



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2011年 2月

碩士學位論文

새로운 청색 유기발광체인  
안트라피라졸 유도체의 합성 및 특성

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

李 知 洪

새로운 청색 유기발광체인  
안트라피라졸 유도체의 합성 및 특성

Synthesis and Characterization of A New  
Blue-Light-Emitting Anthrapyrazole Derivative

2011 年 2 月 25 日

朝鮮大學校大學院

尖端部品素材工學科

李 知 洪

새로운 청색 유기발광체인  
안트라피라졸 유도체의 합성 및 특성

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.

2010 年 10 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖 端 部 品 素 材 工 學 科

李 知 洪

李 知 洪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 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 教授 柳 志 江 印

2010 年 11 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

# 목 차

LIST OF TABLES .....	IV
LIST OF FIGURES .....	V
ABSTRACT .....	VII
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 OLED .....	3
1. OLED란? .....	3
2. OLED 역사 .....	3
3. OLED 구조 .....	6
4. OLED의 발광메커니즘 .....	7
5. OLED의 분류 .....	8
가. 발광재료에 따른 분류 .....	8
나. 발광방식에 따른 분류 .....	10
다. 발광구조에 따른 분류 .....	11
라. 구동방식에 따른 분류 .....	12
6. 국내외 기술개발 현황 .....	14

가. 국내 연구동향 .....	14
나. 해외 연구동향 .....	15
<b>제 2 절 OLED의 구성 소재 .....</b>	<b>16</b>
1. 저분자 발광소재 .....	16
가. 형광 발광 재료 .....	16
나. 인광재료 .....	18
다. 녹색 발광재료 .....	18
라. 청색 발광재료 .....	19
마. 적색 발광재료 .....	20
2. 고분자 발광소재 .....	21
3. 정공주입재료 .....	22
4. 정공수송재료 .....	23
5. 전자수송재료 .....	24
6. 전자주입재료 .....	25
<b>제 3 장 실 험 .....</b>	<b>26</b>
<b>제 1 절 시약 및 기기 .....</b>	<b>26</b>
1. 시 약 .....	26
2. 기 기 .....	26

제 2 절 유도체의 합성 .....	27
1. <i>N, N'</i> -Di-(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone(DHEAP)의 합성	27
2. <i>N, N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthra pyrazolone .....	27
제 4 장 결과 및 고찰 .....	30
제 1 절 유도체 합성 및 분석 .....	30
1. <i>N, N'</i> -Di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DHEAP)의 합성 및 분석 .....	30
2. <i>N, N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthra pyrazolone(BCSPAP)의 합성 및 분석 .....	38
제 2 절 유도체의 특성 .....	46
1. DHEAP 및 BCSPAP의 열적 특성 .....	46
2. 유도체의 광학 특성 .....	49
제 5 장 결론 .....	51
참고문헌 .....	52

## LIST OF TABLES

Table 1. OLED의 역사 .....	5
Table 2. OLED의 분류별 특성 .....	8
Table 3. 저분자와 고분자의 비교 .....	9
Table 4. 형광과 인광 OLED 특성 .....	11
Table 5. PM OLED와 AM OLED 비교 .....	13
Table 6. Spectrofluorophotometer 측정시 실험 조건 .....	49

## LIST OF FIGURES

Figure 1. 유기발광다이오드 구조 .....	6
Figure 2. OLED 발광 메커니즘 .....	7
Figure 3. OLED의 발광구조 .....	12
Figure 4. 대표적인 형광 호스트 재료 .....	16
Figure 5. 대표적인 형광재료 .....	17
Figure 6. 대표적인 인광발광재료 .....	18
Figure 7. 청색 발광재료 .....	19
Figure 8. 적색 발광재료 .....	20
Figure 9. 고분자발광재료 .....	21
Figure 10. 대표적인 정공주입재료 .....	22
Figure 11. 정공수송재료 .....	23
Figure 12. 전자수송재료 .....	24
Figure 13. 전자주입재료 .....	25
Figure 14. The synthesis mechanism of <i>N, N'</i> -di-(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone ..	28
Figure 15. The synthesis mechanism of <i>N, N'</i> -(bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl) phenoxyethyl)-anthrapyrazolone .....	29
Figure 16. FT-IR spectrum of the mono- and the di-substituted 1,5-dichloroanthraquinone mixture (KBr) .....	32
Figure 17. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of the mono- and the di-substituted 1,5-dichloroanthraquinone mixture (DMSO) .....	33
Figure 18. FT-IR spectrum of the <i>N, N'</i> -di(2-hydroxyethyl) - anthrapyrazolone (KBr) .....	34
Figure 19. <sup>1</sup> H-NMR spectrum of the <i>N, N'</i> -di(2-hydroxyethyl) - anthrapyrazolone (DMSO) .....	35
Figure 20. FT-IR spectrum of the recrystallized <i>N, N'</i> -di(2-hydroxyethyl)-	

	anthrapyrazolone (KBr) .....	36
Figure 21.	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of the recrystallized <i>N,N'</i> -di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DMSO) .....	37
Figure 22.	FT-IR spectrum of the product for the synthesis of <i>N,N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl) - anthrapyrazolone at high temperature (140°C) (KBr) .....	40
Figure 23.	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of the product for the synthesis of <i>N,N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl) - anthrapyrazolone at high temperature (140°C) (DMSO) .....	41
Figure 24.	FT-IR spectrum of the mono- and the di-substituted <i>N,N'</i> -di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone mixture (KBr) .....	42
Figure 25.	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of the mono- and the di-substituted <i>N,N'</i> -di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone mixture (CDCl <sub>3</sub> ) .....	43
Figure 26.	FT-IR spectrum of the <i>N,N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (BCSPAP) (KBr) .....	44
Figure 27.	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of the <i>N,N'</i> -(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (CDCl <sub>3</sub> ) .....	45
Figure 28.	TGA thermogram of DHEAP at the heating rate of 10°C/min. ....	47
Figure 29.	TGA thermogram of BCSPAP at the heating rate of 10°C/min. ....	47
Figure 30.	DSC thermogram of DHEAP (in N <sub>2</sub> ) .....	48
Figure 31.	DSC thermogram of BCSPAP (in N <sub>2</sub> ) .....	48
Figure 32.	UV-spectra of DHEAP & BCSPAP in THF. ....	50
Figure 33.	PL spectra of DHEAP & BCSPAP in THF. ....	50

## ABSTRACT

### Synthesis and Characterization of A New Blue-Light-Emitting Anthrapyrazole Derivative

By Lee, ji hong

Advisor : Prof. Yoo, Ji kang

Department of Advanced Parts and

Materials Engineering

Graduate school of Chosun University

The potential of organic semiconductor devices for light generation has been demonstrated by the commercialization of display technologies based on organic light-emitting diode (OLED).

red & green phosphorescence OLED has been reported element having high quantum efficiency, but blue phosphorescence OLED has low efficiency so far. So, for improving property of lighting or display, it is essential that improving property of blue phosphorescence OLED. In this study, the new blue-light-emitting material, which is composed of anthrapyrazole with anthracene as main unit, was designed and synthesized.

The structure, of the anthrapyrazole compound was identified by FT-IR and NMR spectroscopy.

The light emitting characteristics and the thermal properties were characterized by UV-VIS/Fluorescence spectrophotometry and DSC/TGA, respectively. Thermo Gravimetric Analysis (TGA) revealed that the material is thermally stable upto 250°C.

The synthesized anthrapyrazole derivative exhibited deep blue fluorescence in solution. Photoluminescence (PL) spectrum recorded at room temperature exhibited a broad blue emission peak at from 410 to 465 nm ( $\lambda_{\max}=413$  nm).

# 제 1 장 서 론

21세기에 들어서면서 현대는 급속히 정보화 사회가 되어가고 있다. 인터넷의 급속한 발달로 다양한 형태의 정보전달이 가능해지고 있으며, 이를 구현해줄 수 있는 display 분야는 매우 중요한 위치를 차지하고 있다. 최근 몇 년간 liquid crystal display(LCD) 기술과 plasma display panel(PDP)의 상용화가 급속히 이루어지면서 기존의 브라운관(CRT)을 대체해 가고 있는 실정이다. 특히, 1970년대 이후부터 응용연구가 활발히 이루어졌던 LCD는 flat panel display(FPD)의 중심적인 존재가 되었다. 하지만 LCD는 flat panel display(FPD)의 중심적인 존재가 되었다. 하지만 LCD는 대형화 기술이 어렵고, 자체발광이 아닌 backlight 이용에 따른 많은 전력소모와 시야각의 한계라는 단점이 있다. 따라서 차후 LCD를 대체할 수 있는 PDP, field emission display(FED), OLED등에 대한 연구가 지속적으로 이루어지고 있으며, 이 중 가장 각광 받고 있는 것이 OLED이다.

OLED (organic light emitting diode)는 응답특성이 우수하여 동영상 구현에 적합하며 시야각이 넓고 백라이트가 필요 없는 자발광 표시 소자이며 얇은 두께로 제작이 가능하고, 휘도가 높은 면광원의 형태로 제조가 가능하여 이를 조명 및 디스플레이에 응용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[1,2,3] 특히, 인광(phosphorescence) OLED는 전자와 정공의 재결합에 의해 형성된 단일항(singlet) 여기자와 삼중항(triplet) 여기자가 모두 발광에 기여할 수 있어 높은 양자효율(quantum efficiency)의 구현이 가능하기 때문에 각광받고 있다.[4] OLED를 조명 및 디스플레이에 응용하기 위해선 효율이 높은 적색, 녹색 및 청색의 소자가 모두 개발되어야 한다.

적색 및 녹색 인광 OLED는 양자효율이 높은 소자도 보고되고 있으나[5,6], 청색 인광 OLED는 아직까지 효율이 낮기 때문에 조명 및 디스플레이 특성 향상을 위해선 청색 인광 OLED의 효율 향상이 절대적으로 필요하다. 발광색을 갖는 분자를 설계하기 위해서는 우선 적절한 conjugation 길이를 가지도록 해야 한다. 한 가지 중요한 요인으로, 우선 분자가 bulky해야 한다. 만일 분자가 안트라센처럼 납작하다면 pi-stacking 같은 분자간 상호작용으로 orbital이 겹쳐서 새로운 준위를 만들게 되고 이로써 발광효율이 낮고 기대하지 않는 색을 얻을 수 있기 때문이다. 이에, 주로  $sp^3$  혼성을 한 탄소나 규소, 질소 등을 사용하여 분자를 bulky하게 만들어 intermolecular interaction을 억제한다. 그리고 작용기, 치환기, 분자에 사용된 여러 heteroatom 등도 설계시에 충분히 고려되어야 한다. 이는 분자의 안정성이나 궤도함수 준위에 영향을 미칠 수 있기

때문이다. 또한 결정성이 없어야 한다. 즉, 무정형이어야 한다. 결정성이 있다면, 가열되었다가 냉각되었을 때, 결정을 형성하여 crack이 생기기 때문이다. 그러므로 높은 전압의 소자로부터 발생하는 Joule 열을 견디기 위해서는 높은 열 안정성 즉, 높은 유리전이온도 ( $T_g$ ) 및 열 분해온도 ( $T_d$ )를 가져야 한다. 따라서, 본 연구에서는 청색 발색단을 갖는 안트라센(Anthracene)을 기본 골격으로 하는 안트라피라졸(anthrapyrazole)을 이용하여 1,5-dichloroanthraquinone과 2-hydroxyethylhydrazine으로 *N,N'*-di-(2-hydroxyethyl)-nthyrapyrazolone (DHEAP)을 합성하고 DHEAP와 bis-(4-chlorophenyl)sulfone으로 *N,N'*-(bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl) phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (BCSPAP)을 합성하였다.

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 사용하였으며, 열적 특성을 알아보기 위하여 TGA(thermogravimetric analyzer)와 DSC(differential scanning calorimeter)을 사용하였다.

# 제 2 장 이론적 배경

## 제 1 절 OLED

### 1. OLED란?

OLED(organic light emitting diodes, 유기발광 다이오드)는 유기물을 발광층으로 사용하며, 소자의 전기적 특성이 다이오드의 전기적 특성과 유사하여 유기발광 다이오드라고 불린다. OLED는 디스플레이의 자발광적 특성으로 인하여 시야각을 갖지 않으며, 시인성이 우수하고, 액정을 사용하지 않기 때문에 응답속도가 빠른 것이 특징이다. 또한 백라이트(back light)와 컬러필터(color filter)가 필요 없기 때문에 더 얇게, 더 가볍게 만들 수 있으며, Flexible 기판에 까지 적용할 수 있는 가장 이상적인 평판 패널 디스플레이라 불리고 있다.

일반적으로 기판은 유리를 사용하지만 구부릴 수 있는 플라스틱이나 폴리에틸렌(PE) 필름 등을 사용하기도 한다.

### 2. OLED 역사

유기 EL은 유기물(저분자 또는 고분자) 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공에 의해 여기자가 형성되고, 형성된 여기자로부터 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1963년 Pope 등에 의해 고체 상태의 유기 재료인 anthracene 단결정으로부터 처음 발견되었으며 이러한 연구로부터 유기물에서의 전하 주입, 재결합, 여기자 생성, 발광 등의 기초적인 메커니즘에 관해 이해할 수 있었으나, 소자의 효율이나 수명은 매우 낮았다. 그 후 1987년 Kodak 사의 Van Slyke와 Tang이 발광층과 전하수송층으로 각각 Alq3와 TPD라는 이중층 저분자 유기물 박막을 형성하여 효율과 안정성이 개선된 녹색 발광 현상을 발견한 이후로 저분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 노력이 본격적으로 시작되었으며, 또한 1990년에 영국 Cambridge 대학에서 PPV라는  $\pi$ -공액성(conjugated) 고분자 박막으로부터 EL 특성을 관찰하여 고분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 연구가 동시에 진행되고 있으며, 1998년 미국의 Princeton 대학에서는 Pt(OEP) 및 Ir(ppy)<sub>3</sub> 등의 재결합에 의해 형성된 여기자를 100% 활용할 수 있는 인광 유기 EL이 개발되어 현재 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

유기 EL 디스플레이는 10여년의 짧은 연구 기간에도 불구하고 단기간 내 R&D 수준에서 실용화 수준까지 도달한, 연구가 가장 활발한 디스플레이로 자리잡고 있다. 1996년 일본의 Pioneer 사는 차량의 오디오용으로 단색 유기 EL 표시 장치를 세계 최초로 개발하고 1997년에 이를 상용화하였으며, 동사는 1999년에 카스테레오용 4색, 64 × 256 화소의 유기 EL 디스플레이를 양산하기 시작했다. 그리고 최근에는 미국 Motorola 사에 휴대전화기용 멀티 컬러 유기 EL 패널을 공급하는 등 가장 활발히 사업화를 진행하고 있다. 이외에도 Idemitsu Kosan은 청색발광으로부터 색변환층을 사용하여 컬러를 표시하는 방법으로 소자의 수명이 약 2만시간 정도인 10.4 “ 총천연색 패널을 개발하였으며, TDK와 NEC는 단색발광 오디오 표시 장치를 개발하였다. 유기 EL 분야의 물질 및 소자 관련 원천 특허를 가장 많이 보유하고 있는 미국의 Eastman Kodak과 Sanyo는 2” , 5.5 “ QVGA급 총천연색 능동 구동 유기 EL 디스플레이와 휴대전화용 멀티 컬러 유기 EL 디스플레이를, 영국의 CDT(Cambridge Display Technology)는 유기 EL 기술을 바탕으로 Seiko-Epson의 inkjet print 방식과 TFT기술을 이용한 2.5” 총천연색 고분자 능동 구동 유기 EL 디스플레이를 공동 개발하였다. 또한 2월에는 Toshiba가 2.85 “ 총천연색 고분자 능동 구동 유기 EL 디스플레이를 발표하였고, Sony는 13” 저온 다결정 규소 TFT 유기 EL 디스플레이를 발표하였다. 한편 Pioneer에서는 플라스틱 기판을 이용한 수동 구동 유기 EL 디스플레이를 개발하여 2003년에 휴대정보단말기 및 휴대폰 단말기용으로 실용화 시킬 계획을 밝힌 바 있다. 이러한 유기 EL의 개발의 국내 업체에서도 활발히 진행되고 있다. LG 전자의 경우 1998년 총천연색 3.8 “ QVGA급 유기 EL 디스플레이를 개발한데 이어, 이듬해 8” VGA급 유기 EL 디스플레이를 개발하였으며, 최근에는 소비전력 및 해상도가 개선된 2 “ 급의 유기 EL 디스플레이를 개발하였다. 삼성 SDI는 일본의 NEC와 합작회사인 SNMD(Samsung NEC Mobile Display)를 설립하고 2” 급의 유기 EL 디스플레이를 개발하였으며 양산을 준비하고 있다. 또한 삼성 SDI는 최근에 8 “ VGA의 개발 및 세계 최초로 15” 저온 다결정 규소 TFT를 이용한 능동 구동 유기 EL 디스플레이를 개발하였다.[7]

Table 1. 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 <sup>2</sup> , 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	Novalcd
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 구조

OLED의 일반적인 구조는 유리와 같은 투명기판에 투명한 ITO(Indium Tin Oxide) 양극층을 형성하고 그 위에 수송능력이 다른 여러 유기물의 다층 박막과 Mg-Ag 합금의 음극을 순차적으로 형성한 구조이다. 다층 박막은 양극 쪽에서부터 Co와 Ga의 금속착염을 함유한 정공주입층(HIL : Hole Injection Layer), 정공수송층(HTL : Hole Transport Layer), 발광층(EML : Emitting Layer), Al-Poly(p-phenylene vinylene)과 같은 전자수송층(ETL : Electron Transport Layer)로 구성되며 이 유기박막은 100nm 정도로 <Figure 1>과 같다. 양극은 발광층에서 발생한 빛이 외부로 나갈 수 있도록 ITO와 같은 투명전극을 사용하고 있다. OLED는 전하주입형 발광소자이기 때문에 각계면간 전하주입효율이 소자의 성능에 가장 큰 영향을 주는 요인이다. 또한 양극과 정공전달층 사이에 전공주입층(PEDOT : PSS 또는 Cu-PC)을 추가하여 정공의 주입에너지 장벽을 낮추고 음극과 전자 전달층 사이에 0.5~1nm 정도의 LiF, LiO, CsF 등과 같은 전자주입층 삽입하여 전자주입을 향상시켜 발광 효율을 향상시킨다.

