

## Hybrid LED용 적색 유기형광체의 합성 및 특성 연구

이승민<sup>1</sup>, 정연태<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> 부경대학교 LED융합공학전공  
<sup>2</sup> 부경대학교 융합디스플레이공학과

### Synthesis and Characterization of Red Organic Phosphor for Hybrid LED

Seung Min Lee<sup>1</sup> and Yeon Tae Jeong<sup>1,2,a</sup>

<sup>1</sup> Department of LED Convergence Lighting for Shipbuilding, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

<sup>2</sup> Department of Display Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received September 30, 2016; Revised October 27, 2016; Accepted November 3, 2016)

**Abstract:** We report the studies on the red organic phosphor by using perylene bisimide derivatives. Even though perylene bisimide derivatives have excellent thermal stability and luminous efficiency, they have low solubility in organic solvents. In this research, modified perylene bisimide derivative, N,N'-Bis(4-bromo-2, 6-diisopropylphenyl)-1, 6, 7, 12-tetraphenoxyperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxyl bisimide (**1C**), has been prepared by the reaction of phenol with N,N'-Bis(4-bromo-2, 6-diisopropylphenyl)-1, 6, 7, 12-tetrachloroperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxyl bisimide (**1B**) in presence of DMF, at 70°C. The synthesized (**1C**) was characterized by using <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV/V is spectroscopy, and TGA. The absorption and emission of (**1C**) was shown at 576 nm and 610 nm in UV/V is spectrum. In TGA thermogram, (**1C**) showed good thermal stability without significant weight loss to 220°C. And in the solubility analysis, (**1C**) with phenoxy group showed the good solubility in general organic solvents. The blended films of (**1C**) with PMMA (polymethyl methacrylate) at different weight % concentration such as 10, 5, 1 weight % have been prepared. The blended film was shown at 616 nm when monitored at 450 nm in PL emission spectra.

**Keywords:** Organic phosphor, Hybrid LED, Perylene bisimide, Solubility characteristics, Thermal stability, PMMA film.

#### 1. 서 론

LED (light emitting diode)는 친환경, 저전력 소비, 우수한 발광효율 등의 장점이 있어 핵심 광원으로 각종 조명, 디스플레이, 조선해양, 의료 등 다양한 산업 분야에서 활발히 활용되고 있다. 대부분의 조명용 LED

는 백색광이 요구되며, 이러한 백색광 LED를 구현하기 위하여 몇 가지 방법이 이용되고 있다. (a) 빛의 삼원색의 LED를 조합하여 백색광을 구현하는 방법. (b) UV-LED chip에서 방출되는 높은 에너지의 광을 형광체가 흡수하여 삼원색을 발광하여 백색을 구현하는 방법. (c) GaN (gallium nitride) 계열의 Blue LED chip과 YAG계 형광체인 노란색을 이용하여 백색을 구현하는 방법이 있다. (b), (c)의 방식은 down-conversion유형을 사용하여 백색광을 구현하며, 일반적으로 이 방식에 무기형광체가 사용되어 왔다 [1]. 하지만 무기형광체를 사용하여 백색광을 구현하는 방식

a. Corresponding author; ytjeong@pknu.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 높은 제조 단가, 대량 생산에 부적합한 제조 공정 등의 문제점이 있다 [2]. 이러한 무기형광체 이용의 단점으로 무기형광체 대신에 유기형광체를 이용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 유기형광체는 다양한 구조를 설계하여 합성할 수 있으며, 용해도 특성이 무기형광체에 비교하여 우수한 장점을 갖지만 열 안정성이 무기형광체에 비교하여 나쁜 단점을 갖고 있다.

최근에 많은 연구가 되고 있는 perylene bisimide 유도체들은 높은 열 안정성, 높은 발광효율 등의 좋은 특성을 갖는 것으로 보고되어 있다 [3]. 이러한 좋은 특성을 갖는 perylene bisimide의 구조를 폴리스타이렌 고분자 구조에 도입하여 blue LED와 유기형광체를 사용하는 down-conversion 유형인 hybrid LED에 적색 유기형광체로 사용이 보고되어져 있다 [4].

