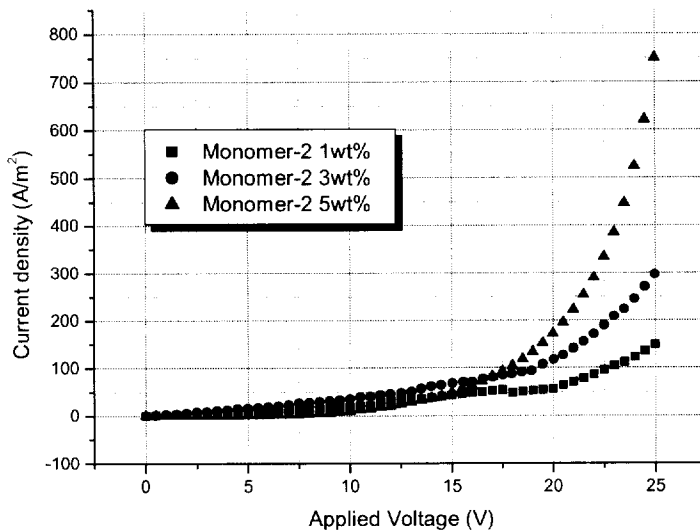


Figure 40. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq₃/Al;Li.

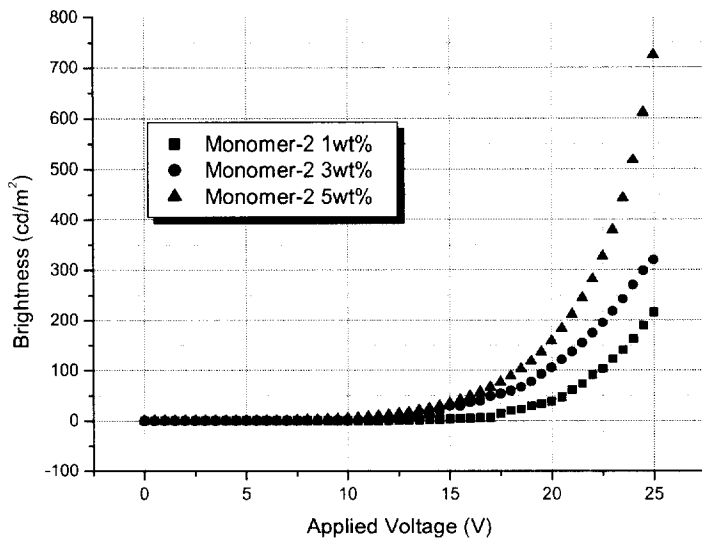


Figure 41. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq₃/Al;Li.

4-6-2-3. PVK + M3 도핑시 J-V-L 특성

적층형 유기 전계 발광 소자 (ITO / PEDOT:PSS / PVK+Monomer 3(1, 3, 5wt%) / Alq₃ / Al;Li)의 특성 곡선을 Fig. 42, 43에 나타내었다. 전압에 대한 전류 밀도의 변화는 3가지 농도별 디바이스가 나타낸 인가전압 25V 일 때 각각 1wt% : 219, 3wt% : 176, 5wt% : 249 A/m²의 값이 나타났으며, 휘도는 25V 일 때 1wt% : 145, 3wt% : 132, 5wt% : 132 cd/m²를 나타냈으며, turn-on 전압은 약 13V에서 나타났다. 도핑 농도가 5wt%인 디바이스가 25V에서 최대 휘도값 132cd/m²를 나타내었다.

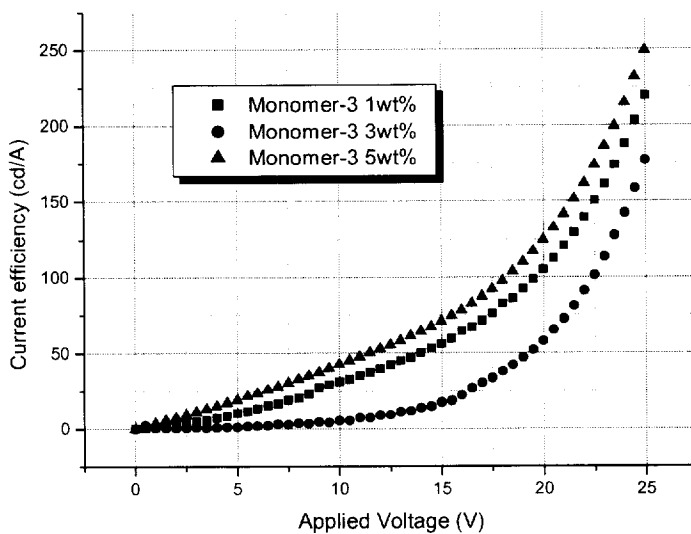


Figure 42. J-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq₃/Al;Li.

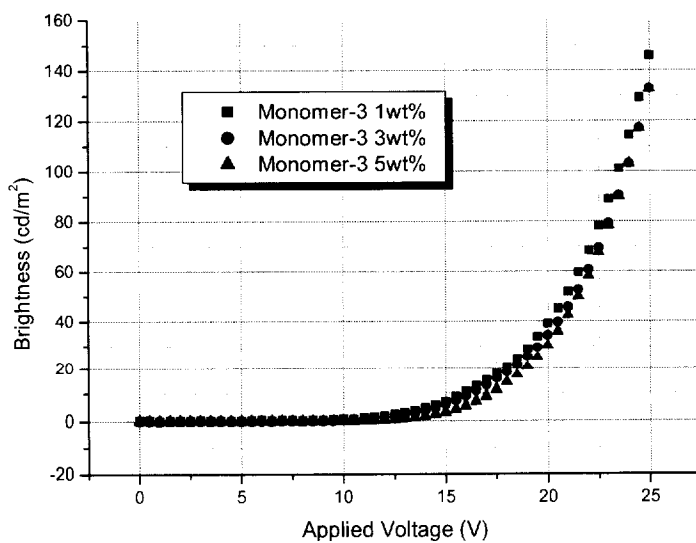


Figure 43. L-V characteristics of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq₃/Al;Li.

4-6-3. 고분자(P1, P2, P3)를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율

유기 OLED에 사용되는 효율값은 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 J-V-L 측정 데이터를 이용하여 광소자의 발광 효율을 나타내는 cd/A의 EL효율을 구하였다.

고분자를 도핑한 물질의 발광 효율 결과를 Fig. 44~46에 나타내었다. 분석 결과 PVK에 P2를 도핑 했을 시 가장 우수한 발광 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 밴드 다이어그램에서 확인 했듯이 HOMO, LUMO준위 값이 소자의 구성에서 다른 물질 보다 가장 적합한 값을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어져 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. 또한 GPC를 통한 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량에서도 다른 고분자 보다 높은 값을 가지기 때문에 PVK와의 혼합 시 서로간의 안정화가 우수하여 더 좋은 효율이 나타났다고 예측할 수 있었다.

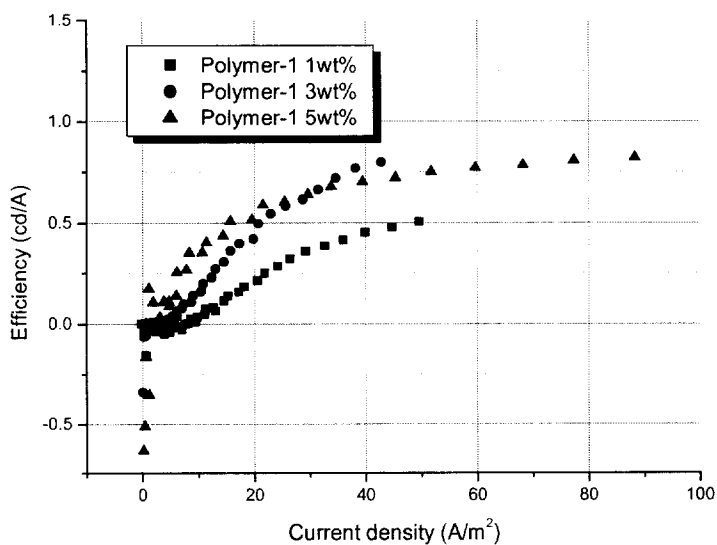


Figure 44. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P1/Alq₃/Al;Li.

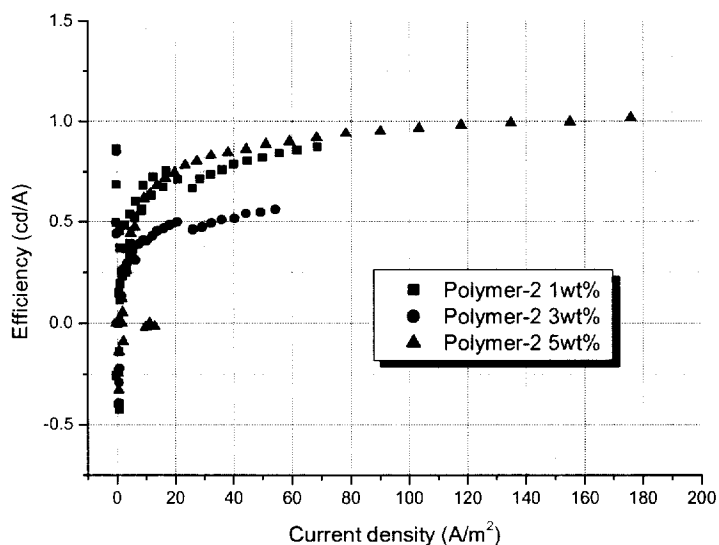


Figure 45. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P2/Alq₃/Al;Li.

