

# 유기발광 디바이스용 녹색 발광재료의 합성

정평진<sup>†</sup> · 김미래<sup>\*</sup>

한국과학기술정보연구원, \*단국대학교 신소재공학과  
(2011년 4월 19일 접수, 2011년 5월 14일 심사, 2011년 9월 5일 채택)

## Synthesis of Green Emitting Materials for OLED

Pyung Jin Chung<sup>†</sup> and Mi Rae Kim<sup>\*</sup>

Korean Institute of Science and Technology Information, Seoul 130-741, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received April 19, 2011; Revised May 14, 2011; Accepted September 5, 2011)

본 연구는 유기발광 디바이스(Organic Light Emitting Device, OLED) 녹색 발광재료인 3-크로몬알데히드 유도체의 합성에 관한 것으로서, 유도체들은 탈수 축합반응으로 합성되었다. 이들은 전자흡인성의 3-크로몬알데히드류와 전자 공여성의 디아민류의 공액구조를 가지고 있다. 합성한 물질들은 각각 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터 그의 구조적 특성을 확인하였고, 용점, 수득률 등을 통하여 열적 안정성, 반응성들을 확인하였으며, 여기스펙트럼과 발광스펙트럼으로부터 자외가시광과 발광특성을 확인하였다.

We study on the preparation of green emitting materials for organic light emitting device. 3-chromonealdehyde derivatives possessing a conjugated structure, which were composed of electron acceptor of 3-chromonealdehydes and electron donor of diamines, were synthesized by dehydration-condensation process. The structural properties of reaction products were analyzed FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The thermal stabilities and reactivities were measured by melting points and yields. The UV-visibles and PL properties can be determined by excitation spectra and emission spectra, respectively.

**Keywords:** 3-chromonealdehyde derivatives, organic light emitting devices, dehydration-condensation

### 1. 서 론

과거 10여 년 전만해도 CRT (Cathode Ray Tube)가 주종을 이루던 디스플레이 시장이 21세기로 접어들면서 FPD (Flat Panel Display)로 진화하면서, LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), ELD (Electroluminescent Display), FED (Field Emission Display), LED (Light Emitting Diode) 등의 디스플레이로 발 빠르게 진화하고 있으며, LCD시장이 현재는 주종을 이루고 있지만, 앞으로는 OLED시장의 개척이 디스플레이 분야의 핫 이슈가 되리라고 생각된다.

이와 같은 디스플레이의 발전과정 중에서, Bernanose *et al.*[1], Pope 에 의한 안트라센 유기박막의 전기발광 현상이 보고되었고, 그 후 Eastman Kodak사의 Tang과 VanSlyke가 1987년에 최초로 진공 증착형 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED)를 발표하였다[2]. 그로부터 24년이 지난 오늘날 OLED는 LCD가 주도해 온 FPD분야에서 LCD를 넘어서는 새로운 대안으로 큰 주목을 받고 있다. 또한 1990년에는 Cavendish Lab의 Burroughes 등이 공액 고분자를 이용한 고분자 발광다이오드(Polymer Light Emitting Diode, PLED)를 처음으로 선을 보임으로써, 진공증착이 아닌 Roll to Roll 공정을 통해

서도 이와 같은 Wet Coating 방식인 Roll to Roll 공정을 통해서 OLED를 제조할 수 있는 새로운 가능성을 열었다[3].

OLED는 기본적으로 두 전극 사이에 유기 형광물질을 박막으로 형성 시키며, 박막을 형성시키는 방법에 따라서 진공증착(PVD)과 Wet Coating Roll to Roll로 형성시킬 수 있다. OLED의 소자특성으로 Thin Film 형식인 Flexible Display 구현이 가능하며, 빠른 응답속도와 자체 발광을 통한 BLU (Back Light Unit) 제거로 화상품질의 향상, 공정의 단순화를 이룩할 수 있으며, Wet Coating & Printing 방식으로 대량 생산에 유리한 장점을 가지고 있다. 이와 같은 이유로서 공정에 적합한 물질의 개발이 선행되어야 하며, 현재는 이를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

