

아연 착체를 이용한 유기 EL 소자의 전계발광 특성

김 홍 수[†] · 정 노 희^{*}

충청대학 환경·화공학부 화학공학 전공
^{*}충북대학교 공과대학 화학공학부 공업화학전공
(2003년 7월 7일 접수 ; 2003년 10월 21일 채택)

Light-Emitting Properties of Organic Electroluminescent Devices using Zinc Complexes

Hong-Soo Kim[†] · Noh-Hee Jeong^{*}

Dep't of Chemical Engineering, Faculty of Env. & Chem. Eng., Chungcheong University,
Chungbuk 363-792, Korea

^{*}School of Chem. Engineering, Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

[†]e-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr

(Received July 7, 2003 ; Accepted October 21, 2003)

Abstract : Zinc complexes with bis[2-(*o*-hydroxyphenyl) naphto[1,2] oxazolato ligands (ZnPBO-4) and its derivatives (ZnPBO-5) were synthesized, and luminescent properties of these materials were investigated. Both the fluorescent emission band and electroluminescent emission band were discussed based on their ligand structure differences. The emission band found that it strongly depends on the molecular structure of introduced ligand. It was tuned from 446 nm to 491 nm by changing the ligand structures. Spreading of the π -conjugation in 2-(*o*-hydroxyphenyl) group gives rise to a blue shift. The EL properties also showed good consistency with their differences of ligand structure. Bright-blue EL emission with a maximum luminance of 3,100 cd/m² at 12V, current density, 575 mA/m² was obtained from the organic light-emitting diodes (OLEDs) using ZnPBO-4 as emitting layer. It was also found that the newly synthesized materials were suitable to be used as emitting materials in organic EL device.

Keywords : organic light-emitting diode, zinc complex, blue emission, thermal stability.

1. 서 론

21세기 고도의 정보화 시대를 맞이하여 정보 전달 매체인 디스플레이의 중요성이 크게 강조되고 있다. 그 중에서도 특히 차세대 영상 표시소자로 관심을 끌고있는 평판 표시용 유기 전

계발광 소자는 반도체 화합물로 구성되는 발광 소자에 비하여 발광면적을 크게 할 수 있으며 삼원색을 고휘도로 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 무기물 반도체에 비하여 매우 가볍고, 분자기법에 의한 특수한 구조를 갖는 발광물질의 설계에 의한 소자의 물성 향상이 가능

하며 특히, 무기 발광재료에서 얻기 어려운 청색발광도 얻을 수 있다. 오늘날 디스플레이의 주류를 이루는 것은 액정 디스플레이 소자이나 이것 역시 응답속도가 느리고, 화질이 좋지 않으며, 시각 의존성이 크다는 결점을 가지고 있다. 특히 반도체 기술의 현저한 발달은 각종 전자제품의 소형화, 경량화 및 낮은 구동전압 등으로 한층 고도의 기능 복합화가 요구되고 있는 실정이다. 이와 같은 시점에서 특히 유기물질을 발광재료로 이용하는 유기 전계발광 디스플레이 소자는 현재 주류를 이루고 있는 액정 디스플레이의 단점을 보완 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로서의 응용성 때문에 세계 각국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 유기 전계발광이란 두 전극사이에 단층이나 복층으로 유기물질을 샌드위치화시키고 양쪽 전극에 전류를 인가하면 유기물 층 내에서 전자의 재결합이 일어나고 이 과정에서 여분의 에너지가 광으로 방출되는 현상을 의미하며, 이를 이용한 발광소자를 electroluminescent device (이하 EL device라 함)라 부른다. 특히 EL device의 수광형태는 현재 주류를 이루고 있는 액정 디스플레이(LCD)와 동일하지만 소자의 응답속도는 훨씬 빠르고 또한 발광휘도가 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 특히 유기 EL 소자는 낮은 구동전압, 대면적의 박막제조 가능, 우수한 발광효율, 빛의 균일성, 패턴형성의 용이성 및 가시광선 영역에서 모든 색상의 발광이 가능하다는 등의 현재 액정 디스플레이 분야에서는 해결할 수 없는 장점을 가지고 있어 차세대 대형 평면 디스플레이의 실용화를 목표로 매우 활발하게 연구가 추진되어 일부 분야에서는 상용화를 맞이하고 있다.