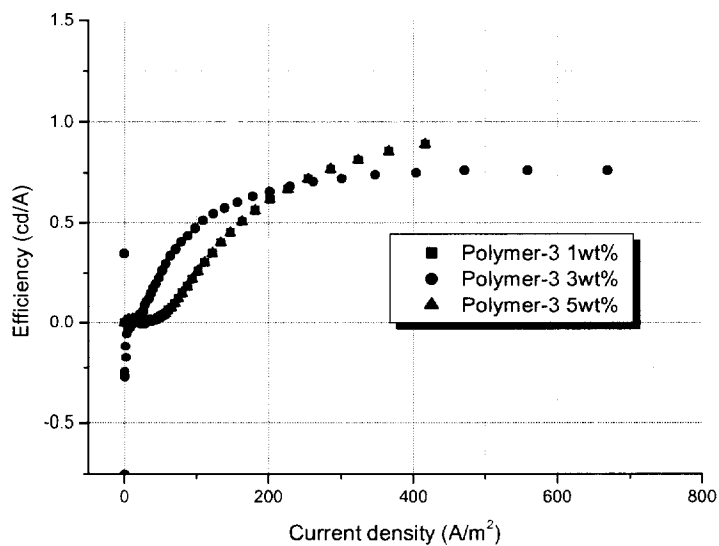


Figure 46. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+P3/Alq₃/Al;Li.

4-6-4. 단분자(M1, M2, M3)를 이용한 전계 발광 소자의 발광 효율

고분자에서와 마찬가지로 각각의 단분자를 도핑시의 J-V-L 측정 데이터를 이용하여 광소자의 발광 효율을 나타내는 cd/A 의 효율을 구하였다.

단분자를 도핑한 물질의 발광 효율 결과를 Fig. 47~49에 나타내었다. 분석 결과 PVK에 M2를 도핑 했을 시 가장 우수한 발광 효율을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 결과는 P2와 마찬가지로 밴드 다이어그램에서 확인 했듯이 HOMO, LUMO준위 값이 소자 구성에서 정공 주입 재료로 쓰인 PEDOT와 전자 수송재료로 쓰인 Alq_3 와의 가장 적합한 값을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 주입이 원활히 이루어져 이와 같은 결과가 나온 것으로 사료된다. 그러나 고분자와 비교 시 낮은 효율을 보이는 이유는 분자량이 1,000,000이상인 PVK와 혼합함에 있어 물질 간의 용화가 쉽지 않아 이와 같은 결과가 나온 것으로 예측할 수 있었다.

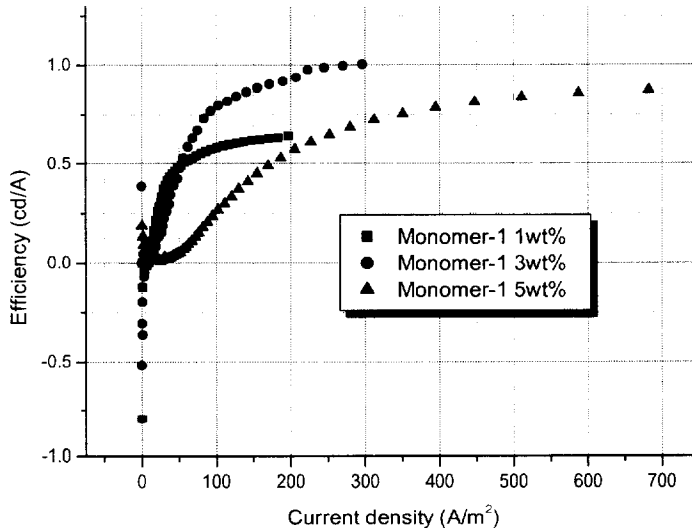


Figure 47. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M1/ Alq_3 /Al;Li.

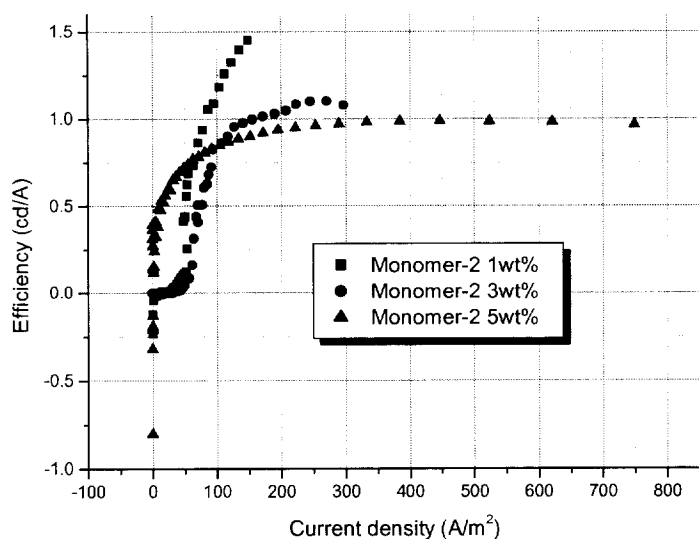


Figure 48. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M2/Alq₃/Al;Li.

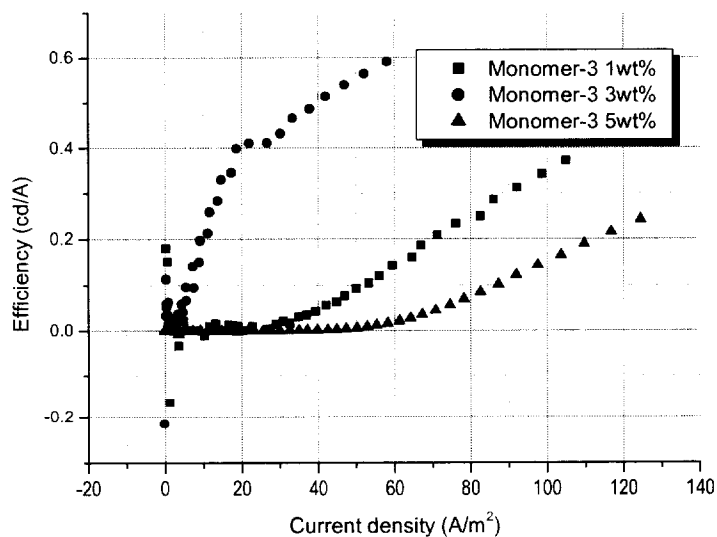


Figure 49. Luminous efficiency of ITO/PEDOT/PVK+M3/Alq₃/Al;Li.

4-7. Time-Of-Flight 법을 이용한 drift mobility 측정

4-7-1. PVK와 Alq₃의 이동도(mobility)

TOF 방법을 이용하여 Fig. 50에 나타난 것 과 같이 PVK와 Alq₃ 의 정공과 전자의 이동도를 나타내었다. 이들 물질의 이동도를 측정한 이유는 본 연구에서 제작된 소자에서 전자 수송 재료 및 발광층 및 정공 수송 재료로 사용하여 유기 전계 발광 소자로서의 발광 효율을 알아보고자 이와 같은 물질을 도입 하였으며 또한 합성한 유기물을 PVK에 도핑하여 발광 효율의 변화 및 효율 향상을 가져오게 하는 것이 목표였다. 그러므로 이 두 가지 물질의 이동도를 측정하여 문헌에 나와 있는 이동도 값과 비교한 결과 거의 일치함을 알 수 있었으며, 또한 이들 물질의 정확한 이동도를 이용하여 합성한 유기물 도핑시의 이동도 변화를 유추하여 balance mobility 효과와 효율과의 관계를 알아보고자 하였다,

PVK의 정공 이동도는 전계에 대해 $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-5}$ 정도의 값을 가지고 있으며, Alq₃ 의 전자 이동도 값은 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ 의 값을 나타내었다. 이 결과는 Baijun Chen etc. 의 보고서에서 확인할 수 있었다. [3,54]

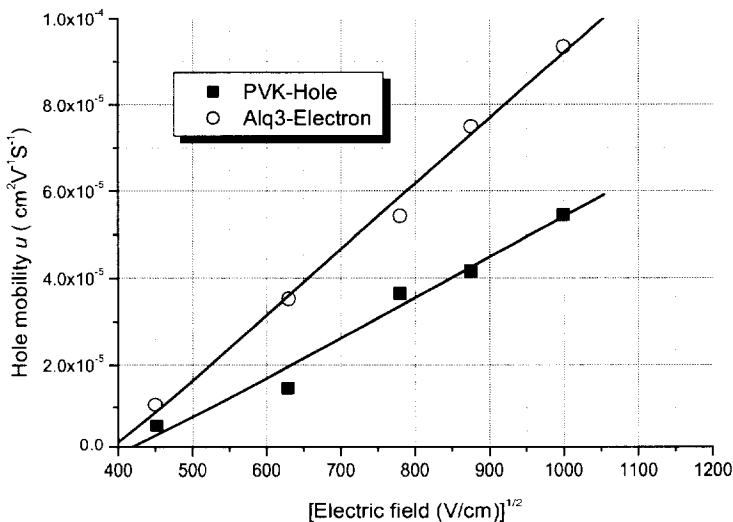


Figure 50. Drift mobility of electrons in Alq₃ and holes in PVK.