OLED소자는 진공증착을 통한 기능에 따라서 적합한 유기물질을 적층시켜 제조한다. 양극(anode)으로는 Transparent Conducting Oxide (TCO) 중에서 주로 Indium Tin Oxide (ITO)를 사용하고, 음극(cathode)은 일함수(work function)가 낮은 금속(Ca/Al, Li : Al, Mg : Ag 등)을 사용한다. 유기 박막층은 각각의 위치 및 기능에 따라서 정공 주입층 (Hole Injection Layer, HIL), 정공 수송층(Hole Transport Layer, HTL), 발광층(Light Emission Layer, LEL), 전자 수송층(Electron Transport Layer, ETL), 전자 주입층(Electron Injection Layer, EIL) 등으로 구분 될 수 있다. OLED소자에 순방향의 전압을 가하면 양극과 음극에서

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: pyjinchung@resear.re.kr)

각각 정공(hole)과 전자(electron)가 주입되고, 박막층 내부의 일정한 영역에서 결합하여 여기자(exciton)를 형성하며[4], 이것은 발광 재결합(radiative recombination)을 통하여 빛을 내는 과정을 거친다[5].

기본적인 OLED소자의 경우, 전극/유기물 계면은 anode-HIL 및 ETL-cathode 위치에 존재하며, 각각의 계면특성은 정공 및 전자의 주입 효율, 소자의 전기적 특성과 안전성 등에 매우 큰 영향을 미친다[6-9].

본 연구에서는 유기EL의 기초로서, 분자 내에 전자흡인성의 3-크로몬알데히드류와 전자공여성의 디아민류의 공액구조를 갖는 녹색 발광재료의 합성을 연구목적으로 하고 있다. 그리고 acceptor와 donor로서 작용하고 있는 각종 치환기에 따르는 반응 특성 및 photoluminescence 를 확인하려고 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 반응기질로 사용된 알데히드류인 3-chromonealdehyde (Aldrich 97%), 6-methyl-3-chromonealdehyde (Aldrich 97%)와 반응 시약으로 사용된 디아민류인 thiourea (Aldrich > 99%), oxamide (Aldrich 98%), semicarbazide (Aldrich 96 wt%)는 모두 정제하지 않고 그대로 사용했으며, 용매로서 사용한 ethanol, ethyl acetate, n-hexane, chloroform은 각각 정제하여 사용했다.

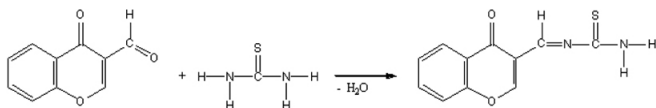
### 2.2. 분석기기

본 연구에서 합성된 합성물질은 융점측정장치(melting point apparatus, Stuart), 핵자기 공명스펙트럼(<sup>1</sup>H-NMR, VARIAN, Jemini-200), 적외 분광스펙트럼(FT-IR Spectrophotometer, Bio-Rad, FTS-135), 자외선 및 가시광선 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, Mecasis, OPTIZEN 3220UV), 형광 분광광도계(spectrofluorophotometer, Shimadzu, RF-5301PC)를 통하여 물질의 구조 및 특성을 확인하였다.

### 2.3. 녹색 발광재료의 합성

녹색 발광재료로 사용되는 3-크로몬알데히드 유도체들은 각각 3-크로몬알데히드 혹은 6-메틸-3-크로몬알데히드와 디아민류와의 3 h 환류 하에서의 탈수 축합반응으로 합성되었다.

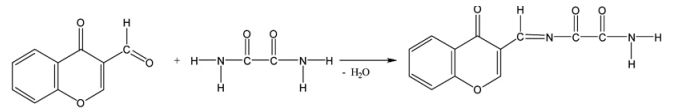
#### 2.3.1. 3-Chromonealdehydethiourea (I-1)의 합성



250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 3-chromonealdehyde 0.871 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 노란색이었다. 여기에 thiourea 0.384 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 용해시킨 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h 동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 노란색이었지만, 반응 종결 시에는 연한 노란색의 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조시켜 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h 동안 100 °C에서 진공 건조시켜 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 황갈색의 형광물질(I-1)이 생성되었다. 이때 수득률은 71%이고, 융점은 144.5 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (5H) : 7.40~8.40 (multiplet), -CH= (1H) : 7.50ppm(singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 8.60 ppm (singlet).

