

Binaphthyl group 기반의 물질을 이용한 효율적인 White OLED 소자에 대한 연구

여현기[†]

[†]고려대학교 화공생명공학과
(2012년 8월 31일 접수 ; 2012년 9월 22일 수정 ; 2012년 9월 25일 채택)

Study on the Efficient White Organic Light-Emitting Diodes using the Material of Binaphthyl Group

Hyun-Ki Yeo[†]

[†]*Dept. of Chemical & Biological Engineering, Korea University, Seoul, 136-713, Korea
(Received August 31, 2012 ; Revised September 22, 2012 ; Accepted September 25, 2012)*

요약 : 본 연구에서 7,7'-(2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl) bis(4-(thiophen-2-yl) benzo[e][1,2,5] thiadiazole (TBT) 라는 binaphthyl기를 기반으로 가지는 녹색 도판트 물질을 합성하였다. 추가적으로 인광 발광 물질인 iridium(III)bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato -N,C2]picolinate (FIrpic) 을 홀 수송용 호스트 물질인 N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)에 도핑하고, TBT와 bis(2-phenylquinolino)-acetylacetonate iridium(III) (Ir(pq)₂acac)를 전자 수송용 호스트 물질인 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole -2-yl)benzene (TPBi)에 도핑하여 백색 빛을 발광하는 white organic light emitting diode (OLED)를 제작하였다. TBT를 사용하여 제작한 white OLED의 최대 발광 효율과 외부 양자 효율은 각각 5.94 cd/A 과 3.23 %를 나타냄을 알 수 있었다. Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) 색 좌표의 값은 1000 nit에서 (0.34, 0.36)을 띄면서 순백색을 구현함을 확인하였다.

주제어 : TBT, 유기발광다이오드, 백색 유기발광다이오드.

Abstract : We had synthesized a green dopant material based on the binaphthyl group, 7,7'-(2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3,3'-diyl) bis(4-(thiophen -2-yl) benzo[e][1,2,5] thiadiazole (TBT). We also fabricated the white organic light emitting diode (OLED) with a phosphorescent blue emitter : iridium(III)bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato -N,C2]picolinate (FIrpic) doped in N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) of hole transport type host material and both TBT and bis(2-phenylquinolino)- acetylacetonate iridium(III) (Ir(pq)₂acac) doped in 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole -2-yl)benzene (TPBi) of electron transport type host material. As a result, the property of white OLED using TBT, which demonstrated a maximum luminous

[†]주저자 (E-mail : hyeojr@nate.com)

efficiency and external quantum efficiency of 5.94 cd/A and 3.23 %, respectively. It also showed the pure white emission with Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates of (0.34, 0.36) at 1000 nit.

Keywords : TBT, Organic Light Emitting Diode, White OLED.

1. 서론

유기 발광 다이오드(Organic Light Emitting Diodes, 이하 OLED)는 탄소 화합물의 일종으로 전기를 가하면 마치 발광 소자인 LED처럼 일정 파장대의 빛을 내는 물질이다. 1963년 Pope등에 의해 anthracene의 단결정에서 최초로 유기 EL소자가 발견되었으며 1970년대에 들어 박막 증착 등을 통한 박막 개념의 소자개발이 시도되었다[1-5]. 그 후 1987년 미국 Eastman Kodak사의 C.W. Tang과 S. Van Slyke이 발광 층과 전하 수송을 위해 각각 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(Alq₃)과 N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine(TPD)라는 유기 저분자 재료를 사용하여 복층(이중층) 구조의 유기 저분자 EL소자를 제작하였다[6]. 이후에 소자의 구조 개선을 통한 휘도와 효율 향상, 전극 물질 개발, 발광재료 개발, 저 구동전압 구현, 수명 연장의 개발에 관한 연구가 활발하게 진행되었다. OLED는 자체발광형으로 소자 자체가 스스로 빛을 내어 어두운 곳에서도 외부에서 빛이 들어 올 때에도 시안성이 좋고, 넓은 시야각으로 바로 옆에서 보아도 화질이 변하지 않으며, 응답속도가 LCD의 약 1000배 수준으로 빠른 화면도 흐려지거나 번지지 않고 자연스러운 영상을 구현하고, 초박막 및 저전력으로 백라이트가 필요 없기 때문에 LCD의 1/2배 수준의 전력과 LCD 두께의 1/3배 수준의 초박형 디스플레이 제작이 가능하다.