Hybrid LED용 유기형광체로 사용이 가능한 저분자 perylene bisimide 유도체들은 열 안정성 특성은 우수하지만 유기 용매에 대한 용해도 특성이 다소 떨어지는 성질을 나타내었다 [5].

이와 같은 연구 보고와 열 안정성과 용해도 특성이 우수한 저분자 적색 유기형광체의 구조를 설계하여 합성하고자 하였다 [6,7]. Perylene bisimide의 기본적인 구조의 bay 위치에 phenoxy기를 도입하여 유기 용매에 대한 용해도를 높이고, 흡수파장 영역을 장파장 이동시켜 hybrid LED용 적색 유기형광체를 개발하고자 하였다. 또한 일반적으로 분자량이 커지면 열 안정성이 증가하고, 원자량이 큰 원자가 존재하면 스핀-오비탈 커플링에 의하여 발광효율이 증진되는 원리를 이용하여 perylene bisimide의 imide 구조에 있는 벤젠 고리에 원자량이 큰 브롬을 도입하여 열 안정성과 발광효율을 증진시키고자 시도하였다 [8].

이렇게 합성한 perylene bisimide 유도체에 대하여 열 안정성, 발광특성 및 유기 용매에 대한 용해도를 측정하여 hybrid LED용 적색 유기형광체로서의 응용 가능성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

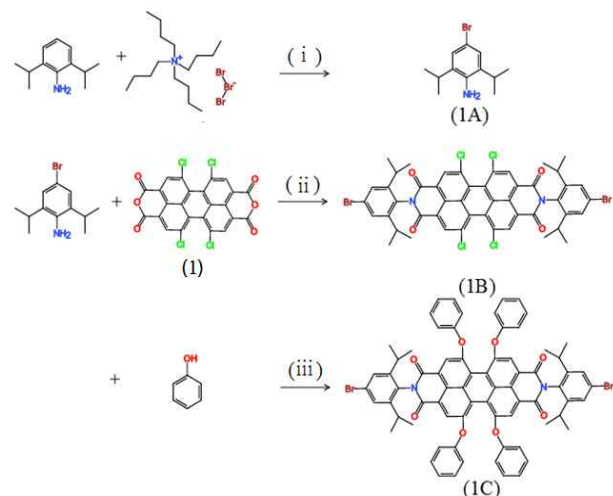
### 2.1 시약 및 분석기기

1, 6, 7, 12 - Tetrachloroperylene - 3, 4, 9, 10 - tetracarboxylic dianhydride는 Alibaba사에서 구입하여 사용하였고, Tetra-n-butylammonium tribromide, phenol은 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였고,

PMMA (polymethyl methacrylate)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. FT-IR spectrum 측정을 위한 기기는 Thermo사의 Licolet 380를 사용하였고, UV/VIS spectrophotometer 측정은 Shimadzu사의 UV-2450를 사용하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum 측정은 JEOL사의 JNM ECP-400기기를 사용하였고, TGA 분석을 위한 기기는 PERKIN-ELMER사의 TGA 7을 사용하였다. PMMA 필름의 emission & absorption spectrum은 HITACHI사의 F-4500기기를 사용하여 측정하였고 색차분석은 Konica Minolta사의 CS-100A를 사용하였다.

### 2.2 Bromo-perylene bisimide 형광체의 합성

Perylene bisimide 적색 유기형광체의 전체적인 합성 과정을 아래 그림 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** Synthetic pathway to N, N'-Bis(4-bromo-2, 6-diisopropylphenyl)-1, 6, 7, 12-tetraphenoxyperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxyl bisimide; (i) calcium carbonate, methanol, 25°C, 12 h, (ii) propionic acid, 120°C, 48 h, and (iii) potassium carbonate, DMF, HCl, 70°C, 24 h.

