

유기발광다이오드용 정공수송재료의 합성

정평진[†] · 조민주
단국대학교 신소재공학과

Synthesis of Hole Transport Materials for Organic Light Emitting Device.

Pyung Jin Chung[†] and Min Ju Cho

Dept. of Materials Science and Engineering DanKook University

(2005년 3월 14일 받음, 2005년 7월 6일 최종수정본 받음)

Abstract This study was based on organic electroluminescence display. Especially, TPD and α -NPD for the hole transport materials were synthesized by Ullmann reaction. This reaction was conducted between 3-methylphenylamine, 1-naphthylamine and 4,4'-diiodobiphenyl in toluene containing CuCl catalyst and KOH base. The structural property of reaction products were analyzed by FT-IR, ¹H-NMR spectroscopy, and thermal stability, reactivity and PL property were analyzed by melting point, yield and emission spectrum, respectively. The photoluminescence spectra of a pure TPD and α -NPD were observed at approximately 416 nm and 438 nm, respectively. In this study, it was known that the melting point, yield, PL properties of TPD and α -NPD were changed by substituent group of amines.

Key words TPD, α -NPD, PL, HTM, OLED

1. 서 론

21세기 정보화 사회의 도래는 문자, 음성, 화상정보를 시간과 장소의 제한 없이 주고 받을 수 있는 정보표시 장치를 필요로 하고 있다. 이전에는 CRT (cathode ray tube)가 주류를 형성하고 있었지만, 인간공학적, 환경친화적, 고기능화 등에 적합한 FPD (flat panel display)로 점차 비중이 옮겨가고 있다. 현재 평판디스플레이는 대형화의 PDP (plasma display panel)를 제외하고는 전분야에 LCD (liquid crystal display)가 사용되고 있지만, 시야각, 응답속도, 휘도, 소비전력 등의 문제점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 디스플레이로서 새롭게 연구되어 각광을 받고 있는 것이 유기EL (electroluminescence)디스플레이이다.

유기EL 디스플레이는 양극의 ITO (indium-tin oxide)와 음극의 금속 사이에 유기발광물질을 spin coating 혹은 thermal evaporation 등을 이용하여 박막에 적층한 후, 전기를 가해서 발광시키는 평면자체발광디스플레이이다.^{1,2)} 적층된 유기발광물질에 따라서 3원색(적색, 녹색, 청색)발광이 가능하며, 조합에 의하여 full color화가 가능하다. 유기EL용발광물질은 안트라센 등의 방향족 탄화수소류의 단

결정을 사용한 캐리어주입형 EL의 연구로부터 시작되었다.³⁾ 1987년 C. W. Tang 등이 발광물질로서 유기금속착화합물의 일종인 Alq₃를 진공증착한 적층형발광소자를 제작하여 낮은 직류전압에서 고휘도의 녹색발광이 실현된 후, 전세계적으로 활발히 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁸⁾ 초기에는 발광층만을 증착한 단층형으로부터 점차로 정공수송층과 전자수송층을 발광층 사이에 적층하여 캐리어수송의 기능과 전극으로부터 캐리어주입효율을 향상시킨 3층형 소자로 발전했으며,⁹⁾ 최근에는 buffer층,¹⁰⁾ 정공블로킹층,¹¹⁾ dopant¹²⁾층 등이 추가 되므로써 multi층으로 발전했다. 유기EL용재료는 유기물자체의 형광이 발광색으로 사용되기 때문에, 유기화합물의 구조에 따라서 청색으로부터 적색에 이르기까지 나타낼 수 있다.