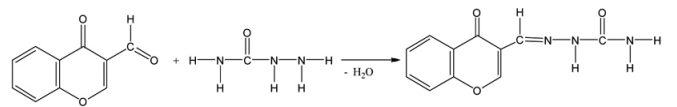
#### 2.3.2. 3-Chromonealdehydoxamide (I-2)의 합성



250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 3-chromonealdehyde 0.871 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 노란색이었다. oxamide 0.449 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 용해시킨 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h 동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 노란색이었지만, 반응 종결 시에는 연한 노란색의 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조시켜 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h 동안 100 °C에서 진공 건조시켜 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 노란색의 형광물질(I-2)이 생성되었다. 이때 수득률은 64%이고, 융점은 152.8 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (5H) : 7.40~8.40 (multiplet), -CH= (1H) : 7.50ppm(singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 7.68 ppm (singlet).

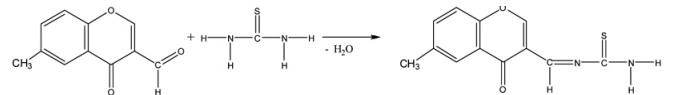
#### 2.3.3. 3-Chromonealdehydesemicarbazide (I-3)의 합성



250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 3-chromonealdehyde 0.871 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 레몬색이었다. semicarbazide 0.375 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 용해시킨 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h 동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 노란색이었지만, 반응 종결 시에는 연한 노란색의 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조시켜 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h 동안 100 °C에서 진공 건조시켜 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 레몬색의 형광물질(I-3)이 생성되었다. 이때 수득률은 88%이고, 융점은 149.5 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (5H) : 7.47~8.40 (multiplet), -CH= (1H) : 7.50 ppm(singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 8.50 ppm (singlet).

#### 2.3.4. 6-Methyl-3-chromonealdehydethiourea (II-1)의 합성

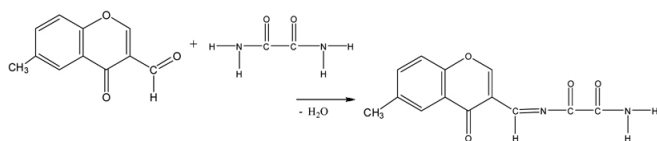


250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 6-methyl-3-chromonealdehyde

0.94 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 노란색이었다. 여기에 thiourea 0.384 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 용해시킨 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 노란색이었지만, 반응 종결 시에는 연한 노란색 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조시켜 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h 동안 100 °C에서 진공 건조시켜 남아있는 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 노란색 형광물질(II-1)이 생성되었다. 이때 수득률은 74%이고, 용점은 151.5 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (4H) : 7.43~8.10 ppm (multiplet), methyl (3H) : 2.50 ppm (singlet), -CH= (1H) : 7.50 ppm (singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 8.50 ppm (singlet).

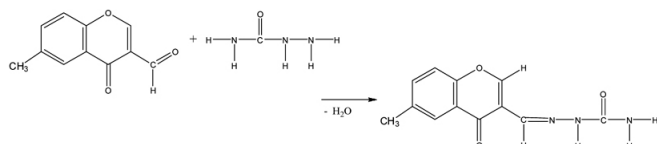
### 2.3.5. 6-Methyl-3-chromonealdehydeoxamide (II-2)의 합성



250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 6-methyl-3-chromonealdehyde 0.94 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 레몬색이었다. 여기에 oxamide 0.449 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 녹인 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 레몬색이었지만, 반응 종결 시에는 연한 레몬색 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조하여 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h동안 100 °C에서 건조시켜 남아있는 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 레몬색의 형광물질(II-2)이 생성되었다. 이때 수득률은 70%이고, 용점은 171.5 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (4H) : 7.43~8.50 ppm (multiplet), methyl (3H) : 2.50 ppm (singlet), -CH= (1H) : 7.50 ppm (singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 7.68 ppm (singlet).