유기물질을 이용한 EL device는 1987년 Eastman Kodak Company의 Tang 등[1]이 약 50 nm의 유기박막을 2층으로 구성하고 건전지 수준의 구동전압을 인가하여 종래에 얻지 못한 고휘도, 고효율의 발광소자를 제작 발표하고부터 세계적인 관심의 대상이 되었다. 그 이후 염료[2, 4-5, 18-21], Complex 화합물[1, 3, 6, 12] 등의 저분자 및 polyphenylene vinylene (PPV)를 대표로 하는 고분자[9-11, 22-24]등의 광범위한 유기 발광재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재 삼원색[14-16]을 비롯한 모든 가시광선 영역의 발광을 얻기에 이르렀다. 그

결과 다양한 종류의 유기 화합물이 합성되어 EL 특성을 조사하였으나, 현재까지 유기 EL 소자의 가장 큰 결점중의 하나인 소자의 구동수명을 극복하지 못하고 있다. 아직 소자의 열화원인이 정확히 규명되지는 않았지만 대체로 동작 중 유기물 층에서 발생하는 Joule열에 의해 결정화가 진행되며 이것에 의해 발광특성의 저하가 초래되는 것으로 해석되고[4-5] 있다. 일반적으로 EL 소자에서의 유기물질은 morphology 결함이 적은 무정형 상태의 균일한 박막형태로 이용되고 있다. 따라서 EL 소자의 발광특성 저하를 감소시키기 위해서는 열에 안정하면서 무정형 박막의 형성능력이 가능한 신규재료의 합성이 필수적이라 볼 수 있으며, 앞으로의 유기 EL 소자 연구는 발광재료의 개발에 중점을 두고 연구가 계속되리라 판단된다. 이를 위해 큐슈대학의 연구팀[18-21]은 발광특성이 우수하고, 열에 안정하며 또한 디바이스의 무정형 박막 형성능력이 우수한 발광재료의 합성을 목표로 각종 유도체들을 합성하고 발광재료로서의 가능성을 검토하였다. 특히 킬레이트 화합물들은 Alq_3 발광재료로부터 알려진 바와 같이 캐리어 수송성이 뛰어나고, 막질이 양호하며 내열성이 우수하다는 장점 때문에 앞으로 연구의 대상이 되는 우수한 재료이다. 따라서 본 연구에서는 금속 킬레이트 재료에 주목하여 안정성이 좋고 고효율, 고휘도가 기대되는 아연 킬레이트 착체의 특성 연구를 목적으로 우선 아연 킬레이트 착체를 합성하여 승화 정제법으로 정제하고, 이를 발광층으로 한 EL device를 제작하여 전계 발광특성을 비교, 검토하였다.

