단 신

개선된 적색 형광색소의 합성과 유기 EL 소자적용 특성분석

한기종 · 계광열*
아주대학교 분자과학기술학과
(2004. 10. 12 접수)

Synthesis and Characterization of Novel Red Fluorescent Materials for Organic Electroluminescent Display

Ki-Jong Han and Kwang-Yol Kay*

Department of Molecular Science and Technology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea
(Received October 12, 2004)

주제어: 형광색소, 전기발광, 소자, 효율

Keywords: Fluorescent Materials, Electroluminescence, Device, Efficiency

유기 전기발광(Electroluminescence, EL)은 유기물 박막에 전자와 정공을 주입하여 여기자를 형성시켜 이 여기자로부터 유기물 특성에 따른 특정파장의 빛이 발생하는 현상으로, 1963년 Pope¹ 등에 의해 처음 발견되었으며, Tang² 등이 Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline)-aluminum)와 TPD(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-di-amine)를 이용하여 발광층과 전하수송층을 적층한 구조의 소자를 만들어 저전압 구동의 보다 개선된 효율과 안정성을 보이는 유기 EL 소자를 발표한 이후, 단분자 형광색소 및 공액 길이를 조절한 고분자합성을 통한 유기 EL 연구가 활발하게 진행되고있다.

발광층용의 단분자 형광색소는 host용 물질과 guest용 물질로 분류되는데, host용 또는 guest용 물질만으로도 빛을 낼 수 있으나, 효율과 휘도가 매우 낮고 분자들끼리 self-packing 현상 때문에 각 색소의 고유한 특성이 아닌 excimer 특성이 함께 나타나게 되므로 이상적인 구조는 host에 guest를 도핑하여 발광층을 만드는 것이다. 적색 발광층의 경우 밴드갭(band-gap)이 작아 녹색발광 host 물질에 적색 형광색소를 소량 도핑하여 사용한다. 적색 발광을 위한 host 색소로는 안정성이 잘 알려진 Alq₃를 주로 사용하고 도핑용 적색

형광색소로는 이전부터 laser용 색소로 사용되어왔던 DCM(4-(dicyanomethylene)-4H-pyrans)계열의 색소가 높은 휘도를 나타내면서 색순도가 좋아 많이 사용되고 있지만 분자구조상의 문제점으로 수명이 만족스럽지 못한 단점이 있다. 이런 약점을 극복하기 위해 적색 형광색소 외에 rubrene과 α -NPD(4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl)를 guest로서 같이 증착하여 효율과 수명을 개선시킨 연구가 보고된 바 있다.³ 소자특성을 개선하기 위한 화학구조 개선연구의 일환으로 host 내에서 dopant 색소들의 농도가 증가함에 따라 guest 분자들간의 상호작용으로 휘도와 효율이 저하되는 농도소광 현상⁴을 개선하기 위해 공간방해를 일으킬 수 있는 기능기를 도입하기도 하였다.⁵

본 연구에서는 유기 EL의 적색 발광층용 guest 형광색소로서 농도소광 현상을 개선시킬 목적으로 DCM 계열의 기본화학구조는 유지하면서 공간방해 효과를 일으킬 수 있는 dimethylmethylene기와 benzyl기를 갖는 hetero 고리 성분이 도입된 하기 구조의 적색 형광색소를 디자인, 합성하여 분광학적 방법으로 물리화학적 특성들을 규명하였고 유기EL 소자에 적용하여 전기발광 특성을 조사하였다.

1 R = CH₃

2 R = Ph

실 험

시약 및 기기. 합성에 사용한 시약들은 Aldrich사의 제품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. TLC 판은 Merck사의 60 F254를 사용하였고 화합물 정제시 사용한 column chromatography 는 Merck의 230-400 mesh silica-gel을 사용하였다. ¹H NMR 과 ¹³C

NMR(operation at 100MHz) data 는 Jeol JNM-ECF 400 MHz NMR Spectrometer를 사용하여 얻었고, IR data 는 Jasco FT/IR-410 Spectrophotometer를 사용하여 얻었으며 Absorption data는 HP사의 HP-8453 UV/Vis Spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 적색 형광색소를 발광층에 guest 물질로 적용한 소자의 특성 분석은 Photoresearch사의 PR650 Spectrometer와 Keithley 306 Source Measure Unit을 사용하였다.