### 2.3.6. 6-Methyl-3-chromonealdehydesemicarbazide (II-3)의 합성



250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 6-methyl-3-chromonealdehyde 0.94 g (5 mmol)과 ethanol 10 mL를 넣고 20 min간 교반하였다. 이때 용액의 색은 투명한 노란색이었다. 여기에 semicarbazide 0.375 g (5 mmol)을 ethanol 10 mL에 완전히 녹인 상태로 첨가한 후, 교반하면서 3 h동안 90 °C에서 환류반응을 행한다. 둥근바닥 플라스크 내의 반응용액은 초기에는 투명한 노란색이었지만, 반응 종결 시에는 연한

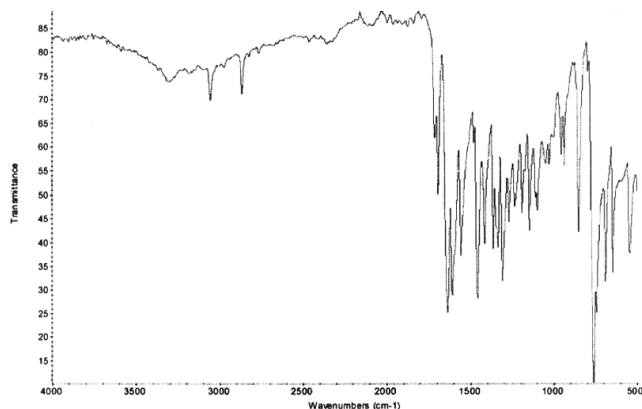


Figure 1. FT-IR spectrum of 3-chromonealdehydeoxamide (I-2).

노란색 용액을 얻었으며, 이것을 냉동고에서 12 h에 걸쳐 냉각시켰다. 그 후 증발 건조하여 생성물을 분말상태로 얻었으며, 생성물을 3 h동안 100 °C에서 진공 건조시켜 남아있는 수분을 제거했다. 건조시킨 생성물을 클로로포름으로 재결정하여 연한 노란색의 형광물질(II-3)이 생성되었다. 이때 수득률은 90%이고, 용점은 168.7 °C였다.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ) ; aromatics (4H) : 7.43~8.60 ppm (multiplet), methyl (3H) : 2.50 ppm (singlet), -CH= (1H) : 7.50 ppm (singlet), -NH<sub>2</sub> (2H) : 7.60 ppm (singlet), -NH-(1H) : 8.05 ppm (singlet).

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 녹색발광재료인 3종류의 3-크로몬알데히드 유도체들과 3종류의 6-메틸-3-크로몬알데히드 유도체들은 반응기질인 3-크로몬알데히드 혹은 6-메틸-3-크로몬알데히드와 각각의 반응시약인 티오우레아, 옥사미드, 세미카르바지드와의 3 h 탈수 축합반응으로 각각 합성되었다. 이와 같은 반응으로 합성한 3-크로몬알데히드티오우레아(I-1)의 FT-IR스펙트럼의 경우, 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나며, 티오카르보닐기(-C=S-)의 진동피크는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고, 3-크로몬알데히드옥사미드(I-2)의 경우에는 Figure 1에서 보는 바와 같이, 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 카르보닐기(-C=O-)는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나며, 3-크로몬알데히드세미카르바지드(I-3)의 경우에는 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 카르보닐기(-C=O-)는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 있다. 그리고 6-메틸-3-크로몬알데히드티오우레아(II-1)의 FT-IR스펙트럼의 경우, 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고, 티오카르보닐기(-C=S-)는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나며, 6-메틸-3-크로몬알데히드옥사미드(II-2)의 경우에는, 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 카르보닐기(-C=O-)의 진동피크는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고, 6-메틸-3-크로몬알데히드세미카르바지드(II-3)의 경우에는 하이드라존(-CH=N-)의 진동피크는 1650 cm<sup>-1</sup> 부근에서, 카르보닐기(-C=O-)의 진동피크는 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나고 있다.