4-7-2. 고분자 (P1, P2, P3)의 이동도(mobility) 특성

4-7-2-1. P1의 이동도 특성

PVK에 P1을 도핑 했을 시 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 51에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \sim 7 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가 할수록 3배 정도의 정공 이동도 향상을 확인할 수 있었다.

Fig. 52에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 $2 \sim 6 \times 10^{-6}$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정한 이동도 증가폭을 나타내었다. 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

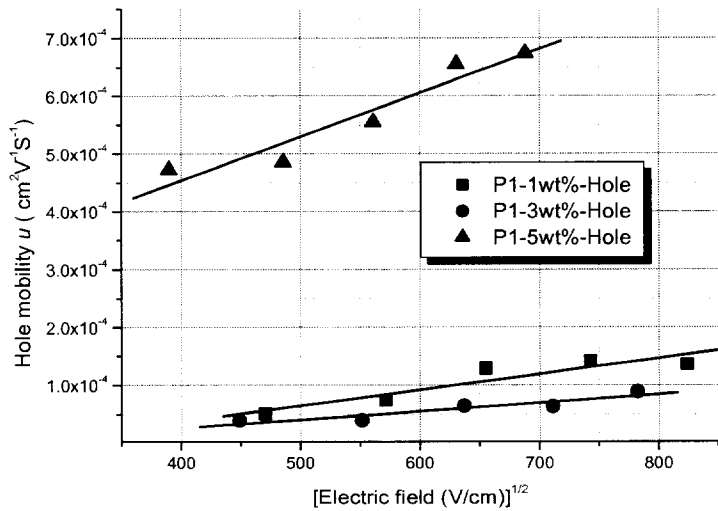


Figure 51. Hole mobility of P1 as a function of electric field.

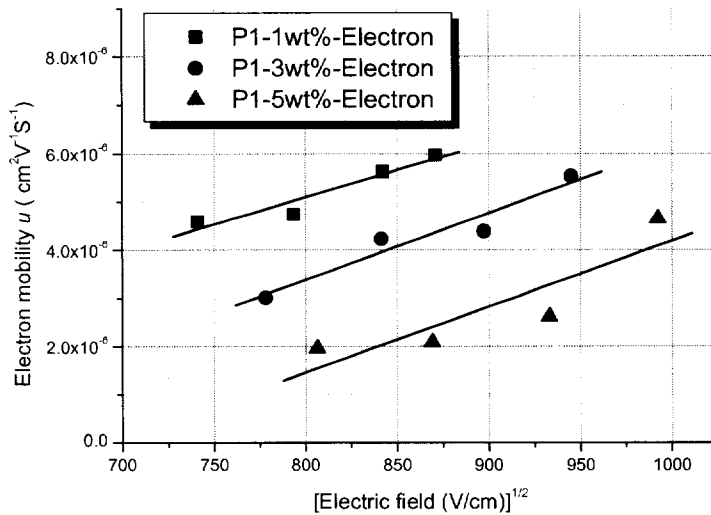


Figure 52. Electron mobility of P2 as a function of electric field.

4-7-2-2. P2의 이동도 특성

PVK에 P2를 도핑 했을 시 P1과 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 53에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $1 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가할수록 거의 비슷한 정공 이동도 변화를 확인할 수 있었다.

Fig. 54에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 1, 3wt%일 때는 일정하게 증가 하다가 5wt% 도핑 시 매우 급격하게 이동도가 변함을 확인할 수 있었으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 1order 정도의 차이를 나타내었다.

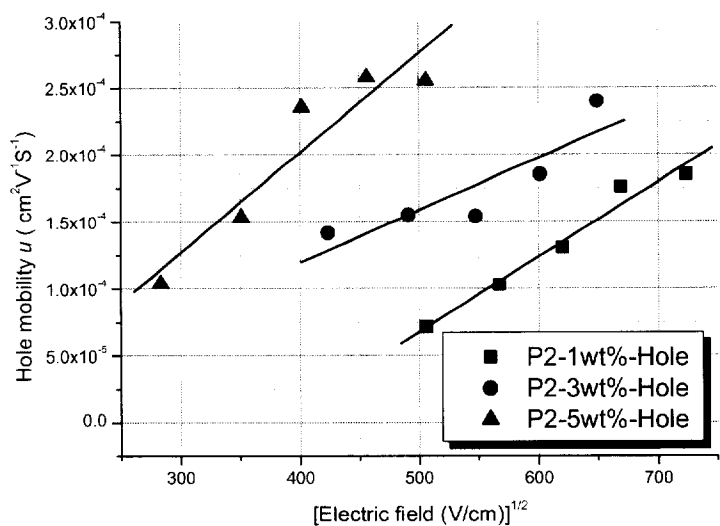


Figure 53. Hole mobility of P2 as a function of electric field.

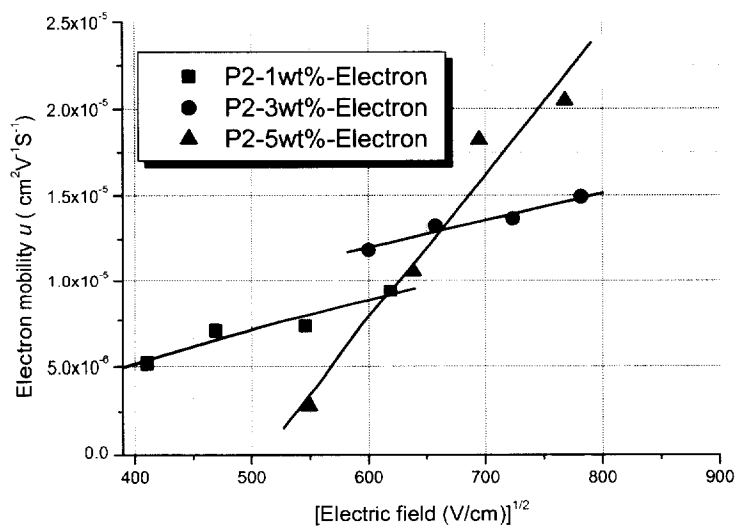


Figure 54. Electron mobility of P3 as a function of electric field.

4-7-2-3. P3의 이동도 특성

PVK에 P3을 도핑 했을 시 P1과 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 55에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈었다. 전자 이동도 측정 결과는 Fig. 56에 나타내었으며 분석 결과 5wt% 도핑 시 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 의 이동도 값을 나타내었다. 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 이상의 차이를 나타내었다.

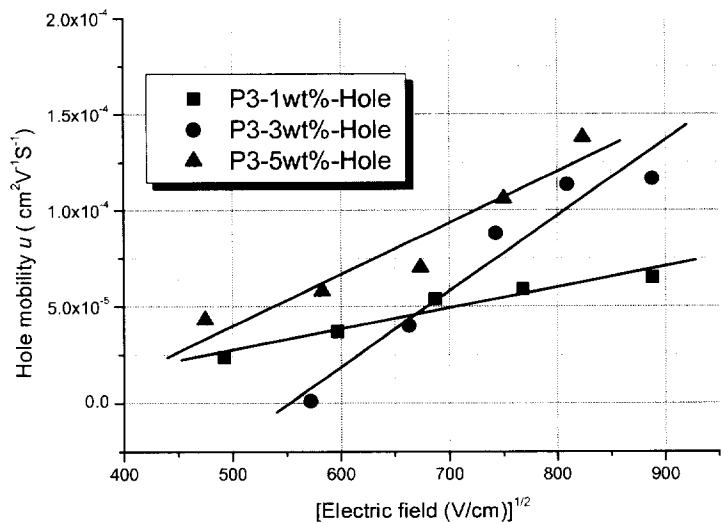


Figure 55. Hole mobility of P3 as a function of electric field.

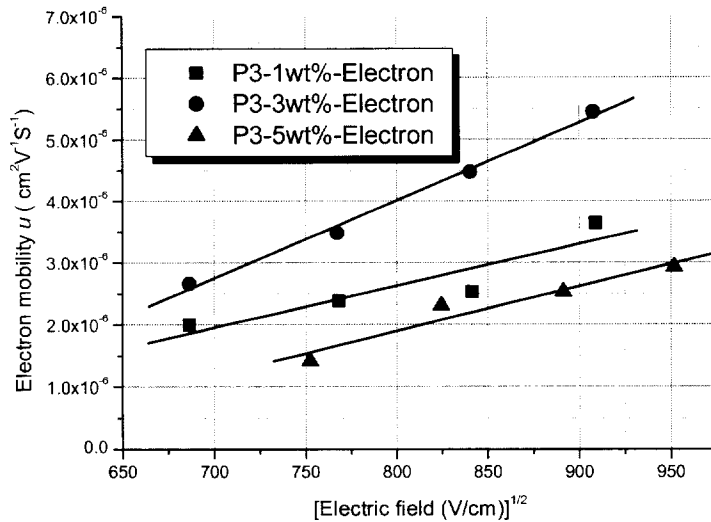


Figure 56. Electron mobility of P3 as a function of electric field.

