공학석사 학위논문

폴리아닐린과 안트라센 유도체를 이용한 백색 전계발광소자의 발광 특성에 관한 연구

지도교수 이 봉

이 논문을 학위논문으로 제출함.

2005년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

이 정 환

이정환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2004년 12월

주 심 공학박사 이 원 기 인

위 원 공학박사 민 성 기

위 원 공학박사 이 봉

목 차

List of Table iii
List of Figures iv
Abstract vi

제 1 장 서론 1
제 2 장 본론 3
2-1 연구 개발 역사 3
2-2 OLED의 발광 원리 5
2-3 OLED의 재료 12
2-3-1 전극 재료 12
2-3-2 전하주입 및 수송 재료 12
가. 정공주입 재료 12
나. 전자주입 재료 13
다. 정공수송 재료 13
라. 전자수송 재료 13
2-3-3 발광 재료 14
가. PPV와 유도체 14
나. PPP와 유도체 14
다. PF와 유도체 15
2-4 Exciton 에너지 이동 20

제 3 장 실험 25
3-1 재료 25
3-2 합성 25
3-2-1 Polyaniline(emeraldine base)의 중합 25
3-2-2 Phosphonium salt의 합성 25
3-2-3 1,4-bis-(9-anthrylvinyl)benzene (AVB)의 합성 26
3-2-4 1,4-bis-(9-aminoanthryl)benzene (AAB)의 합성 26
3-3 소자의 제작 34
3-4 소자의 특성 측정 36

제 4 장 결과 및 고찰 37
4-1 PANI(EB)와 AVB를 이용한 적층형 소자의 EL 특성 37
4-1-1 UV-vis와 PL spectra 37
4-1-2 EL spetra 37
4-1-3 I-V-L 특성 38
4-2 AAB와 DCM를 이용한 단층형 소자의 EL 특성 42
4-2-1 UV-vis와 PL spectra 42
4-2-2 EL spectra 42
4-2-3 I-V 특성과 에너지 diagram 43

제 5 장 결론 49

참고 문헌 50

List of Table

Table 1. Electron work function of the elements used as cathode in OLEDs

List of Figures

Fig. 1 Recombination of an electron and a hole resulting in the formation of excited states in an organic material.

Fig. 2 The Jablonski diagram describing the different transition between states.

Fig. 3 Structure of a basic light-emitting diode using a polymer or an organic material as an emitter.

Fig. 4 Schematic diagram of the process involved in electroluminescence.

Fig. 5 The structure of hole injection materials.

Fig. 6 The structure of hole transport materials.

Fig. 7 The structure of electron transport materials.

Fig. 8 Exciton energy transfer.

Fig. 9 The chemical structure of the materials studied in this work.

Fig. 10 Synthesis of polyaniline.

Fig. 11 Synthesis of phosphonium salt.

Fig. 12 Synthesis of AVB.

Fig. 13 DSC measurement of AVB

Fig. 14 Synthesis of AAB.

Fig. 15 DSC measurement of AAB

Fig. 16 The structure of devices in this work.

Fig. 17 Absorption of PANI(EB) and AVB in solution, PL of PANI(EB) and AVB in solid film.

Fig. 18 EL spectra of PANI(EB), AVB and PANI(EB)/AVB in thin film.

Fig. 19 The current density-voltage and luminance characteristics of PANI(EB), AVB and

PANI(EB)/AVB.
Fig. 20 Absorption of DCM and AAB in solution, PL of DCM and AAB in solid film.
Fig. 21 PL of AAB doped with DCM (2wt%) in solution.
Fig. 22 EL spectra of doped devices for different concentration of DCM.
Fig. 23 Current density-voltage characteristics of doped for different concentration of DCM.
Fig. 24 The energy diagram of AAB and DCM in AAB.

Electroluminescence Properties of White Light-Emitting Device Using Polyaniline and Anthracene Derivatives

Jeong Hwan Lee

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Organic electroluminescence devices were made from 1,4-bis-(9-anthrylvinyl)benzene (AVB) and 1,4-bis-(9-aminoanthryl)-benzene (AAB) anthracene derivatives. Device structure was ITO/AVB/PANI(EB)/Al and ITO/AAB:DCM/Al. In these devices, AVB, polyaniline(emeraldine base) (PANI(EB)) and AAB was used as the emitting material. 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-*p*-(dimethylamino)styryl-4H-pyran (DCM) as red fluorescent dopant and Al as cathode. We studied change of wavelength with concentration of DCM doped in AAB.

In doping system, we need to understand forming exciton and energy transfer process to study the change of wavelength. To understand how the energy transfer occurs from host to DCM, we measureed the ionization potential (IP) and optical band gap (Eg) by cyclic voltammetry and UV-visible spectrum. We compared difference of luminous efficiency with photoluminescence and electroluminescence spectrum. In the device1, PANI and AAB EL spectra have similar wave pattern to each PL spectrum and when PANI and AAB were used at

the same time, and multi-layer device showed that a balanced recombination and radiation from PANI and AAB. In the device2, with the increase of DCM concentration, the blue emission decreases and red emission increases. This indicates that DCM was excited by the energy transfer from AAB to DCM or the direct recombination at the dopant sites due to carrier trapping, or both. The device with 1.0wt% DCM concentration gave white light.

제 1 장 서론

Tang 과 Van Slyke에 의해 녹색 organic light-emitting diode (OLED)가 보고된 이후에, 다른 발광색을 얻기 위한 많은 연구가 행해졌고[1], 오늘날 full color disply에 적용할 수 있는 고휘도의 녹색, 청색 그리고 적색의 발광을 얻게되었다[2].

현재 단일 색소로부터 백색 발광을 얻는 것은 힘들기 때문에, 백색 OLED는 특별한 구조를 필요로 하고 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 백색 발광 device의 구조는 크게 두 가지로 분류되는데, multi-emitter layer형과 single-emitter layer형이 있다.

첫 번째 방법은 전하의 재결합 영역을 조절하여 두 발광층으로부터 동시에 빛을 얻어내는 것이다. 이 경우에, 두 발광층의 빛은 합쳐져 혼합된 색을 만들어 낸다. 두 번째 방법은 Tang에 의해 소개된 것으로 청색이나 적색을 도입하는 것이다 [3]. Alq_3에 DCM 1과 같은 적색 형광 염료를 도핑하면, 이 경우에 도판트 DCM 1은 Alq_3로부터의 에너지 이동에 의해 여기가 되거나, 전하 trapping에 의해 도판트 내에서 직접적인 재결합이 일어날 수 있다.

1977년 iodine이 도핑된 polyacetylene의 전기전도도가 금속에 버금간다는 사실이 밝혀진 이후, polyaniline, polypyrole, polythiophene 등과 같은 전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [4-5]. 그런데 전도성 고분자 대부분이 열적, 대기 안정성이 떨어지며 비편재화된 π전자의 강한 Van der Waals 상호작용 때문에 유기용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있다[6]. 그 중에 PANI는 다른 고분자에 비해 안정성이 뛰어나며, dodecyl benzenesulfonic acid(DBSA)와 같은 유기산으로 도핑했을 때 일반 유기용매에 잘 녹아 필름의 제조가 가능하여 고분자 박막으로의 응용에 많은 관심을 모으고 있다[7-9]. 한편, 저분자 유기EL이 안트라센 단결정에서 처음으로 발견된 이후, 많은 종류의 안트라센 유도체가 합성되었다. 안트라센 유도체는 열적 안정성이 우수하며 형광 효율이 높아서 청색발광소자나 적색 형광 염료를 도핑한 백색발광소자의 연구에 많이 이용되고 있다.

본 연구에서는 안트라센 유도체와 PANI를 이용한 백색 전계발광 소자의 발광 특성을 연구하기 위해 두 가지 형태의 소자를 제작하였다. AVB와 PANI(EB) 두 발광층으로부터 동시에 빛을 얻어내기 위해 multi-emitter layer형 소자를 제작하였고, 적층형 소자의 문제점을 해소하고, 제작 공정을 단순화하기 위해 AAB에 DCM red dopant를 도핑한 단층형 소자를 제작하였다. 그리고 전류-전압-휘도(I-V-L) 특성 및 EL 스펙트럼을 통해 발광 특성을 연구하였다.

제 2 장 본론

2-1 연구 개발 역사

1960년대 초, 최초의 상업적 LED(light-emitting diode)가 선보인 후 유기 반도체들에 관한 관심이 높아지면서 유기 반도체 특성을 보이는 재료를 이용한 thin-film device에 대한 연구와 더불어 유기 박막형 EL 소자에 관한 연구가 발전되었다. 이러한 연구 조류를 타고 1987년 Kodak 사의 Tang과 Van Slyke에 의해 최초의 유기 단분자 EL 소자가 발표되었다. 이 때 보고된 단분자 유기 EL 소자는 Alq_3, DCM계 유도체들이 주종을 이루었고, 이러한 소자들은 이전의 유기 EL 소자와 비교하여 낮은 구동전압과 100nm에 가까운 얇은 박막 소재로서의 장점을 가지고 있었으나, 열에 대한 안정성이 낮고 전압 공급시 Joule열 발생에 의한 분자 재배열(또는 열화) 등의 단점을 가지고 있었다.

그로부터 몇 년 뒤인 1990년, 영국의 Cambridge 대학에서 PPV(poly(*p*-phenylene vinylene))을 이용한 유기 EL 소자의 제작에 성공하여, 공액 고분자로도 유기 EL 소자를 제작할 수 있다는 사실을 발표하였다. 즉, 고분자 유기 EL에 적용되는 재료는 대체적으로 π-전자들이 공액화 되어 있는 형태를 취하고 있고 이로 인해 전자들이 어떠한 화학 결합에 의해 국부화되지 않고 결합사슬을 따라 비교적 자유롭게 움직일 수가 있으며 반도체적 성질까지 나타내어 전기장의 존재 하에서 발광 특성을 나타내는데 적합한 물질이라는 것이었다.

특히, 고분자 유기 EL 소자는 정공주입, 정공수송, 전하수송체들의 재결합, 전자수송, 전자주입 등의 기능을 나누어 적층형으로 디바이스를 구성해야 하는 저분자 유기 EL 소자와는 달리, 단일 박막층으로 디바이스를 구현해도 다른 발광 소자에 견줄 만한 발광 효율, 낮은 직류 구동 전압, 발광 빛의 균일성 등을 보이므로 프로세스상 많은 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 열에 대해 취약한 저분자의 단점을 보완한 재료로 평가받고 있다.

2002년에는 고분자계 유기 EL 소자가 처음으로 실용화되었으며, 또

휴대전화에 저분자계 유기 EL 소자가 본격적으로 사용되었다.

