

## 고기능 EL소자용 고분자/유기 재료의 합성 및 전기 광학적 특성(II) Squarylium 색소를 이용한 EL소자의 특성

金聖勳 · 裴晉爽 · 黃晝煥 · 朴利淳<sup>1</sup>  
경북대학교 공과대학 염색공학과  
<sup>1</sup>경북대학교 공과대학 고분자공학과  
(1996. 12. 7 접수)

### Syntheses of Improved Polymer/Organic Materials for Electroluminescence(EL) Device and Electro-Optical Characteristics(II) Properties of EL Device using Squarylium Dye as Emitting Material

Sung Hoon Kim, Jin Seok Bae, Seok Hwan Hwang, and Lee Soon Park<sup>1</sup>

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

<sup>1</sup>Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received December 7, 1996)

**요 약.** *N,N*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 정공수송층으로, squarylium 색소를 발광제로, 액정성 폴리머를 TPD의 matrix로 사용하여 electroluminescence(EL) 소자를 제작하였다. ITO 투명전극과 Mg전극을 각각 홀주입, 전자주입 전극으로 사용하였다. Polymer/TPD 농도를 0.005 wt%로 하여 spin coating법으로 소자를 제작하였을 때 가장 안정한 ELD가 얻어졌다. ITO/polymer-TPD/SQ dye/Mg 구조의 ELD는 인가전압 23 volt에서 붉은색의 발광이 나타났으며 전류는 102 mA/cm<sup>2</sup>이었다.

**ABSTRACT.** Organic electroluminescence devices(ELD) were fabricated using by molecularly doped method with *N,N*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD) as a hole transport agent, squarylium dye as an emitting agent, and side chain liquid crystalline polymer(MCH) as matrix for TPD. An indium-tin-oxide(ITO) coated glass and an Mg electrode were used as the hole and the electron injecting electrode, respectively. The highest stability of ELD was obtained by spin coating method using dichloroethane as a solvent at a polymer/TPD concentration of 0.005 wt%. For the EL cell with ITO/polymer-TPD/SQ dye/Mg structure, we achieved light red luminescence at a current of 102 mA/cm<sup>2</sup> with an applied voltage of 23 V.

### 서 론

최근 컴퓨터, TV, 멀티미디어 등 마이크로 전자공학의 발전과 함께 많은 정보를 효율적으로 전달할 수 있는 시각 표시장치에 대한 연구가 활발하다. 현재 가장 널리 보급된 CRT는 고전압하에서 작동하므로 차후 전력소모가 적고 대형화면화가 가능한 평판 표시기(flat panel display)로 대체되리라 예상된다.

형광을 발하는 물질에 전장을 걸어주면 발광하게 되는 현상을 전계발광(electroluminescence: EL)이라 한다. EL현상에는 발광원리가 두 종류가 있다. EL 표시소자로서 ZnS, Mn 등의 무기형광체를 발광재료

로 사용한 것이 Sharp(사), Planar(사)에 의해 이미 상품화되었다. 한편 유기 형광색소를 형광체로 하여 캐리어(전자 또는 정공)를 주입시켜 비교적 낮은 전압에서 발광가능한 캐리어 주입형 유기 EL이 최근 주목을 받고 있다.

1987년 C. W. Tang은 유기적층형 박막 EL소자를 제조하여 고휘도, 안정성이 우수한 녹색발광이 가능함을 보고한<sup>1</sup> 이후, 유기 EL에 관해 활발히 연구되고 있다. 현재는 청색에서 자색까지 거의 모든 색이 발광가능하게 되었으며 발광휘도, 발광효율의 면에서도 다른 소자와 비교하여 손색이 없을 정도가 되

었다.

고성능 표시의 실현을 위하여 소자의 안정성과 내구성이 해결되어야 할 문제이다.<sup>2-5</sup> 그러나 유기화합물을 이용할 경우에는 다양한 화학구조의 물질을 사용할 수 있고 성형가공성 면에서도 뛰어나므로 이들 특징을 살려 연구개발이 진행된다면 우수한 표시소자가 얻어지리라 생각된다.

