

## 유기 EL용 청색 발광 히드라존 유도체의 합성

정평진<sup>†</sup> · 임희득

단국대학교 공학대학 재료공학과

### Synthesis of Blue Emission Hydrazone Derivatives for Organic Electroluminescence

Pyung-Jin Chung<sup>†</sup> and Hoi-Deuk Lim

Dept. of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan, 330-714, Korea

(2003년 5월 14일 받음, 2003년 8월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** As a fundamental study on organic electroluminescence(EL), blue emitting materials were synthesized and characterized. Individual blue colored hydrazone derivatives were synthesized from the reaction of aldehydes(phthalaldehyde, isophthalaldehyde) with the corresponding amines(1-methyl-1-phenylhydrazine, 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride). Recrystallization of hydrazones from chloroform revealed the melting temperature within 142~156°C. Photoluminescence(PL) analysis on each hydrazone showed that emission range were blue(458~478 nm). The structure of obtained hydrazones were elucidated by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and C, H, N elemental analyzer.

**Key words** EL, ETL, OELD, PPP, PPV

#### 1. 서 론

유기 EL(electroluminescence)은 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자와 정공이 재결합하여 여기자를 형성하고 여기자의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생하는 현상으로 1962년 Pope 등에 의해 anthracene의 단결정에서 처음 발견되었다.<sup>1)</sup> 그 후 1987년에 미국 Eastman Kodak사의 Tang이 표시소자로의 적용 가능성을 실제적으로 증명<sup>2)</sup> 이후 10여 년 동안 당초 소자의 짧은 수명이 해결하기 곤란한 가장 큰 문제로 지적되어 왔으나, 최근 들어 소자의 수명이 10000시간 이상 획기적으로 연장됨으로써 기술개발의 새로운 전기를 맞게 되었다.<sup>3)</sup> 그 결과 단색광 유기 EL 표시소자가 시판 중인 기기 등의 표시부품으로 사용되기 시작했으며 Full-color 유기 EL 시제품이 보고되기 시작하고 있는 등 기술발전이 한층 가속화되고 있다.<sup>4)</sup> 또한, 1990년에는 영국 Cambridge 대학에서 PPV라는 고분자 물질을 발광체로 사용한 박막 소자로부터 EL특성을 발견하여 고분자를 이용한 유기 EL 디스플레이를 개발하려는 연구가 시작 되었다.<sup>5)</sup>

단분자 유기 EL소자로서는 안트라센, Alq<sub>3</sub>, 시클로펜타디엔 유도체들이 주종을 이루며 이러한 소자들은 낮은 구동전압과 100 nm에 가까운 얇은 박막소재로서의 장점을 가지고 있으나 높은 열에 대한 안정성과 전압구동시 Joule 열 발생에 의한 분자 재배열등의 단점을 가지고 있

다. 고분자 유기 EL 소자로서는 PPV[poly (p-phenylene vinylene)]. PPP[poly(p-phenylene)]등이 사용되며 이러한 소자들은 열 안정성 및 낮은 구동전압의 장점을 가지나 짧은 수명과 효율면에서 아직 보완해야할 문제점들을 가지고 있다.<sup>6)</sup>

한편, 소자의 안정성 측면에서는 100 cd/m<sup>2</sup>의 휘도에서 최소한 10,000시간 이상으로 지속되어야 하며 단색용의 경우에는 단분자 및 고분자의 경우 모두 녹색, 청색, 그리고 적색 소자의 수명은 이미 이 목표에 도달하였으나, 풀칼라화를 위한 유기 EL소자의 안정성 경우에는 단분자가 고분자보다는 약간 우수하나 두 소자 전부 청색의 수명이 녹색이나 적색에 비하여 아직 부족한 편으로 발광재료의 측면에서 지속적인 개선이 필요한 실정이다.<sup>7)</sup>

현재 청색발광재료로서는 DSA, DSA-Amine 등과 같은 구조의 유기금속화합물들이 알려져 있으나 가장 효율이 좋다고 알려진 재료가 Idemitsu의 디스트릴(distryl)화합물이다. 알려진 구조로는 DPVBi가 있으나 Modified-DPVBi계 화합물이 발광특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다. 디스트릴 화합물을 호스트로 아민이 치환된 디스트릴아릴 화합물을 게스트로 한 host/guest 소자의 경우 발광효율이 6 lm/W이고 발광 수명이 30000 h 이상이지만, 시간에 따라 색순도가 급격히 떨어져 풀컬러 디스플레이에 적용했을 경우 수명이 불과 수천시간에 불과하다.<sup>8)</sup>

따라서, 본 연구에서는 고분자보다도 열안정성이 우수하고 분자 내에  $\pi$ -공액성을 가지며 청색을 발광하는 히드라존 유도체의 합성에 연구 목적을 두었다.

