

## 청색 발광 하이퍼브랜치 PF의 합성과 특성 분석에 관한 연구

안택<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 경성대학교 화학과

### Synthesis and Characterization of Blue Light-Emitting Hyperbranched Poly(Fluorene)

Taek Ahn<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

(Received July 14, 2010; Revised August 17, 2010; Accepted August 20, 2010)

**Abstract:** We have synthesized new pure blue-emitting hyperbranched polyfluorene (Hyper-PDHF) through A<sub>2</sub> and B<sub>3</sub> type monomers via Suzuki coupling polymerization. The weight-average molecular weights (M<sub>w</sub>) of the Hyper-PDHF was found about 35,000 with polydispersity index as 6.1. The UV absorption peak of the Hyper-PDHF film was at around 335 nm which was far blue shifted than that of linear PDHF film which was found at 380 nm. The pure blue photoluminescence (PL) peak of the Hyper-PDHF was measured at 419 nm as main emission with 397 and 444 nm as shoulder peaks. The Hyper-PDHF showed also higher PL quantum efficiency in solution than linear PDHF (Hyper-PDHF, Φ<sub>sol</sub> = 0.81; PDHF, Φ<sub>sol</sub> = 0.78). The annealed PDHF film (5 hrs on hot plate at 80°C) showed increased shoulder peak emissions and emission color was changed into the green emission. But, Hyper-PDHF film shows almost no excimer emission peak even the film was annealed. The enhanced PL efficiency and no excimer emission of Hyper-PDHF results from the inhibition of excimer formation by the introduction of the hyperbranched system into the polyfluorene backbone.

**Keywords:** Hyperbranched polyfluorene, Photoluminescence, Blue light-emitting, Electroluminescence

#### 1. 서론

1990년 Cambridge 연구진에 의해 폴리(파라-페닐렌비닐렌) (poly(*p*-phenylenevinylene), PPV), 계열의 전도성 공액 고분자를 이용한 고분자 발광다이오드 (polymer light-emitting diode, PLED)가 보고된 후 차세대 디스플레이 등의 응용가능성으로 인해 PLED에 대한 많은 연구가 되어 지고 있다 [1-3]. 디스플레이의 경우 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 발현하는 물질을 이용하여 소자를 구성하기 때문에 삼원색에 해당하는 발광 물질을 개발하는 것이 무엇보다도

중요하다. 이중 청색 발광 물질의 경우 높은 효율을 보이면서 장시간 색안정성이 우수한 고분자 소재를 개발하는 것이 중요한 과제이다. PLED의 발광 소재로서 전도성 공액 고분자의 경우 폴리(파라-페닐렌비닐렌), PPV, 폴리(파라-페닐렌) (poly(*p*-phenylene), PPP), 폴리(티오펜) (poly(thiophene), PT), 폴리(플루오렌) (poly(fluorene), PF) 유도체 등과 같은 많은 고분자들이 보고되어 졌다 [4,5].

이 가운데 높은 열안정성 및 청색 발광 등의 장점으로 인해 폴리(플루오렌) (PF) 유도체가 많은 연구가 되어졌다. 하지만 폴리(플루오렌) 유도체의 경우 용액상태의 PL은 청색을 발현하지만 필름상태에서는

a. Corresponding author; taekahn@ks.ac.kr

장파장 영역의 발광이 증가하여 녹색을 발현함으로써 청색 발광 고분자 소재로서 색순도가 떨어지는 결정적인 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 이는 폴리(플루오렌) 고분자의 주사슬이 매우 선형적으로 강직하여 고분자 사슬간의 aggregation에 의해서 발생하는 excimer 형성에 의한 장파장 영역의 발광의 증가 때문으로 알려져 있다 [6,7]. 이러한 문제를 해결하고자 폴리(플루오렌) 유도체의 9번 위치에 아주 큰 치환체 (덴드론 혹은 트리페닐아민)를 도입하거나 폴리(플루오렌) 고분자 말단에 고분자 사슬간의 packing을 막을 수 있는 end-capper를 도입하는 등의 시도가 되어져 왔다 [8,9].