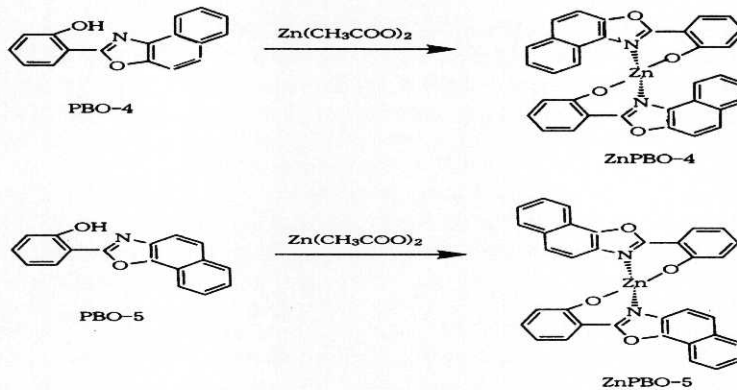
2. 실험

본 실험에서 발광물질로 사용한 ZnPBO-4와 ZnPBO-5 유도체는 동경화성(주)의 1급 시약인 살리실산과 아미노 나프톨 유도체를 정제없이 그대로 사용하여 PBO-4 및 PBO-5를 합성한 후, 아세트산 아연과의 킬레이트 합성법으로 scheme 1의 경로를 거쳐 목적하는 최종 생성물을 합성하였다. 반응이 완료된 후 생성물은 3차 증류한 순수에 10 시간 정도 교반, 분산시키고 감압 여과 후, 온수와 포화 탄산나트륨 용액으로 반복하여 세정하고 메틸알코올로 정제하

였다. 한편 목적 생성물은 순도를 높이기 위해 승화 정제법을 이용 최종적으로 정제하여 발광 재료로 사용하였으며, 합성물질의 구조는 원소 분석을 통하여 확인하였다[ZnPBO-4: H 3.48% (3.44), C 69.64%(69.69), N 4.70%(4.78), ZnPBO-5: H 3.45%(3.44), C 69.66%(69.69), N 4.81% (4.78), () calcu.,].

또한 본 실험에서 합성한 ZnPBO-4 와 ZnPBO-5 유도체에 대하여 발광물질로서의 가능성을 검토하기 위해 정공 수송 물질로 N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), 전자 수송 물질로 1,3-bis(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl phenylene(OXD-7)을 사용하여 Fig. 1 에서와 같이 single layer(SL), double layer(SH-A) 및 triple layer(TL)의 EL 디바이스를 제작하고, 이에 대한 형광 스펙트럼 (PL) 및 전계발광 스펙트럼 (EL)을 측정하였으며, 이때 디바이스의 발

광면적은 2 x 2 mm² 로 제작하여 측정하였다. 또한 형광물질의 에너지 이동현상을 고찰하기 위하여 합성물질의 농도를 변화시키며 석영 기판상에 유기박막으로 증착하여 자외 가시 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼(PL)을 측정하였다. 한편 물성을 측정하기 위한 디바이스는 공기 중 수분에 의한 영향을 최소화할 목적으로 cryostat (Oxford Ltd.)내의 10⁻³torr의 진공 중 에서 측정하였다. 또한 휘도는 photon counter (Hamamatsu photonics, C767, Japan), EL의 강도는 luminance meter (Topcon BM-8)를 사용하였으며, EL 스펙트럼은 monochrometer와 photon counter (Hamamatsu photonics, PMA-11, Japan), PL 및 UV-vis 흡수 스펙트럼은 형광 분광 광도계 (Hitachi Ltd., 650-60, Japan)와 분광 광도계 (Hitachi Ltd., 330, Japan) 등으로 각각 측정하였다.



Scheme 1. Synthetic route for the zinc complex of 2-(o-hydroxyphenyl)naphto[1,2]oxazolato ligands, [ZnPBO-4] and [ZnPBO-5].

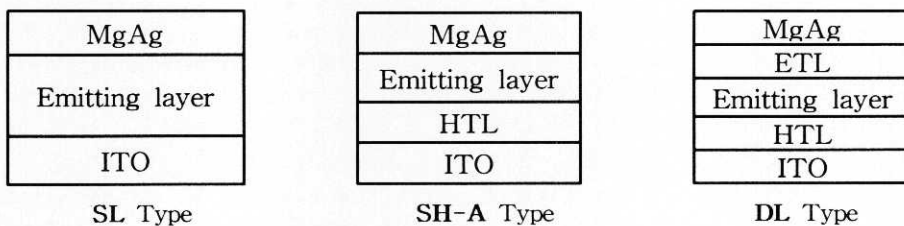


Fig. 1. Structures of the SL, SH-A, and DL electroluminescent device.