<sup>†</sup>E-Mail : pjchung@dankook.ac.kr

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 기기

합성에 사용된 시약 중 1-methyl-1-phenylhydrazine (Aldrich 97%), 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride(Tokyo Kasei 98%), phthalaldehyde(Aldrich 97%), isophthalaldehyde(Tokyo Kasei 98%)는 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 용매인 에탄올은 시약용(덕산이화학 시약 1급)을 사용하였다.

본 실험에서 합성한 합성물은 용점측정(melting point apparatus, Gallenkamp), 핵자기공명스펙트럼(NMR, VARIAN, Jemini-2000), 적외선분광스펙트럼(FT-IR spectrophotometer, Bio-Rad, FTS 135), 자외선분광스펙트럼(UV spectrophotometer, Shimadju, RF-5301PC), 원소분석(EA, CarloErba 1108)을 통하여 물질의 구조 및 특성을 확인하였다.

2.2. 히드라존 유도체 합성

각종 청색 유기형광체는 에탄올 용매중 히드리진류와 알데히드류를 소정시간 축합반응시켜 아래와 같이 합성하였다.

2.2.1. Bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde (1a)

250 ml의 둥근바닥플라스크에 1-methyl-1-phenylhydrazine 1.22 g (10.0 mmol)과 에탄올 10 ml를 넣고 5분 동안 교반하였다. 이때 용액의 색은 맑고 옅은 갈색이었다. 여기에 isophthalaldehyde 0.67 g (5.00 mmol)을 10 ml의 에탄올에 교반하여 완전히 녹인 상태에서 둥근바닥플라스크에 첨가하면 형광을 띤 노랑색으로 변하게 된다. 환류냉각을 3시간 행한 후 이 반응용액을 냉동고 속에 24 시간 방치하였다. 그 후 흡인여과하여 UV 램프로 확인한 결과 밝은 청색의 형광을 띤 노랑색의 분말 1.54 g (4.51 mmol)을 얻었으며, 미세한 분말상태의 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 청색의 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde를 얻었다. 이 때의 수득율은 90%이었으며, 융점은 142~142.5°C로 측정되었다.

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1596~1565 (-CH=N-), 3058~2817 (CH<sub>3</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.98~7.55(m, 4H), 7.40~6.94(m, 10H), 3.42(s, 6H), 2.15(s, 2H).

Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N: C, 77.19%; H, 6.43%; N, 16.38%. Found : C, 77.28%; H, 6.47%; N, 16.33%.

2.2.2. Bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde (1b)

250 ml의 둥근바닥플라스크에 1-methyl-1-phenylhydrazine 1.22 g (10.0 mmol)과 에탄올 10 ml를 넣고 5분 동안 교반하였다. 이때 용액의 색은 맑고 옅은 갈색이었다. 여기에 phthalaldehyde 0.67 g (5.00 mmol)을 10 ml의 에탄올에 교반하여 완전히 녹인 상태에서 둥근바닥플라스크에 첨가하면 형광을 띤 연한 노랑색으로 변하게 된다. 환류냉각을 3시간 행한 후 이 반응용액을 냉동고 속에 24 시간 방치하였다. 그 후 흡인여과하여 UV 램프로 확인한 결과 약한 청색의 형광을 띤 노랑색의 분말 1.50 g (4.39 mmol)을 얻었으며, 미세한 분말상태의 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 청색의 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde를 얻었다. 이 때의 수득율은 88%이었으며, 융점은 153~154°C로 측정되었다.

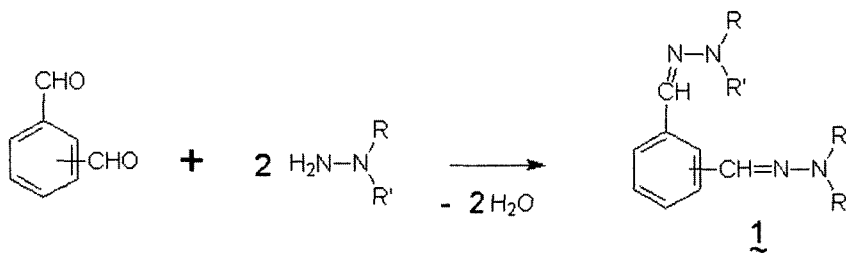
IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 1596~1559 (-CH=N-), 3058~2813 (CH<sub>3</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.11~7.84(m, 4H), 7.39~6.92(m, 10H), 3.42(s, 6H), 2.18(s, 2H),

Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N: C, 77.19%; H, 6.43%; N, 16.38%. Found : C, 77.25%; H, 6.53%; N, 16.39%.