2-2 OLED의 발광 원리

빛은 광자라 불리는 입자들로 구성되어 있다. 광자 에너지 E는 $h\nu$로 표현된다. 어떠한 source에 의해 물질이 에너지를 받으면 발광은 일어 날 수 있다. 물질 자체의 열이 source가 되어 빛을 발하는 것은 thermal light라 하고, 외부의 source에 의해 빛을 발하는 것을 luminescene light라 부른다. luminescene는 물질의 원자 혹은 분자들을 바닥상태에서 들뜬 상태로 여기 시키는 물리적 혹은 화학적 mechanism에 의해 얻을 수 있다. 바닥상태는 원자 혹은 분자들의 가장 낮은 에너지 level에 해당한다.
파울리의 배타원리에 따르면, 전자는 모든 양자수가 같은 상태를 취할 수 없으므로 하나의 양자궤도에는 반대의 스핀을 가지는 2개의 전자만 들어간다. 따라서 한 개의 전자가 높은 에너지 상태로 여기 될 때, 두 스핀은 비대칭 혹은 대칭으로 배열 할 수 있다.(Fig.1) 비대칭일 경우를 일중항 상태(singlet state, S)라 하고 대칭일 경우를 삼중항 상태(triplet state, T)라 부른다. 일중항 상태에서 삼중항 상태로의 전이는 허용되지 않지만, ISC (intersystem crossing)에 의해 적은 확률로 일어난다. 두 가지 상태들의 차이는 Jablonski diagram(Fig.2)에서 요약될 수 있고, 두 개의 중요한 발광 mechanism은 다음과 같이 구별할 수 있다.

1. 형광 (fluorescence)은 가장 낮은 일중항 여기 상태(S_1)에서 일중항 바닥 상태(S_0)로 전이 할 때 발생한다. 이 발광은 자발적이고 전이 속도는 온도에 의존한다.
2. 인광 (phosphorescence)은 가장 낮은 삼중항 여기 상태(T_1)에서 일중항 바닥 상태(S_0)로 전이 할 때 발생한다. 일반적으로 전이 속도는 형광 보다 길다.

한편, 모든 전이가 광자의 발생을 가져오는 것은 아니다. 광자의 발생 없이 S_1에서 S_0 그리고 T_1에서 S_0로 전이가 일어나는데, 이것을 quenching 전이라 부른다.

luminescence의 유형은 여기 방법에 따라 그 종류가 다양하다. electron beam에 의해 여기가 되면 cathodoluminescence라 하고, 만약 기계적 방법에 의해 에너지가 발생하면, 이 과정을 triboluminescence라 한다. 화학적 반응에 의해서도 물질에서 발광이 가능한데, 이것을 chemiluminescence라 하고, 반딧불이과 같이 생물 유기체에서 일어나는 것을 bioluminescence라 한다. 그리고 외부에 걸리는 전기장에 의해 발광이 일어날 경우 electroluminescence라 한다.

어떤 경우에, 발광 과정은 두 개의 에너지 level E_1 과 $E_2(E_2 > E_1)$를 포함한다. 이때 방출되는 빛의 파장 λ은 다음 식과 같다.

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1}$$

식에서 c는 빛의 속도이다.

진성 반도체에서, 여기하는 광자의 에너지는 밴드갭 보다 커야 photoluminescence는 일어난다. 광자의 흡수와 발광은 같은 에너지 level을 수반하기 때문에, 일반적으로 파장은 동일하다. 그러나 실제로, 여기된 분자들에 의해 에너지가 손실되고 발광 스펙트럼은 장파장으로 이동한다. 이 현상을 Stokes shift라 한다.

OLED의 기본적인 구조가 (Fig.3)에 나타나있다. 양쪽 전극으로부터 전자와 정공이 계면에서의 potential 장벽을 넘어 주입된다. 주입된 전자와 정공은 발광층에서 재결합하는데, 발광 현상은 Bradley[10]가 제안한 diagram으로 쉽게 설명할 수 있다(Fig.4). 첫 단계는 여기자의 형성이다. 이것은 전하의 주입, 정공과 전자의 이동, 일중항 혹은 삼중항 여기자의 형성을 포함한다. 두 번째 단계는 여기자의 decay인데, 이것은 radiative decay, nonradiative decay, 일중항에서 삼중항으로의 ISC와 같은 몇 가지의 가능성을 가진다. 그런데 주입된 모든 전하가 전자-정공 쌍을 형성하는 것은 아니고 일부는 재결합 없이 발광층을 지나가게 된다.

재결합 확률을 향상시키는 첫 번째 조건은 전자와 정공의 수가 비

슷해야한다. 만약에 전자의 농도가 정공 보다 더 높으면 대부분의 전자는 정공과 쌍을 이룰 수 없을 것이다. 두 번째 조건은 전자와 정공의 이동도가 같아야 한다. 예를 들어 전자의 이동도가 정공 보다 크다면 재결합은 발광층에서 보다 전극 근처에서 일어날 확률이 높아져서 비발광 소멸하게 된다.

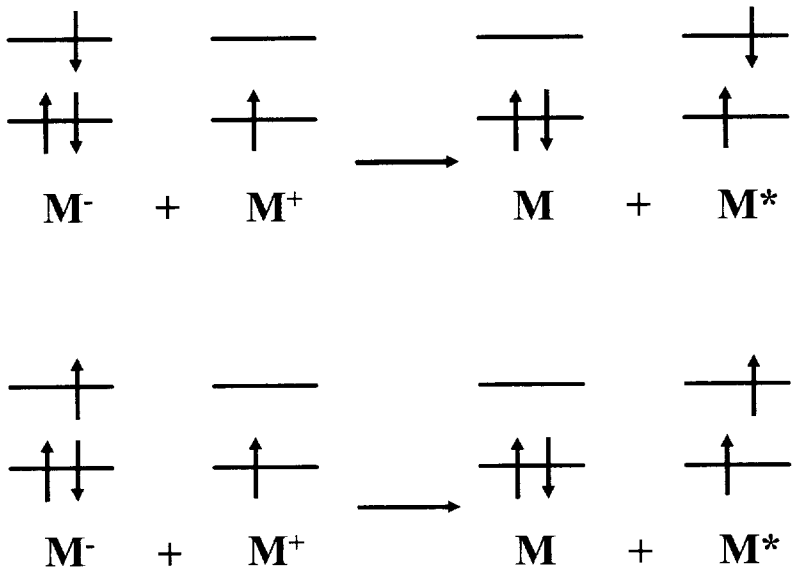


Fig. 1. Recombination of an electron and a hole resulting in the formation of excited states in an organic material.

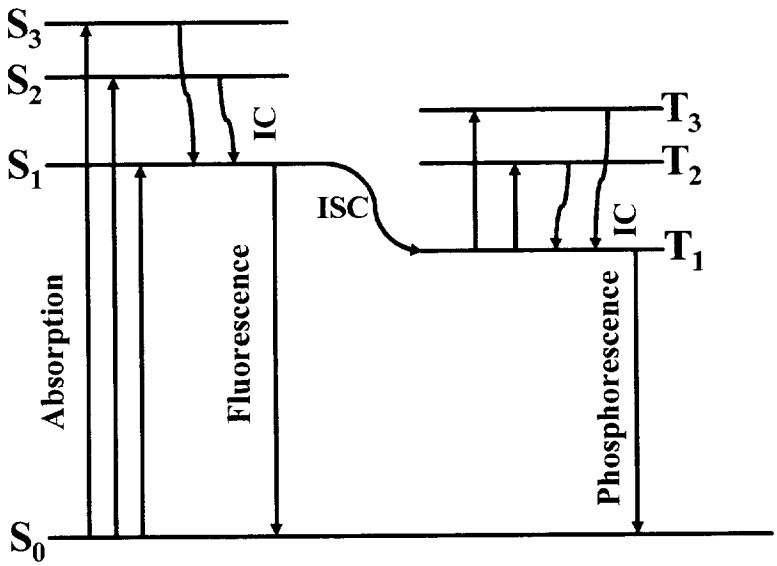


Fig. 2. The Jablonski diagram describing the different transition between states.

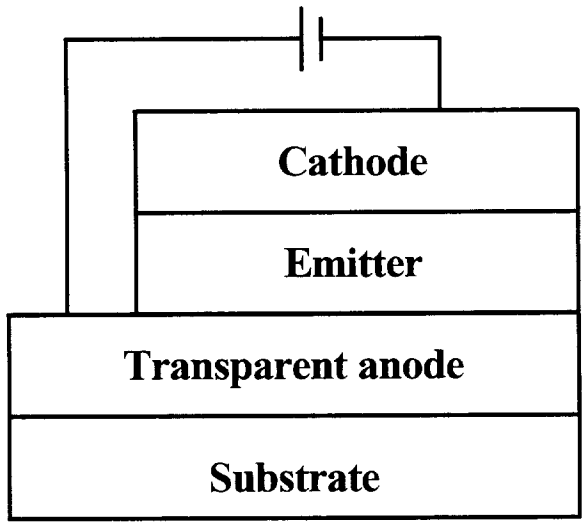


Fig. 3. Structure of a basic light-emitting diode using a polymer or an organic material as an emitter.

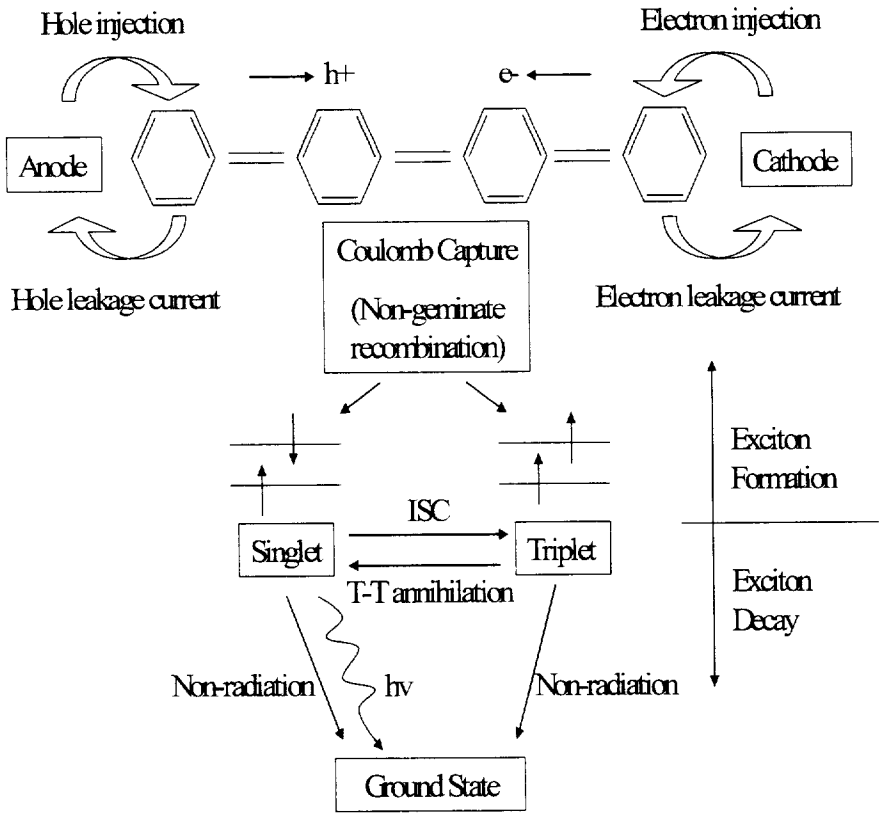


Fig .4. Schematic diagram of the process involved in electroluminescence.