한편, 본 연구에서 합성한 3-크로몬알데히드티오우레아(I-1)의 <sup>1</sup>H-NMR스펙트럼의 경우, Figure 2에서 보는 바와 같이, 방향족의 5개의 수소는 7.40~8.40 ppm에서 multiplet로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 3개의 수소는 8.60 ppm에서 singlet으로 나타났다. 또한 3-크로몬알데히

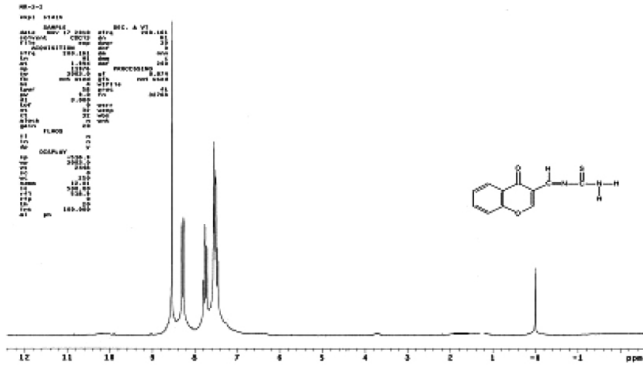


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 3-chromonealdehydethiourea (I-1).

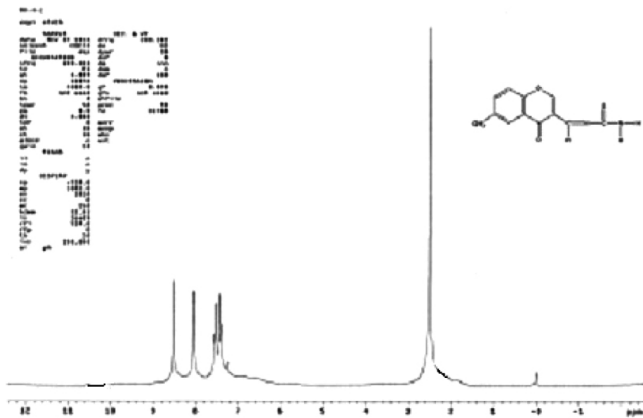


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of 6-methyl-3-chromonealdehydethiourea (II-1).

드옥사미드(I-2)의 경우, 방향핵의 5개의 수소는 7.40~8.40 ppm에서 multiplet으로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 2개의 수소는 7.68 ppm에서 singlet으로 나타났다. 그리고 3-크로몬알데히드세미카르바지드(I-3)의 경우에는, 방향핵의 5개의 수소는 7.47~8.40 ppm에서 multiplet으로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 2개의 수소는 8.50 ppm에서 singlet으로 나타났다. 한편, 6-메틸-3-크로몬알데히드티오우레아(II-1)의 경우는, Figure 3에서 보는 바와 같이 방향핵의 4개의 수소는 7.43~8.10 ppm에서 multiplet으로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 2개의 수소는 8.50 ppm에서 singlet으로 나타났고, 메틸기의 3개의 수소는 2.50 ppm에서 singlet으로 나타났다. 또한, 6-메틸-3-크로몬알데히드옥사미드(II-2)의 경우, 방향핵의 4개의 수소는 7.43~8.50 ppm에서 multiplet으로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 2개의 수소는 7.68 ppm에서 singlet으로 나타났고, 메틸기의 3개의 수소는 2.50 ppm에서 singlet으로 나타났다. 그리고 또한 6-메틸-3-크로몬알데히드세미카르바지드(II-3)의 경우에는, 방향핵의 4개의 수소는 7.43~8.60 ppm에서 multiplet으로 나타났고, 하이드라존의 1개의 수소는 7.50 ppm에서 singlet으로 나타났으며, 아미노기의 2개의 수소는 7.60 ppm에서 singlet으로 나타났고, 메틸기의 3개의 수소는 2.50 ppm에서 singlet으로 나타났다.