본 연구에서는 고분자 합성법의 변화를 통하여 기존의 선형 폴리(플루오렌) 고분자가 아니고 하이퍼브랜치 형태의 폴리(플루오렌) 고분자를  $A_2+B_3$  형태의 단량체를 사용하여 합성하였다 [10,11]. 기존의 선형 폴리(플루오렌) 고분자에 비하여 하이퍼브랜치 폴리(플루오렌)의 경우 고분자 사슬간 aggregation 및 excimer 형성이 억제 되었으며 이를 PL 및 electroluminescence (EL) 등의 특성을 통하여 비교분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 재료

본 실험에서 사용된  $A_2$  형식의 단량체인 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9'-dihexylfluorene의 경우 2,7-dibromo-9,9'-dihexylfluorene 단량체를 이용하여 기존에 보고되어진 합성방법인 Pd 촉매를 이용한 coupling 방법을 통하여 합성하였다.  $B_3$  형식의 단량체인 1,3,5-tribromobenzene의 경우 씨그마-알드리치에서 구입하여 정제과정 없이 바로 중합에 이용하였다. 또한 중합된 하이퍼브랜치 폴리(플루오렌)의 말단 Br 기능을 end capping 하기 위하여  $N,N$ -diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline을 4-bromo- $N,N$ -diphenyl-aniline을 이용하여 역시 Pd 촉매를 이용한 coupling 반응을 통하여 합성하였다.

### 2.2 Hyper-PDHF의 합성

Hyper-PDHF의 경우 그림 1과 같이 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9'-dihexylfluorene,

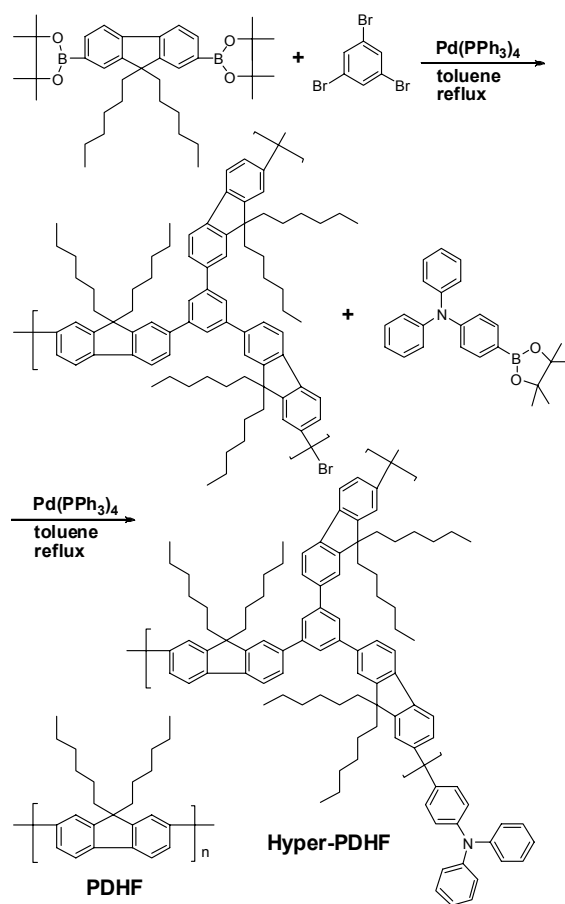


Fig. 1. Synthesis of Hyper-PDHF.

$A_2$ , 단량체와 1,3,5-tribromobenzene,  $B_3$ , 단량체를 같은 몰수 (2.50 mmol)로 사용하여 Pd 촉매를 이용한 Suzuki 중합을 통하여 합성하였다. 합성된 Hyper-PDHF의 end group을  $N,N$ -diphenyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline을 이용하여 coupling 반응을 통하여 end capping 시켰다. 반응이 완료된 Hyper-PDHF의 경우 과량의 methanol에 침전시켜 최종 고분자를 얻었으며 Soxhlet 방법을 통하여 촉매, 저분자 등을 제거하고 다시 chloroform에 녹여서 methanol에 재침전하는 방법을 통하여 순수한 Hyper-PDHF를 최종으로 합성하였다.