OLED는 유기물 층의 재료에 따라 저분자 (small molecule) 및 고분자(polymer) OLED로 구분된다. 저분자 재료는 일반적으로 진공 증착을 통하여 박막 형태로 코팅하며, 고분자 재료는 주로 스핀 코팅을 사용하여 박막을 입힌다.

현재 생산에서는 주로 진공 증착을 사용하여 양극(Indium Tin Oxide; ITO), 홀 수송층(Hole Transporting Layer; HTL), 발광층(Emission Layer; EML), 전자 수송층(Electron Transporting Layer; ETL), 음극(Al)을 차례로 코팅시키는 저분자 방식을 사용하고 있다[7,8]. 저분자 재료 중에서도 1998년 미국 Princeton 대학의 Forrest 연구 그룹에서는 인광 물질인 platinum(II)octaethylporphyrin (PtOEP), fac-tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)₃]을 사용하여 재결합에 의해 형성된 여기자를 100%까지 활용할 수 있는 인광 OLED를 개발하였다[9,10]. 원자 번호가 큰 중금속을 중심에 둔 화합물은 금속과 리간드간의 스핀 궤도 결합 (spin-orbit coupling)에 의하여 삼중항에서의 발광 전이를 가능케 하며 일중항 여기자도 계간전이(Inter system crossing; ISC)에 의한 삼중항으로의 이동이 가능하게 되어 결과적으로 100%의 내부 양자효율을 낼 수 있게 된다. 이와 같이 재료적 측면에서 인광을 이용한 유기 발광다이오드가 급속한 발전을 이루고 있으며, Princeton 대학의 S. R. Forrest 그룹에 의해 삼중항에서의 발광을 이용한 인광 유기발광다이오드가 제작되면서 유기발광다이오드의 효율이 급격히 증가하게 되었고, 이를 바탕으로 인광을 이용한 다양한 구조의 백색 유기발광다이오드에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다 [11,12].

본 연구에서는 binaphthyl기를 포함한 녹색을 발광하는 OLED 물질인 TBT를 boronic acid 치환 반응, Stille reaction, Suzuki coupling을 통하여 합성하였다[13]. 그 이후, 인광 발광물질인 FIrpic과 Ir(pq)₂acac를 첨가하여 순백에 가까운 white OLED를 제작하고 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. Binaphthyl를 포함한 TBT의 합성

합성은 총 3개의 단계로 나누었다. 첫 번째로 Fig. 1과 같이 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl을 이용해 2,2-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-ylboronic acid를 binaphthyl 치환 반응을 이용하여 합성하였다[14]. 이 물질은 본 연구에서 합성하고자 하는 TBT의 기본 골격 구조가 되는 물질이므로 양을 넉넉히 하여 10 g 정도 합성하였다. 두 번째로는 Fig. 2에서 보여 지듯이 4,7-dibromobenzo-[1,2,5]thiadiazole를 이용하여 4-bromo-7-(thiophen-2-yl)benzo[e][1,2,5]thiadiazole를 합성하였다. 이 물질은 할로젠 원소가 붙은 화합물과, $-SnBu_3$ 가 붙은 탄소화합물을 Pd 촉매를 이용하여 결합시키는 Stille coupling 반응을 통하여 합성되었다[15]. 세 번째 합성은 최종적으로 TBT를 만드는 실험으로써, 할로젠 원소가 붙은 탄소 화합물과 boronic acid가 치환기로 달려있는 탄소화합물을 Pd 촉

매, KOH, 18-crown-6 등을 보조 화합물로 사용하여 결합시키는 Suzuki coupling을 통하여 합성하였다. 따라서 할로젠 원소가 붙은 탄소 화합물 양쪽에 달려 있는 $-B(OH)_2$ 대신에 boronic acid가 치환기로 있는 탄소화합물이 붙어 최종적으로 TBT를 합성하였다. 이때, 합성의 진행을 확인하기 위해서 매 반응을 시작할 때와 끝날 때의 TLC를 찍어 보아 특정 용매 (n -Hexane : Ethyl acetate = 6 : 1)에 전개시켜 달라진 점의 위치를 확인하였고, GC-MS를 이용하여 GC에서 나타나는 특성과 분자량을 분석하여 합성되었음을 확인하였다.

