

# Swallow-Tail Terrylene Bisimide 적색 유기 형광체 제조 및 특성 연구

정성봉<sup>1</sup>, 정연태<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 부경대학교 대학원 LED공학협동과정

<sup>2</sup> 부경대학교 융합디스플레이공학과

## Preparation and Characterization of Swallow-Tail Terrylene Bisimide as Organic Phosphor

Sung Bong Jung<sup>1</sup> and Yeon Tae Jeong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Interdisciplinary Program of LED and Solid State Lighting Engineering, Pukyong National University Graduate School, Busan 48513, Korea

<sup>2</sup> Department of Display Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received December 13, 2019; Revised January 20, 2020; Accepted January 21, 2020)

**Abstract:** Perylene bisimide derivatives are developed for red organic phosphor because of their advantages, such as excellent luminous efficiency and high thermal stability. Despite these advantages, they have poor solubility characteristics in organic solvents and short emission wavelength as red organic phosphor for hybrid light-emitting diodes (LEDs). In this study, we prepared terrylene bisimide using a coupling reaction and swallow-tail imide group, which has excellent solubility. The structures and properties of swallow-tail terrylene bisimide (9C) were analyzed using <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR), Fourier-transform infrared (FT-IR), UV/Vis spectroscopy, and thermal gravimetric analysis (TGA). The maximum absorption wavelength of (9C) in the UV/Vis spectrum was 647 nm, and the maximum emission wavelength was 676 nm. In the TGA, (9C) demonstrated good thermal stability with less than 5 wt% weight loss up to 415°C. In the solubility test, (9C) has a good solubility of more than 5 wt% in chloroform and dichloromethane. When the compounds (9C) were mixed with PMMA (polymethyl methacrylate), the films showed peaks at 680 nm in the PL spectra. The results verify the suitability of (9C) as a red organic phosphor for hybrid LEDs.

**Keywords:** Organic phosphor, Hybrid LED, Swallow-tail, Terrylene bisimide, Solubility characteristics, PMMA film

### 1. 서론

LED는 반도체의 P-N 접합으로 이 반도체에 순방향 전압을 인가하면, 전자와 정공의 재결합으로 인해 발생되는 에너지가 빛으로 방출되는 방식으로 [1], 최근에

는 각종 조명, 의료, 미용, 조선 해양, 자동차의 라이트 등 다양한 분야에서 꾸준히 개발되어 왔으며 [2], 그중에서도 조명 분야에서 우수한 백색광을 구현하기 위하여 연구 및 개발이 진행되고 있다. 백색광을 구현하기 위한 방법으로 (a) R,G,B 단일 LED칩을 혼합하여 구현하는 방법, (b) 청색 LED에 YAG와 같은 황색 무기 형광체를 이용하는 방법, (c) UV-LED에 R,G,B 형광체를 이용하는 방법이 있다 [1,10]. (a) R,G,B 단일 chip을 혼합하여 사용하는 방법으로 각각의 LED chip의 밝기를 조절을 통해 연색성을 높일 수 있으나,

✉ Yeon Tae Jeong; ytjeong@pknu.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.  
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

각각의 chip마다 동작 전압이 불균일한 단점을 가지고 있다. (b) Blue LED chip에 YAG계 황색 무기 형광체를 이용하여 백색광을 구현하는 방법으로 [3], 패키지 공정이 단순하고 효율이 좋으나, 황색광의 분광분포로 인해 조명용 광원에서 중요한 색온도와 연색성을 향상시키는 데 한계가 있다. (c) UV-LED에 R,G,B 형광체를 이용하는 방법으로 우수한 색 안정성과 연색성으로 인해 조명용 LED에서 기대되는 방식으로 인식되고 있으나, 효율을 높이는 것이 큰 과제이다.

Hybrid LED 방식에서 (b), (c) 방법과 같이 더 큰 에너지를 형광체가 흡수하여 발광하는 down-conversion 방식을 사용한다 [4,5]. 일반적으로 형광체는 무기 형광체가 사용되어 왔는데 기존의 무기 형광체는 열 안정성이 높지만 비용, 제조 측면에서 문제점이 있어, 이에 대한 방안으로 유기형광체에 대한 관심이 집중되고 있다 [11].

