

새로운 Spiro[fluorene-benzofluore]계 청색 호스트 물질의 유기전계발광 특성

전영민, 이현석, 이철원*, 김준우*, 장지근**, 공영선
 단국대학교 화학과, 대주전자재료*, 단국대학교 전자공학과**

Electroluminescence Properties of New Spiro(fluorene-benzofluore)-Type Blue Host Materials

Young-Min Jeon, Hyun-Seok Lee, Chil-Won Lee*, Jun-Woo Kim*, Gi-Geun Chang** and Myoung-Seon Gong

Department of Chemistry and Institute of Basic Science, Dankook University, *OLED team, Daejooelectronic materials,

**Department of Electronic Engineering, Dankook University

Abstract : New spiro-type host materials, 5'-phenylnaphthyl-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene](BH-1PN) and 5',6-bis(phenylnaphthyl)-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene](BH-6PN) were designed and successfully prepared by the Suzuki reaction. The EL characteristics of BH-1PN as blue host material doped with blue dopant materials, BD-1 were evaluated and compared with the existing host MADN:dopant BD-1 system. The structure of the device is ITO/DNTPD/NPB/Host:5% dopant/Alq3/Al-LiF. The device obtained from BH-1PN doped with BD-1 showed a good color purity and efficiency, on the other hand luminance and current-density characteristics are worse than that of MADN doped with BD-1.

Key Words : Blue OLED, Host, Dopant, Spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene], Color purity

1. 서론

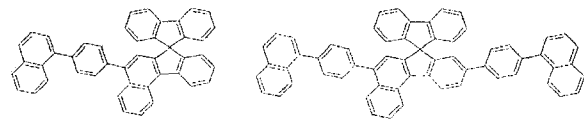
스파이로 화합물들은 특별한 입체적인 배치를 가지고 있어서 특수한 물성을 가지는 재료로서 주목을 받기 시작하고 있다. 특히 광전자 특성을 가지는 물질로서 매우 높은 유리전이온도를 가지는 물질로 많이 연구되고 있다.[1-2] 특별히 청색 발광 물질로서 많은 관심을 끌고 있는데, 이 것은 액체나 고체상에서 높은 광수율을 보여주기 때문이다 [3,4]. OLED에 있어서 높은 유리전이온도를 가지는 무결정 박막필름은 열에 의하여 경시변화가 작기 때문에 그로부터 얻어진 소자는 안정하게된다 [5]. 따라서 광전자나 OLED에 응용시 높은 유리전이온도를 가지는 물질이 요구되고 있다. 반면에 높은 유리전이온도를 가지는 무결정 triarylamin에 도입될 시 매우 효과적인 도판트로 사용할 수 있다. 이렇게 높은 안정성을 가지는 새로운 무결정 triarylamin의 제조가 많이 연구되었다 [6]. 비대칭으로 방향족기가 스파이로 화합물에 치환된 호스트나 도판트들은 thin film은 높은 유리전이온도를 가지고 있어 큰 열안정성을 가지고 있다 [7].

본 연구에서는 spiro[fluorene-benzofluore]의 5위치에 naphthylpheny기가 치환된 호스트 BH-1PN와 2번 위치에서 naphthylpheny기가 치환된 호스트 BH-6PN을 제조하고 이를 BD-1 및 여러 가지 도판트들을 이용하여 청색 발광 소자를 제조하여 여러 가지 소자 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1. 5'-Phenylnaphthyl-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene] (BH-1PN)의 제조. BH-1PN은 5-bromo-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene] (6.23 g, 14 mmol), 4-(naphthalene-1-yl)phenylboronic acid (3.65 g, 15 mmol) 그리고 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.81 g, 0.70 mmol)을 THF (100 mL)에 용해하여 2구 플라스크

에 넣고 질소분위기 하에서 용해하였다. 위의 용액에 potassium carbonate (2 M, 100 mL)를 30분에 걸쳐 적하하고 12 시간 동안 환류하였다. BH-6PN도 같은 실험 과정을 통하여 제조하였다. 호스트의 구조는 다음 Scheme 1과 같다.