본 연구에서는 *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(TPD)를 정공수송체, squarylium(SQ) 색소를 전자수송체 및 발광제로 사용하여 도포법에 의해 유기 ELD를 제조하였으며 polymer matrix 재료 및 이들의 제조공정이 EL특성에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

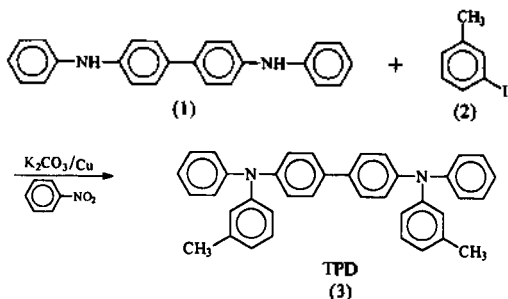
**실 험**

**기기 및 시약.** 반응에 사용된 시약은 Aldrich사의 특급 및 일급시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal IA900으로, UV/VIS 흡수 스펙트럼은 Shimadzu UV-2100 Spectrophotometer로, 원소분석은 Carlo Erba Model 1106 Analyzer를 사용하였다.

**TPD(3)의 합성.** *N,N'*-diphenylbenzidine(1) 1.62 g (5 mmol)과 3-iodotoluene(2) 2.18 g(10 mmol)을 10 mL의 nitrobenzene에 첨가하여 24시간 동안 환류시킨다. 이때 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.97 g, Cu 0.2 g도 동시에 첨가시킨다. 반응종료 후 수증기 증류에 의해 nitrobenzene, 3-iodotoluene을 소거한다. 생성물을 수세한 후 methanol로 다시 세정하였다. Benzene-hexane(1:1)을 용매로 하여 column chromatography를 행한 후 첫 번째 fraction을 취했다.

수율; 25%

C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> Calcd.: C 88.32, H 6.26, N 5.42%



Scheme 1.

Found: C 88.59, H 6.42, N 5.46%

**2,3,3-trimethylindolenine(4)의 N-methyl화.** 2,3,3-trimethylindolenine(4) 1.2 g(7.5 mmol)과 iodomethane 1.07 g을 acetonitrile 60 mL에 용해시킨 후 7시간 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후 얻어지는 붉은색 고체를 여과하여 CHCl<sub>3</sub>로 씻어주면 핑크색의 고체인 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(5) 1.54 g이 얻어진다(수율; 67.8%).

**Squarylium색소(7)의 합성.** 1,2,3,3-tetramethylindolenium iodide(5) 3.61 g(12 mmol)과 squaric acid(6) 0.68 g(6 mmol)을 *n*-butanol/toluene(4:1/V:V) 혼합용액 60 mL 중에 첨가하여 3시간 환류시킨다. 이때 촉매로서 quinoline 3 mL를 첨가했다. 반응종료 후 생성된 침전물을 여과한 후 *n*-hexane으로 세정, 건조하여 1.3 g의 색소(7)를 얻었다.

수율; 61%

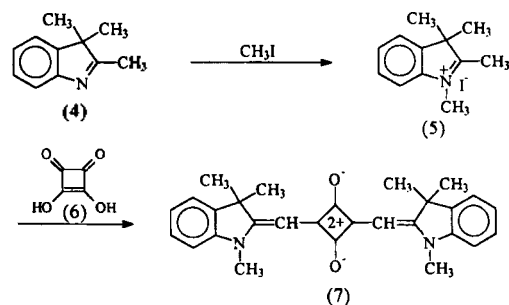
C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Calcd.: C 79.21 H 6.64 N 6.73%

Found: C 79.03 H 6.86 N 6.65%

mp > 300 °C

UV λ<sub>max</sub>(nm), (CHCl<sub>3</sub>), (ε × 10<sup>-5</sup>): 636(3.21)

**Polymer matrix 재료의 합성 및 분자량 측정.** Mesogenic 단량체의 합성은 먼저 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl 5.00 g을 ethanol 90 mL에 가열 용해시킨 후, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5 g을 가하여 30분간 환류하고, 6-bromo-1-hexanol 5 g을 16.75 mL에 용해시킨 용액을 가한 후, 24시간 동안 교반하면서 환류하여 반응시켰다. 생성된 부산물 KBr을 hot-filtration에 의하여 제거시킨 후 여액을 증류수에 부어, 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-cyanobiphenyl을 석출시켰다. 석출된 침전물을 여과, 건조한 후 benzene으로 재결정하였다. 200 mL 반응 플라스크를 질소로 치환하고, 4-(hydroxyhexyloxy)-4'-biphenyl 7 g을 THF 90 mL에 실온에서



Scheme 2.