기존의 perylene 유도체들은 열 안정성, 분광 특성, 내용매성, 내화학적, 전자 이동도 등 우수한 특성을 보여 많은 연구 개발이 진행되어 왔다 [6-8]. 하지만 hybrid LED용 적색 유기형광체로 사용하기에 열적 안정성이 낮고, 발광 파장대역이 짧고, 용해도 특성이 좋지 않아 [9], 적색 유기형광체로 적용에 한계가 있는 것으로 보고되어 있다 [4-7]. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 커플링 반응을 통하여 perylene의 벤젠고리의 수를 증가시켜 최대 흡수 파장 영역대를 장파장으로 시프트시키고, imide기에 용해도 특성이 뛰어난 swallow-tail기 [12]를 도입한 swallow-tail terylene bisimide를 합성하고, 합성한 terylene bisimide 유도체의 용해도, 열 안정성 및 분광 특성을 측정하여 hybrid LED용 적색 유기형광체로서 적성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 분석기기

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride, methyl iodide, ethanolamine, PMMA (polymethyl methacrylate, Mw~350,000)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride, 10-nonadecanamine, 3-picoline, PdCl<sub>2</sub>(dppf) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>는 Tokyo Chemical Industry사에서 구입하여 사용하였고, n-dodecane, 1-bromodecane, aliquat@336, copper powder, bis (pinacolato)diboron, 1,8-Diazabicyclo (5.4.0)un dec-7-ene, sodium cyanoborohydride,

phenol는 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였고, p-TsOH는 Acros Organics사에서 구입하여 사용하였다. FT-IR spectrum 측정을 위한 기기는 Perkin-Elmer사의 spectrum X를 사용하였고, UV/Vis absorption & PL spectra 측정은 Shimadzu사의 UV-2450을 사용하였다. <sup>1</sup>H-NMR spectrum 측정은 JEOL사의 JNM ECP-400기기를 사용하였고, 열중량 분석(TGA)을 위한 기기는 Perkin-Elmer사의 TGA 7을 사용하였다. PL spectrum은 PSI사의 DARSA PRO 5200을 사용하여 측정하였고, 색차 분석은 Konica Minolta사의 CS-100A를 사용하였다.

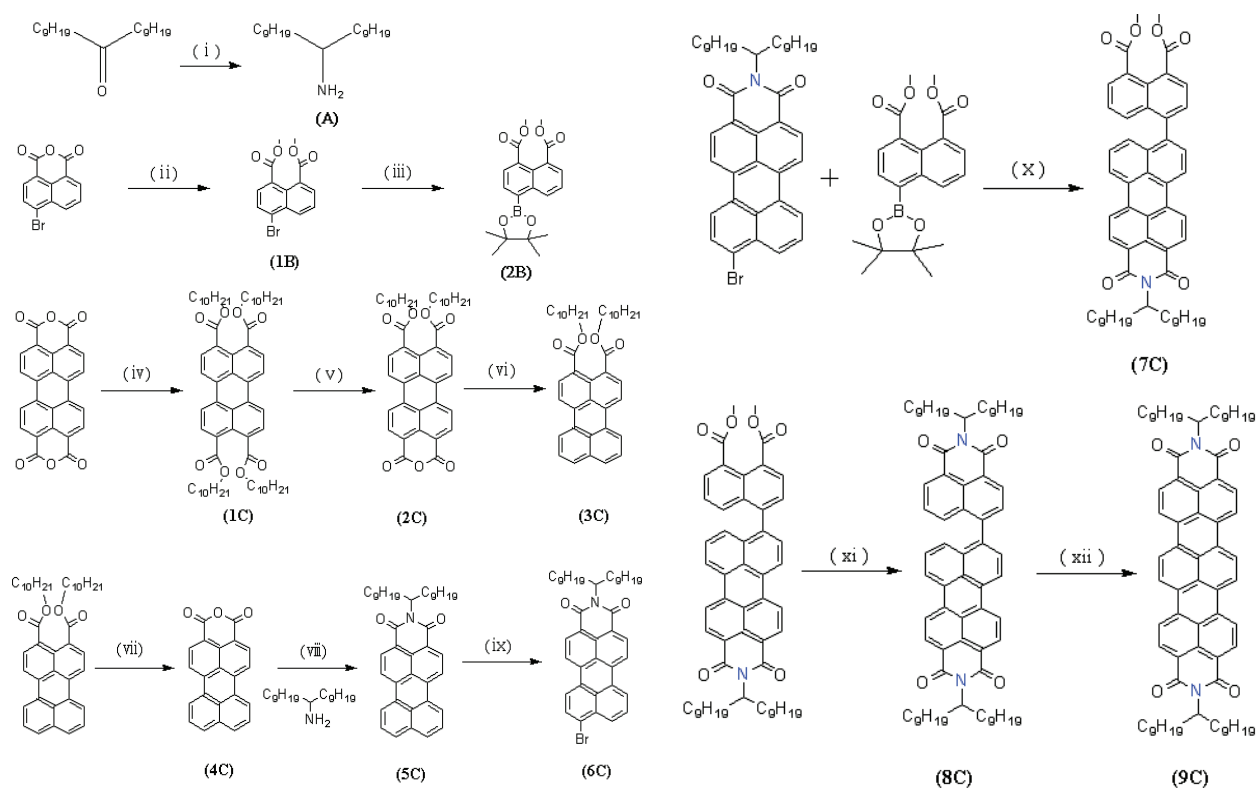
## 2.2 Swallow-tail terylene bisimide 형광체의 합성