2-3 OLED의 재료

2-3-1 전극 재료

정공을 주입하는 양극전극은 일함수(work function)가 높은 투명 물질이다. 일반적으로 ITO(indium tin oxide), IZO(indium zinc oxide)와 같은 금속산화복합막을 주로 사용한다. 일정한 모양으로 식각(etching)한 후 세척하여 사용한다. 음극전극은 일함수가 낮은 칼슘(Ca), 리튬(Li), 마그네슘(Mg)등과 같은 금속과 일함수는 높지만 안정하고 증착이 용이한 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(Ag)등과 같은 금속의 합금을 주로 사용한다. 주로 사용되는 금속의 일함수가 (Table1)에 나와있다. 그리고 polyaniline에 CSA를 도핑한 PANI-CSA와 같은 유기전극 재료도 있다[11-12]. PANI-CSA는 산소의 확산을 막아 소자의 degradation 속도를 감소시킨다.

2-3-2 전하주입 및 수송 재료

가. 정공주입 재료

NPB, TPD와 그 유도체 그리고 PVK 등을 정공수송층으로 사용한 소자에서는 CuPc가 안정하기 때문에 주로 사용이 된다. 그러나 CuPc는 청색 및 적색 영역에서의 흡수가 있기 때문에 full color display의 제작의 경우 문제점이 되고 있다. 따라서 청색영역에서의 흡수가 없는 starbust형의 아민류가 많이 사용된다. 그밖에 vanadium, molybdenum, ruthenium oxide와 같은 금속산화물을 이용한 주입층도 있으며[13], polyehtylene dioxythiophene (PEDOT) poly(styrene sulfonate) (PSS)[14-15] 그리고 PANI 유도체[16]를 사용하기도 한다. (Fig.5)에 정공주입층으로 사용되는 물질들의 구조를 나타내었다.

나. 전자주입 재료

전자주입 물질은 전자수송 물질과 음극용 금속과 혼합을 하여 많이 사용하거나 LiF와 같은 무기물이 사용된다. 특히 LiF의 사용으로 전자의 주입은 상당히 개선되었다. 음극과 Alq_3, PBD와 같은 전자수송층 사이에 얇은 LiF층을 삽입하면 음극과 전자수송층 사이의 화학반응을 막고, tunneling 효과를 가져온다[17-20].

다. 정공수송 재료

(Fig.6)에 정공수송층으로 흔히 사용되는 물질들의 구조를 나타내었다. 정공수송 물질은 정공 이동도가 빨라야 하며, 발광층고 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면에서의 여기자 발생을 억제하기 위해서 적절한 이온화 포텐셜값을 가지는 것이 중요하다. 그리고 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력도 필요하다. 따라서 전자친화도가 작은 것일수록 특성이 좋다. TPD와 NPB (α-NPD) 같은 방향족 아민류는 정공의 이동도가 높고 이온화 포텐셜값이 낮으며, 전자친화도가 작아서 정공수송 물질로 흔히 사용된다[21-22]. 그러나 이들은 낮은 T_g로 인해 소자의 수명이 짧아지는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 benzoxazole과 diphenylstylyl 기를 도입한 BOS-TPD와 DPS-TPD가 있으며, T_g가 150℃ 이상인 TDATA와 그 유도체가 새로이 합성되었다[23]. 그밖에 고분자 물질로는 PVK가 주로 사용된다.

라. 전자수송 재료

전자수송 물질은 oxadiazole 화합물과 Alq_3와 같은 킬레이트 화합물이 일반적으로 사용된다. oxadiazole 화합물 중에 PBD의 전자수송특성은 아주 우수하다. 이 물질은 정공의 이동을 감소시키는 특성 또한 가지고 있어서 이를 이용한 소자의 양자효율은 아주 높다. 그러나 mp가 낮은 단점 때문에 소자의 열적 안정성이 문제가 된다

[24-25].이를 보완하기 위해 PMMA, PS와 같은 고분자와 혼합하여 사용하거나[26-27], oxadiazole기가 치환된 고분자가 합성되었다 [28-30]. Alq_3는 안정성이 우수하고 전자친화도가 커서 가장 전자수송 물질로 가장 많이 사용된다. 이온화 포텐셜값은 보통 5.68-5.95eV이다. (Fig.7)에 전자수송층으로 주로 사용되는 물질의 구조를 나타내었다.

2-3-3 발광 재료

가. PPV와 유도체

1990년 Cambridge 연구진이 PPV를 이용한 LED 소자가 발표된 이후 놀라울 정도의 많은 진보가 이루어졌다. 개발 노력은 주로 합성의 용이성 및 공정의 용이성을 갖는 고분자의 개발 쪽으로 이루어졌다. 초기의 PPV 유도체는 박막 조건이 까다로워 그 이후 용해도가 높은 고분자 재료 개발쪽으로 연구가 진행되었다. 이러한 노력으로 2,5-dialkoxy 형태의 MEH-PPV가 발표되었다[31]. PPV를 사용하여 얻을 수 있는 색깔은 녹색에서 오렌지-적색까지 가능하다. 페닐기에 알콕시기와 같은 전자주게 치환체가 있을 경우에는 오렌지-적색을 얻을 수 있으며, 페닐 혹은 실릴 치환체가 있을 경우에는 녹색을 보이게 된다. 또한, 녹색 발광 단량체와 오렌지-적색 발광 단량체와의 공중합을 통하여 녹색과 오렌지-적색 사이의 색깔까지도 나타낼 수 있다.

나. PPP와 유도체

PPP는 고분자 LED 소자 재료로 사용되어 지는 또 다른 종류의 공액 고분자이다. 밴드갭이 넓어서 polyfluorene과 함께 청색 발광 고분자 개발쪽으로 주로 연구진행 되었다. PPP 개발의 주류도 공정이 용이한 재료의 개발이었는데 PPV와 마찬가지로 PPP 자체의 용해도

가 낮아 bulky한 치환체를 도입한 PPP의 합성 방향으로 물질 개발이 이루어졌다.

다. PF와 유도체

풀칼라 디스플레이를 구현하기 위해서는 RGB 3원색이 필요하다. 앞서 언급한 PPV를 이용해서는 녹색 혹은 적색의 구현은 가능하지만, 청색의 구현은 매우 어렵다. 따라서 높은 밴드갭을 가는 새로운 형태의 고분자가 필요로 하게 되었다. PF는 비닐기가 없이 페닐 고리만이 연속적으로 연결되어 있어서 높은 밴드갭을 가지므로 청색 발광에 유리할 뿐만 아니라, 산화 안정성도 매우 우수하다. 또한, 단량체의 9번 위치에 다양한 치환체를 도입할 수 있으므로 소재 개발에 있어서 많은 자유도를 제공한다. PF는 일반적으로 높은 열안정성을 가지고 있으며, 9번 위치의 곁사슬에 따라 다르지만 80-120℃에서 유리전이를 보인다. PF는 높은 에너지의 빛을 발광하므로 쉽게 낮은 에너지의 빛을 얻을 수 있다. 즉, 낮은 밴드갭을 갖는 단량체와 공중합을 함으로써 발광 빛을 조절할 수 있게되는 것이다.

Table 1
Electron work function of the elements used as cathode in OLEDs

Metal	Ψ_F
Ba	2.52
Sr	2.59
Yb	2.6
Ca	2.87
Li	2.93
Mg	3.66
In	4.09
Ga	4.32
Al	4.06-4.26
Ag	4.52-4.74
Cu	4.53-5.10
Au	5.31-5.47
Pd	5.22-5.6

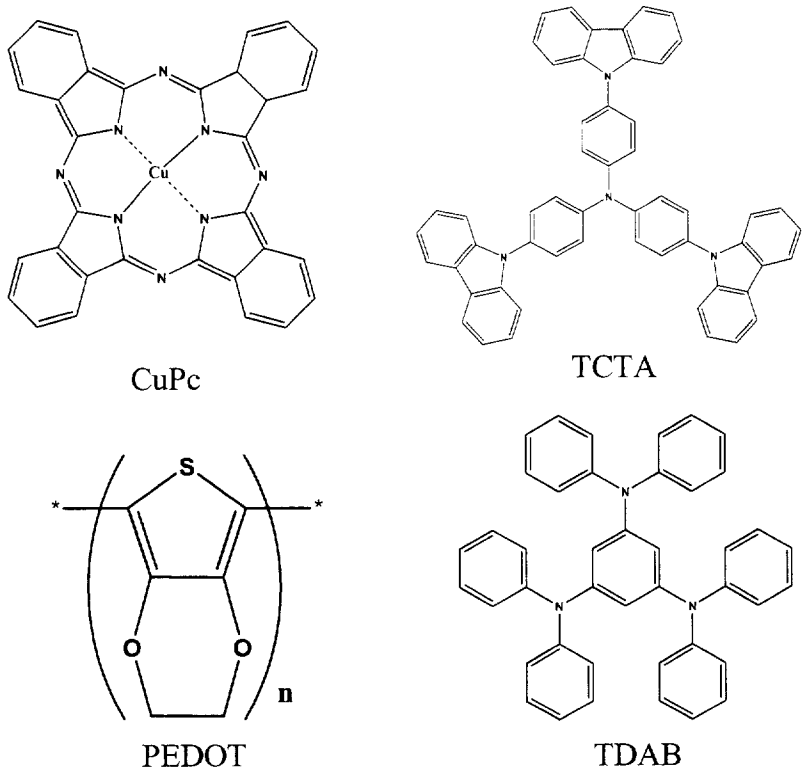
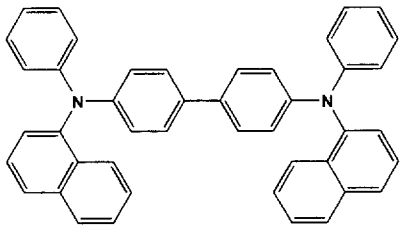
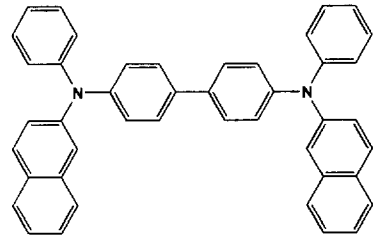


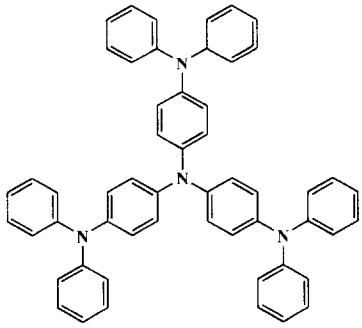
Fig. 5. The structure of hole injection materials.



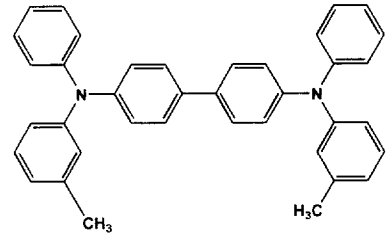
α-NPB



B-NPB

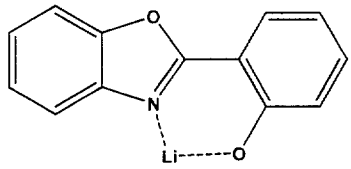


TDATA

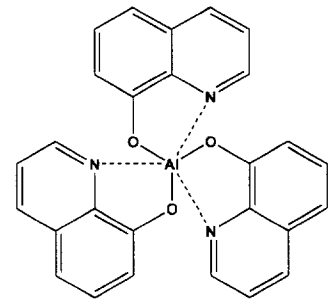


TPD

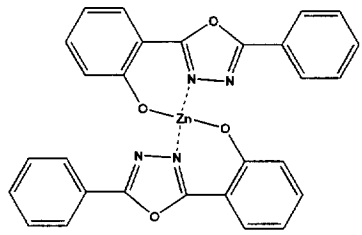
Fig. 6. The structure of hole transport materials.