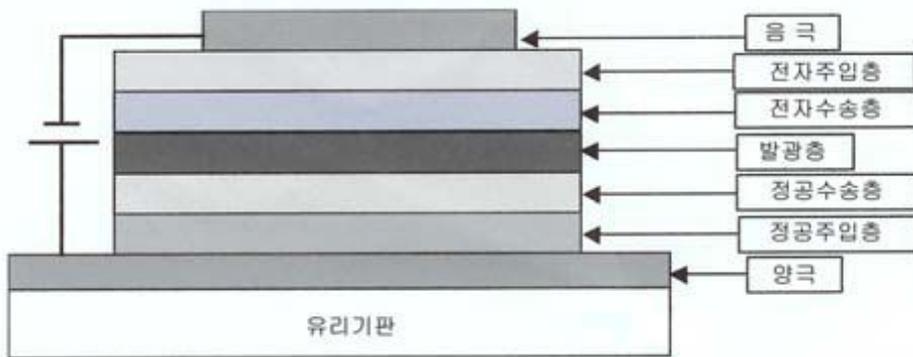


Figure 1. 유기발광다이오드 구조

정공수송층은 양극으로부터 정공주입이 쉽게 하기 위하여 이온화 퍼텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되며 주로 트리페닐아민을 기본골격으로 한 디아민, 트리아민, 테트라 아민 유도체가 사용된다. 발광층은 주입된 전자와 정공의 재결합으로 R, G, B의 빛을 내는 층으로 발광층 내의 결합에너지에 따라 스펙트럼이 결정된다. 따라서 발광색은 발광층형성재료에 따라 결정된다. 전자수송층은 음극으로부터 공급받은 전자를 발광층으로 원활히 수송하고 발광층에서 결합하지 못한 정공의 이동을 억제하여 발광층 내의 재결합 기회를 증가시키는 층으로 전자친화성, 음극전극과의 접착성이 우수해야 한다.

#### 4. OLED의 발광메커니즘

OLED 발광은 양극에서 주입된 정공과 음극에서 주입된 전자의 재결합에 의해 발광이 일어나는 현상이며 OLED 소자내에서 발광과정은 다음 단계를 거친다.

- 1) 양극과 음극전극에서 유기층으로 캐리어(정공 또는 전자)의 주입과정
- 2) 이들 캐리어는 전자는 음극에서 진도대로, 정공은 양극에서 가전대로 주입됨.

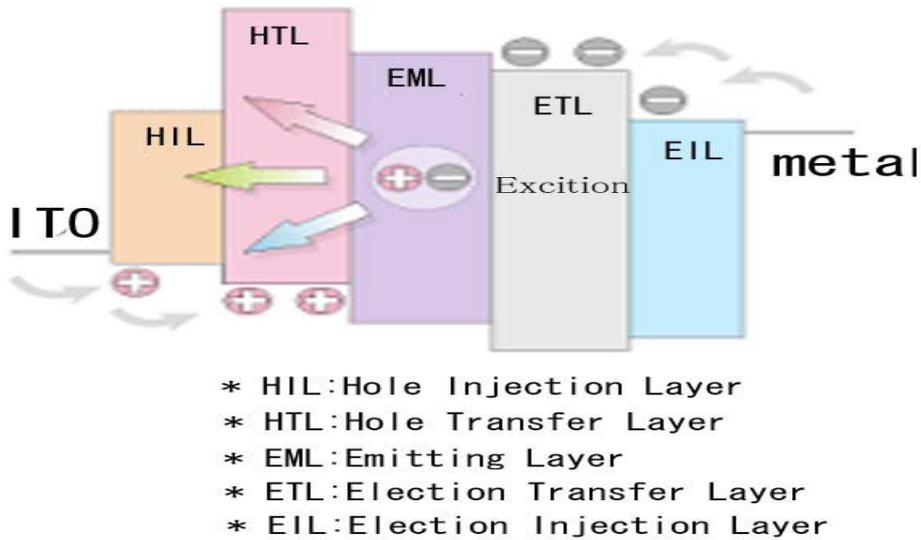


Figure 2. OLED 발광 메커니즘[8]

3) 주입된 전자와 정공이 발광층 내에서 전자-격자 상호작용(electronlattice interaction)으로 음성 및 양성 폴라론(polaron)을 생성하고 이 생성된 폴라론들은 유기물에 가해진 전기장하에서 분자의 사슬을 따라 반대전극으로 이동한다. 이들 이동 폴라론이 발광체 내 어느 한 부분에서 만나 재결합하여 일중항 폴라론 엑시톤(single polaron excitation)을 형성한다.

4) 이들 엑시톤이 발광소멸하게 되면 폴라론과 엑시톤의 에너지 차에 해당하는 빛이 발생한다.

## 5. OLED의 분류

OLED는 발광재료, 발광방식, 발광구조, 구동방식에 따라 다양하게 나눌수 있으며, 일반적으로 구동방식에 따라 PM OLED(Passive Matrix, 수동형) AM OLED(Active Matrix, 능동형)으로 구분 한다.

Table 2. OLED의 분류별 특성

구분방법	구분	특성
발광재료	저분자	분자량이 작은 유기물질 진공증착 방식으로 제작 수명특성이 상대적으로 우수
	고분자	분자량이 큰 유기물 스핀코팅 또는 잉크젯프린팅으로 제작
발광방식	형광 (fluorescence)	최고 외부효율이 약 5%로 효율 향상에 제한 수명특성이 상대적으로 우수
	인광 (phosphorescence)	최고 외부효율이 약20%로 고효율의 OLED 제작 가능
발광구조	전면발광 (Top Emission)	유기층의 빛을 기판을 통과하지 않고 위로 발광
	배면발광 (Bottom Emission)	유기층에서 발광된 빛이 기판을 통과
구동방식	수동형 (PM)	양극배선과 음극배선을 교차배열
	능동형 (AM)	각 화소마다 TFT(Thin Film Transistor) 형성

<자료> : IITA, 2007.

### 가. 발광재료에 따른 분류

OLED의 발광재료에는 색소 분자라 불리는 저분자 유기 소재와  $\pi$ -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 1987년, 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, 진공 증착 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.

Table 3. 저분자와 고분자의 비교

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

고분자 OLED는 저분자 OLED에 비해 개발이 늦었지만 진공과정이 불필요하고 발광층이 잉크젯프린팅 방법에 의해 기판에 만들어 질 수 있어 유연하고 저비용으로 제조할 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 호스트 재료, 도핑재료의 개발이 이루어지고 있고, 보다 효율이 좋은 재료개발이 진행되고 있다.[9,10]

## 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 소자에서 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.[9,10]

Table 4. 형광과 인광 OLED 특성

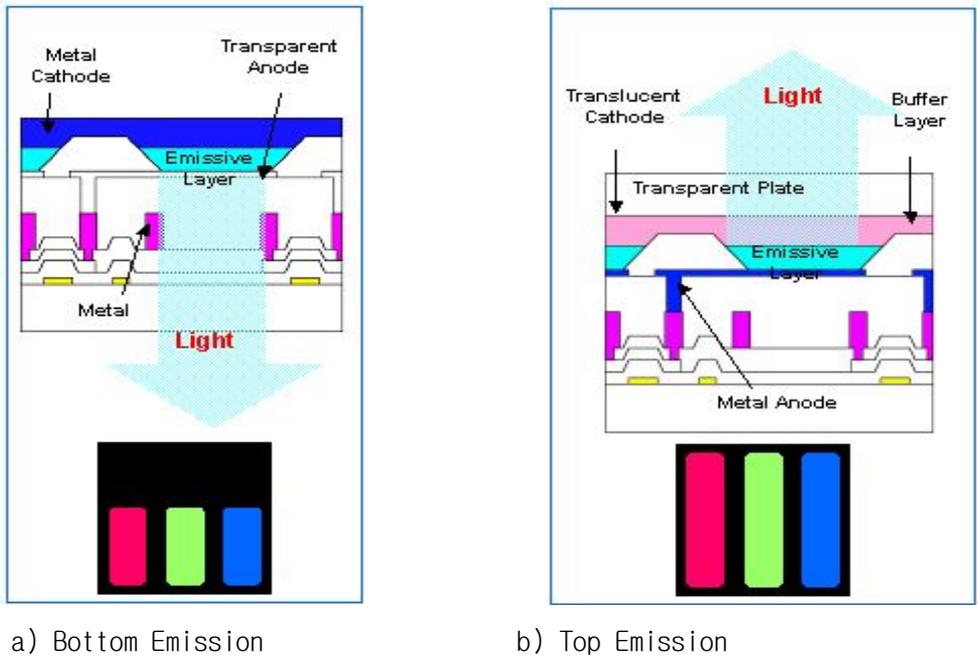
구분	특성
형광	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Eastman Kodack 등에서 원천기술을 소유</li> <li>· 최고 외부효율이 약 5%(내부효율이 20%)로 효율향상에 제한이 있음</li> <li>· 수명 특성이 상대적으로 우수</li> <li>· 효율, 색순도 등에 있어서 적색 발광 소자의 개발이 미진함</li> <li>· 현재 양산에 주로 이용되고 있음</li> <li>· 주요업체 : 파이오니아, RiT, 삼성SDI, 네오뷰코오롱, LG전자, 산요전기, 필립스, 세이코엡스 등</li>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

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.[9, 10]



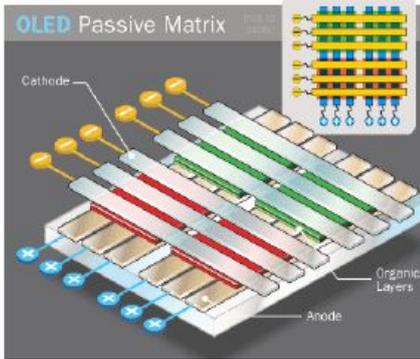
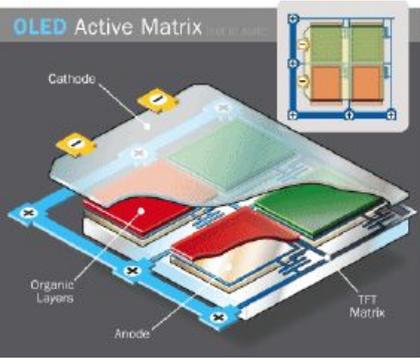
자료 : 부품·소재 종합정보망(MCT-net), OLED  
Figure 3. OLED의 발광구조

## 라. 구동방식에 따른 분류

OLED은 위의 분류처럼 다양한 기준에 따라 분류될 수 있지만, 일반적으로 구동방식에 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.[9][11]

Table 5. 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 supported by a grid of conductive lines. An inset shows a top-down view of the pixel arrangement.</p>	 <p>The diagram shows a cross-section of an AM OLED. It includes a Cathode, Organic Layers, and an Anode. A TFT Matrix is integrated into the structure to drive individual pixels. An inset shows a top-down view of the TFT matrix and pixel layout.</p>
장점	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 구조 및 공정 단순</li> <li>- 낮은 투자비용(500억원)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 낮은 소비전력</li> <li>- PM OLED 대비 장수명</li> <li>- 고해상도 및 대화면 가능</li> </ul>
단점	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 높은 소비전력</li> <li>- 짧은 수명</li> <li>- 고해상도 구현 어려움</li> <li>- 응용시장 제한(&lt;5" 풀컬러)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 제조공정이 복잡</li> <li>- 높은 투자비용 (3,000억 ~ 7,000억원)</li> </ul>

자료 : 2008 OLED 발전전략, 한국디스플레이산업협회 (2008)

## 6. 국내외 기술개발 현황

### 가. 국내 연구동향

국내 OLED 기술개발 및 사업추진 현황은 저분자 OLED재료에 대해서는 LG화학 및 LG 전자기술원, 삼성 SDI, ETRI, 네스디스플레이, 경상대, 홍익대, 서울대 등에서 일부 연구개발이 이루어지고 있으나 대부분의 원천기술특허는 일본과 미국 확보하고 있다. 국내 기술동향을 업체의 패널제작 기술과 컬러구현 기술로 살펴보면 다음과 같다. 2003년 기준으로 전 세계 시장 점유율의 약 8% 정도 차지하는 국내 OLED의 연구 개발 및 제품화에 박차를 가하고 있는 기업으로는 삼성SDI, 삼성OLED, LG전자, 오리온전기, 하이디스 등의 대기업과 엘리아 테크, 네오뷰, 네스디스플레이 등이 있다.

국내 업체의 선두주자로는 삼성 OLED로서 2002년 말 처음으로 PM Full-color OLED 양산에 시작되었으며 2003년 생산량을 2002년의 10배로 늘려 제품을 양산하고 있다. 삼성OLED는 주로 휴대폰 외부창으로 쓰이는 1인치급 256 color PMOLED를 생산하였는데 2004년에는 휴대폰의 main 디스플레이로 쓰이는 2인치급 제품도 생산하였다. 2007년과 2008년에는 전자액자용 7인치급과 폴더형 5.4인치 제품도 생산하였다. 국내에서도 OLED 관련 특허의 적극적인 출원을 통해 상품화에 대비하고 있으나 아직은 해외경쟁사에 비해 미비한 수준이며, 특히 신소재에 대한 연구개발은 일부 출연연구소 및 대학에 국한되어 있다.

LG전자는 1998년 국내 최초의 4인치 OLED 제품 개발을 필두로 1999년 8인치 개발, 2001년 1.4인치, 1.8인치, 2인치 등 동영상 휴대폰용 (LGP-7400F) OLED 제품의 상용화 기술 및 IMT-2000용 제품 개발에 이어 추가로 3.2인치, 1.8인치(Multi-color), 0.9인치 등 3종의 OLED 제품 및 top emission, 양방향성 OLED 제품을 개발하였으며, 2008년에는 32인치 OLED TV제품을 출시하였다.

오리온전기는 최근 본격적인 PM Full-color OLED 양산을 앞두고 신제품을 개발 중이며, 2008년 220억원을 투자하여 휴대폰용과 PDA용 OLED를 월 50만개 규모로 양산하였다.

하이디스는 2001년 9월 3일 PM mono-color OLED 시제품을 개발했고 이동전화 및 PDA 용 2.9인치 Full-color PMOLED 패널을 개발 중이며, 엘리아 테크는 2인치급 휴대폰용 main 디스플레이 및 PM용 driver IC의 개발을 완료하여 양산 기술 개발에 집중하고 있으며 Flexible 디스플레이와 양방향 디스플레이의 상용화를 위하여 필수적으로 요구되

는 투습 방지막 형성 기술의 개발도 진행하고 있다.

## 나. 국외 연구동향

OLED 분야에서 디스플레이 메이커, 재료, 장비 및 반도체 등 전 세계적으로 약 10여 개의 업체가 참여하고 있으며 이 가운데 일본 업체들이 상용화에 가장 앞장 서고 있다. 대표적인 업체로서 파이오니아와 AMOLED 개발업체로 15인치 Full-color 패널을 선보이고 최근 ULVAC 및 KODAK과 양산 장비 개발을 공동 추진 중인 Sanyo, Sony를 비롯하여 Toshiba, Hitachi 등이 있다. 재료 측면에서 볼 때 쓰미토모 케미칼 등 몇몇 업체가 고분자 재료를 개발 중 이긴 하나 주로 저분자 유기 재료를 이용한 OLED 개발이 주 관심사이다. 재료 및 관련 기초 기술의 개표적인 회사로서 화학회사인 Idemitsu Kosan사가 선두에 있으며 Toyo Inl, Chemi Pro. Bando Chemicals 등이 그 뒤를 잇고 있다.

미국의 Eastman Kodak, 영국의 CDT 등이 보유한 OLED의 재료 및 소자에 대한 원천 특허가 일본에 불리하게 작용하고 있으며 일본의 관련 업체는 OLED의 시장 선점을 위해 기업간 제휴를 확대하여 이를 보완하고 있다. 미국의 Eastman Kodak은 현재까지 저분자 OLED의 원천기술 및 재료에 대한 영향력을 가지고 있다. 저분자 OLED를 처음으로 고안해 내었고 PM 및 AM 관련 원천 특허 기술을 보유하고 있다. Eastman Kodak은 Pioneer, TDK, Optrex, Opto Tech, Teco 등 10여 곳이 넘는 PM 업체와 eMagin, sanyo 등 AM 업체 및 국내에는 삼성OLED 등 OLED 관련 업체와의 라이선스를 체결하고 있다.

대만의 대표적인 OLED업체는 Rit-Display, Au Optronics, Opto tech 등이 있으며, 대만의 경우 소형사이즈의 PM 저분자 OLED 상용화 측면에서 상당히 앞서 있고 휴대폰 및 기타 모바일 어플리케이션의 상용화에 성공하여 시장을 선점 해가고 있는 추세이다.

이들 각국의 최근 동향 중 가장 두드러진 것은 OLED 관련 업체의 협력과 제휴라고 할 수 있다. 이는 원천기술을 보유한 업체들과의 협력 또는 전략적인 제휴를 체결함으로써 기술 개발 시간을 단축하고 이를 통해 시장 선점의 기회를 잡고 나아가서는 표준화에 유리한 고지를 점령하겠다는 의도라고 풀이된다.[12]

## 제 2 절 OLED의 구성 소재

### 1. 저분자 발광소재

유기발광 반도체층은 공액  $\pi$ -결합을 가진 재료를 함유해야 한다. 이 분자들은 주입 에너지를 흡수하여 가시광선을 방출하는 발색단이라는 관능기를 갖고 있다. 방출된 빛의 색은 재료의 구성에 따라 결정되고 녹색, 적색, 청색 발광재료는 풀컬러 스펙트럼을 내는데 사용한다.

저분자를 이용한 OLED는 최고 수백 dalton에 달하는 저분자량의 유기발광층을 사용하며 고분자처럼 반복 단위를 갖고 있지 않다. 안트라센은 Pope가 SMOLED에 대해서 최초로 연구한 재료이며 최근에는 벤젠을 포함한 방향족 탄화수소(arene계)가 주로 사용되고 그 중 pentacene 이 가능성이 있는 것으로 알려졌다.[13]

#### 가. 형광 발광 재료

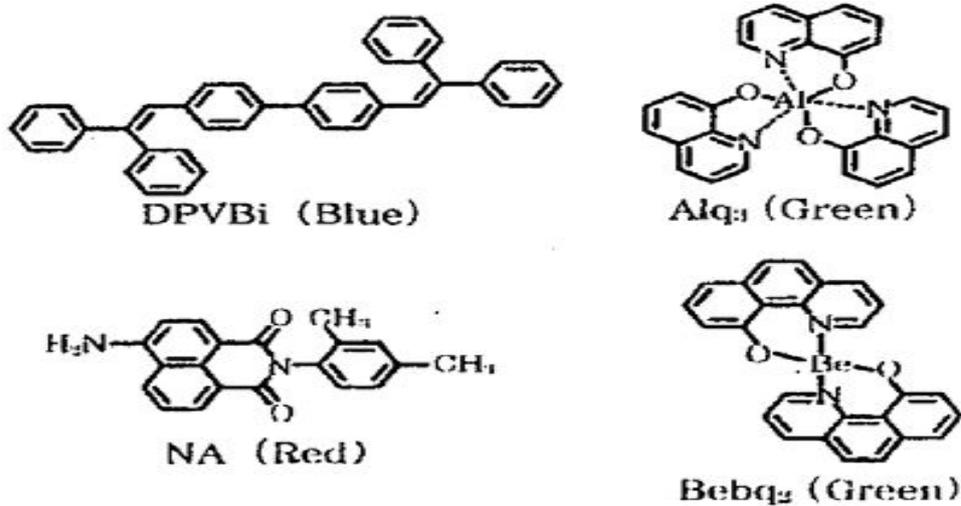


Figure 4. 대표적인 형광 호스트 재료[14]

OLED소자는 단독화합물로 발광층을 형성하는 방법과 정공 또는 전자 수송성의 호스트(host)재료에 형광성 색소화합물을 도핑하는 방법이 있다. 호스트 재료로는 DPVBi, Alq<sub>3</sub>, Beq<sub>2</sub>, NA등이 있다. 발광(도핑)재료로는 화합물 독자의 형광색을 가진 형광색소가 많이 사용된다. 또 단독 화합물로 발광층을 형성할 수 있는 화합물로는 DPVBi,

Alq<sub>3</sub>, Beq<sub>2</sub> 등이 있다. 단독으로 사용가능한 화합물은 고체로 강한 형광을 나타내는 특징이 있다.[14] 도핑에 의해서 소자의 발광효율, 최대발광휘도, 수명이 향상된다. 수명의 향상은 발광층 내의 재결합 사이트의 경시변화억제, 열에 의한 배향성 억제 때문이다.