용해시킨 후, triethylamine(TEA) 3.83 g을 가하여 20분 정도 교반하고, ice-water bath로 5 °C 이하로 유지하였다. Methacryloyl chloride 3.71 g을 THF 70 mL에 혼합한 용액을 천천히 적하하고, 적하완료 후 24시간 교반하여 반응을 완료하였다. 반응이 진행되면서 석출하는 부산물인 TEA염은 반응 완료 후 여과하여 제거하였다. 여액은 rotary evaporator를 사용하여 THF를 제거하고 석출된 생성물을 여과건조한 후, methanol로부터 재결정하여 정제된 mesogenic 단량체 4-[w-(2-methylpropenoxy)hexyloxy]-4'-cyanobiphenyl(MC)를 얻었으며  $T_m=74\sim75\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M^*(m/e)=363$ 이었다. 또한 원소분석결과는 계산된 이론치가 C(76.01%), H(6.93%), N(3.86%)이었고, 분석치는 C(75.59%), H(6.96%), N(3.84%)이었다.

위에서 합성된 mesogenic 단량체(MC)로부터 측쇄 액정 중합체를 합성하였다. 즉 mesogenic 단량체의 단일중합체(MCH)는 AIBN(0.3 mol%)을 개시제, THF를 용매로 사용하여 자유 라디칼 중합법(단량체 농도: 15%)으로 60 °C에서 질소기류하에서 5시간 중합하였다. 생성된 중합체는 methanol에 침전시켜 분리하고, 재침전하여 미반응의 단량체를 제거한 후 진공 건조하였다.

합성된 중합체 및 구입한 PC의 분자량은 Waters styragel HR 5E column을 사용하여, Waters 410 differential refractometer와 Waters 510 HPLC pump가 부착된 GPC로 분석하였다. 흐름속도 1.0 mL에서 THF를 용매로 사용하고, polystyrene 표준시료를 사용하여 중합체의 수평균, 중량 평균 분자량 및 다분산 지수를 구하였다( $M_n \times 10^{-4}$ : 0.88,  $M_w \times 10^{-4}$ : 2.05, PDI: 2.33) 측쇄 액정중합체의 합성에 사용된 mesogenic group을 가진 단량체의 합성과정과 합성된 측쇄액정 중합체의 구조를 Fig. 1에 나타냈다.

**유기 ELD소자의 제작 및 EL특성 측정.** 30 Ω/□의 면저항(sheet resistance) 및 1.08 mm의 두께를 가지는 ITO(indium-tin-oxide) 유리를 2.5 cm × 2.5 cm의 크기로 자른 후, NaOH 35 wt%의 수용액을 사용하여 음극(Mg전극)이 들어갈 부분만큼 전기 분해법으로 ITO층을 에칭하였다. 음극 부분이 패턴화된 ITO 유리를 아세톤, 메탄올, isopropyl alcohol/DI water=1/1 혼합액의 순서로 5분간씩 초음파 세정기(새한 Ultrasonic사 제작)로 세정한 후 탈이온수로 세정하고 N<sub>2</sub> gas로 불어서 건조하였다. 세정이 된 ITO 유

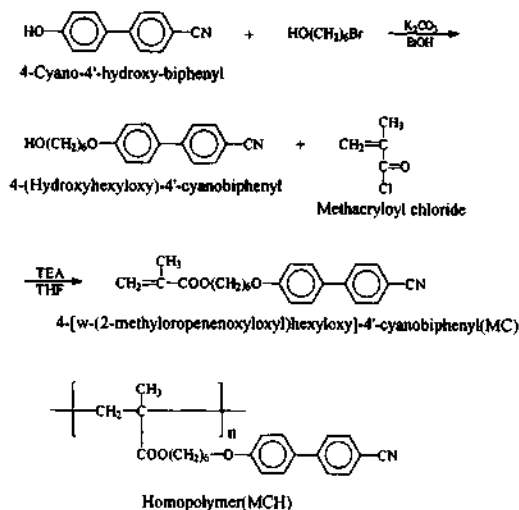


Fig. 1. Syntheses of mesogenic monomer and side chain liquid crystalline polymer.