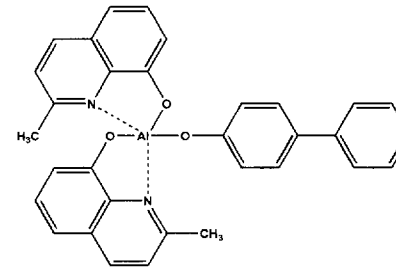
LiPBO



Alq_3



$Zn(ODZ)_2$



BAlq

Fig. 7. The structure of electron transport materials.

2-4 Exciton 에너지 이동

전자 에너지 이동 과정은 여기된 donor(D^*)분자로부터 acceptor(A) 분자로 일 단계 전자 여기 이동이다.(intermolecular energy transfer 혹은 intramolecular energy transfer) 전자 에너지 이동 process의 mechanism에는 발광 에너지 이동과 비발광 에너지 이동이 있고, 비발광 에너지 이동에는 전자 교환 에너지 이동과 공명 여기 에너지 이동의 두 가지가 있다(Fig.8). 여기된 donor(D)분자와 A분자 사이의 에너지 이동 정도와 속도에 영향을 미치는 요인에는 다음과 같은 몇 가지가 있다. 첫 번째, D^*분자와 A분자 사이의 거리, 두 번째, D분자와 A분자의 분광학적 특성, 세 번째, 매개물의 광학특성, 네 번째, D^*분자와 A분자의 운동에 의한 분자충돌 효과, 끝으로 A^*분자의 에너지는 D^*분자의 에너지 보다 낮아야 에너지 이동이 효과적이다.

발광 에너지 이동은 D분자의 발광 재흡수 가능성을 의미한다. 그 과정은 중간에 있는 광자와 함께 2단계를 요구한다.

$$D + h\nu \rightarrow D^* \text{ (donor의 여기)}$$
$$\text{I step} : D^* \rightarrow D + h\nu' \text{ (donor 발광)}$$
$$\text{II step} : A + h\nu' \rightarrow A^* \text{ (acceptor의 여기)} \quad (1)$$

D분자와 A분자 사이의 직접적인 상호작용이 아니다. 발광 에너지 이동은 D분자의 발광 스펙트럼과 A분자의 흡수 스펙트럼이 겹치는 영역에서만 일어난다.

발광 에너지 이동의 효율은 D분자의 발광 양자수율과 A분자에 의한 발광흡수(Beer-Lambert 법칙)에 의존한다. 발광 에너지 이동은 아주 긴 거리에서 일어나고, A분자는 D분자에 의해 발광된 빛을 재흡수 한다.

전자 교환 에너지 이동(Dexter energy transfer)은 D^*분자와 A분자가 충분히 가까이 있을 때(약 10Å) 일어난다. 전자 교환 에너지 이

동의 속도 상수 (k_{ET})는 Dexter 식에 의해 주어진다 [32].

$$k_{D^* \rightarrow A} = \frac{2\pi K^2}{\hbar} e^{-2R/L} \int_0^\infty F_D(\nu)\, \varepsilon_A(\nu) d\nu \quad (2)$$

K와 L은 실험으로 얻을 수 없다. R은 D분자와 A분자 중심간 거리이다. $F_D(\nabla)$는 무한히 작은 파장영역 ∇에서 (∇+dv)의 범위에서의 D분자의 발광 분포를 나타내고, 이것을 표준화하면 식 (3)과 같이 된다.

$$\int_0^\infty F_D(\nabla) d\nu = 1 \quad (3)$$

식 (2)에서 $\varepsilon_A(\nabla)$는 무한히 작은 파장영역 ∇에서 (∇+dv)의 범위에서의 A분자의 molar 흡수율을 나타내고, 이것을 표준화하면 식 (4)와 같이 된다.

$$\int_0^\infty \varepsilon_D(\nabla) d\nu = 1 \quad (4)$$

∇ : 파수 (wavenumber) (cm^{-1})

$\int_0^\infty F_D(\nabla)\varepsilon_A(\nabla) d\nabla$는 D분자 발광과 A분자 흡수 겹침의 측정이다.

공명-여기 (쌍극자-쌍극자) 에너지 이동은 A분자가 충돌반경(약 100Å) 보다 더 멀리 떨어져 있어서 D^*분자가 여기 에너지로 이동할 수 있을 때 일어난다. 이 mechanism에서 에너지 이동은 쌍극자(D분자)-쌍극자(A분자) 상호작용 (Coulombic interaction)을 통해 일어난다. 공명-여기 에너지 이동의 속도상수 (k_{ET})는 Förster 식에 의해 주어진다 [33-39].

$$k_{ET} = \frac{9000(\ln 10)\, K^2\, \Phi_D}{128\, \pi^5\, n^4\, N_{\tau D}\, R^6} \int_0^\infty F_D(\nu)\, \varepsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (5)$$

식 (5)에서 K는 쌍극자-쌍극자 상호작용의 배향 요소, Φ_D는 D분자의 발광(형광) 양자수율, n은 D분자와 A분자 사이의 매개물(용매)의 굴절율, N은 아보가드로수, τ_D는 평균 D^*분자의 발광 lifetime(s)이고 R은 D분자와 A분자 중심간의 거리를 나타낸다.
식 (5)는 다음과 같은 경우에만 적용되는데, 첫 번째, D분자와 A분자는 적당히 떨어져 있고 (적어도 20Å) 움직일 수 없다.(rigid system) 두 번째, 두 분자 사이의 스펙트럼 겹침은 분명하고, 세 번째, 매개물 혹은 용매 상호작용은 중요하지 않다. 끝으로 D분자와 A분자의 여기 상태 보다 용매 여기 상태가 더 높이 위치한다.

에너지 이동의 효율 (Φ_{ET})은 다음 식 (6)과 같다.

$$\Phi_{ET} = \frac{(R_0/R)^j}{1+(R_0/R)^j} = \frac{(R_0/R)^6}{1+(R_0/R)^6} \quad (6)$$

식 (6)에서 R은 두 분자의 중심간 거리이고, R_0는 임계 반경이다. R_0와 j 값은 실험을 통해 얻을 수 있고 [40], Φ_{ET}는 다음과 같은 방법들에 의해 결정될 수 있다.
첫 번째, A분자의 농도에 따라 D분자의 형광 quenching의 측정에 의해 식 (7)과 같이 구할 수 있다 [41].

$$\Phi_{ET} = 1 - \frac{I_{F(D+A)}}{I_{F(D)}} \quad (7)$$

$I_{F(D+A)}$와 $I_{(FD)}$는 A분자가 존재할 때와 존재하지 않을 때의 D분자의 형광 세기를 나타낸다. 또한 D분자의 농도에 따라 A분자의 형광 quenching의 측정에 의하면 식 (8)과 같다.

$$\Phi_{ET} = \frac{I_{F(A)}}{I_{F(A+D)}} \quad (8)$$

$I_{F(A+D)}$와 $I_{F(A)}$는 D분자가 존재할 때와 존재하지 않을 때의 A분자의 형광 세기를 나타낸다.

두 번째, A분자가 존재할 때 (τ_{D+A})와 존재하지 않을 때 (τ_D) 여기된 D분자의 감소된 형광 lifetime 측정에 의해 효율을 구하면 식 (9)와 같다.

$$\Phi_{ET} = 1 - (\tau_{D+A}/\tau_D) \quad (9)$$

두 가지 방법은 일반적이 것이고, 에너지 이동 효율의 측정으로부터 D분자와 A분자 사이의 거리(R) 측정이 가능하다.

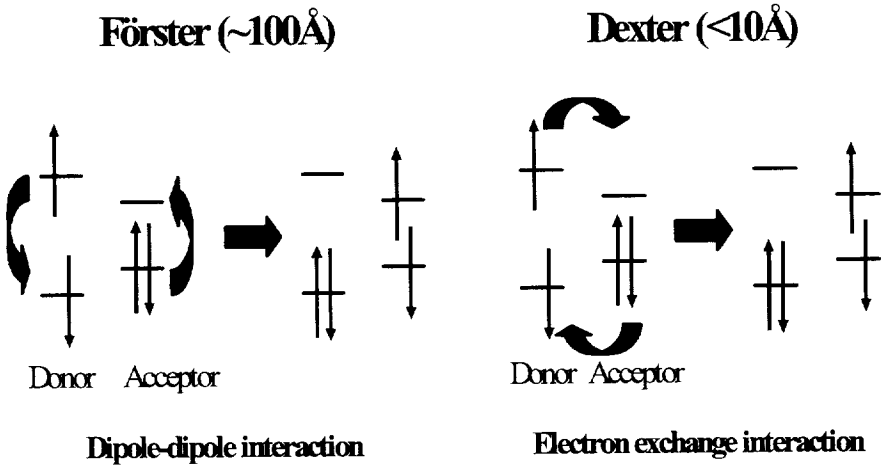


Fig. 8. Exciton energy transfer.

제 3 장 실험

3-1 재료

10Ω/square의 면저항 및 1.1mm의 두께를 가진 ITO 유리를 기판으로 사용하였으며, PANI(EB)의 합성에 사용된 aniline, AVB와 AAB의 합성에 사용된 triphenylphosphine, α,α'-dichloro-ρ-xylene, 9-anthraldehyde, 1,4-phenylenediamine 그리고 DCM은 ALDRICH CHEMICAL사의 시약급을 사용하였다. 음극 전극으로 사용된 Al은 99.999%의 제품을 사용하였다. (Fig.9)는 본 연구에서 사용한 물질들의 화학구조이다.

3-2 합성

3-2-1 Polyaniline(emeraldine base)의 중합

일반적인 중합은 (Fig.10)과 같은 방법으로 진행된다. 증류수 200ml에 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) 3.6g(0.015mol)과 aniline 1g(0.01mol)을 넣고 1시간 동안 교반을 한 후, 0℃까지 냉각시켰다. Ammonium peroxydisulfate (APS) 3.1g(0.013mol) (in 100ml water) 용액을 30분에 걸쳐 떨어뜨렸다. 5시간 동안 교반 한 후, 진한 초록색의 PANI(emeraldine salt)를 얻었다. 메탄올과 증류수를 이용하여 세척을 하고, 암모니아수용액(pH=9)으로 처리하여 여과 후 건조시켜 PANI(EB) powder를 얻었다.

3-2-2 Phosphonium salt의 합성

DMF 35ml에 triphenylphosphine 12.6g(0.048mol)을 넣어 완전 용해시킨 후 α,α'-dichloro-ρ-xylene 3.5g(0.02mol)을 가하였다. 100℃에서 20h 동안 교반 한 후, 실온까지 냉각시키고 ether를 가하여 흰색의 고체가 석출되었다. 감압필터 후 ether로 세척을 하고 진공 건

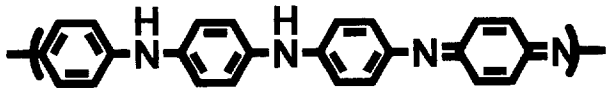
조시켰다. 합성 방법을 (Fig.11)에 나타내었다.