2.2. Thermal evaporation을 이용한 박막증착

우선 증착을 하기위해 유리에 ITO가 코팅된 기판을 사용하였다. 코팅된 ITO의 두께는 1800 Å이었다. 기판의 표면 상태는 증착된 박막의 특성에 커다란 영향을 미친다. 기판 표면에 있는 불순물과 미립 물질은 증착된 유기물의 변형, ITO와 유기물간의 계면 특성의 저하, 전압

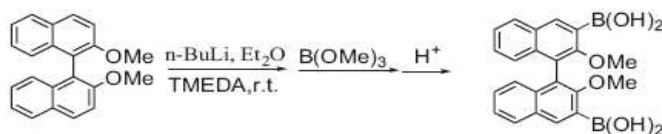


Fig. 1. The synthesis of 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-ylboronic acid.

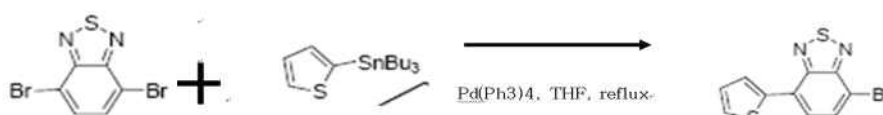


Fig. 2. The synthesis of 4-bromo-7-(thiophen-2-yl)benzo[e][1,2,5]thiadiazole.

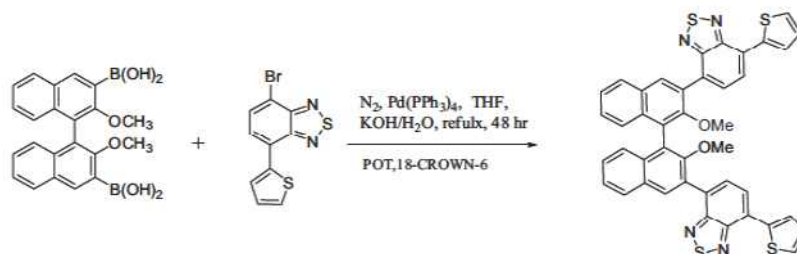


Fig. 3. The synthesis by Suzuki Coupling.

인가 시 불순물이 타버리거나 ITO와의 접촉 불량 등에 의하여 부분적 또는 전체적으로 발광이 일어나지 않는 현상이나 소자 수명의 단축 등의 영향을 끼친다. 따라서 기관의 세정은 중요하다. 기관은 유기물 증착 전 기관에 묻어 있는 유기 물질, 이온 물질 및 금속 물질 등의 불순물을 제거하기 위하여 1) acetone으로 ITO 표면에 붙은 이물질 제거하고 2) acetone에 넣은 후 다시 15분간 초음파 세척 3) methyl alcohol에 넣고 15분간 초음파 세척 4) 이차증류수에 넣고 15분간 초음파 세척한다. 이 같은 세정 단계를 거쳐서 isopropyl alcohol에 보관하였다. ITO 표면의 평탄성 문제를 비롯해 유기 발광다이오드에 전극으로 적용하였을 때 소자 특성의 향상을 위해 본 연구에서는 유기물을 진공 열 증착하기 전에 질소 플라즈마(N_2 plasma)처리를 하였다. 본 연구에서는 ITO를 유기물 진공 열 증착 과정 전에 2×10^{-2} torr에서 125 W로 2분간 질소 플라즈마 처리를 하였다. 유기박막과 상부전극은 물리적 증착법(Physical vapor deposition)으로 성막 하였다. 진공 증착법은 가장 일반적이고 간단한 방법으로서 8×10^{-7} torr 정도의 진공 중에서 고체 증발원을 가열하여 시료를 기화시켜서 기관 위에 원자 또는 분자상태로 축적시켜 막을 형성시킨다. 유기박막을 제작하려면 우선 성막할 여러 가지 유기물을 각각의 cell 안에 담고 장비