2.2.3. Bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde (1c)

250 ml의 둥근바닥플라스크에 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride 2.21 g (10.0 mmol)과 에탄올 50 ml를 넣고 20분 동안 교반하였다. 이때 용액의 색은 맑고 옅은 군청색이었다. 여기에 phthalaldehyde 0.67 g (5.00 mmol)을 10 ml의 에탄올에 교반하여 완전히 녹인 상태에서 둥근바닥플라스크에 첨가하면 형광을 띤 연두색으로 변하게 된다. 환류냉각을 3시간 행한 후 이 반응용액을 냉동고 속에 24시간 방치하였다. 그 후 흡인여과하여 UV 램프로 확인한 결과 연한 청색의 형광을 띤 연두색의 분



isophthalaldehyde 1-methyl-1-phenylhydrazine bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde(1a)  
 phthalaldehyde 1-methyl-1-phenylhydrazine bis(2-methyl-2-phenylhyrazo)phthalaldehyde(1b)  
 phthalaldehyde 1,1-diphenylhydrazine bis(2,2-diphenylhyrazo)phthalaldehyde (1c)

Scheme 1

말 2.10 g (4.47 mmol)을 얻었으며, 미세한 분말상태의 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 청색의 bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde를 얻었다. 이 때의 수득율은 89%이었으며, 융점은 155~156°C로 측정되었다.

IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1586~1564 (-CH=N-), 3058~2802 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-],

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.88(m, 4H), 7.31~7.07(m, 20H), 1.54(s, 2H),

Anal. Calcd for C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N: C, 82.40%; H, 5.58%; N, 12.02%. Found: C, 82.44%; H, 5.60%; N, 12.05%.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 3종류의 청색발광 히드라존 유도체는 80°C에서 에탄올을 용매로 사용하여 아민류인 1-methyl-1-phenylhydrazine과 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride를 각각 phthalaldehyde, isophthalaldehyde와 같은 알데히드류와 3시간동안 축합 반응시켜 얻었으며, 모두 88~90%로서 비교적 높은 수득률을 보였다. 또한, Table 1에서 보는 바와 같이 녹는점은 역시물질의 구조에 따라서 영향을 받음을 알 수 있는데, phthalaldehyde를 사용한 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde(1b), bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde(1c)의 녹는점은 각각 153~154°C, 155~156°C로서, isophthalaldehyde를 사용한 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde(1a)의 142~142.5°C보다 비교적 높은 결과를 나타내었다.

본 연구에서 합성한 히드라존 유도체의 IR 스펙트라는 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde(1a)의 경우 -CH=N-는 1596~1565  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 예리한 특성피크를 나타내고 있으며 CH<sub>3</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>의 특성피크는 3058~2817  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.

또한 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde(1b)의 경우 -CH=N-는 1596~1559  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 예리한 특성피크를 나타내고 있으며 CH<sub>3</sub>-N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>의 특성피크는 3058~2813  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.

그리고, bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde(1c)의 경우 -CH=N-는 1586~1564  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 예리한 특성피크를 나타내고 있으며 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N-의 특성피크는 3058~2802  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.

또한 본 연구에서 합성한 히드라존유도체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde(1a)의 경우는 Fig. 1과 같이 m-페닐렌기의 4개의 수소가 7.98~7.55 ppm 부근에서 multiplet으로 나타났고, 페닐기의 10개의 수소가 7.40~6.94 ppm에서 multi-

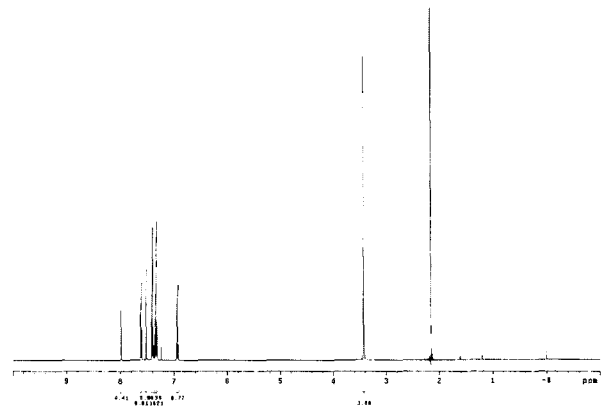


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde.

