



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010年 2月
碩士學位論文

안트라피라졸 화합물을 이용한
청색 유기전기발광물질의
합성과 특성에 관한 연구

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

鄭 贊 德

안트라피라졸 화합물을 이용한
청색 유기전기발광물질의
합성과 특성에 관한 연구

A study of synthesis and properties of Blue Organic
Electroluminescent Materials which use
the anthrapyrazole compound

2010 年 2 月 25 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

鄭 贊 德

안트라피라졸 화합물을 이용한
청색 유기전기발광물질의
합성과 특성에 관한 연구

指導教授 柳 志 江

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함

2009 年 10 月

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

鄭 贊 德

鄭 贊 德의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 洪 鎭 厚 印

委 員 朝鮮大學校 教授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 教授 崔 載 坤 印

2009年 11 月

朝鮮大學校 大學院

목 차

ABSTRACT

제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
제 1 절 OLED(Organic Light Emitting Device)	3
1. OLED란?	3
2. OLED의 역사	5
3. OLED 발광 메커니즘	8
4. OLED 기본구조 및 각층의 레이어	9
5. OLED의 분류	12
6. OLED 특성	18
7. LCD와 OLED의 비교	19
8. OLED의 응용분야	20
제 2 절 OLED의 구성 소재	22
1. 저분자 발광재료	23
2. 고분자 발광재료	24
3. 정공주입재료	25
4. 정공수송재료	26
5. 전자수송재료	27
6. 봉지재료	28
7. 기판	29
제 3 장 실험방법	30
1. 2-Ethyl-anthrapyrazolone-acrylate(EAPA)의 단량체 합성	30
가. 2-Hydroxyethyl-anthrapyrazolone(HEAP)의 합성	30
나. EAPA(<i>2-Ethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>) 단량체 합성	30

2. DEAPA(<i>2-Diethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>)의 단량체 합성	31
가. Dihydroxyethyl-anthrapyrazolone(DHEAP)의 합성	31
나. DEAPA(<i>Diethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>)의 합성	31
3. P(EAPA- <i>co</i> -S) 및 P(EAPA- <i>co</i> -MMA)의 합성	32
4. P(DEAPA- <i>co</i> -S) 및 P(DEAPA- <i>co</i> -MMA)의 합성	32
 제 4 장 결과 및 고찰	 33
 제 1 절 단량체 및 단량체의 합성확인	 34
1. 2-Ethyl-anthrapyrazolone-acrylate(EAPA)의 단량체 합성	34
가. 2-Hydroxyethyl-anthrapyrazolone(HEAP)의 합성	34
나. EAPA(<i>2-Ethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>) 단량체 합성	36
2. DEAPA(<i>Diethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>)의 단량체 합성	39
가. Dihydroxyethyl-anthrapyrazolone (DHEAP)의 합성	39
나. DEAPA(<i>Diethyl-anthrapyrazolone acrylate</i>)의 합성	41
 제 2 절 중합체의 합성확인	 44
1. P(EAPA- <i>co</i> -S) 및 P(EAPA- <i>co</i> -MMA)의 합성	45
2. P(DEAPA- <i>co</i> -S) 및 P(DEAPA- <i>co</i> -MMA)의 합성	48
 제 3 절 중합체 특성	 50
1. 중합체의 열적 특성	50
2. 단량체 및 중합체의 광학 특성	53
 제 5 장 결론	 57
 참고문헌	 58
 LIST OF FIGURES	 60
 LIST OF TABLES	 62

ABSTRACT

A study of synthesis and properties of Blue Organic
Electroluminescent Materials which use
the anthrapyrazole compound

Jung, Chan Duck

Advisor : Prof. Yoo, Ji Kang

Department of advanced components and materials
& Engineering

Graduate school of chosun university

OLED(Organic Light Emitting Diode) has been very attractive due to the potential applications in flat panel displays. Also, OLED is being researched worldwide on account of their's low voltage drive, self-lighting, wide viewing angle and fast replying speed. Recently, electro-luminescent materials and devices are being developed for commercialization of OLED.

In this study, new blue emitting materials were designed and synthesized with anthrapyrazole compounds. They were characterized with $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR spectroscopy. Their thermal properties were analyzed with DSC and TGA. They were copolymerized with Styrene and MMA. It was found that all polymers have similar degradation temperature. However, the glass transition temperature of styrene copolymers showed clearly higher than those of methyl methacrylate copolymers. UV-vis and Spectrofluorophotometer were used to investigate the optical characteristics. In the result, anthrapyrazole copolymers absorbed UV visible light ranging from 360 to 410 nm in THF. They showed the fluorescence in blue region ranging from 435 to 477 nm in THF and from 471 to 477 nm in film state.

제 1 장 서 론

유기발광다이오드(OLED : Organic Light-Emitting Device)는 세계 어느 곳에서든 지역의 이동에 관계없이 통화하며, 위성 DMB(digital multimedia broadcasting)를 통해 동영상을 무리 없이 볼 수 있는 최적의 디스플레이로 각광받고 있다. 이 OLED는 밝은 환경에서도 화질 특성의 저하가 일어나지 않는 장점을 지니고 있는 빛을 내는 디스플레이기 때문이다. 또한 OLED는 자체 발광 특성을 보이며 휴대폰과 같은 모바일기기에 탑재 가능하다.

또한 OLED는 백라이트 등 별도의 광원을 필요치 않은 자체 발광, 15V 이하의 저전압 구동, 높은 휘도와 효율, 10 μ s 이하의 빠른 응답속도, 170° 이상의 광시야각 등의 많은 장점을 가지고 있어서 LCD(liquid crystal display)와 PDP(Plasma Display Panel)에 이은 FPD(Flat Panel Display)의 또 하나의 기대주로 부각되고 있다.

OLED는 그 기본구조가 간단해 제작이 용이하고 궁극적으로 두께 1mm 이하의 초박형으로 제조가 가능하다. 또한 곡면의 영상표시 및 두루마리식 보관이 가능하며 생산가가 저렴한 플렉시블(Flexible) 디스플레이에 적합하기 때문에 관련 연구가 전세계적으로 활발히 진행 중이다.

특히 OLED는 기존의 디스플레이가 한쪽 면에만 화면 구성이 가능한 것에 비해 양쪽 면에서 모두 화면을 볼 수 있는 양면 디스플레이와 디스플레이 뒷면을 투과해서 볼 수 있는 투명 디스플레이의 제조가 가능하다. 자동차 앞 유리에 계기판과 네비게이터를 만들고 수족관을 디스플레이로 바꿀 수 있는 유일한 꿈의 디스플레이이다.

그러나 향후 급속한 성장을 보일 것으로 예상했던 OLDE의 상용화는 과거의 전망에 훨씬 못 지치는 성적을 보이고 있다. 이는 OLED의 발광재료 중 하나인 청색 재료의 수명이 다른 재료의 수명과 비교했을 때 매우 낮기 때문이다. 풀 컬러화면 구현을 위하여 필요한 빛의 삼원색인 RGB(적색, 녹색, 청색)의 색순도와 효율 증가를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 적색과 녹색의 연구는 제품에 적용 가능할 정도로 많은 연구가 되었으나, 청색 물질은 아직 관련 연구가 많이 부족한 상태이다. 따라서 높은 효율과 색 안정성이 우수한 청색 소재의 개발이 앞으로 연구

해야 할 당면 과제라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 청색 발광 효율이 높을 것으로 예상되는 안트라피라졸(Anthrapyrazole)의 화합물의 단량체를 합성하였고, 단량체와 terephthaloyl chloride의 축중합과 MMA(methyl metacrylate) 및 Styrene과의 공중합을 통하여 고분자를 합성하였다. 또한 단위체 및 중합체의 합성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)과 FT-NMR(Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry) 사용하였고, 광학특성을 측정하기 위하여 UV-visible과 Spectrofluorophotometer를 사용하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 OLED(Organic Light Emitting Device)

1. OLED 이란?

OLED는 두 개의 전극 사이에 유기물을 배열하고 유기 재료에 전류를 가하면 전자(Electron)와 정공(Hole)이 유기층에서 결합하여 빛이 발생하는 소자를 말한다. 소자에서는 정공의 주입이 용이하도록 일함수(Work Function)가 큰 투명전도성산화막(TCO, Transparent Conducting Oxide)을 사용하며, 음극은 전자의 주입이 용이하도록 일함수가 낮은 금속(Ca, Li, Al:Li, Mg:Ag 등)을 주로 사용한다. 이러한 OLED 소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서 각각 정공과 전자가 주입되고, 주입된 정공과 전자는 결합하여 엑시톤(exciton)을 형성하고, 엑시톤이 발광재결합(radiative recombination)을 하여 원하는 화면을 표시하게 된다. [1]

일반적으로 기판은 유리를 사용하지만 구부릴 수 있는 플라스틱이나 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 필름 등을 사용하기도 한다. 유기 박막층의 재료는 진공 증착법을 사용하는 저분자 물질과 스핀코팅 방법을 사용하여 기판상에 박막을 형성하는 고분자 물질로 구분할 수 있다. 낮은 전압에서 소자를 구동시키기 위해서 유기 박막층의 두께는 약 100nm 정도로 제작하며, 박막이 균일하며 pinhole과 같은 결함이 없어야 한다. 유기 박막층은 단일 물질로 제작할 수 있으나, 주로 여러 유기물질의 다층 구조를 사용한다. 또한 발광층에서 발광 전이가 효과적으로 일어날 수 있도록 형광 색소 또는 인광 색소의 효과적인 전달이 중요하다.

OLED 소자를 다층 박막 구조로 제작하여 정공 전달층과 전자 전달층을 적용하면 정공과 전자를 발광층으로 효과적으로 전달할 수 있다. 이렇게 하여 발광층에서 정공과 전자의 밀도가 균형을 이루면 발광 효율을 높일 수 있다. 또한 음극에서 발광층으로 주입된 전자가 정공수송층과 정공발광층에 존재하는 에너지 장벽에 의해 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다. 그리고 전자수송층의 두께가 수 백 Å 정도고 되도록 재결합 영역이 음극으로부터 엑시톤 확산길이(약 100~200 Å정도) 이상으로 떨어지게 되어 엑시톤의 음극에 의한 소멸을 방지하여 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다. 경우에 따라서는 양극과 정공수송층 사이에 전

도성 고분자 또는 CuPC 등의 정공주입층을 추가로 삽입하여 정공 주입의 에너지 장벽을 낮추는 방법을 쓰기도 한다. 더 나아가 음극과 전자수송층 사이에 LiF와 비슷한 약 5~10Å 정도의 얇은 완충층을 추가하여 전자 주입의 에너지 장벽을 줄여서 발광 효율을 증가시키고 구동 전압을 낮출 수 있다.[2]

이러한 OLED 소자는 자체발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질, 내구성, 넓은 구동온도 등 그 특성이 가장 이상적인 디스플레이 구현에 적합하다. OLED가 기존의 디스플레이와 가장 차별화되는 이유는 자체발광이라는 점으로 백라이트 (Back Light)가 필요 없으며, 또한 고체 상태로 제작되므로 플렉시블 디스플레이 (Flexible Display)로 제작이 가능한 장점을 지니고 있다. 반면, OLED는 아직 낮은 수명과 생산수율로 인해 LCD에 비해 가격경쟁력이 떨어지고 대형화에 있어서도 아직 기술적·경제적으로 어려움이 있다.[3-4]

Table 1 . 각종 디스플레이 특성 비교

구분	OLED	LCD	PDP	FED	CRT
응답속도	◎	×	○	○	○
시야각	◎	×	◎	◎	◎
백라이트	◎	×	◎	◎	◎
소비전력	◎	○	×	×	×
두께	◎	○	○	○	×
무게	◎	○	○	○	×

× : 미흡, ○ : 좋음, ◎ : 아주좋음

자료 : 전자부품연구원, “OLED Patent Map”

2. OLED의 역사

1879년 에디슨이 최초로 전기를 빛으로 바꿔주는 필라멘트 방식의 전구를 개발하고, 1897년 칼 페르디난드 브라운 박사가 대형 진공관을 이용해 전기를 빛 영상 신호로 변환해주는 CRT 브라운관(Cathode Ray Tube)을 개발한 이래 전기를 빛으로 바꿔 디스플레이로 사용하는 기술은 끊임없이 연구 개발되어왔다. 1950년대 과학계에서 특수한 유기물질에 전기성질이 있다는 사실이 발견되었고, 1973년엔 그 유기물질이 처음으로 개발되었다. 유기화합물반도체, 유기 전자공학은 이 때 부터 활발히 연구되기 시작하였다.

그러던 중 1982년 현재 미국 Leicester 대학의 교수로 있는 Kodak의 C. W. Tang 박사가 태양광을 받아 전기를 생성하는 유기태양전지 개발에 몰두하던 중 2층 구조로 된 유기박막 OLED 소자를 개발해 세계에서 처음으로 특허를 출원했다. 그러나 당시 개발된 OLED 소자는 전기를 빛으로 바꿔주는 효율이 너무 낮은 문제점이 있었다.[5]

1987년 C. W. Tang 박사는 와트(W)당 1루멘(lm : 광속의 국제단위)의 빛을 내는 OLED 소자를 개발했고, 이때부터 본격적인 OLED 소자 연구가 시작되었다. 이듬해 Kodak은 형광색소를 도핑(doping)해 다양한 색깔을 낼 수 있는 OLED 소자를 개발하였다.

1990년엔 영국 Cambridge 대학의 Friend 교수가 고분자 LED에서도 전기를 가하면 빛이 나온다는 사실을 발견하고 PLED를 개발하였다. 1990년대 초반부터 일본 PIONEER 사가 C. W. Tang 박사와 라이선스 계약을 맺고 본격적으로 OLED 상용화 기술개발에 나서는 등 일본 전자 기업들이 잇따라 OLED의 상용화에 매진하기 시작하였다.[6]

우리나라에선 1995년 LG화학이 OLED 개발 프로젝트를 처음 진행하였으나 대부분 사업화에 실패했다. 이 와중에 1998년 Princeton 대학에서 기존 형광유기재료보다 효율이 3~4배 더 높은 인광물질로 OLED을 개발하는데 성공했고, 이후 2000년 SANYO와 KODAK 사가 공동 개발한 5.5인치 QVGA(Quarter Video Graphics Array)급 AM OLED(Active Matrix, 능동형) 디스플레이 시제품을 발표하면서 OLED 디스플레이 상용화에 본격적인 서광이 비추기 시작하였다.

2000년대 들어서부터 세계 OLED 기술개발의 중심지가 한국으로 이동하였다.

2002년 삼성 SDI가 2.2인치 양면발광(Both side Emission) 방식의 AM OLED을 개발했고, 2005년엔 삼성전자가 40인치 AM OLED TV 시제품을 선보였고, 같은 해 LG전자와 LG디스플레이는 20.1인치 AM OLED 패널을 개발하였다. 2007년엔 삼성 SDI가 AM OLED 대량 양산에 들어가고, LG디스플레이도 대량 양산체제를 갖추기 시작하는 등 현재 세계 OLED 디스플레이 시장을 한국이 주도해나가고 있다.

최근 국내 삼성전자와 LG전자를 비롯해 일본 SONY 등 가전 업체들이 차세대 TV로 OLED TV에 주목하고 있다. 또 모바일폰 제조사들은 프리미엄 휴대전화에 OLED 디스플레이를 적용한 제품을 잇따라 내놓고 있고, 소비자들로부터 큰 관심을 받고 있다. 삼성전자는 최근 독일 베를린에서 열린 유럽 최대 가전전시회 'IFA 2009'에서 31인치와 14.1인치 OLED TV 시제품을 선보였고, LG전자는 연말에 출시할 15인치 OLED TV를 미리 선보였다. 디스플레이 개발 역사를 보면 과거 CRT 브라운관에서 이제 LCD(Liquid Crystal Display)가 왕좌를 차지했고, 다음 왕좌에 오를 후보 1순위로 OLED이 꼽히고 있다.[2]

Table 2. OLED의 역사

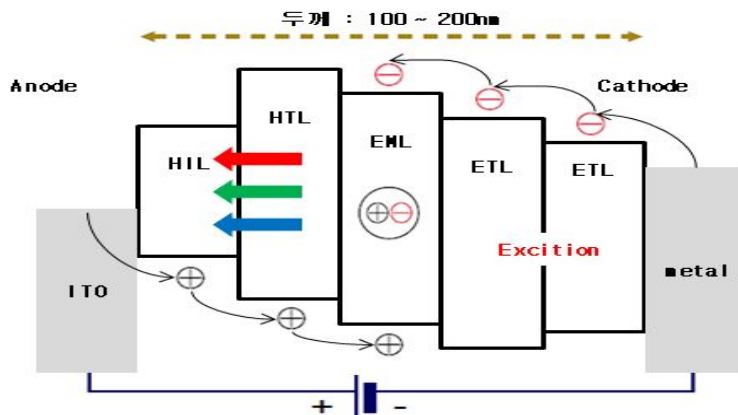
년도	연구개발과 응용	비고
1963	anthrance 단결정으로부터 처음 발견	Pope
1982	Small Molecule OLED(Organic Light Emitting Device), US patent filed	C. W. Tang
1987	Double layer OLED(Organic Light Emitting Device), V<10V,1000 cd/m ² , 1.5lm/W	C. W. Tang / Van Slyke
1990	Polymer OLED(Organic Light Emitting Device), PPV LED Cambridge Univ.	Friend
1998	Phosphorescent EL materials	Princeton
1999	2 inch PM, AM	Sanyo-Kodak
2001	13 inch SVGA Top Emission AMOLED(Organic Light Emitting Device)	Sony
2001	Mono Color PMOLED(Organic Light Emitting Device) Mass Production	Pioneer
2001	15 inch XGA AMOLED(Organic Light Emitting Device)	Samsung SDI
2002	1 inch PM Full Color OLED(Organic Light Emitting Device) Mass Production	SNMD(korea)
2002	17 inch WXGA Polymer AMOLED(Organic Light Emitting Device)	TMDT(Toshiba-matsushita)
2003	20 inch a-Si TFT AMOLED(Organic Light Emitting Device)	ID teck
2003	2 inch AMOLED(Organic Light Emitting Device) Mass Production : Digital Camera	Kodak
2004	17.1 inch UXGA AMOLED(Organic Light Emitting Device)	Samsung SDI
2005	21 inch WUXGA AMOLED(Organic Light Emitting Device)(a-Si TFT)	Samsung Electronics
2005	110Lm/W Green OLED(Organic Light Emitting Device) with PIN Technique	Novaled
2005	40 inch WUXGA AMOLED(Organic Light Emitting Device) (a-Si TFT)	Samsung Electronics
2005	20.1인치 AM OLED(Organic Light Emitting Device) 패널을 개발	LG Electronics-LG Display
2007	AM OLED(Organic Light Emitting Device) 대량 양산	Samsung SDI
2009	'IFA 2009'에서 15인치 OLED(Organic Light Emitting Device) TV	LG Electronics-LG Display
2009	'IFA 2009'에서 31/14.1인치 OLED(Organic Light Emitting Device) TV 시제품	Samsung SDI

자료 : 한국과학기술정보연구원

3. OLED 발광 메커니즘

OLED은 소자에 전기를 가했을 때 음극에서는 전자가, 양극에서는 정공이 주입되어 몇몇 기능층(정공주입층, 정공수송층, 전자주입층, 전자수송층 등)을 거쳐서 유기물층으로 이동한 후 전자와 정공이 재결합하는 경로를 통하여 발광한다. 유기물층에서는 정공이 잘 전달될 수 있도록 정공주입 및 수송층을 양극 쪽에 형성하고 음극 쪽에서는 전자주입 및 전자 수송층을 형성하여 전자를 주입한다. 전자와 정공이 발광층에서 만나면 재결합을 통하여 여기자를 형성하며 여기자가 기저상태로 전이하면서 발광을 한다.[7]