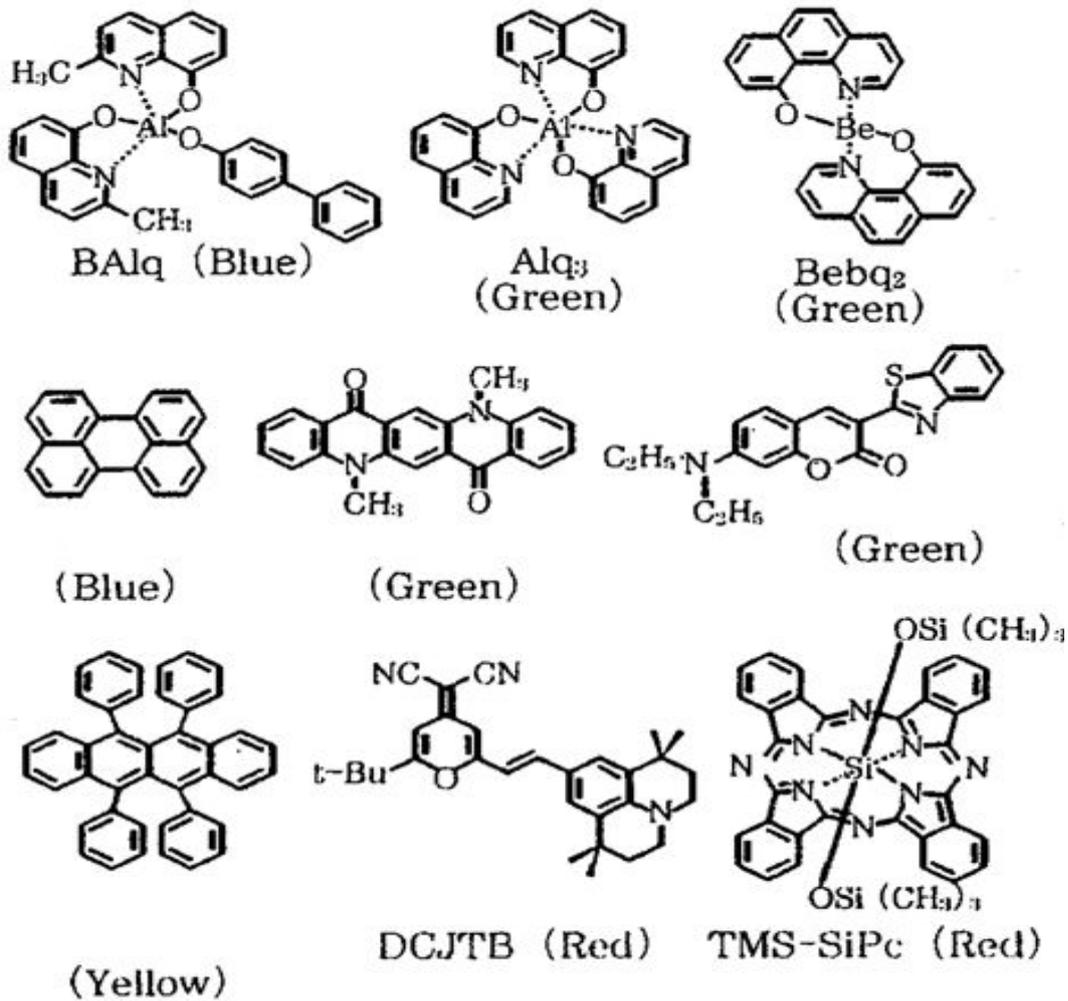


Figure 5. 대표적인 형광재료[14]

## 나. 인광재료

고효율의 인광발광성 금속착제를 발광층의 도핑재료로 사용한 고발광효율 소자의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 형광발광 소자의 층구성을 변형하여 N-phenylcarbazole 등의 골격을 가진 호스트 재료에 Pt(thPY)<sub>2</sub>, Ir(ppy)<sub>3</sub> 등 금속착제를 도핑함으로써 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 즉 일중항 또는 삼중항 여기상태에서 삼중항 여기상태로 계간전이 또는 에너지 전이가 잘 일어나는 원자번호가 큰 천이금속이 중심원자로 있는 유기 금속화합물에서 높은 인광을 발광한다.

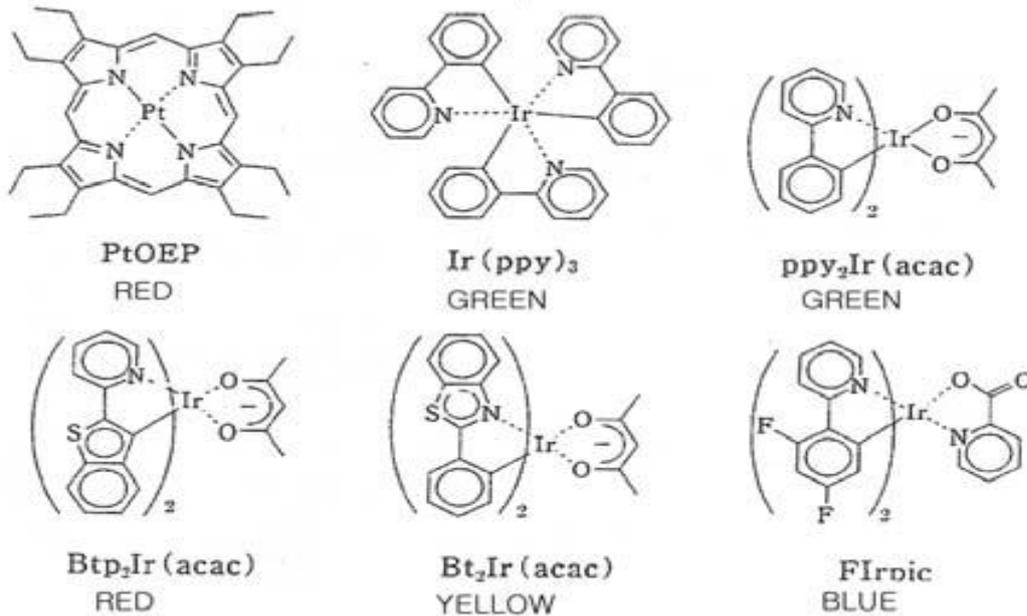


Figure 6. 대표적인 인광발광재료 [15]

## 다. 녹색 발광재료

현재 사용되고 있는 유기발광재료 중 가장 먼저 개발되어 실용화에 충분한 발광특성을 나타내고 있는 재료가 녹색발광재료인 Alq<sub>3</sub>이다. Alq<sub>3</sub>는 1987년 Kodak사에서 개발한 재료로 발광특성은 최대효율이 15cd/m<sup>2</sup> 이상이며 이들 유도체중 4-위치에 methyl이 치환된 Alq<sub>3</sub>(4-MAIq<sub>3</sub>)가 가장 발광효율이 높은 것으로 알려졌다. [16]

## 라. 청색 발광재료

청색 발광재료로서는 DPVBi가 있으나 modified-DPVBi계 화합물이 발광특성이 더 좋은 것으로 알려졌다. 디스트릴 화합물을 호스트로 아님이 치환된 디스트릴 아릴 화합물 guest로 한 host/guest계 소자 경우 발광효율이 6 lm/w이고 발광수명이 30,000시간 이상이나 시간에 따라 색 순도가 급격히 떨어져 풀컬러 디스플레이에 적용했을 경우 수명이 불과 수천시간에 불과하다. 청색 유기발광재료는 색순도 및 효율의 장기적 열안정성에 문제가 있어 실용화에 충분한 수명을 갖지 못하는 단점이 있어 연구개발이 시급한 부분이다. [16, 17]

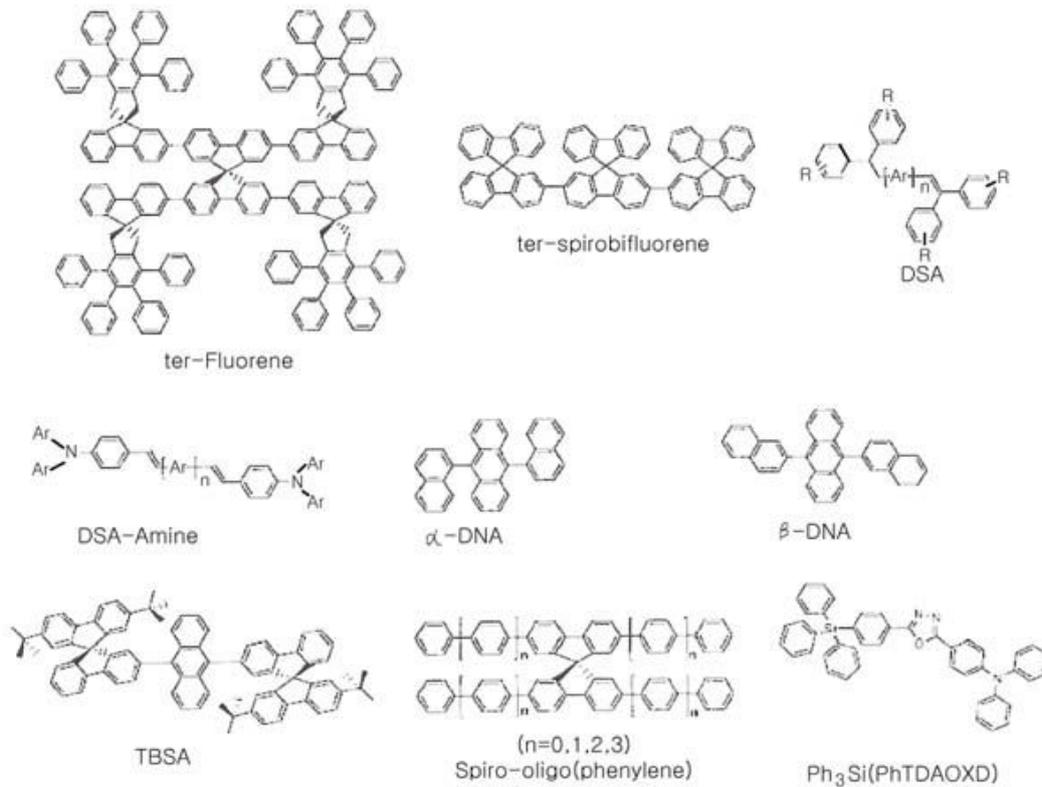


Figure 7. 청색 발광재료[16]

## 마. 적색 발광재료

적색 발광재료는 낮은 발광효율, 고농도 경우  $\pi$ 전자를 통한 분자간 상호작용에 의한 발광감쇄효과, 넓은 발광대 영역으로 인한 색 순도의 저하 등 단점으로 2~3년전까지만 해도 풀컬러 OLED실용화에 가장 큰 문제점으로 지적되어왔다. 또 낮은 효율, 분자간 상호작용에 의한 발광 감쇄효과 및 색순도의 저하 등 문제점이 있어 단독으로 상용되기보다는 호스트(host)물질에서부터 도판트(dopant)인 적색 발광물질로의 에너지 전이를 이용함으로써 효율과 색 순도를 개선하는 방법이 사용되고 있다. host/dopant에 의한 발광소자의 경우 host에 의한 발광과 높은 전압시 적색발광 재료에서 트래핑(trapping)효과의 증가 등의 문제점을 갖고 있다.

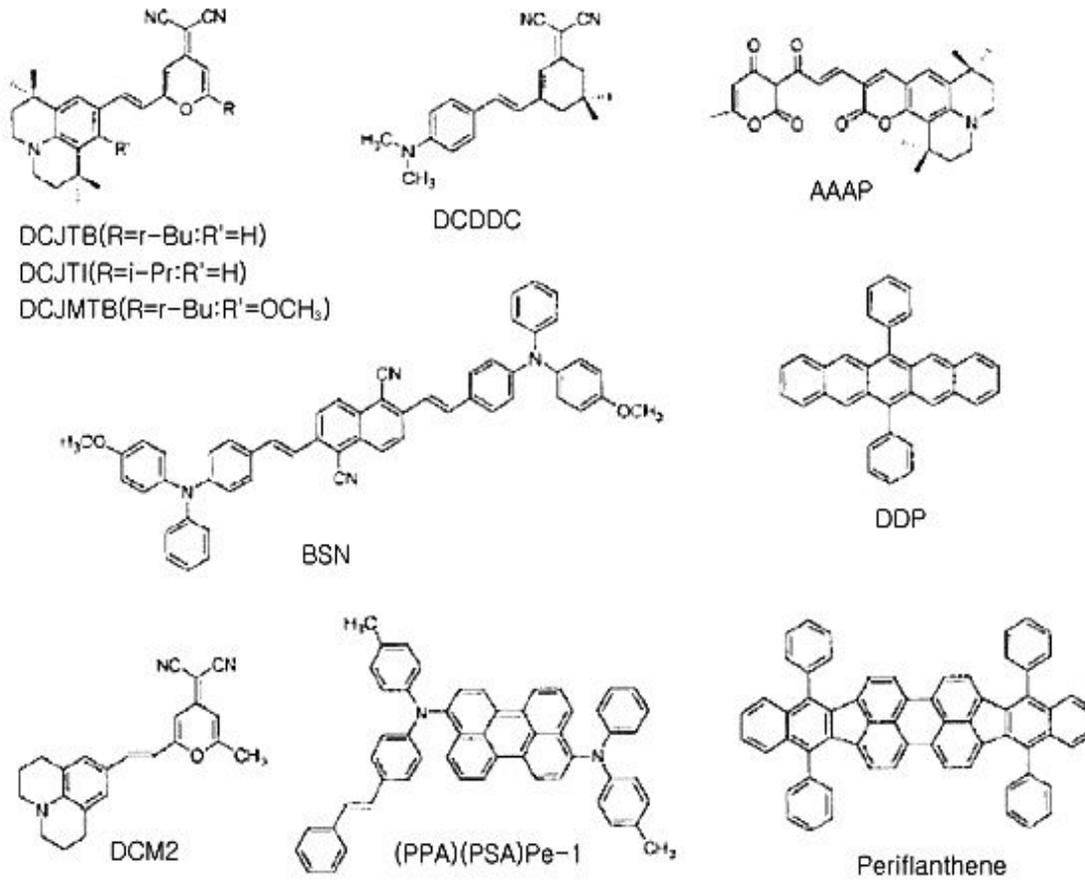


Figure 8. 적색 발광재료[16]

## 2. 고분자 발광소재

고분자 재료는 주 사슬에 달려있는 측쇄의 기능 또는 공중합체의 형성을 통하여 발광파장, 발광특성을 유지한 채 실온에서 간단한 공정을 이용하여 저가의 대면적 소자를 만들 수 있다는 장점이 있다. 발광효율을 증가시키기 위하여 호스트 내에 저분자계 인광재료들에 대한 연구를 많이 하고 있으며 고분자 호스트 개발뿐 만 아니라 저분자 인광 도판트의 고분자내 박막특성을 개선하려는 핵심기술이 연구되고 있다.[18]

고분자재료 개발은 주로  $\pi$ 공액 고분자를 이용한 OLED에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 대표적인 예로는 Poly(p-Phenylene Vinylene) (PPV), Poly(p-Phenylene) (PP), Poly(3-alkylthiophene) (PT), Poly(9,9-dialkylfluorene) (PF) 및 이들의 유도체가 개발되었다.

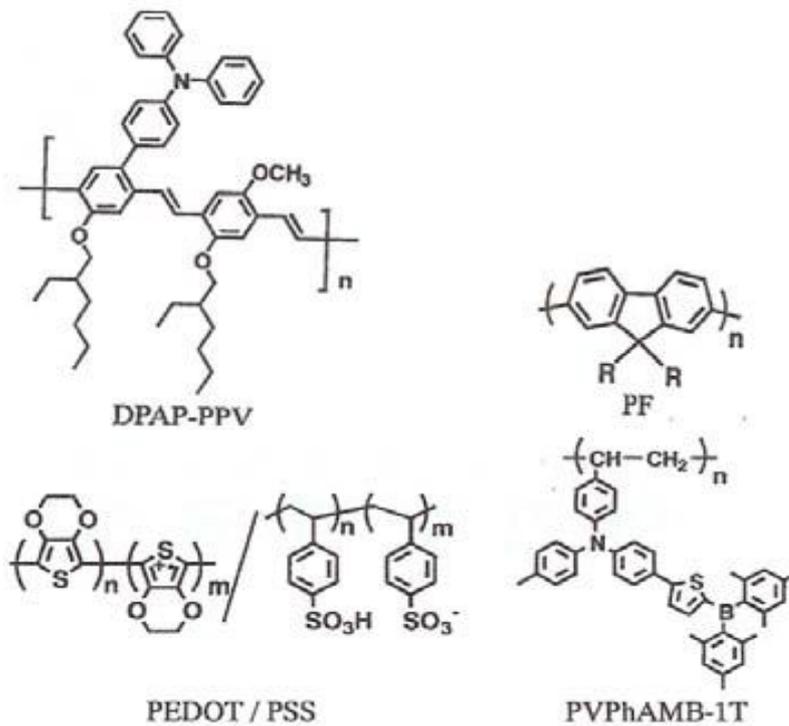


Figure 9. 고분자발광재료 [18]