합성 Scheme

앞의 합성 Scheme 에서 화합물 (5)는 문헌에 보고된 방법^{6,7}으로 합성하여 사용하였고 화합물 (4)는 Aldrich로부터 구입하였으며 나머지는 Chen⁸등의 방법을 응용하여 다음과 같은 합성법을 확립하여 얻었다.

2-Methoxy-N-(3-methylbut-2-enyl)aniline(8)의 합성

250 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기에서 *o*-anisidine (12.32 g, 100 mmol)과 K₂CO₃ (6.91 g, 50 mmol) 및 DMF (100 mL)를 투입하고 0 °C 내지 5 °C로 냉

각시킨다. 1-chloro-3-methyl-2-butene (5.2 g, 50 mmol)을 1시간동안 천천히 투입한 후 그 온도에서 1시간 더 교반하면서 반응시켰다. 반응 혼합물을 200 mL의 불에 투입하고 n-hexane 200 mL를 가하여 유기 층을 분리하고 유기 층에 $MgSO_4$ 를 가하여 불을 제거한 후 유기용매를 감압 증류하였다. 생성물을 flash column chromatography(SiO_2 , ethyl acetate : hexane=1 : 10)로 정제하여 oil형태의 화합물 (8)을 얻었다. (7.6 g, yield 40%)

1H -NMR($CDCl_3$) δ 6.87(t, $J=7.5$ Hz, 1H), 6.76(d, $J=7.9$ Hz, 1H), 6.59-6.70(m, 2H), 5.36(t, $J=6.6$ Hz, 1H), 4.13(broad, 1H), 3.83(s, 3H), 3.70(d, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.75(s, 3H), 1.71(s, 3H)

8-Methoxy-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (7)의 합성

100 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기에서 methanesulfonic acid (50 mL)를 투입하고 0 °C 내지 5 °C로 냉각한 후, 교반하면서 앞에서 합성한 화합물 (8) (4.95 g, 25.9 mmol)을 30분 동안 투입하며 반응시켰다. 그 후 ice-bath를 제거하고 가열하여 내부온도 100 °C에서 10시간 동안 반응을 시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각 후, 200 mL의 불에 가하고 NaOH 수용액으로 중화한 다음, n-hexane 100 mL씩 2회 추출한 후 $MgSO_4$ 를 가하여 물을 제거하고 유기용매를 감압 증류하였다. 생성물을 flash column chromatography(SiO_2 , ethyl acetate : hexane=1 : 10)로 정제하여 흰색 고체 형태의 화합물 (7)을 얻었다. (3.96 g, yield 79.9%)

δ 6.84-6.90(m, 1H), 6.62(d, $J=5.3$ Hz, 2H), 4.38(broad, 1H), 3.83(s, 3H), 3.34(t, $J=5.7$ Hz, 2H), 1.77(t, $J=5.7$ Hz, 2H), 1.31(s, 6H)

1-Benzyl-8-methoxy-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline (6)의 합성

100 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기에서 DMF (50 mL), 화합물 (7) (3.96 g, 20.7 mmol), K_2CO_3 (4.35 g, 12.5 mmol) 및 benzyl chloride (7.95 g, 25 mmol)를 넣고 가열하여 100 °C에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 200 mL의 불에 가하고 n-hexane으로 추출하여 $MgSO_4$ 를 가하여 물을 제거한 후 유기용매를 감압 증류하였다. 생성물을 flash column chromatography(SiO_2 , ethyl acetate : n-hexane=1 : 10)로 정제하여 흰색 고체 형태의 화합물 (6)을 얻었다. (5.0g, yield 85.8%)

mp 66-68 °C; 1H -NMR($CDCl_3$) δ 7.50(d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.24-7.37(m, 3H), 6.89-6.98(m, 2H), 6.72(d, $J=5.8$ Hz, 1H), 4.18(s, 2H), 3.86(s, 3H), 2.99(t, $J=5.5$ Hz, 2H), 1.63(t, $J=5.5$ Hz, 2H), 1.28(s, 6H)

1-Benzyl-8-methoxy-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-6-carbaldehyde (3)의 합성