전자와 정공이 만나 여기상태가 만들어지면 일중항(singlet) 여기상태와 삼중항(triplet) 여기상태가 동시에 생성되는데, 통계적으로 1:3의 비율로 일중항과 삼중항이 형성된다. 발광은 일중항 상태에서의 형광이 일반적으로 관측되며 삼중항에서는 인광이 관측된다. 인광은 상온에서는 열적전이가 일반적이어서 관측이 되지 않으며 극저온 상태에서만 관측되는 것으로 알려져 왔다. 이러한 이유로 OLED 소자의 내부양자효율은 최고 25%라고 알려져 있었으며 형광소자 중심으로 연구가 많이 진행되어왔다. 하지만 Princeton 대학의 S. R. Forrest 교수팀에서 스핀-궤도 결합이 큰 Ir, Pt 등과 같은 무거운 원소를 중심으로 유기물이 배위결합된 재료가 상온의 삼중항 상태에서 효과적으로 빛이 방출되는 현상을 발견함에 따라 OLED 소자의 양자효율 100%가 가능하게 되었다. 이에 따라 인광재료의 개발이 OLED 재료 개발자들에게 큰 화두가 되었으며, 현재 많은 연구가 진행되고 있다.[8-13]



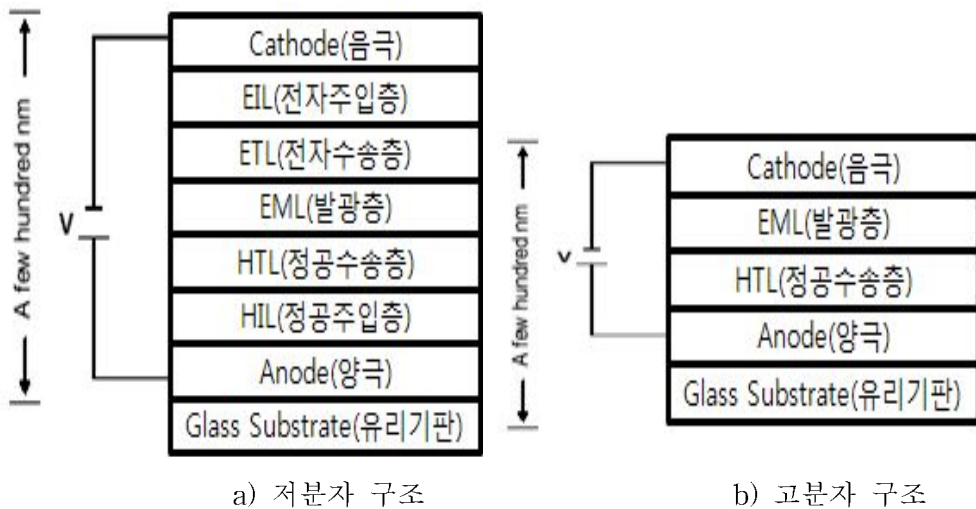
자료 : 유비산업리서치, “OLED 재료 기술동향과 업계전망”

Figure 1. OLED의 구조 및 메커니즘

4. OLED 기본구조 및 각층의 레이어

OLED의 가장 기본이 되는 구조는 발광층이 두 개의 전극 사이에 끼워져 있는 샌드위치 구조로서 유기 발광재료가 음극과 양극사이에 적층형 구조로 되어 있다. 아래의 Figure 2. 에는 일반적으로 가장 널리 사용되는 저분자 OLED 구조와 고분자 OLED 구조를 나타내었다. 저분자형 OLED은 유기물 4~5층 구조를 사용하고 있으며, 고분자형 OLED의 경우 유기물 2층 구조를 사용하고 있다. 이처럼 저분자형이 여러 층의 구조를 가지게 된 것은 전자와 정공이 발광층으로 원활하게 이동하고 그 비율이 비슷하도록 조절하여 에너지 효율 및 수명을 향상시키기 위하여 몇 가지 기능층들이 추가되었기 때문이다.

그러나 저분자 OLED에서도 한 가지 재료가 전자수송 및 발광 특성을 동시에 보유하거나 정공주입 및 정공수송 특성을 동시에 보유하는 경우가 많아 최근 3층 이하의 보다 간단한 구조를 사용하는 경우도 있다. 제작방법은 저분자형의 경우 유기막들을 진공 증착법을 통하여 순차적으로 성막하며 고분자형의 경우는 용매에 고분자를 녹여 스핀코팅 또는 잉크젯 프린팅 기술을 이용하여 성막한다. 아래의 그림처럼 하부의 유리 기판의 두께와 유기층의 두께가 비슷해 보이지만 실제로는 유기층 전체는 몇 백 nm 이하로 대단히 얇은 것이 특징이다.[14]



자료 : 전자부품연구원, “OLED 산업동향”

Figure 2. OLED의 구조

가. 양극전극 (Anode)

양극전극은 hole 주입을 위한 전극으로써, 일함수가 높고 발광된 빛이 소자 밖으로 나올 수 있도록 투명 금속 산화물을 사용한다. 가장 널리 사용되는 정공주입전극으로는 진공증착이나 Sputtering법(sputtering 가스를 진공분위기로 이루어진 chamber내로 주입하여 성막하고자 하는 target 물질과 충돌시켜 플라즈마를 생성시킨 후 이를 기판에 coating시키는 방법)에 의해 형성된 ITO(Indium-Tin-Oxide)를 사용하고 두께는 약 30nm정도 이다.

나. 음극전극 (Cathode)

전자 주입전극인 음극은 일함수가 작은 금속인 마그네슘 또는 리튬 등을 적용하는데, 일반적으로 마그네슘은 유기층과의 접착성이 상대적으로 우수한 은을 동시 증착하고, 안정도가 낮은 리튬의 경우는 0.5-1% 농도 수준으로 알루미늄과 동시 증착을 한다. 이러한 일함수가 낮은 금속을 전자주입 전극으로 사용하는 이유는, 전극과 발광물질 사이에 형성되는 barrier를 낮춤으로써 전자 주입에 있어 높은 전류 밀도를 얻을 수 있기 때문이다. 이를 통해 소자의 발광 효율을 증가 시킬 수 있게 된다.

다. 발광층 (Emissive Layer)

발광층 내에서 이동하던 캐리어들이 어느 한 부분에서 결합하여 여기자를 생성하게 된다. 발광층에 쓰이는 기판으로는 대부분 유리를 사용하며, 발광층재료로는 Alq3, Anthracene 등의 저분자 OLED와 PPV(poly(phenylenevinylene), PT(polythiophene) 등과 그들의 단량체들인 고분자 OLED 물질들이 쓰인다.

라. 정공주입층 (Hole-Injection Layer)

양극과 정공수송층 사이에 추가로 삽입하는 층이다. 이는 ITO 양극 전극의 일함수(4.7-5.0 eV)와 정공수송층의 이온화 에너지(IP: Ionization Potential)를 고려하여 일함수가 5.0-5.2 eV인 유기물을 선정하여 양극으로부터 정공수송층으로의 정공 주입 시 에너지 장벽을 낮추어, 보다 효과적인 정공의 주입이 가능하게 하는 역할을 기대하기 때문이다.

마. 정공수송층 (Hole-Transport Layer)

정공을 수송하는 층을 말하며, 정공수송층을 추가함으로써 양자효율을 높이고, 구동전압을 낮출 수 있다. 발광층에 주입된 전자 정공이 발광층을 거쳐 반대편 전극으로 이동시 반대편 수송층에 막힘으로써 재결합 조절이 가능하다. 이를 통해 발광 효율을 향상 시킬 수 있다. 전자와 정공의 재결합에 의해 생성되는 단일 여기자가 전극과 발광층 사이의 경계면에서 형성되어 quenching하는 것을 막는다.

바. 전자주입층 (Electron-Injection Layer)

음극전극과 전자수송층 사이에서 소자의 효율 개선을 위해 추가로 완충층을 적층하는데 이때는 정공주입층의 개념과 달리 음극계면 부근에 리튬과 같은 환원성이 매우 높은 금속을 동시증착을 통해 도핑하여 전자주입 장벽을 낮춰 구동전압을 감소시키는 효과를 얻게 된다.

사. 전자수송층 (Electron-Transport Layer)

음극 쪽에서도 정공수송층과 비슷한 역할을 하는 전자수송층이 있다. 전자수송층이 유기 발광층과 음극의 사이에 위치하게 되면 발광층에 주입된 전자가 전자수송층과의 계면에 막혀 더 이상 이동하지 못하고 유기 발광층에 갇히게 되어 재결합 효율이 향상된다. 또한, 재결합 영역이 전극계면으로부터 떨어지게 되어 발광효율이 개선되는 효과도 얻을 수 있다.[15]

5. OLED의 분류

OLED은 재료의 종류, 발광방식, 발광구조, 구동방식 등에 따라 다양하게 나눌 수 있으며, 일반적으로 구동방식에 따라 PM OLED(Passive Matrix, 수동형) AM OLED(Active Matrix, 능동형)으로 구분 한다. 아래 Table 3.에 OLED의 분류표를 나타내었다.

Table 3. OLED의 분류별 특성

분류기준	분류	장점	단점	비고
발광재료	저분자	고순도 색순도 우수	소재의 이용 효율 고비용 공정	신기능성 소재의 개발
	고분자	간단한 공정에 의한 박막제작유리 저가격	분자량제어, 고순도화의 어려움 재료의 신뢰성	
발광방식	형광 (Fluorescence)	소재의 다양성	낮은 효율	소재의 광학적, 전기적 특성
	인광 (Phosphorescence)	높은 효율 신소재 합성의 어려움	Roll-off 현상, 소자제작공정	
발광구조	전면발광 (Top Emission)	높은 개구율에 따른 수명향상, 색좌표 향상	투명 봉지기술 부족	고반사 양극기술 고투과 음극기술
	배면발광 (Bottom Emission)	공정 확립 봉지기술 간단	개구율 감소	
구동방식	수동형 (Passive Matrix)	단순공정, 저가격	높은 소비전력, 수명감소	a-Si, LTPS, OTFT
	능동형 (Active Matrix)	저 소비전력 안정성 증가 대면적, 집적화 가능	고비용	

자료 : 부품 · 소재 종합정보망, MCT-net

가. 발광재료에 따른 분류

Table 4. 저분자와 고분자의 비교

분류기준	저분자	고분자
장 점	<ul style="list-style-type: none"> · 증착방식에 의한 전자동 생산방식 확립 · 유기 재료 정제가 용이 · 핵심 재료 개발이 용이 · 고분자 OLED(Organic Light Emitting Device)에 비해 개발 수준 높음 · 소형패널의 양산공정이 구축, 초기시장주도 	<ul style="list-style-type: none"> · 공정이 단순하며, 초기투자 비용이 낮음 · 재료 사용 효율이 매우 높아 공정 비용이 저렴함 · 내열성이 뛰어나 · 기계적 강도 우수하며, 구조 단순함 · 구동 전압이 낮음 · 다양한 색상 구현 가능함
단 점	<ul style="list-style-type: none"> · 재료 사용효율이 낮음 · 대화면 적용을 위해서는 장비 개발이 필요함 · 고진공 장비 등, 초기 투자비용이 큼 	<ul style="list-style-type: none"> · 저분자 OLED(Organic Light Emitting Device)보다 R&D 지연으로 고성능 · 재료의 개발이 시급함 · 적층 구조등 복잡한 구조의 구현이 어려움 · 재료 정제의 어려움으로 인한 신뢰성 확보가 미흡함
공정방식	고진공 물리기상증착 방식 패터닝 : fine shadow mask (독립증착)	잉크젯프린팅 방법 스핀 캐스팅

OLED의 발광재료에는 색소 분자라 불리는 저분자 유기 소재와 π -공영의 (conjugated) 도전성 고분자 소재로 구분할 수 있는데 발광재료에 요구되는 몇 가지 특성으로는 고체 상태에서의 형광 효율이 커야 하고, 전자와 정공의 이동도가 높아야 하고, 전공증착을 할 때 분해되지 않아야 하며, 균일한 박막을 형성하고 박막의 구조가 안정해야 한다. OLED은 저분자계와 고분자계 재료의 사용에 따라 제조 공정이 크게 달라지며, 특성 또한 달라진다. 저분자로 만들어진 OLED은 1987

년, Kodak의 C. W. Tang 박사가 Alq₃(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)와 TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]4,4'-diamine)의 이중층 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색의 발광 현상을 발견하였다.

저분자 OLED은 재료 특성이 잘 알려져 개발이 쉽고, 조기 양산이 가능하지만, 진공증착 과정이 필요하므로 생산과정에 비용이 많이 들어가고 제품이 유연하지 않은 단점이 있다. 고분자인 폴리머로 만드는 OLED은 1990년 Cambridge 대학의 Friend 교수와 동료들이 PPV(Poly(p-phenylene vinylene))의 전기적 발광 현상을 발견 하였다. 이는 Light-Emitting Polymer, LEP, PLEDs(Polymer Light Emitting Devices)라고도 불리 운다.

고분자 OLED는 저분자 OLED에 비해 개발이 늦었지만 진공과정이 불필요하고 발광층이 잉크젯프린팅 방법에 의해 기판에 만들어 질 수 있어 유연하고 저비용으로 제조 할 수 있으며, 열적안정성이 높고 기계적강도가 우수하며, 자연색과 같은 색감을 지니고, 구동전압이 낮은 장점이 있다 Alq₃를 이용한 OLED이 보고된 이래 많은 종류의 발광재료가 개발되어, 다양한 색의 발광이 가능하게 되었다. 그러나 현재에도 수많은 호스트재료, 도핑재료의 개발이 이루어지고 있고, 보다 효율이 좋은 재료개발이 진행되고 있다.[16-17]

나. 발광방식에 따른 분류

OLED은 발광방식에 따라 형광(Fluorescent) OLED과 인광(Fluorescent) OLED로 구분될 수 있다. 전자의 여기에 의하여 형성되는 여기 상태에서 전기는 전자의 스핀에 따라 일중항(singlet) 상태와 삼중항(triplet) 상태를 형성하게 되며 일중항 상태와 삼중항 상태는 1:3의 비율로 형성되게 된다. 일중항 상태를 이용하는 OLED 소자는 형광 OLED이라 하며, 삼중항 상태를 이용하는 OLED 소자는 인광 OLED이라 한다. 일중항과 삼중항의 비율이 1:3이며, 인광 소자에서는 일중항 상태를 계간 전이에 의하여 삼중항 상태로 전이시켜 발광에 사용할 수 있으므로 형광 OLED과 인광 OLED의 이론적인 발광 효율의 비가 1: 4가 된다. 즉 인광 소자는 여기되는 전자를 100% 모두 발광에 사용할 수 있으나, 형광 소자의 경우에는 25%만이 발광에 기여하게 된다. 따라서 인광 소자는 형광 소자에 비하여 이론적으로 4배의 효율을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 최근 고효율을 구현하고자 하는 OLED 소자

에서 널리 사용되고 있다.

인광 현상은 일반적인 유기물에서 관찰되기도 하나 일반 물질의 경우 전자가 여기된 후 여기 상태에서는 수명이 수시간 정도로 매우 길기 때문에 디스플레이 소자에서는 사용할 수 없으며, 수명이 짧아서 디스플레이로 구현 가능한 Ir, Pt 등의 중금속을 포함하는 유기 금속 화합물이 인광 발광 물질로서 적용되고 있다.[16-17]

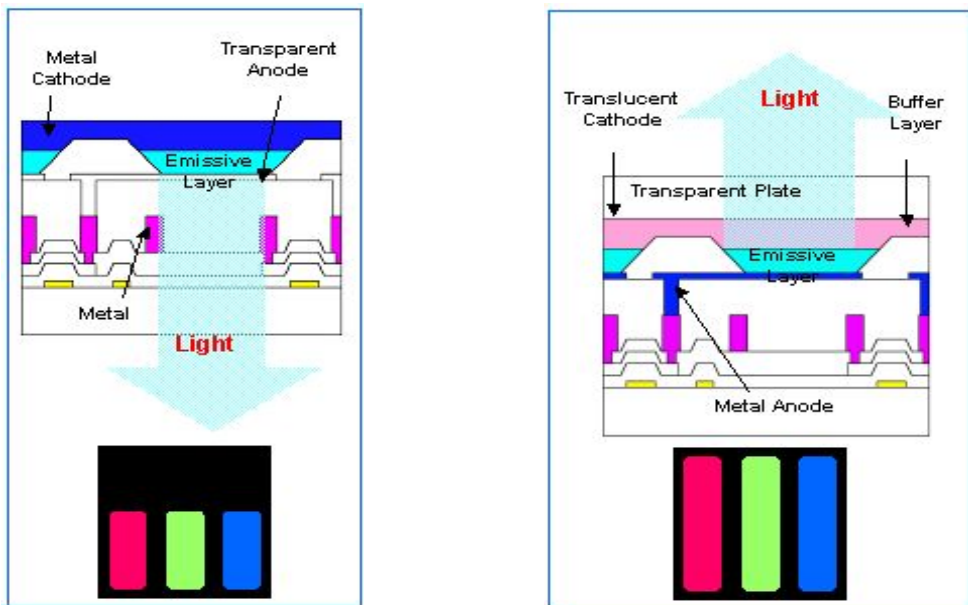
Table 5. 형광과 인광 OLED 특성

구분	특성
형광	<ul style="list-style-type: none"> · Eastman Kodack 등에서 원천기술을 소유 · 최고 외부효율이 약 5%(내부효율이 20%)로 효율향상에 제한이 있음 · 수명 특성이 상대적으로 우수 · 효율, 색순도 등에 있어서 적색 발광 소자의 개발이 미진함 · 현재 양산에 주로 이용되고 있음 · 주요업체 : 파이오니아, RiT, 삼성SDI, 네오뷰코오롱, LG전자, 산요전기, 필립스, 세이코엡슨 등
인광	<ul style="list-style-type: none"> · UDC (Universal Display Corp.) 등에서 원천기술을 소유 · 최고 외부효율이 약 20%(내부효율 100%)로 고효율의 OLED 제작 가능 · 수명이 상대적으로 짧음 · 효율 및 수명 등에 있어서 청색 소자의 개발이 미진함 · 양산을 시도하는 업체가 일부 있으나 본격 양산은 진행되지 않음 · 주요업체 : 삼성SDI, 삼성전자 등 다수의 OLED 업체

자료 : KISTI 세미나, OLED 산업기술동향 및 전망

다. 발광구조에 따른 분류

OLED은 발광 방향에 따라 전면발광(Top Emission) 및 배면발광(Bottom Emission), 양면발광(Both side Emission) 방식으로 구분된다. 배면발광방식은 발광층에서 생성된 빛이 기판 방향으로 향하며, 단위 소자 및 수동 구동 방식에서 가장 일반적으로 적용되고 있다. 전면발광방식은 능동구동방식을 채용할 경우, TFT(Thin Film Transistor) 및 capacitor, 배선 등이 차지하는 면적이 상당하여 개구율(Aperture Ratio, 픽셀 면적에 대한 실제 빛을 내는 부분의 면적의 비)이 작아지기 때문에, 빛을 기판의 반대 방향으로 향하게 하여 TFT 등 회로 및 배선부가 차지하는 면적에 대한 제한을 적게 하기 위하여 고안되었다. 일본의 소니가 전면발광을 이용하여 13인치의 AM OLED(Active Matrix, 능동형) 시제품을 제작하여 OLED을 이용한 대면적 디스플레이의 가능성을 제시하였고, 최근 소형 고해상도 디스플레이에 전면발광을 채용한 AM OLED 개발이 주로 이루어지고 있다. 양면발광방식은 휴대폰 등의 메인창 및 서브창을 동시에 표시하기 위하여 개발되었으며, 앞으로 다양한 분야에 응용될 것으로 기대된다.[16-17]



a) Bottom Emission

b) Top Emission

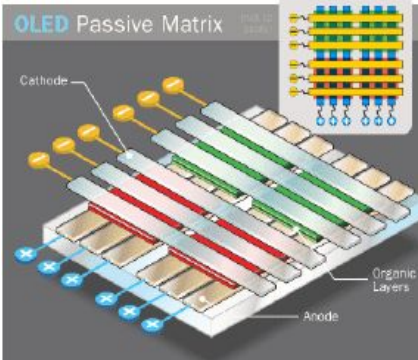
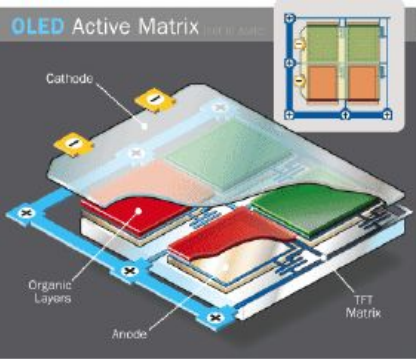
자료 : 부품·소재 종합정보망(MCT-net), OLED