### 2.2.1 10-nonadecanamine (1A)

10-nonadecanone (1.50 g, 5.4 mmol), ammonium acetate (3.62 g, 46.8 mmol), methanol (40 ml)을 100 mL 플라스크에 넣고 질소분위기로 상온에서 1시간 30분 동안 교반하고 sodium cyanoborohydride (0.21 g, 3.2 mmol)을 넣고 상온에서 56시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 HCl 1 mL을 넣고 2시간 이 지난 후, 회전증발기를 이용해 methanol을 제거하고 흰 고체를 얻었다. 그리고 플라스크에 물 45 mL을 넣고 KOH를 이용하여 pH를 10.5로 만들어 준 후, 클로로포름을 이용해 3번에 걸쳐 유기층 분리를 하고, magnesium sulfate를 이용해 물을 제거해 준 다음, 회전증발기를 이용해 클로로포름을 완전히 제거하고 황색 오일 생성물(1.14 g, 4.0 mmol)을 얻었다 [yield: 75%].

### 2.2.2 1,8-Dimethoxycarbonyl-4-bromonaphthalene (1B)

4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (1.50 g, 5.4 mmol), DBU (2.4 ml, 16.2 mmol), MeI (1.0 ml, 16.2 mmol), MeOH 15 ml을 100 ml 플라스크에 넣고, 80°C에서 16시간 환류시켜 반응을 진행했다. 반응이 완료된 후 상온으로 냉각시킨 뒤, 증류수를 첨가하여 흰색 침전물을 생성시키고, 생성된 침전물을 분리 후 물을 이용하여 세척한 다음 건조시켜 생성물(0.88 g, 2.7 mmol)을 얻었다 [13] [yied: 50%, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.48~8.51 (m, 1 H), 8.04 (dd, 1 H), 7.81~7.87 (m, 2 H), 7.63 (dd, 1 H), 3.89 (dd, 6 H)].



**Fig. 1.** The synthetic procedure and structure of swallow-tail terrylene bisimide; (i) ammonium acetate, sodium cyanoborohydride, MeOH, 56 h, (ii) MeOH, DBU, MeI, 80°C 16 h, (iii) potassium acetate, Bpin, PdCl<sub>2</sub>(dppf) · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, toluene, 80°C, 16h, (iv) KOH, aliquat@336, KI, 1-bromodecane 100°C, 12 h, (v) n-dodecane, toluene, p-TsOH, 95°C, 5 h, (vi) copper powder, 3-picoline, 160°C, 24 h, (vii) p-TsOH, toluene, 100°C, 2 h, (viii) 10-nonadecanamine, zinc acetate, imidazole, 160°C, 4 h, (ix) CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>COOH, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, 2 h, (x) toluene, MeOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 80°C, 16 h, (xi) 10-nonadecanamine, zinc acetate, imidazole, 160°C, 16 h, and (xii) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ethanolamine, 160°C, 3 h.