본 연구는 양극으로부터 정공을 받아서 발광층에 정공을 전달하는 역할을 하는 정공수송층에서 사용되는 정공수송재료의 합성으로서, 이것은 적절한 이온화퍼텐셜(Ip), 정공수송특성에 추가되어 전기화학적으로 가역적인 특성을 갖는다. 특히 발광수명이나 온도, 습도 등의 환경특성을 개선하는 데에는 정공수송재료의 개량이 필수적이다. 정공수송성은 전자를 방출하여 캐티온라디칼을 형성하기 쉬운 화합물이 유리하기 때문에 Ip가 낮은 화합물일수록 정공이동도가 높다. 정공수송재료는 전자공여성의 질소원자를 갖는 화합물인 방향족아민류가 일반적으로 잘

[†]E-Mail : pjchung@dankook.ac.kr

사용되고 있으며, 트리페닐아민의 결합형식에 따라서 구별할 수 있다. 2개의 페닐기가 공액한 아릴렌형, 페닐기를 공유한 페닐렌디아민형이 있다. 초기의 정공수송재료로서는 페닐렌디아민형인 TPD가 대표적인 것으로서 정공수송성은 우수하지만, 글라스전이온도(Tg)가 약 60°C로서 낮기 때문에 소자의 내구성, 내열성의 문제를 해결할 수 없었다.¹³⁾ 이것을 개량하기 위해서 TPD의 2개의 페닐기를 α -나프틸기로 치환시킨 α -NPD가 제안되었으며, 이것은 강직한 α -나프틸기의 도입에 의하여 Tg를 95°C까지 향상시킬 수 있으며, 그 결과 내구성, 내열성이 있는 소자를 작성할 수 있게 되었다.¹⁴⁾

본 연구에서는 Ullmann반응¹⁵⁻¹⁷⁾의 개량반응으로 정공수송물질인 방향족 3차디아민류인 TPD와 α -NPD를 합성하였고, 치환기에 따른 반응특성 및 PL(photoluminescence)를 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

합성에 사용된 시약중 4,4'-diiodobiphenyl(Aldrich, 90%), 3-methyldiphenylamine (Aldrich, 98%), N-phenyl-1-naphthylamine (Aldrich, 98%), 1,10-phenanthroline(Aldrich, 99%), CuCl(Aldrich, 99.99%), KOH(덕산이화학, 1급)는 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 용매인 toluene(덕산이화학, 99%)은 정제하여 사용하였다.

2.2 분석기기

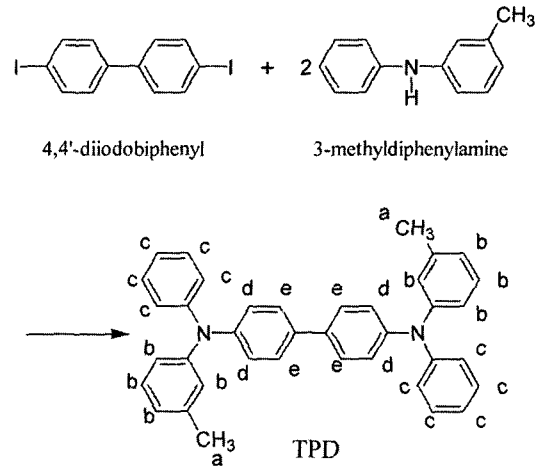
본 연구에서 합성한 화합물은 용점측정장치(melting point apparatus, Gallenkamp), 핵자기공명스펙트럼(¹H-NMR, Varian, Jemini-2000), 적외선분광스펙트럼(FT-IR, Bio-Rad, FTS-135), 형광분광광도계(spectrofluorophotometer, Shimadzu, RF-5301PC)를 통하여 물질구조 및 특성을 확인하였다.

2.3 정공수송재료의 합성

방향족 3차디아민유도체의 합성은 Ullmann 반응을 이용했으며, 반응은 Dean-Stark trap이 부착된 삼구플라스크에 대기의 수분을 차단하기 위해서 칼슘관을 설치한 후, 소정량의 aryl iodide, 방향족 2차아민, CuCl, KOH와 1,10-phenanthroline을 톨루엔에 용해시키고, 120°C에서 24시간, 질소기류하에서 행하였다.