3. 결과 및 고찰

유기 EL device에서 빛의 생성 원리는 발광층의 the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)에 금속전극으로부터의 전자 주입과 the highest occupied molecular orbital (HOMO) level로부터의 전자 이탈에 의한 정공의 주입이 이루어져 발광층 내에서 이들의 재결합이 진행되고 이 과정에서 에너지 차에 기인한 singlet exciton이 형성되며, 이때 생성된 exciton이 보다 안정한 기저상태로 천이될 때 그 차에 해당하는 에너지가 가시광선 영역의 빛으로 방출하게 되는 것으로 추정된다[15]. 유기 EL device의 휘도 및 발광효율 등의 EL특성은 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 어렵거나 또는 계면에서의 손실이 많을 경우 exciton 생성효율이 낮아지는 것으로 알려져 있다[17]. 따라서 이런 결점을 해결하기 위하여 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 형성시켜 음극에서 주입되는 전자들의 발광층내로 이동을 보다 용이하게 하고 양극에서 주입되는 정공을 발광층내에 가두어둠으로서 발광층내에서 전자와 정공의 재결합에 의한 exciton 생성효율을 높이는 것이 가능하게 된다[16]. 이를 위하여 다양한 기능을 갖는 전자 수송 및 발광재료가 새롭게 합성되어 활발하게 연구가 진행되고 있다[23-24]. 이와 같은 관점에서 본 연구에서는 두 종류의 아연 킬레이트 화합물을 합성하고, 시차주사 열량계(DSC)를 이용하여 열적 특성을 조사한 결과 ZnPBO-4가 660 K, ZnPBO-5는 708 K에서 각각 융점을 나타내는 황백색의 물질로 저분자로서는 상당히 우수한 열 안정성을 나타내었다. 또한 화합물의 근자외선 영역에서 나타나는 흡수스펙트럼과 형광물질의 에너지 이동현상을 고찰하기 위하여 두 물질을 진공 증착법으로 석영기판에 증착한 다음 이에 대한 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 2-3에 나타내었다. 그 결과 흡수 피크 파장은 각각 402 nm 와 364 nm를 나타내었다.

또한 유도체들을 용매에 녹여 농도변화에 대한 용액상과 석영 기판상의 진공 증착 박막에 대한 형광 스펙트럼 (PL)을 측정하여 Fig. 4-7에 나타내었다. 그림 Fig. 4-5에서 보여주는 바

와 같이 ZnPBO-4와 ZnPBO-5의 농도를 변화시키며 형광 스펙트럼을 조사한 결과 480nm에서 피크 파장을 나타내었다. 이것은 희박용액에서 수소이동을 담당하는 수소가 존재하지 않음에도 불구하고 리간드와 동일하게 거동함을 알 수 있는 것으로, 그 원인은 희박용액 중에서는 킬레이트 착체가 해리하여 PBO-4 나 PBO-5, 즉 킬레이트 이전의 물질로써 거동하기 때문이며 그 결과 수소이동형과 동일한 형태의 스펙트럼을 나타내었다고 생각된다.

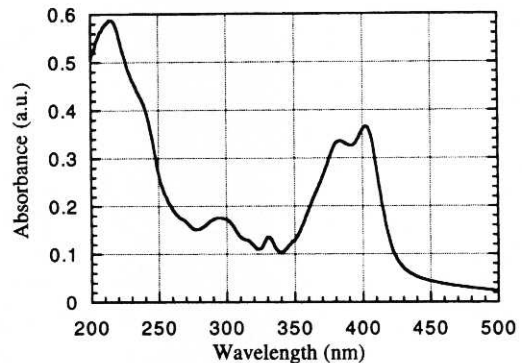


Fig. 2. UV-vis absorption spectrum of vacuum deposited ZnPBO-4 film.