### 2.2.3 1,8-Dimethoxycarbonyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-naphthalene (2B)

1B (0.88 g, 2.7 mmol), potassium acetate (0.55 g, 5.5 mmol), Bis(pinacolato)diboron (1.39 g, 5.5 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(dppf)] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (67 mg, 0.09 mmol), toluene 50 ml을 250 ml 플라스크에 넣고, 질소분위기에서 빛을 차단한 후 80°C에서 16시간 반응시켰다. 반응이 완료된 후 상온으로 냉각시킨 뒤, DCM : EA (9 : 1) 혼합용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 물질(0.57 g, 1.5 mmol)을 얻었다 [yield: 57%, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 8.97 (dd, 1 H), 8.11 (d, 1 H), 8.00 (dq, 2 H), 7.56~7.60 (m, 1 H), 3.89~3.90 (d, 6 H), 1.40 (s, 12 h)].

### 2.2.4 3,4,9,10-Tetra(decyloxycarbonyl)perylene (1C)

PTCDA (2.00 g, 5.0 mmol), KOH (1.54 g, 27.5 mmol), 60 ml DI water를 250 ml 플라스크에 넣고 70°C에서 30분 반응을 진행시킨 후, 상온에서 냉각시킨다. 그 후에 생성물을 여과시킨 후 여과된 물질을 10% HCl를 이용해 pH [8.9]로 맞춰 준다. 그 후에 aliquat@336 (0.9 ml, 1.8 mmol), KI (0.46 g, 2.8 mmol)을 넣고 상온에서 15분 동안 반응을 진행 후 1-bromodecane (6.42 ml, 30.6 mmol)을 넣고 100°C에서 12시간 동안 반응시킨다. 반응이 완료된 후 상온에서 냉각시키고, 클로로포름 20 ml을 넣고 용해시킨 후, celite powder를 이용하여 분리 후 클로로포름을 이용하여 세척한다. 15% NaCl 수용액을 이용하여 여과된 용액을 세척 후 분리시킨다. 분리된 용액을 MgSO<sub>4</sub>를 이용하여 물을 제거하고, MeOH를 이용하여 침전물을 생성시킨

후, 분리하여 완전히 건조시킨 다음 순수한 황색 생성물(4.17 g, 4.2 mmol)을 얻었다 [yield: 84%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.22 (d, 4 H), 8.00 (m, 4 H), 4.32 (t, 8 H), 1.79 (q, 8 H), 1.43~1.48 (m, 8 H), 1.27~1.38 (m, 48 H), 0.88 (q, 12 H)].

### 2.2.5 9,10-Di-(decyloxycarbonyl)-perylene-3, 4-anhydride (2C)

1C (4.00 g, 4.0 mmol), n-dodecane (11.0 ml, 48.4 mmol), toluene (2.2 ml)을 100 ml 플라스크에 넣고 95°C까지 가열한 후, p-TsOH (0.66 g, 4.0 mmol)을 넣고 95°C에서 5시간 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 상온에서 냉각시킨 뒤, MeOH를 이용하여 침전물을 생성시킨 뒤 분리하여 완전히 건조시킨 후 순수한 적색 생성물(2.12 g, 3.1 mmol)을 얻었다 [yield: 76%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.59 (d, 2 H), 8.43 (m, 4 H), 8.10 (d, 2 H), 4.31~4.38 (m, 4 H), 1.81 (q, 4 H), 1.44~1.49 (m, 4 H), 1.34~1.41 (dd, 24 H), 0.83~0.91 (m, 6 H)].

### 2.2.6 3,4-Di-(decyloxycarbonyl)-perylene (3C)

2C (2.80 g, 4.0 mmol), copper powder (2.57 g, 41.5 mmol), 3-picoline (70 ml)을 250 ml 플라스크에 넣고 160°C에서 24시간 환류시켜 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 상온에서 냉각시킨 후, 2 M HCl을 이용하여 침전물을 생성시킨 뒤 분리하여 세척한 다음 건조시켰다. DCM 용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 황색 생성물(1.06 g, 1.7 mmol)을 얻었다 [yield: 42%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.23 (dd, 4 H), 8.00 (d, 2 H), 7.76 (d, 2 H), 7.52 (t, 2 H), 4.30 (t, 4 H), 1.78 (dt, 4 H), 1.40~1.46 (m, 4 H), 1.26~1.35 (m, 24 H), 0.86~0.89 (t, 6 H)].