### 3. 정공주입재료

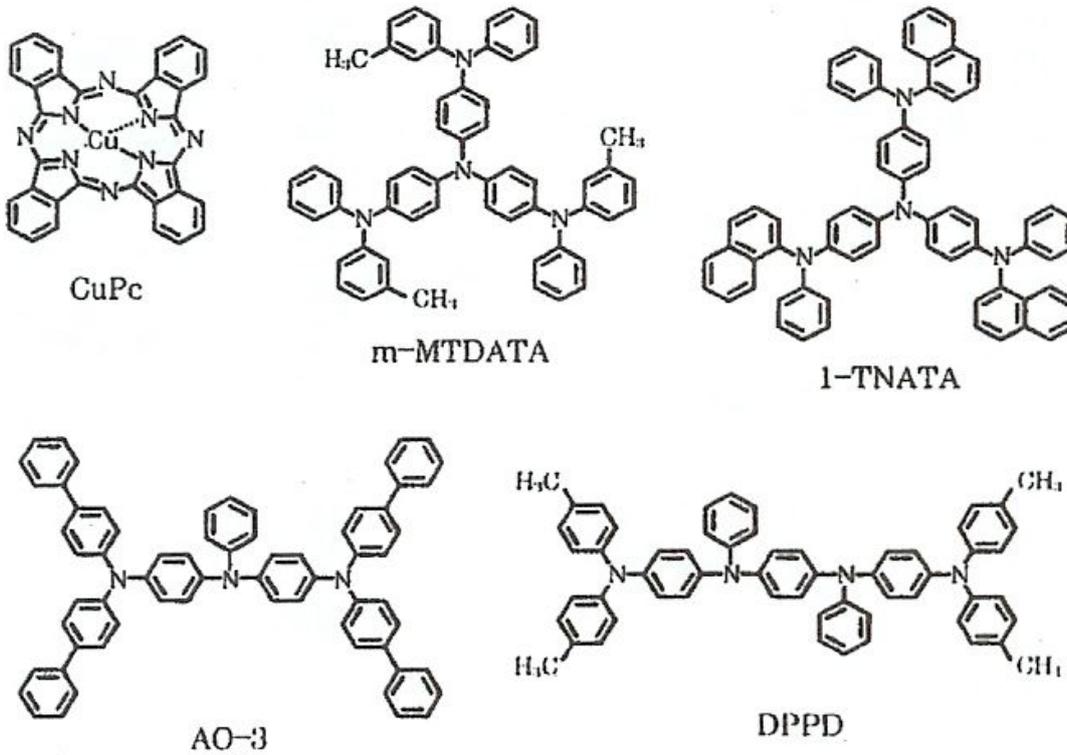


Figure 10. 대표적인 정공주입재료 [14]

OLED는 구동시 전계강도가  $10^5 \text{V/cm}$  이상이다. 이와 같이 고전압하에서 안정한 소자로 작동하기 위해서는 정공주입층이 균일하고 치밀한 박막으로 형성되어야 한다. 이와 같은 박막을 형성하려면 입체성을 가진 화합물로서 비정질상태이어야 한다. [14]

정공주입재료로서 적합한 화합물로는 방향족 아민화합물 특히 트리페닐아민 구조를 가진 화합물이다. 이들은 입체성이 있으며 또한 비정질 상태를 형성할 수 있는 화학구조를 가지고 있다. 정공주입장벽을 낮추기 위해서는 양극인 IT0와 이온화 에너지가 비슷하고 IT0와의 계면 접촉력이 높아야하며 외부 양자효율을 높이기 위해서는 가시광선 영역에서의 흡수가 없어야 한다. 지금까지 널리 사용되고 있는 프탈로 시아닌구리 (CuPc : Copper phthalocyanine)는 열 및 산화안정성은 높으나 청색 및 적색영역에서 흡수가 있기 때문에 풀컬러 디스플레이 제작시 문제점이 되고 있다. 따라서 영역에서

흡수가 없는 starburst형 아민류가 최근 많이 사용되고 있다. 그중에서도 TCTA, p-DPA-TDAB, m-MTDAPB, 1-TNATA, 2-TNATA등은 유리전이온도( $T_g$ )가 100°C 이상으로 안정한 물질이다. [14, 16]

상기와 같은 정공주입재를 사용한 정공주입층은 높은 이동도, 비정질성에 의한 고내열성을 나타내지만 소자의 신뢰성, 저전력화를 위해서는 성능을 더욱 개량해야한다. 최근에는 정공주입층과 발광층사이에 정공수송층을 설치하여 정공주입효율을 높이고 있다.

#### 4. 정공수송재료

정공수송재료는 정공을 쉽게 운반 시킬 뿐 만 아니라 전자를 발광영역에 속박함으로써 엑시톤 형성 확률을 높여주는 재료로 정공 이동도가 빨라야하고 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면 엑시톤 발생을 억제하기위해서 이온화 에너지가 정공주입층과 발광층사이의 값을 가지는 것이 바람직하다. [16]

정공 수송층은 전자를 내보내 음이온 래디컬을 형성하기 쉬운 화합물이 유리하기 때문에 이온화포텐셜이 낮은 화합물이 정공 이동도가 높다.

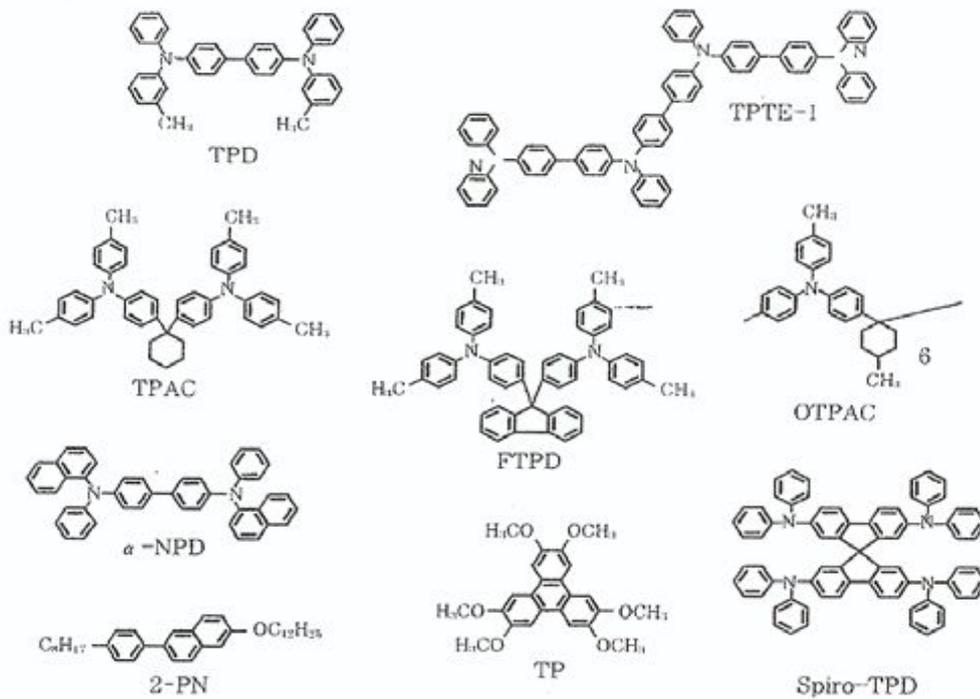


Figure 11. 정공수송재료[14]

## 5. 전자수송재료

전자수송재료는 음극으로부터 전자가 주입되었을 때 생성되는 음이온 래디컬을 안정화 할 수 있는 전자 당김체 (electron attracting group)를 보유하고 있는 화합물이나 전자를 잘 수용할 수 있는 금속화합물이 주로 사용된다. 금속 화합물 경우 상대적으로 전자이동도가 우수함으로 많이 사용되고 있으며 그중에서 가장 많이 알려진 것이 안정성이 우수하고 전자 친화도가 큰 Alq<sub>3</sub>이다.[16]

전자의 수송성능은 대기중에서 전자의 안전성, 유기박막으로의 전자 유입속도, 또 주입전자의 이동속도(캐리어이동도)에 따라 결정된다.

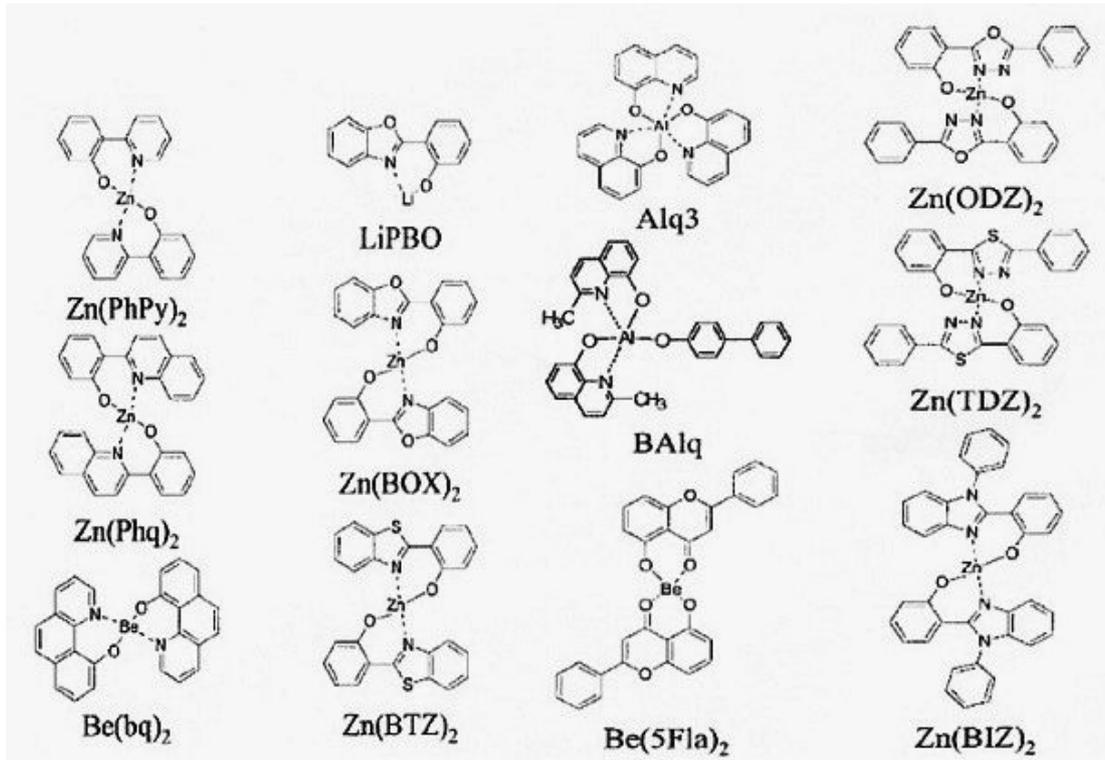


Figure 12. 전자수송재료[16]

## 6. 전자주입재료

전자주입재료는  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{Bebq}_2$ ,  $8\text{nPBT}$  등의 금속착체계와 화합물에 규소를 함유한 복소환 화합물계가 대표적이며  $\text{Alq}_3$ 는 내열성이 높고 양호하며 또한 전극과의 접합성이 좋아 전자주입재료로 적합하다. [14]

고성능 전자주입재료 사용한 OLED소자는  $\text{Alq}_3$ 를 전자주입층으로 사용한 경우보다 소자 특성이 비약적으로 향상되며 고이동도의 전자주입재료를 사용한 소자는 실용휘도 영역에서  $\text{Alq}_3$ 를 사용한 소자에 비해 구동전압이 2~3V 낮다.

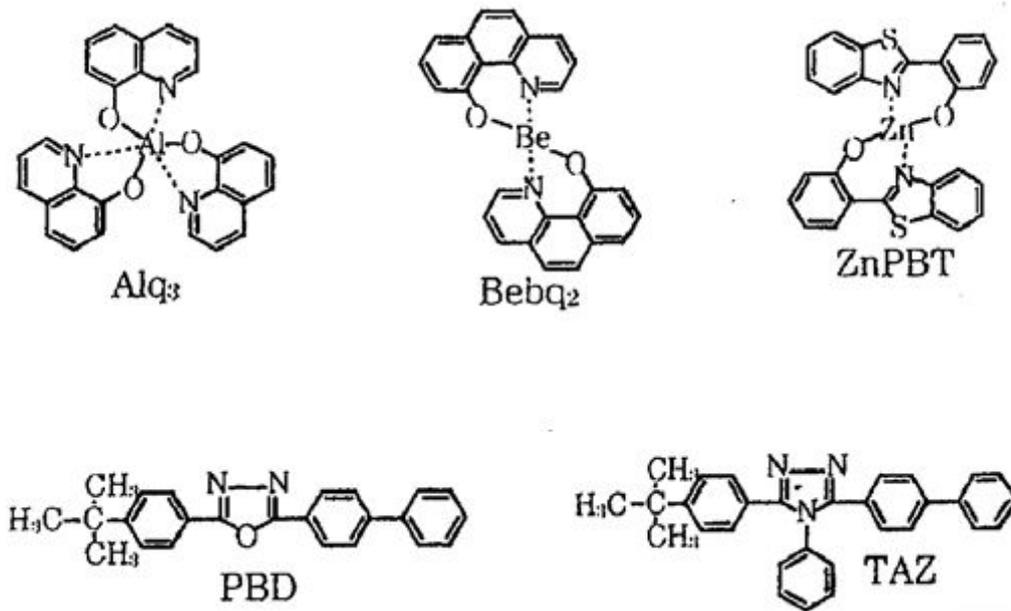


Figure 13. 전자주입재료[14]

## 제 3 장 실험

### 제 1 절 시약 및 기기

#### 1. 시 약

1,5-Dichloroanthraquinone, 2-hydroxyethyl hydrazine, bis-(4-chlorophenyl) sulfone, sodium hydride은 정제 없이 사용 하였으며, 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)는 spectroscopic grade의 Aldrich사 제품을 정제없이 사용하였고, 기타 pyridine과 THF는 Junsei사의 GR grade 제품을 정제하지 않고 사용하였다.

#### 2. 기 기

본 연구의 실험과 특성조사를 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-LA300

FT-IR spectrometer : Shimadzu 8601PC

TGA (Thermogravimetric Analyzer) : TA Co. TGA 2050

DSC (Differential Scanning Calorimeter) : TA Co. DSC 2010

UV-visible spectrophotometer : OPTIZEN 2120UV

Spectrofluorophotometer : SHIMADZU RF-5301PC

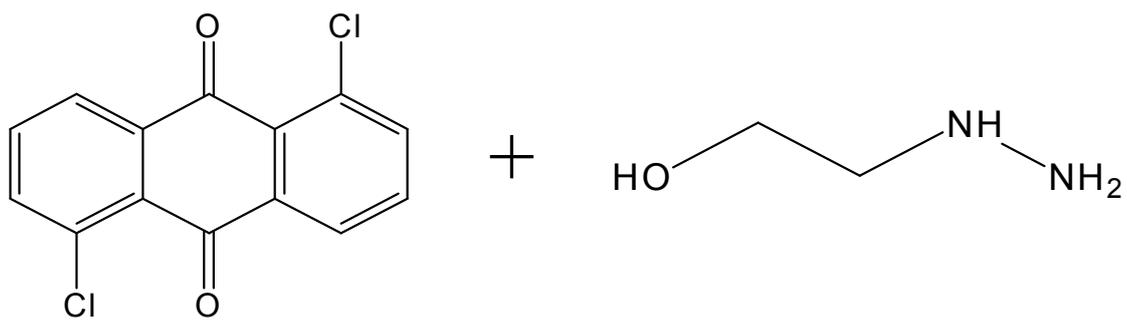
## 제 2 절 유도체의 합성

### 1. *N, N'*-Di-(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone(DHEAP)의 합성

1,5-Dichloroanthraquinone (3.0 g, 0.010 mol)을 pyridine (130 ml)에 40°C로 가열하여 완전히 용해 시킨 후 2-hydroxyethylhydrazine (1.70 ml, 0.025 mol)을 서서히 첨가 한다. 반응 온도는 125°C에서 환류를 시키며 20시간동안 반응을 시켰다. 초기 반응 6시간 후 TLC로 반응 진행을 확인한 후 2-hydroxyethylhydrazine (1.70 ml, 0.025 mol)을 한번 더 첨가한다. 반응 종결 후 반응기 안의 용매를 감압증류로 pyridine 100 ml를 제거 하고, 남은 용액은 증류수 3 L에 떨어뜨려 2시간동안 교반 후 여과 하였다. 여과된 화합물을 증류수로 수회 세척한 후 50°C의 고진공하에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 화합물을 재결정하기 위하여 THF에 용해시키고 hot filter 한 후 50°C의 고진공에서 12시간동안 재건조 하였다. 주황색 파우더 형태를 가진 DHEAP를 2.85 g 얻었으며, 수득률은 89% 였다. 이와 같은 합성과정을 Figure 14. 에 도시하였다.

### 2. *N, N'*-(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (BCSPAP)의 합성

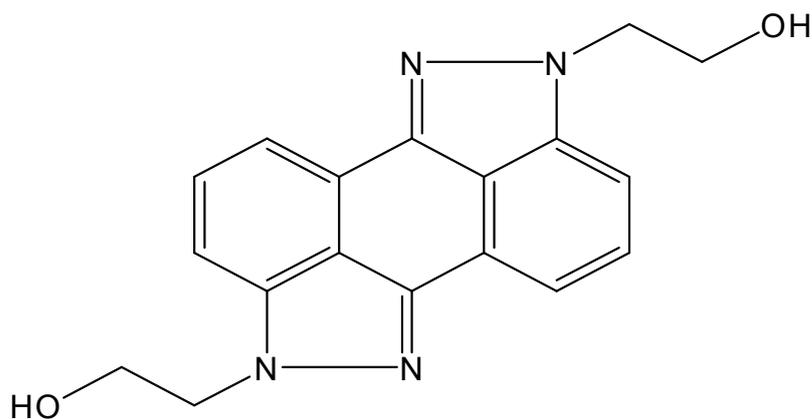
질소 분위기하에서 DHEAP (0.50 g, 0.0016 mol)를 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone) (40 ml)에 60°C로 가열하여 용해시킨 후 sodium hydride (0.38 g, 0.016 mol)를 넣었다. 반응 진행 여부를 알기 위하여 TLC를 측정 한 후 bis-(4-chlorophenyl)sulfone (0.45 g, 0.0016 mol)을 서서히 첨가한다. 반응시간은 총 10시간동안 하였으며, 실온에서 진행하였다. 반응 종결 후 반응 생성물을 증류수 1L에 떨어뜨려 1시간 이상 교반 후 여과하였다. 여과된 침전물을 증류수로 수회 세척한 후 50°C 고진공하에서 24시간 동안 건조시켜 노란색 화합물을 얻었다. 건조된 화합물을 재결정하기 위하여 THF를 사용하였다. 이렇게 얻어진 BCSPAP는 0.732 g 이였고 수득률은 57.1% 였다. 이와 같은 합성과정을 Figure 15. 에 도시하였다.