#### 2.2.1 4-Bromo-2, 6-diisopropylaniline (1A)의 합성

참고문헌 [9]에 따라 tetra-n-butylammonium tribromide (3.43 g, 7 mmol), calcium carbonate (3 g)을 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 2, 6-diisopropylaniline (1.26 g, 7 mmol)과 용매로 methanol (10 mL)을 첨가하여 상온에서 12시간 교반 하면서 반응을 진행했다. 반응이 완료된 후, 감압 필터

를 이용하여 침전물을 걸러내어 완전히 제거했다. 여과물을 물과 ethyl acetate로 추출하여 유기층을 분리한 뒤, 회전증발기로 ethyl acetate를 완전히 제거하여 점성이 있는 생성물(1.73 g, 6.7 mmol)을 얻었다. (yield: 62.5%)

### 2.2.2 N,N'-Bis(4-bromo-2, 6-diisopropylphenyl)-1, 6, 7, 12-tetrachloroperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxyl bisimide (1B)의 합성

1,6,7,12-Tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (0.53 g, 1 mmol), 4-bromo-2,6-diisopropylaniline (1.3 g, 5 mmol)을 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매로 30 ml의 propionic acid를 첨가하여 용해시킨 후에 argon 분위기로 120°C에서 48시간 반응을 진행했다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 뒤, 반응혼합물에 물 50 mL를 첨가하여 생성된 침전물을 필터를 이용하여 분리하였다. 고체 생성물을 완전히 건조한 후에 hexane : ethyl acetate (EA) 혼합용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 생성물(0.27 g, 0.27 mmol)을 얻었다. (yield: 27%, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.18(d, 24 H) 2.7(septet, 4 H), 7.47(s, 4 H), 8.76(s, 4 H))

### 2.2.3 N,N'-Bis(4-bromo-2, 6-diisopropylphenyl)-1, 6, 7, 12-tetraphenoxyperylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxyl bisimide (1C)의 합성

1B (0.5 g, 0.5 mmol), phenol (0.47 g, 5 mmol), potassium carbonate(0.35 g, 2.5 mmol)를 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응 용매로 40 ml의 DMF를 첨가한 후에 argon 분위기로 70°C에서 24시간 반응을 진행했다. 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후에 100 ml의 2N hydrochloric acid에 넣어 2시간 동안 교반을 수행하여 침전물을 생성시켰다. 묽은 산 수용액에 생성된 침전물을 감압필터를 이용하여 분리하고 이렇게 분리한 생성물을 완전히 건조시켜 순수한 생성물(0.35 g, 0.28 mmol)을 얻었다. (yield: 56%, FT-IR: 2,963 (C-H, aromatic), 1,743 (C=O), 1,665 (C=C), 1,287 (C-N), 668 (C-Br) cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.18 (d, 24 H), 2.7 (septet, 4 H), 6.95 (d, 8 H), 7.11 (t, 12 H), 7.37 (s, 4 H), 8.25 (s, 4 H))

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Bromo-perylene bisimide 형광체의 용해도 특성

Hybrid LED 방식에서 유기형광체는 플라스틱 확산판에 도포되어 사용되므로 유기 용매에 어느 정도의 용해도를 가져야 한다. 이런 연유로 개발한 bromo-perylene bisimide 형광체를 몇 가지 유기용매에 대한 용해도를 측정하였다. 일반적인 유기용매인 클로로포름, 메탄올, 에틸아세테이트, 디메틸포름아이드에 대한 bromo-perylene bisimide 형광체의 용해도 측정 결과를 아래 표 1에 나타내었다. perylene의 bay 위치에 치환기를 갖지 않는 기존의 perylene bisimide는 평면구조를 가져 용매에 대한 용해도가 나쁜 성질을 나타내지만 bay 위치에 덩치가 큰 phenoxy기를 도입한 1C의 경우에는 perylene의 평면구조가 깨져 용매 침투가 용이하게 되어 용해도가 증진되는 것으로 생각한다. Bromo-perylene bisimide 1C는 메탄올을 제외한 모든 유기용매에서 5 wt% 이상의 우수한 용해도 특성을 표 1에서 확인할 수 있다.