### 2.2.7 Perylene-3,4-anhydride (4C)

3C (1.06 g, 1.7 mmol), toluene 15 ml을 100 ml 플라스크에 넣고 100°C까지 가열한 후, p-TsOH (3.24 g, 17.1 mmol)을 넣고 100°C에서 2시간 반응을 진행시켰다. 반응이 끝난 후 상온에 냉각시킨다. 메탄올을 이용하여 침전물을 생성시킨 뒤 감압필터를 이용하여

여과 후 건조시킨 다음 순수한 진한 자색 생성물(0.53 g, 1.6 mmol)을 얻었다 [yield: 96%].

### 2.2.8 N-(10-nonadecyl)perylene-3,4-dicarbox imide (5C)

4C (0.5 g, 1.6 mmol), 1-1 (0.65 g, 2.2 mmol), zinc acetate (0.31 g, 1.4 mmol), imidazole 5.00 g을 100 ml 플라스크에 넣고 160°C에서 4시간 환류시켜 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 뒤, 물을 넣고, 2 M HCl을 이용하여 침전물을 생성시킨다. 생성된 침전물을 여과 후 완전히 건조시킨 뒤 DCM 용액을 이용하여 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리시켜 순수한 적색 물질(0.79 g, 1.34 mmol)을 얻었다 [yield: 86%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.45 (dd, 2 H), 8.23 (dd, 4 H), 7.79 (d, 2 H), 7.52 (t, 2 H), 5.17~5.23 (m, 1 H), 2.26 (dtd, 2 H), 1.87 (ddt, 2 H), 1.20~1.36 (m, 28 H), 0.81~0.86 (m, 6 H)].

### 2.2.9 N-(10-nonadecyl)-9-bromoperylene-3,4-dicarboximide (6C)

5C (0.78 g, 1.3 mmol),  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$  100 ml (2 : 3)을 250 ml 플라스크에 넣고 30분 반응을 진행시킨 뒤, iodine (13 mg, 0.063 mmol), bromine (1.7 g, 10.6 mmol)을 넣고, 질소분위기에서 빛을 차단한 후 2시간 반응을 진행시켰다. 반응이 완료된 후 메탄올을 이용하여 침전물을 생성시키고 분리 후 완전히 건조시켜 순수한 적색 생성물(0.61 g, 0.9 mmol)을 얻었다 [yield: 68%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.51 (t, 2 H), 8.30 (dd, 2 H), 8.18~8.24 (m, 2 H), 8.06 (d, 1 H), 7.79 (d, 1 H), 7.61 (t, 1 H), 5.19 (ddd, 1 H), 2.25 (qd, 2 H), 1.86 (td, 2 H), 1.20~1.31 (m, 28 H), 0.82 (t, 6 H)].

### 2.2.10 N-(10-nonadecyl)-9-[4-(1,8-dimethoxycarbonyl)]naphthalene)perylene-3,4-dicarboximide (7C)

6C (0.61 g, 0.9 mmol), 2-2 (0.401 g, 1.1 mmol), toluene 24 ml, MeOH 2 ml, 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  수용액 12 ml을 100 ml 플라스크에 넣고 용해시킨 후  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$

(50 mg, 0.04 mmol)을 넣고 질소분위기로 빛을 차단한 후 80°C에서 16시간 반응을 진행시켰다. 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시킨 후, hexane : ethyl acetate (9 : 1) 혼합용매를 이용하여 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 오렌지색 생성물(0.31 g, 0.4 mmol)을 얻었다 [yield: 40%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.48~8.59 (m, 3 H), 8.36~8.43 (m, 3 H), 8.17 (t, 1 H), 8.01~8.04 (m, 1 H), 7.56~7.63 (m, 3 H), 7.32~7.43 (m, 3 H), 5.19 (ddd, 1 H), 3.97 (d, 6 H), 2.25 (dq, 2 H), 1.86 (ddd, 2 H), 1.19~1.32 (m, 28 H), 0.80~0.83 (m, 6 H)].