1,5-Dichloroanthraquinone

2-Hydroxyethylhydrazine

Pyridine  
125 °C 20hr



*N, N'*-Di-(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DHEAP)

Figure 14. The synthesis mechanism of *N, N'*-di-(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone

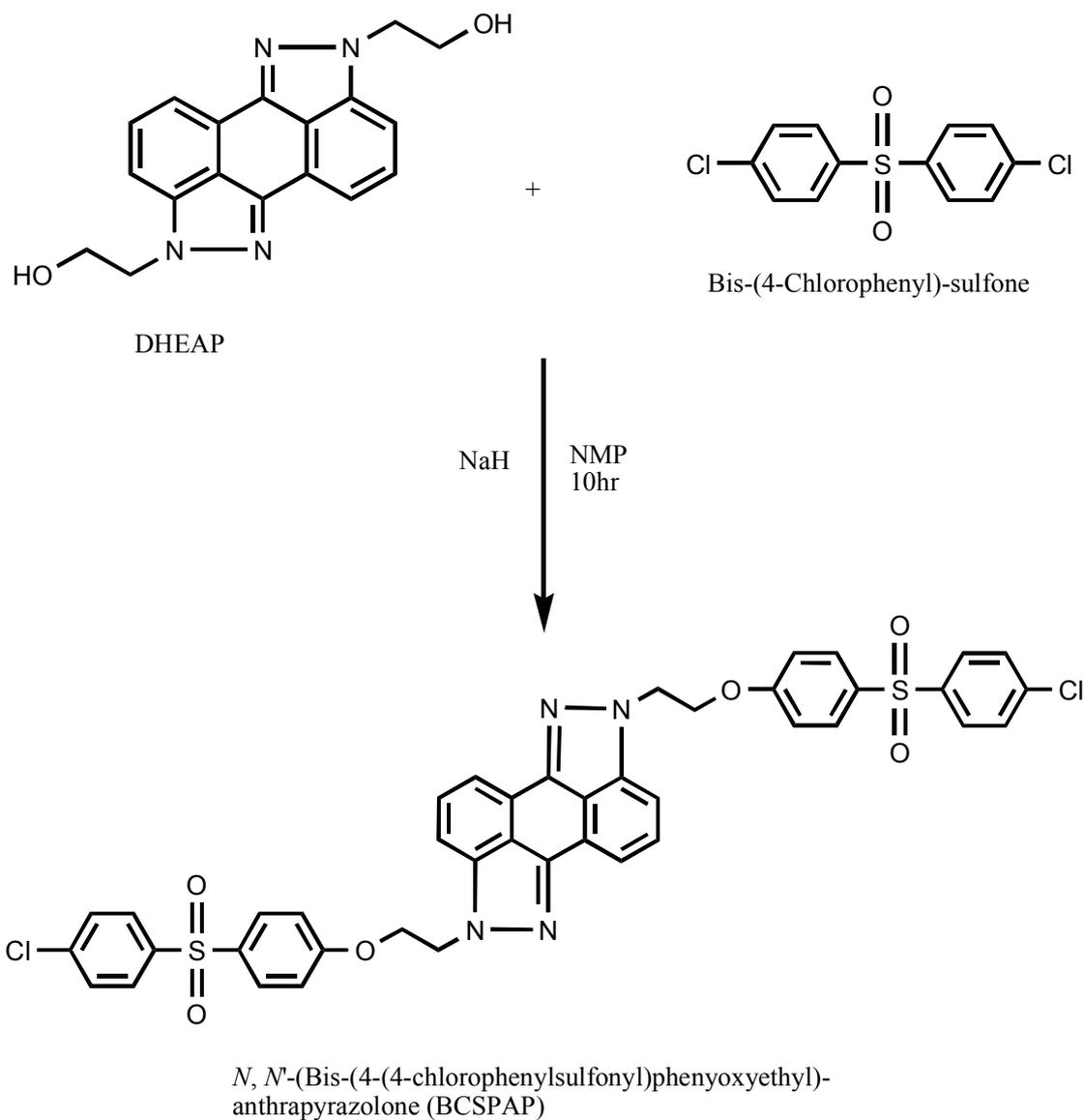


Figure 15. The synthesis mechanism of *N, N'*-(bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 유도체 합성 및 분석

#### 1. *N, N'*-Di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DHEAP)의 합성 및 분석

DHEAP를 합성하기 위하여 피라졸 고리화 반응을 이용하였다. Pyridine 용매에 출발 물질인 1,5-dichloroanthraquinone을 녹인 후 2-hydroxyethyl hydrazine과 반응시켜 양쪽 말단을 hydroxyl기로 치환하였다. 이러한 피라졸 고리화 반응은 다양한 실험 조건에 영향을 받는다.

1,5-Dichloroanthraquinone이 2-hydroxyethyl hydrazine과 반응하여 양쪽 말단이 모두 hydroxyl기로 치환되어야 하지만 반응온도 140°C, 몰비 1:3의 반응조건에서는 한쪽 말단만 치환되는 현상을 보였다. FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 Figure 16과 17에 도시하였으며 FT-IR 분석결과 출발물질에서 확인 할 수 없던 -OH 피크 (3400  $\text{cm}^{-1}$ )와 aliphatic C-H stretching 피크(2924  $\text{cm}^{-1}$ )를 확인함으로써 hydroxyl이 치환되었음을 확인 하였다. 또한 고리화 반응이 일어나 생성된 pyrazole 고리의 C=N 피크(1655  $\text{cm}^{-1}$ )와 C-N 피크(1394  $\text{cm}^{-1}$ )를 확인하였지만, 반응물질에서 나타나는 C=O 피크(1680  $\text{cm}^{-1}$ )가 관찰 되어 양쪽 말단이 모두 -OH로 치환이 되지는 않았음을 확인 하였다.

FT-NMR 스펙트럼을 살펴보면 aromatic ring의 수소는  $\delta$  7 ~ 8.50 에서 복잡한 봉우리로 나타나며, hydroxyl기 수소는  $\delta$  4.9(t, 1H)에서 관찰되었고, aliphatic -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-는 각각  $\delta$  4.6(t, 2H)와  $\delta$  4.4(m, 2H),  $\delta$  3.8(t, 2H)에서 확인 되었다. 이론적으로 2개의 피크가 확인 되어야 하나 3개의 피크로 보이는 이유는 양쪽 말단이 -OH로 합성된 화합물과 한쪽만 -OH인 화합물이 섞여 있기 때문이다. 높은 수득률을 얻기 위해서 2-hydroxyethyl hydrazine을 1,5-dichloroanthraquinone의 5배를 첨가하되 반응온도 125°C에서 2-hydroxyethyl hydrazine을 2회에 걸쳐 각각 2.5몰씩 나눠서 첨가하여 합성하였다. 생성된 화합물을 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 각각 Figure 18과 Figure 19에 나타내었다.

출발물질의 IR 스펙트럼에서는 나타나지 않는 -OH 피크(3280  $\text{cm}^{-1}$ )와 aliphatic C-H

stretching 피크( $2946\text{ cm}^{-1}$ )를 확인함으로써 hydroxyl기로 치환되었음을 알 수 있었다. 또한 고리화 반응이 일어나 생성된 pyrazole 고리의 C=N 피크( $1661\text{ cm}^{-1}$ )와 C-N 피크( $1383\text{ cm}^{-1}$ )를 확인할 수 있다. 그리고 출발물질에서 나타나는 C=O 피크( $1680\text{ cm}^{-1}$ ) 역시 IR에서 나타나지 않았다. 따라서 1,5-dichloroanthraquinone의 양쪽 모두 hydroxyl기로 치환되었다고 판단된다.

FT-NMR 스펙트럼에서는 aromatic ring의 수소는  $\delta 7.46\sim 7.50$  에서 복잡한 봉우리로 나타나며, hydroxy기 수소는  $\delta 4.93(\text{t}, 1\text{H})$ 에서 나타났다. aliphatic  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  는 각각  $\delta 4.47(\text{m}, 2\text{H})$ 와  $\delta 3.87(\text{t}, 2\text{H})$ 에서 나타났다. DHEAP는 대칭구조이므로, 각각의 수소에 대하여 적분비는 -OH를 기준으로 하여 down field에서부터 3:1:2:2의 비율로서 이론치와 일치함을 확인하였다. 양쪽 말단을 hydroxyl기를 치환하는 문제는 해결 되었지만 NMR 스펙트럼 확인 결과 소량이지만 아직 존재하는 불순물 피크들이 관찰 되었으며, 화합물에 존재하는 불순물을 제거하기 위하여 재결정을 실시하였다. 재결정의 조건은 여러 유기 용매 중 가장 높은 용해도를 보인 THF를 사용 하였고 2절에서 언급한 바와 같이 재결정 하여 FT-IR, FT-NMR 스펙트럼으로 확인 하였으며 Figure 20, 21 에 나타내었다. 그 결과 불순물피크들이 사라지는 것을 확인 하였으며, 따라서 피라졸 고리화 반응의 최적 조건은  $125^\circ\text{C}$  반응온도와 1:5몰비로 2번 나눠서 서서히 적가 하며 재결정은 THF를 이용하였을 때 가장 순수한 DHEAP를 얻었고 2.85g, 89%의 높은 수득률을 보였다.

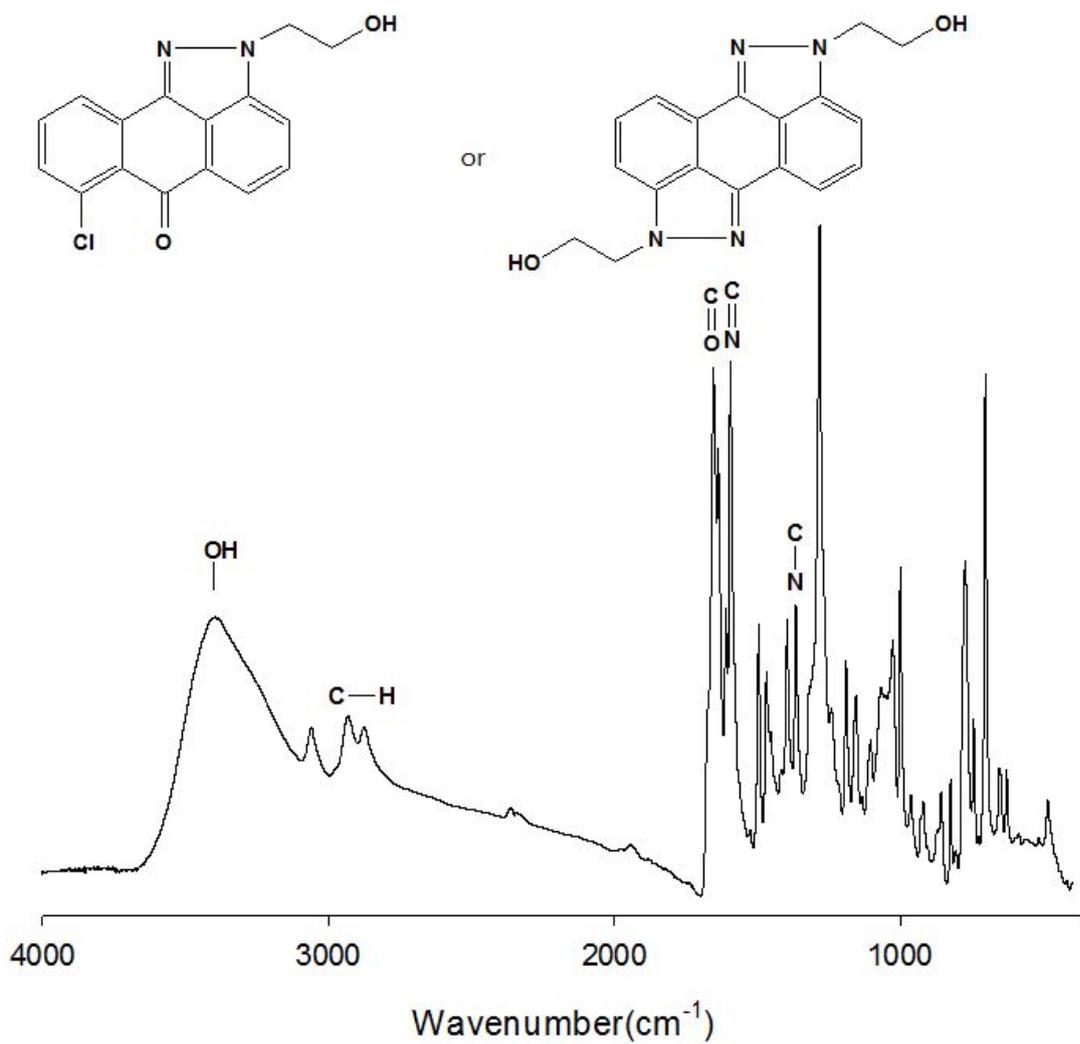


Figure 16. FT-IR spectrum of the mono- and the di-substituted 1,5-dichloroanthraquinone mixture (KBr)

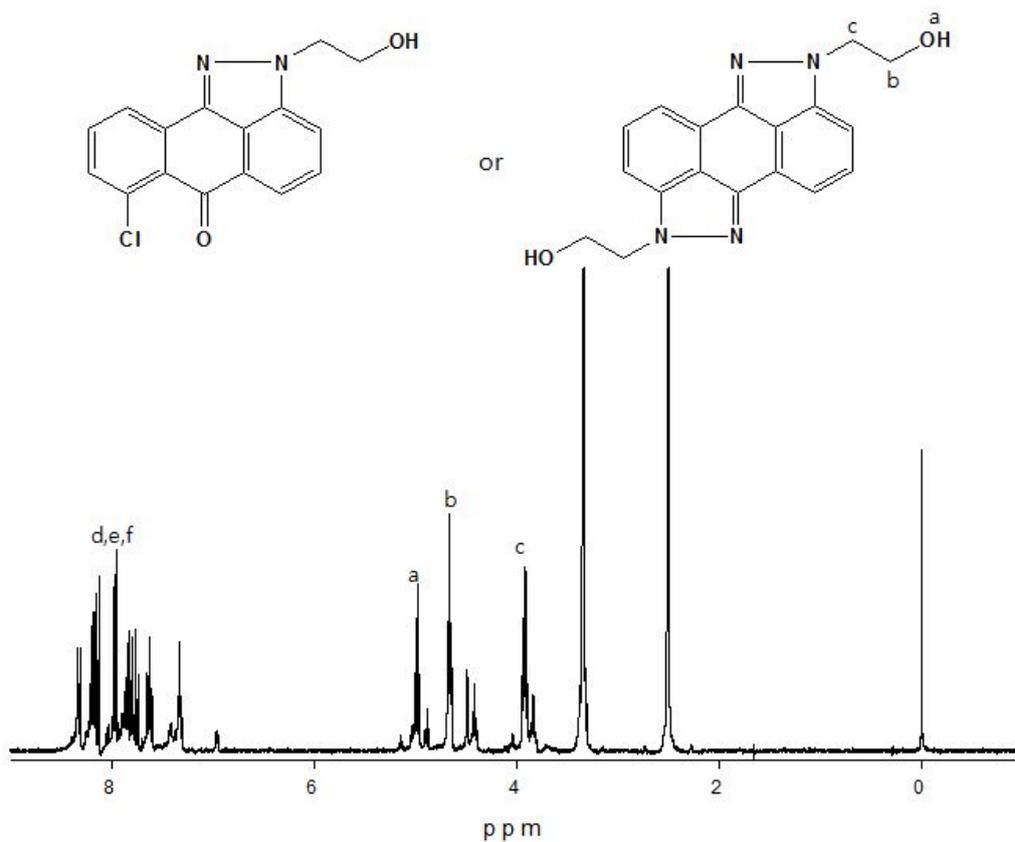


Figure 17.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the mono- and the di-substituted 1,5-dichloroanthraquinone mixture (DMSO)

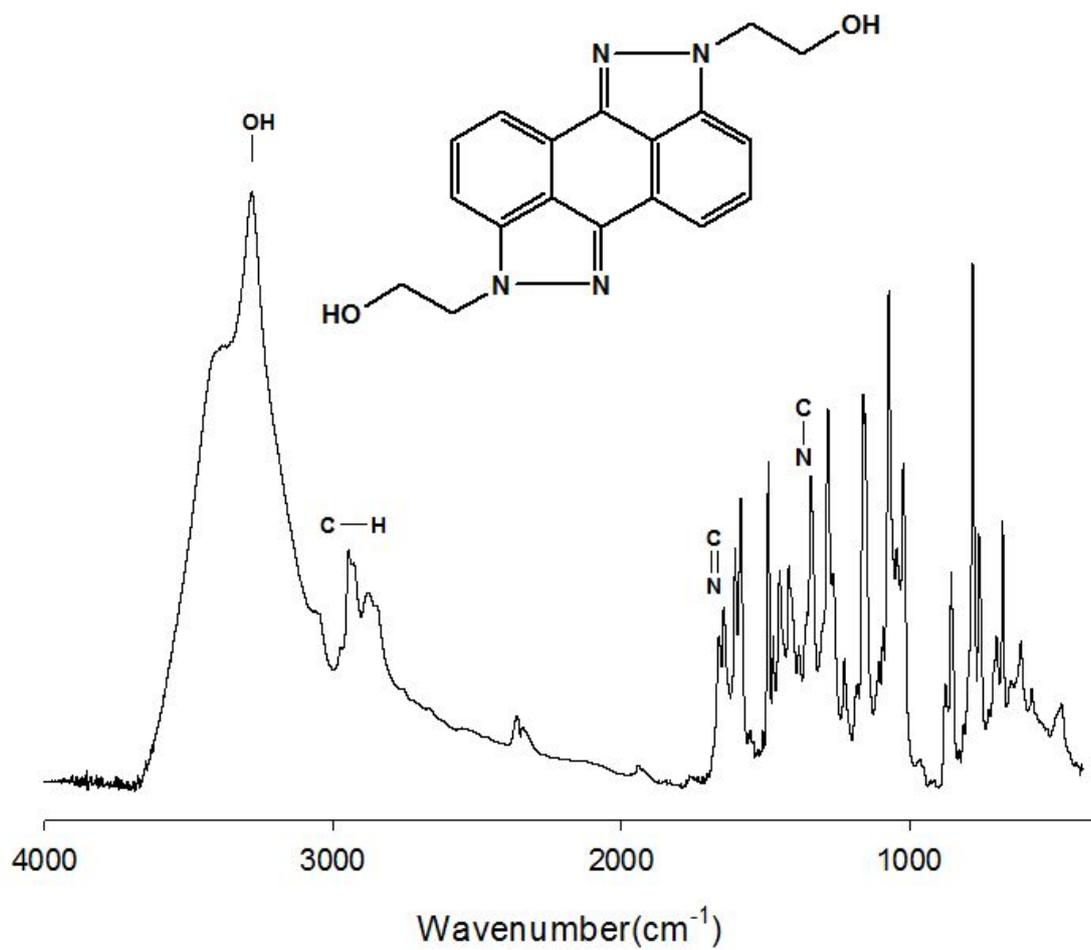


Figure 18. FT-IR spectrum of the *N,N'*-di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (KBr)

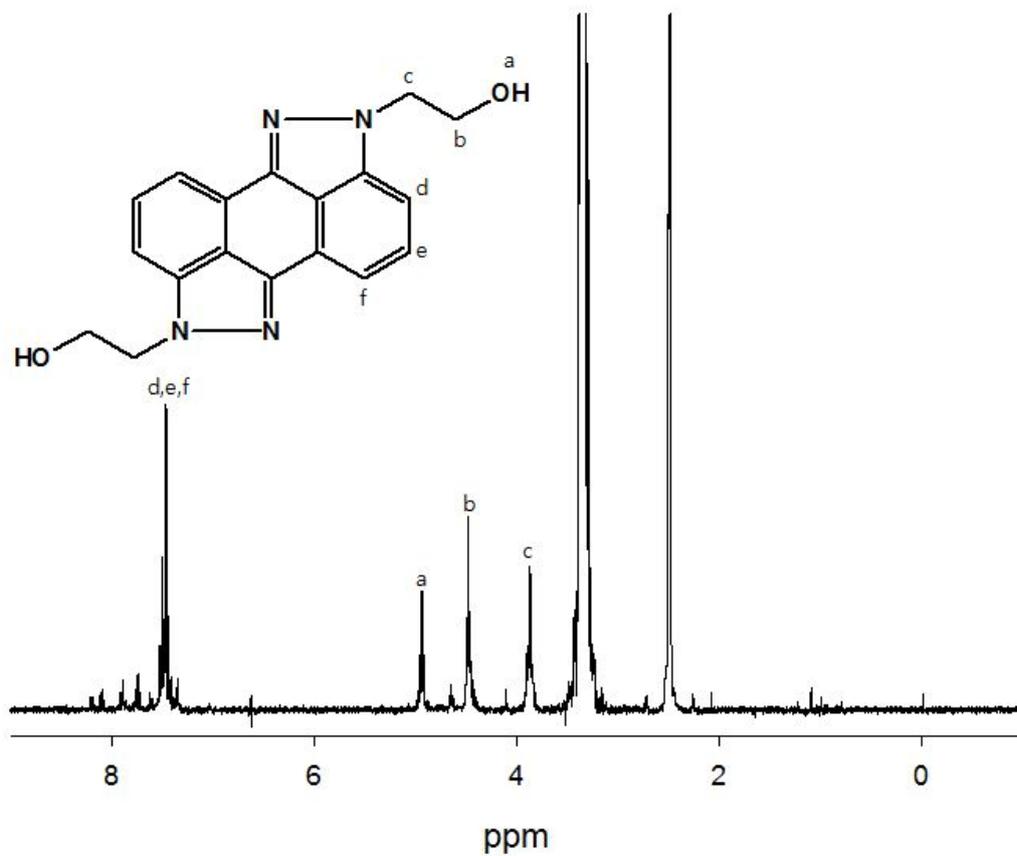


Figure 19. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the *N,N'*-di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DMSO)