100 mL 둥근 바닥 플라스크에 DMF (50 mL)를 넣고 질소 분위기에서 0 °C 내지 5 °C로 냉각한 후 $POCl_3$ (3.3 g, 21.4 mmol)를 20분 동안 투입하였다. 화합물 (6) (5.0 g, 17.8 mmol)을 DMF 20 mL에 용해시킨 용액을 10분간 투입하고 실온에서 30분 교반한 후 가열하여 내부온도 100 °C에서 8시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각한 후 과량의 물에 가하고 sodium acetate 포화용액으로 중화시킨 후 생성된 고체를 여과하여 건조하였다. 생성물을 flash column chromatography(SiO_2 , ethyl acetate : n-hexane=1 : 4)로 정제하여 흰색 고체 형태의 화합물 (3)을 얻었다. (3.2 g, yield 58.1%)

mp 96-98 °C; FT-IR (KBr) : $\nu=3030, 2970.87, 2928.16, 1669.90, 1596.12, 1557.58, 1520, 1450, 1415, 1385, 1360, 1290, 1265, 1150$ cm^{-1} ; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ 9.78 (s, 1H), 7.20-7.45 (m, 7H), 4.53 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.14 (t, $J=5.9$ Hz, 2H), 1.66 (t, $J=5.9$ Hz, 2H), 1.30 (s, 6H)

직색 형광색소 (1)의 합성

200 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기에서 isopropyl alcohol (70 mL)과 electron acceptor 성분분자 (4) (1.72 g, 10 mmol), electron donor 성분분자 (3) (3.09 g, 10 mmol) 및 piperidine (1.0 g, 12 mmol)을 투입하고 가열하여 18시간 동안 환류시켰다. 그 후 내부 온도 50 °C 내지 60 °C로 냉각하여 그 온도에서 여과하고 메탄올로 세척, 건조하여 주황색 고체의 형광색소 (1)을 얻었다. (3.9 g, yield 85.0%)

mp 279.6 °C (from DSC); FT-IR (KBr) $\nu=3062, 3023, 2961, 2933, 2210, 2190, 1657, 1556, 1506, 1447, 1415, 1369, 1248, 1210, 1182, 1160, 1070, 969, 926, 867, 737, 702$ cm^{-1} ; 1H -NMR($CDCl_3$) δ 7.24-7.46 (m, 6H), 7.11 (s, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.65 (s, 1H), 6.55 (d, $J=11.8$ Hz, 1H), 6.52 (s, 1H), 4.41 (s, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.08(t, $J=4.3$ Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.65 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 1.30(s, 6H); ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ 161.7, 160.1, 156.4, 151.4, 140.2, 139.7, 139.4, 138.9, 137.5, 128.2, 127.0, 125.8, 121.1, 115.4, 114.1, 106.9, 106.3, 105.9, 58.0

57.9, 44.9, 34.9, 32.7, 30.8, 19.9; UV/VIS (CHCl_3 , 10^{-5}): λ_{max} (nm) [ϵ] 466 [31299]; Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: C 77.73, H 6.31, N 9.06. Found C 77.66, H 6.39, N 9.10.

적색 형광색소(2)의 합성

200 mL 둥근 바닥 플라스크에 질소 분위기 하에서 isopropyl alcohol (80 mL), electron acceptor 성분분자 (5) (2.34 g, 10.0 mmol), electron donor 성분분자 (3) (3.09 g, 10.0 mmol) 및 piperidine (1.0 g, 12.0 mmol) 을 투입하고 가열하여 18시간 동안 환류시켰다. 그 후 내부 온도 50 °C 내지 60 °C로 냉각하여 그 온도에서 여과하고 메탄올로 세척, 건조하여 적색 고체의 형광색소 (2)를 얻었다(4.1 g, yield 78.0%).

mp 300.24 °C (from DSC); IR (KBr) 3061, 3017, 2967, 2922, 2859, 2212, 2191, 1649, 1544, 1505, 1446, 1412, 1359, 1335, 1247, 1202, 1181, 1160, 1069, 964, 908, 866, 768, 729, 705 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.88~7.94 (m, 2H), 7.27~7.65 (m, 9H), 7.15 (s, 2H), 7.11 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.65 (d, $J=15.9$ Hz, 1H), 4.42 (s, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.10 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 1.67 (t, $J=5.7$ Hz, 2H), 1.32 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 160.0, 156.1, 151.4, 139.7, 139.5, 139.1, 137.5, 132.1, 130.6, 129.3, 128.2, 127.0, 126.3, 125.8, 121.1, 115.5, 114.4, 196.9, 106.4, 104.1, 58.0, 55.7, 44.8, 34.8, 32.7, 30.8, 18.7; UV/VIS (CHCl_3 , 10^{-5}): λ_{max} (nm) [ϵ] = 481 [30623]; Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$: C 79.97, H 5.94, N 7.99. Found C 79.85, H 6.01, N 8.05.