Figure 3. OLED의 발광구조

라. 구동방식에 따른 분류

OLED은 위의 분류처럼 다양한 기준에 따라 분류될 수 있지만, 일반적으로 구동 방식에 따라 PM OLED(Passive Matrix, 수동형)와 AM OLED(Active Matrix, 능동형)으로 구분할 수 있다. PM OLED은 하나의 라인 전체가 한꺼번에 발광하여 구동하는 라인 구동방식인데 비하여, AM OLED은 발광소자가 각각 구동하는 개별 구동방식이다. PM OLED은 AM OLED에 비해 제조방법이 간단하나 수명이 짧으며, 화면이 커지면 화소 간 간섭, 응답속도의 지연, 전력 소모량의 급증 등의 문제가 발생하여 3~5인치 이하의 저해상도, 소형 OLED 제조에 사용된다. AM OLED은 PM OLED에 비해 제조공정이 복잡하고 TFT의 회로 구성이 어렵다는 단점이 있으나, TFT를 이용하므로 저 전압 구동이 가능하고 대화면화와 고해상도 구현이 가능하다.[16][18]

Table 6. PM OLED와 AM OLED 비교

	PM OLED	AM OLED
구조	 <p>The diagram shows a cross-section of a PM OLED. It features a Cathode at the top, followed by Organic Layers, and an Anode at the bottom. The structure is shown with a grid of pixels. An inset shows a top-down view of the pixel arrangement.</p>	 <p>The diagram shows a cross-section of an AM OLED. It features a Cathode at the top, followed by Organic Layers, and an Anode at the bottom. A TFT Matrix is shown on the right side, which is used to drive individual pixels. An inset shows a top-down view of the pixel arrangement.</p>
장점	<ul style="list-style-type: none"> - 구조 및 공정 단순 - 낮은 투자비용(500억원) 	<ul style="list-style-type: none"> - 낮은 소비전력 - PM OLED 대비 장수명 - 고해상도 및 대화면 가능
단점	<ul style="list-style-type: none"> - 높은 소비전력 - 짧은 수명 - 고해상도 구현 어려움 - 응용시장 제한(<5" 풀컬러) 	<ul style="list-style-type: none"> - 제조공정이 복잡 - 높은 투자비용 (3,000억~7,000억원)

자료 : 2008 OLED 발전전략, 한국디스플레이산업협회 (2008)

6. OLED 특성

OLED은 형광이나 인광형 발광 유기물을 이용하여 소자를 제작하기 때문에 음극과 양극에서 전자와 정공이 주입된 후 수 $[\mu\text{s}]$ (형광의 경우) 혹은 수 $[\text{ms}]$ (인광의 경우) 이내에 발광현상이 관측 된다. 이 특징은 현재 널리 사용되는 액정 디스플레이와 비교할 때 매우 빠른 것으로 액정은 응답속도가 수십 내지 수백 $[\text{ms}]$ 정도로 느려 동영상 표현할 때 자연스럽지 못한 현상이 발생하는데 반하여 OLED은 이러한 현상이 전혀 없어 동영상 표현이 매우 자연스럽다. 그리고 자체 발광 특성을 가지고 있기 때문에 시야각 의존성이 없는 것이 큰 특징 중에 하나이다. OLED의 또 다른 특징은 발광 효율이 무기 전계 발광 소자보다 우수하며, 또 구동전압도 저분자 및 고분자 공히 10[V] 이하에서 발광현상이 관측되어 소자의 소비전력이 매우 낮다는 점이다.

최근까지 저소비 전력의 휴대용 디스플레이는 액정 디스플레이가 그 주류를 이루고 있는데 OLED의 경우 이와 같은 휴대용 디스플레이의 제품으로 적절한 것으로 알려져 있다. 현재의 OLED의 소비전력은 반사형 액정 디스플레이의 수 $[\text{mW}]$ 보다는 높고 투과형 액정 디스플레이의 소비전력인 수백 $[\text{mW}]$ 낮다. 그리고 OLED의 경우 최근 적색, 녹색, 청색 재료특성이 개선되면서 색순도가 액정 디스플레이를 능가한다. 액정 디스플레이와 비교시 또 다른 차이점은 액정 디스플레이는 구동 전압의 변경으로 휘도를 조절하지만 OLED은 전류량으로 조절해야 한다. 따라서 보다 효율적인 구동을 위해서 OLED에서는 전류 구동형 전용 구동회로가 필요하다.[19]

Table 7. OLED의 특성

분류기준	OLED의 장점	OLED의 단점
특 성	<ul style="list-style-type: none"> · 저전압 구동 · 빠른 응답 속도 · 광범위한 사용온도 · 고휘도 · 넓은 시야각 · 최대 $10,000\text{cd}/\text{m}^2$ 고휘도 · 플렉시블 디스플레이에 쉽게 응용 · 저비용 양상 가능 · 동영상 구현에 적합 · 저전력 소모 · 뛰어난 색순도 · 슬림하고 가벼움 	<ul style="list-style-type: none"> · 초기 개발 단계 · 짧은 수명

7. LCD와 OLED의 비교

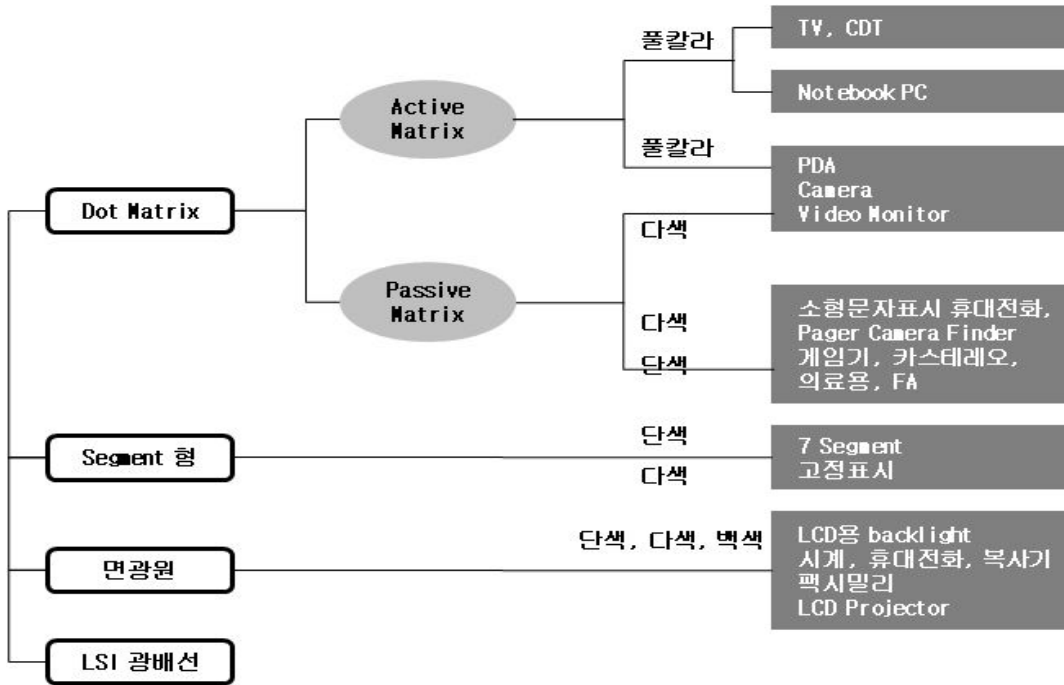
OLED은 LCD(liquid crystal display) 및 PDP(plasma display panel)와 비교하여 볼 때 약 20년의 갭이 있다. 이를 극복하기 위해서는 약간의 시간이 더 필요하지만 이미 LCD의 기술을 급속도로 따라 잡고 있다. OLED은 효율 및 수명 등에서 진전이 되고 있어 휴대폰과 PDA 등 휴대단말기를 중심으로 한 소형 디스플레이 분야에서 LCD 디바이스를 앞지를 것으로 예상된다. OLED은 자체발광이므로 LCD처럼 백라이트가 필요 없어 두께와 무게를 LCD의 1/3로 줄일 수 있기 때문에 다기능화 및 박형화되는 컨버전스 기기에 적합할 것으로 평가된다. 또한, LCD에 비해 상대적으로 단순한 구조를 갖고 있으며, 공정절차가 간단하다. 그리고 LCD 공정장비를 사용할 수 있다는 점에서 비용우위를 점할 수 있다. 하지만 현재 생산성과, 수율 및 규모의 경제를 달성하지 못함에 따라 비용면에서 아직 우위를 살리지 못하고 있다. OLED은 현재 LCD와 비교하여 볼 때 전력원의 소모가 거의 비슷하고 열이 거의 발생하지 않으며, 응답속도가 1만 배정도 빨라 완벽하고 자연에 가까운 동영상 구현할 수 있다는 장점이 있다.[20]

Table 8. OLED과 TFT-LCD 비교

구분	OLED	TFT-LCD
발광 원리	<ul style="list-style-type: none"> - 전압을 가하면 유기물이 빛을 발하는 특성을 이용 - 유기물에 따라 R,G,B를 발하며, Full Color 구현 	<ul style="list-style-type: none"> - 전압을 가하면 액정서터 (액정+편광판)가 빛을 통과/차단 - Backlight에서 비추는 백색광이 액정서터를 통과 후 Color Filter에 의해 R,G,B로 바뀌게 되어 Full Color 구현
특성	<ul style="list-style-type: none"> - 자발 광소자로서 휘도/색순도 특성이 뛰어남 - 시야각 제한 무 - 응답속도 매우 빠름 (수μs) ☞ 브라운관과 동일수준 	<ul style="list-style-type: none"> - 수광소자로 휘도/색순도 떨어짐 - 시야각 제한 유 - 응답속도 느림 (수십ms) ☞ 동화상시 눈에 거부감
구조		

자료출처 : 삼성SDI(www.samsungsdi.co.kr).

8. OLED의 응용분야



자료 : 주간 전자정보, 2000

Figure 4. OLED 주요 적용 가능 분야

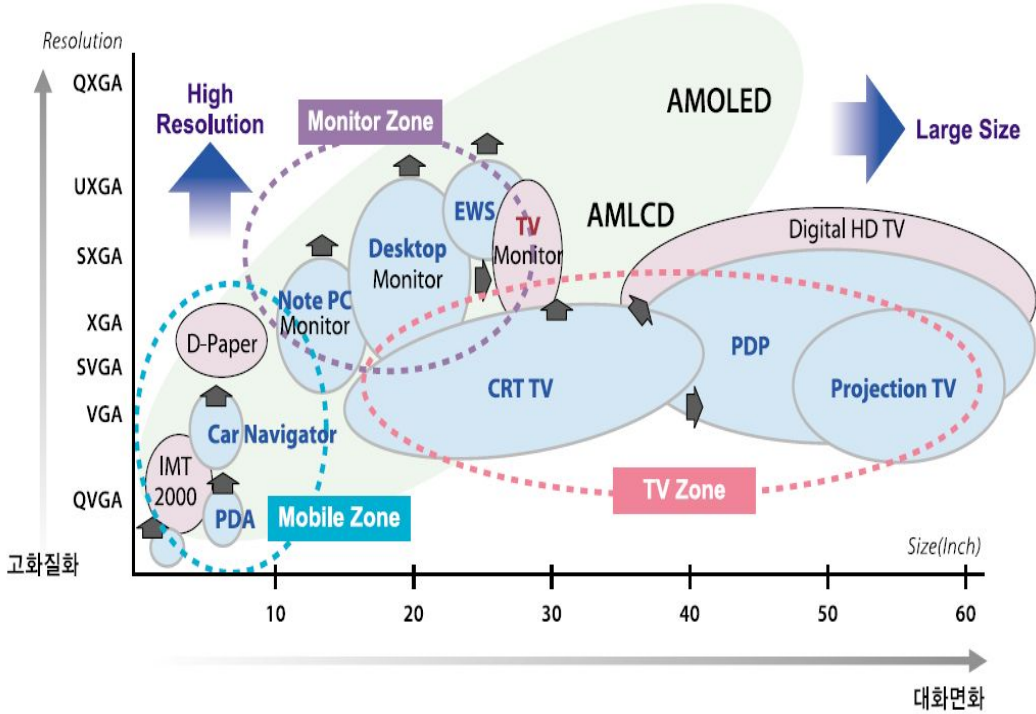
OLED을 제품에 적용할 수 있는 분야는 Figure 4. 나타낸 바와 같이 매우 다양하다. 이 가능성에 기인하여 1998년 일본에서 처음으로 상용화가 이루어졌다. 현재에는 이동전화 단말기나 PDA 등의 휴대정보기기 분야와 디지털 카메라, 캠코더, 휴대용 게임기 등 패널 사이즈가 작은 소형 디스플레이기기에 응용되고 있다.

효율, 수명 등에서 진전이 이루어져 왔고 경쟁 기술인 LCD에 비해 고해상도, 칼라화 등에서 상대적으로 우월한 것으로 나타나, 소형, 저전력, 저가격을 특징으로 하는 휴대형 디스플레이의 대명사로 등장하고 있다.

특히 이동전화단말기의 경우, 동영상 촬영과 TV 시청기능이 부가된 다기능화된 TV폰으로 진화할 것으로 예상됨에 따라 OLED의 장점이 더욱더 부각될 전망이다. 현재까지 국내에서는 이동전화 단말기의 외부창에만 주로 활용되어 왔으나 PDA, 휴대용 게임기, 디지털 카메라, 캠코더, 카오디오 및 네비게이션 등 이동 통신기기

로 응용분야가 확대되고 있다. 또한, 노트북 PC와 모니터, TV 등의 중대형 디스플레이 분야에 적용될 수 있을 것이다.

OLED은 화질의 반응속도가 TFT-LCD에 비해 1천배 이상 빠른 차세대 평판 디스플레이로 두께와 무게도 LCD보다 3분의 1로 줄일 수 있어 대형화될 경우 PDP, LCD의 자리를 충분히 위협할 것으로 관측되고 있다. OLED은 Head Mount Display나 E-book, Flexible Display, 대형 광고판 등 새롭게 등장하는 디스플레이 분야에서도 적용이 가능할 것으로 예상된다. 플라스틱 기판을 사용할 수 있어 휘거나 접을 수 있는 유연성을 지닐 수 있다는 점 이외에도 OLED은 작은 크기에서도 고해상도 구현이 가능하기 때문에 이들 분야에서 요구하는 기술 특성을 만족시킬 수 있다. 또한 Transparent OLED 등장은 자동차 및 건물외관의 윈도우 등에 사용될 수 있는 투명 그래픽 디스플레이와 같은 다양한 어플리케이션에 응용될 것으로 전망된다. 그외 OLED은 LCD용 backlight, LCD projector 등의 백색 면광원으로서도 활용될 수도 있다.[21]



자료 : 한국과학기술정보연구원, 기술사업기회 분석연구 시리즈2-OLED.

Figure 5. 제품성능 향상에 따른 OLED Applications

제 2 절 OLED의 구성 소재

Table 9. OLED의 구성 소재

구분	저분자 소재	고분자 소재	금속 소재	세라믹 소재
발광재료	<ul style="list-style-type: none"> · IDE 120 · Alq3 · CBP · DPVBi 	<ul style="list-style-type: none"> · PPV 단량체 · PFO 단량체 	-	-
발광도핑재료	<ul style="list-style-type: none"> · IDE102 · C545t · Ir(ppy)₃ · PtOEP 	-	-	-
정공주입재료	<ul style="list-style-type: none"> · CuPc · 2 TNATA · TCTA 	<ul style="list-style-type: none"> · PEDOT · PANI 	-	-
정공수송재료	<ul style="list-style-type: none"> · NPB · TPD · Spiro-TAD 	-	-	-
전자수송재료	<ul style="list-style-type: none"> · Alq3 · AlPOP 	-	-	-
정공저지재료	<ul style="list-style-type: none"> · BCP · Balq · CF-X 	-	-	-
전자주입 및 음극재료	<ul style="list-style-type: none"> · Li Complex 	-	<ul style="list-style-type: none"> · Li, LiF, Mg · Al, Ca, Mg:Ag 	-
Passivation 재료	-	<ul style="list-style-type: none"> · Acryl, Imide등 	-	<ul style="list-style-type: none"> · SiO₂, SiN등
봉지재료	-	-	<ul style="list-style-type: none"> · Metal Can · Getter 	<ul style="list-style-type: none"> · Cap Glass
유리기판	-	-	-	<ul style="list-style-type: none"> · Glass

자료 : 전자부품연구원, OLED 부품소재 산업동향, 2002. 12

1. 저분자 발광재료

발광재료는 강한 형광성이 필요로 하고 또한, 보다 고효율을 얻기 위해서는 바이폴라(bi-polar)성이 필요하다. 그러나 현 상황에서는 순수한 바이폴라성 발광재료의 보고는 거의 없고 정공수송성 또는 전자수송성 중 어느 한 쪽만을 갖는 것이 대부분이다. 저분자 발광재료는 일반적으로 색소분자라고 하며, 이를 이용하는 OLED은 용이한 적층구조 형성을 특징으로 한다.