리위에 TPD/polymer의 비율을 70/30(wt%)으로 하고 dichloroethane용매에 0.005 wt%의 농도로 용해시킨 TPD/polymer matrix/dichloroethane(DCE) 용액을 고르게 적가한 다음 spin coating하여 30 °C에서 8시간 정도로 용매를 서서히 증발시켜 hole수송층의 박막을 얻었다. 그리고 진공증착기(Thermal Evaporator System KVT-420, Korea Vacuum Co.)를 사용하여 저항 가열법으로 squarylium색소를 3~5 Å/sec의 성장속도로 1 cm × 1 cm 면적위에 500 Å의 두께로 진공증착하였다. 그리고 E-beam법으로 Mg전극을 직경 0.7 cm의 원형 크기 위에 20 Å/sec의 성장속도로 4,000 Å의 두께로 진공증착하였다. 증착시 진공도는  $1.5 \times 10^{-5}$  torr, substrate는 상온을 유지하였다. 발광층과 전극이외의 부분을 dichloromethane(DCM)으로 제거한 다음 silver epoxy paste 및 에나멜 코팅된 동선을 사용하여 ITO부분을 양극으로 그리고 Mg층을 음극으로 연결하였다. EL측정은 본실험실에서 제작한 spectro multi channel photo system(순간멀티측광시스템)을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

1987년 Tang 등이 aromatic diamine을 정공수송제, tris(8-quinolinato)aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>)를 전자수송제 겸 발광제로 하여 제작한 박막의 2층 구조 유기 EL 소자는 양호한 발광효과를 나타내었다. 수명이 100

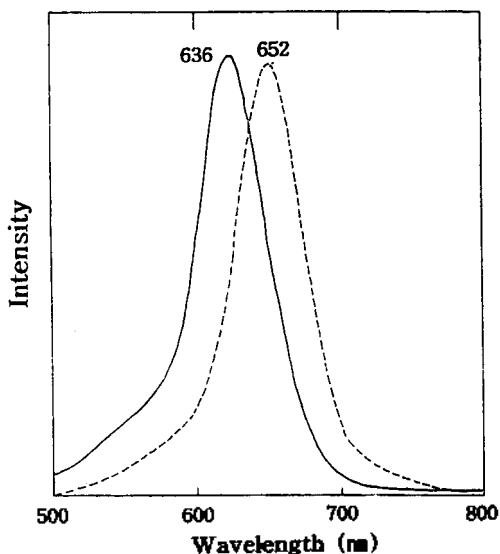


Fig. 2. Absorption(—) and emission(---) spectra of squarylium dye.

여 시간 정도로 짧은 것이 문제점이었다.<sup>1</sup> 이것은 EL소자에 on, off 상태가 반복됨에 따라 유기물의 결정화가 진행되어 층간 접촉면이 손상되기 때문으로 알려져 있다.<sup>6</sup> 따라서 본 실험에서는 도포법에 의한 유기 ELD에 있어서 새로운 발광체의 합성과 고분자 매트릭스의 종류 및 제조공정이 유기 EL소자에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

합성된 SQ색소는 636 nm에 흡수 스펙트라를 나타내며, 652 nm에 강한 형광을 나타낸다(Fig. 2).

유기 EL소자의 제작에 있어서 발광체, 정공 또는 전자수송체 등을 고분자 용액에 분자수준으로 분산시킨 다음 용매를 증발시킴으로써 박막화하는 방법을 도포법이라고 하며 몇 가지 방법이 알려져 있다. 도포법에 의한 유기 EL소자의 제조에 있어서 pin hole이 없고 균일한 두께의 박막을 형성하는 것이 중요하다. 이를 위하여 spin coating법, film casting법, dip coating법이 있으나 본 실험에서는 두께의 평활성을 고려하여 spin coating법을 채택하였다. ITO/TPD-polymer/SQ/Mg로 제작된 ELD의 구조를 Fig. 3에 나타냈다.

Indoline환이 도입된 squarylium색소는 흡수대의 폭이 좁으며 광흡수강도가 뛰어나기 때문에 최근 기능성색소로서 많이 연구되고 있다.<sup>7,8</sup> Acetonitrile을 용매로 하여 2,3,3-trimethylindoline(4)을  $\text{CH}_3\text{I}$ 로 치

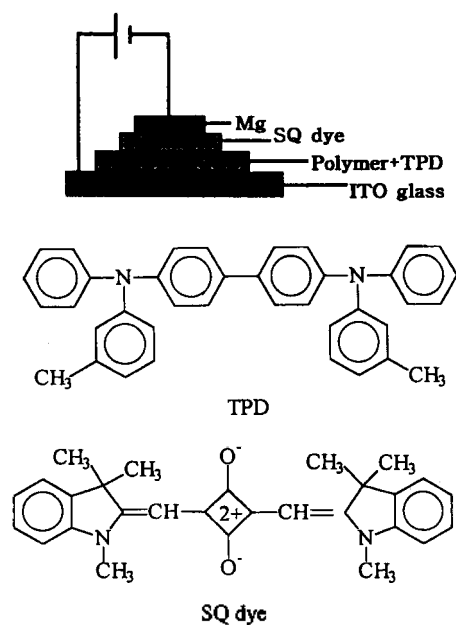
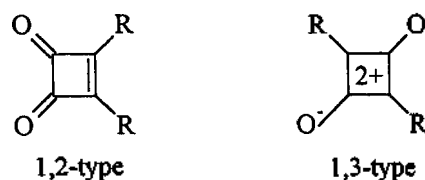


Fig. 3. EL device and structure of TPD and SQ dye.