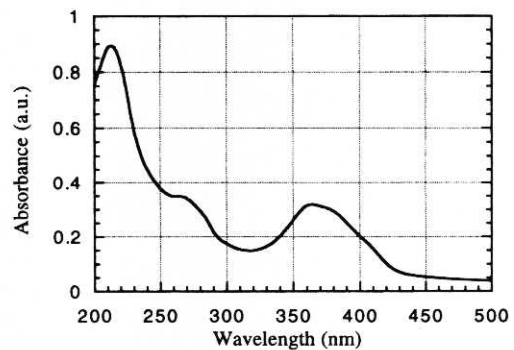


Fig. 3. UV-vis absorption spectrum of vacuum deposited ZnPBO-5 film.

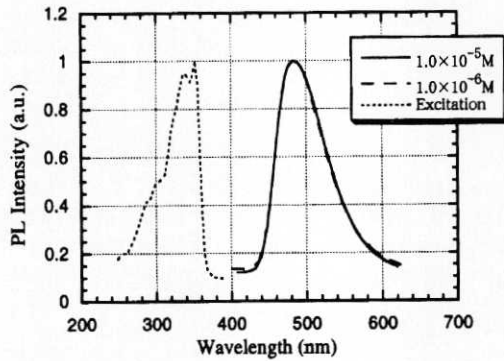


Fig. 4. Photoluminescence spectra for a variation of ZnPBO-4 concentration.

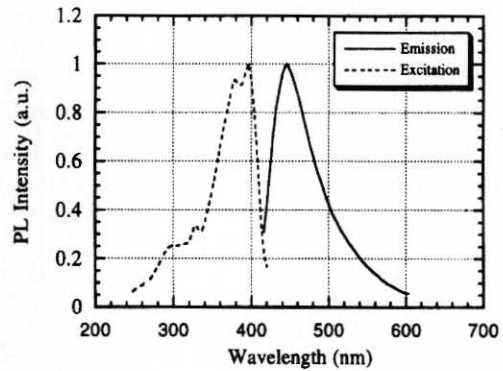


Fig. 6. Photoluminescence spectrum of vacuum deposited ZnPBO-4 film.

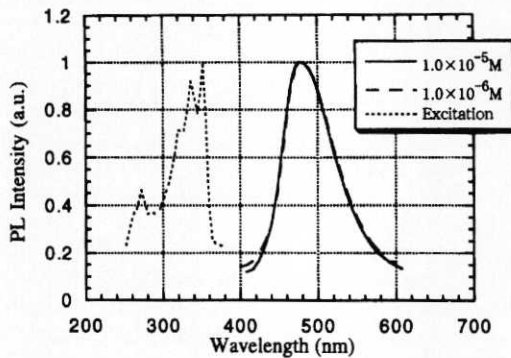


Fig. 5. Photoluminescence spectra for a variation of ZnPBO-5 concentration.

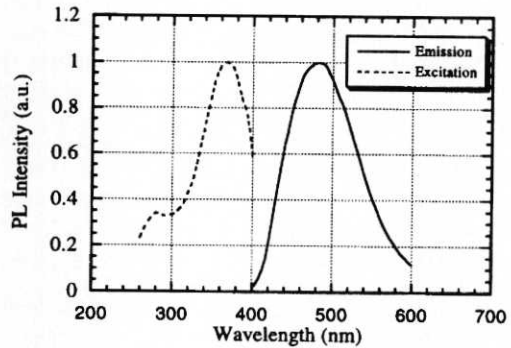


Fig. 7. Photoluminescence spectrum of vacuum deposited ZnPBO-5 film.