Alq3(Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)을 이용한 OLED이 보고된 이후 많은 종류의 발광재료가 개발되었으며 또한, 다양한 색의 발광이 가능하게 되었다. 하지만 보다 고효율의 재료개발을 위하여 지금도 수많은 호스트재료 및 도핑재료의 개발이 이루어지고 있다.[22]

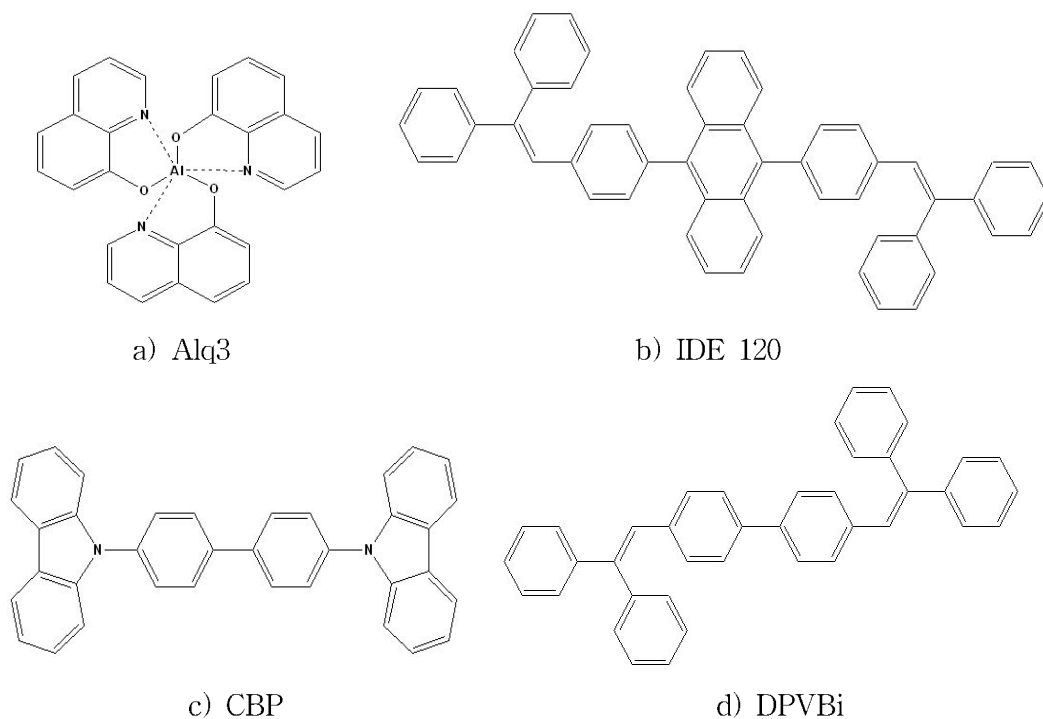


Figure 6. 대표적인 저분자 발광재료

2. 고분자 발광재료

고분자계의 이점으로는 고분자가 저분자 색소증착막과 비교하여 물리적강도가 높으며, 소자의 내구성에서 유리하고, 도포법에 의해 소자 제작이 가능하다. π 공역 고분자는 고분자 주쇄(main chain) 상에 π 공역이 펼쳐진 구조를 가진다. 그 대표적인 고분자인 폴리아세틸렌(polyacetylene) 등은 전도성과 비선형광학특성이 연구 대상이 되었으나, 이런 연구가 기대만큼 진전되지 않고 있었기 때문에, 많은 π 공역 고분자 연구자가 OLED의 연구개발 쪽으로 옮겨오고 있다. 최근에는 청색발광 고분자가 개발되었지만, 발광색의 자유도 면에서 색소함유 고분자보다는 뒤떨어지고 있다. 색소함유 고분자는 저분자색소를 고분자화한 것이라 할 수 있다. 색소단위가 고분자 측쇄(side chain) 또는 주쇄에 있기 때문에, carrier수송이나 발광특성 등이 저분자 색소와 기본적으로는 같다. 현재 연구개발이 진행되고 있는 고분자계의 OLED 재료의 제조공정에서는 단색(mono-color)은 스펀코팅(spin coating)방식, 풀 컬러(Full color)는 잉크젯(Ink-jet printer) 방식이 채용되고 있다. 앞으로는 잉크젯 방식으로 패터닝(patterning)하기 쉬운 재료개발이 필요하다.[23-25]

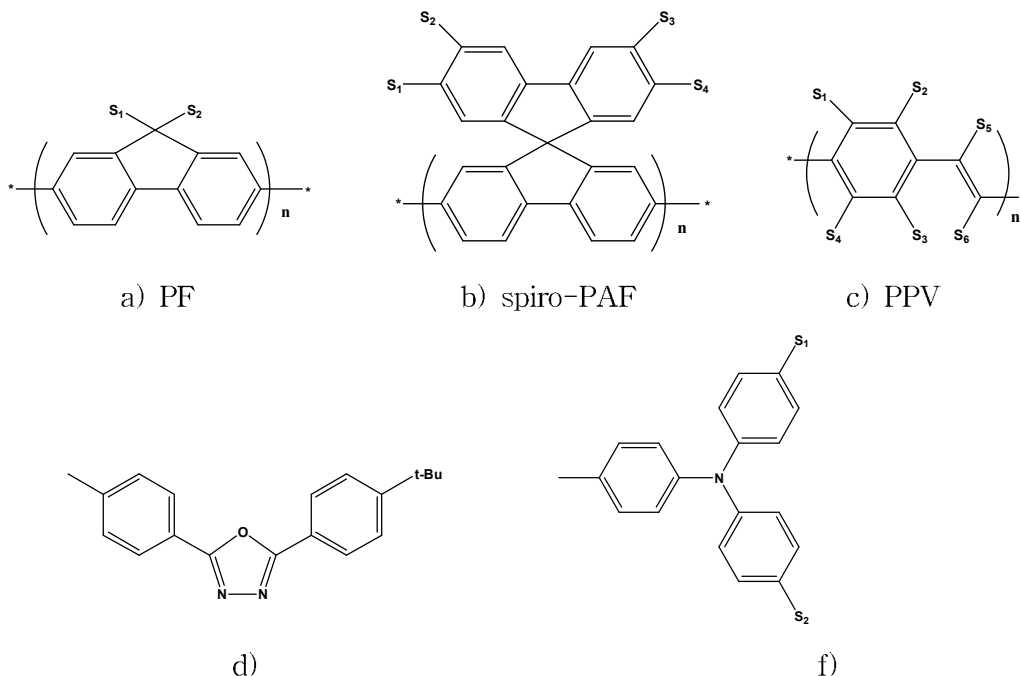


Figure 7. 대표적인 고분자 전기발광재료(S는 치환체)

3. 정공주입재료

정공주입재료란 ITO로부터 정공을 받아들여 발광층에 건네주는 역할을 하는 층에 사용되는 재료를 말한다. 정공주입재료는 작은 이온화 포텐셜(Ionization Potential, Ip)을 갖는 것이 중요하다. OLED 소자의 유기층은 매우 얇은 박막으로, 구동시 전계강도 105(V/cm) 이상 되는 고전압 하에서 안정적으로 구동하기 위해서는 정공주입층으로서 균일하고 치밀한 박막의 형성이 필요하다. 가장 대표적인 정공주입재료는 이온화 포텐셜을 가진 양극으로부터의 정공주입성이 우수하고, 내열성, 내구성 및 내광성을 나타낼 수 있는 수프탈로시아닌(phthalocyanine)계.(Pc)를 들 수 있다. 앞으로 정공주입재료는 발광수명, 온도, 습도 등 환경특성의 개선을 위하여 개량이 반드시 필요하며, 앞으로는 균질한 박막형성, 정공이동도가 높고, 수송전하량이 크고, 전기화학적 안전성과 유리전이온도(Tg)를 높게 하는 등의 기술적으로 개량이 필요하다.[22][26]

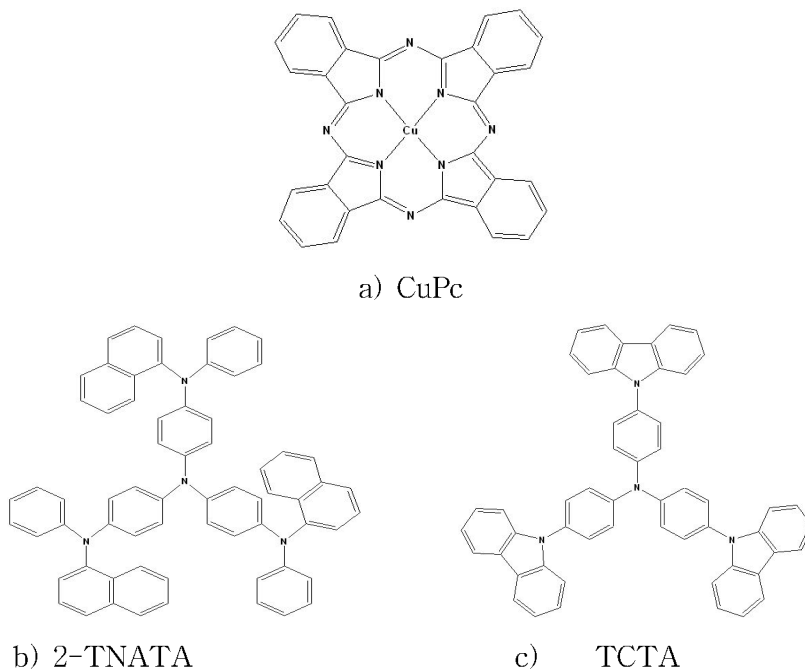


Figure 8. 대표적인 정공주입재료

4. 정공수송재료

정공수송재료는 초기단계에서 전자사진 분야에서 사용되고 있는 TPD와 같은 방향족 아민을 사용하였으나, 최근에는 OLED용으로 분자 설계가 가능하게 되었다. OLED 소자에는 내열성이 요구되기 때문에 최저 100°C의 유리전이온도(Tg)가 필요하다. 그러나 아민계인 TPD는 유리전이온도가 낮고(Tg 63°C), 장시간의 동작, 큰 전류구동 등에 의해 결정화되어, 발광효율이 저하되는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해서 starburst계가 효과적인 것이 확인되었다. 정공수송재료는 크게 아민계, 하이dra존계, 스틸벤계, starburst계 등으로 분류할 수 있다.

현재에는 kodak사가 TPD의 2개의 페닐기(phenyl)를 나프틸(naphthyl)기로 치환하여 내열성을 증가시킨 α -NPD를 보고해, TPD를 대신 할 수 있는 대표적인 정공수송재료가 되었다.[22][26]

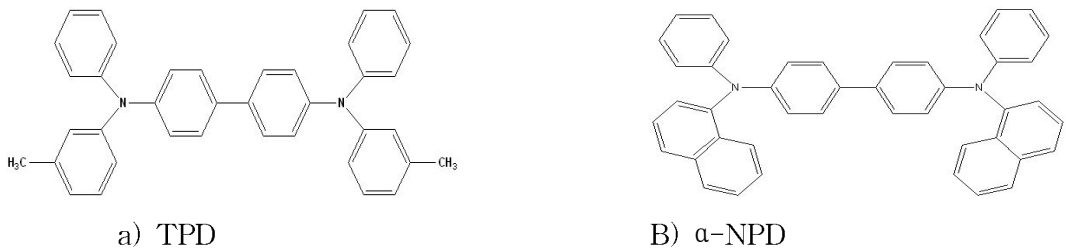


Figure 9. 대표적인 정공수송재료

5. 전자수송재료

전자수송층 발광재료로서 퀴놀리놀(quinolinol)를 배위자로 한 알루미늄 착체(Alq3)를 들 수 있다. 이 재료는 진공증착법에 의해 균일하고 안정적인 amorphous 한 막을 형성할 수 있다. 또한 이 재료는 전자수송성과 형광특성도 우수하여 현재도 빈번하게 사용되고 있다. 녹색의 발광효율이 높은 발광층으로서 많이 사용되고 있는 Alq3는 전기적으로는 전자도전성을 가진 전자수송층으로서 사용가능한 경우도 있다. 이 경우 Alq3는 발광층으로서 사용되는 것이 아니고 전자수송층으로서 사용되며, Alq3 자체로부터의 발광은 없다. 또한, 다른 색소를 Alq3 내에 분산하여 전자수송성을 가지게 하는 재료로서 사용하는 경우도 있다.

현재는 옥사디아졸(oxadiazole) 단량체, bathophenanthroline 및 그 단량체인 bathocuproine, triazole 단량체 등이 보고되고 있다. 정공수송층성을 갖춘 색소로서 PBD가 많이 사용되고 있으나, PBD 자신을 발광층으로서 사용하면 청색발광을 보인다. 다만, 결정화되기 쉬운 단점 등이 있으나, 전자수송층 재료로서는 많이 사용되고 있다.[22][26]

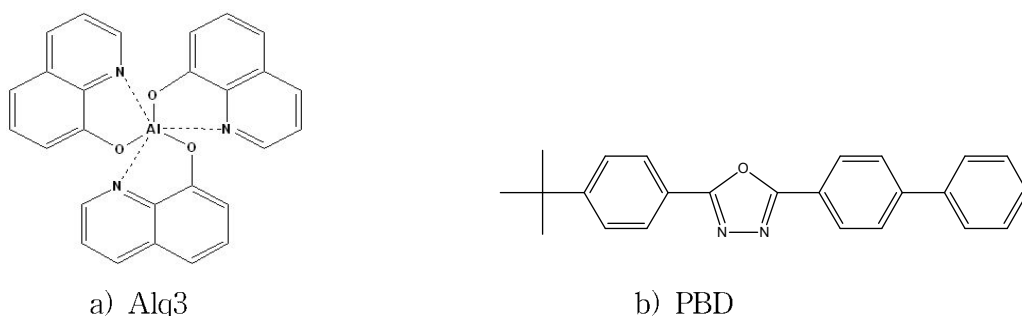
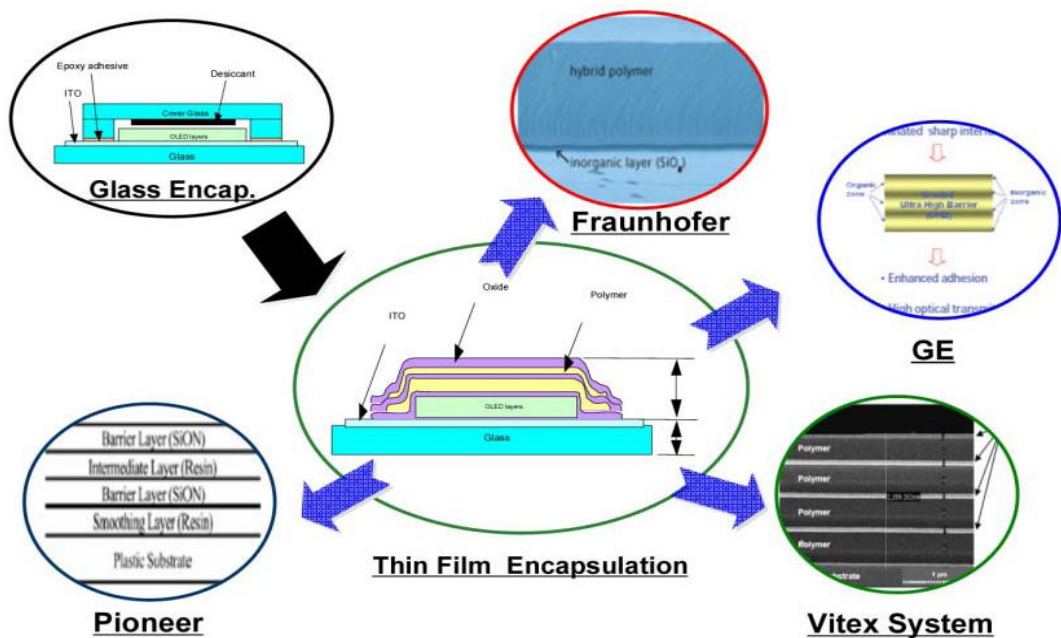


Figure 10. 대표적인 전자수송재료

6. 봉지재료

OLED의 주요 구성 요소의 하나는 박막 봉지이다. 유연한 특성을 갖는 재료 구성으로 산소와 습기로부터 EL층 재료를 보호해야 한다. 박막 봉지의 구조는 아래 그림에서 표시한 바와 같이 여러 회사의 다양한 방식으로 나타낼 수 있지만, 기본적으로는 유기/무기 재료의 pair 형태로 구성되는 것이 대부분이다. 많은 회사들이 2~5pair의 다층막 구조를 사용하고 있지만, 향후 가격과 공정 시간 측면에서 one pair로 가는 것이 궁극적인 방향이다. 이러한 방향으로 가기 위해서는 defect free한 무기 박막 개발과 강건한 유기 재료를 개발하는 것이다. 기술적으로 다층 구조의 박막 봉지는 전면으로는 완벽하게 산소나 습기를 차단하고 있으나, edge에서는 완벽하게 차단을 하지 못해서 소자에 damage를 주는 현상이 발생하고 있다. 따라서 edge에서 취약한 문제점 해결과 봉지막 전면 부분의 보호 장치를 개선한다면 기존의 유리 또는 금속 재료에 의한 봉지에 비교하여 손색이 없는 수준에 이를 것이다.[25~27]



자료 : 전자부품연구원, 유기EL 디스플레이기술

Figure 11. 봉지재료

7. 기판

일반적으로 쓰이는 유리기판의 경우 두께 보통 20 μm 에서 200 μm 사이가 되며, 유연성 확보를 위해서 양면에 고분자 박막이 코팅되어 있다. Barrier 특성이 완벽한 면은 있으나, 공정 시 발생하는 깨짐 현상이 빈번하게 발생하는 문제점이 있다. 그리하여 300 μm 이상의 유리 위에 소자를 제작한 후, 유리를 연마하여 두께를 줄이는 방법이 더 많이 적용되고 있다.

금속 박막의 경우는 기판 자체의 표면이 거칠기 때문에 디스플레이용으로는 사용이 반드시 표면 평탄화가 필요하다. 반도체 공정에서 사용되는 CMP 공정은 공정 가격이 비싸기 때문에 양산시에는 적용이 불가능 하며, 대신 표면에 평탄화 박막을 증착하는 것이 주된 방법이다. 금속 박막은 주로 고온 공정인 LTPS(low temperature poly-silicon) TFT 이나 a-Si TFT 공정에서 기판으로 사용되기 때문에 평탄화 박막은 열적 안정성이 우수하여야 하고, 전기적으로 절연성이 보장되도록 절연특성이 좋아야 한다.

플라스틱 기판의 경우, 일반적으로 낮은 유리 전이 온도 특성을 갖는 플라스틱이 대부분이므로 열팽창 계수가 적어도 20 이하이거나, 투명도, 광이방성, 열안정성, 내 화학성 등이 우수한 재료 개발이 시급하다. 최근에 열적 안정성이 우수한 투명한 polyimide계의 재료 개발이 두드러지고 있지만, 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있어서 미래가 불확실 하다. 이상적인 모습은 아주 극저온의 공정 기술의 개발로 PET와 같은 저가의 기판 재료를 사용하는 것이다.[28]

Table 10. 기판 소재인 유리와 플라스틱의 특징 비교

	Glass	Plastic
Adhesion(TEC)	W(Weak)	S(Strong)
Cost	W	S
Flexibility	W	S
Permeation(moisture, oxygen)	S	W
Physical strength	S	P(Possible)
Process temperature	S	W
Thermal durability	S	W
Transparency	W	M
Weight(for large size)		S

자료 : 한국과학기술연구원, 기술사업기획 분석연구 시리즈 2- OLED

제 3 장 실험방법

1. 2-Ethyl-anthrapyrazolone-acrylate(EAPA)의 단량체 합성

가. 2-Hydroxyethyl-anthrapyrazolone(HEAP)의 합성

1-Chloroanthraquinone (3.0 g, 0.012mol)을 pyridine (120ml)에 녹여 교반하다가 1-chloroanthraquinone이 완전히 용해되면 2-hydroxyethylhydrazine(2.46 g, 0.032mol)을 서서히 첨가한다. 이때 반응 온도는 125°C이며, 20시간 동안 환류 시키며 반응하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용매를 감압증발로 약 70ml 정도 제거하였다. 용매가 제거된 후 반응기에 남아있는 용액을 교반중인 증류수(1 L)에 떨어뜨려 10분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 증류수로 수회 세척한 후 70°C의 고진공에서 24시간 동안 건조하여 노란색 화합물을 얻었다. 건조된 화합물을 정제하기 위하여 메탄올에 녹이고 여과한 후 하루 동안 저온 상태로 보관하였다. 생성된 결정물 여과하여 70°C의 고진공에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 화합물 HEAP는 2.46g 이었고 수득률은 77.6% 였다.

나. EAPA(2-Ethyl-anthrapyrazolone acrylate) 단량체 합성

질소기류 하에서 HEAP (1.0g, 0.0037mol)을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) (20 ml)에 녹였다. HEAP가 용해된 반응기를 얼음 중탕(-10°C)으로 옮겨 30분 동안 유지한 후 acryloyl chloride (0.6g, 0.006mol)를 서서히 첨가하고 10시간 동안 반응하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용액을 메탄올과 증류수 혼합용매 (3 : 7 ; v/v)에 떨어뜨려 10분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 증류수로 수회 세척한 후 70°C의 고진공에서 24시간 동안 건조하여 연두색 화합물을 얻었다. 이렇게 얻어진 화합물 EAPA는 0.88g 이었고 수득률은 72% 였다.

2. DEAPA(*2-Diethyl-anthrapyrazolone acrylate*)의 단량체 합성

가. Dihydroxyethyl-anthrapyrazolone(DHEAP)의 합성

1,5-Dichloroanthraquinone (3.0 g, 0.010mol)을 pyridine (150ml)에 녹여 교반하다가 1,5-dichloroanthraquinone이 완전히 용해되면 2-hydroxyethylhydrazine(2.462 g, 0.032mol)를 서서히 첨가한다. 이때 반응온도는 125°C이며, 20시간 동안 환류시키며 반응하였다. 1,5-dichloroanthraquinone 첨가 후 6시간이 지나면 한 번 더 2-hydroxyethylhydrazine (2.462 g, 0.032mol)를 서서히 첨가한다. 반응 종결 후 반응기 안의 용매를 감압증발로 약 100ml 정도 제거하였다. 용매가 제거된 후 반응기에 남아있는 용액을 교반중인 증류수(1L)에 떨어뜨려 10분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 증류수로 수회 세척한 후 70°C의 고진공에서 25시간 동안 건조하여 노란색 화합물을 얻었다. 건조된 화합물을 정제하기 위하여 메탄올에 녹이고 여과한 후 하루 동안 저온 상태로 보관하였다. 생성된 결정을 여과하여 70°C의 고진공에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 화합물 DHEAP는 2.52g 이었고 수득률은 78% 였다.