2.3.1 TPD [N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine]의 합성

Dean-Stark trap과 칼슘관을 설치한 250 ml의 삼구플라스크에 4,4'-diiodobiphenyl 2.03 g(5.00m mol), 3-methyldiphenylamine 2.02 g(11.00m mol), CuCl 0.19 g(1.90m mol), 1,10-phenanthroline 0.34 g(1.90m mol),

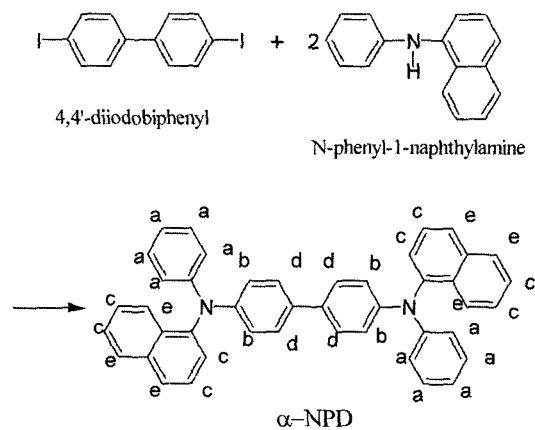


KOH 분말 2.02 g(36.00m mol)과 용매인 toluene 50 ml를 넣고, 120°C에서 24시간, 질소기류하에서 교반시킨 결과, 반응용액은 흑색현탁액에서 적갈색 현탁액으로 변했다. 반응 현탁액을 여과하여 침전물을 제거한 후, 여과액을 증류수 500 ml씩으로 2회에 걸쳐 세척하고, rotary evaporator를 사용하여 toluene을 유거했으며, toluene과 n-hexane의 혼합용액을 전개용매로, silica-gel을 충전시킨 컬럼관을 사용하여 분별정제한 결과, 백색분말 1.63 g(3.16m mol)을 얻었다. 이것의 수득율은 63%이었으며, 용점은 175~177°C로 측정되었다.

FT-IR(KBr pellets, cm⁻¹): 3030, 1592(C-H), 1488(=C=C=), 1275(tert-arylamine). ¹H-NMR(CDCl₃, 200MHZ) [ppm]: 2.26(s,6H), 6.90(m,8H), 7.10(s,10H), 7.25(d,4H), 7.45(d,4H).

2.3.2. α -NPD, [N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine]의 합성

Dean-Stark trap과 칼슘관을 설치한 250 ml의 삼구플라스크에 diiodobiphenyl 2.03 g(5.00m mol), N-phenyl-1-naphthylamine 2.41 g(11.00m mol), CuCl 0.19 g(1.90m mol), 1,10-phenanthroline 0.34 g(1.90m mol), KOH분말



2.02 g(36.00 mmol)과 용매인 toluene 50 ml를 넣고, 120°C에서 24시간, 질소기류하에서 교반시킨 결과, 반응 용액은 흑색현탁액에서 적갈색 현탁액으로 변했다. 반응 현탁액을 여과하여 침전물을 제거한 후, 여과액을 증류수 500 ml씩으로 2회에 걸쳐 세척하고, rotary evaporator를 사용하여 toluene을 유거했으며, toluene과 n-hexane혼합용액을 전개용매로, silica-gel을 충전시킨 컬럼관을 사용하여 분별정제한 결과, 백색분말 1.42 g(2.40 mmol)을 얻었다. 이것의 수득율은 48%이었고, 융점은 274~276°C로 측정되었다.

FT-IR(KBr pellets, cm^{-1}): 3032, 1592(C-H), 1491($=\text{C}=\text{C}$), 1291(tert-arylamine). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$ [ppm]: 7.00(m,10H), 7.20(d,4H), 7.30(m,8H), 7.50(d,4H), 7.80(m,6H).