BH-1PN

BH-1DPN

Scheme 1

BH-1PN: Yield: 60 %. Mp 339.3°C. ¹H NMR (500 MHz; CDCl₃) 8.86-8.82 (d, 1H), 8.41-8.39 (d, 1H), 8.13-8.05 (d, 1H), 7.80-7.76 (d, 1H), 7.77-7.74 (t, 2H), 7.67-7.64 (t, 2H), 7.47-7.44 (t, 2H), 7.31-7.27(t, 2H), 6.91~6.88(t, 2H), 6.87~6.84 (m, 3H), 6.82~6.81 (t, 2H), 6.80-6.78 (d, 1H), 6.77-6.75 (d, 1H), 6.74-6.70 (m, 3H), 6.70-6.70 (d, 1H), 6.68-6.65 (m, 3H). FT-IR (KBr, cm⁻¹) 1600 (aromatic C=C) 3120,880 (aromatic C-H). MS (FAB) m/z 568.0 [(M+1)+]. Anal. Calcd. For C₄₅H₂₈ (568.22) C, 95.04; H, 4.96. Found: C, 95.01 H, 4.89. UV-vis (THF): max (Absorption) = 351 nm, max (Emission) = 423 nm

2.2. OLED 제조 및 측정

디바이스의 구조는 ITO/DNTPD/NPB/Host:5% dopant/Alq3/Al-LiF이며 N,N'-bis-[4-(di-m-tolylamino)phenyl]-N,N'-diphenyl biphenyl-4,4'-diamine (DNTPD, HIL), bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine (α-NPD, HTL), host:5% dopant (EML) 그리고 Alq3 layer의 두께는 각각 400, 200, 300 그리고 200 Å 이었다. Diphenyl-[4-(2-[1,1;4,1]terphenyl-4-yl-vinyl)phenyl]-amine (BD-1)은 도판트로 사용하였다. 양극 메탈을 도포하기 전에 LiF를 유기층 위에 10 Å의 두께로 도포하였다. Al 양극은 1~5 Å/s의 속도로 2000 Å의 두께로 제조하였다. Current-voltage 특

성은 electrometer (Source Measure Unit, model Keithley 237)를 사용하여 측정하였으며, luminance 와 EL spectra는 PR650 system (Photo Research Co. Ltd)을 사용하였다.

3. 결과 및 검토

BH-1PN과 BH-6PN 호스트는 5-bromo-spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene]과 2,5'-dibromo-spiro[fluorene-7,9'-benzo fluorene]을 4-(naphthalen-1-yl)phenylboronic acid와 Suzuki 반응을 통하여 합성하였다. 얻어진 호스트의 화학구조는 ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, GC-MS 그리고 원소분석에 의하여 확인하였다.

얻어진 BH-1PN, BH-6PN 그리고 BD-1의 mp는 339.3, 371.8 그리고 306.9°C 이었으며 앞의 두 호스트의 유리전이온도는 171.0 그리고 200.2°C로서 매우 좋은 열적 성질을 보여 주었다. BH-1PN의 HOMO는 5.95V, LUMO는 2.64V로 측정되었다.

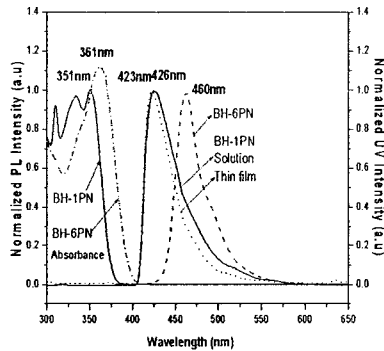


그림 1. 제조된 호스트의 자외선 흡수 및 PL 스펙트럼.

얻어진 BH-1PN, BH-6PN 그리고 BD-1의 mp는 339.3, 371.8 그리고 306.9°C 이었으며 앞의 두 호스트의 유리전이온도는 171.0 그리고 200.2°C로서 매우 좋은 열적 성질을 보여 주었다.

그림 1에서 BH-1PN와 BH-6PN의 자외선 흡수 스펙트럼은 각각 351 과 361 nm에서 나타남을 확인할 수 있으며 최대 흡수 파장에서 용액의 PL은 426과 460 nm에 나타남을 확인할 수 있었다. 이것은 BH-1PN보다 BH-6PN의 공액성이 증가함으로 장파장 이동하는 것으로 설명할 수 있다.