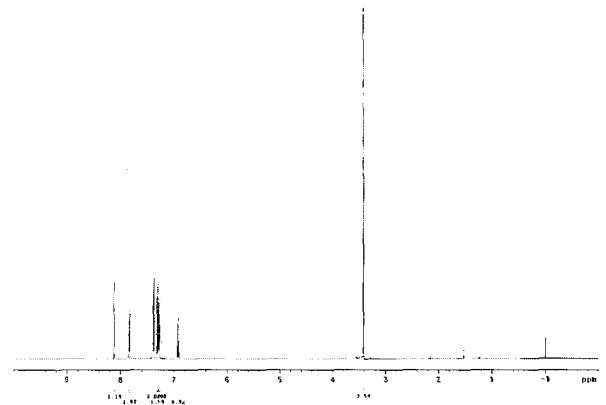


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde.

plet으로 나타났으며, 메틸기의 수소 6개가 3.42 ppm에서 singlet으로 나타나며, 2.15 ppm에서 히드라존의 수소 2개가 singlet으로 나타났다.

bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde(1b)의 경우는 Fig. 2와 같이 o-페닐렌기의 4개의 수소가 8.11~7.84 ppm부근에서 각각 multiplet으로 나타났고, 페닐기의 수소 10는 7.39~6.92 ppm 부근에서 multiplet으로 나타났으며, 메틸기의 수소 6개는 3.42 ppm에서 singlet으로 나타나며, 히드라존의 수소 2개는 2.18 ppm에서 singlet으로 나타났다. 또한 bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde(1c)의 경우는 Fig. 3과 같이 o-페닐렌기의 4개의 수소가 7.88ppm에서 multiplet으로 나타났고, 페닐기 20개의 수소는 7.31~7.07 ppm에서 각각 multiplet으로 나타났으며, 히드라존의 수소 2개가 1.54 ppm에서 singlet으로 나타났다.

Table 1. Physical properties of blue emission hydrazone derivatives.

Products	yield (%)	m.p (°C)	PL (nm)	Color
bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde (1a)	90	142~142.5	478	blue
bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde (1b)	88	153~154	475	blue
bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde (1c)	89	155~156	458	blue

본 연구에서 합성한 히드라존 유도체의 emission spectrum은 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde(1a)의 경우는 Fig. 4에서와 같이 365 nm의  $\lambda_{exc}$ 로 조사한 결과 478 nm에서 PL(photoluminescence)의 발광 피이크(emission spectrum)을 나타내고, 또한 bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde(1b) 경우는 Fig. 5에서와 같이 365 nm의  $\lambda_{exc}$ 로 조사한 결과 475 nm에서 PL(photo-

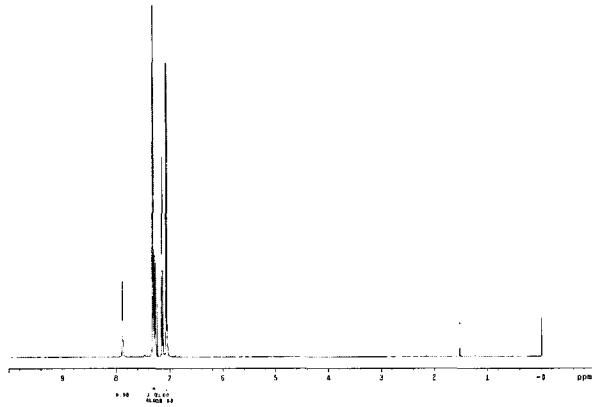


Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde.

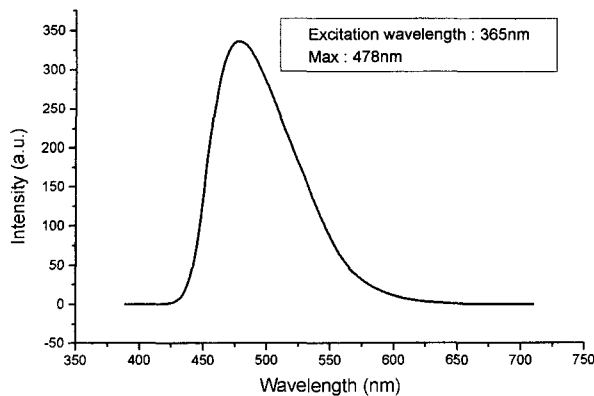


Fig. 4. Emission spectrum of bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)isophthalaldehyde.