전기발광소자 제작

진공 system에서 통상의 방법으로 2 mm×2 mm 발광면적의 소자를 제작하였다. Hamada²등이 emitting assist dopant로 사용했던 rubrene을 본 연구에서 합성한 형광색소와 함께 진공증착하여 다음구조의 소자를 제작. 그 특성을 조사하였다.

ITO/2-TNATA(250 Å)/ α -NPD(300 Å)/Alq₃: rubrene: 형광색소 (1) or (2) (400 Å, 5~8%, 2%)/Alq₃(300 Å)/LiF(15 Å)/Al(2500 Å)

결과 및 고찰

형광색소 (1)과 (2), 형광색소 (2)는 (1)에 비해 methyl 기 대신 phenyl기가 치환됨으로 인해 녹는 온도가 다소 상승하여 300 °C 이상의 용점을 나타내었고, π 전자의 공액길이가 연장됨으로 인해 UV/VIS 흡수파장

Fig. 1. UV/VIS Spectra of 1 and 2 in CHCl_3 (10^{-5} M).

Fig. 2. PL Spectra of 1 and 2 in toluene (10^{-5} M).

이 색소 (1)에 비해 약 20 nm 정도 장파장 영역으로 이동하여 481 nm에서 λ_{max} 를 나타내었다.

소자적용 시 발광 색상에 관련이 있는 형광파장 역시 약 20 nm 정도 장파장 영역으로 이동하여 581 nm에서 λ_{max} 를 나타내었다.

소자특성. 형광색소 (1)과 (2)는 column chromatography 정제 후 10^{-5} ton의 진공에서 가열하며 승화시켜 한번 더 정제하여 소자제작에 사용하였다.

발광층은 Alq₃를 host로 하여 형광색소 (1)과 (2)를 2% 도핑하며 rubrene을 emitting assist dopant로 함께 진공증착 하였는데, 형광색소 (1)을 사용한 소자의 경우 rubrene을 전체 함량비 5%가 되도록 사용하여 본 소자구조에서 효과적인 발광을 관찰 할 수 있었지만 형광색소 (2)를 사용한 소자는 rubrene 농도 5% 소자

에서 심적색을 발현하기는 하지만 발광휘도가 낮아 바람직한 소자특성을 관찰하기가 어려웠으며, rubrene 농도를 8%로 올린 후 발광휘도가 만족스런 바람직한 소자를 제작할 수 있었다. Rubrene 농도를 더 올려서 소자를 제작하는 경우, 더 이상의 발광특성 진전은 없었고 발현되는 발광색상이 오히려 황색계통으로 변화되는 경향을 관찰할 수 있었다. 형광색소 (1)과 (2)의 도핑농도는 1.5 내지 2.5% 범위에서 발광특성의 저하 없이 재현성 있는 소자특성을 보여주고 있는데, 그것은 농도소광 현상을 개선하기 위해 도입한 dimethylmethylene기와 benzyl기가 적절한 역할을 해 주고 있음을 시사하고 있다. 형광색소 (1)과 (2)를 사용한 두 소자 모두 4V에서 turn-on되어 전압을 상승 시킴에 따라 주입되는 전자와 정공이 본 소자구조에서 균형을 잘 이루며 전류밀도와 발광휘도가 점진적으로 증가하였으며, 형광색소 (1)을 사용한 소자는 인가전압 14 V에서 7400 cd/m²의 최고휘도를 나타내었고, 100 cd/m² 이상의 밝기에서 나타낸 최대발광효율은 인가전압 7.5 V의 105 cd/m²의 밝기에서 2.69 cd/A 및 1.31 lm/W였다. 이때의 CIE 색좌표는 (0.64, 0.36)으로 red색상을 발현 하였다. 형광색소 (2)를 사용한 소자의 경우 인가전압 17 V에서 16300 cd/m²의 최고휘도를 나타내었고 100 cd/m² 이상의 밝기에서 나타낸 최대발광효율은 인가전압 7V의 151 cd/m²의 밝기에서 3.16 cd/A 및 1.42 lm/W였고 그때의 CIE 색좌표는 (0.61, 0.38)이었다. PL spectrum에서 형광색소 (2)가 (1)에 비해 더 장파장에서 나타났음에도 불구하고 색좌표에서 형광색소 (1)을 사용한 소자의 발현 색상이 더 real red를 나타낸 것은 emitting assist dopant로 사용한 rubrene의 양에 따라 이 rubrene으로부터도 전기발광에 의해 발현되는 빛이 있어 색상에 영향을 받기 때문이며, 전체적인 소자의 발광 성능과 발현하고자 하는 색상의 방향 모두를 만족하는 선에서 사용량은 조절 되어야 한다. 형광색소 (2)가 (1)에 비해 용점이 20 °C 이상 높으며 DSC로 명확하게 유리전이 온도를 관찰 할 수는 없었지만 열안정성도 더 좋은 것으로 추정되며, Fig. 3에서 알 수 있듯이 인가전압 14 V 이후에도 점진적으로 발광휘도가 증가하면서 17 V까지 소자내부에서 증가된 전류밀도에 구조적 변형을 일으키지 않고 발광에 참여할 정도로 전기적 안정성도 우수함을 보여주고 있다. 반면에 형광색소 (1)을 사용하여 제작한 소자는