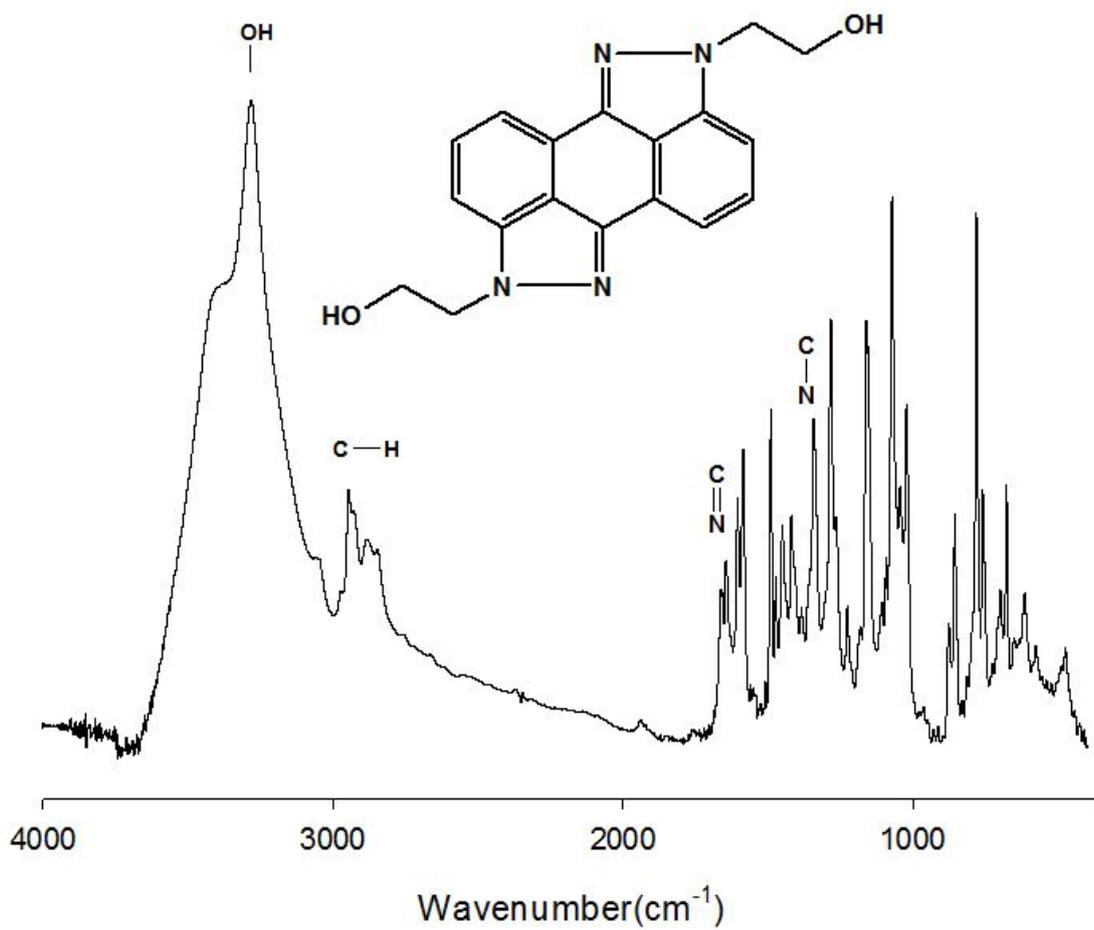


Figure 20. FT-IR spectrum of the recrystallized *N,N'*-di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (KBr)

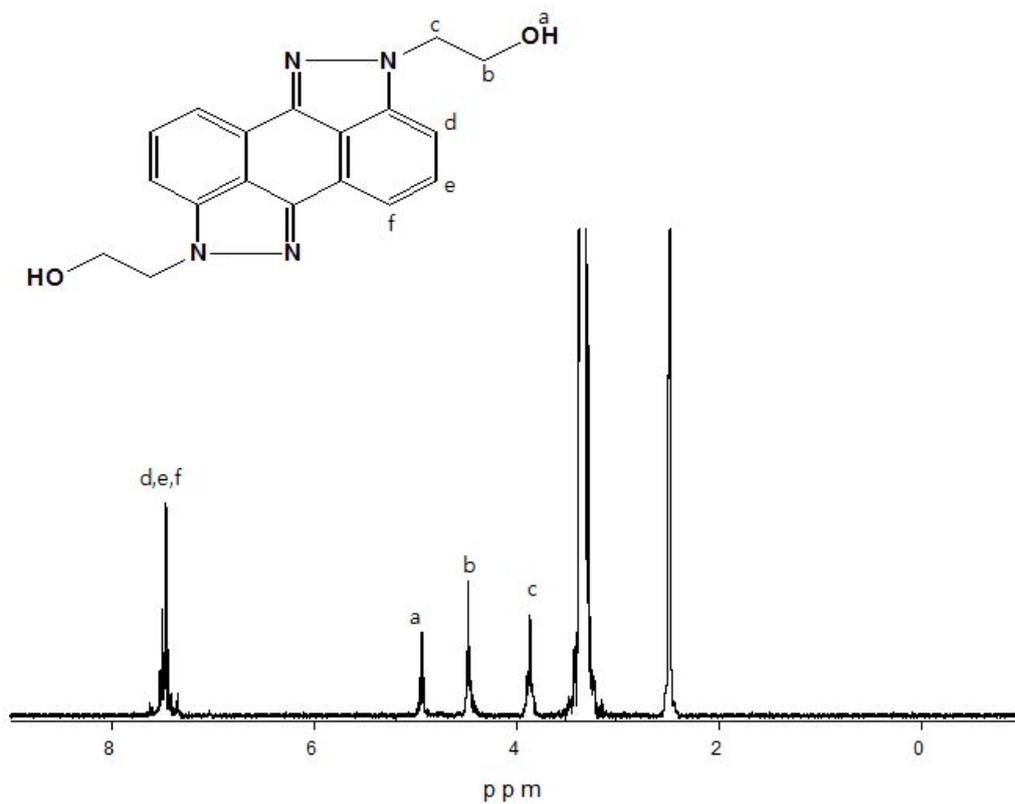


Figure 21. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the recrystallized *N,N'*-di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone (DMSO)

## 2. *N,N'*-(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (BCSPAP)의 합성 및 분석

BCSPAP를 합성하기 위하여 윌리암슨 합성법을 이용하였다. NMP 용매에 출발물질인 DHEAP를 녹인 후 bis-(4-chlorophenyl)sulfone 과 반응시켜 양쪽 말단을 4-(4'-chlorophenyl-sulfonyl)-phenoxy기로 치환하였다. 윌리암슨 합성법은 온도 및 농도에 따른 영향을 받는다.

반응온도 140°C에서 DHEAP에 대하여 2.2몰비의 sodium hydride와 1몰비의 bis-(4-chlorophenyl)sulfone을 반응 시켰을 때는 양쪽 말단이 4-(4'-chlorophenyl-sulfonyl)-phenoxy기로 치환되어야 하나 그 생성물을 얻을 수 없었다. 재결정하여 얻은 반응생성물의 Figure 22와 23의 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼에서 BCSPAP가 합성되지 않았으며 bis-(4-chlorophenyl)sulfone만 보이고 DHEAP는 보이지 않았다. 이는 고온에서 NaH의 강력한 수소탈취 작용으로 DHEAP가 분해된 것으로 추정된다.

따라서 반응을 완화하기 위하여 실험을 저온에서 수행하였다. 우선 DHEAP를 60°C에서 NMP에 완전히 용해시킨 후 sodium hydride와 bis-(4-chlorophenyl)sulfone을 첨가하여 실온에서 반응을 진행하였다. 반응 몰비는 140°C에서의 경우와 마찬가지로 1: 2.2: 1 하였으며 반응 생성물을 얻은 후 재결정하여 FT-IR과 FT-NMR을 측정 하였다. FT-IR과 FT-NMR spectra는 Figure 24, 25에서 각각 나타내었으며 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 BCSPAP뿐만 아니라 한쪽 말단만 반응이 진행된 화합물도 섞여있음을 확인하였다.

FT-IR 스펙트럼에서 미반응의 -OH 피크( $3432\text{ cm}^{-1}$ )가 나타났으며 반응이 진행되었을 때 나타나는  $\text{SO}_2$ 의 흡수 피크( $1328\text{ cm}^{-1}$ )도 확인하였다. FT-NMR 스펙트럼에서는 hydroxyl기 수소가  $\delta 4.8(\text{t}, 1\text{H})$ 에서 나타났으며,  $\delta 4.5(\text{m}, 2\text{H})$ 와  $\delta 4.2(\text{t}, 2\text{H})$ ,  $\delta 3.7(\text{t}, 2\text{H})$ 에서 aliphatic  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  가 각각 나타났으며,  $\delta 7 \sim 8$  사이에서 aromatic ring의 수소가 복잡한 피크로 보였다. BCSPAP만 합성되었다면 이론상으로 aliphatic  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  2개의 피크가 나타나야 하는데 이 화합물은 3개의 피크를 보였다. 그 이유는 DHEAP의 양쪽 말단의 -OH기가 4-(4'-chlorophenyl-sulfonyl)-phenoxy기로 치환 되어야 하지만 한쪽만 치환된 화합물과 양쪽 모두 치환된 화합물이 섞여 있기 때문이라 추정된다. 반응생성물을 다시 한번 정제하여 순수한 BCSPAP를 얻을 수는 있으나 스펙트럼 분석 결과 그 수율이 낮다고 판단되어 NaH의 몰비를 크게 하여 다시 실험하였다.

BCSPAP의 합성에서 NMP 40 ml에 NaH 0.38 g 만이 사용되었기 때문에 spectroscopic grade의 NMP라 하더라도 그 속에 존재하는 미량의 물이 NaH와 반응하여 소비되어 DHEAP의 양쪽 말단 -OH를  $-O^-Na^+$ 로 이온화 시키기에 불충분한 양이었다고 판단되었다. 따라서 sodium hydride의 몰비를 10배로 늘리고 다른 반응 조건은 2절에서 언급한 방법으로 하여 FT-IR과 FT-NMR 스펙트럼을 확인하였으며 Figure 26, 27에 나타내었다. IR 스펙트럼 확인 결과 출발물질에서 확인이 가능했던 -OH 피크( $3280\text{ cm}^{-1}$ )가 사라진 것을 확인 할 수 있었으며, aromatic ring C-H ( $3080\text{ cm}^{-1}$ )와  $SO_2$ 의 흡수 피크( $1328\text{ cm}^{-1}$ )가 보였다. 결과적으로 출발물질인 DHEAP의 양쪽 모두 4-(4'-chlorophenyl-sulfonyl)-phenoxy로 치환되었음을 확인 할 수 있다.

FT-NMR 스펙트럼에서는 DHEAP에서 확인되던 hydroxy기 수소가 사라진 것을 확인 하였고,  $\delta 6.7 \sim 8$  사이에서 aromatic ring의 수소가 복잡한 피크 형태로 관찰 되었으며, aliphatic  $-CH_2CH_2-$  는 각각  $\delta 4.52(t, 2H)$ ,  $4.81(t, 2H)$ 에서 나타났다. BCSPAP 에서 각각의 수소에 대한 적분비는 aliphatic  $-CH_2$ 를 기준으로 왼쪽부터 1:1:5.5로 이론치와 일치함을 확인하였다. DHEAP일때의 aliphatic  $-CH_2CH_2-$  보다 down field에서 확인되었으며, 수득률은 57.1% 이었다.

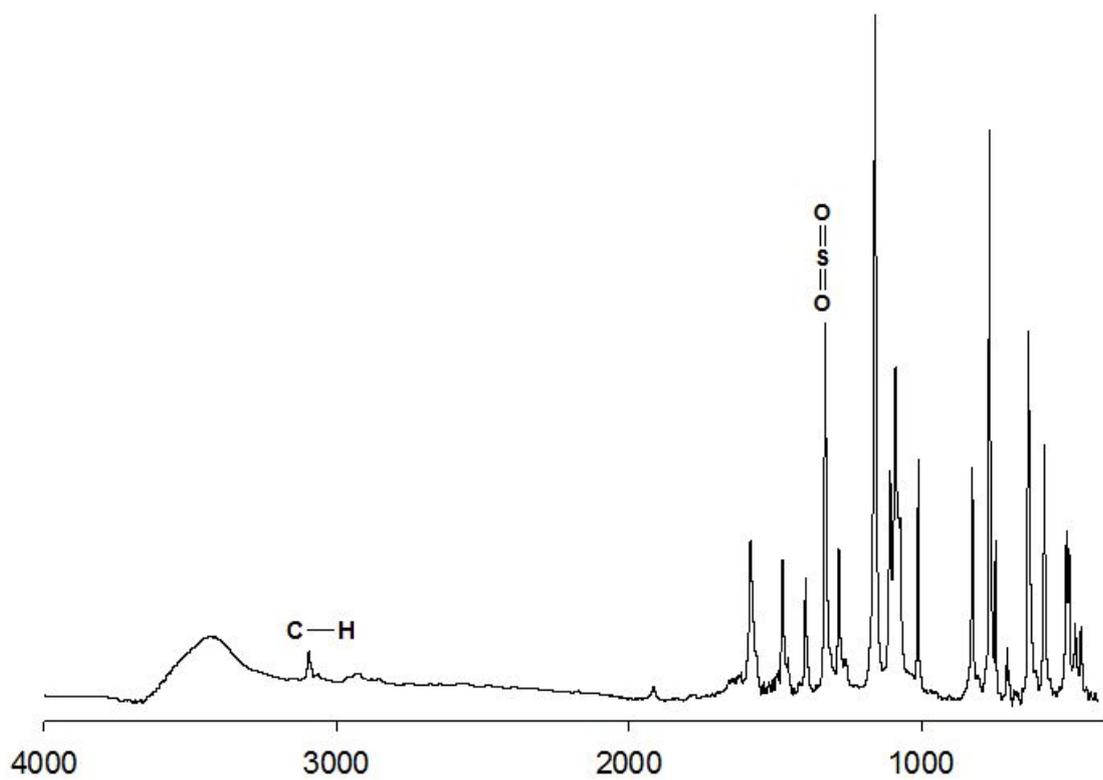


Figure 22. FT-IR spectrum of the product for the synthesis of *N,N'*-bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone at high temperature (140°C) (KBr)

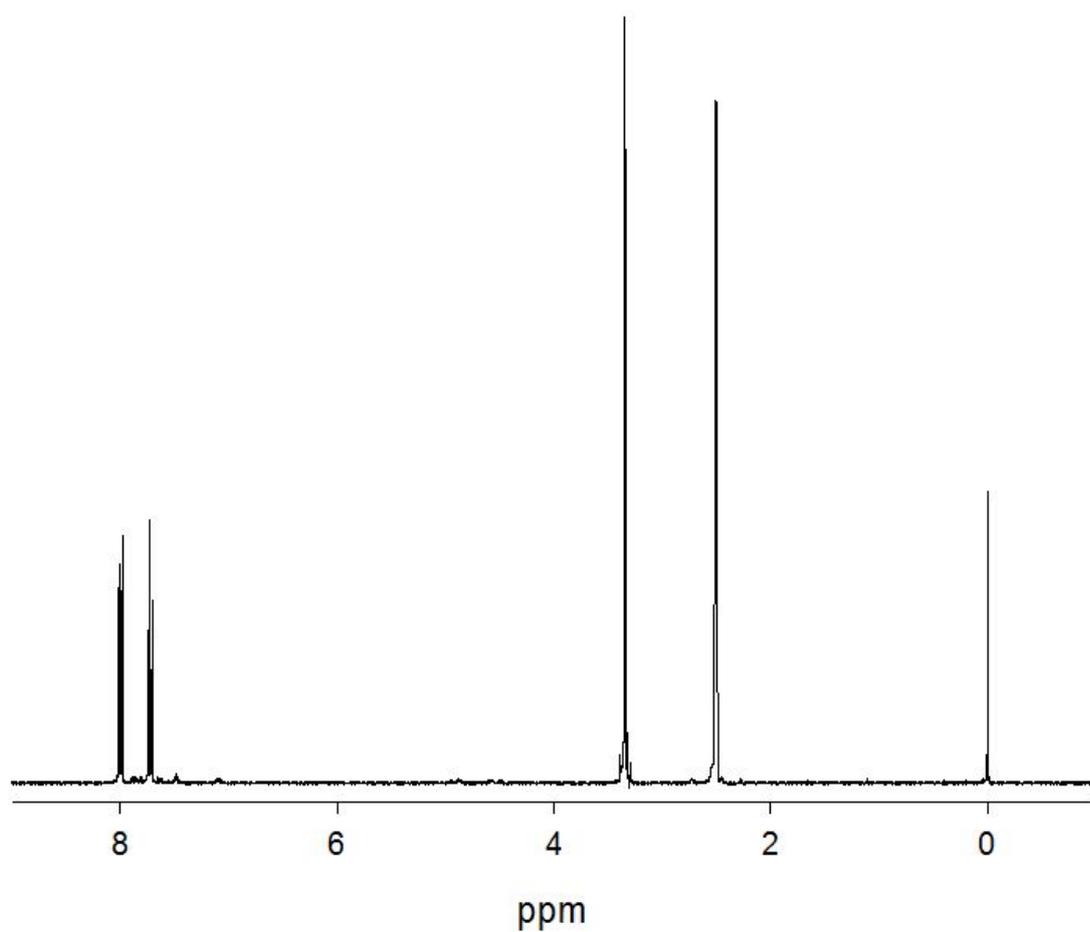


Figure 23. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the product for the synthesis of *N,N'*-(bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone at high temperature (140°C) (DMSO)