**Table 1.** Solubility of bromo-perylene bisimide in organic solvents. (● : ≥5 wt% , ○ : 3~5 wt% , △ : 1~3 wt% , × : <1 wt%)

Perylene	Chloroform	Methanol	EA	DMF
1	△	×	△	△
1B	●	△	○	○
1C	●	○	●	●

### 3.2 Bromo-perylene bisimide 형광체의 열적 특성

형광체의 열 안정성은 조명 장치가 사용될 때 고유의 밝기와 색상을 유지하는 특성을 가리키는 것으로, 장시간 사용되는 장치에서 중요한 평가 항목이다. 그러나 유기형광체는 유기물을 재료로 하기에 무기물을 재료로 하는 무기형광체에 비교하여 열 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 그러므로 유기형광체가 hybrid LED에 사용되기 위해서는 높은 열 안정성이 요구된다.

Bromo-perylene bisimide 1C의 분말 자체의 열 안정성을 측정하기 위하여 열중량분석 (TGA)을 수행하였으며, 얻어진 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2에서 볼 수 있듯이 220°C에서 약 5 wt%의 중량 감소가 일어나고 난 후에는 430°C까지 거의 중량

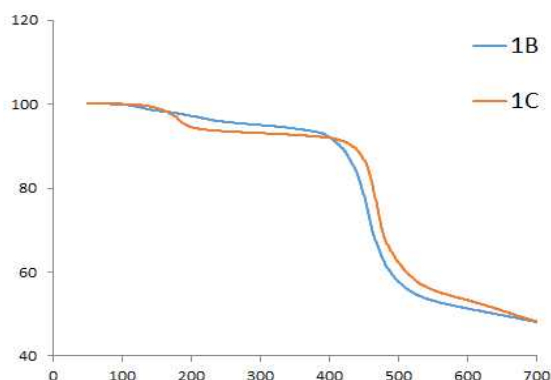


Fig. 2. TGA thermograms of bromo-perylene bisimide.

감소가 없는 것으로 나타났다. perylene의 bay 위치에 phenoxy 치환기를 도입함으로써 bay 위치에 Cl 치환기를 갖는 bromo-perylene bisimide 1B와 비교하여 용해도는 증진되지만 열 안정성은 약간 감소하는 결과를 보였다. 그러나 bromo-perylene bisimide 1C도 220°C까지는 현저한 중량 감소가 없을 정도로 우수한 열 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다. Bromo-perylene bisimide 1C의 이러한 열 안정성은 perylene이 많은 벤젠 고리를 갖는 방향성 구조이며 imide의 벤젠 고리에 원자량이 큰 브롬의 도입으로 분자량 증가에 의한 영향인 것으로 추정한다.

### 3.3 Bromo-perylene bisimide 형광체의 분광 특성

Bromo-perylene bisimide 1B, 1C를 MC (methylene chloride) 용매에 20 ppm 농도로 녹여 UV/Vis 스펙트럼을 측정하여 그림 3에 나타내었다.

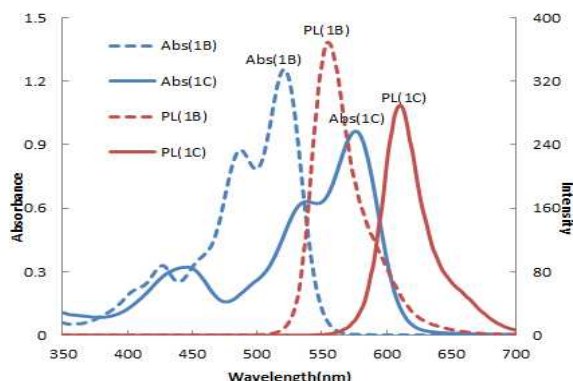


Fig. 3. UV/Vis absorptions and PL spectra of 1B and 1C in methylene chloride.

Table 2. The optical properties of bromo-perylene bisimide.

	Max.Absorption peak (nm)	Max.PL peak (nm)
1B	521	554
1C	576	610

그리고 얻어진 중요한 결과를 표 2에 나타내었다. 합성된 1C는 perylene bisimide 기본적인 구조의 bay 위치에 phenoxy기를 도입하여 1B 형광체의 최대 흡수파장 영역 보다 55 nm 장파장 영역으로 이동하여 576 nm에서 최대 흡수파장을 나타내었다. 광발광 (PL)의 경우 610 nm에서 최대 발광파장을 나타내어 적색 유기형광체로 활용될 수 있음을 확인하였다.