또한 ZnPBO-4 및 ZnPBO-5를 진공 증착시킨 박막에서의 형광 스펙트럼을 측정하여 Fig. 6-7에 나타내었다. 여기서 ZnPBO-4의 형광 피크파장은 445nm로 희박용액에서의 피크파장과는 달리 진한용액에서의 경우와 거의 일치하고 있음을 알 수 있었는데 이는 발광이 주로 킬레이트 분자의 회합체에서 유래하기 때문으로 판단된다[7]. 또한 ZnPBO-5의 경우는 형광 피크파장이 480nm로 희박용액에서 보여준 스펙트럼과 잘 일치하고 있는데 이것은 증착박막에서 분자가 불규칙하게 겹쳐져 킬레이트 회합체의 형태를 취하기 어렵기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

일반적으로 금속착체의 여기상태는 3 종류로 분류하고 있으며[3, 12] 그 중에서 아연 킬레이트 화합물의 경우는 배위자 내의 여기상태를 점유하고 있다고 생각된다. 그 결과 착체와 리간드의 형광 스펙트럼 형태가 중심 금속의 유무에 관계없이 비슷하게 되는 것은 그 발광이 주로 배위자에 한정되어 중심금속이 발광에 관여하는 영향이 적기 때문으로 해석된다[12]. 그러나 킬레이트 착체와 리간드 분자의 입체 구조가 다른 킬레이트 착체의 경우는 형광 스펙트럼의 피크 파장이 리간드보다 단파장으로 이동하여 나타난다. 또한 ZnPBO-4 와 ZnPBO-5를 발광층으로 하는 EL 소자를 제작하고 그 특성을 조사하여 Fig. 8-11에 나타내었다.

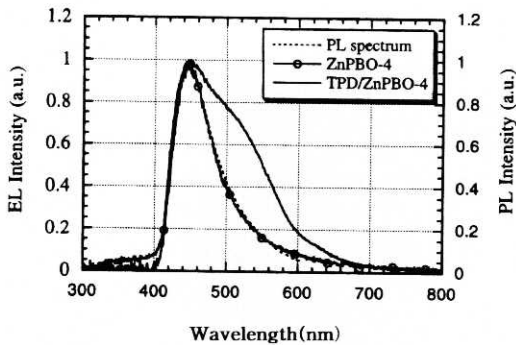


Fig. 8. PL, and EL spectra of the SL, SH-A type devices made of ZnPBO-4.

Fig. 8은 ZnPBO-4를 발광층으로 하는 단층(SL) 및 이중형(SH-A)의 소자에서 측정한 PL 및 EL 스펙트럼을 비교한 것으로 단층형 소자에서의 EL 스펙트럼은 피이크 파장이 446nm로 PL 스펙트럼과 잘 일치하는 현상을 보였으나, 이중형(SH-A)의 EL 소자는 스펙트럼의 피이크 파장이 약 450 nm로 PL 스펙트럼과는 거의 일치하고 있으나 완만하게 나타났다. 이와 같은 현상의 원인은 명확하지 않지만 계면에서 hole 수송재료와 발광층 사이에 무엇인가의 작용에 의해 일부의 착체가 결합이 절단된 다음[16], ZnPBO-4 회합체와 리간드의 양쪽에서 발광한 빛이 겹쳐지게 되어 나타나는 현상으로 판단된다.

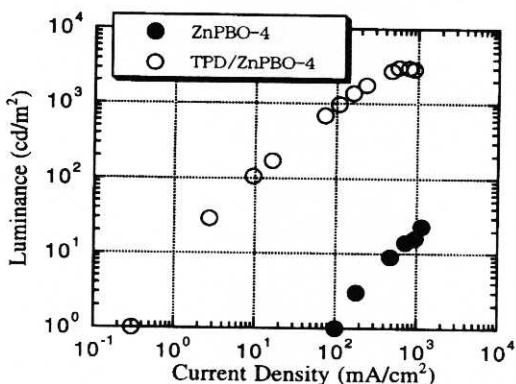


Fig. 9. Luminance-current density characteristics of the SL, SH-A type EL devices made of ZnPBO-4.