4-7-3. 단분자 (M1, M2, M3)의 이동도(mobility) 특성

4-7-3-1. M1의 이동도 특성

PVK에 M1을 도핑 했을 시 고분자와 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 57에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \sim 8 \times 10^{-4}$ 의 값을 나타냈으며 도핑 농도가 증가할수록 약간의 이동도 증가를 확인 할 수 있었다.

Fig. 58에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 9×10^{-6} 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였다. 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

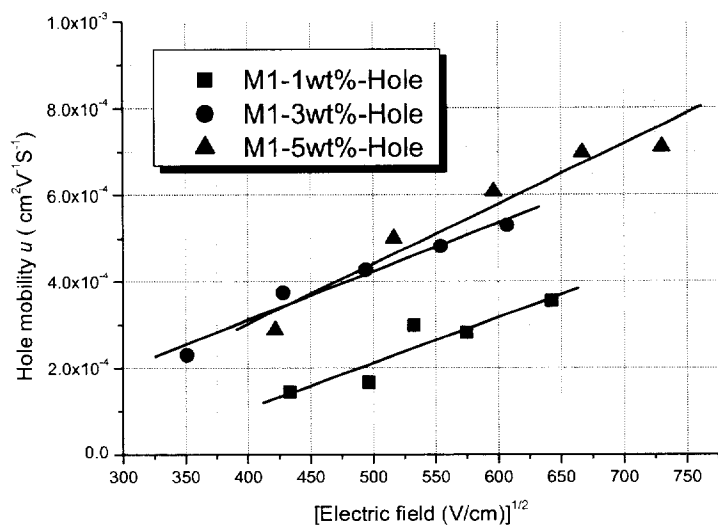


Figure 57. Hole mobility of M1 as a function of electric field.

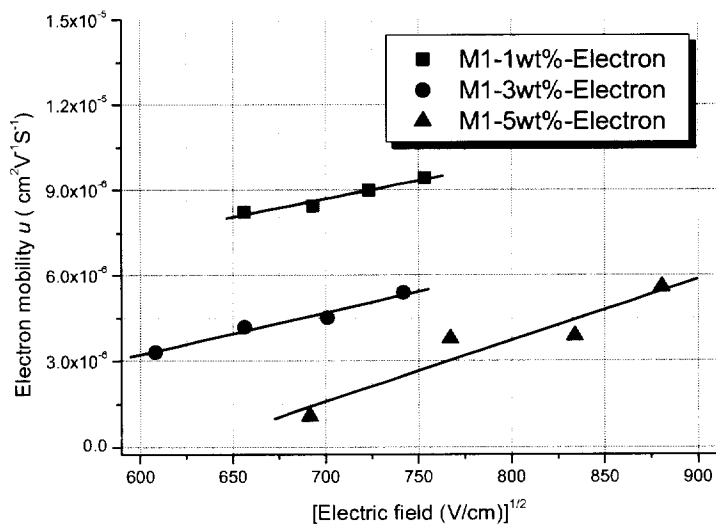


Figure 58. Electron mobility of M1 as a function of electric field.

4-7-3-2. M2의 이동도 특성

PVK에 M2를 도핑 했을 시 고분자와 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 59에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $3 \sim 8 \times 10^{-5}$ 의 값이 나타났으며, 도핑 농도가 증가할수록 약간의 이동도 증가를 볼 수 있었다.

Fig. 60에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 $3 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 1order 정도의 차이를 나타내었다.

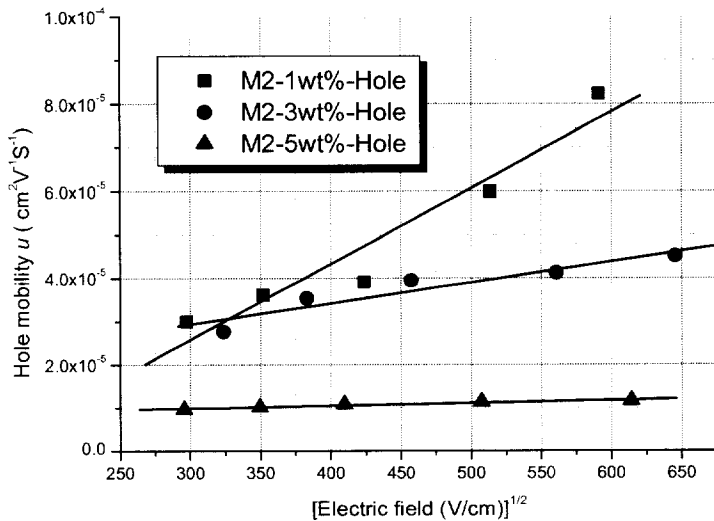


Figure 59. Hole mobility of M2 as a function of electric field.

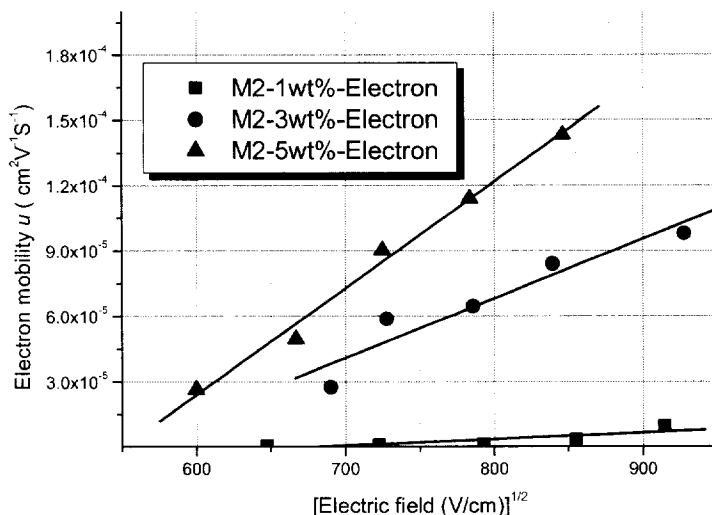


Figure 60. Electron mobility of M2 as a function of electric field.

4-7-3-3. M3의 이동도 특성

PVK에 M3을 도핑 했을 시 고분자와 마찬가지로 전계에 대한 이동도의 변화는 Poole-frenkel fashion 에 부합되는 결과가 나타났으며 Fig. 61에 나타낸 정공의 이동도 측정 결과는 5wt% 도핑 시 $5 \sim 7 \times 10^{-6}$ 의 값이 나타났으며, 도핑 농도가 증가할수록 약간의 이동도 증가를 볼 수 있었다.

Fig. 62에 나타낸 전자 이동도 측정 결과를 분석 하면 5wt% 도핑 시 1.2×10^{-4} 의 이동도 값을 나타냈으며 정공 이동도 결과와 마찬가지로 Poole-frenkel fashion 에 부합되었다. 또한 도핑 농도에 대해 일정하게 이동도가 증가 하였으며, 정공과 전자의 이동도 차이는 약 2order 정도의 차이를 나타내었다.

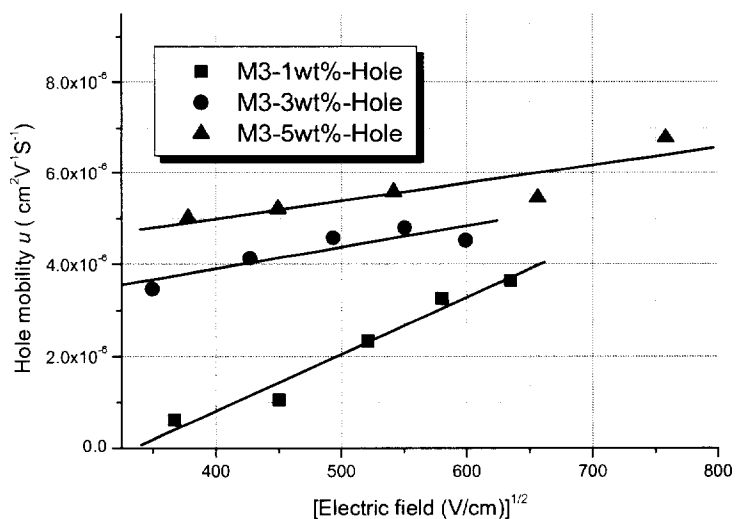


Figure 61. Hole mobility of M3 as a function of electric field.

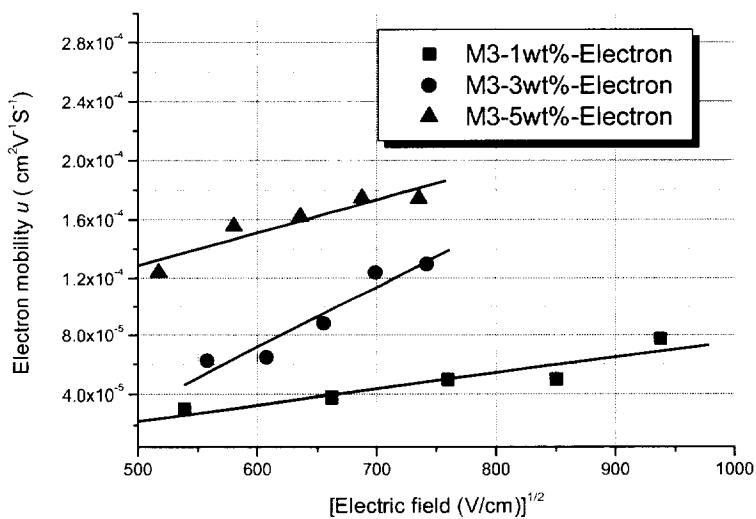


Figure 62. Electron mobility of M3 as a function of electric field.