### 2.3 유기 EL 소자 제조

본 실험에서 제조된 유기 EL 소자는 ITO/PEDOT/Hyper-PDHF/Al의 구조로 제작되었다. 우선 ITO가 코팅된 유리기판위에 홀 주입층으로 잘 알려진 PEDOT

고분자를 20 nm 두께로 코팅하고, 105°C에서 10분간 건조한 후 Hyper-PDHF를 100 nm 두께로 스펀코팅 후 80°C에서 30분간 용매 제거를 위하여 건조하였다. Hyper-PDHF 상부에 알루미늄 전극 (100 nm)을 진공 ( $2 \times 10^{-6}$  Torr) 증착하여 2 mm 지름의 원형 발광 소자 픽셀을 제작하였다.

## 2.4 분석

합성된 단량체 및 고분자의 구조는  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Bruker사)로 분석하였으며, 이때 사용된 용매와 기준물질은  $\text{CDCl}_3$  와 테트라메틸실란 (TMS)을 이용하였다. 고분자의 상대적인 분자량 측정은 Waters GPC-150C 모델을 사용하여 tetrahydrofuran (THF)을 전개용매로 사용하고 폴리스티렌을 검정물질로 보정하여 측정되었다. Hyper-PDHF의 열적 특성은 Dupont 9900 Analyzer을 이용하여 DSC 및 TGA 분석을 통하여 조사되었다. UV-visible 분석은 Shimadzu UV-3100S 분광계를 이용하여 측정하였으며 광발광 (photoluminescence, PL)은 Spex Fluorolog-3 (model FL3-11)을 이용하여 분석하였다. 흡수와 광발광 특성은 용액 및 필름상태에서 조사되어졌으며 필름상태의 경우 합성된 고분자를 석영 (quartz) 기판위에 스펀코팅하여 필름으로 제작한 후 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$\text{A}_2\text{B}_3$  형태의 하이퍼브랜치 폴리(폴루오렌) (Hyper-PDHF) 유도체를 Pd (0) 촉매를 이용한 coupling 반응을 통하여 성공적으로 합성하였다. End-capping 반응을 하기 전 Hyper-PDHF를  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 구조 분석한 결과 Aromatic H와 Aliphatic H의 이론적 H의 비율인 9:26과 거의 동일하게  $^1\text{H-NMR}$ 에서 H peak 적분값이 9:26.5로 조사되어 그림 1에서 제시한 구조와 동일하게 하이퍼브랜치 형태로 중합이 진행된 것을 확인하였다.

합성된 Hyper-PDHF의 수 평균 분자량 ( $M_n$ )은 6,000 g/mol 이었고 질량 평균 분자량 ( $M_w$ )은 35,000 g/mol로서 분자량 분포 값 ( $M_w/M_n$ )의 경우 6.14 값을 얻었다. Hyper-PDHF의 경우 일반적인 유기용매인 chloroform, toluene, dichlorobenzene, tetrahydrofuran 등에 완전히 용해되어 우수한 용해도 특성을 보였다.

합성된 Hyper-PDHF의 열적 안정성을 thermo gravimetric analysis (TGA)을 통하여 그림 2와 같이 분석하였다.

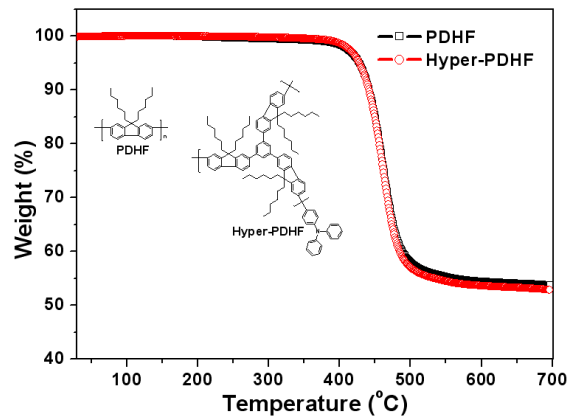


Fig. 2. TGA thermograph of PDHF and Hyper-PDHF.