또한 Fig. 9에서 보면 단층형 EL소자의 최고

회도는 전류밀도 1,150 mA/cm²에서 23 cd/m²로 낮게 나타났으나, 이중형(SH-A)의 경우는 전류밀도 575 mA/cm²에서 3,100 cd/m², 최대 발광효율은 0.66 lm/W로 우수하게 나타내었다. 이 결과는 ZnPBO-4가 전자 수송성임을 나타내는 것이며[7], 단층형(SL) EL소자의 경우 많은 전자가 hole과 재결합 없이 ITO 전극까지 이동해 오기 때문에 재결합 확률이 낮아지고, 또한 여기자와 ITO 전극간의 거리가 가까워 여기자 에너지가 ITO 전극으로 이동하기 쉽기 때문에 이중형(SH-A) 소자 만큼 높은 발광효율을 나타내지 못하였다고 판단된다. 또한 Fig. 10은 ZnPBO-5를 발광물질로 하는 이중형(SH-A) 및 3층형(DH)의 EL 소자에 대한 PL과 EL 스펙트럼을 나타낸다. 그림에서 보면 PL 스펙트럼의 피이크 파장은 484 nm이고, SH-A형 EL 스펙트럼의 피이크 파장은 약 489 nm, DH형 EL 스펙트럼의 피이크 파장은 491 nm로 모두가 거의 일치하고 있는데 이것은 소자의 발광이 ZnPBO-5에서 일어남을 시사하는 것이다[20]. 또한 Fig. 11에서 보면 ZnPBO-5를 발광물질로 한 이중형(SH-A) EL 소자의 최고 회도는 전류밀도 1250 mA/cm²에서 1715 cd/m², 최고 발광효율은 0.47 lm/W, 3층형(DH)의 경우는 전류밀도 30 mA/cm²에서 최고 회도는 425 cd/m², 최대 발광효율은 0.84 lm/W를 보였다. 비록 DH형의 발광효율이 SH-A형보다 높지만 최고 회도는 낮게 나타내었는데, 이는 DH형의 경우 전자와 정공의 재결합 확률은 향상되지만 전자 수송층인 OXD-7의 용점이 낮아 보다 고전압을 인가하면 박막이 쉽게 파괴되기 때문에 SH-A형 만큼의 발광회도를 보여주지 못하였다고 판단된다. 이상에서 살펴본 바와 같이 발광층으로 아연 킬레이트 착체인 ZnPBO-4와 ZnPBO-5를 TPD와 적층한 SH-A형 및 DH형 디바이스의 경우 EL 과 PL 스펙트럼은 잘 일치하고 있는데, 이것은 발광물질이 정공 수송층으로 사용한 TPD와 exciplex를 형성하지 않고 모노머로부터 발광이 일어났다는 것을 확인할 수 있는 것이다. 또한 아연 킬레이트 착체는 전자 수송성이 우수하고 용점이 높게 나타났으며, 진공증착된 박막을 전자 현미경(배율 1000배)으로 관찰한 결과 착체 박막에서 결정화는 보이지 않고 막질이 양호한 비정질을 형성하였다. 특히 정공 수송재료인 TPD와 적층으로 제작한 EL 디바이스의 경우 두 물질은 모두 고회도의 청색과장을

갖는 발광이 얻어졌다.

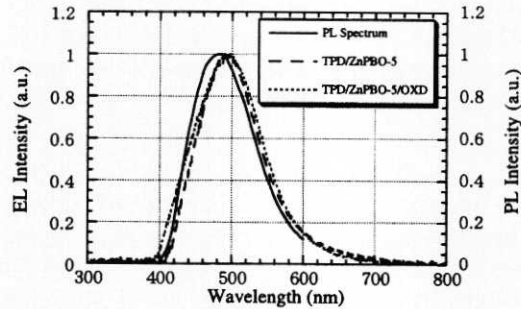


Fig. 10. PL, and EL spectra of the SH-A, DH type EL devices made of ZnPBO-5.