4-8. EL 효율과 이동도 균형과의 상관 관계

위의 4-5, 4-6절에 나타난 결과를 바탕으로 EL 효율과 이동도와의 상관관계를 Table 5, 6에 나타내었다.

Table 5. EL efficiency and balance of mobilities of polymer group

Materials	P1			P2			P3		
Doping concentration	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
EL efficiency (cd/A)	0.5	0.8	0.8	0.85	0.8	1.2	0.87	0.76	0.87
Mobility balance (μ_h)/(μ_e)	4.65	3.35	3.75	4.87	4.53	1.92	2.44	4.19	1.94

Table 6. EL efficiency and balance of mobilities of monomer group

Materials	M1			M2			M3		
Doping concentration	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
EL efficiency (cd/A)	0.13	0.1	0.09	0.2	0.5	0.92	0.38	0.6	0.25
Mobility balance (μ_h)/(μ_e)	1.96	3.35	3.64	1.94	1.82	1.52	0.35	0.73	0.18

* μ_h : Hole mobilities of PVK films doped with polymer group

* μ_e : Electron mobilities of Alq₃

5. 결 론

유기 전계 발광 소자용 청색 발광 물질을 합성하기 위해 biphenyl기를 도입하여 단분자 3종과, 고분자 3종을 합성하였다. 주쇄에 전자와 정공의 이동도를 향상 시킬 수 있도록 분자 설계를 하였으며, 고분자의 경우 중합 시 용해도를 높이기 위하여 올리고머 상태의 분자량이 크지 않도록 하여 합성 하였다. 마찬가지로 단분자의 경우도 methoxy 기를 곁사슬에 도입하여 용해도를 높이는 결과를 얻어 낼 수 있었다.

합성된 물질의 광학적 특성을 보기 위해 각 물질의 흡광도 및 발광 파장을 측정한 결과 450~500nm사이의 청색 발광 영역을 확인 할 수 있었다. 또한 유기 전계 발광 소자에서 발광 효율을 높이기 위해 많이 연구되어지는 방법인 고분자 매트릭스에 농도 별로 도핑하여 에너지 전달효과를 알아보기 위해 PVK를 도입하였으며, 측정한 결과 1wt, 3wt, 5wt%의 소량 첨가를 하여도 에너지 이동이 원활히 일어남을 광학적 특성 분석 결과로 확인할 수 있었다. 이는 Förster energy transfer 이론에 부합됨을 알 수 있었다.

유기 전계 발광 소자용 재료로서 발광 효율 및 전기적 특성을 알기 위해 적층형 소자(ITO/PEDOT/PVK+polymer & monomer/Alq₃ /Al;Li)를 제작하여 측정한 결과 인가 전압에 대한 전류 밀도의 크기는 약 600~1000A/m²의 전류 값이 나타났으며, 휘도-전압 특성 분석 결과 합성물을 도핑함으로써 최고 1000cd/m² 이상의 높은 휘도를 나타내었다. 이 결과를 EL효율로 나타낸 결과 전체적으로 약 0.8 ~ 1.5 cd/A의 효율을 나타내었다. 또한 turn-on 전압은 약 10~15V 으로 알려진 PVK 소자의 turn-on 전압(15~20V)보다 저전압에서 발광이 나타남을 확인할 수 있었다.

이 결과를 바탕으로 각각의 물질의 발광 효율을 비교한 결과 단분자에서는 M2와 고분자에서는 P2가 가장 효율이 우수함을 알 수 있었다. 그 이유를 band diagram으로 확인 한 결과 단분자의 경우 전자 주입 시 LUMO 준위에서 Alq₃의 준위값(2.84eV)에 가까운 단분자의 경우는 M3 > M2 > M1순으로 근접한 수치를 나타냈으며, 정공 주입을 살펴보면 PEDOT의 HOMO 준위값 5.0eV에 M2 > M3 > M1의 순으로 가까운 준위값을 나타내었다. 고분자의 경우 전자 주입시 P2 > P1 > P3의 순으로 근접한 수치가 나왔으며, 정공 주입시에는 P2 > P1 > P3 순으로 PEDOT의

HOMO 준위값에 근접한 수치가 나왔다.

이러한 결과로 유기 전계 발광 소자 구성 시 각각의 재료 선택 시 중요한 요소인 HOMO, LUMO 준위 값을 알 수 있었으며, 이를 통해 polymer에서는 P2가, monomer 에서는 M2와 M3이 전자와 정공의 주입이 원활히 되어 유기 전계 발광 특성에서 우수한 EL효율을 나타낼 것으로 간접적으로 예상할 수 있었다.

마지막으로 TOF 방법을 이용하여 정공 및 전자의 이동도의 balance mobility 값을 EL 효율 효율과 비교해 볼 때 Table 5, 6에 나타낸 것과 같이 고분자에서는 EL 효율이 가장 높은 P2가 balance mobility 값 또한 1 에 가깝게 나왔으며, 마찬가지로 단분자인 경우도 EL 효율이 가장 높은 M2의 5wt%가 balance mobility 값도 1.52로 가장 1에 근접한 결과가 나왔다.

이 연구를 통하여 PVK에 biphenyl 유도체를 도핑 함으로써 전자와 정공의 이동도 제어 및 EL 효율의 향상을 가능하게 할 수 있었다. 그러므로 유기 전계 발광 소자 재료의 선택 시 물질 간의 균형 있는 이동도는 EL 발광 시 전자와 정공의 원활한 재결합을 가능케 하여 EL효율이 향상됨을 알 수 있었다.

References

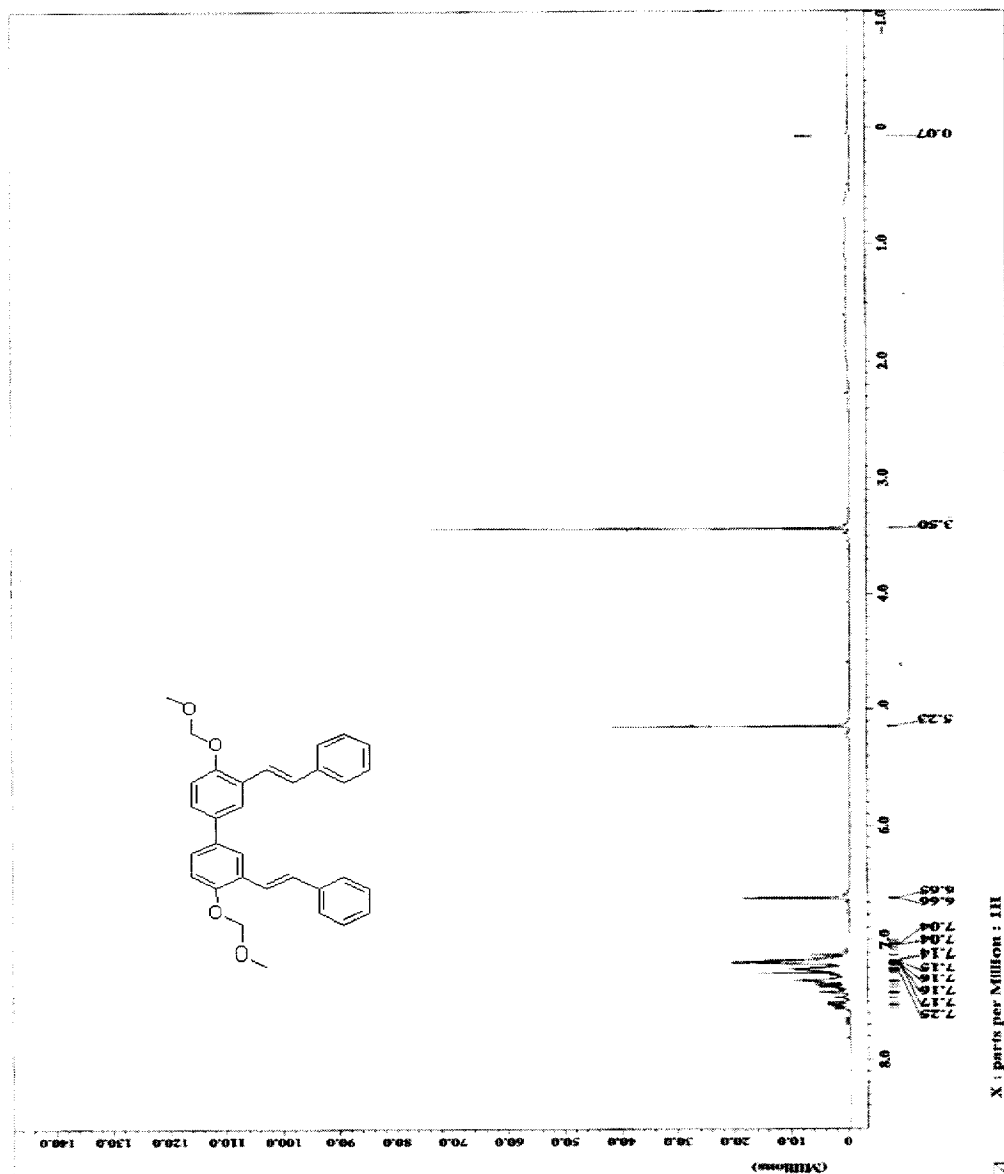
1. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 1987.
2. C. W. Tang, S. A. Van Slyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, p. 3610, 1987.
3. 박원석, 저분자 유기 EL display의 이해", *월간 반도체*, No. 152, pp.52~ 54, 2000.
4. P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Förrest , and M. E.,T hompson, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol.44, No. 8, p.1188, 1997.
5. 최연수, 류한성, "유기 EL 디스플레이의 전망 및 과제 , *대한 전자 공학 회지*, Vol. 26, pp. 30~32, 1999.
6. Koji Itano, T oshimit su T suzuki, Hiromit su Ogawa, Susan Appleyard, Martin R. Wills, and Yasuhiko Shirota, *IEEE Transactions on Electron Device*, Vol. 44, p. 1218, 1997.
7. V. Bulovic, P. E. Burrows, and S .R. Forrest, *Semiconductor and Semimetals*, Vol.64, pp.255~257, 1999.
8. Junji Kido, Chikau Ohtaki, Kenichi Hongawa, Kat suro Okuyama and Kat-
sutoshi Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.32, pp. 917-920, 1993.
9. T etsuo, T sutsui, *月刊ディスプレイ別冊*, Vol. 10, pp. 16-19, 1999.
10. P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and M. G. van Munster, *Phys. Rev. B*, Vol. 55, p. R3308, 1997.
11. P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, p. 3227, 1997.
12. G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott, *Phys. Rev. B*, Vol. 58, p. R13411, 1998.
13. Michael C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films, An Introduction* (Cambridge University press) p.218, 1995.