TGA 그래프로부터 기존의 선형 형태의 PDHF와 마찬가지로 본 연구에서 합성되어진 Hyper-PDHF의 경우도 400°C까지 질량손실이 5% 이내로 일어나는 아주 우수한 열적 안정성을 보임을 확인하였다. 이러한 열적 안정성은 실제 유기 EL에서 안정한 소자 특성 (수명) 측면에서 중요한 특성이다. 고분자를 기반으로 한 발광 소재의 경우 기존의 단분자 형태의 발광 물질에 비하여 우수한 열적특성을 가지는 것이 큰 장점이며 특히 본 연구의 하이퍼브랜치 형태의 고분자 역시 열적 안정성이 탁월하므로 이러한 고분자를 기반으로 한 EL 소자 응용가능성이 높다고 할 수 있다.

합성되어진 Hyper-PDHF의 공액 (conjugation)화도 및 흡수 특성을 조사하기 위하여 chloroform용매를 이용하여 용액 상태에서 그리고 석영 기판에 스펀코팅하여 얇은 박막을 형성한 후 필름 상태에서 각각 UV-visible 스펙트럼을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 하이퍼브랜치 구조의 효과 및 특성을 비교하기 위하여 일반적으로 잘 알려진 선형 PDHF를 동일하게 용액 및 필름상태에서 UV-visible 스펙트럼을 측정하여 비교하였다. 선형 PDHF의 경우 용액 및 필름상태에서 387 nm 부근에서 최대 흡수를 나타내었다. 흡수 edge의 경우 필름 상태에서 조금 더 장파장 쪽 (413 nm에서 421 nm)으로 이동했음을 알 수 있다. 이는 필름상태에서 고분자 사슬간의 packing에 의한 일반적인 현상이다. Hyper-PDHF의 경우 선형 PDHF에 비하여 최대 흡수 파장이 용액 및 필름에서 336 nm로 훨씬 단파장에서 나타났다. 이것은 고분자 사슬이 선형이 아니고 방사형 형태로 됨으로 인해 오비탈의 공액 길이가 짧아지고 고분자 사슬 간에도 packing이 방해가 되어 더 높은 에너지 즉, 더 낮은 파장에서

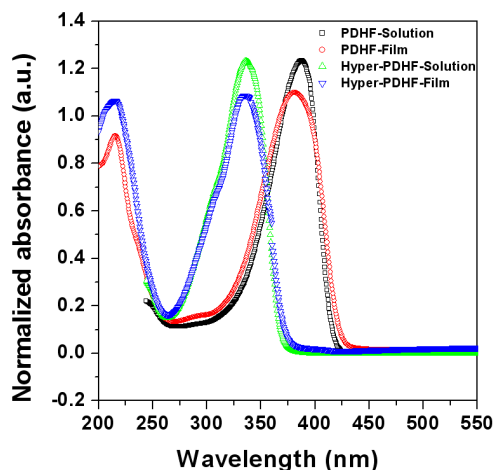


Fig. 3. UV-visible spectra of Hyper-PDHF and PDHF.

최대 흡수가 일어난 것이다. 따라서 Hyper-PDHF의 경우 기존의 선형 PDHF에 비하여 고분자 사슬간의 packing에 의한 excimer 형성 없이 순수한 청색을 발광할 것으로 예상되었다.