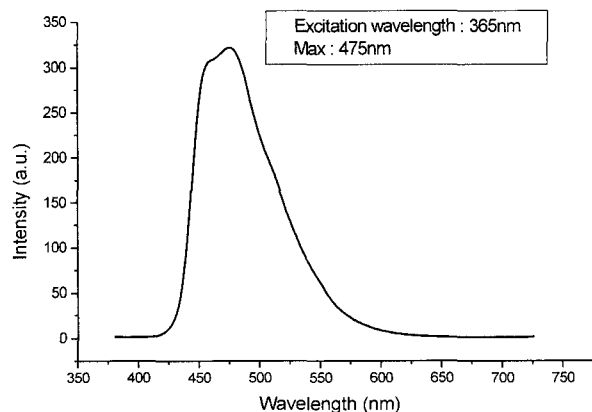


Fig. 5. Emission spectrum of bis(2-methyl-2-phenylhydrazo)phthalaldehyde.

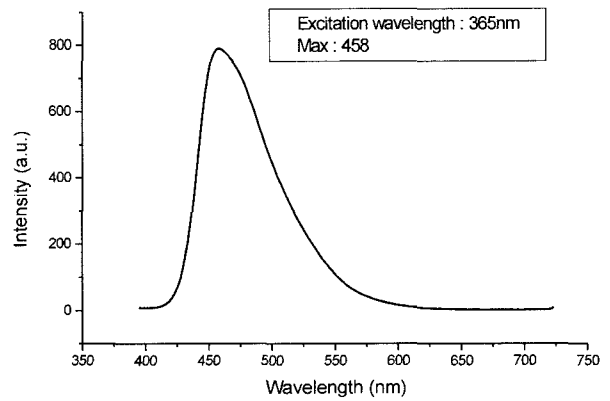


Fig. 6. Emission spectrum of bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde.

luminescence)의 발광 피이크(emission spectrum)을 나타내고 있으며, bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde(1c)의 경우는 Fig. 6에서와 같이 365 nm의  $\lambda_{exc}$ 로 조사한 결과 458 nm에서 PL(photoluminescence)의 발광 피이크(emission spectrum)을 나타내고 있다. 특히, 이들 중에서 bis(2,2-diphenylhydrazo)phthalaldehyde(1c)는 (1a)와 (1b)보다  $\pi$ -공액계가 공명안정성에 크게 기여하기 때문에 PL스펙트럼에서의 상대적 강도가 높게 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 3종류의 히드라존 유도체를 에탄올 용매중 80°C에서 알데히드류(phthalaldehyde, isophthalaldehyde)와 아민류(1-methyl-1-phenylhydrazine, 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride)를 3시간 축합반응시켜 88~90%의 좋은 수득율로서 합성되었다. 이들의 FT-IR 측정결과, 히드라존(-CH=N-)이 특성 피크는 1559~1596  $cm^{-1}$ 에서 나타났으며, 디알킬아민(R-N-R')의 특성 피크는 2802~3058  $cm^{-1}$ 에 각각 나타났다. 또한 <sup>1</sup>H-NMR 측정결과 히드라존(-CH=N-)의 프로톤은 1.54~2.18 ppm에서 나타났다.

출발물질로서 phthalaldehyde를 반응시켜 합성한 히드라존 유도체의 융점은 153~156°C로서 isophthalaldehyde의 히드라존 유도체의 142~142.5°C보다 약간 높게 나타났다. 이는 생성물의  $\pi$ -결합의 공액구조에 있어서 o-위치가 m-위치보다도 안정한 화학구조에 기인한다.

또한 이들은 PL 측정결과 458~478 nm에서 emission spectrum을 나타냈기 때문에 청색 형광물질임이 밝혀졌다. 향후 본 연구는 유기 EL 디바이스 제작의 전 단계 연구로서, 앞으로는 디바이스를 제작하여 이들의 전기적 특성 등 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnate, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1962).
2. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. P. E. Burrows, V. Khalfin, G. Gu and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 435 (1998).
4. G. Gu, G. Parthasarathy and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 305 (1999).
5. B. H. Cumpston and K. F. Jensen, *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 2451 (1998).
6. M. Hamaguchi and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 143 (1996).
7. Y. K. Kim, *Korean Information Display Society*, **2**, 6 (2001).
8. S. K. Kwon, *Korean Information Display Society*, **4**, 3 (2003).