14. G. Mueller, Semiconductors and semimetals, *Academic press*, Vol. 64, pp. 255-302, 2000.
15. C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura and T. Kusumoto, *Synth. Met.*, Vol. 91, pp. 3-7, 1997.
16. P. E. Burrows and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, pp. 2285-2287, 1994.
17. Junji Kido and Masafumi Kohda, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 61, pp. 761-763, 1992.
18. Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama, and Katsutoshi Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, pp. 2627-2629, 1993.
19. Masaki Yamaguchia, Takao Nagatomoa, *Thin Solid Films*, Vol. 363, pp. 21-24, 2000.
20. Schnitz. C, Schmidt. H.W, Thelakkat. M., *Chem Mater.*, Vol. 12, pp. 3012-3019, 2000.
21. Frank Davis, Michael Gerber, Neil Cowlam, Charles J.M. Stirling, *Thin Solid Films*, Vol. 284-285, pp. 678-682, 1996.
22. Gong. X., Moses. D., Heeger. A. J., Xiao. S. J., *Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 8601-8605, 2004
23. Yang. H., Holloway. P. H., *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107(36), pp. 9705-9710, 2003.
24. Liao. L., Pang. Y., Ding. L., Karasz. F. E., *Macromolecules*, Vol. 37(11), pp. 3970-3972, 2004.
25. Stuart P. Speakman, Gregor G. Rozenberg, Kim J. Clay, William I. Milne, Adelina Ille, Ian A. Gardner, Eric Bresler and Joachim H. G. Steinke *J. Organic Electronics*, Vol. 2, pp. 65-73, 2001.
26. Sang Yoon Paik, Seung Ho Kwon, Oh June Kwon, *Society for Information Display*, Vol. 12, pp. 77-80, 2001.
27. T. A. Beierlein, W. Brutting., *Synthetic Metals*, Vol. 111-112, pp. 295-297, 2000.
28. M. Fujihira, C. Ganzorig. J., *Materials Science and Engineerings B*, Vol. 85, pp. 203-208, 2001.
29. Junji Kido, *月刊ディスプレイ別冊*, Vol. 10, pp. 28-30, 1998.
30. 김영관, 이창희, 김영규, *Society for Information Display*, 제2권 제2호, 2001.

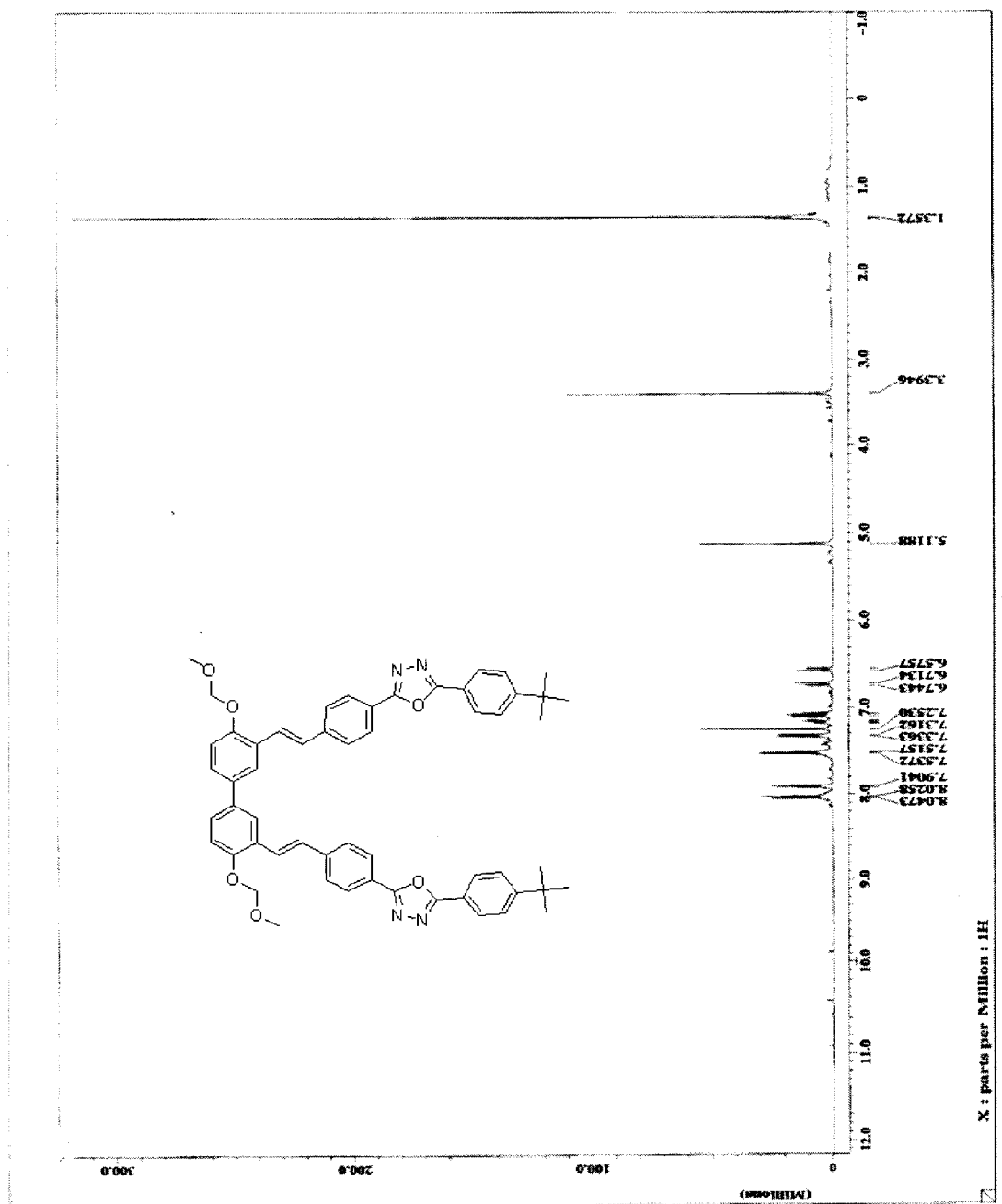
31. 김상수, 김용배, 김현재, 이신두, 디스플레이공학 I, 청범출판사, pp. 757-828.
32. http://rainbow.hongik.ac.kr/bk21/chem_device.htm.
33. J. Kido, K. Hongawa, M. Kodah, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, p. L960, 1992.
34. E. Kang, J. Keum, Y. Kim, S. H. Jang, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, Vol. 316, p. 261, 1998.
35. J. G. Lee, Y. Kim, S. H. Jang, S. N. Kwon, and K. H. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 1757, 1998.
36. H. Lim, H. Park, J. G. Lee, H. Hwang, Y. Kim, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Proc. SPIE*, Vol. 3281, p. 345, 1998.
37. Y. Kim, J. G. Lee, H. Hwang, and S. H. Jang, *Mol. Cryst. Liq. Cyst.*, Vol. 316, p. 297, 1998.
38. <http://kenji.cnu.ac.kr/seminar/99/jjang/mylim>.
39. D. L. Dexter, *Phys. Rev.*, Vol. 108, pp. 630-633, 1957.
40. M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Förrest, *Nature*, Vol. 403, pp. 750-753, 2000.
41. Yong Cao, Ian D. Parker, Gang Yu, Chi Zhang, Alan J. Heeger, *Nature*, vol. 397, pp. 414-417, 1999.
42. G. Wang, C. Yuan, H. Wu and Y. Wei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. L182-L184, 1995.
43. R. Gupta, M. Stevenson, M.D. Megehee, A. Dogariu, V. Srdanov, J. Y. Park and A. J. Heeger, *Synth Met.*, Vol. 102, pp. 875-876, 1999.
44. J. W. Baur, M. F. Rubner, J. R. Reynolds and S. Kim, *Lagmuir*, Vol. 15, pp. 6460-6469, 1999
45. ABrian A. Gregg, Si-Guang Chen, and Russell A. Cormier, *Chem. Mater.*, Vol. 16, pp. 4586-4599, 2004.
46. R. H. Friend, D. D. C. Bradley. and P. D. Townsend, *J. Appl. Phys.*, Vol. 20, p. 1367, 1987.