내에 넣는다. Cryo pump를 이용하여 장비 내를 8×10^{-7} torr의 진공도에 도달시킨 후, cell에 전류를 인가하면 온도가 상승함에 따라 유기물이 증발하기 시작한다. 유기물이 일정한 온도와 속도에 도달하면 main shutter를 열고 ITO 기관에 성막 시킨다. 본 실험에서는 Liq는 $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$, 호스트는 $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 기준으로 증착하였고, 나머지 유기물들은 모두 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 성막하였다. 상부 전극으로 Al을 사용하였으며 장비는 유기 박막을 제작하는데 쓰이는 장비를 사용하였고 cell 대신에 텅스텐 보트(boat)에 Al 덩어리를 얹고 보트의 두 가장자리에 전류를 흘려주면 금속 증발되어 상부 전극이 만들어진다. 본 실험에서는 약 100 \AA 까지는 약 $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 성막하고 그 이후에는 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 의 속도로 성막하였다.

백색 인광 유기발광다이오드 제작에 사용된 소자의 구조는 Fig 4에 나타내었다. 우선 ITO가 1800 \AA 패터닝 된 유리 기관 위에 정공 수송층으로 NPB 물질을 500 \AA 증착하였고, 엑시톤 저지층으로 mCP 100 \AA 를 증착하였다. 발광층으로는 청색 인광 host 물질로 널리 알려진 mCP 물질에 청색 인광 물질인 FIrpic을 8% 도핑하여 70 \AA 증착하였고, TPBi host물질에 합성한 TBT 10%와 $Ir(pq)_2acac$ 3%를 도핑하여 White OLED소자를 구현하였다. 두 발광층 사이 엑시톤 저지층으로 mCP와 TPBi를 1:1 비

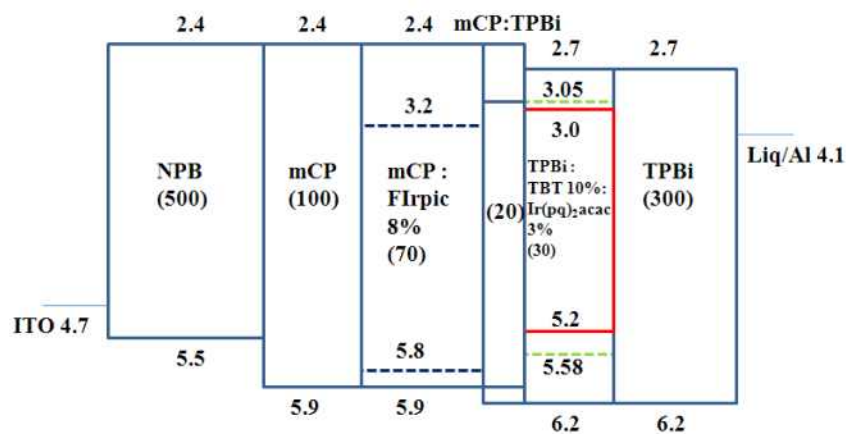


Fig. 4. Schematic energy diagrams and device structures of the white OLED.

율로 증착하였고, 전자 수송층으로 TPBi를 300 Å, 전자 주입층과 음극으로는 Liq와 Al을 순서대로 텅스텐 보트를 이용하여 20 Å, 1000 Å 증착하였다.

2.3. 전기적 특성 및 발광 측정 방법

본 실험에서 유기발광다이오드의 전기적인 특성(전류-전압-휘도-효율) 및 전기 발광을 측정하기 위해 Keithley 236을 이용하여 전류와 전압을 인가하고 Chroma meter CS-1000A (Minolta)으로 측정하였다. 전류 밀도와 전압 (current density - voltage : J - V) 곡선 측정은 전기 발광을 위해서 매우 중요한 단계로 제작한 소자에 전류가 흐르는 과정에서 turn-on 현상과 다이오드(diode)특성을 확인할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Boronic acid 치환기 불임 반응을 통한 생성물은 ether에 TMEDA와 n-BuLi을 용해시킨 뒤 30분간 교반한 후, 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl을 첨가하여 3h 동안 교반하고, B(OEt)₃를 첨가한 이후 만나질 교반하였다. 이후 HCl을 첨가하여 추출한 후 재결정한 생성물은 7.0 g으로 수율 70%였다. Fig. 5.에서 보듯이 생성물의 GC-MS Graph는 1개의 피크를 확실하게 보여주고 있어 314의 M/W를 가지는 2,2-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-ylboronic acid 임을 확인하였다.