Scheme 3.

리하여 4차 암모늄염(5)를 얻은 후 squaric acid(6)와 반응시켜 SQ색소(7)를 얻었다. 수율은 67.8%이며 몰흡광계수,  $\epsilon$ 은  $10^5$  정도의 높은치를 나타냈다. 이러한 반응으로부터는 좌우대칭형인 1,2형과 1,3형의 구조를 가진 색소가 생성되리라 생각된다.

1,2형과 1,3형의 차이는 IR spectrum으로 구별할 수가 있다. Trieb와 Jacob 등은 IR spectrum으로부터 1,2형일 경우에는  $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  부근에 2개의 강한 carbonyl 흡수가 나타나며 1,3형의 경우는  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에 4원환( $\text{C}_4\text{O}_2$ )에 의한 한 개의 흡수대가 나타난다고 보고했다.<sup>9</sup> 합성된 squarylium색소의 IR spectrum에서  $1600\text{ cm}^{-1}$  부근에 강한 흡수 피크가 관찰되었으므로 합성된 색소는 1,3 구조를 취하고 있음을 알 수 있었다.

Polymer의 용매로서는 DCM을 선정했으며 spin coating법으로 TPD를 포함한 흡수수송층을 설계하였

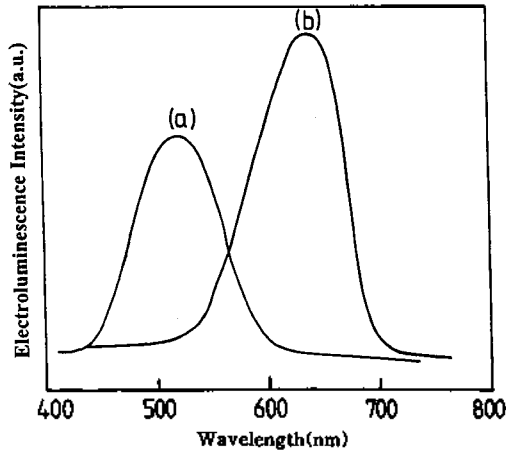


Fig. 4. Electroluminescence(EL) spectrum of (a) ITO/MCH-TPD/Alq<sub>3</sub>/Mg and (b) ITO/MCH-TPD/SQ/Mg.

다. 그 위에 SQ색소를 증착시킨 후 Mg금속전극을 진공증착하여 유기 ELD를 제작하였다. 일반적으로 많이 사용되는 발광제인 Alq<sub>3</sub>를 사용하여 제작한 EL spectrum과 SQ색소를 사용하여 제작한 ITO/TPD-MCH/SQ/Mg와 ITO/TPD-MCH/Alq<sub>3</sub>/Mg 소자의 EL spectrum을 Fig. 4에 나타냈다. Alq<sub>3</sub>의 경우 520 nm 부근에서 발광이 나타나며 녹색의 형광을 방출한다. 그러나 SQ 색소를 발광체로 사용한 경우 652 nm에 EL spectrum을 나타내며 붉은색의 강한 형광이 관찰되었다. 문턱전압은 23 V이며 전압을 그 이상 증가시킬 경우 전류층으로부터 작은 반점이 생성되어 면적이 증가되면서 소자의 단점이 관찰되었다.

Fig. 5는 ITO/TPD-MCH/SQ/Mg로 제작된 EL소자에 전압을 인가했을 때의 전류밀도를 나타낸 것이다. 23 V 이상에서는 발광이 지속되는 동안 102 mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류치를 나타냈다.