### 3.4 Bromo-perylene bisimide 형광체의 필름 제조 및 특성분석

Hybrid LED 방식에서 유기형광체를 광학 특성이 우수한 PMMA (polymethyl methacrylate, Mw ~ 350,000)를 바인더로 사용하여 플라스틱 확산판에 도포하여 사용한다. 이 때문에 hybrid LED용 형광체는 형광체 자체의 열 안정성도 중요하지만 PMMA 필름 안에서의 열 안정성과 분광 특성이 중요하다. 따라서 합성한 bromo-perylene bisimide 1C를 넣은 PMMA 필름을 참고문헌 [2,10]에 따라 제조했다.

합성한 1C 화합물(10 wt%, 5 wt%, 1 wt%, 0.01 g, 0.005 g, 0.001 g)과 PMMA(0.09 g, 0.095 g, 0.099 g)를 EA(ethyl acetate 9.9g) 용매에 1 wt% 용액으로 만들었다. 미리 준비한 silicon wafer 위에 drop casting 방식으로 필름을 코팅하고 100°C hot plate 위에 10분간 건조시킨 후, 핀셋으로 silicon wafer 위에 코팅된 필름을 떼어내었다.

유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름의 분광 특성을 관찰하기 위하여 Hitach사의 F-4500을 이용하여 흡수, 발광스펙트럼을 측정하여, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름은 590 nm에서 최대 흡수파장을 나타내었고, 본 연구에서 개발하는 적색형광체는 blue LED와 적색형광체를 사용하는 down-conversion 방식의 hybrid LED에 사용할 목적이기 때문에 1C를 첨가한 PMMA 필름(10, 5, 1 wt%)을 blue 영역인 450 nm 파장의 광으로 여기시켜 발광스펙트럼을 얻었다. 그림 4에서 확인할 수 있는 것으로 최대 발광파장은 616 nm이며 발광영역은 550~750 nm 파장영역을 나타내어 적색 유기형광체로 활용될 수 있음을 확인하였다.

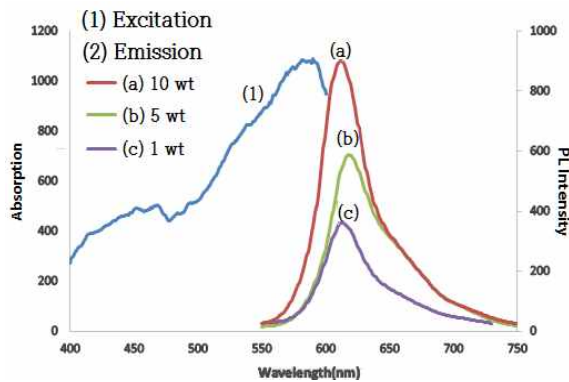


Fig. 4. PL emission and Excitation spectra of 1C in blended thin films with PMMA .

### 3.4.1 PMMA film 내에서 1C의 열 안정성

합성한 1C 화합물(10 wt%, 0.01 g)과 PMMA(0.09 g)를 EA(ethyl acetate 9.9 g)용매에 1 wt% 용액으로 만들어 drop casting 방법으로 유리판에 코팅하였다.

PMMA 필름이 코팅된 유리판을 100°C 항온 oven에 넣고, 색차계를 이용하여 시간에 따른 색차값( $\Delta E$ ) 변화를 측정하여 PMMA 필름 내에서의 1C의 열 안정성을 측정하였다. 이 실험에서 얻은 결과를 표 3에 나타내었다.

유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름은 1~5시간까지는 색차값이 작게 나타내어 우수한 열 안정성을 보였지만, 15시간 이후에는 색차값의 차이가 크게 나타나는 것을 확인 하였다.

Table 3. Color difference values of 1C in PMMA film.