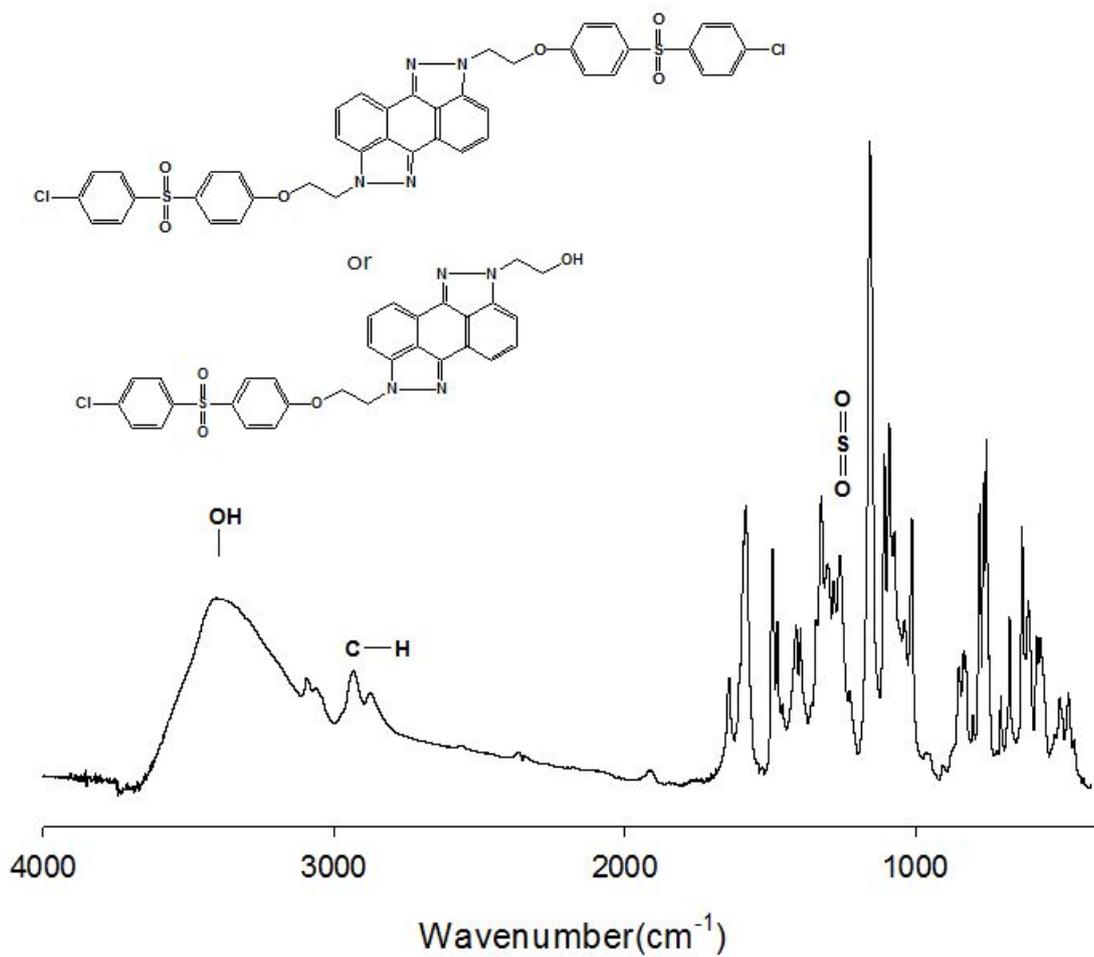


Figure 24. FT-IR spectrum of the mono- and the di-substituted *N,N'*-di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone mixture (KBr)

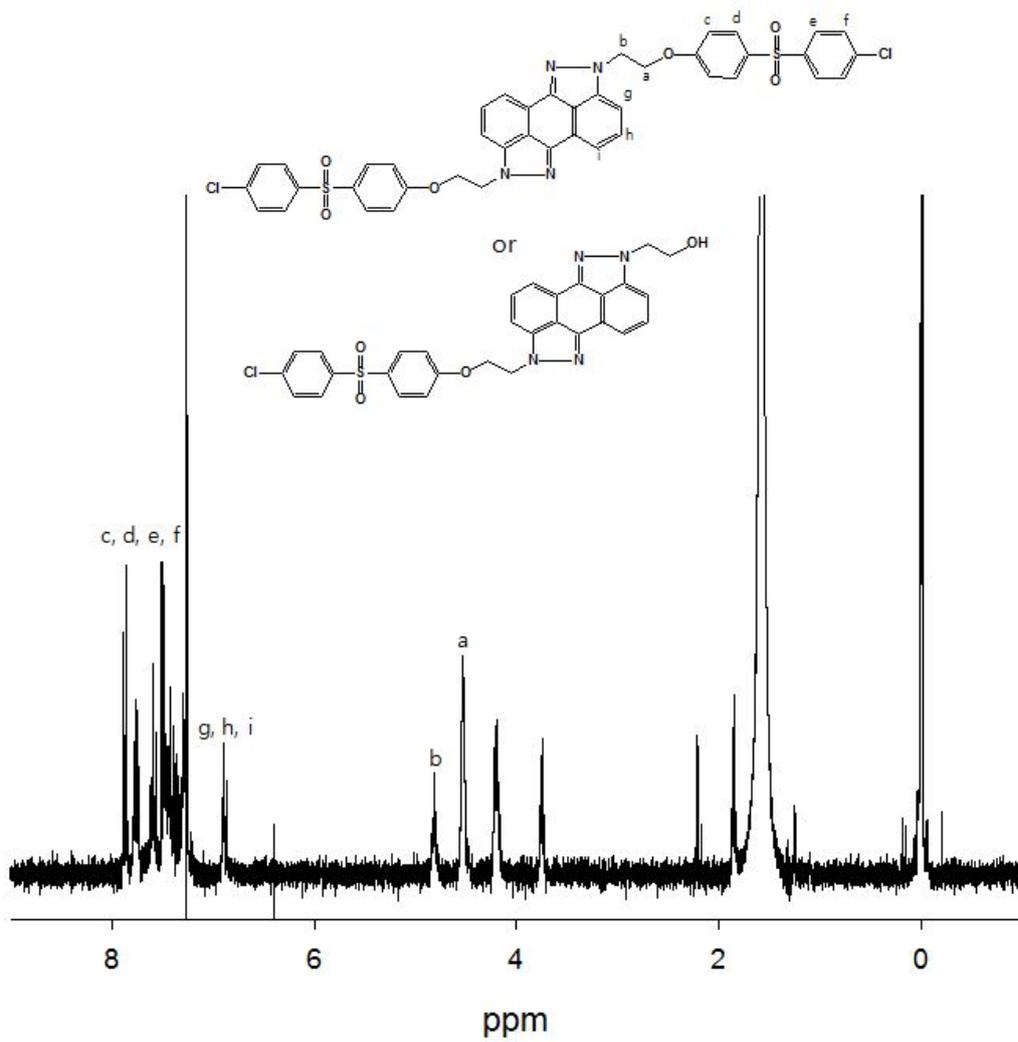


Figure 25.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of the mono- and the di-substituted  $N,N'$ -di(2-hydroxyethyl)-anthrapyrazolone mixture ( $\text{CDCl}_3$ )

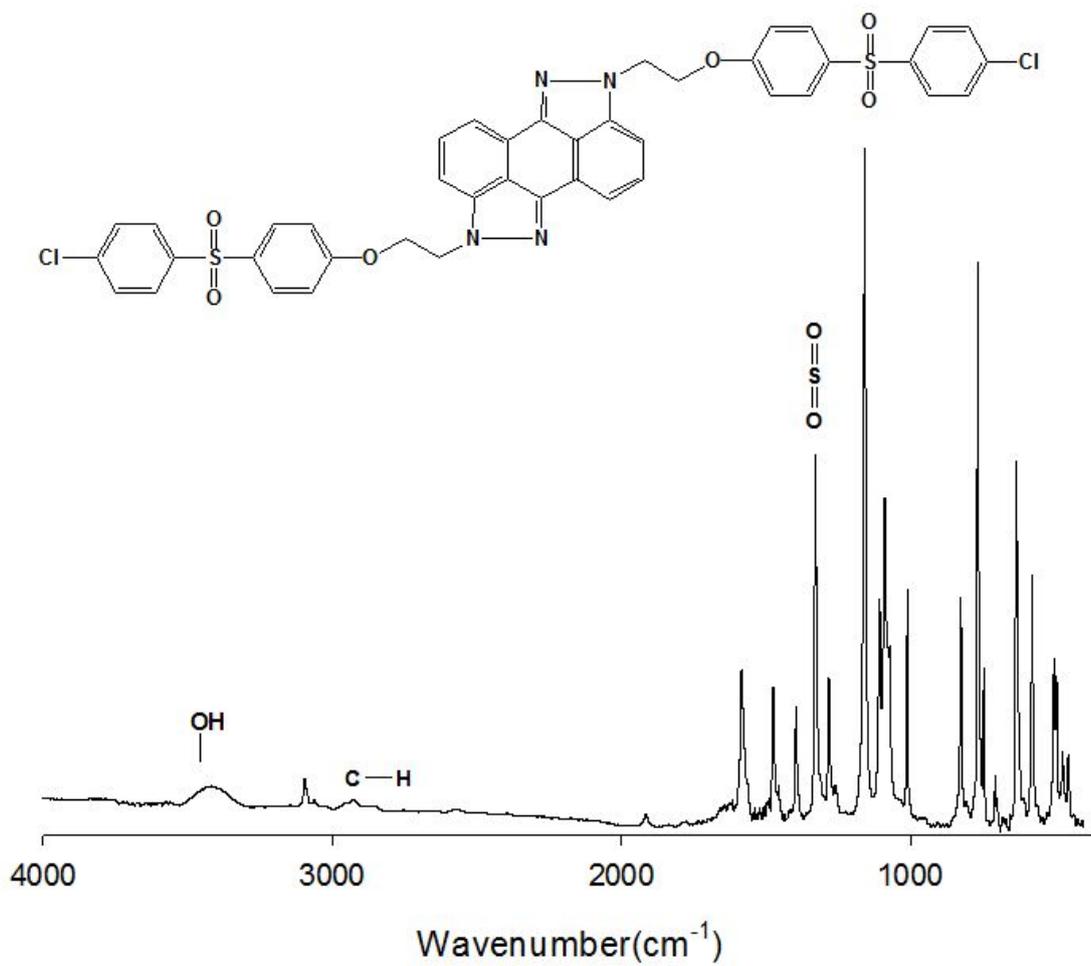


Figure 26. FT-IR spectrum of the *N,N'*-(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxyethyl)-anthrapyrazolone (BCSPAP) (KBr)

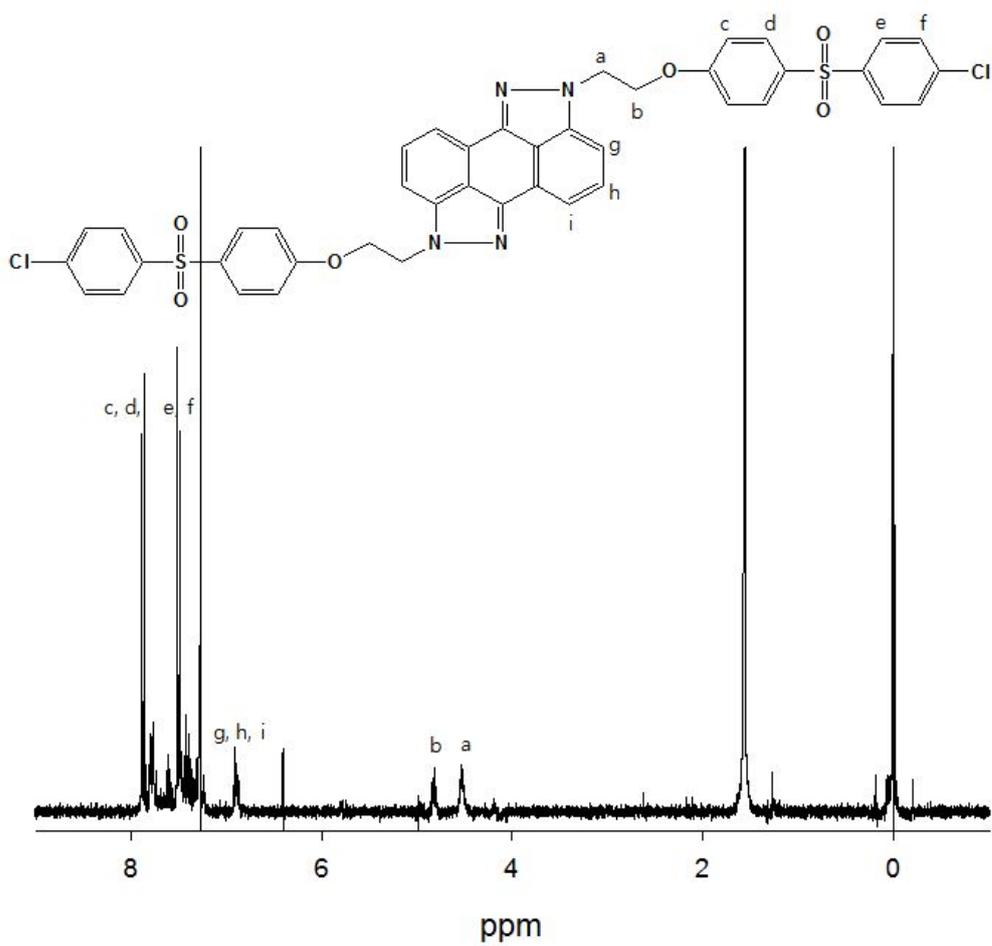


Figure 27. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the *N,N'*-(Bis-(4-(4-chlorophenylsulfonyl)phenoxy)ethyl)-anthrapyrazolone (CDCl<sub>3</sub>)

## 제 2 절 유도체의 특성

### 1. DHEAP 및 BCSPAP의 열적 특성

합성한 유도체의 열적 특성을 관찰하기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer)와 DSC (Differential scanning Calorimeter)를 사용하였다. 실제로 이러한 발광재료를 가지고 소자를 만들었을 때 소자에서 발생하는 열이 분자를 파괴할 수도 있으므로 이러한 열 안정성은 매우 중요하다. 그리고 발광재료는 무정형이어야 한다. 결정성이 있다면, 가열되었다가 냉각되었을 때, 결정을 형성하여 crack이 생기기 때문이다. 그러므로 높은 전압의 소자로부터 발생하는 Joule 열을 견디기 위해서는 높은 열안정성을 가져야 한다. TGA 측정 실험은 TA Instrument사의 TGA (Model. TGA2050)를 사용하여 수행하였으며, 50℃로 평형을 유지한 후, 각각의 중합체에 대하여 질소분위기하에서 10℃/min의 동일한 승온속도로 900℃까지 가열하면서 실험하여 열분해 곡선을 얻었다. Figure 28, 29에 유도체들의 열분해 곡선을 나타내었다.

DHEAP는 초기분해 온도가 261℃(Loss 5%)에서부터 시작을 하며, Td값은 360℃이다. 이러한 결과는 유도체의 주사슬이 분해되기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 한편 BCSPAP는 초기 분해 온도는 200℃(Loss 5%)에서부터 시작 하여 첫 번째 Td는 247℃에서 생성되며, 이 구간에서는 열분해가 일어난다. 286℃에서 두 번째 분해능이 시작되며 Td는 360℃에서 나타난다. 두 번째 구간에서는 유도체의 주사슬이 분해되기 시작하면서 분해가 일어난다.

또한, TA Instrument 사의 DSC (Model. DSC 2010)를 사용하여 열적 특성 실험을 수행하였다. DSC는 Tg와 Tm, Tc를 확인할 수 있다. 하지만 발광재료는 무정형이어야 하기 때문에 Tc가 확인 된다면 좋지 않은 발광재료일 것이다. 열적 오차를 없애고 각 시료의 열 이력을 동일하게 해주기 위해서 run 1을 실행한 후 급냉 시킨 뒤 run 2까지 수행하였다. 모든 시료에 대하여 10℃/min의 동일한 승온속도로 측정하였다. Figure 30, 31에서 보는 것과 같이 Tc가 확인 되지 않았기 때문에 발광재료로 사용할 수 있다. DHEAP Tm은 158.8℃에서 확인되었으며 BCSPAP는 126℃와 138℃에서 확인할 수 있었다.

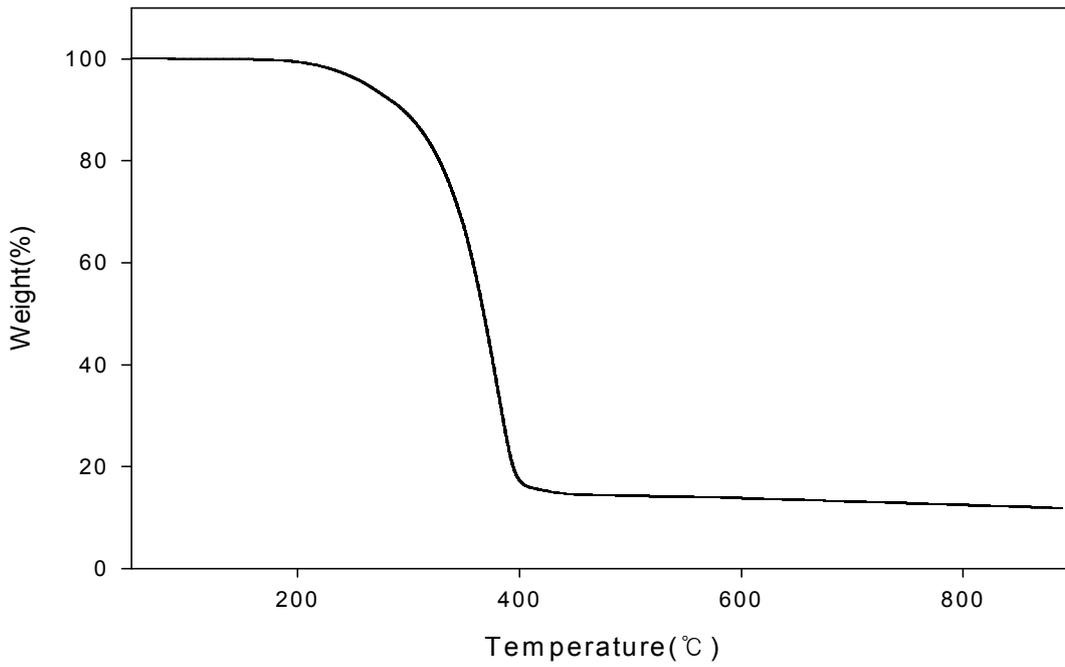


Figure 28. TGA thermogram of DHEAP at the heating rate of 10°C/min.