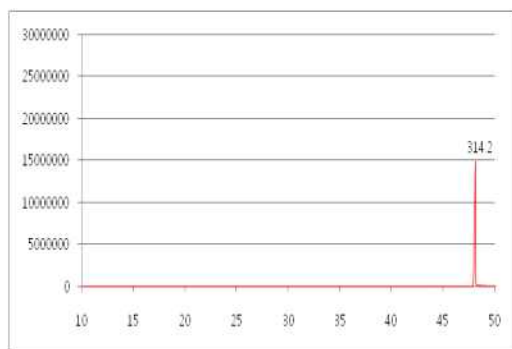


Fig. 5. GC-MS Result of 2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl-3-ylboronic acid.

THF에 4,7-dibromobenzo-[1,2,5]thiadiazole과 tributyl(2-thienyl)stannane를 용해시켜 reflux관을 설치하고 100°C까지 가열하면서 Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride 촉매를 이용해 24hr 동안 교반한 후, 추출과 column 분리를 한 후의 생성물은 14.7 g으로 수율 73 %였다. Fig. 6.처럼 GC-MS 그래프에서 가장 높은 피크가 295 M/W임을 통해 중간 생성물인 4-bromo-7-(thiophen-2-yl)benzo[e][1,2,5]thiadiazole 임을 확인하였다.

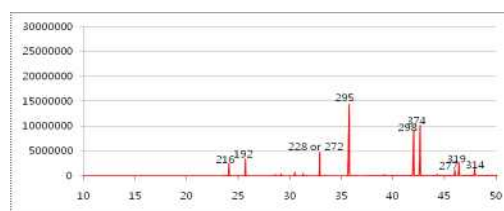


Fig. 6. GC-MS Result of 4-bromo-7-(thiophen-2-yl)benzo[e][1,2,5]thiadiazole.

본 연구에서 합성한 TBT는 Thiophene에 Sn을 도입한 후 benzothiadiazol의 Br유도체와 Stille coupling 반응을 진행하고, binaphthyl의 boronic acid와 Suzuki coupling반응을 통해 합성할 수 있었다.

THF에 위의 물질들을 모두 용해시킨 후, H₂O를 첨가하고, reflux관에서 48시간 동안 교반하고 실온으로 식혀 추출과 column 분리를 한 후의 생성물은 1.5g으로 수율 62.5%였다. 최종 합성된 물질을 UV lamp에 찍어 보았을 때 녹색으로 추정되는 OLED 화합물은 연두색에 가까운 빛을 발색하는 것을 알 수 있었다. TLC (이동상 = n-hexane : ethyl acetate = 2 : 1)에 찍어 보았을 때 TBT는 0.52의 R_f값을 나타내었다. Fig. 7.은 TBT의 UV-PL 값으로, 흡광 파장 영역대는 303 nm, 발광 파장 영역은 538 nm으로, 밝은 녹색 빛을 발색함을 알 수 있었다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, d): 8.32(s, 1H,naphthyl), 8.18(d, 2H, naphthyl), 7.98(d, 2H, phenyl), 7.22-7.49(broad, 8H), 3.24(s, 3H, CH₃);

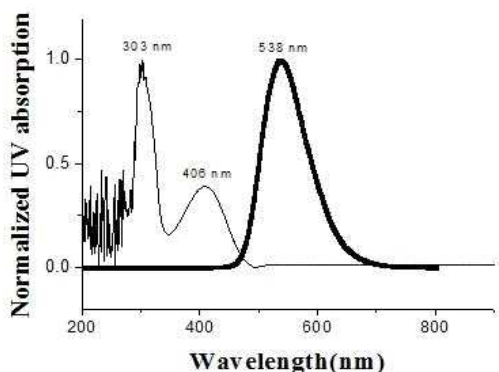


Fig. 7. UV-PL of TBT.