3-2-3 1,4-bis-(9-anthrylvinyl)benzene (AVB)의 합성

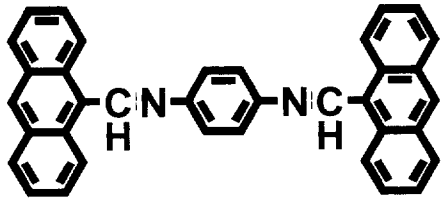
호일로 주위를 둘러싼 삼각플라스크에 phosphonium salt 10.5g(0.024mol)과 9-anthraldehyde 9.9g(0.048mol) 그리고 THF 35ml를 넣었다. (질소가스 주입) 그리고 20ml의 THF에 NaH를 녹인 용액을 서서히 가한 후 실온에서 24h 동안 교반하였다. 반응 종료 후 THF를 제거하고, 증류수로 세척한 뒤 재결정하였다. 합성 방법을 (Fig.12)에 나타내었다. mp=302℃ (Fig.13)

3-2-4 1,4-bis-(9-aminoanthryl)benzene (AAB)의 합성

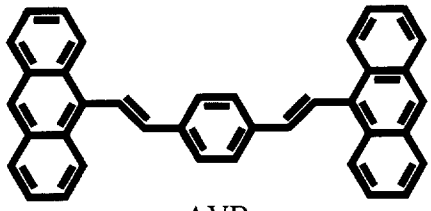
1,4-phenylenediamine 0.88g(0.005mol)과 9-anthraldehyde 1.75g(0.01mol)을 THF 30ml에 용해시켰다. 55℃에서 1.5h 동안 교반한 후, THF를 제거하고 증류수로 세척한 뒤 재결정하였다. 합성 방법을 (Fig.14)에 나타내었다. mp=183℃ (Fig.15)



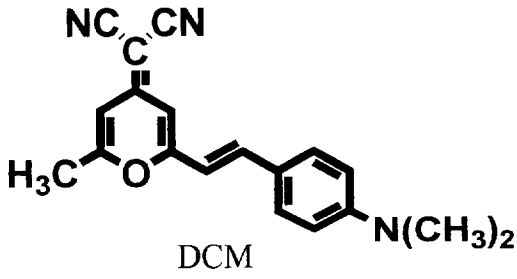
PANI(EB)



AAB

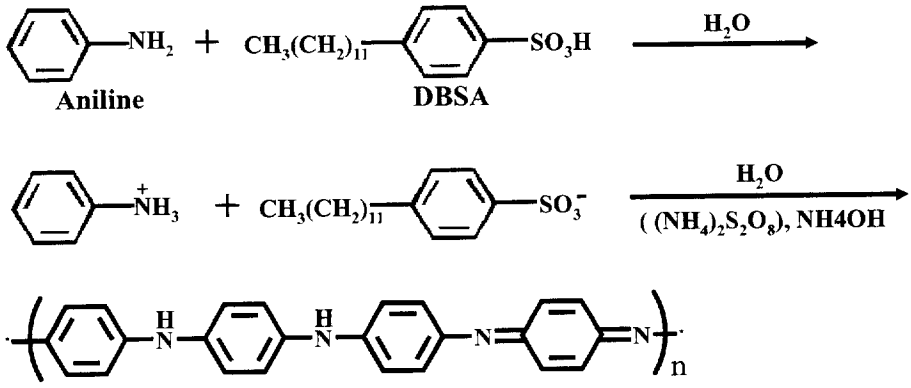


AVB



DCM

Fig. 9. The chemical structure of the materials studied in this work.



Polyaniline emeraldine base

Fig. 10. Synthesis of polyaniline.

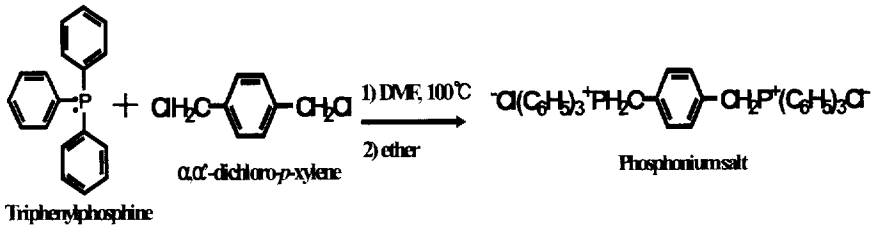


Fig. 11. Synthesis of phophonium salt.

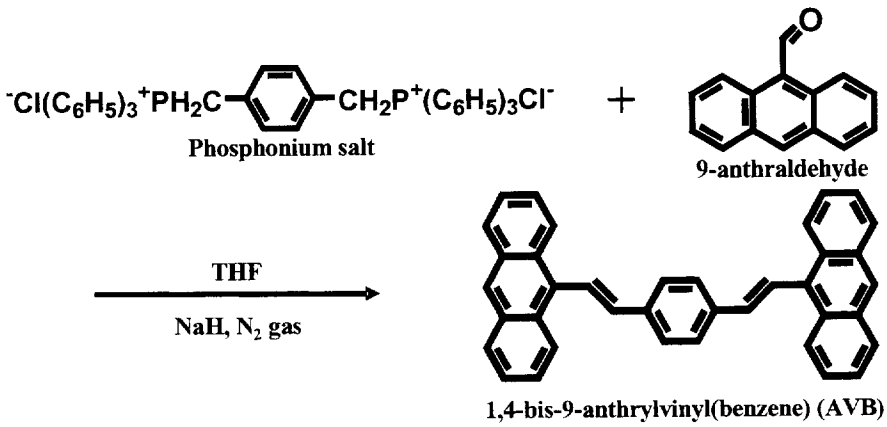


Fig. 12. Synthesis of AVB.

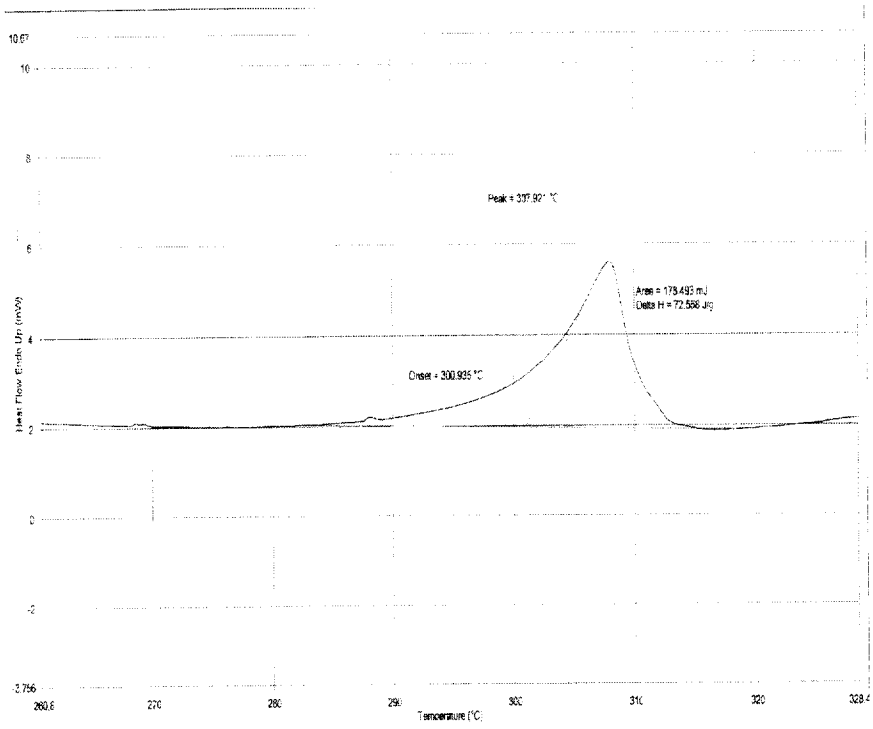


Fig. 13. DSC measurement of AVB

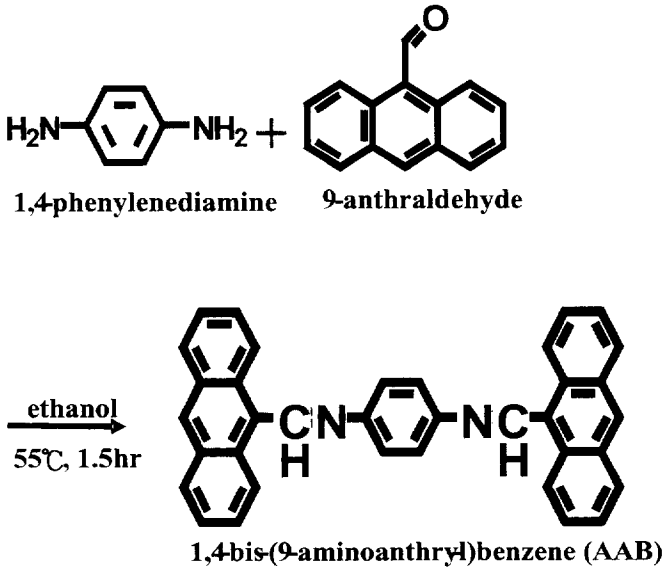


Fig. 14. Synthesis of AAB.

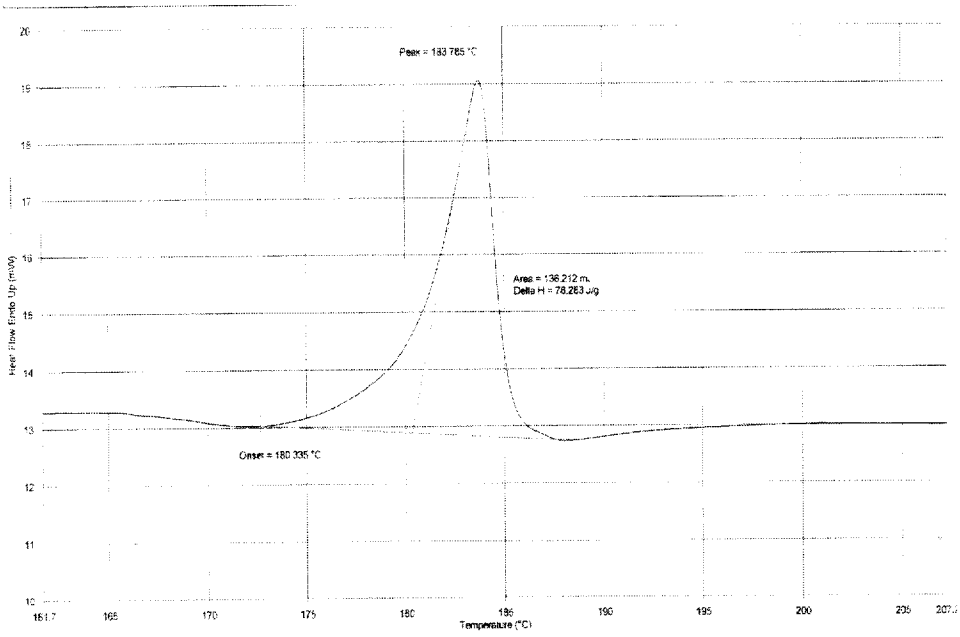


Fig. 15. DSC measurement of AAB

3-3 소자의 제작

ITO 유리 기판을 2.5㎝×2.5㎝의 크기로 자른 후, 염산과 질산 혼합용액에서 에칭하여 아세톤과 물로 초음파 세척을 하였다. 세척된 ITO 유리 위에 PANI(EB), AVB 그리고 AAB를 스핀코팅 방법으로 필름을 제작하였다. 이때 용매는 NMP와 THF를 사용하였다. 유기물 층에 남아 있는 유기 용매를 제거 한 후, 그 위에 Al을 10^{-5} Torr에서 진공 증착하였다. (Fig.16)은 제작된 소자의 구조를 나타낸 것이다.