47. M. E. Scherfe, *Phys. Rev., B*, Vol. 2, p. 5025, 1970.
48. Harvey Scher, Elliott W. Montroll, *Phys. Rev. B*, Vol. 12, p. 2455, 1975.
49. Hatano M, Tanikawa K, *Proc. Org. Coatings*, Vol. 6, p. 65, 1978.
50. P. S. Vincett, W. A. Hann, and G.G. Roberts, *Thin Solid Films*, Vol. 94, p. 171, 1982.
51. Regensburger, P. J., *Photochem. Photobiol.*, Vol. 8, p. 429, 1968.
52. Kryszewski, M., Kryszewski, A., and Swiatek, J., *J. Polym. Sci. C*, Vol. 16, p. 3915, 1968.
53. Szymanski, A., and Labes, M. M., *J. Chem. Phys.*, Vol. 50, p. 3568, 1969.
54. Baijun Chen, Shiyong Liu, *Synth. Mat.*, Vol. 91, pp. 169–171, 1997.

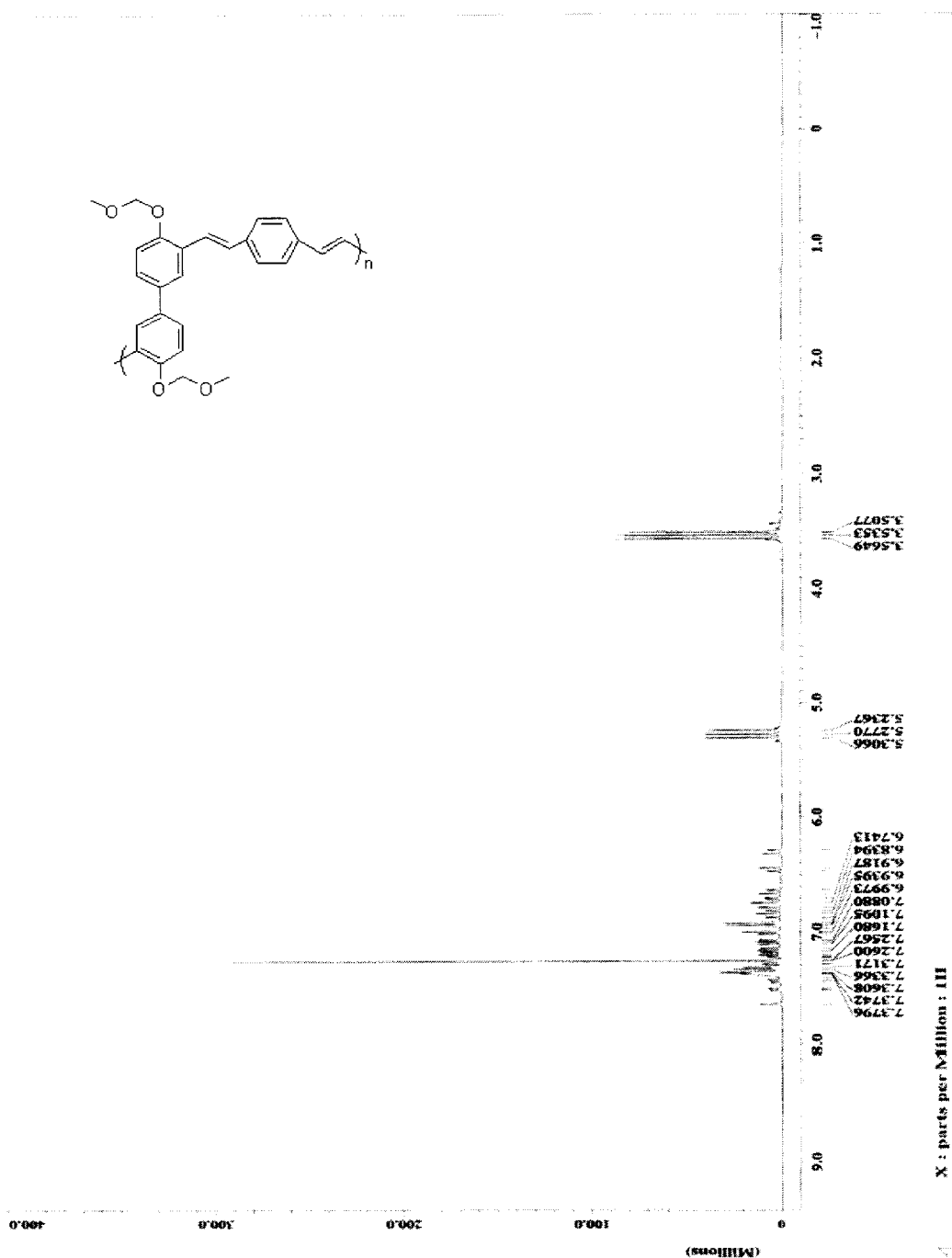
Appendix



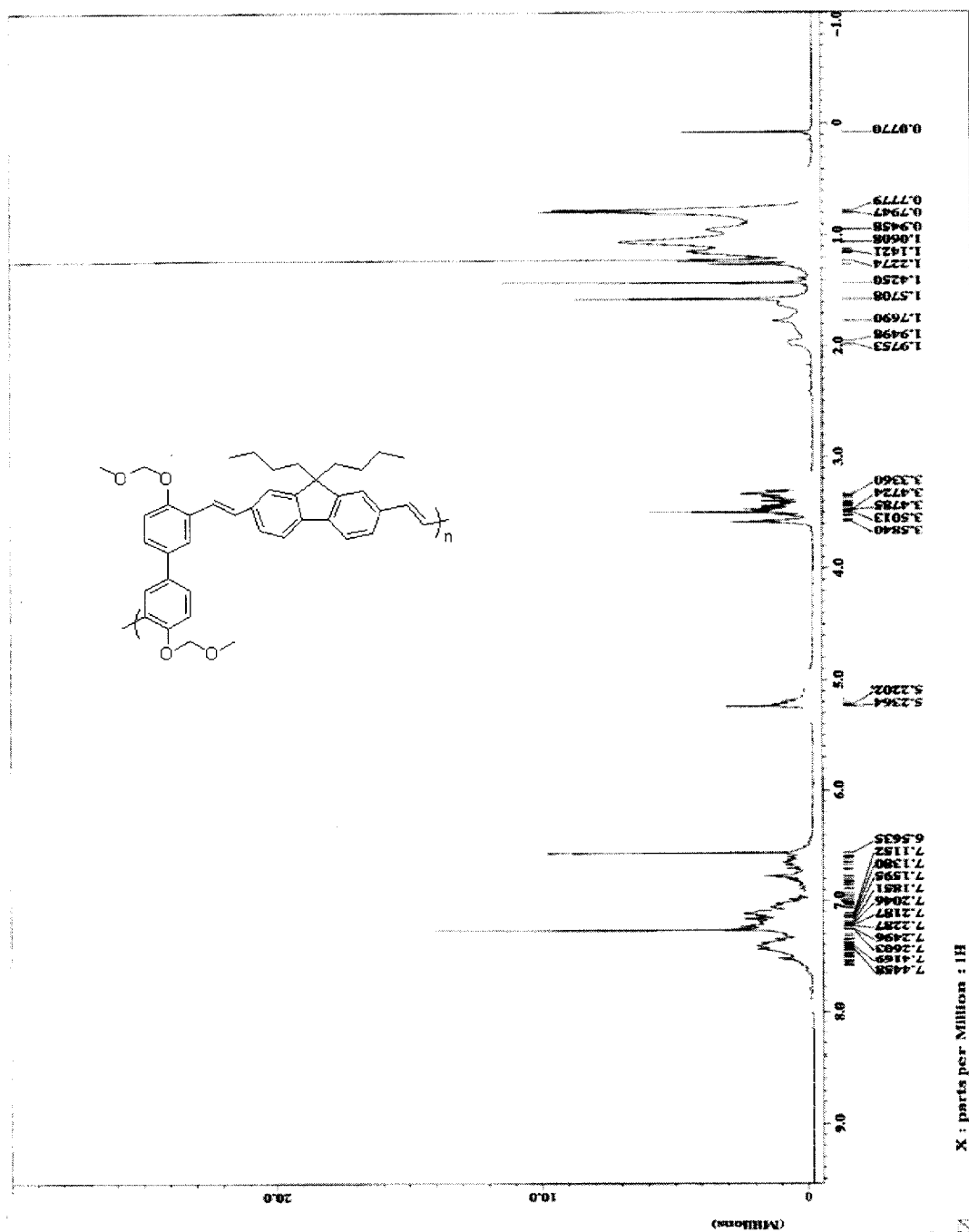
Appendix 1. ^1H NMR spectrum of M1.