### 2.2.11 N-(10-nonadecyl)-9-[4-N'-(10-nonadecyl)naphthalene-1,8-dicarboximide]perylene-3,4-dicarboximide (8C)

7C (0.45 g, 0.5 mmol), 1-1 (0.24 g, 0.8 mmol), zinc acetate (0.073 g, 0.3 mmol), imidazole 5 g을 100 ml 플라스크에 넣고 160°C에서 16시간 환류시켜 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 뒤, DCM으로 용해시키고 DCM 용매를 이용하여 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 적색 생성물(0.34 g, 0.3 mmol)을 얻었다 [yield: 59%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.47~8.66 (m, 7 H), 8.19~8.21 (m, 2 H), 7.73~7.86 (m, 3 H), 7.41~7.66 (m, 2 H), 5.19 (td, 2 H), 2.17~2.30 (m, 4 H), 1.79~1.89 (m, 4 H), 1.19~1.33 (m, 56 H), 0.82~0.87 (m, 12 H)].

### 2.2.12 N,N'-Di(10-nonadecyl)terrylene-3,4:11,12-tetracarboxidiimide (9C)

8C (0.34 g, 0.3 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.46 g, 3.2 mmol), ethanolamine 80 ml을 250 ml 플라스크에 넣고 160°C에서 3시간 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 상온에서 냉각시킨 뒤, 2 M HCl 용액을 이용하여 침전물을 생성시키고 분리 후 완전히 건조시킨 뒤 hexane : ethyl acetate (9.5 : 0.5) 혼합용매를 이용하여 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 청색 생성물(0.15 g, 0.1 mmol)을 얻었다 [yield: 44%, FT-IR: 2,921 (C-H, alkanes), 2,850 (C-H, alkanes), 1,691 (C=O), 1,690 (C=O), 1,584 (C-C), 1,350 (C-N)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.34 (s, 4 H), 7.95 (d, 4 H),

7.85 (s, 4 H), 5.18~5.22 (m, 2 H), 2.24~2.32 (m, 4 H), 1.95 (dq, 4 H), 1.24~1.39 (m, 56 H), 0.83 (t, J = 6.9 Hz, 12 H)].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Swallow-tail terrylene bisimide 형광체의 용해도 특성

Hybrid LED용 형광체는 플라스틱 확산 판에 도포되어 사용되므로 유기 용매에 대한 어느 정도의 용해도를 가져야 한다. 일반적인 유기 용매인 클로로포름, 메탄올, 에틸아세테이트, 디메틸포름아마이드에 대한 9C의 용해도 측정 결과를 표 1에 나타내었다. 기존의 rylene bisimide는 벤젠고리의 결합으로 인한 평면구조를 갖기 때문에 용매가 침투하기 어려워 용해도 특성이 좋지 않지만, 9C의 경우 imide기의 swallow-tail 구조가 terrylene 평면과 평면 사이를 벌리는 잭 역할을 하여, 평면 사이에 용매 침투가 용이하여 우수한 용해도 특성을 나타냄을 확인하였다.

**Table 1.** Solubility of swallow-tail terrylene bisimide in organic solvents.

	Chloroform	DCM	Methanol	EA	DMF
9C	⊙	⊙	×	×	△

⊙:  $\geq 5$  wt%, ⊙: 3~5 wt%, △: 1~3 wt%, ×: <1 wt%

### 3.2 Swallow-tail perylene bisimide 형광체의 열적 특성

Swallow-tail terrylene bisimide의 열 안정성을 측정하기 위하여 열 중량분석을 수행하였고, 얻어진 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2로부터, 415°C에서 약 5 wt%의 중량감소가 일어난 후, 중량감소가 435°C까지 중량을 거의 일정하게 유지하다가 450°C 이상의 온도에서 급격 중량이 감소한 것을 확인하였다. 결과로부터 이전에 발표한 swallow-tail perylene의 결과 [12]와 비교하여 열 안정성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

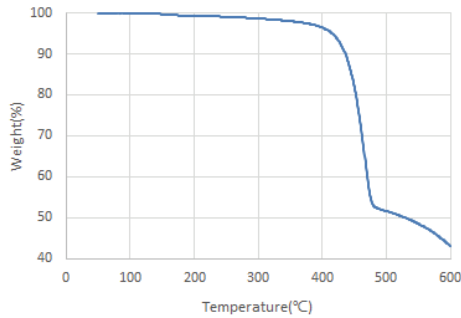


Fig. 2. TGA thermograms of swallow-tail terylene bisimide.