본 연구에서 탈수 축합반응으로 합성한 3-크로몬알데히드티오우레

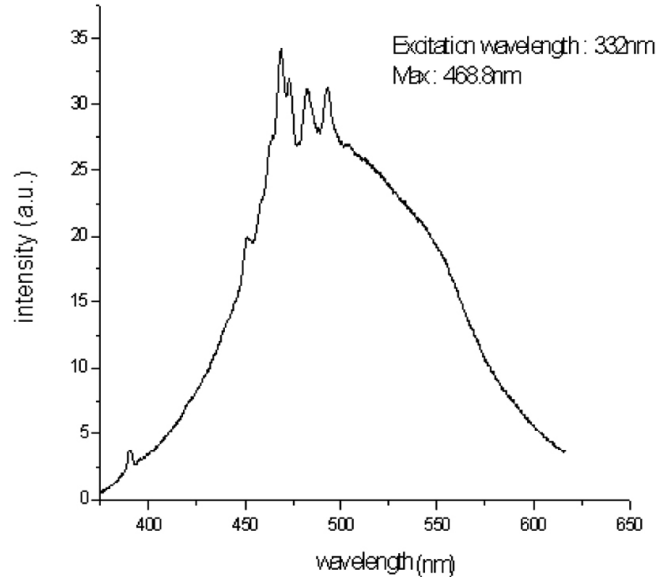


Figure 4. Normalized emission spectrum of 6-methyl-3-chromonealdehydethiourea (II-2).

아(I-1)의 UV-visible spectrum은 실온에서 클로로포름용액으로 측정 한 결과 263 nm에서 최대의 excitation spectrum의 피크를 보이고 있으며, 263 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL (photoluminescence)의 스펙트럼은 493 nm에서 녹색에 상당하는 emission스펙트럼을 나타내고 있다. 또한 3-크로몬알데히드옥사미드(I-2)의 경우, 263 nm에서 최대의 excitation스펙트럼의 피크를, 263 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL스펙트럼은 469 nm에서 녹색에 상당하는 emission피크를 나타내고 있다. 그리고 3-크로몬알데히드세미카르바지드(I-3)의 경우, 365 nm에서 최대의 excitation스펙트럼의 피크를, 365 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL의 스펙트럼은 521.4 nm에서 녹색에 상당하는 최대의 emission피크를 나타내고 있다. 한편, 6-메틸-3-크로몬알데히드티오우레아(II-1)의 UV-visible 스펙트럼은 322 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를 보이고 있으며, 322 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL 스펙트럼은 492.8 nm에서 녹색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타낸다. 또한, 6-메틸-3-크로몬알데히드옥사미드(II-2)의 경우, Figure 4에서 보는 바와 같이 332 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를, 332 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL스펙트럼은 468.8 nm에서 녹색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다. 그리고 6-메틸-3-크로몬알데히드세미카르바지드(II-3)의 경우에는, 321 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를, 321 nm의  $\lambda_{ex}$ 로서 조사한 PL스펙트럼은 522.4 nm에서 녹색에 상당하는 최대의 emission 피크를 나타내고 있다.

본 연구에서 합성한 6종류의 3-크로몬알데히드 유도체에 있어서, 263~365 nm에서 최대의 excitation 스펙트럼의 피크를 나타내고 있으며, 이들은 모두 468.8~522.4 nm에서 녹색에 상당하는 PL 스펙트럼의 피크를 나타내고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 합성한 3-크로몬알데히드 유도체는 모두 녹색의 발광재료로서 Table 1과 같은 특성을 갖는다.

이 반응에 있어서 전자수용체인 3-크로몬알데히드와 반응하는 전자공여체인 티오우레아, 옥사미드 및 세미카르바지드의 경우, 반응 수득률은 각각 71, 64, 88%로서 전자공여체의 반응성에 따르고 있다. 마찬가지로 전자수용체인 6-메틸-3-크로몬알데히드와 반응하는 전자공여체인 티오우레아, 옥사미드 및 세미카르바지드의 경우, 반응 수득률은