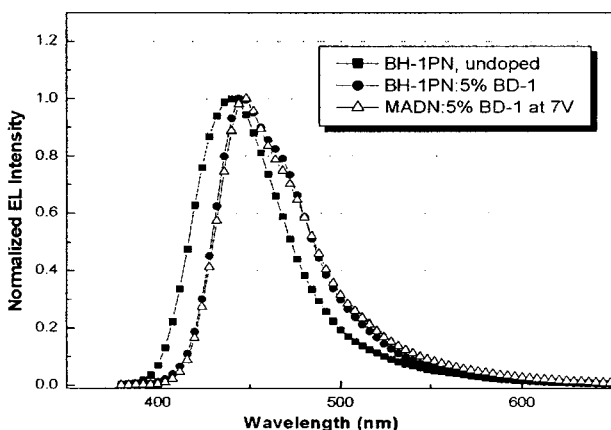


그림 2. 도펀트 첨가량에 따른 호스트의 EL 스펙트럼.

OLED소자는 ITO/DNTPD/NPB/Host:5%dopant/Alq3/Al-LiF로 제작하였으며 그림 2에서 BH-1PN의 EL 스펙트럼은 448 nm의 청색 영역에서 나타남을 알 수 있었다.

MADN:5% BD-1의 소자보다 BH-1PN:5% BD-1의 소자가 더 좋은 효율을 부여주었으며 그 때의 값은 2.91 cd/A를 보여 주었다. 그림 3에서 BH-1PN:5% BD-1을 이용한 소자는 efficiency와 current density 그래프이며 60mA.cm²에서 2.50 cd/A를 유지함을 알 수 있었다.

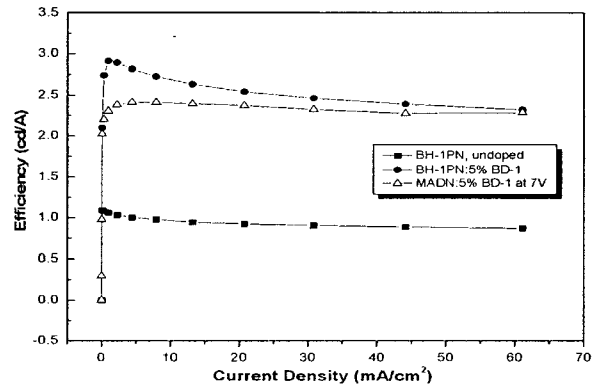


그림 3. BH-1PN의 Efficiency-current density 그래프.

4. 결론

본 연구에서는 spiro[fluorene-7,9'-benzofluorene]계 호스트인 BH-1PN과 BH-6PN와 BD-1을 도펀트로 이용하여 청색 OLED 소자를 제작하였다. ITO/DNTPD/NPD/BH-1PN:5% dopant/Alq3/Al-LiF 소자의 경우 maximum luminance는 1598 cd/m², current density of 106.5 mA/cm², 2.91 cd/A를 보여주었으며 색좌표는 (0.15, 0.09)을 보여주어 청색 호스트로서 응용가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지역 기술혁신 과제 No. RT104-01-02에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Tobat P. I. Saragi, Till Spehr, Achim Siebert, Thomas Fuhrmann-Lieker, and Josef Salbeck, Chem. Rev. Vol. 107, p. 1011, 2007.
- [2] H. Xiao, H. Shen, Y. Lin, J. Su, Dyes and Pigments Vol. 73 p. 224, 2007.
- [3] C. T. Chen, C. H. Chien, J. Am. Chem. Soc. Vol. 128, P. 10992, 2006.
- [4] K. T. Wang, C. L. Wang, Org. Lett. Vol. 3, p. 2285, 2001.
- [5] J. Salbeck, N. Yu, J. Bauer, F. Weissrtel, H. Bestgen, Synth. Met. Vol. 91, p. 20, 1997.
- [6] Y. J. Shirota, Mater. Chem. Vol, 10, p. 1, 2000.
- [7] S.-O. Jeon, Y.-M. Jeon, J.-W. Kim, C.-W. Lee, M.-S. Gong, Org. Electron. in pres.