나. DEAPA(*Diethyl-anthrapyrazolone acrylate*)의 합성

질소기류 하에서 DHEAP (1.55g, 0.0051mol)을 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) (30 ml)에 녹였다. DHEAP가 용해된 반응기를 얼음 중탕(-10°C)으로 옮겨 30분 동안 유지한 후 acryloyl chloride (1.38g, 0.015mol)를 서서히 첨가하고 10시간 동안 반응하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용액을 메탄올과 증류수 혼합용매 (3:7 ; v_1/v_2)에 떨어뜨려 10분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 증류수로 수회 세척한 후 70°C의 고진공에서 24시간 동안 건조하여 연두색 화합물을 얻었다. 이렇게 얻어진 화합물 DEAPA는 1.23g 이었고 수득률은 58% 였다.

3. Poly(ethyl anthrapyrazolone acrylate-co-styrene) [P(EAPA-co-S)] 및 Poly(ethyl anthrapyrazolone acrylate-co-methyl ethacrylate)[P(EAPA-co-MMA)]의 합성

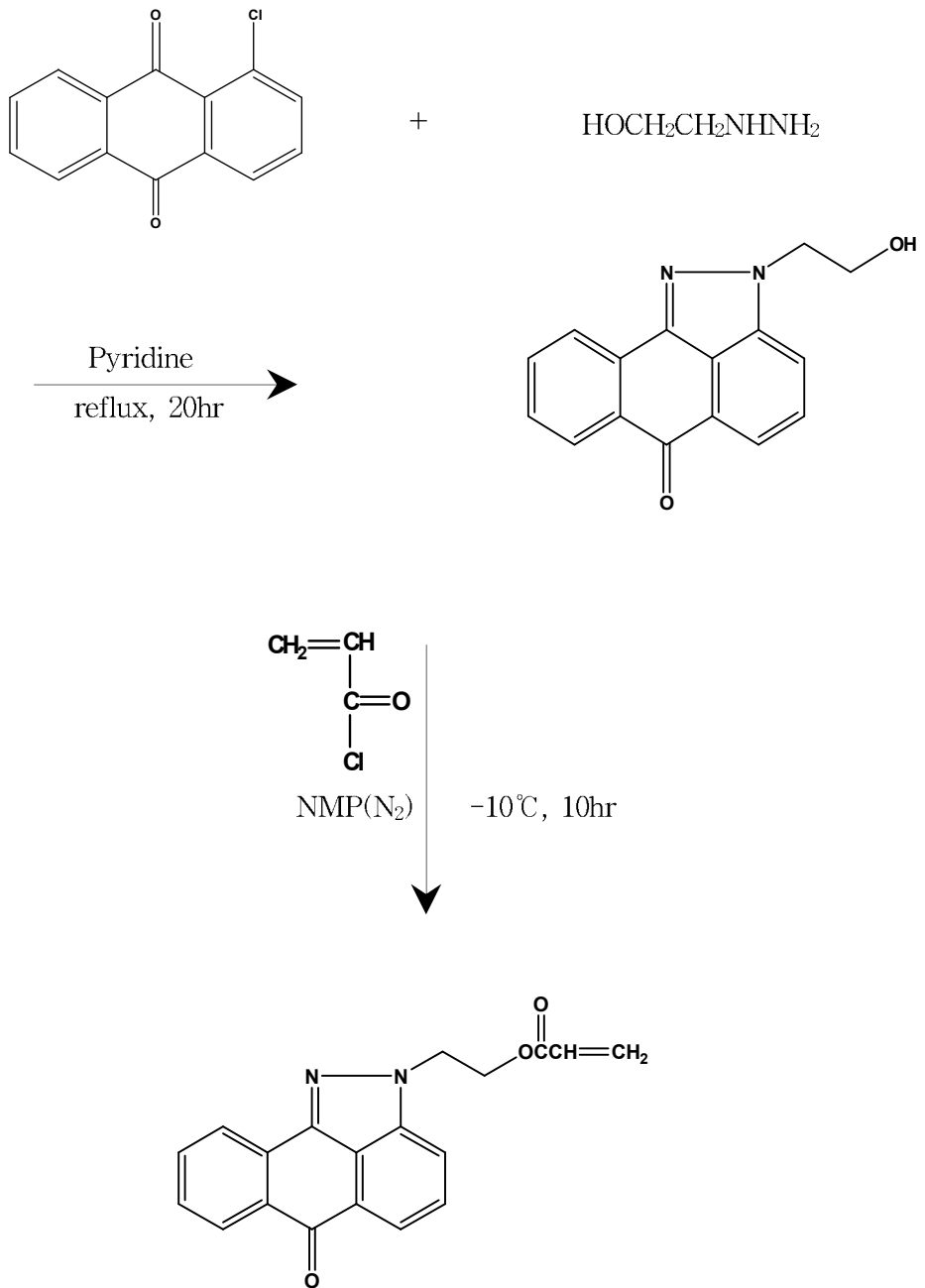
EAPA (1.40g, 0.0043mol)를 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) (20ml)에 넣고 40℃로 가열하여 질소기류 하에서 약 30분 동안 교반하였다. EAPA가 용해된 반응기에 정제한 MMA 단량체(4.30g, 0.043mol)를 넣고 개시제인 AIBN(2,2'-Azobis Isobutyronitrile) (0.285g)을 첨가하여 75℃에서 6시간 동안 자유라디칼 반응을 하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용액을 메탄올에 떨어뜨려 20분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 잘게 분쇄한 후 70℃의 고진공하에서 24시간 동안 건조하여 P(EAAP-co-MMA)를 얻었다. P(EAAP-co-S)의 합성은 단량체인 스티렌을 (4.47g, 0.043mol) 넣은 후 P(EAAP-co-MMA)와 동일한 조건하에서 반응하였다.

4. Poly(diethyl anthrapyrazolone acrylate-co-styrene) [P(DEAPA-co-S)] 및 Poly(diethyl anthrapyrazolone acrylate-co-methyl methacrylate)[P(DEAPA-co-MMA)]의 합성

DEAPA (1.40g, 0.0032mol)를 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) (20ml)에 넣고 40℃로 가열하여 질소기류 하에서 약 30분 동안 교반하였다. DEAPA가 용해된 반응기에 정제한 MMA 단량체(3.2g, 0.032mol)를 넣고 개시제인 AIBN(2,2'-Azobis Isobutyronitrile) (0.23g)을 첨가하여 75℃에서 6시간 동안 자유라디칼 반응을 하였다. 반응 종결 후 반응기 안의 용액을 메탄올에 떨어뜨려 20분 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 화합물을 잘게 분쇄한 후 70℃의 고진공하에서 24시간 동안 건조하여 P(DEAAP-co-MMA)를 얻었다. P(DEAPA-co-S)의 합성은 단량체인 스티렌을 (3.33g, 0.032mol) 넣은 후 P(DEAPA-co-MMA)와 동일한 조건하에서 반응하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

Scheme 1



제 1 절 단량체 및 단량체의 합성 확인

1. 2-Ethyl-anthrapyrazolone-acrylate(EAPA)의 단량체 합성

가. 2-Hydroxyethyl-anthrapyrazolone(HEAP)의 합성

본 실험은 1-chloroanthraquinone을 출발물질로 하고 말단을 hydroxy기 치환하기 위하여 pyridine 용매 중에서 2-hydroxyethylhydrazine와 반응시켜 얻었다. 이 피라졸 고리화 반응은 부산물들이 적게 생성 되고 수득률이 77.6%로 비교적 높게 나타났다. 반응경로는 Scheme 1에 나타내었다.

합성한 단량체는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 등을 이용하여 그 구조를 확인하였다. IR 스펙트럼에서 출발물질의 IR 스펙트럼에서 관찰할 수 없던 $-\text{OH}$ 피크(3421cm^{-1})와 알킬 그룹의 $-\text{CH}_2$ (2928cm^{-1})를 관찰함으로써 hydroxy기로 치환되었음을 확인할 수 있다. 또한 고리화 반응이 일어나 생성된 pyrazole 고리의 $\text{C}=\text{N}$ 피크(1654cm^{-1})와 $\text{C}-\text{N}$ 피크(1314cm^{-1})를 확인할 수 있다. 화합물의 IR 스펙트럼은 Figure 12에 나타내었다.

또한 화합물의 구조 확인을 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 분석하였다. 화합물의 NMR 스펙트럼을 Figure 13에 나타내었다. Aromatic ring의 수소는 δ 8.20-7.80 에서 복잡한 봉우리로 나타났다. hydroxy기 수소는 δ 4.98(t, 1H)에서 나타났으며, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 는 각각 δ 3.93(t, 2H) 와 δ 4.62(q, 2H)에서 나타났다. 또한 각각의 수소에 대하여 적분비를 구할 수 있었는데 $-\text{OH}$ 를 기준으로 하여 왼쪽부터 각각의 비율은 7:1:2:2로 이론치와 일치함을 확인하였다.

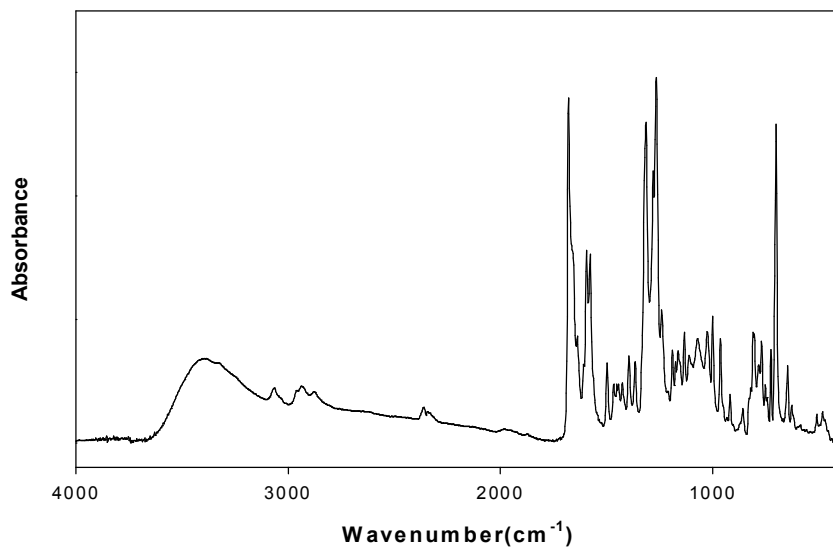


Figure 12. FT-IR spectra of the 2-Hydroxyethyl-Anthrapyrazolone (KBr)

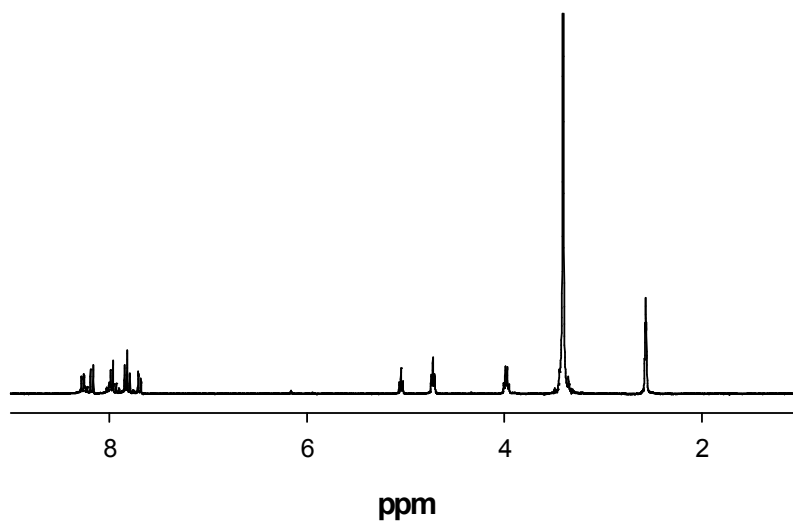


Figure 13. ¹H-NMR spectra of the 2-Hydroxyethyl-Anthrapyrazolone(DMSO)

나. EAPA(2-Ethyl-anthrapyrazolone acrylate) 단량체 합성

일반적으로 고분자 합성시 용이하게 사용할 수 있는 반응은 자유 라디칼(Free Radical) 반응이다. 따라서 본 실험에서는 자유라디칼 반응을 진행할 수 있도록 HEAP 말단의 -OH를 비닐기로 치환하기 위하여 NMP 용매 중에서 acryloyl chloride와 반응시켜 EAPA(2-Ethyl-anthrapyrazolone acrylate)를 얻었다. 반응경로는 Scheme 1에 나타내었다.

합성한 단량체는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 등을 이용하여 그 구조를 확인하였다. IR 스펙트럼에서 acryl 그룹에 의해 나타나는 ester 그룹의 C=O 이중결합에 의해 더욱 확연하게 나타나는 C=O 피크(1725cm^{-1})를 확인할 수 있다. 그리고 HEAP IR 스펙트럼에서 나타났던 -OH 피크는 EAPA의 IR 스펙트럼에서는 확인할 수 없었다. 따라서 HEAP와 EAPA의 IR 스펙트럼을 비교해 봄으로써 -OH가 비닐기로 치환되었음을 확인하였다. 단량체의 IR 스펙트럼은 Figure 14에 나타내었다.

또한 단량체의 구조 확인을 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 분석하였으며 Figure 15에 단량체의 NMR 스펙트럼을 나타내었다. aromatic ring의 수소는 δ 8.80-7.30 에서 복잡한 봉우리로 나타났다. $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 각각의 수소는 δ 4.67(t, 2H) 와 δ 4.81(t, 2H)에서 나타났다. 그리고 acryloyl chloride와 반응하여 새롭게 생성된 비닐기의 수소는 각각 δ 6.18~6.13(d, 1H), δ 6.05(q, 1H) 및 δ 5.87(d, 1H)에서 나타났다. 또한 각각의 수소에 대한 적분비가 비닐기의 수소를 기준으로 하여 왼쪽에서부터 7:1:1:1:2:2로 이론치와 일치함을 확인하였다. 한편 HEAP의 -OH의 수소 피크는 EAPA의 NMR 스펙트럼에서는 확인되지 않았다.

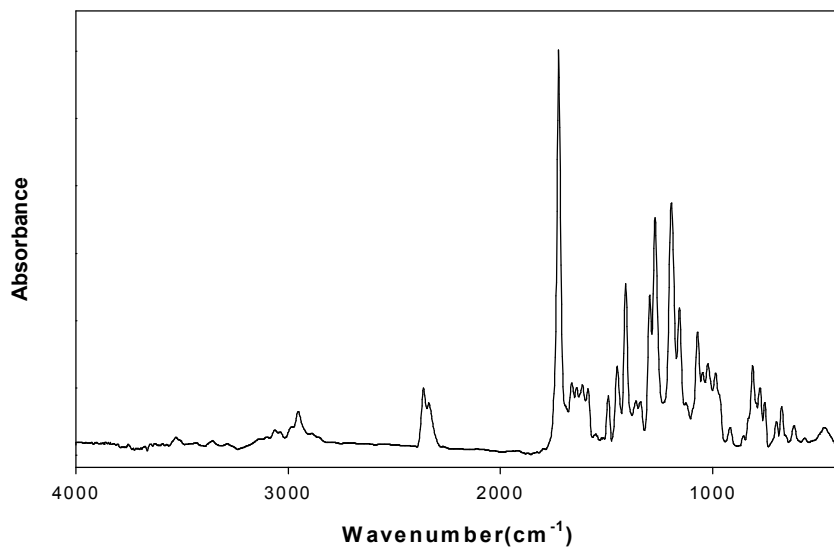


Figure 14. FT-IR spectra of the EAPA (KBr)

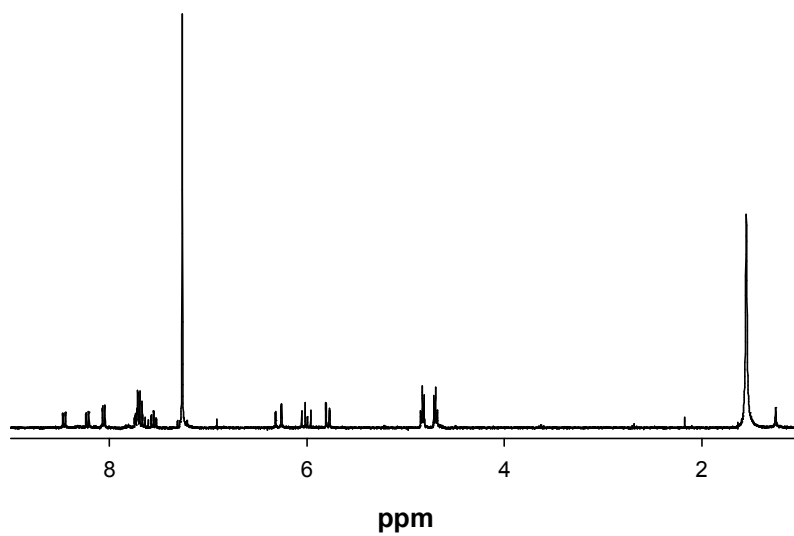
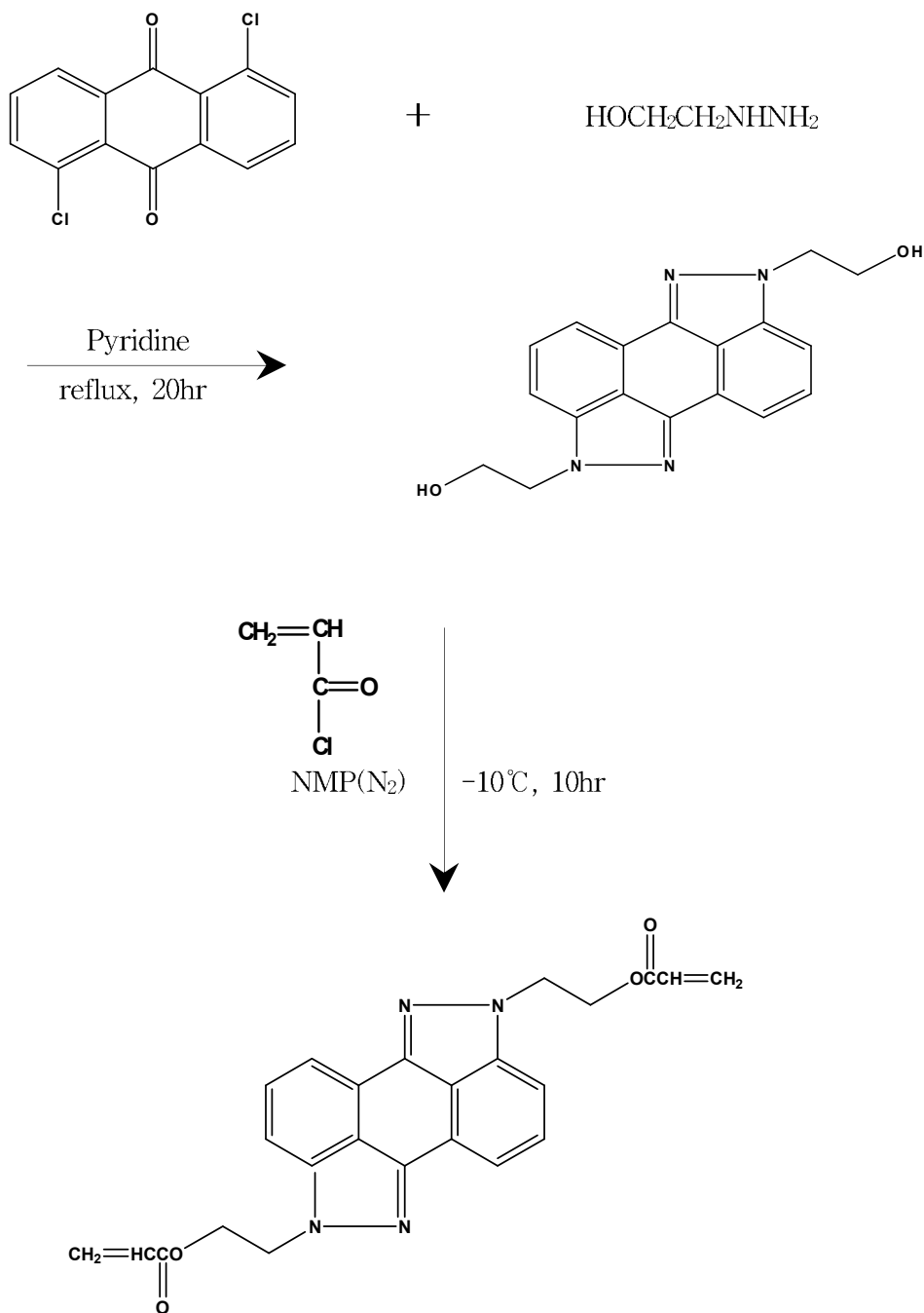


Figure 15. ^1H -NMR spectra of the EAPA (CDCl_3)

Scheme 2



2. DEAPA(*Diethyl-anthrapyrazolone acrylate*)의 단량체 합성

가. Dihydroxyethyl-anthrapyrazolone (DHEAP)의 합성

본 실험은 1,5-dichloroanthraquinone을 출발물질로 하고 양말단을 hydroxy기로 치환하기 위하여 pyridine 용매 중에서 2-hydroxyethylhydrazine과 반응시켜 얻었다. 이 피라졸 고리화 반응은 한쪽만 hydroxy기로 치환된 부산물들이 많이 생성되었다. 이를 해결하기 위하여 반응 중에 2-hydroxyethylhydrazine을 한 번 더 첨가하여 반응을 실시하였고 생성된 화합물은 78%의 높은 수득률을 얻었다. 반응경로는 Scheme 2에 나타내었다.