합성된 Hyper-PDHF 고분자의 발광 특성을 조사하기 위하여, 용액과 필름 상태의 Hyper-PDHF를 최대 흡수 파장에서 여기시켜 photoluminescence (PL)을 측정하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 선형 PDHF의 경우 필름상태에서 최대 발광 파장은 423 nm에서 보였고, 447와 477 nm에서 작은 shoulder 봉우리를 나타내었다. 이는 이전에 보고된 PDHF의 결과와 잘 일치하였다 [6]. 즉 폴리(플루오렌) 고분자의 경우 선형 고분자 사슬끼리의 aggregation에 기인된 excimer의 형성으로 인한 장파장 쪽에서의 발광으로 해석이 된다. 문제는 이러한 excimer 발광은 시간이 지남에 따라 가속화 되고 실제 EL 소자에서 전압을 가하는 구동조건에서 점차 초기 청색 발광에서 하늘색 혹은 녹색의 빛을 발광하게 되는 문제점이 있다. 반면 본 연구에서 개발된 Hyper-PDHF의 경우 선형 PDHF에 대비해 그림 4에서 보는 바와 같이 최대 발광 파장은 418 nm로 선형 PDHF에 비하여 5 nm 정도 단파장으로 이동하였으며 선형 PDHF와 유사한 shoulder 봉우리를 보이나 더욱 단파장쪽의 397 nm에서 shoulder 봉우리를 보임으로서 전체적인 발광 파장은 기존의 PDHF에 비하여 단파장쪽으로 즉 청색 쪽으로 확연히 이동하였음을 확인할 수 있었다.

폴리(플루오렌) 유도체의 경우 높은 PL 양자효율을 나타낸다고 보고되어지고 있다. 본 연구에서 합성되

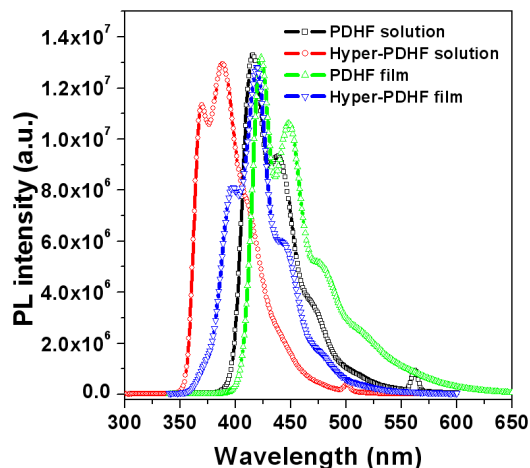


Fig. 4. PL spectra of Hyper-PDHF and PDHF.

어진 Hyper-PDHF의 PL 양자효율 측면에서의 평가를 위하여 용액상태에서의 PDHF와 Hyper-PDHF의 PL 양자효율을 측정하였다. PL 양자 효율 측정을 위하여 0.1 M 농도의 황산용액에  $10^{-3}$  M 이하의 quinine sulfate를 녹여서 기준물질로 사용하여 측정하였다. 기존의 선형 폴리(플루오렌) 유도체인 PDHF의 경우 양자효율이  $\Phi=0.78$ 로 아주 높게 기존 문헌의 보고값과 유사하게 측정되어졌다. Hyper-PDHF의 경우 놀랍게도 이보다 더 우수한 PL 양자 효율 ( $\Phi=0.81$ )을 보임을 확인하였다. 이는 고분자 사슬과 사슬간의 상호작용이 Hyper-PDHF의 경우 선형 PDHF 보다 억제 되어 더 높은 PL 양자효율을 보이는 것으로 생각된다. 이러한 높은 PL 양자효율은 최종적인 유기 EL 소자에서도 우수한 발광 특성을 기대할 수 있는 바탕이 된다.

이러한 청색 발광 및 높은 PL 양자효율에도 불구하고 폴리(플루오렌) 유도체의 경우 앞서 언급한 바와 같이 청색발광 특성이 시간이 지남에 따라 excimer에 의한 발광이 커짐으로서 문제가 되어져 왔다. 본 연구에서 합성되어진 Hyper-PDHF의 경우 기존의 PDHF에 대비 선형적인 고분자의 구조를 가지지 않기 때문에 이러한 문제점이 없으리라 예측하여 PDHF와 Hyper-PDHF의 필름을 제조하여 각각 80°C에서 5시간 annealing을 통하여 excimer 발광 조건을 가속화시킨 후 각각의 고분자 필름에서 나타나는 광발광을 조사하였다.