	Time (h)	x	y	Y	$\Delta E$
1C	0	0.446	0.346	3.01	
	1	0.448	0.346	2.99	0.60
	3	0.452	0.349	3.00	0.91
	5	0.449	0.349	2.68	1.44
	7	0.455	0.345	3.04	1.58
	10	0.460	0.350	2.73	1.82
	15	0.451	0.344	3.38	2.27

## 4. 결론

열 안정성과 분광특성이 우수한 것으로 보고된 perylene 기본 구조인 1, 6, 7, 12-tetrachloroperylene-

3, 4, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride를 4-bromo-2, 6-diisopropylaniline을 반응시켜 imide의 벤젠 고리에 브로민을 도입한 1B를 합성하였고, 합성한 1B의 bay 위치에 phenoxy 치환기를 도입하여 유기용매에 대한 용해도를 높이고, 흡수파장 영역을 장파장으로 이동시켜 hybrid LED용 적색 유기형광체로 1C를 합성하였다. 합성한 bromo-perylene bisimide 1C를  $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 이용하여 구조를 확인하고, 열 안정성, 용해도, 발광특성을 조사하였다.

Bromo-perylene bisimide 1C는 일반적인 유기용매인 클로로포름, 메탄올, 에틸아세테이트, 디메틸포름아마이드에서 3 wt% 이상의 우수한 용해도 특성을 나타내었다. 열중량분석(TGA)을 수행하여 얻어진 결과는 열 안정성이 1C가 1B에 비해 약간 감소하는 결과를 보였지만 220°C 까지 약 5 wt%의 중량 감소가 일어난 뒤, 430°C 까지 거의 중량 감소가 없는 우수한 열 안정성을 나타내었다. 그리고 UV/Vis spectrum 분석을 통하여 imide 구조의 벤젠 고리에 원자량이 큰 브롬의 도입으로 발광효율이 향상된 것도 확인 할 수 있었다.

Bromo-perylene bisimide 1C를 hybrid형 LED용 적색 유기형광체로 사용할 수 있는지 알아보기 위하여 유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름을 제조하여 열 안정성 및 분광특성을 분석하였다. 450 nm의 blue광으로 여기 시킨 경우에 최대 발광파장이 616 nm인 적색 발광을 나타내어 적색형광체로 활용될 수 있음을 확인 하였다. 하지만 PMMA 필름 내에서 1C의 열 안정성은 다소 떨어지는 것을 확인하였다. 본 연구를 통하여 perylene bisimide 유도체가 hybrid LED용 유기형광체로 사용 가능성을 확인하였으며, 앞으로 열 안정성을 증진시키는 연구를 계속 수행하고자 한다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 수송기기 특화조명 핵심 기술개발 전문인력양성사업(과제번호 : N0001363, 조선·해양플랜트·해양환경 LED융합조명 핵심기술개발 전문인력양성)으로 지원된 연구임.

## REFERENCES

- [1] G. Singh and D. S. Mehta, *J. Opt.*, **15**, 2040 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2040-8978/15/2/025710>]
- [2] S. B. Raut, S. J. Dhoble, and R. G. Atram, *Adv. Mat.*

- Lett*, **2**, 373 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.5185/amlett.2011.3075am2011>]
- [3] J. Choi, C. Sakong, J. H. Choi, C. Yoon, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **90**, 82 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.11.006>]
- [4] E. Kozma, W. Mroz, and F. Galeotti, *Dyes and Pigment*, **114**, 138 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.11.009>]
- [5] Z. Yuan, J. Li, Y. Xiao, Z. Li, and X. Qian, *J. Org. Chem.*, **75**, 3007 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jo100231j>]
- [6] K. Baek and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 140 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.2.140>]
- [7] K. S. Park and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 398 (2011). [DOI: [10.4313/JKEM.2011.24.5.398](https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.5.398)]
- [8] C. Fan and C. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6439 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CS00110A>]
- [9] P. Wehrmann and S. Mecking, *Oranometallics*, **27**, 1399 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1021/om700942z>]
- [10] W. G. Choi and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 528 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.7.528>]
- [11] C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, and J. Jiang, *J. Org. Chem*, **72**, 2402 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jo062150j>]