합성한 단량체는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 등을 이용하여 그 구조를 확인하였다. IR 스펙트럼에서 출발물질의 IR 스펙트럼에서 관찰할 수 없던 $-\text{OH}$ 피크(3395cm^{-1})와 알킬 그룹의 $-\text{CH}_2$ (2928cm^{-1})를 관찰함으로써 hydroxy기로 치환되었음을 확인할 수 있다. 또한 고리화 반응이 일어나 생성된 pyrazole 고리의 $\text{C}=\text{N}$ 피크(1653cm^{-1})와 $\text{C}-\text{N}$ 피크(1365cm^{-1})를 확인할 수 있다. 그리고 출발물질의 IR 스펙트럼에서 확인할 수 있는 $\text{C}=\text{O}$ 피크(1680cm^{-1})는 DHEAP의 IR 스펙트럼에서는 확인할 수 없었다. IR 스펙트럼 확인 결과 출발물질인 1,5-dichloroanthraquinone의 양쪽 모두 hydroxy기로 치환되었음을 확인하였다. 화합물의 IR 스펙트럼은 Figure 16에 나타내었다.

또한 화합물의 구조 확인을 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 분석하였다. 화합물의 NMR 스펙트럼을 Figure 17에 나타내었다. aromatic ring의 수소는 δ 7.54-7.42 에서 복잡한 봉우리로 나타났다. hydroxy기 수소는 δ 4.93(t, 1H)에서 나타났으며, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 는 각각 δ 3.87(t, 2H) 와 δ 4.49(q, 2H)에서 나타났다. 각각의 수소의 위치는 HEAP와 거의 비슷하지만 DHEAP의 경우 대칭구조로 인하여 각각의 수소에 대하여 적분비가 다르게 나타났다. 적분비는 $-\text{OH}$ 를 기준으로 하여 왼쪽부터 각각의 비율은 3:1:2:2로 이론치와 일치함을 확인하였다.

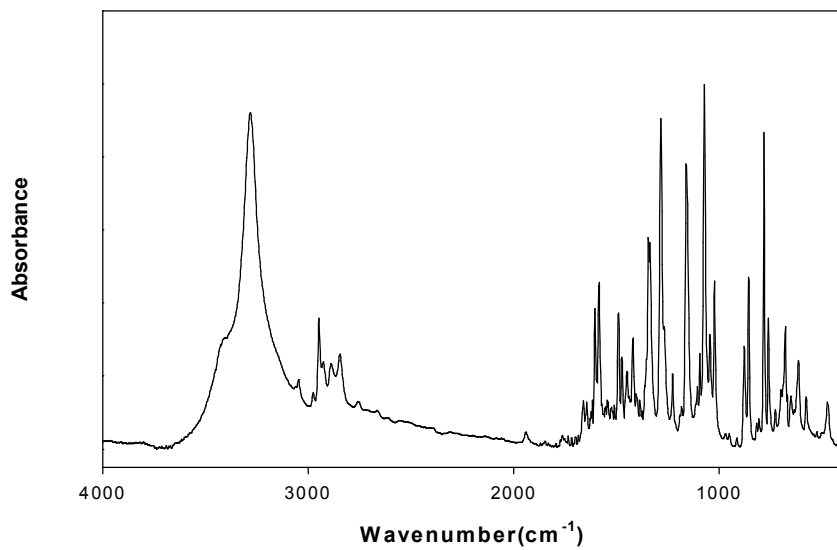


Figure 16. FT-IR spectra of the DHEAP(KBr)

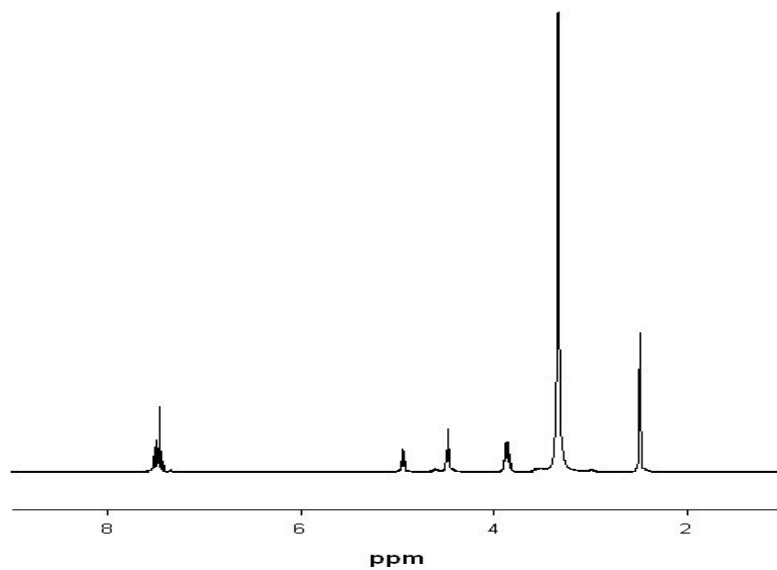


Figure 17. ^1H -NMR spectra of the DHEAP(DMSO)

나. DEAPA(*Diethyl-anthrapyrazolone acrylate*)의 합성

본 실험에서는 EAPA 합성과 동일하게 자유라디칼 반응을 진행할 수 있도록 DHEAP 양말단의 -OH를 비닐기로 치환하기 위하여 NMP 용매 중에서 acryloyl chloride와 반응시켜 DEAPA(*Diethyl-anthrapyrazolone acrylate*)를 얻었다. 반응경로는 Scheme 2에 나타내었다.

합성한 단량체는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 등을 이용하여 그 구조를 확인하였다. IR 스펙트럼에서 단량체의 IR 스펙트럼에서는 관찰할 수 없었던 acryl 그룹에 의해 나타나는 C=O 피크(1725cm^{-1})를 확인할 수 있다. 또한 DHEAP의 -OH는 acryloyl chloride와 반응하여 ester 그룹을 형성하기 때문에 DEAPA의 IR 스펙트럼에서는 확인할 수 없었다. 따라서 DHEAP와 DEAPA의 IR 스펙트럼을 비교함으로써 -OH가 비닐기로 치환되었음을 확인하였다. 단량체의 IR 스펙트럼은 Figure 18에 나타내었다.

또한 단량체의 구조 확인을 위하여 NMR 데이터를 분석하였으며 Figure 19와 Figure 20에 단량체의 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 각각 나타내었다. aromatic ring의 수소는 δ 7.59-7.47 에서 복잡한 봉우리로 나타났다. $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 의 각각의 수소는 δ 4.80(t, 2H) 와 δ 4.56(t, 2H)에서 나타났다. 그리고 acryloyl chloride와 반응하여 새롭게 생성된 비닐기의 수소는 각각 δ 6.15(d, 1H), δ 6.03(q, 1H) 및 δ 5.87(d, 1H)에서 나타났다. 각각의 수소의 위치는 EAPA와 거의 비슷했지만 DEAPA의 경우 대칭구조로 인하여 각각의 수소에 대하여 적분비가 다르게 나타났다. 적분비는 비닐기의 수소를 기준으로 하여 3:1:1:1:2:2로 이론치와 일치함을 확인할 수 있었다. 또한 각각의 수소에 대한 적분비가 비닐기의 수소를 기준으로 하여 왼쪽에서부터 7:1:1:1:2:2로 이론치와 일치함을 확인하였다. 한편 EAP의 -OH의 수소 피크는 EAPA의 NMR 스펙트럼에서는 확인되지 않았다. 또한 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 확인한 결과 각각의 탄소 피크가 대칭구조로 인해 서로 다른 12개의 피크로 나타났으며 Figure 20에 NMR 스펙트럼을 나타내었다.

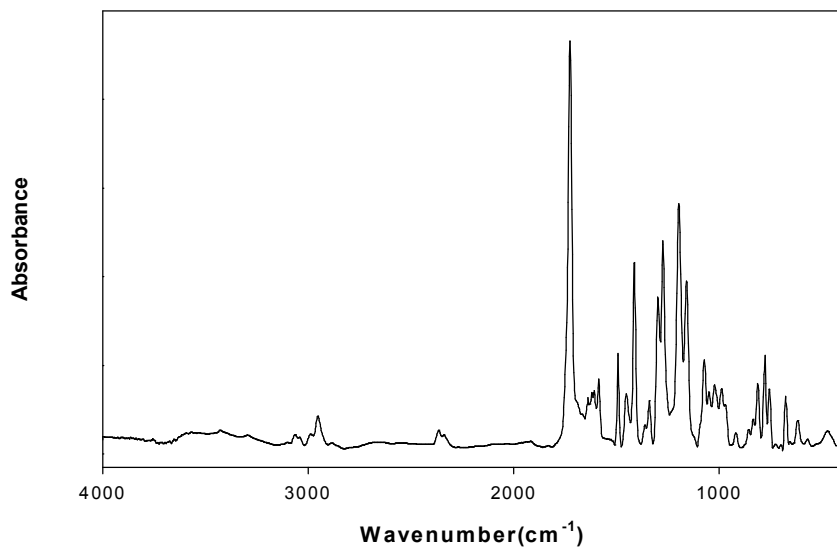


Figure 18. FT-IR spectra of the DEAPA(KBr)

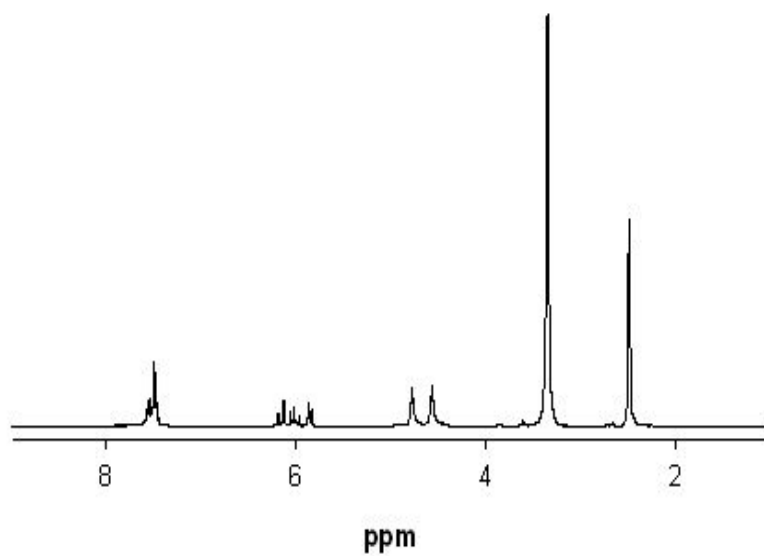


Figure 19. ¹H-NMR spectra of the DEAPA(DMSO)

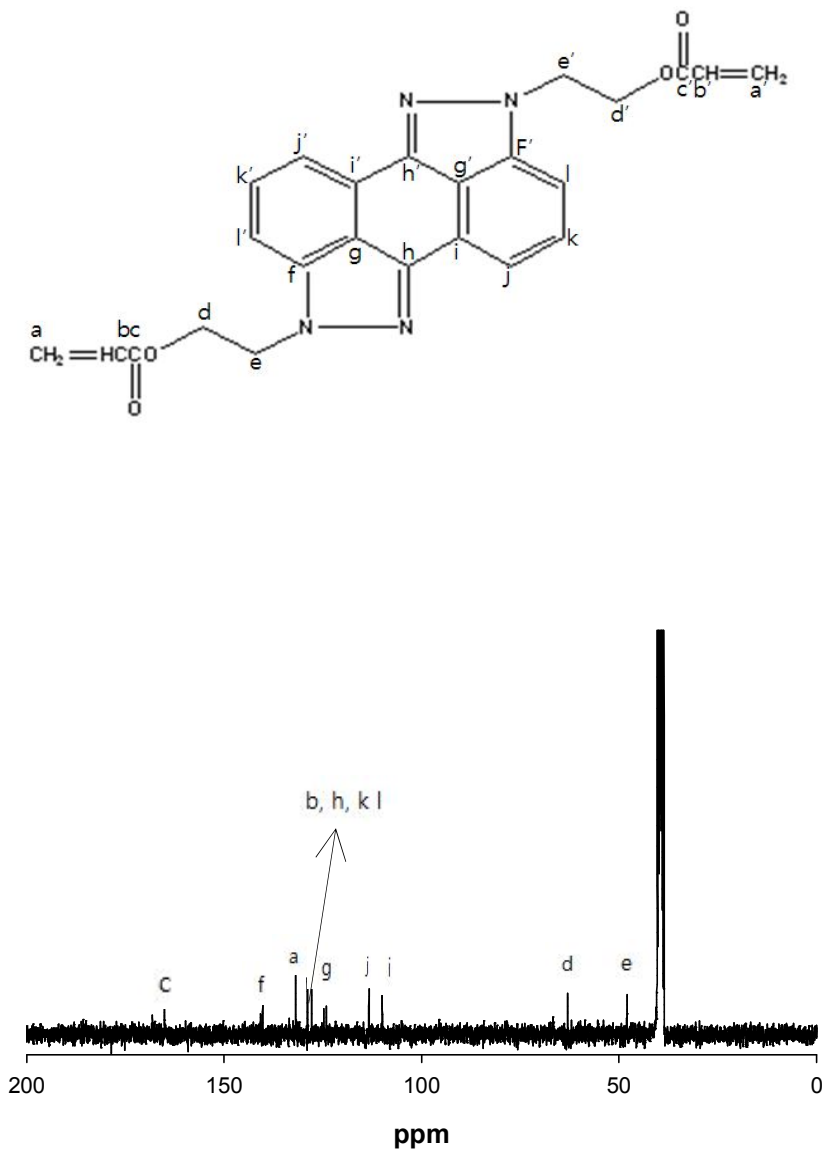
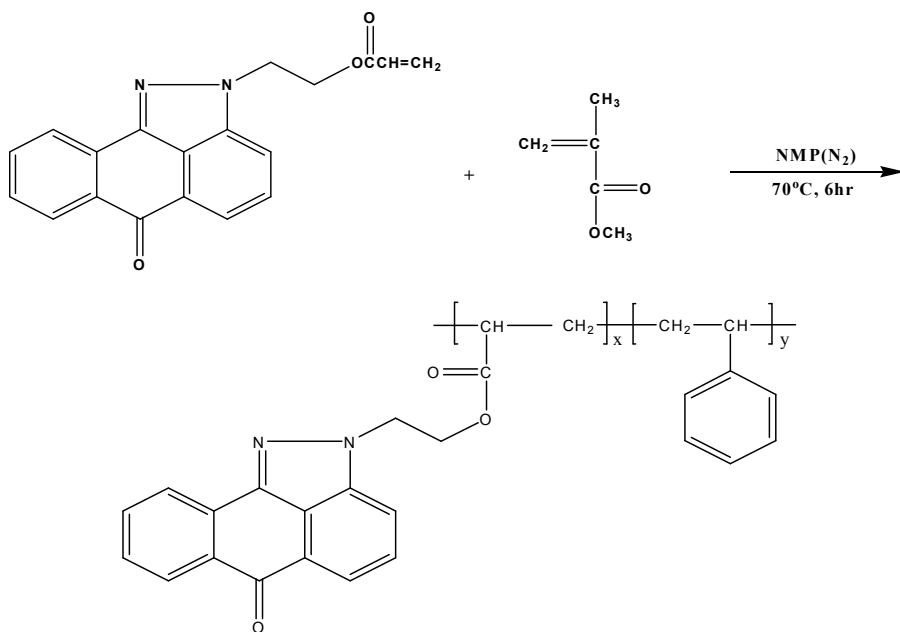
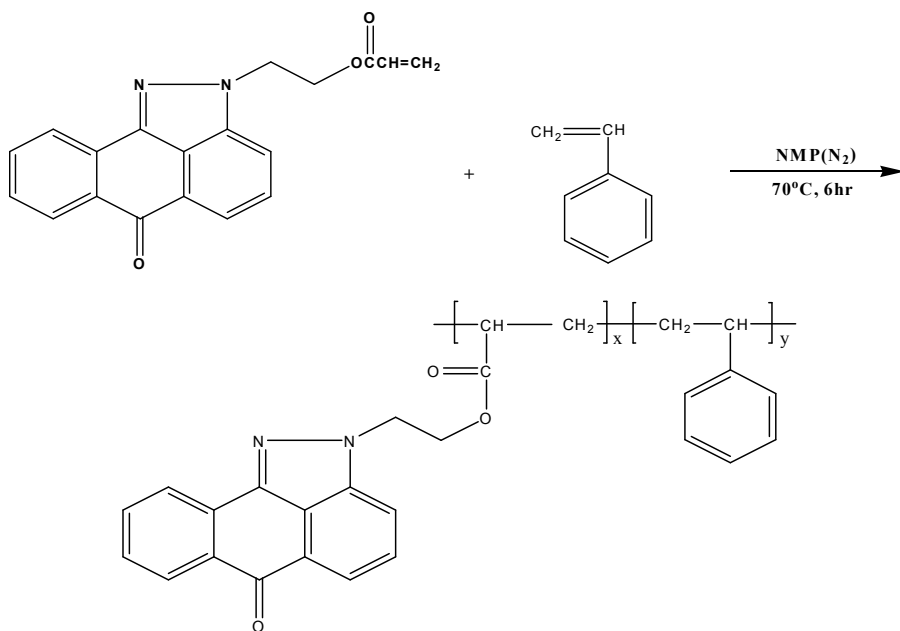


Figure 20. ^{13}C -NMR spectra of the DEAPA(DMSO)

제 2 절 중합체의 합성확인

Scheme 3



1. P(EAPA-co-S) 및 P(EAPA-co-MMA)의 합성 확인

본 실험에서는 EAPA 단량체와 Styrene 또는 MMA 단량체를 이용하여 자유라디칼 공중합을 실시하였다. 합성경로는 Scheme 3에 나타내었다.

합성한 고분자들은 FT-IR를 이용하여 그 구조를 확인하였다. P(EAPA-co-S)의 IR 스펙트럼은 Figure 21에 나타내었다. P(EAPA-co-S)의 IR 스펙트럼에서 C=O 피크가 1725cm^{-1} 와 1680cm^{-1} 에서 두 개로 나타났다. 전자는 acrylate의 carbonyl에서 유래한 C=O 피크이며 후자는 EAPA의 conjugated C=O 피크이다. 또한 EAPA의 IR 스펙트럼에서 확인할 수 있는 =C-H vinyl 피크($1100\sim 900\text{cm}^{-1}$)가 P(EAPA-co-S)의 IR 스펙트럼에서 사라짐을 확인하였다. P(EAPA-co-MMA)의 IR 스펙트럼에서도 P(EAPA-co-S) IR 스펙트럼과 동일하게 EAPA의 =C-H vinyl 피크($1100\sim 900\text{cm}^{-1}$)가 사라졌음을 확인하였고, MMA 단량체의 IR 스펙트럼과 비교 시 MMA 단량체의 C=C conjugation에 의해 나타난 피크(1600cm^{-1})가 사라졌음을 확인하였다.