그림 5에서 보는 바와 같이 PDHF의 경우 80°C에서 5시간 동안 열처리를 가한 후 측정된 광발광에서

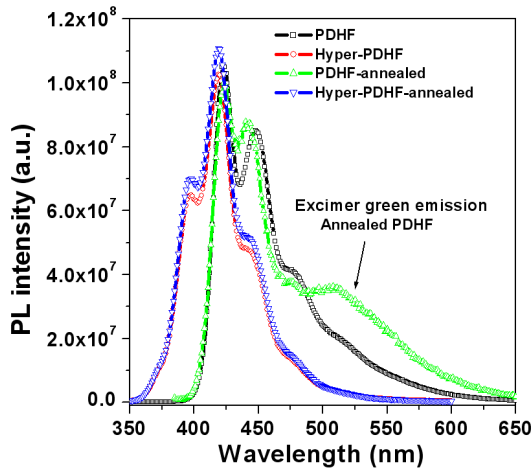


Fig. 5. PL spectra of annealed (80°C for 60 min) PDHF and Hyper-PDHF.

excimer에 의한 녹색 발광이 심각하게 일어나고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 실제 유기 EL 소자에서도 청색발광 고분자의 색순도를 떨어뜨리는 일반적인 폴리(플루오렌) 유도체들의 결정적인 문제점이다. 반면에 본 연구에서 합성되어진 Hyper-PDHF의 경우 필름상태에서 80°C에서 5시간 동안 열처리를 한 후에도 녹색영역에서 발광이 증가하는 현상을 거의 나타내지 않았다. 즉 이는 일반적인 선형 PDHF의 경우 고분자 사슬간의 packing에 의한 excimer 발광이 일어나는 문제점을 가지고 있지만 선형 구조가 아닌 하이퍼브랜치 형태의 Hyper-PDHF의 경우 고분자 사슬간의 정전기적, 구조적 반발에 의해 aggregation이 줄어들어 결과적으로 excimer 형성이 효과적으로 억제되는 것으로 생각된다. Hyper-PDHF의 경우 418 nm를 최대 파장으로 순수하고 안정한 청색발광을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

합성된 Hyper-PDHF를 이용하여 ITO/PEDOT(20 nm)/Hyper-PDHF(100 nm)/ Al(100 nm)의 구조로 EL 소자를 제작하여 EL 스펙트럼 및 전류-전압-휘도 (I-V-L) 특성을 조사하였다. 하이퍼브랜치 형태의 고분자의 특성을 비교하기 위하여 선형 PDHF 고분자를 이용한 EL 소자를 동일하게 제작하여 특성을 비교분석하였다. 그림 6에 PDHF와 Hyper-PDHF를 이용한 소자 각각의 EL 스펙트럼을 나타내었다.

얻어진 EL 스펙트럼은 각 고분자에 대응되는 PL 스펙트럼과 매우 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 PL 과 EL의 발광 중심이 같음을 의미한다. 자세히

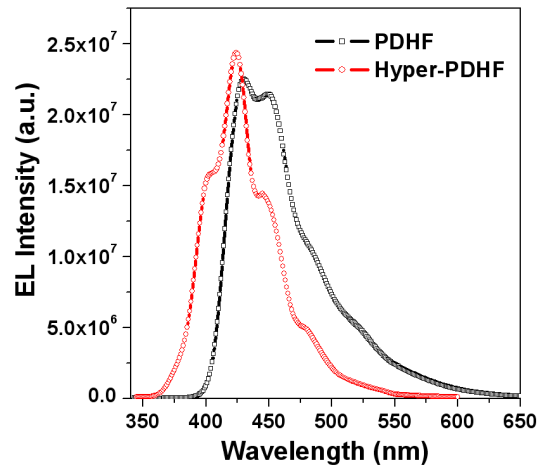


Fig. 6. EL spectra of PDHF and Hyper-PDHF thin films.

스펙트럼을 살펴보면 PDHF의 경우 첫 번째 shoulder peak (449 nm) 의 세기가 PL 스펙트럼 보다 좀 더 증가한 것을 알 수 있다. 이는 PDHF를 이용한 EL 소자에서 excimer의 형성에 의한 장파장 영역의 peak 증가로 해석할 수 있다. 하지만 Hyper-PDHF의 경우 약한 shoulder peak를 보이지만 거의 PL 스펙트럼과 유사한 EL 스펙트럼을 보이고 있으면 발광 파장의 최대치도 423 nm를 기준으로 순수한 청색 EL 스펙트럼을 보이고 있음을 알 수 있다.