### 3.3 Swallow-tail perylene bisimide 형광체의 분광 특성

그림 3으로부터 합성된 swallow-tail terylene bisimide 3-9를 DCM 용매에 20 ppm 농도로 UV/Vis 스펙트럼을 측정된 결과 647 nm에서 최대 흡광도 2.84를 나타내고 몰 흡광계수를 계산한 결과 149,007 L/(mol·cm)의 값을 얻었고, 클로로포름 용매 내에서 양자수율( $\Phi_f = 0.20$ )을 나타내었다. 광 발광의 경우 676 nm에서 최대 발광 파장을 나타내어 적색 유기 형광체로 사용 가능성을 확인하였다.

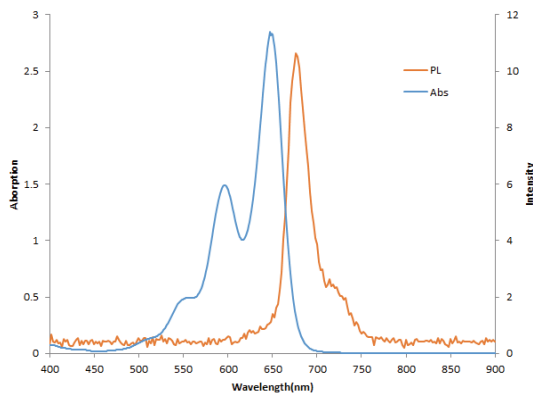


Fig. 3. UV/Vis absorption and PL spectra of 9C in dichloromethane.

### 3.4 Swallow-tail perylene bisimide 형광체의 필름 제조 및 특성 분석

Hybrid LED 방식에서 유기형광체는 PMMA를 바인더로 사용하여 필름 형태로 확산판 위에 도포하여 사용된다 [10,12]. 따라서 형광체 자체의 열 안정성, 분

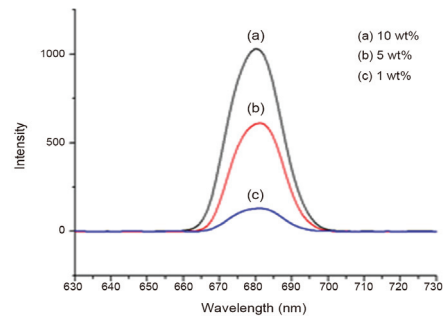


Fig. 4. PL spectra of 9C in blended thin films with PMMA.

광 특성뿐만 아니라 PMMA 필름 내에서의 열 안정성, 분광 특성 또한 중요하다.

합성한 9C 화합물을 PMMA에 10 wt% (1C 0.01 g + PMMA 0.09 g), 5 wt% (1C 0.005 g + PMMA 0.095 g), 1 wt% (1C 0.001 g + PMMA 0.099 g)를 9.9 g의 에틸아세테이트 용매에 녹여 1 wt% 용액으로 제조하였다. 제조한 용액을 세정된 silicon wafer 위에 drop-casting 방식으로 코팅하였다. 제조한 필름들의 발광 스펙트럼을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 PMMA 필름 내에서의 유기형광체의 농도가 10 wt%, 5 wt%, 1wt% 순으로 발광 세기가 감소하는 것을 확인하였고, 최대 발광파장이 680 nm에서 나타남을 확인하였다.

#### 3.4.1 PMMA 필름 내에서 (1C)와 (2C)의 열 안정성

합성한 9C 화합물(10 wt%, 0.01 g)과 PMMA (0.09 g)를 9.9 g의 에틸아세테이트 용매에 녹여 1 wt% 용액으로 만들어, 세정된 유리판에 drop-casting 방법으로 코팅하였다. PMMA 필름 내에서의 9C의 열 안정성을 확인하기 위하여, 제작한 유리 기판을 100°C 항온 오븐에 보관하면서, 보관 시간에 따른 색차값( $\Delta E$ )의 변화를 측정하였다. 표 2에서 PMMA 필름은 10시간까지는 색차값의 변화가 작게 나타내어, 우수한 열 안정

Table 2. Color difference values of 9C in PMMA film.