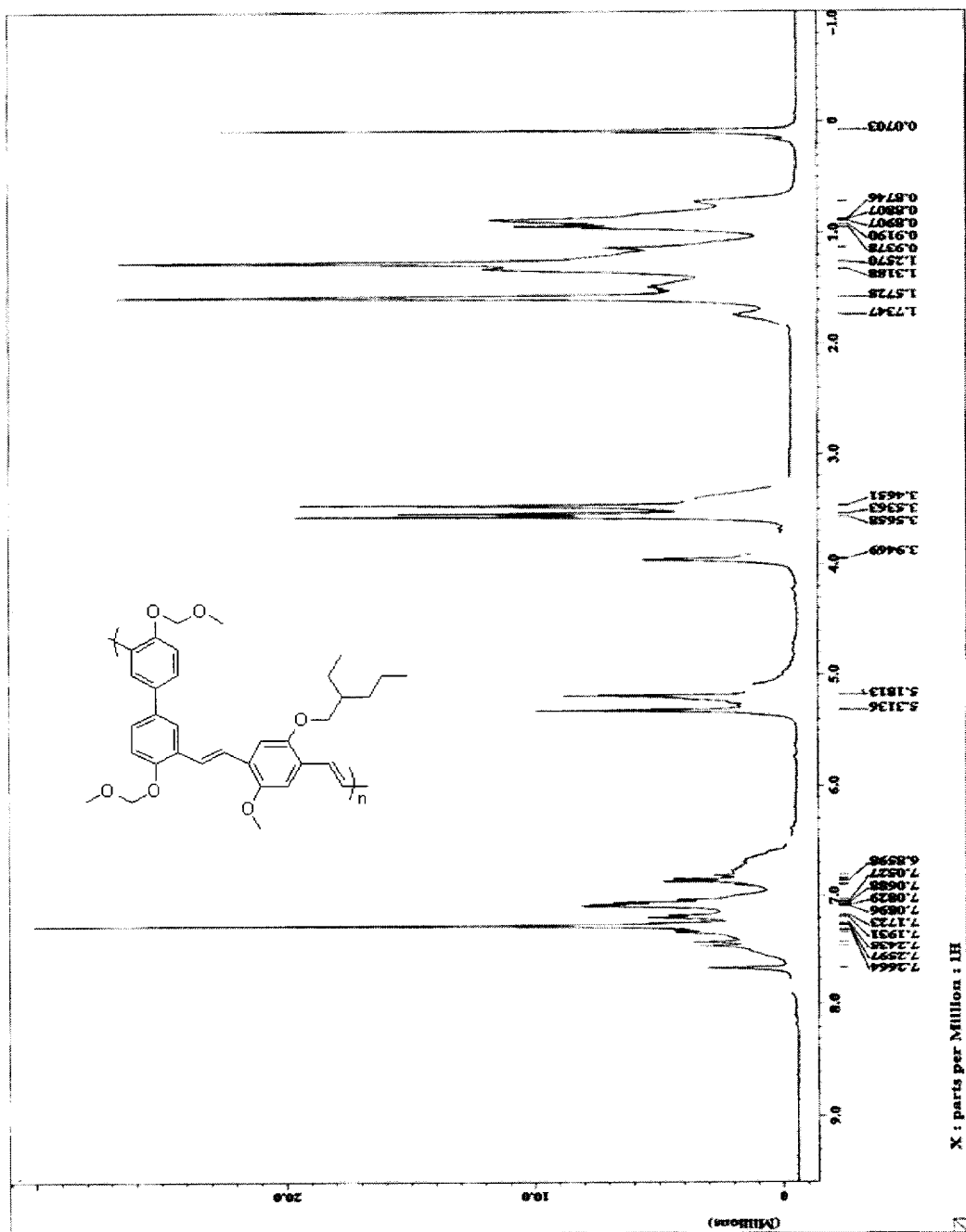
Appendix 2. ¹H NMR spectrum of M2.



Appendix 4. ^1H NMR spectrum of P1.



Appendix 5. ^1H NMR spectrum of P2.



Appendix 6. ^1H NMR spectrum of P3.

감사의 글

짧은 석사 과정 동안 학위 논문이 완성되기까지는 차마 헤아릴 수 없는 주위의 도움과 격려가 있었기 때문입니다. 아쉬움도 부족함도 여전히 남아 있는 논문이지만, 앞으로 더욱 정진하고 발전하는 석학이 되기 위한 밑거름이라고 생각하고 감히 논문을 완성합니다.

학문에 대한 남다른 열정으로 때로는 자상하게 때로는 엄한 질책으로 대학원 생활을 이끌어 주신 저의 지도교수님 이신 손세모 교수님께 이렇게 지면을 통해 깊은 감사를 드립니다. 앞으로 교수님의 가르침 잊지 않고 열심히 하는 제자가 될 것을 약속드립니다.

학업과 논문 심사과정에서 많은 질책과 조언을 해주신 구철희 교수님, 윤종태 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 학부 때부터 석사 과정까지 많은 가르침을 주신 인쇄정보공학과 교수님들과 뵈 때마다 좋은 말씀 많이 해주신 전자공학과와 정수태 교수님, 항상 밝은 미소로 힘을 북돋아 주신 고분자 공학과와 박성수 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

학부 때부터 많은 지식과 조언을 아끼지 않으셨던 부산대 김진영 박사님, 논문 실험 측정을 위해 토요일 늦게 까지도 웃는 얼굴로 도움을 주셨던 선희씨, 그리고 OLED에 관심을 갖게 해주신 박진우 선배, TOF에 대해 눈을 뜨게 해준 김상국 선배에게 지면을 빌려 진심으로 감사를 드립니다.

처음 실험실 생활 시작하면서 서툴기만 했던 저를 친절하게 도와주신 옥성화학의 신상식 과장님, 전민숙, 홍성혁 형 그 외 직원 여러분들께 감사드리며, 학부 시절 실험실에서 숙식 하면서 힘이 되어준 경환이 부산대에서 열심히 공부하고 있을 명환이에게 고마움을 전합니다.

졸업 논문 실험 중 새벽 담배 한개비의 여유를 주신 하영백 박사님과 다른 실험실에서 연구하는 저에게 불평 없이 많은 도움을 준 김진우, 김태환, 이미영, 전수경 후배님들 그리고 인쇄공학과 여러 선후배님들께 고마움을 전하며 앞으로 많은 성취 있기를 기원 합니다. 또한 작년 까지만 해도 제가 앉아있는 자리에서 열심히 논문을 준비 하신 이문학 박사님께도 감사를 드립니다.

가까운 거리에서 같은 연구 분야로 더욱 친해진 영수, 늦게 대학원에 들어왔지만 누구보다 열심히 하시는 전자공학과와 민석 형, 영배 형, 몇 달간의 생활이었지만 실험실 사

람들 입에 아직까지 불리 우는 여수 사나이 형태경 형님 에게 감사함을 전합니다.

언제나 나를 응원하며 15년 동안 우정을 쌓아온 고마운 친구들에게 고마움을 전합니다. 다시 실험실에 들어올 수 있도록 힘써(?) 정땡 정범이, 초등학교 때부터 동창인 키크 지훈이, 빨리 장가가고 싶어 하는 성덕이, 요즘 들어 얼굴색 좋아진 동훈이, 항상 열심히 하는 투덜이 종현이, 멀리 서울에서 경리 보는 메칸더 성열이, 당구 잘 치는 백골 윤용이, 새신랑 민수에게 "고맙다 친구 돌아"

그리고 언제나 편안하게 한잔 할 수 있는 웃는 얼굴이 가장 아름다우신 희정 누나, 강한 매력을 풍기는 디자이너 이신 희남씨 에게도 감사를 드립니다.

5년여 동안 연구실 생활 하면서 많은 고마운 분들이 연구실을 거쳐 갔지만, 지금 나의 곁에 남아있는 10여명의 실원 선 후배님들이 가장 소중하신 분 들입니다. 늦깎이 박사 과정에 계시지만 언제나 활력이 넘치는 형님 같으신 남장현 선생님, 작년부터 대표이사, 박사, 가장, 남편...등 많은 명찰이 붙어 행복한 비명을 지르는 꿀물 김태훈 선배님, 언젠가는 큰 날개 짓 하며 날 타조 오건이, 언제나 웃음을 잃지 않는 혜진씨, 5년여 동안 같이 연구실에 있으면서 어려울 때 마다 힘이 되어준 이쁜 정이에게 감사함을 전하며, 황산 때문에 실험실에 들어온 태경이, 역삼각형 몸매를 자랑하는 상영이, 뽕질이 일 본인(?) 헌진이, 얼마 전 새로 입실한 나이트 가이 승현이, 컷털 신평이 에게도 고마움과 앞날의 좋은 결실이 있기를 기원 합니다. 그리고 항상 좋은 말씀과 함께 많은 도움을 주시는 전사장님 가족 분들께 진심으로 감사함을 전합니다.

끝으로 부족한 자식이지만, 믿어주시고 자랑스럽게 생각해 주시는 아버님과 저의 앞날을 걱정해 주시고 보듬어 주시는 어머니님, 그리고 사랑스런 동생에게 이 작은 결실을 바치며 그동안 감사하다는 말 제대로 드리지 못했는데 오늘에서야 감사하다는 말씀을 드립니다.

“아버지 어머니 감사합니다”

2005. 1. 12

李 泰 勳