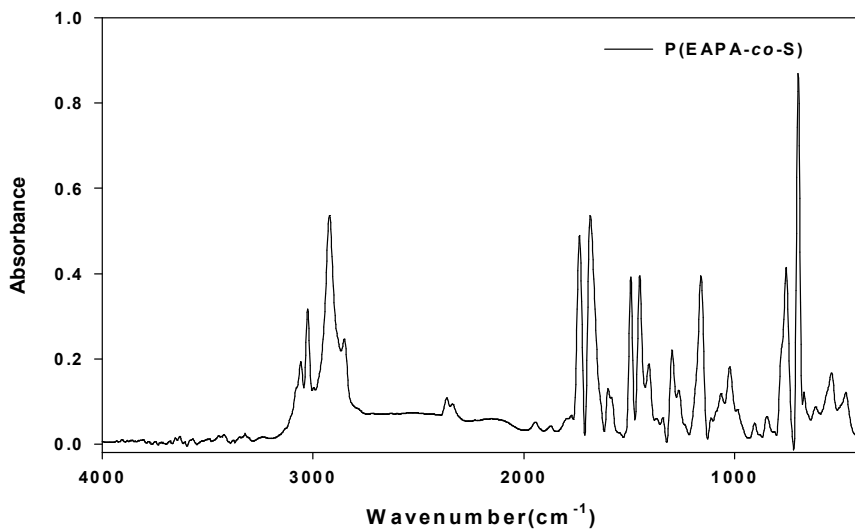


Figure 21. FT-IR spectra of the P(EAPA-co-S)(KBr)

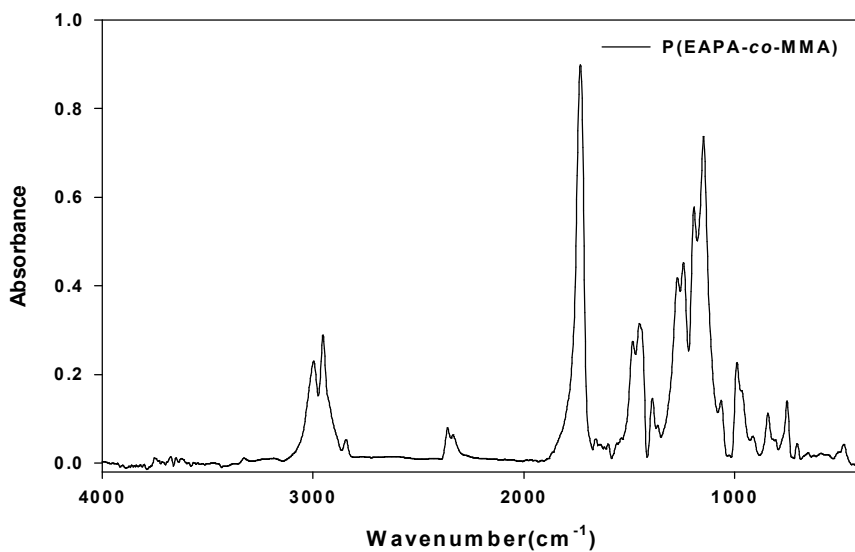
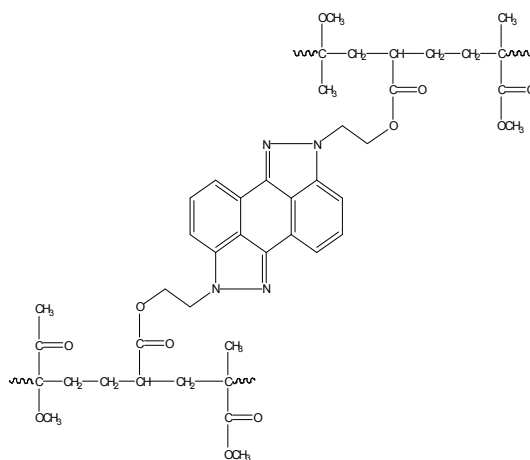
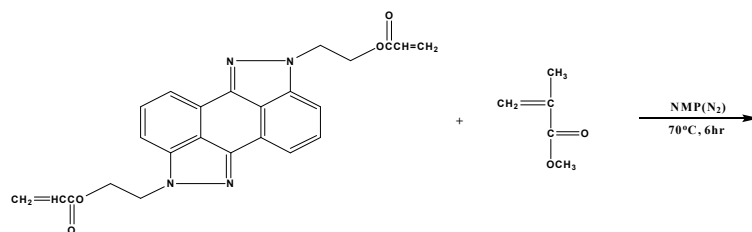
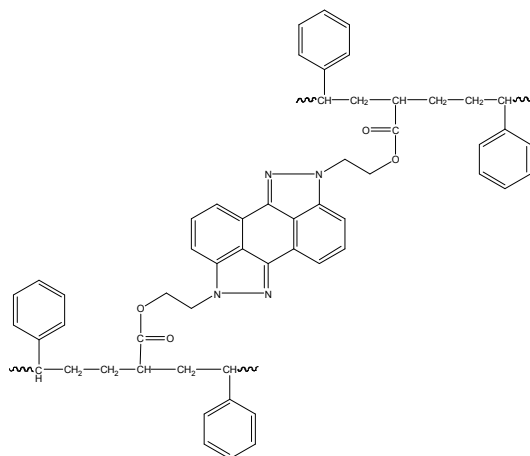
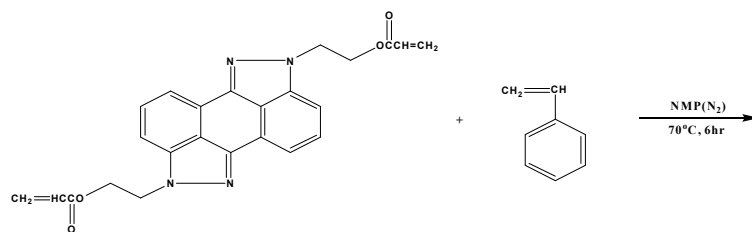


Figure 22. FT-IR spectra of the P(EAPA-co-MMA)(KBr)

Scheme 4



2. P(DEAPA-co-S) 및 P(DEAPA-co-MMA)의 합성 확인

본 실험에서는 DEAPA 단량체와 Styrene 또는 MMA 단량체를 이용하여 자유라다칼 공중합을 실시하였다. 합성경로는 Scheme 4에 나타내었다.

합성한 고분자들은 FT-IR를 이용하여 그 구조를 확인하였다. P(DEAPA-co-S)의 IR 스펙트럼에서 Styrene 단량체의 IR 스펙트럼에서 관찰할 수 없는 C=O 피크(1700cm^{-1})를 확인할 수 있었다. 또한 DEAPA의 IR 스펙트럼에 나타났던 =C-H vinyl 피크($1100\sim 900\text{cm}^{-1}$)가 중합체의 IR 스펙트럼에서는 사라졌음을 확인할 수 있었다. P(DEAPA-co-S)의 IR 스펙트럼은 Figure 23에 나타내었다.

P(DEAPA-co-MMA)의 IR 스펙트럼은 Figure 24에 나타내었으며, P(DEAPA-co-S)와 동일하게 DEAPA의 IR 스펙트럼에서 확인하였던 =C-H vinyl 피크($1100\sim 900\text{cm}^{-1}$)가 P(DEAPA-co-MMA)의 IR 스펙트럼에서는 사라졌음을 확인하였다. 또한 MMA 단량체의 IR 스펙트럼에서 확인할 수 있는 C=C conjugation에 의해 나타났던 피크(1600cm^{-1})가 사라졌음을 확인하였다. 그 이외의 IR 피크들은 MMA 단량체의 IR 피크들과 거의 일치하였다.

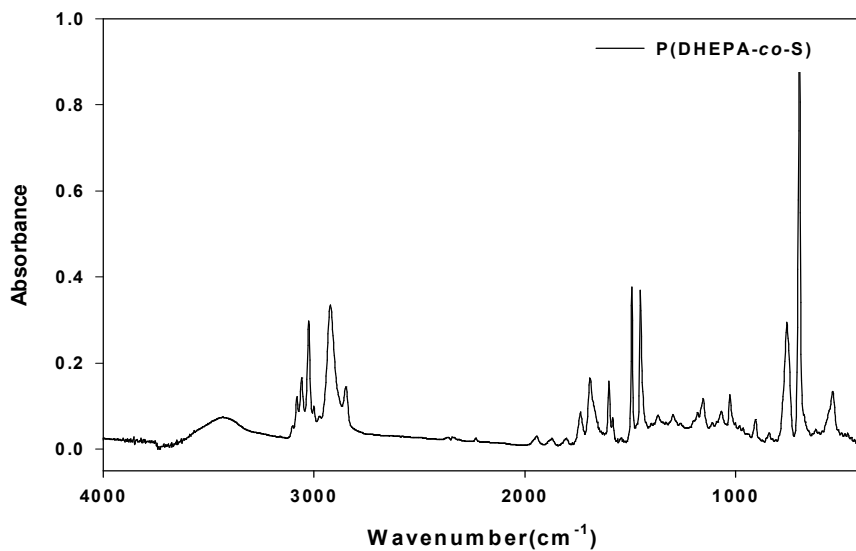


Figure 23. FT-IR spectra of the P(DEAPA-co-S)(KBr)

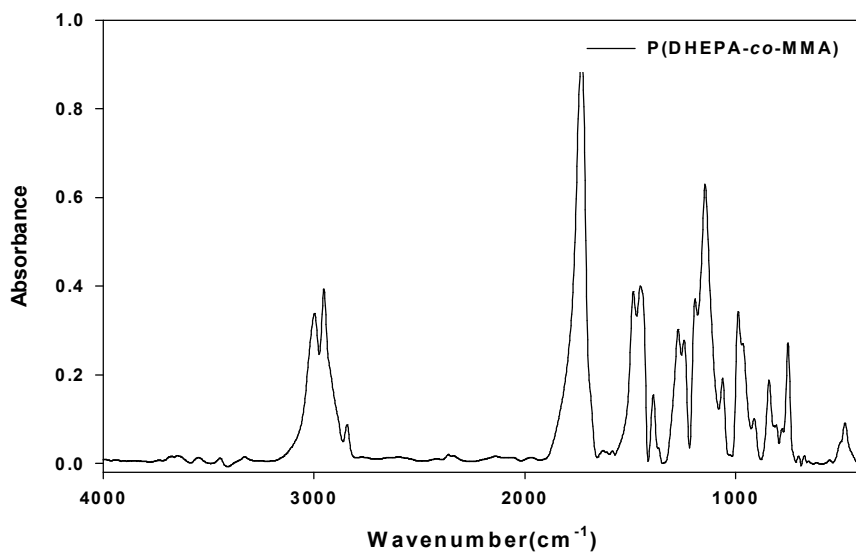


Figure 24. FT-IR spectra of the P(DEAPA-co-MMA)(KBr)

제 3 절 중합체 특성

1. 중합체의 열적 특성

합성한 중합체의 열적 특성을 관찰하기 위하여 TGA와 DSC를 사용하였다. TGA 측정 실험은 TA Instrument사의 Thermogravimetric Analyzer(Model. TGA2050)를 사용하여 수행하였으며, 50°C로 평형을 유지한 후, 각각의 중합체에 대하여 10°C/min의 동일한 승온속도로 700°C 까지 가열하면서 질소분위기하에서 실험하여 열분해 곡선을 얻었다. Figure 25에 중합체들의 열분해 곡선을 나타내었다.

P(EAPA-co-S)는 초기분해 온도가 81°C(5% Loss)에서 확인할 수 있었다. 이 실험에서 사용한 용매는 NMP 인데 70°C에서 하루 동안 진공 건조 하더라도 시료 중에 남아있는 용매에 의해 나타나는 무게 변화라고 예상된다. 한편 428.72°C 영역에서 분해가 급격히 일어나고 있음을 관찰하였다. 이러한 결과는 고분자 사슬이 분해되기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 또한 공중합에 사용한 각각의 EAPA 와 Styrene 단량체의 분해 온도가 약 430°C 정도에 일어나고 있음을 설명할 수 있다. 한편 P(EAPA-co-MMA)의 초기 분해온도는 100°C(5% Loss)에서 관찰할 하였으며, 이 결과는 P(EAPA-co-S)와 동일하게 샘플에 남아있던 NMP에 의해서 나타나는 것으로 예측할 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라 150 ~ 200 °C 영역에서 약 30 % 이상의 무게 변화가 일어남을 확인하였다. 이러한 현상은 MMA 단량체, 이량체, 삼량체 및 올리고머에 의해서 일어나는 분해 온도라고 예측할 수 있다.(즉, P(EAPA-co-MMA) 합성을 종결한 후 용매에 녹지 않아 재결정 과정을 거칠 수 없었기 때문에 나타난다). 또한 P(DEAPA-co-S)와 P(DEAPA-co-MMA)의 초기분해온도는 각각 205°C(5% Loss)와 278°C(5% Loss)에서 관찰되었으며, 최대분해온도는 동일한 온도(421°C)에서 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 통해 MMA로 합성한 고분자 보다 Styrene 으로 합성한 고분자의 경우 좀더 높은 온도에서 분해되고 있음을 관찰할 수 있었으며, 이관능기를 가지고 있는 DEAPA 보다는 단관능기를 가지고 있는 EAPA가 좀더 높은 열적 안정성을 보여주고 있다고 주장할 수 있다. 이러한 현상은 DEAPA 보다 EAPA 단량체가 고분자 사슬간의 얽힘 현상이나 고분자 사슬의 packing이 잘되기 때문에 나타난다고 설명할 수 있다.

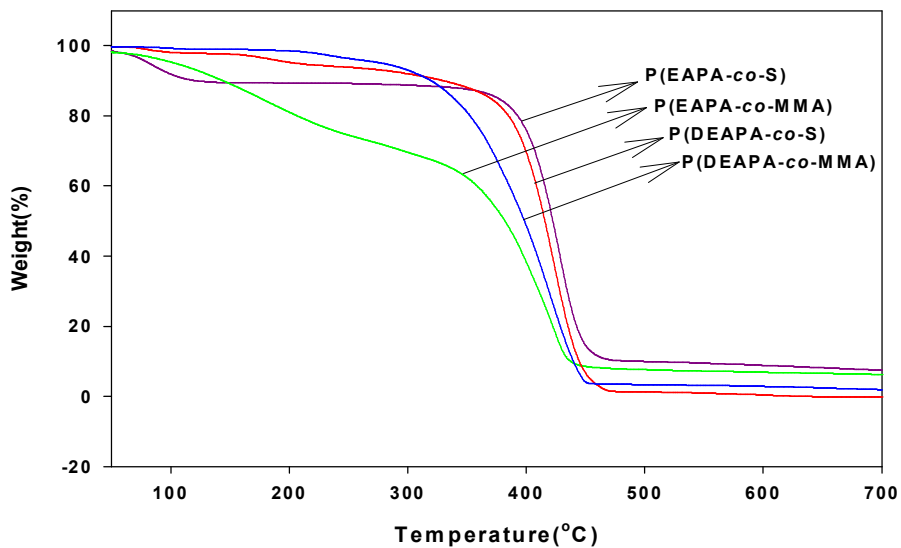


Figure 25. TGA thermograms of copolymers at the heating rate of 10°C/min.

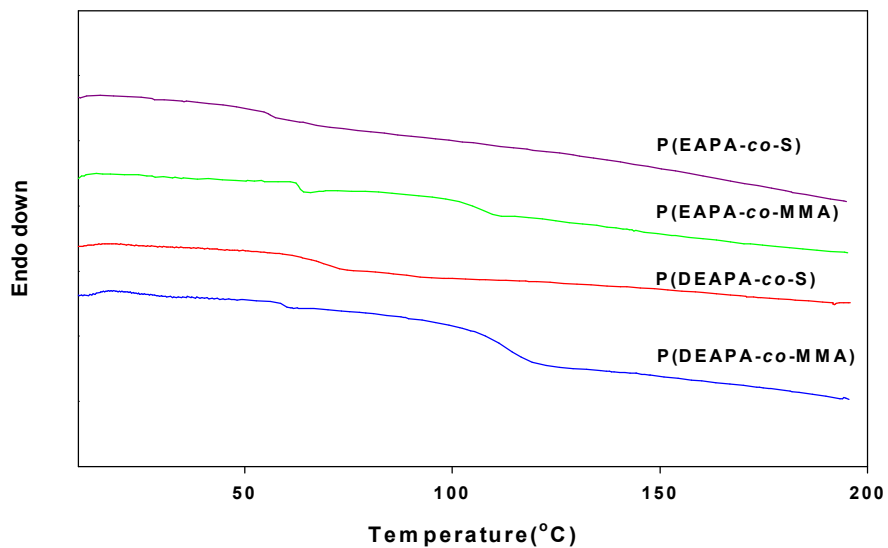


Figure 26. DSC thermograms of copolymers (in N₂)

또한 TA Instrument사의 Differential Scanning Calorimeter(Model. DSC2010)를 사용하여 열적 특성 실험 수행하였다. 각각의 중합체에 대하여 시료 무게가 0.5mg 되도록 전자저울로 계량한 후 알루미늄 펜에 담아 tablet으로 만들었다. 열적 오차를 없애고 각 시료의 열 이력을 동일하게 해주기 위해서 run 1을 실행한 후 급냉시킨 뒤 run 2를 실행하였다. 모든 시료에 대하여 10°C/min의 동일한 승온속도로 -10°C~250°C까지 가열하면서 생성곡선을 얻었다. Figure 26에 중합체들의 DSC 곡선을 나타내었다. 모든 중합체들은 한 개의 유리전이 온도가 관찰되었으나 녹는점은 확인할 수 없었다. P(EAPA-co-S)의 유리전이온도는 약 57°C에서 나타났으며, P(EAPA-co-MMA)의 경우에는 약 111°C 확인하였다. 실험 결과 P(EAPA-co-S)는 순수한 PS의 유리전이 온도 보다 낮은 온도에서 나타났고, P(EAPA-co-MMA)의 경우에는 순수한 PMMA와 비슷한 유리전이온도를 확인하였다.

DEAPA와 반응한 각각의 중합체들은 EAPA와 반응한 중합체들과 비슷한 온도에서 유리전이온도를 확인하였으며, 각각의 중합체의 유리전이온도는 P(DEAPA-co-S) : 73°C 및 P(DEAPA-co-MMA) : 116°C에서 확인하였다. 중합체들의 DSC 측정 결과 MMA로 합성한 고분자가 Styrene으로 합성한 고분자 보다 높은 온도에서 유리전이온도를 가지고 있음을 확인하였다. 하지만 이상의 결과는 TGA 결과와는 상반된다. 이러한 실험결과는 단관능기와 다관능기의 차이 때문에 나타는 현상이라고 예측할 수 있다.

2. 단량체 및 중합체의 광학 특성

단량체 및 중합체의 UV 흡수영역을 관찰하기 위하여 Mecasys 사의 spectrophotometer(Model. Optizen 2120UV)를 사용하여 실험을 수행하였으며, 모든 중합체는 THF에 녹여 1×10^{-4} Wt%의 농도로 석영 셀을 사용하여 측정하였다.(Band pass = 1nm) 합성한 단량체와 중합체들의 UV 흡수 스펙트럼을 Figure. 27과 29에 나타내었다. HEAP 400nm, DHEAP 385nm에서 최대 흡수 피크를 보였으며 EAPA, DEAPA, P(EAPA-co-S), P(EAPA-co-MMA), P(DEAPA-co-S) 및 P(DEAPA-co-MMA)는 360~420nm 영역에서 세 개의 흡수 피크를 보였으며 407~408nm 에서 최대 흡수 피크를 보였다.