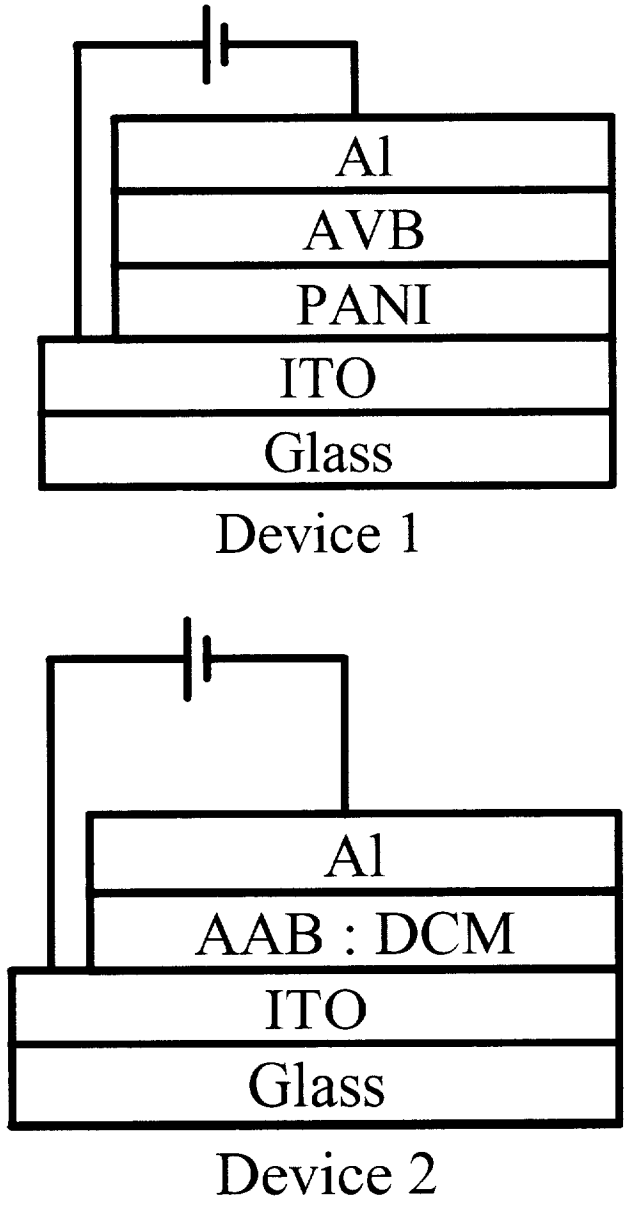


Fig. 16. The structure of devices in this work.

3-4 소자의 특성 측정

Varian Cary 100 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 각 물질의 UV-vis 스펙트럼을 측정하였다. photoluminescence(PL)와 electrolumineacence(EL)은 Hitachi F-4500 Fluorescence Spectrophotometer를 사용하였고, I-V-L 특성은 Keithley 2400 Source Meter를 이용하여 측정하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

4-1 PANI(EB)와 AVB를 이용한 적층형 소자의 EL 특성

4-1-1 UV-vis와 PL spectra

(Fig.17)은 PANI(EB)와 AVB의 용액 상태에서의 흡수 스펙트럼과 필름 상태의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. AVB의 최대 흡수 peak는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의해 발생한 430nm에서 나타났고, PANI(EB)의 경우에는 두 개의 흡수 peak가 320nm와 640nm에서 나타났다. 320nm에서 나타난 흡수 peak는 benzenoid와 quinoid 고리에 해당하는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 band peak이고, 640nm에서 나타난 흡수 peak는 molecular exciton으로 알려져 있는 흡수 peak이다 [42]. molecular exciton의 흡수 peak는 두 개의 benzenoid 고리로부터 전자가 결핍된 quinoid 고리로의 부분적인 전자전달에 의해 음전하로 하전된 quinoid 고리가 생성되기 때문에 나타난다. AVB와 PANI(EB)의 PL peak는 540nm와 420nm에서 각각 관찰되었다.

4-1-2 EL spetra

(Fig.18)은 PANI(EB)와 AVB 각각을 발광층으로 사용한 단층형 소자의 EL 스펙트럼과 두 물질을 적층한 소자의 EL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각각의 EL 스펙트럼의 최대 발광파장은 PL 스펙트럼의 최대 발광파장과 같고, 적층형 소자의 EL 스펙트럼은 두 발광영역을 포함하는 400-700nm까지의 폭넓은 발광파장을 나타내었다. 이것은 적층형 소자의 두 발광층에서 동시에 발광이 일어났다는 것을 나타낸다.

4-1-3 I-V-L 특성

(Fig.19)는 제작된 소자의 전류-전압-휘도 특성을 보여준다. PANI(EB), AVB 단층형 소자와 두 물질을 적층한 소자를 비교해 보면, 적층형 소자의 최대 휘도와 구동전압이 두 단층형 소자에 비해 모두 증가하였다. 전류-전압 특성 곡선은 시료의 두께에 의존성을 나타내기 때문에 필름의 두께가 감소할수록 발광 소자의 구동전압은 감소한다. 따라서 적층형 소자의 구동전압이 증가한 이유는 필름의 두께의 증가와 PANI(EB)와 AVB 계면에서 전하의 흐름이 원활하지 못하여 단층형 소자에 비해 구동전압이 증가한 것으로 사료된다. 두 층의 두께를 조절하거나 전자 혹은 정공 수송층을 도입한다면 이것을 개선시킬 수 있을 것이다.

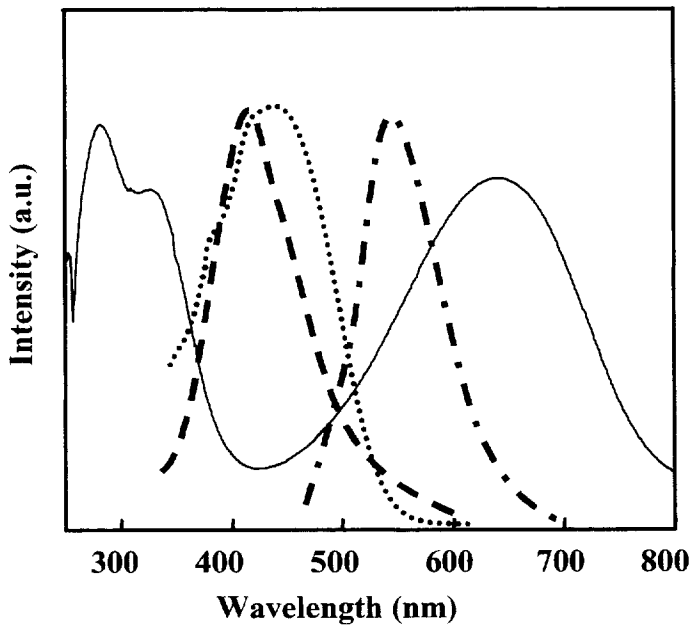


Fig. 17. Absorption of PANI(EB) (——) and AVB (·····) in solution, PL of PANI(EB) (– –) and AVB (– · –) in solid film.

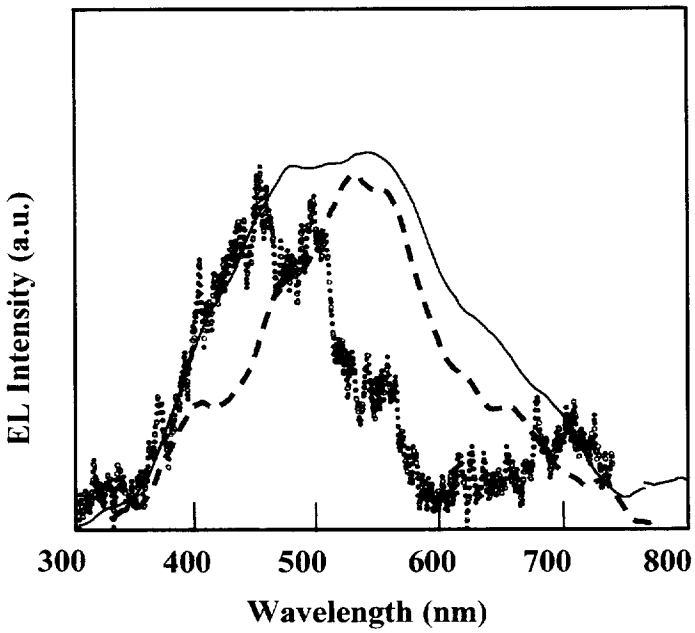


Fig. 18. EL spectra of PANI(EB) (·····), AVB (– –) and PANI/AVB (——) in thin film.

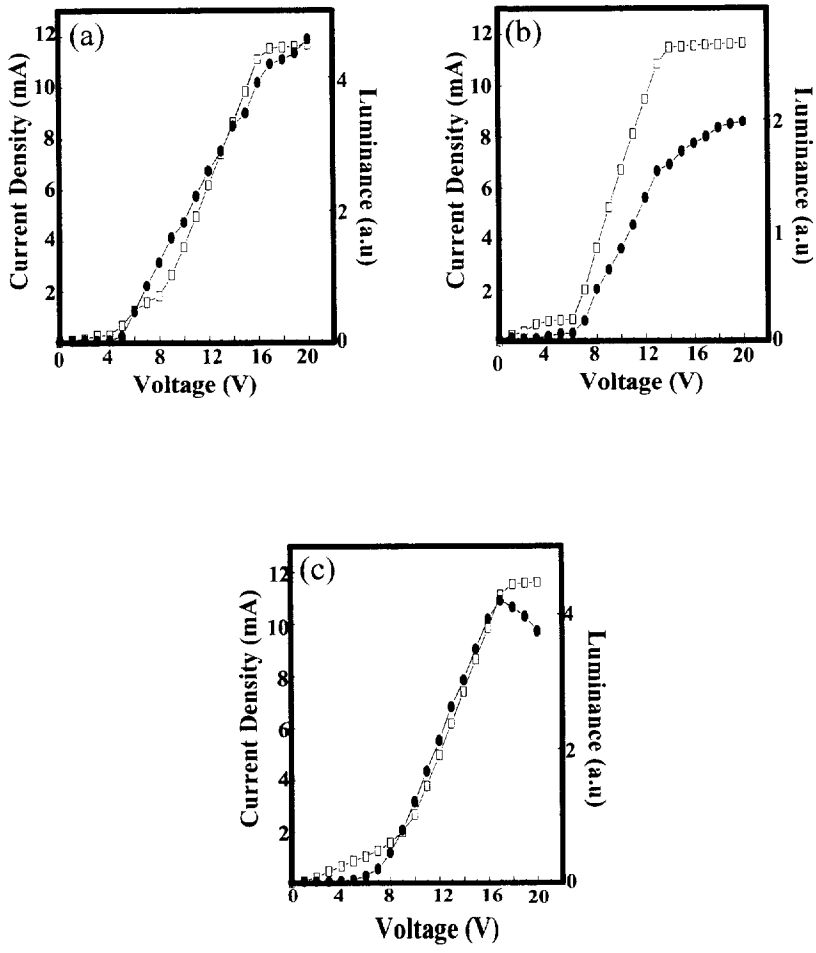


Fig. 19. The current density-voltage (□) and luminance -voltage (●) characteristics of (a) PANI(EB), (b) AVB and (c) PANI(EB)/AVB devices