3. 결과 및 고찰

Ullmann반응을 이용하여 합성한 TPD는 FT-IR스펙트럼에서 방향족과 지방족의 C-H 신축진동피크를 각각 3030 cm^{-1} 와 1392 cm^{-1} 에서 나타내고, 방향족 불포화 $=\text{C}=\text{C}$ 신축진동피크는 1488 cm^{-1} 에서 강하게 나타내며, 또한 3차아릴아민 $[(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(-\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(-\text{C}_6\text{H}_4-)]$ 의 신축진동피크는 1275 cm^{-1} 에서 강하게 나타내고 있다.

그리고 TPD는 Fig. 1의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 보는 바와 같이 2.26 ppm에서 methyl기(Fig. 1에서 a)의 6개의 수소가 singlet으로 나타내며, m-tolyl기(Fig. 1에서 b)의 8개의 수소가 6.90 ppm에서 multiplet으로, phenyl기(Fig. 1에서 c)의 10개의 수소가 7.10 ppm에서 singlet으로, p-biphenylene기의 d위치의 4개의 수소는 7.25 ppm에서, e위치의 4개의 수소는 7.45 ppm에서 각각 doublet

으로 나타내고 있다.

또한 실온에서 TPD의 톨루엔용액에서 측정된 excitation 스펙트럼은 401 nm에서 예리한 흡수피크를 보이고 있으며, 401 nm의 ex로 조사한 Emission 스펙트럼은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 416 nm에서 청보라색에 해당하는 PL(photoluminescence)값을 나타내고 있다.

마찬가지로 Ullmann 반응을 이용하여 합성한 $\alpha\text{-NPD}$ 는 FT-IR스펙트럼에서 방향족과 지방족의 C-H신축진동피크를 각각 3032 cm^{-1} 와 1592 cm^{-1} 에서 나타내고, 방향족의 불포화 $=\text{C}=\text{C}$ 신축진동피크는 1491 cm^{-1} 에서 강하게 나타내며, 또한 3차아릴아민 $[(-\text{C}_{10}\text{H}_7)(-\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(-\text{C}_6\text{H}_4-)]$ 의 신축진동피크는 1291 cm^{-1} 에서 강하게 나타내고 있다.

그리고 $\alpha\text{-NPD}$ 는 Fig. 3의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 보는 바와 같이 phenyl기 (Fig. 3에서 a)의 10개의 수소가 7.00 ppm에서 multiplet으로 나타나며, biphenylene기의 b

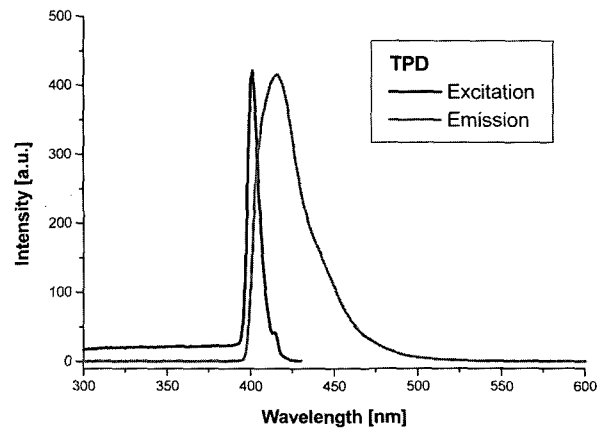


Fig. 2. Excitation and Emission spectra of TPD in toluene at room temperature.