UV 흡수 영역 측정을 바탕으로 각각의 단량체와 중합체의 fluorescence를 측정하기 위하여 Shimadzu사의 Spectrofluorophotometer(Model. RF-5301PC)를 이용하였고, 측정 시 농도는 1×10^{-6} Wt%였으며 fluorescence 측정용 석영 셀을 사용하여 측정하였다. (Band pass = 1.5nm, PMT voltage = 450 V) 각각의 스펙트럼은 Figure 28과 30에 나타내었으며, HEAP는 422nm, DHEAP는 440nm에서 최대 발광 피크를 관찰하였다. EAPA, DEAPA, P(EAPA-co-S), P(EAPA-co-MMA), P(DEAPA-co-S) 및 P(DEAPA-co-MMA)흡수 피크와 마찬가지로 3개의 발광 피크가 나타났으며 435~436nm에서 최대 발광 피크를 관찰하였다. 각각의 단량체 및 중합체는 청색영역에서 빛을 발한다는 것을 확인하였다. 또한 OLED 소자 제작 시 청색발광 물질로써 적용 가능여부를 알아보기 위하여 P(DEAPA-co-S)와 P(DEAPA-co-MMA)를 필름으로 제작하여 fluorescence을 측정하였다. 측정 결과 P(DEAPA-co-S)는 471nm, P(DEAPA-co-MMA)는 477nm에서 최대 발광 피크를 보였다. 이처럼 용액상태 보다 고체 상태인 필름으로 측정시 장파장 영역으로 최대 발광 피크가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 P(DHEAPA-co-MMA)는 그 발광영역이 넓게 나타나 청색발광 물질로 적용이 어려울 것으로 사료된다.

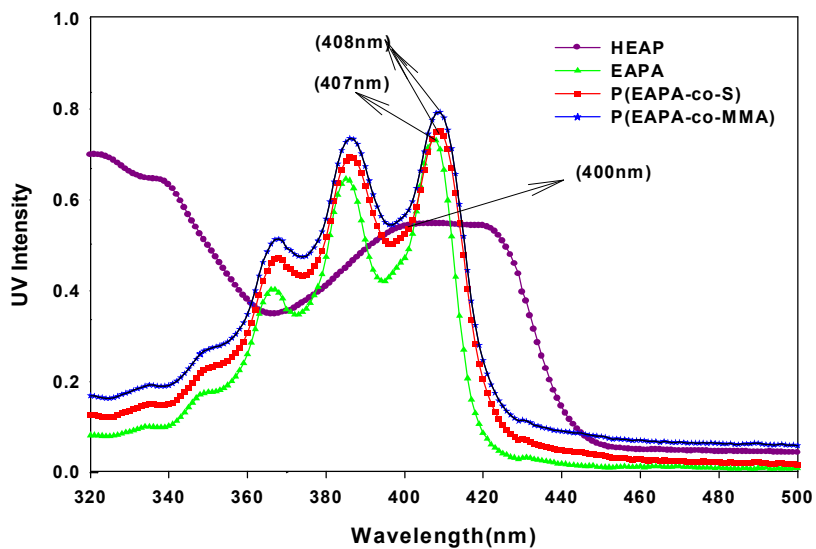


Figure 27. UV-vis absorption of HEAP, EAPA & copolymers in THF

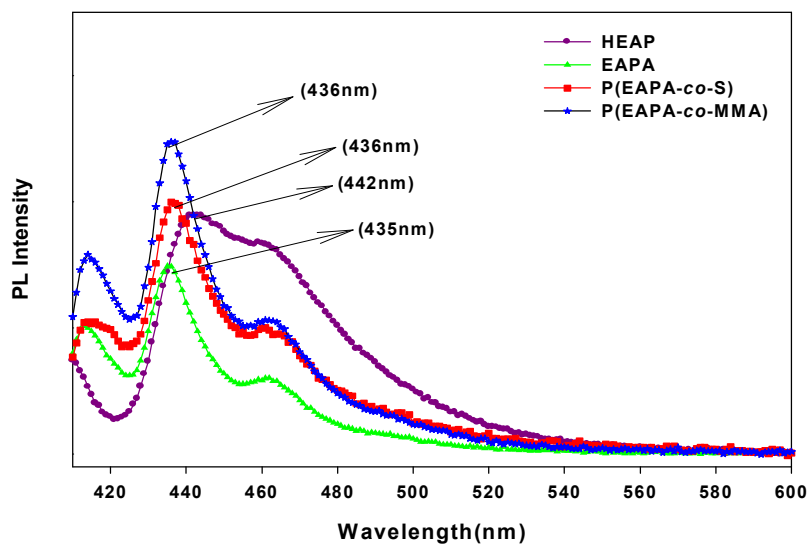


Figure 28. Photoluminescence of HEAP, EAPA & copolymers in THF

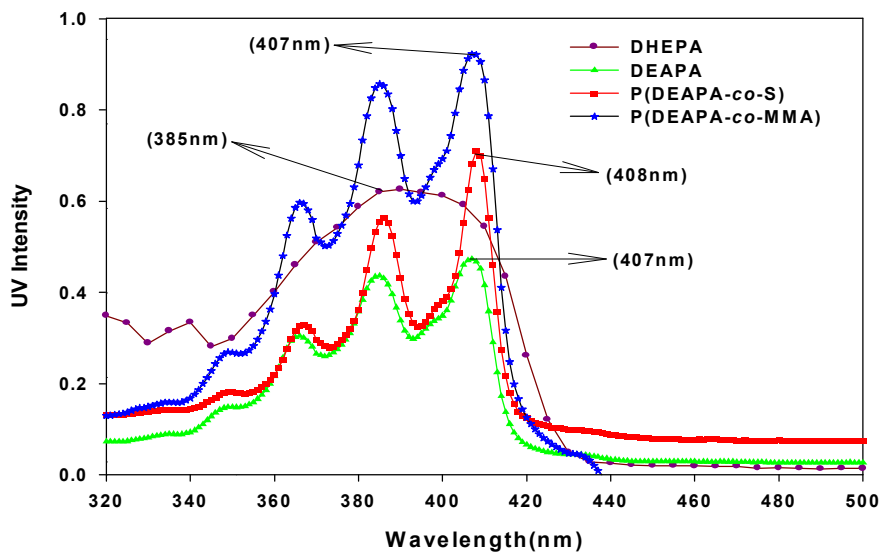


Figure 29. UV-vis absorption of DHEPA, DEAPA & copolymers in THF

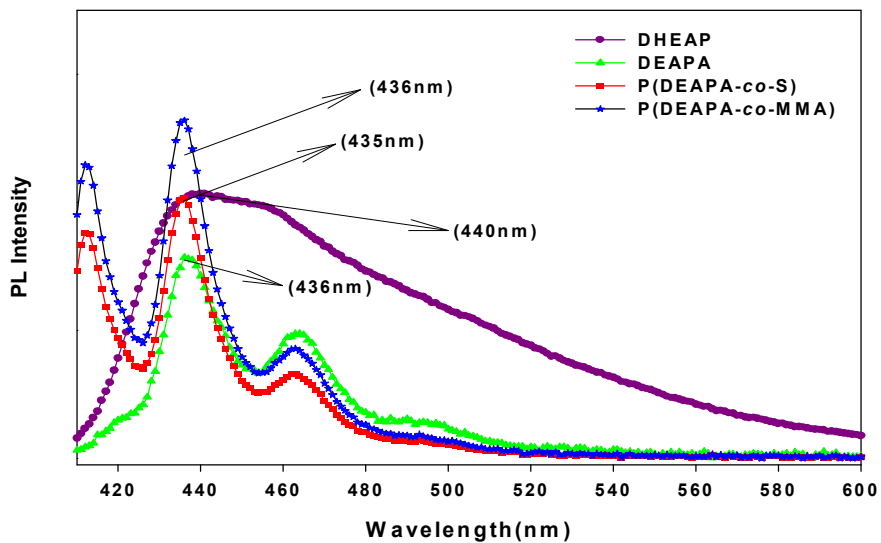


Figure 30. Photoluminescence of DHEAP, DEAPA & copolymers in THF

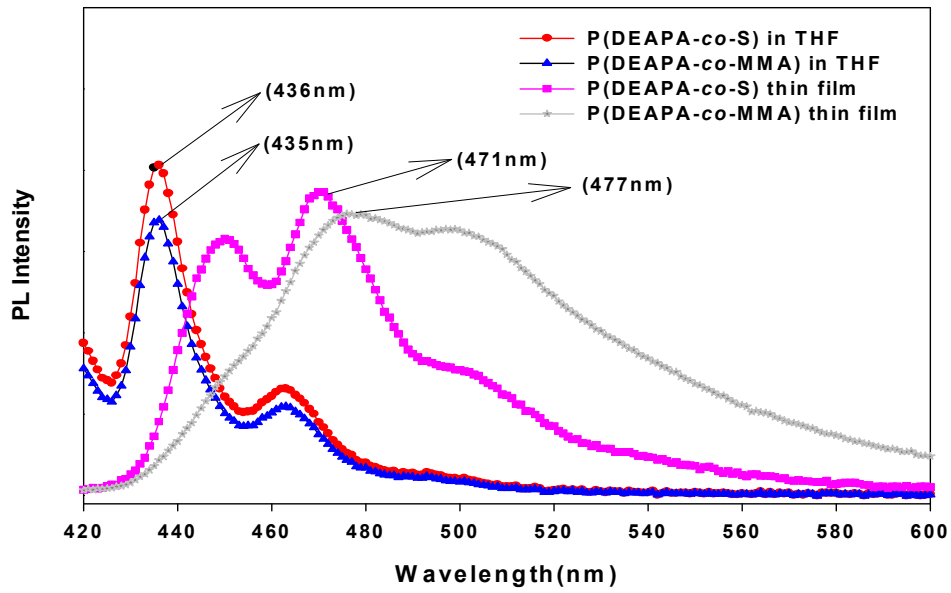


Figure 31. Photoluminescence of P(DEAPA-co-S)&P(DEAPA-co-MMA)

제 5 장 결론

본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 연구 목적에 따라 발색단을 가지고 있는 1-chloroanthraquinone과 1,5-dichloroanthraquinone을 이용하여 자유라디칼 중합이 가능한 EAPA와 DEAPA 단량체를 합성하였다.

2. 합성한 단량체들은 Styrene 및 MMA 단량체를 이용하여 자유라디칼 반응하여 고분자를 합성하였다.

2. 합성한 고분자인 P(EAPA-co-S), P(EAPA-co-MMA), P(DEAPA-co-S) 및 P(DEAPA-co-MMA)의 열적특성을 관찰한 결과 P(EAPA-co-MMA)를 제외한 중합체들의 분해온도는 비슷했지만 유리전이온도만 비교했을 때는 MMA를 이용한 공중합체가 Styrene를 이용한 공중합체가 열적으로 더 안정하는 것을 확인하였다.

P(EAPA-co-S)	$T_d : 428^{\circ}\text{C}$	$T_g : 53^{\circ}\text{C}$
P(EAPA-co-MMA)	$T_d : 396^{\circ}\text{C}$	$T_g : 111^{\circ}\text{C}$
P(DEAPA-co-S)	$T_d : 421^{\circ}\text{C}$	$T_g : 73^{\circ}\text{C}$
P(DEAPA-co-MMA)	$T_d : 421^{\circ}\text{C}$	$T_g : 116^{\circ}\text{C}$

3. 본 실험에 합성한 P(EAPA-co-S), P(DEAPA-co-S), P(EAPA-co-MMA) 및 P(DEAPA-co-MMA)는 청색영역인 365nm~477nm에서 빛의 최대 발광을 보임을 확인하였다.

4. P(DEAPA-co-S)와 P(DEAPA-co-MMA)를 필름 상태에서의 UV 흡수 스펙트럼의 경우 407nm 로 solution 상태와 같았으나 발광 스펙트럼은 장파장 영역으로 증가하였다.

P(DEAPA-co-S) : 436nm (solution) \rightarrow 471nm (film)

P(DEAPA-co-MMA) : 435nm (solution) \rightarrow 477nm (film)

참고문헌

1. 최재호, “OLED 산업 동향 및 전망”, 산은경제연구소, 2008. 11.
2. 김재우외 2인, “유기 EL 디스플레이(Organic Electroluminescent Display)”, 한국과학기술정보연구원, 2003. 12.
3. 조정대 외 4인, “유연성 정보표시소자기술”, 한국기계연구원, 2005.7.
4. Joseph shinar, “organic light-emitting devices : A survey,” AIP press, 2004
5. Tang, C. W., and VanSlyke, S. A., Appl. Phys. Lett.(1987) 51 (12), 913
6. Burroughs, J. H., et al., Nature(1990) 347, 539
7. 이재우, “OLED 기술로드맵”, 전자정보센터, 2004. 11 .
8. J S Hung, C W Tang, and M G Mason, appl Phys Lett, 70, 152, (1997)
9. M A Baldo, D F O'Brien, M EThompson, and S R Forrest, Phys Rev, 60, 14442 (1999)
10. M A Baldo, D F O'Brien, Y You, A Shoustikov, S Sibley, M E Thompson, and S R Forrest, Nature, 397, 151 (1998)
11. M A Baldo, M E Thompson, and S R Forrest, Nature, 403, 750 (2000)
12. 장대석외 1인, “차세대 디스플레이 중에서 OLED 및 3D 디스플레이 기술”, 한국과학기술정보연구원, 2005. 12.
13. “액티브형 풀 컬러 유기 EL 디스플레이 개발”, 월간 전자기술, 2003. 07.
14. “평판 디스플레이 천하통일 꿈꾸는 OLED”, Special Feature, 2006. 01.
15. 김영규, “유기 전기발과 재료 및 소자”, 한국정보디스플레이학회지, 2(2), 2001.
16. 문대성, 홍성화, “AM-OLDE 이슈 분석”, 한국과학기술정보연구원,
17. OLED(Organic Light Emission Diode), 한국과학기술정보연구원,
18. 장선호 외 8인, “OLDE 구조 및 종류”, IT SoC Magazine, 2009. 09. Vol.32.
19. “경쟁 디스플레이 기술 비교”, Qualcomm, 2007. 12.
20. 강희일 외 6인, “OLED 시장동향과 시사점(-AMOLED를 중심으로-)“, 정보통신연구진흥원, 2009. 6.
21. 이준엽 외 2인, “백색 OLED 기술 현황”, KIC News, Volume 10, No. 2, 2007
22. 김강희 외 2인 “OLED 재료 및 소자의 핵심기술 개발 동향”, 한국과학기술정보 원, 2004.11.
23. 전자산업용 정밀화학소재”, 한국과학기술정보연구원

24. “고분자 유기EL 발광재료”, 한국과학기술정보연구원, 2004. 6.
25. 김영규, “유기전기발광디스플레이와 첨단화학산업”, NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS, Vol. 26, No. 3, 2008
26. 유재영 외 2인 “디스플레이 부품·소재산업의 현황 및 경쟁력분석”, 2005. 12.
27. K. Yamashita, T. Mori, and T. Mizutani: 3-a-2Q-12, 58th Academic Lecture of Applied Physics
28. OLED 산업동향, 전자부품연구원

LIST OF FIGURES

Figure 1. OLED의 구조 및 메커니즘	8
Figure 2. OLED의 구조	9
Figure 3. OLED의 발광구조	16
Figure 4. OLED 주요 적용 가능 분야	20
Figure 5. 제품성능 향상에 따른 OLED Applications	21
Figure 6. 대표적인 저분자 발광재료	23
Figure 7. 대표적인 고분자 전기발광재료(S는 치환체)	24
Figure 8. 대표적인 정공주입재료	25
Figure 9. 대표적인 정공수송재료	26
Figure 10. 대표적인 전자수송재료	27
Figure 11. 봉지재료	28
Figure 12. FT-IR spectra of the 2-Hydroxyethyl-Anthrapyrazolone (KBr) ..	35
Figure 13. ¹ H-NMR spectra of the 2-Hydroxyethyl-Anthrapyrazolone(DMSO)	35
Figure 14. FT-IR spectra of the EAPA (KBr)	37
Figure 15. ¹ H-NMR spectra of the EAPA (CDCL ₃)	37
Figure 16. FT-IR spectra of the DHEAP(KBr)	40
Figure 17. ¹ H-NMR spectra of the DHEAP(DMSO)	40
Figure 18. FT-IR spectra of the DEAPA(KBr)	42
Figure 19. ¹ H-NMR spectra of the DEAPA(DMSO)	42
Figure 20. ¹³ C-NMR spectra of the DEAPA(DMSO)	43
Figure 21. FT-IR spectra of the P(EAPA-co-S)(KBr)	46
Figure 22. FT-IR spectra of the P(EAPA-co-MMA)(KBr)	46
Figure 23. FT-IR spectra of the P(DEAPA-co-S)(KBr)	49
Figure 24. FT-IR spectra of the P(DEAPA-co-MMA)(KBr)	49
Figure 25. TGA thermograms of copolymers at the heating rate of 10°C/min	51
Figure 26. DSC thermograms of copolymers (in N ₂)	51
Figure 27. UV-vis absorption of HEPA, EAPA & copolymers in THF	53
Figure 28. Photoluminescence of HEPA, EAPA & copolymers in THF	53
Figure 29. UV-vis absorption of DHEPA, DEAPA & copolymers in THF ..	54

Figure 30. Photoluminescence of DHEPA, DEAPA & copolymers in THF ·· 54
Figure 31. Photoluminescence of P(DEAPA-*co*-S)&P(DEAPA-*co*-MMA) ·· 55

LIST OF TABLES

Table 1 . 각종 디스플레이 특성 비교	4
Table 2. OLED의 역사	7
Table 3. OLED의 분류별 특성	12
Table 4. 저분자와 고분자의 비교	13
Table 5. 형광과 인광 OLED 특성	15
Table 6. PM OLED와 AM OLED 비교	17
Table 7. OLED의 특성	18
Table 8. OLED과 TFT-LCD 비교	19
Table 9. OLED의 구성 소재	22
Table 10. 기판 소재인 유리와 플라스틱의 특징 비교	29

감사의 글

본 연구를 지도 해주시고 대학원 생활동안 큰 가르침을 주신 유지강 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 학부 4년과 대학원 2년 동안 많은 가르침과 조언을 해주신 최채곤 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 조훈 교수님, 김현경 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

부족한 제가 대학원에 진학했을 때 많은 도움을 주신 주명이형, 승범이형, 광환이형에게 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 그리고 실험실에서 1년을 같이 지내면서 저 때문에 많이 고생했을 지홍이와 형주에게 고마운 마음을 전하며, 앞으로 남은 대학원 생활도 잘 해낼 것이라 믿어 의심치 않습니다. 대학원 생활동안 항상 함께 해온 세정이와 환석이도 열심히 공부해서 좋은 결과 있기를 바랍니다. 시골친구들, 00학번 동기들과 대학원 동기들에게 감사의 인사를 전합니다. 이외 미처 언급하지 못한 고마운 분들이 너무 많습니다. 그 분들의 이름 하나 하나를 되새기지 못한 점 죄송하게 생각합니다.

지금까지 변함없는 믿음과 사랑으로 저를 응원해 주신 사랑하는 부모님과 학생인 저에게 아내와의 결혼을 허락해 주신 장인장모님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 유진누나, 미정이, 처가 식구들에게도 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 항상 곁에서 힘이 되어주는 사랑하는 내조의 여왕 민지와 귀여운 우리 아들 한결이에게 이 논문을 드립니다.

2009년 12월 16일

정 찬 덕

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재	학 번	20087152	과 정	석사
성 명	한글 정 찬 덕 한문 鄭 贊 德 영문 JUNG CHAN DUCK				
주 소	광주광역시 서구 풍암동 삼능남양아파트 104동 405호				
연락처	E-mail : cksejrl@nate.com				
논문제목	한글 안트라피라졸 화합물을 이용한 청색 유기전기발광물질의 합성 및 특성에 관한 연구				
	영문 A study of synthesis and properties of Blue Organic Electroluminescent Materials which use the anthrapyrazole compound				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대()

2009년 12월 8일

저작자: 정 찬 덕 (인)

조선대학교 총장 귀하