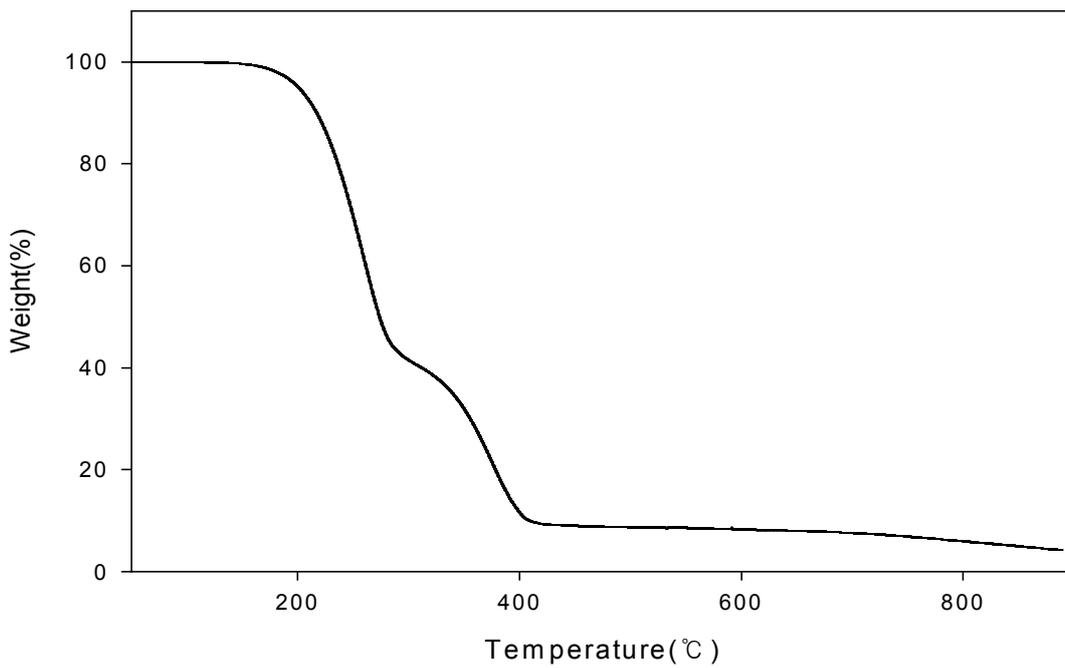


Figure 29. TGA thermogram of BCSPAP at the heating rate of 10°C/min.

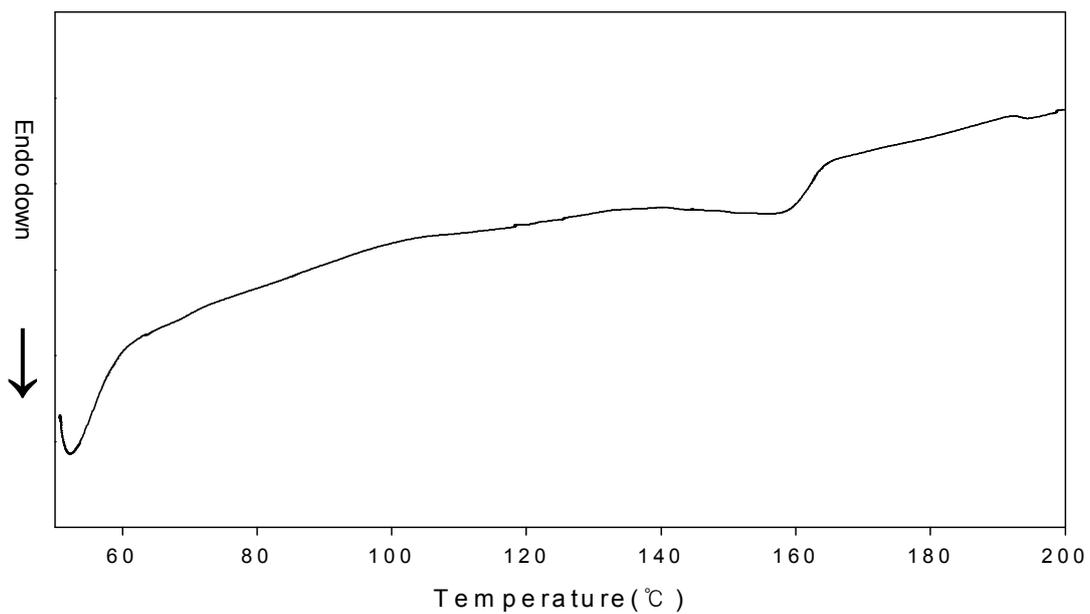


Figure 30. DSC thermogram of DHEAP (in N<sub>2</sub>)

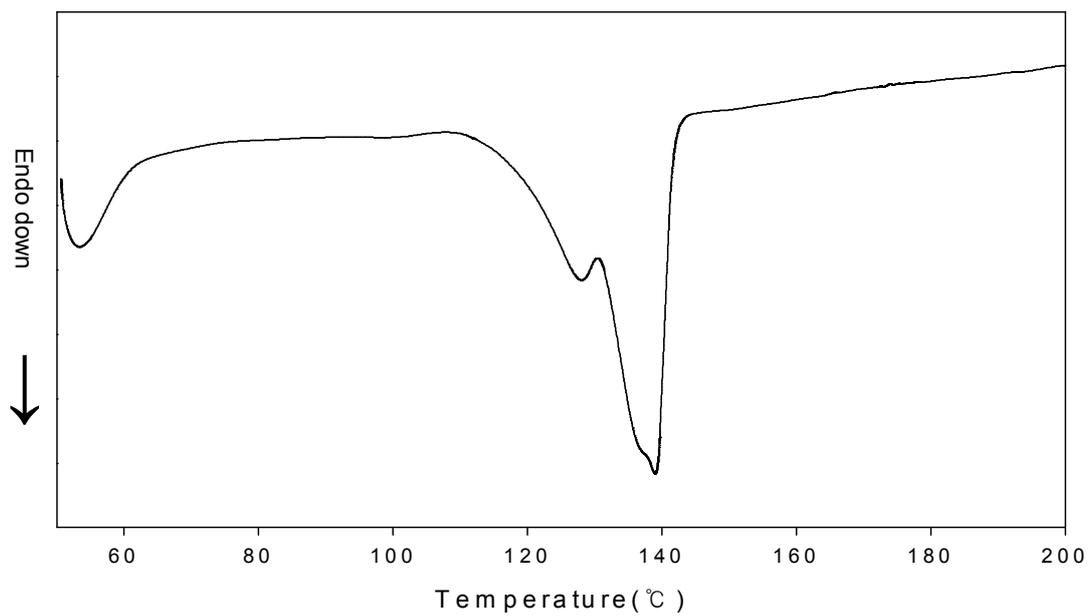


Figure 31. DSC thermogram of BCSPAP (in N<sub>2</sub>)

## 2. 유도체의 광학 특성

유도체의 UV 흡수영역을 관찰하기 위하여 Mecasys 사의 spectrophotometer (Model. Optizen 2120UV)를 사용하여 실험을 하였으며, 모든 유도체는 THF에 녹였다. DHEAP의 농도는  $1.40 \times 10^{-5}$  mol의 농도이며, BCSPAP는  $1.46 \times 10^{-6}$  mol 농도로 석영 셀을 사용하여 측정하였으며, Band pass 는 1nm로 하였다. 합성한 유도체의 UV 흡수 스펙트럼을 Figure 32. 에 나타내었다. DHEAP는 409 nm에서 최대 흡수 피크를 보였으며, BCSPAP는 410 nm에서 최대 흡수 피크를 보였고, 각각의 유도체는 368-410 nm 영역에서 세 개의 흡수 피크를 보였다.

UV 흡수 영역 측정을 바탕으로 각각의 유도체의 fluorescence를 측정하기 위하여 shimadzu사의 spectrofluorophotometer (Model. RF-5301PC)를 이용하였고, DHEAP의 농도는  $4.37 \times 10^{-7}$  mol이며, BCSPAP의 농도는  $9.7 \times 10^{-8}$  mol 농도로 fluorescence 측정용 셀을 사용하여 측정하였다. Band pass 는 1.5 nm, PMT voltage는 450 V 이며, 각각의 스펙트럼은 Figure 33.에 나타내었다.

Table 6. Spectrofluorophotometer 측정시 실험 조건

Spectrum Typ.	EM
Scan Range	250.0 nm to 600.0 nm
EX Wavelength	400.0 nm
Sample Pitch	1
Slit Width	EX:5.0 nm, EM:5.0 nm
Scan Speed	Super
Sensitivity	Low
Response Time	Auto
Shutter	Auto, Open

DHEAP는 413 nm에서 최대 형광 피크를 나타냈으며 BCSPAP 역시 413 nm에서 최대 형광 피크가 나타났다. 두 유도체의 차이점은 intensity가 다르다는 것이다. BCSPAP의 몰비는 DHEAP보다 4.5배 낮음에도 불구하고 intensity는 2.7배가 더 높게 나왔다. 그 이유는 고효율의 형광재료가 되기 위해서는 분자간 상호작용이 억제되도록 분자가 비평면성을 갖도록 해야 하는데 DHEAP보다 BCSPAP가 bis-(4-chlorophenyl)sulfone 으로 인하여 비평면성을 더 띄기 때문에 더 높은 효율의 intensity가 나왔다. 각각 두 개의 형광 피크가 나타났는데 413 nm, 438 nm, 468 nm 에서 발광 피크를 나타냈다. PL의 측정으로 인하여 각각의 유도체는 청색 영역에서 빛을 발산한다는 것을 확인하였다.

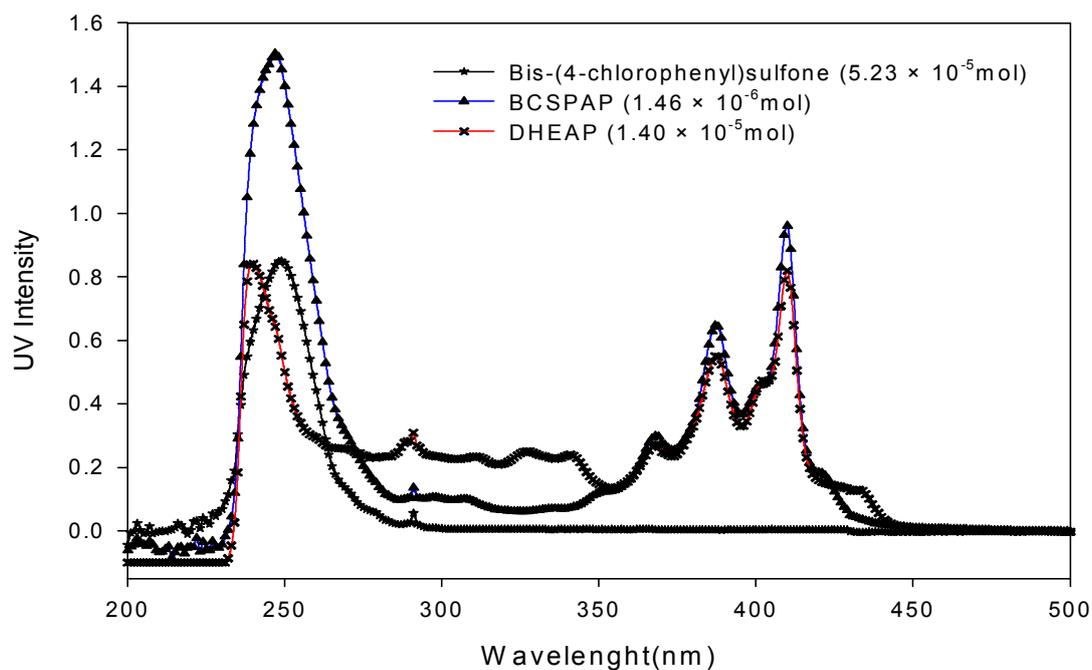


Figure 32. UV-spectra of DHEAP & BCSPAP in THF.

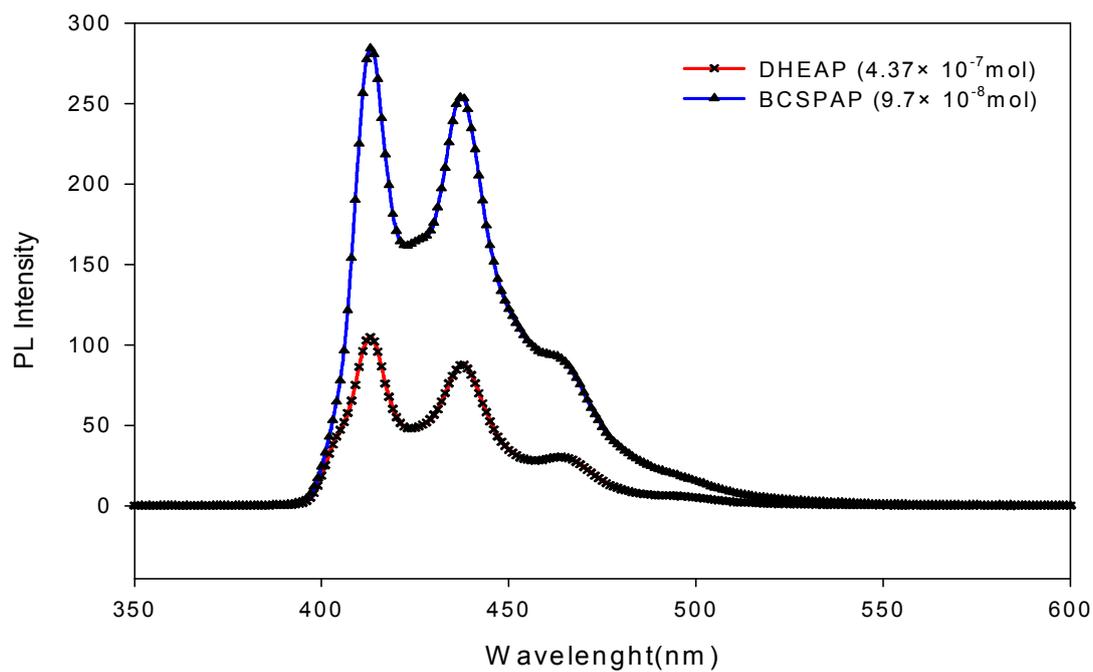


Figure 33. PL spectra of DHEAP & BCSPAP in THF.

## 제 5 장 결론

본 연구에서 안트라센을 기초로한 안트라피라졸 유도체를 합성한 후 특성 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 발색단을 가지고 있는 1,5-dichloroanthraquinone을 이용하여 청색발광 물질인 DHEAP 및 BCSPAP를 합성하였다.
2. 합성한 DHEAP와 BCSPAP의 열적성질을 관찰한 결과 DHEAP의 초기 분해 온도는 261°C (Loss 5%) 부터 시작되며, BCSPAP는 200°C (Loss 5%)부터 시작되었으며, 두 번째 분해능은 286°C에서 나타났다. 열적/화학적 고리 탈수 반응으로 피라졸 고리 구조를 갖는 강직한 유도체들로 전환되어 열안정성이 우수 할 것으로 보이나 주사슬과 결사슬의 유연격자 도입으로 인해 Tm이 200°C 이후에서 분해되었다.
3. UV-visible에서 365 nm ~ 410 nm에서 특징적인 3개의 피크를 관측할 수 있는데 이것은 합성된 재료들이 안트라센(anthracene)을 포함하고 있다는 것을 확인시켜주기도 한다. 특히, intermolecular interaction에 따른 excimer에 의한 피크가 장파장 영역에서 나타나지 않기에, 재료 설계를 할 때 비평면성이 충분히 고려되었다고 할 수 있다.
4. 본 실험에서 합성한 DHEAP와 BCSPAP는 청색 영역인 410 nm ~ 465 nm에서 형광 피크를 보임을 확인하였다.
5. DHEAP보다는 BCSPAP가 PL에서 intensity가 높게 나왔다. 이는, 치환기를 변화시킴으로써 얻는 효과로 bis-(4-chlorophenyl)sulfone 으로 anthracene의 평면구조에서 비평면구조로 변화가 있어서 intermolecular interaction을 억제했기 때문이다.

## 참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12, p. 913, 1987.
2. D. H. Chung, S. K. Kim, J. W. Hong, J. U. Lee, T. W. Kim, "Electrical Properties and Luminous Efficiency in Organic Light-Emitting Diodes Depending on Buffer Layer and Cathodes", KIEEME, Vol. 16, No. 5, p. 409~417, 2003.
3. S. Y. Kim, M. Y. Ha, D. G. Moon, C. J. Lee, J. I. Han, "Electrical and Optical Properties of Red Phosphorescent Top Emission OLEDs With Transparent Metal Cathodes", KIEEME, Vol. 20, No. 9, p. 802~807, 2007.
4. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescence", Nature, Vol. 395, p. 151, 1998.
5. T. Tsuzuki and S. Tokito, "Highly efficient, lowvoltage phosphorescent organic light emitting diodes using an iridium complex as the host material", Adv. Mater., Vol. 19, p. 276, 2007.
6. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device", Appl. phys. Lett., Vol. 90, No. 10, P. 5048, 2001.
7. J. I. Han, D. G. Moon "Organic EL Display Technology" KSBEB, Vol. 6, No. 4, p. 66~78, 2001.
8. 이상필 외 8명, "유기발광 다이오드", KISTI, 2004

9. 문대성, 홍성화, “AM-OLED 이슈 분석”, KISTI,
10. OLED(Organic Light Emisson Diode). KISTI,
11. 장선호 외 8인, “OLED 구조 및 종류”, IT SoC Magazine, 2009. 09. Vol. 32.
12. 권영수, “Development of small molecule OLED for high efficiency and long lifetime ”, 동아대학교, 2009
13. John K, “Development in Organic displays materials today”, Borchardt pp.42~46, 2004
14. Enokida Toshio, “低分子 有機 EL 材料の 最新開發動向”, 東洋ink製造(株), 2003
15. Adachi Chihaya, “有機 EL Display의最新開發動向”, 千歲科學◆技術大學, 電子材料, pp.35~39, 2003
16. 김강희, 정의섬, 여운동 등, “OLED동향분석”, KISTI, 2004
17. Naito, “Optical and Electronics of blue-light emitting organic polymer,polyfluorene”, Osaka Prefectur University, 應用物理, 173, pp.924~930, 2004
18. Yasuhiko shilota, “Resent Development of Organics Materials Electronics”, 化學工學<, pp.57~65, 2005

## 감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 유지강 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 최재곤 교수님, 홍진후 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 김현경 교수님, 이창훈 교수님, 손정선 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 형주와 그리고 옆에서 따뜻하게 지켜봐 준 동훈, 상진, 희주, 찬호, 진선, 두영, 재현, 다은 그리고 찬덕이형, 주명이형, 광환이형 및 대학원 생활동안 많은 것을 챙겨주신 여러 선배님을 비롯한 대학원 선·후배님께 감사드립니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 소중한 친구들인 대흥, 강준, 소희 남들보다 늦게 만났지만 많은 격려를 해 준 희경누나, 수연, 아람을 포함한 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 아버지와 어머니, 염려와 관심으로 지켜봐 주신 친지 분들, 그리고 사랑하는 누나와 매형에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2010年 12月

李 知 洪

# 저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공 학과	학 번	20097308	과 정	석사
성 명	한글 이지홍      한문 李 知 洪      영문 Lee ji hong				
주 소	전라남도 여수시 광무동 665-2번지				
연락처	e-mail : hygrses1@nate.com				
논문제목	새로운 청색 유기발광체인 안트라피라졸 유도체의 합성 및 특성				
	Synthesis and Characterization of A New Blue-Light-Emitting Anthrapyrazole Derivative				

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(  )

2011 년 02 월

저작자 :    이 지 홍    (인)

**조선대학교 총장 귀하**