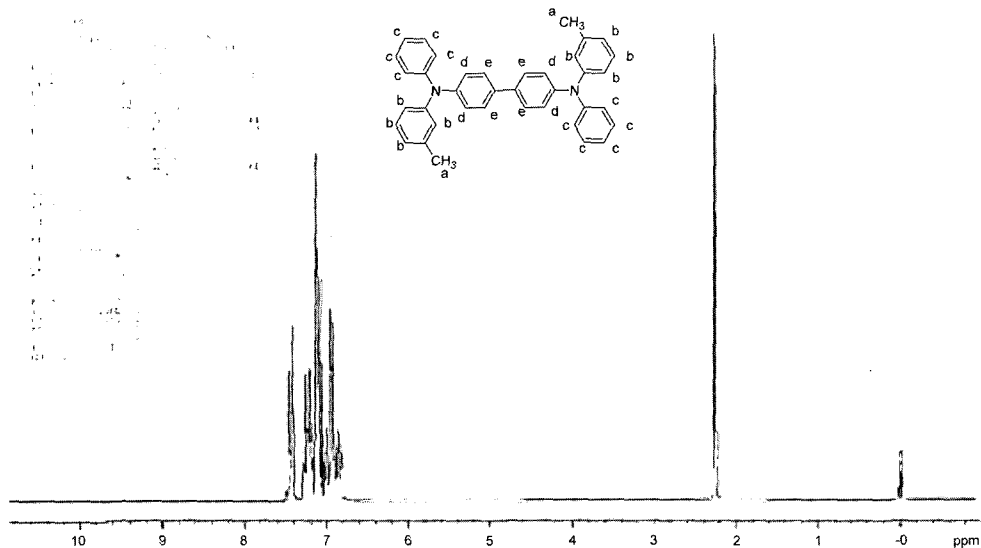


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TPD.

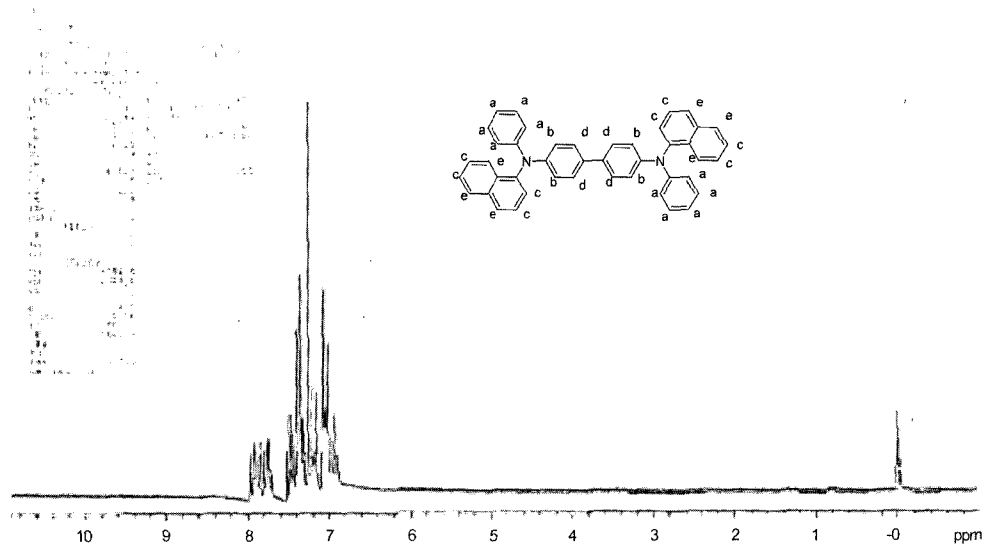


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of α-NPD.

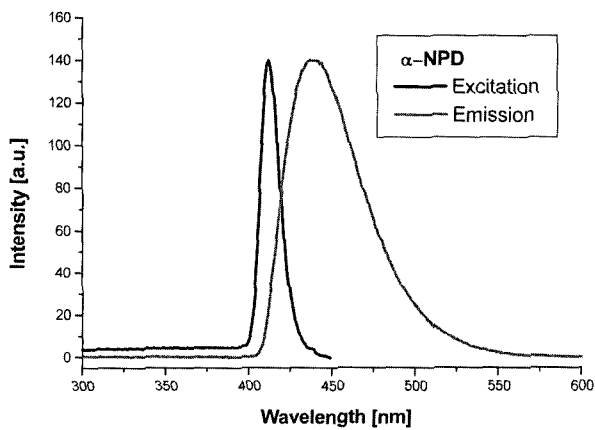


Fig. 4. Excitation and Emission spectra of α-NPD in toluene at room temperature.