그림 7과 그림 8에 PDHF와 Hyper-PDHF를 이용한 EL 소자의 전류-전압 및 휘도-전류 특성을 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 마찬가지로 PDHF의 경우 turn-on 전압은 15 V 이상을 보였다. 하지만 Hyper-PDHF의 경우 이보다 다소 낮은 10 V 정도의 turn-on 전압을 보였는데 이것은 Hyper-PDHF가 PDHF에 비해 UV나 PL에서 단파장 영역에서 흡수나 발광을 보이는 현상을 감안할 때 의외의 결과이다. 단파장 이라는 말은 Hyper-PDHF의 공액 (conjugation) 화도가 PDHF보다 짧다는 의미이다. 그럼에도 불구하고 EL 소자에서 Hyper-PDHF가 더 낮은 turn-on 전압을 보이는 Hyper-PDHF의 합성에서 말단 end capper 로 도입한 triphenyl 아민기의 작용으로 해석된다 [9]. 즉 triphenyl 아민기의 경우 정공을 잘 수송하는 기능 기이기 때문에 결과적으로 Hyper-PDHF의 EL 소자에서 PDHF보다 더 낮은 turn-on 전압을 보인 것이다. 그림 8에서는 휘도-전류 곡선을 나타내었다. 이것은 동일 전류하에서 휘도를 비교함으로써 EL 소자의 효율을 비교할 수 있다. 그림 8에서와 같이 Hyper-

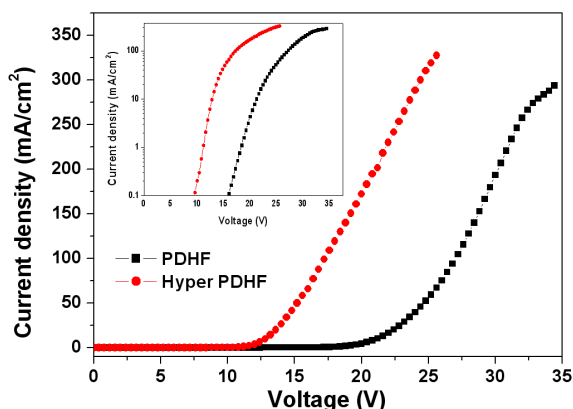


Fig. 7. Current density vs. voltage curves of PDHF and Hyper-PDHF devices.

PDHF의 경우 동일 전류 하에서 PDHF에 비해 2배 이상의 휘도 향상을 보였음을 알 수 있다. 이는 Hyper-PDHF의 EL 소자에서의 발광효율이 선형 PDHF에 비해 2배 이상 향상되었음을 의미한다. 이러한 효율의 증가는 하이퍼브랜치 구조를 폴리(플루오렌) 주사슬에 도입함으로써 인해 고분자 사슬간의 aggregation에 기인한 excimer의 형성이 억제되어 생성된 exciton들의 non-radiative decay를 감소시킨 것으로 추정된다. 즉 일반적인 선형 형태의 청색발광 고분자인 폴리(플루오렌)에 비하여 하이퍼브랜치 형태의 폴리(플루오렌)의 경우 보다 색순도가 우수한 청색발광, 시간에 따른 청색발광의 안정성, EL 소자에서의 낮은 turn-on 전압 및 높은 효율을 보임으로서 하이퍼브랜치 형태의 폴리(플루오렌) 유도체가 우수한 발광 고분자로 응용될 수 있으리라 생각된다. 본 연구에서 개발되어진 하이퍼브랜치 폴리(플루오렌) (Hyper-PDHF)의 더 높은 EL 소자 특성을 위하여 전자 주입이 더 용이한 음극 (LiF/Al 혹은 Ca)을 이용하는 방법 등을 이용하여 EL 소자 최적화 작업을 현재 진행 중이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기존 선형 형태의 폴리(플루오렌)이 아닌  $A_2+B_3$  형태의 Hyper-PDHF를 coupling 중합 방법을 통하여 성공적으로 합성하였다. 합성된 Hyper-PDHF의 경우 기존 선형 PDHF와 유사한 우수한