Fig. 3. Luminance-voltage characteristics of 1 and 2.

15 V 이후에 급격히 소자성능이 저하되는 특성을 나타냈다.

결론 및 제언

DCM 계열의 기본 화학구조에 공간향해 효과를 일으킬 수 있는 dimethylmethylene기와 benzyl기를 갖는 hetero고리 성분이 도입된 적색 형광색소를 합성하여 유기 EL 소자에 적용하여 전기발광특성을 조사한 결과, 1.5 내지 2.5%의 도핑농도 범위에서 발광특성이 저하되지 않는 재현성 있는 소자특성을 나타냄으로써 형광색소 (1)과 (2)는 전기발광소자 적용시 농도소광 현상을 어느 정도 극복할 수 있는 적색형광 색소임을 알 수 있었다. Methyl기 대신 phenyl기가 도입된 형광색소 (2)가 열안정성 및 전기적 안정성이 우수하여 전기발광소자내에서 인가전압 17 V 까지 안정된 발광특성을 유지하며 16000 cd/m² 이상의 최고휘도를 나타냈다.

이상의 본 연구에서 제작한 전기발광소자는 발광특성을 극대화 시킨 최적화된 구조는 아니며, 향후 소자를 이루는 각종의 두께조절과 정공주입층, 정공전달층 및 전자전달층등을 이루고 있는 물질들의 변화를 통해 좀더 바람직한 소자구조로 접근해 가야한다. 이런 연구의 뒷받침은 물질의 구조디자인과 합성방법의 다양화를 추구하고 있는 유기합성분야 연구자들에 의해 주도적으로 이루어져야 하는 것은 당연하며, 본 연구의 방향과 같은 맥락에서 DCM 계열의 신규 적색형광색소 구조로서 농도소광 현상을 해소할 수 있는 새로운 방안의 하나로 electron acceptor 또는 donor쪽에 chiral center를 도입하여 더 높은 도핑농도

에서도 발광소자의 효율이 저하되지 않도록 하는 연구도 향후 필요하다고 생각된다.

인 용 문 헌

1. Pope, M.; Kallan, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
2. Tang C. W.; Vanslyke S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
3. Hatwar, T. K.; Rajeswaran, G.; Shi, J.; Hamada, Y.; Kanno, H.; Takahashi, H. In *Proceedings of The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*; Hamamatsu: Japan, **2000**; p31.
4. Chen, C. H.; Tang, C. W. In *Chemistry of Functional Dyes*; Mita Press, Tokyo, Japan, **1992**; vol. 2, p 536.
5. Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J.; Klubek, P. *Macromol. Symp.* **1997**, *125*, 49.
6. Marcus, E.; Stephen, J. F.; Chen, J. K. *J. Heterocycl. Chem.* **1969**, *6*, 13.
7. Chen, C. H.; Tang, C. W.; Shi, J.; Klubek, K. P. *Thin Solid Films*, **2000**, *363*, 327.
8. Fox, J. L.; Chen, C. H. *USP 3732032*, **1988**.
9. Hamada, Y.; Kanno, H.; Tsujioka, T.; Takahashi, H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*(12), 1682.