Fig. 8.은 합성한 TBT를 포함한 white OLED의 전류효율과 양자효율은 나타낸 그래프이다. 최대 전류효율은 5.94 cd/A로, 최대 양자효율은 3.23 %로 나타났다. 또한 1000 nit의 휘도에서 CIE 색좌표는 (0.34, 0.36)으로 완벽한 white OLED소자를 구현하였다.

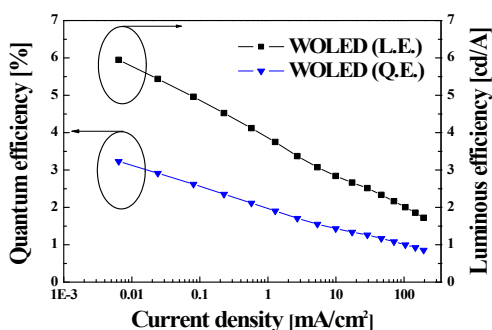


Fig. 8. The quantum and luminous efficiency versus current density of white OLED.

4. 결론

본 연구에서는 녹색 OLED 물질인 TBT를 합성하고, 이를 이용하여 white OLED를 제작한 후 이들의 특성을 분석하였다. 합성한 TBT를 포함한 white OLED의 최대 전류효율은 5.94 cd/A로 보여졌고, 최대 양자효율은 3.23%로 나타났다. 또한 1000 nit의 휘도에서 CIE 색

좌표는 (0.34, 0.36)으로 백색광을 발광하는 white OLED소자를 구현할 수 있었다. 이 실험으로 인해 새로운 물질의 합성과 white OLED의 구현으로 최근 중요시 되고 있는 white OLED를 이용한 디스플레이, 조명 등과 같은 기술개발의 적용이 가능함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. K. E. Zimeles, A. T. Hussaim, D. D. C. Bradely, A. R. Marks, and G. Wegner, Optical Spectroscopy of Field-induced Charge in Poly(3-hexyl thienylene) Metal-insulator-semiconductor Structures: Evidence for polarons, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2231 (1991).
2. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, et al., Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers, *Nature*, **347**, 539 (1990).
3. S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota and S. Nakamura, Spontaneous Emission of Localized Excitons in InGaN Single and Multiquantum well Structures, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4188 (1996).
4. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.* **38**, 2042 (1963).
5. W. Helfrich and W. G. Schneider, Recombination Radiation in Anthracene Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
6. "Structure and Method of Fabricating Organic Devices" U. S. Patent No. 6982179.
7. S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, Organic Electroluminescent Devices with Improved Stability. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160 (1996).
8. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, Enhanced Electron Injection in Organic Electroluminescence Devices Sing an Al / LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* **70** 152 (1997).

9. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices, *Nature*, **395**, 151 (1998).
10. D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. R. Thompson, and S. R. Forrest, Improved Energy Transfer in Electrophosphorescent Devices, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 442 (1999).
11. Brian W. D'Andrade and Stephen R. Forrest, White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting, *Adv. Mater.*, **16**, 1585 (2004).
12. B. W. D'Andrade, R. J. Holmes and S. R. Forrest, Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer, *Adv. Mater.*, **16**, 624 (2004).
13. Yi Zhou, Qingguo He, Yi Yang, Haizheng Zhong, Chang He, Guangyi Sang, Wei Liu, Chunhe Yang, Fenglian Bai and Yongfang Li, Binaphthyl-Containing Green- and Red-Emitting Molecules for Solution-Processable Organic Light-Emitting Diodes, *Advanced Functional Materials*, **18**, 3299 (2008).
14. K. B. Simonsen, K. V. Gothelf, and K. A. J-gensen, A Simple Synthetic Approach to 3,3'-Diaryl BINOLs, *J. Org. Chem.*, **63**, 7536 (1998).
15. F. Huang, L. T. Hou, H. L. Shen, J. X. Jiang, F. Wang, H. Y. Zhen, and Y. Cao, Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence of High-efficiency Saturated Red Light-emitting Polyfluorene-based Polyelectrolytes and Their Neutral Precursors, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2499 (2005).