위치의 4개의 수소는 7.20 ppm에서 doublet으로, naphthyl기의 c위치의 8개의 수소는 7.30 ppm에서 multiplet으로, biphenylene기의 d위치에 4개의 수소는 7.50 ppm에서 doublet으로, naphthyl기의 e위치의 6개의 수소는 7.80 ppm에서 multiplet으로 각각 나타내고 있다.

또한 실온에서 α-NPD의 톨루엔용액에서 측정된 excitation 스펙트럼은 412 nm에서 예리한 흡수피크를 보이고 있으며, 412 nm의 ex로 조사한 Emission스펙트럼은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 438 nm에서 청색에 해당하는 PL (photoluminescence)값을 나타내고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 합성한 2종류의 청색 계통의 정공수송재료인 TPD와 α-NPD는 아래의 Table 1과 같은 특성을 갖는다.

또한, 본 연구는 기존의 Ullmann반응의 개량반응으로서 보다 낮은 온도에서 반응시키고, 수득율도 향상되었기 때문에 앞으로 더욱 활용되리라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 정공수송물질로 사용되는 TPD와 α-NPD를 Ullmann반응으로 합성했으며, FT-IR과 ¹H-NMR의 분석에 의하여 합성여부를 확인하였고, Emission스펙트럼을 통해서 PL(photoluminescence)을 확인하였다. TPD의 수득율은 63%, α-NPD의 수득율은 48%로서, 이와 같은 합성조건에서는 3차아릴아민의 방향족의 입체효과로 인하여 분자량이 클수록 열적으로 더 안정하여 용점은 증가하지만, 입체적 장애에 의하여 반응성은 저하하고 있는 것을 알 수 있다.

정공수송물질은 일함수가 크기 때문에 청색이나 청보라색을 발광하며, 따라서 본실험에서 합성한 합성물의 톨루엔용액으로서 측정된 excitation과 emission 스펙트럼에서 TPD는 청보라색에 해당하는 416 nm에서, α-NPD는 청색에 해당하는 438 nm에서 PL값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

청보라색과 청색을 발광하는 정공수송물질은 유기EL소

Table 1. Properties of TPD and α-NPD

product	reaction time(hr)	yield(%)	mp(°C)	PL(nm)	color
TPD	24	63	175~177	416	blue-violet
α-NPD	24	48	274-276	438	blue

자에서 많이 사용되고 있기 때문에 다음의 연구에서는 다른 발광물질과 함께 진공증착에 의한 유기EL소자를 제작하여 전기적특성을 연구검토하려고 한다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 단국대학교 대학연구비로서 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229 (1965).
2. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713 (1988).
3. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1962).
4. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
5. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
6. J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa, K. Nagai and K. Okuyama, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 212 (1994).
7. D. U. Kim and T. Tsutsui, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4785 (1996).
8. Z. Yang, I. Sokolik and F. E. Karatz, *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993).
9. A. Dodabalapur, *Solid State Communications*, **102**, 259 (1997).
10. S. Tokito, T. Tsutsui and Y. Taga, *J. Appl. Phys.*, **86**, 2407 (1999).
11. Y. Kijima, N. Asai and S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5274 (1999).
12. A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2147 (1998).
13. C. Adachi, K. Nagai and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995).
14. S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi and T. Tsutsui, *Synth. Mat.*, **111-112**, 331 (2000).
15. F. Ullmann et al., *Chem. Ber.*, **36**, 2382 (1903).
16. H. Bruce Goodbrand and Nan-Xing Hu, *J. Org. Chem.*, **64**, 670 (1999).
17. T. P. Bender, J. F. Graham and J. M. Duff, *Chem. Mater.*, **13**, 4105 (2001).