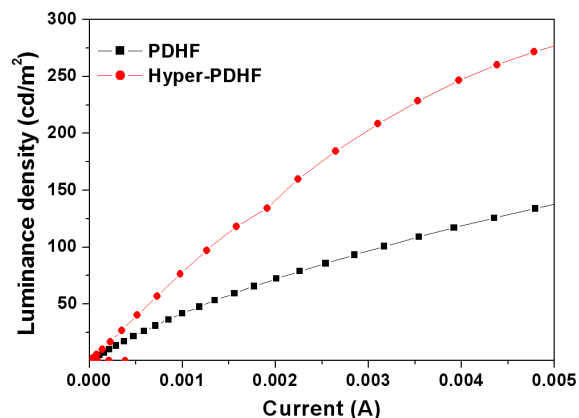


Fig. 8. Luminance vs. current curves of PDHF and Hyper-PDHF devices.

열적안정성을 보였으며 PL 특성에서는 PDHF 보다 더 색순도 및 효율이 우수한 청색발광을 보였다. 특히 Hyper-PDHF의 경우 기존 선형 PDHF의 가장 핵심적인 문제점이었던 aggregation에 기인한 excimer 형성 및 이의 녹색영역 발광으로 생긴 문제점이 개선되었다. 즉, Hyper-PDHF 필름의 경우 80°C에서 5시간 동안 annealing을 실시하여도 전혀 excimer에 의한 녹색 영역 발광이 생기는 문제점이 발생하지 않았다. 뿐만 아니라 EL 소자에서도 PDHF보다 Hyper-PDHF의 경우 더 낮은 turn-on 전압 및 순수한 청색 발광을 보였으며 휘도-전류 특성 그래프를 통하여 보다 우수한 EL 효율을 나타냄을 확인하였다. 결론적으로 기존 청색발광 고분자로 많은 연구가 되어진 polyfluorene과 같은 선형고분자를 중합시 단량체의 기능기를 간단히 조절함으로써 최종 고분자가 하이퍼브랜치 형태를 가지게 함으로서 기존 폴리(플루오렌)의 핵심적인 문제점이었던 aggregation에 의한 excimer 발광을 해결할 수가 있었다. Polyfluorene의 9번 위치에 큰 치환체를 도입하거나 고분자 말단에 치환체를 도입하는 방법뿐만 아니라 본 연구에서 시도된 하이퍼브랜치 형태의 polyfluorene 고분자의 경우 앞으로 청색 EL 발광 소재로 그 가능성이 높을 것으로 전망된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2010학년도 경성대학교 신입교수정착연구비에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, and A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [2] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* **37**, 402 (1998).
- [3] D. Braun, *Materials Today* **5**, 32 (2002).
- [4] S. K. Lee, D. H. Hwang, B. J. Jung, N. S. Cho, J. Lee, J. D. Lee, and H. K. Shim, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1647 (2005).
- [5] T. Ahn, S. W. Ko, J. Lee, and H. K. Shim, *Macromolecules* **35**, 2282 (2002).
- [6] U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373 (1995).
- [7] L. M. Herz and R. T. Philips, *Phys. Rev. B* **61**, 13691 (2000).
- [8] C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, G. Srdanov, and K. Mullen, *Adv. Mater.* **14**, 809 (2002).
- [9] T. Miteva, A. Meisel, W. Knoll, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. C. Muller, K. Meerholz, A. Yasuda, and D. Neher, *Adv. Mater.* **13**, 565 (2001).
- [10] T. Lin, Q. He, F. Bai, and L. Dai, *Thin Solid Films* **363**, 122 (2000).
- [11] J. Zhai, Y. Li, Q. He, L. Jiang, and F. Bai, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4094 (2001).