**Table 1. Properties of 3-chromonealdehyde and 6-methyl-3-chromonealdehyde Derivatives**

Properties	Reaction time (h)	Yield (%)	Melting point (°C)	Excitation (nm)	Emission (nm)	Color
I-1	3	71	144.5	263	493	green
I-2	3	64	152.8	263	469	green
I-3	3	88	149.5	365	521.4	green
II-1	3	74	151.5	322	492.8	green
II-2	3	70	171.5	332	468.8	green
II-3	3	90	168.7	321	522.4	green

각각 74, 70, 90%로서 이들도 역시 전자공여체의 반응성에 따르고 있다. 즉, 전자 공여체로서 작용하는 옥사미드( $H_2N-CO-CO-NH_2$ )의 경우는 분자내부에 존재하는 강력한 전자흡인성기인 카르보닐기가 2개 존재하기 때문에 전자공여성기로서 반응성이 가장 낮고, 세미카르바지드( $H_2N-NH-CO-NH_2$ )의 경우는 말단 아미노기가 티오우레아( $H_2N-CS-NH_2$ )의 아미노기에 비하여 전자흡인성의 영향을 작게 받기 때문에 반응성이 가장 크다.

또한, 전자수용체인 3-크로몬알데히드와 6-메틸-3-크로몬알데히드의 상대적인 반응성에 있어서도 메틸치환기의 강력한 전자공여성으로 인하여 6-메틸-3-크로몬알데히드 쪽이 3-크로몬알데히드 보다도 상대적으로 수득률이 높은 것을 알 수 있다.

그리고 합성된 6종류 생성물의 융점은 메틸기의 입체적 구조의 안정성에 대한 기여로 인하여 상대적으로 높은 융점을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 합성된 6종류의 3-크로몬알데히드 유도체는 환류조건 하에서 반응기질인 3-크로몬알데히드, 6-메틸-3-크로몬알데히드와 반응시약인 티오우레아, 옥사미드, 세미카르바지드를 에탄올 용매 중에서 3 h 동안 반응시켜 합성했으며, 이들은 각각 수득률로서 반응성을 확인했고, 융점에 의하여 열적인 안정성을 확인했으며, FT-IR,  $^1H-NMR$ 에 의하여 그 구조적 특성을 확인했고, UV-visible과 PL을 통하여 excitation 스펙트럼과 emission 스펙트럼으로부터 이들의 광학특성을 확인하였다.

1) 합성된 생성물의 수득률은 64~90%로서 반응성이 비교적 높은 것으로 확인되었다.

2) 합성된 생성물의 융점은 144.5~171.5 °C로서 열적으로 상당히 안정한 것으로 확인되었다.

3) 합성된 각각의 생성물은 FT-IR의 측정결과 모두 공통적으로  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에  $-CH=N-$ 에 해당하는 특성피크를 나타냈으며, 또한  $^1H-NMR$ 의 측정결과 모두 공통적으로 7.50 ppm 부근에  $-CH=N-$ 에

상당하는 특성피크를 나타냈다.

4) 합성된 생성물의 Excitation 스펙트럼은 263~365 nm 부근에서 나타났으며, Emission 스펙트럼은 468.8~526.4 nm 부근에서 특성피크를 나타내기 때문에 이들은 녹색을 발광하는 형광물질로 확인되었다.

5) 본 연구에서 합성된 6종류의 녹색 형광물질은 유기EL 소자에서 많이 사용될 것으로 기대되기 때문에, 다음의 연구에서는 진공증착에 의한 유기EL 소자를 제작하여 이들의 광학적 특성을 상세히 연구 검토하려고 한다.

#### 감 사

본 연구는 2010년 한국과학기술정보연구원의 대학공동 연구지원으로 연구된 것으로서 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. B. Bernanose, M. Compte, and P. J. Vouaux, *J. Chem. Physique*, **50**, 64 (1953).
2. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
3. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Nature (London)*, **347**, 539 (1990).
4. T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. Voss, and J. Heeger, *J. Phys. Rev. B*, **44**, 8652 (1992).
5. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *JPN, J. Appl. Phys.*, **27**, L713 (1988).
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. X. B. Ding, *Synthetic Metals*, **142**, 267 (2004).