표시소자에 있어서 발광하는 색상에 대한 평가는 다른 광학적 특성의 평가와는 달리 절대적인 물리량에 의해 결정되기 보다는 인간의 시각 및 뇌의 인지도에 의해 결정되는 심리적인 요인에 의해 결정된다. 일반적으로 EL평판 표시소자에 있어서 발광하는 색상의 표시에 대한 평가는 다른 표시소자에서와 마찬가지로 주로 Commission Internationale de l'Eclairage(CIE)에서 1931년 결정한 CIE색도좌표(chromaticity) 그래프 특히 x, y좌표를 사용하는 평가 방법에 의해 평가한다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 CIE 1931의 x, y좌표를 이용한 색도좌표에서는 단일

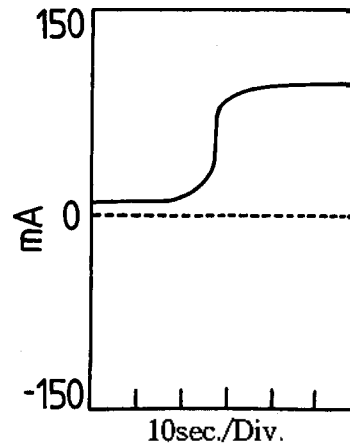


Fig. 5. Current density changes of ELD.

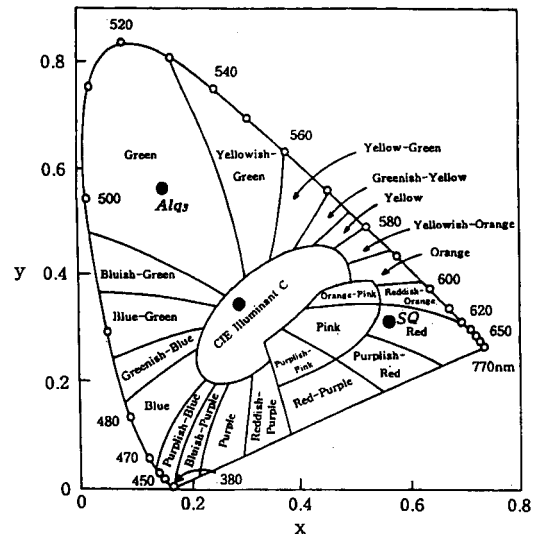


Fig. 6. The 1931 C.I.E. chromaticity diagram of the color spectrum with approximate color names.

파장의 빛이 스펙트럼에 의한 색상은 말굽형태의 곡선을 그린다. 곡선의 오른쪽 아래쪽이 파장 400 nm의 푸른색을 나타내고 왼쪽은 파장 700 nm 대의 붉은색을 나타내며 파장 500 nm 대의 녹색은 곡선 윗부분에 있다. 그리고 여러 파장의 빛을 합성하여 생성되는 각종 색상은 색도좌표 그래프안에서 이러한 곡선과 곡선의 두 끝을 연결한 직선안의 영역에 있게 된다. Fig. 6은 색도좌표에서 이러한 모든 색상들의 위치를 보여주고 있다. Alq<sub>3</sub>를 발광체로 사용하였을 경우는 520 nm에 방출 스펙트럼을 가지며 녹색을 나타내나 SQ를 발광체로 사용한 ELD의 경우에

는 652 nm에서 적색을 나타냄을 알 수 있었다. Binder polymer로 MCH를 사용한 경우에는 SQ색소의 발광이 확인되었으나 PC를 사용한 경우에는 발광현상이 나타나지 않았다.

### 결 론

1,2,3,3-Tetramethylindolenium iodide(5)와 squaric acid(6)으로부터 squarylium색소(7)을 합성하였으며 색소(7)을 발광제로 사용하여 ELD를 제작하였다. TPD/MCH/solvent용액을 spin coating하여 ITO 유리 전극위에 도포하여 홀수송층을 형성하였고 그 위에 SQ색소를, 그리고 금속전극으로서 Mg를 올린 EL소자를 제작하여 특성을 검토하였다. SQ색소를 발광제로 사용한 경우 적색의 강한 EL을 얻을 수 있었으며 홀수송층의 binder로서는 PC보다는 액정성 폴리머(MCH)의 경우가 높은 휘도를 나타냈다. 인가전압 23 V에서 안정한 발광이 나타났으며 전류치는 102 mA/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있었다.

본 연구는 95년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced

Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Letters* **1987**, *51*, 913.
2. Era, M.; Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *178*, 488.
3. Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 269.
4. Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 713.
5. Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 15.
6. Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 53.
7. Kim, S. H.; Bae, J. S.; Hwang, S. H.; Park, L. S. *J. Korean Printing Soc.* **1995**, *13*, 33.
8. Kim, S. H.; Hwang, S. H.; Song, H. C.; Yoon, N. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1996**, *40*, 741.
9. Tribs, A.; Jacob, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 153.