4-2 AAB와 DCM를 이용한 단층형 소자의 EL 특성

4-2-1 UV-vis와 PL spectra

(Fig.20)은 host 물질인 AAB와 guest 물질인 DCM의 용액 상태에서의 흡수 스펙트럼과 필름 상태의 PL 스펙트럼을 보여준다. 발광층에 형광 염료를 도핑하면, 이 경우에 dopant는 발광 물질로부터 에너지 이동에 의해 여기가 되거나, 전하 trapping에 의해 dopant 내에서 직접적으로 재결합이 일어날 수 있다. 에너지 이동은 host의 형광 스펙트럼과 dopant의 흡수 스펙트럼의 겹침이 클 수록 잘 일어난다. 그림에서 AAB의 최대 발광 peak는 440nm이고 DCM의 최대 흡수 peak는 445nm이다. 두 스펙트럼의 겹침이 대단히 크기 때문에, 두 물질 사이에서 에너지 이동이 잘 일어 날것으로 예상을 하였고 AAB에 DCM이 2.0wt% 도핑된 용액상태 (Fig.21)에서 이것을 확인하였다. AAB의 최대흡수 peak인 410nm를 여기파장으로 이용하여 형광 스펙트럼을 측정한 결과 AAB의 형광 스펙트럼은 나타나지 않고 DCM의 최대발광 파장인 580nm에서 극대치를 가지는 스펙트럼만이 관측되었다. 이것을 통해 두 물질 사이에 에너지 이동이 일어났음을 알 수 있다.

4-2-2 EL spectra

(Fig.22)는 AAB의 EL 스펙트럼과 host 물질인 AAB에 guest 물질인 DCM을 0.2wt%, 1.0wt%, 2.0wt%로 변화를 주어 도핑하여 EL 스펙트럼의 변화를 측정한 것이다. DCM이 도핑되지 않은 AAB의 EL 스펙트럼의 최대발광 peak는 435nm에서 나타났으며, 스펙트럼의 형태가 AAB의 PL 스펙트럼과 일치한다. DCM의 도핑 농도가 0.2wt%에서 2.0wt%로 증가할수록 AAB의 청색 발광은 감소하고

DCM의 적색 발광은 증가하였다. 도핑 농도가 0.2wt%인 경우에는 여전히 AAB의 청색 발광이 강하지만, 2.0wt%의 도핑 농도에서는 AAB의 청색 발광 보다 DCM의 적색 발광이 더 크다. 하지만 1.0wt%의 도핑 농도에서는 청색과 적색의 균형 잡힌 발광을 관측할 수 있다. 이것은 AAB에서 DCM으로의 에너지 이동이 일어났거나 DCM의 농도가 증가하면서 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어났다는 것을 나타낸다. 그리고 DCM의 농도를 조절하면 균형 잡힌 백색광을 얻을 수 있다는 것을 나타낸다. DCM의 농도가 증가할수록 EL intensity가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 DCM의 농도 quenching 효과에 의한 것이라 사료된다.

4-2-3 I-V 특성과 에너지 diagram

(Fig.23)은 DCM이 도핑된 소자의 전류-전압 특성만을 나타낸 것이다. DCM의 도핑 농도가 증가할수록 전류 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 전도성 고분자에 형광 염료를 도핑했을 경우, 도핑 level이 증가하거나, 전도성 고분자의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 bandgap이 낮다면 bipolaron band는 넓어져서 전도성 고분자의 bandgap은 낮아지게 된다. (Fig.24)에서 AAB와 AAB:DCM 혼합물의 energy diagram을 비교해서 보면 DCM의 도핑으로 인해 bandgap이 낮아진 것을 볼 수 있다. DCM의 도핑 농도가 1.0wt%인 경우에 전류 밀도가 가장 크고, 2.0wt%에서는 오히려 전류 밀도가 감소하였다. 도핑 level이 증가할수록 bandgap이 더욱더 낮아져 휘도와 전류 밀도의 증가를 가져와야 하겠지만, DCM의 농도가 증가하면서 농도 quenching에 의한 비발광 소멸이나 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어나 휘도와 전류 밀도가 감소하게 되었다.

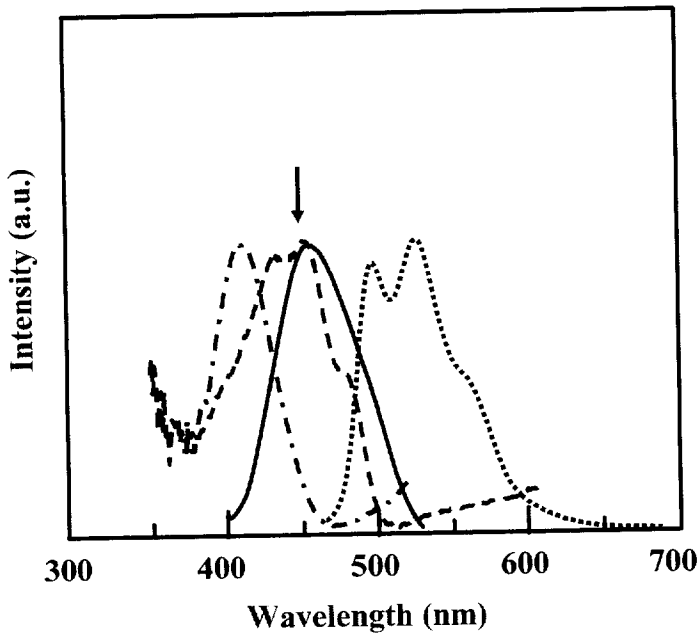


Fig. 20. Absorption of DCM (– · ·) and AAB (– –) in solution, PL of DCM (——) and AAB (·····) in solid film.

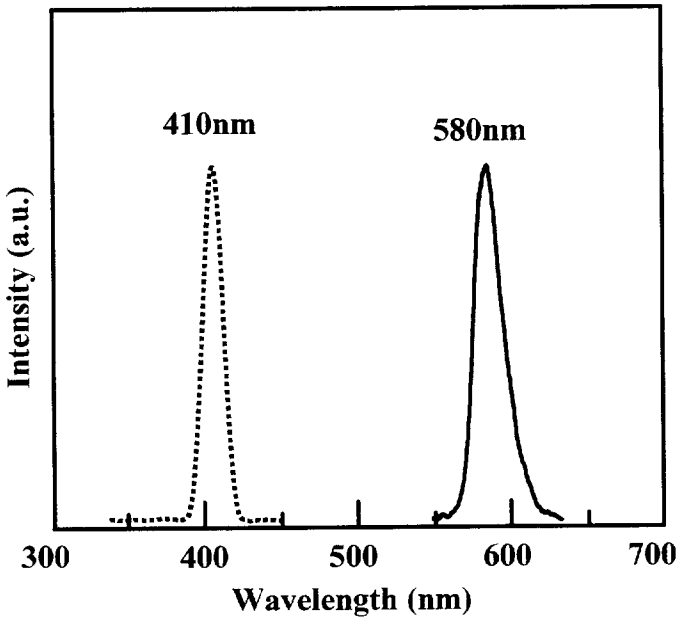


Fig. 21. PL of AAB doped with DCM(2wt%) in solution.

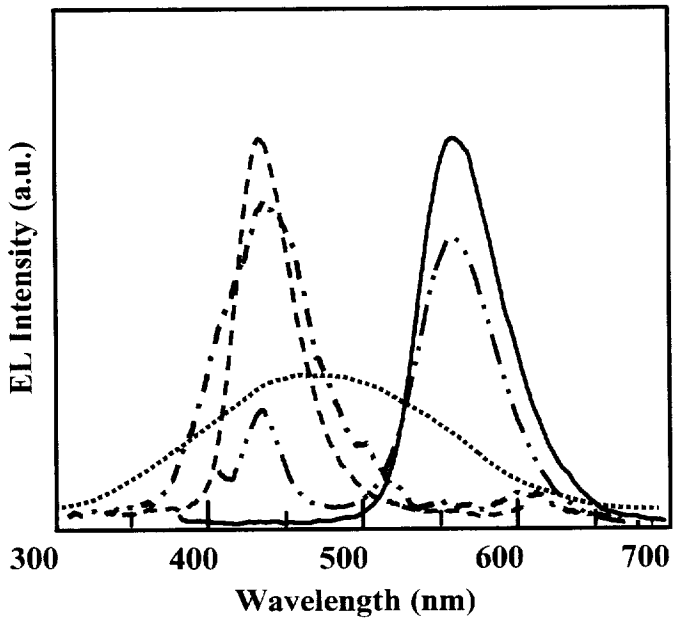


Fig. 22. EL spectra of DCM (——) and doped devices for different concentration of DCM 0wt% (– –), 0.2wt% (– · ·), 1.0wt% (·····), 2.0wt% (— · ·).