	Time (h)	x	y	Y	$\Delta E$
1C	0	0.400	0.484	1.27	
	1	0.398	0.484	1.32	0.56
	3	0.403	0.490	1.32	0.62
	5	0.427	0.526	1.13	1.02
	10	0.402	0.478	1.18	1.42
	24	0.401	0.501	1.34	1.60

성을 보였지만, 24시간 이후에는 색차값의 변화가 나타나기 시작하는 것을 확인하였다.

#### 4. 결론

아민화 반응, 브롬화 반응, 커플링 반응, 고리화 반응을 통해 합성한 swallow-tail terylene bisimide 9C를 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR을 이용해 구조를 확인하고, 열 안정성, 용해도 특성, 분광 특성 등을 조사하였다.

합성된 화합물 9C는 클로로포름과 디클로로메테인에서 5 wt% 이상의 우수한 용해도 특성을 보였으나 그 외의 유기용매에서는 낮은 용해도 특성을 나타내었다. 그리고 열 중량분석에서 415°C까지 5 wt% 미만의 중량 감소가 일어난 뒤, 450°C까지 거의 중량 변화가 없는 우수한 열 안정성을 나타내었다. 그리고 UV/Vis spectrum 분석에서는 9C의 최대 흡수파장이 647 nm이며 최대 발광파장이 676 nm의 적색의 발광 특성을 확인하였다.

Hybrid LED용 적색 유기형광체로 사용할 수 있는지 알아보기 위하여 유기형광체 9C를 첨가한 PMMA 필름을 제조하여 분광 특성 및 열 안정성을 분석하였다. 제조한 1C와 2C의 PMMA 필름은 발광 스펙트럼에서 680 nm의 최대 발광파장을 나타내어 적색 유기형광체로 활용될 수 있음을 확인하였다. PMMA 필름 내에서의 열 안정성 또한 색차값의 큰 변화 없이 우수한 특성을 갖는 것을 확인하였다.

본 연구에서 swallow-tail terylene bisimide 9C가 보다 우수한 용해도 특성, 열 안정성, 분광 특성을 나타내어, hybrid LED용 적색 유기형광체로서의 활용 가능성을 확인하였다.

#### ORCID

Yeon Tae Jeong

<https://orcid.org/0000-0002-2943-6954>

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 수송기기 특화조명 핵심기술개발 전문인력양성사업(과제번호: N0001363, 조선·해양플랜트·해양환경 LED융합조명 핵심기술개발 전문인력양성)으로 지원된 연구임.

#### REFERENCES

- [1] Y. J. Sim, I. T. Kim, and A. S. Choi, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.*, **29**, 1 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.5207/JIEIE.2015.29.1.001>]
- [2] B. H. Jeong, N. O. Kim, D. G. Kim, G. G. Oh, G. B. Cho, and K. Y. Lee, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.*, **23**, 23 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.5207/JIEIE.2009.23.12.023>]
- [3] J. Y. Lee, S. J. Lee, T. W. Kim, and I. Yu, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 27 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.1.27>]
- [4] N. J. Findlay, J. Bruckbauer, A. R. Inigo, B. Breig, S. Arumugam, D. J. Wallis, R. W. Martin, and P. J. Skabara, *Adv. Mater.*, **26**, 7290 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201402661>]
- [5] S. Y. Cho and J. W. Song, *J. Inst. Electron. Inf. Eng.*, **51**, 167 (2014). [DOI: <http://doi.org/10.5573/ieie.2014.51.8.167>]
- [6] C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, *J. Org. Chem.*, **76**, 2386 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jo2001963>]
- [7] S. Stappert, C. Li, K. Müllen, and T. Basché, *Chem. Mater.*, **28**, 906 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04602>]
- [8] T. Heek, F. Würthner, and R. Haag, *Chem. Eur. J.*, **19**, 10911 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201300556>]
- [9] K. S. Park and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 398 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.5.398>]
- [10] S. M. Lee and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 48 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.1.48>]
- [11] Y. D. Kim and C. S. Ko, *Econ. Environ. Geol.*, **43**, 505 (2010).
- [12] F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, and K. Müllen, *Chem. Mater.*, **18**, 3715 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cm060742c>]
- [13] S. B. Jung and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 86 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.1.86>]