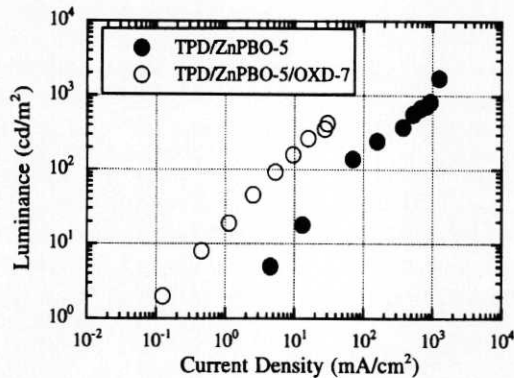


Fig. 11. Luminance-current density characteristics of the SH-A, DH type EL devices made of ZnPBO-5.

4. 결 론

본 실험에서는 Bis[2-(*o*-hydroxyphenyl)naphto[1,2]oxazolato ligands를 갖는 아연 킬레이트 화합물, ZnPBO-4 와 그 유사체 ZnPBO-5를 합성하였으며, 이것을 발광재료로 하는 SL형, SH-A형 및 DH형의 EL 소자를 제작하고 PL 및 EL 스펙트럼 등의 광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 발광층으로 아연 킬레이트 착체를 TPD와 적층한 SH-A형의 소자는 EL과 PL 스펙트럼

이 잘 일치하였으며, 따라서 두 물질은 모두 exciplex를 형성하지 않고 자체에서 청색발광이 얻어짐을 알 수 있었다.

2. 아연 킬레이트 착체는 전자 수송성이 우수하고 용점이 높게 나타났으며, 진공증착된 EL 디바이스의 박막은 대기중에서도 막질이 양호한 비정질을 형성하였다.
3. 정공 수송 재료인 TPD와 적층으로 제작한 경우 양호한 EL 특성을 나타내었으며, 특히 전자의 양호한 주입과 이들의 재결합 확률의 증가에 의해 ZnPBO-4의 최고 휘도는 SH-A형에서 $3,100 \text{ cd/m}^2$, 최고 발광효율은 0.66 lm/W , ZnPBO-5는 SH-A형의 최고 휘도는 $1,715 \text{ cd/m}^2$, 최고 발광효율은 0.47 lm/W 를 나타내었다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269 (1988).
3. Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812 (1992).
4. A. Higuchi, H. Inada, T. Kobada, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **3**, 549 (1991).
5. E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8808 (1996).
6. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
7. J. Kido and Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, **10**, 963 (1997).
8. S. Tokito, Y. Taga, and T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **91**, 49 (1997).
9. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
10. Y. Yang, Q. Pei, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **79**, 934 (1996).
11. D. U. Kim, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polymer*, **36**, 2481 (1995).

12. Y. Hamada, T. Sano, H. Fujii, Y. Nishio, and H. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3338 (1997).
13. Y. Kunugi, I. Tabakovic, A. Canavesi, and L. L. Miller, *Synth Met.*, **89**, 227 (1997).
14. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
15. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993).
16. J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
17. S. A. VanSlyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2180 (1996).
18. E. Aminaka and T. Tsutsui, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **413**, 91 (1996).
19. D. Zou, M. Yahiro, and T. Tsutsui, *Synth Met.*, **91**, 17 (1997).
20. H. S. Kim, M. Era, and T. Tsutsui, *Kor. Polym. J.*, **6**, 231 (1998).
21. H. S. Kim, S. H. Noh, and T. Tsutsui, *Kor. Polym. J.*, **7**, 18 (1999).
22. H. Becker, H. Spreitzer, E. Kluge, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **12**, 42 (2000).
23. H. K. Shim, T. Ahn, H. Y. Lee, and J. I. Lee, *Kor. Polym. J.*, **9**, 116 (2001).
24. C. H. Lee, S. W. Kim, and S. Y. Oh, *Polymer(Korea)*, **26**, 543 (2002).