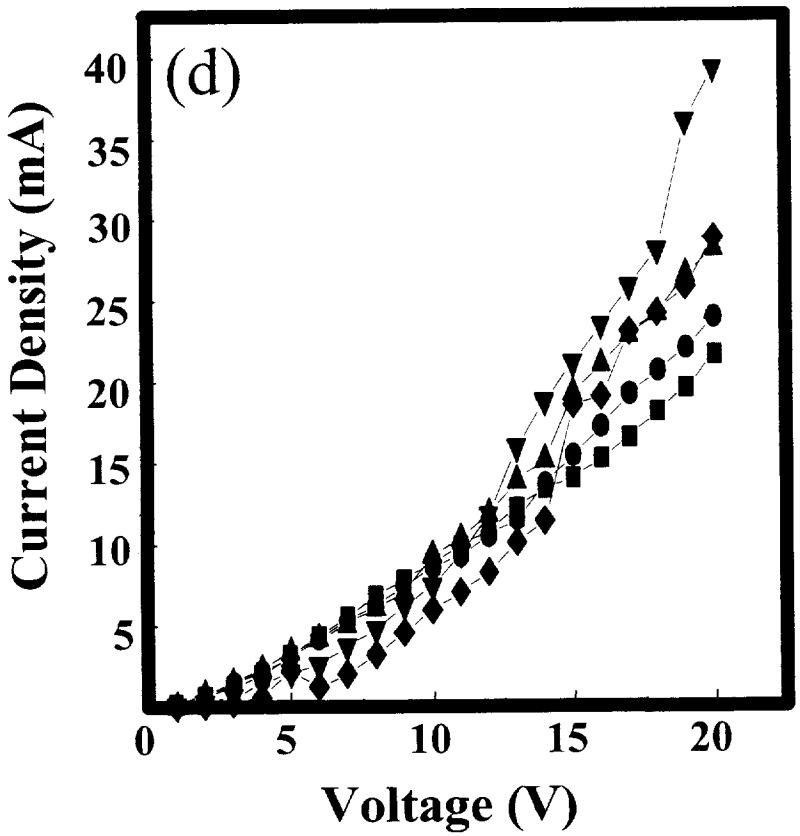
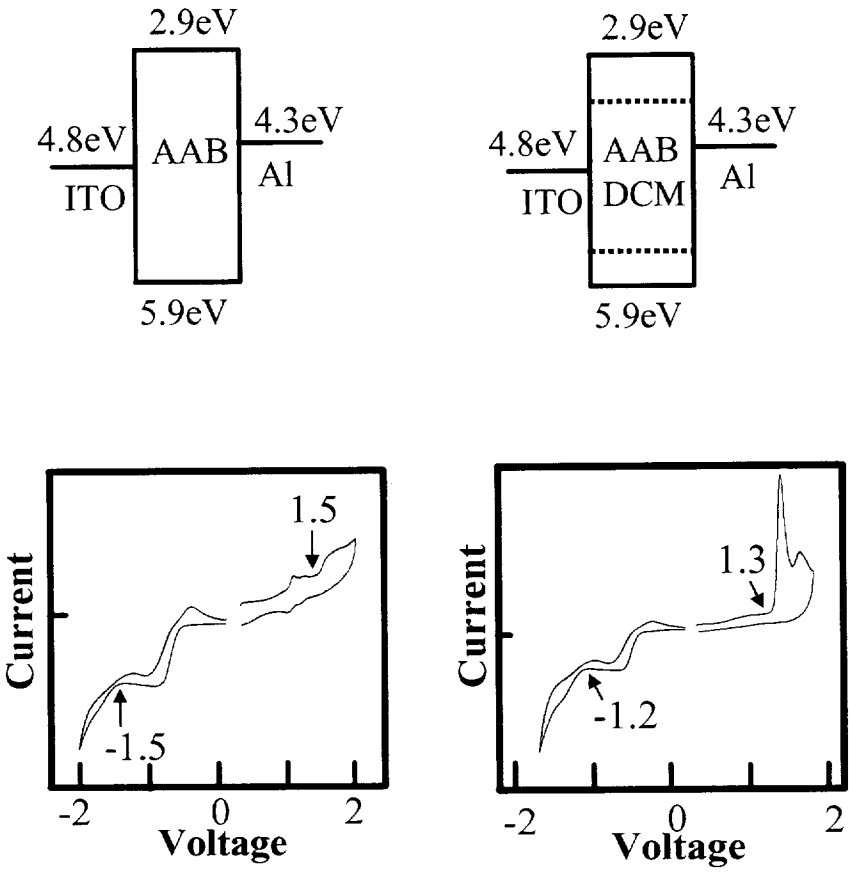


Fig. 23. Current density-voltage characteristics of doped devices for different concentration of DCM 0wt% (■), 0.2wt% (●), 0.5wt% (▲), 1.0wt% (▼), 2.0wt% (◆).



Ag/Ag$^+$Standard : 4.4eV

Fig. 24. The energy diagram of AAB and DCM in AAB.

제 5 장 결론

AVB와 PANI(EB)를 적층한 백색발광소자와 host 물질인 AAB에 guest 물질인 DCM을 도핑하여 단층형 백색발광소자를 제작하였다. 그리고 제작한 소자의 발광 특성과 전류-전압-휘도 특성을 측정하였다. AVB와 PANI(EB) 단층형 소자의 EL 스펙트럼은 각각의 PL 스펙트럼의 발광 파장과 일치하였다. AVB/PANI(EB) 적층형 소자에서는 400-700nm까지의 폭넓은 발광 파장이 나타났고, 이것은 두 발광층에서 균형 있는 재결합과 발광이 일어났다는 것을 나타낸다. 단층형 소자에 비해 적층형 소자의 휘도와 구동전압이 증가하였는데, 구동전압의 증가는 필름 두께의 증가로 인한 결과이다. 전자 혹은 정공 수송층을 도입하면 이것은 충분히 개선될 것으로 사료된다. AAB 청색 발광 물질에 DCM 형광 염료를 도핑한 단층형 소자에서는 DCM의 도핑 농도가 증가할수록 AAB의 청색 발광은 감소하고 DCM의 적색 발광이 증가하였다. DCM의 농도가 1.0wt%일 때 청색과 적색의 균형 있는 발광을 얻었다. DCM의 도핑으로 인해 bandgap이 낮아졌고, 도핑 농도가 1.0wt%일 때 전류 밀도는 가장 높았다. 이러한 결과들은 AAB로부터 DCM으로 에너지 이동이 일어났거나, 전하 trapping에 의해 DCM 내에서 직접적인 재결합이 일어났다는 것을 나타낸다.

참고문헌

[1] Tang, C.W. and VanSlyke, S.A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phy. Lett.* **51**, 913-915 (1987)

[2] Kido, J. Recent Advance in Organic Electroluminescent Devices. *Bulletin of Electrochemistry*, **10**, 1-13 (1994)

[3] Tang, C.W., VanSlyke, S.A. and Che, C.H. Electroluminescent of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.* **65**, 3610-3616 (1989)

[4] C. K. Chiang, R. Spal, A. Deninstein, N. D. Miro, and A. G. MacDiarmid, *Solid State Commum.*, **22**, 2993 (1977)

[5] S. Li, Y. Cao and Z. Xue, *Synth. Met.*, **20**, 141 (1987)

[6] H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S. Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **71**, 1899 (1955)

[7] Y. Cao. P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91 (1992)

[8] E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, and C. Tsintavis., *Synth. Met*, **36**. 139 (1900)

[9] M. G. Roc, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*, **6**, 789 (1988)

[10] D. D. C. Bradley, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1**, 789 (1996)

[11] Y. Yang and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1245 (1994)

[12] S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos, *Synth. Met.* **80**, 111 (1996)

[13] S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, *J. Phys. D* **29**, 2750 (1996)

[14] A. Elschner, F. Bruder, H. W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, and R. Wehrmann, *Synth. Met.* **139**, 111 (1994)

[15] T. M. Brown, J. S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679 (1999)

[16] R. C. Advincula, W. Knoll, C. W. Frank, D. Roitman, R. Moon, and J. S. O. Sheats, IV Skymposium, Materials Research

Society, P. 115, Warrendale, PA, (1998)
[17] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. M. Morrel, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1762 (1997)
[18] Y. Tao, A. Donat-Bouillud, M. D'Iorio, J. Lam, T. C. Gorjanc. C. Py, M. S. Wong, and Z. H. Li, *Thin Solid Films* **363**, 298 (2000)
[19] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern, and M. Stößel, *J. Appl. Phys.* **89**, 420 (2001)
[20] M. Matsumura, K. Furukawa, and Y. Jinde, *Thin Solid Films* **331**, 96 (1998)
[21] C. Adachi, K. Nagai, and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2679 (1995)
[22] M. Thelakkat, R. Fink, P. Posch, J. Ring, and H. W. Schmidt, Polym. Prepr. (*Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem*) **38**, 384 (1997)
[23] Y. Shirota, T. Kobata, and N. Noma, *Chem. Lett.* 1145 (1989)
[24] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1489 (1989)
[25] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 531 (1990)
[26] A. R. Brown, D. D. C. Bradely, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burns, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793 (1992)
[27] Y. H. Tak and H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **81**, 6963 (1997)
[28] G. Brocks and A. Tol, *J. Chem. Phys.* **106**, 6418 (1997)
[29] N. H. S. Lee, Z. K. Chen, S. J. Chua, Y. H. Lai, and W. Huang, *Thin Solid Films* **363**, 106 (2000)
[30] X. Chen, Z. Wang. Y. Hou, X. Yang, S. Yin, Z. Xu, X. Xu, and S. Wang, *Thin Solid Films* ***363***. 106 (2000)
[31] D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991)
[32] Dexter, D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1953)

[33] Förster, T., *Amer. Phys.*, **2**, 55 (1948)
[34] Förster, T., *Z. Naturforsch.*, **4**, A, 321 (1949)
[35] Förster, T., in *Modern Quantum Chemistry* (Sinanoglu, O., ed), Vol. **3**, Academy Press, New York, (1965)
[36] Förster, T., *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 7 (1959)
[37] Förster, T., *Z. Elektrochem.*, **64**, 157 (1960)
[38] Förster, T., in *Comparative Effects of Radiation* (Burton, M., Kirby-Smith, J., and Magee, J. L., eds), Wiley, New York, (1960)
[39] Förster, T., *Fluoreszenz Organische Verbindungen*, Vandenhoech and Ruprech, Göttingen, (1961)
[40] Stryer, L., and Haugland, R. P., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, **58**, 719 (1967)
[41] Nielson, R. D. M., Souter, I., and Steedman, N., *J. Polym. Sci.*, A2, **15**, 617 (1977)
[42] M. G. Roc, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*, **6**, 789 (1988)

감사의 글

지난 2년을 되돌아보면 어리석은 생각이지만 아쉬움과 후회가 남는 것은 어쩔 수 없는 것 같습니다. 대학원에 입학을 했을 때도 스스로에게 자신이 없었습니다. 많이 부족한 제가 졸업을 할 수 있도록 도와주신 많은 분들께 감사 드립니다.
제가 지난 2년 간 가장 많이 본 얼굴은 아마도 지도 교수님이신 이봉 교수님일 것입니다. 학문적인 지식뿐만 아니라 부모님께는 배울 수 없었던 삶에 필요한 많은 것들을 가르쳐 주신 이봉 교수님께 깊은 감사를 드립니다.
그리고 바쁘신 와중에도 저의 논문을 심사해주신 민성기 교수님과 이원기 교수님께 감사 드립니다. 학부 때부터 꾸준히 지도해 주신 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 박성수 교수님 그리고 김정곤 교수님께도 감사 드립니다.
지금은 졸업하여 여러 분야에서 최선을 다하고 계신 선배님들 인영 선배, 상철 선배, 영수 선배, 지욱 선배에게도 감사 드리고, 산업대학원에 계신 남규 선배에게도 감사 드립니다. 그리고 학과 사무실의 중원 선배와 예진 선배에게도 감사 드립니다.
2년 전 대학원에 입학한 동기생이 5명이었는데, 3명만이 졸업을 하게 되었습니다. 이번에 같이 졸업할 준식이와 승욱이에게도 고마움과 축하의 마음을 전합니다. 남은 두 명의 동기 중에 울산에서 직장을 다니고 있는 광현이에게도 고마움을 전하고, 필리핀 어학 연수로 졸업이 1년 늦어진 실험실 동기 기환이에게도 고마움을 전하고 남은 1년 좋은 결과가 있기를 바랍니다. 졸업 후에도 변함 없는 96동기인 상철이와 종필이에게도 고마움을 전합니다.
훌륭한 선배들 못지 않은 많은 후배들이 있었습니다. 처음 실험실에 들어와 같이 밤새 가며 많은 것을 가르쳐준 후배이지만 실험실 선배인 윤미와 선남이에게도 고마움을 전하고, 지금은 다른 곳에 있는 현길, 대건, 도희 ,지환, 정곤, 성찬, 지현 그리고 동진이에게도 고마움을 전합니다. 실험실 후배들인 정환, 종규, 영택, 성미, 지영, 병수, 황식이에게도 고마운 마음을 전합니다.
끝으로 막역지우인 용현이와 은태 그리고 늘 든든한 우리 창욱이형

과 글로는 감히 표현할 수 없는 사랑과 은혜를 베풀어주신 부모님께 진심으로 감사 드립니다.