



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

Chrysene 유도체의 합성 및  
분광특성



부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

유 지 응

공 학 석 사 학 위 논 문

# Chrysene 유도체의 합성 및

## 분광특성

지도교수 손 세 모

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

유 지 응

# 목 차

목 차	i
List of Figures	v
List of Table	vii
List of schemes	viii
List of appendix	ix
Abstract	x
1. 서 론	1
2. 이 론	3
2-1. 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode)의 기본구조 및 발광원리	3
2-2. 저분자 OLED 재료	6
2-2-1. 정공주입재료	6
2-2-2. 정공수송재료	7
2-2-3. 전자주입재료	9
2-2-4. 전자수송재료	10
2-2-5. 발광재료(형광)	11
2-2-5-1. 녹색발광재료	12
2-2-5-2. 적색발광재료	13
2-2-5-3. 청색발광재료	15
2-2-5-4. 노란색 및 주황색발광재료	16

2-2-6. Host/Dopant 간 에너지 전이를 이용한 고 효율화.....	17
<b>3. 실험</b> .....	20
3-1. 합성 시약.....	20
3-2. 합성 방법.....	21
3-2. Blue dopant Chrysene 유도체(BC) 합성.....	21
3-2-1. 6,12-dibromochrysene 합성.....	22
3-2-2. N <sup>6</sup> ,N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> ,N <sup>12</sup> -tetraphenylchrysene-6,12-diamine(BC1)의 합성 .....	22
3-2-3. N <sup>6</sup> ,N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> ,N <sup>12</sup> -tetrap-tolylchrysene-6,12-diamine(BC2)의 합성 .....	23
3-2-4. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(naphthalen-2-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-dia mine(BC3)의 합성.....	24
3-2-5. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(naphthalen-1-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-di amine(BC4) 합성.....	24
3-2-6. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(biphenyl-4-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diami ne(BC5) 합성.....	25
3-2-7. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(phenanthren-2-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-d iamine(BC6) 합성.....	26
3-2-8. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchr ysene-6,12-diamine(BC7) 합성.....	27
3-2-9. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(naphthal en-1-yl)chrysene-6,12-diamine(BC8) 합성.....	28
3-3. Blue host 재료 (NP, naphthyl pyrene 유도체) 합성.....	30
3-3-1. 1,9-dibromopyrene 합성.....	30
3-3-2. 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene 합성.....	31

3-3-3. 1,6-di(naphthalen-1-yl)pyrene(NP1) 합성 .....	32
3-3-4. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP2) 합성 .....	33
3-3-5. 1-(naphthalen-1-yl)-6-(naphthalen-2-yl)pyrene(NP3) 합성 ..	34
3-3-6. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP4) 합성 .....	35
3-3-7. 1-(9H-fluoren-2-yl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP5) 합성 ..	36
3-4. 합성 물질의 분석 및 측정 .....	38
3-4-1. <sup>1</sup> H NMR 스펙트럼 .....	38
3-4-2. DSC(differential scanning calorimetry) .....	38
3-4-3. UV/Vis absorption 스펙트럼 .....	38
3-4-4. FL 스펙트럼 .....	38
3-4-5. 순환 전압 전류 (Cyclic Voltammetry) .....	38
4. 결과 및 고찰 .....	40
4-1. 유기 발광재료의 합성 .....	40
4-2. 유기 발광재료의 분광특성 .....	41
4-2-1. N <sup>6</sup> ,N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> ,N <sup>12</sup> -tetraphenylchrysene-6,12-diamine(BC1)의 분광특 성 .....	42
4-2-2. N <sup>6</sup> ,N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> ,N <sup>12</sup> -tetrap-tolylchrysene-6,12-diamine(BC2)의 분광특 성 .....	43
4-2-3. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(naphthalen-2-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diami ne(BC3)의 분광특성 .....	44
4-2-4. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(naphthalen-1-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diami ne(BC4)의 분광특성 .....	45
4-2-5. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(biphenyl-4-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diamine (BC5)의 분광특성 .....	46

4-2-6. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -di(phenanthren-2-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC6)의 분광특성	47
4-2-7. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC7)의 분광특성	48
4-2-8. N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N <sup>6</sup> ,N <sup>12</sup> -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC8)의 분광특성	49
4-2-9. 1,6-di(naphthalen-1-yl)pyrene(NP1)의 분광특성	50
4-2-10. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP2)의 분광특성	51
4-2-11. 1-(naphthalen-1-yl)-6-(naphthalen-2-yl)pyrene(NP3)의 분광특성	52
4-2-12. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP4)의 분광특성	53
4-2-13. 1-(9H-fluoren-2-yl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP5)의 분광특성	54
4-3. Host에 dopant 도핑 시 분광특성	55
4-4. 유기 화합물의 열적 안정성	58
4-5. 유기발광재료의 전기적 특성	60
4-5-1. 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry, CV)	60
<b>5. 결론</b>	64
Reference	65

## List of Figures

Figure 1. Structure of Organic Light Emitting Diode and emission process of the organic Light Emitting Diode.....	5
Figure 2. Chemical structure of hole injection materials .....	7
Figure 3. Chemical structure of hole transfer materials .....	8
Figure 4. Chemical structure of electron injection materials .....	10
Figure 5. Chemical structure of electron transfer materials .....	11
Figure 6. Chemical structure of emitting materials .....	12
Figure 7. Chemical structure of green emitting materials .....	13
Figure 8. Chemical structure of red emitting materials .....	14
Figure 9. Chemical structure of blue emitting materials .....	16
Figure 10. Chemical structure of yellow and orange emitting materials ..	17
Figure 11. Diagram for Förster and Dexter energy transfer.....	18
Figure 12. The most ideal host/dopant system.....	19
Figure 13. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC1 in the MC solution.....	42
Figure 14. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC2 in the MC solution.....	43
Figure 15. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC3 in the MC solution.....	44
Figure 16. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC4 in the MC solution.....	45
Figure 17. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC5 in the MC solution.....	46



Figure 18. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC6 in the MC solution .....	47
Figure 19. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC7 in the MC solution .....	48
Figure 20. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC8 in the MC solution .....	49
Figure 21. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP1 in the MC solution .....	50
Figure 22. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP2 in the MC solution .....	51
Figure 23. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP3 in the MC solution .....	52
Figure 24. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP4 in the MC solution .....	53
Figure 25. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP5 in the MC solution .....	54
Figure 26. Photoluminescence spectra of NP1 MC solution with BC1, BC5 concentration(10wt%) .....	55
Figure 27. Photoluminescence spectra of NP1 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%) .....	55
Figure 28. Photoluminescence spectra of NP3 MC solution with BC1, BC5 concentration(10wt%) .....	56
Figure 29. Photoluminescence spectra of NP3 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%) .....	56
Figure 30. Photoluminescence spectra of NP5 MC solution with	

BC1, BC5 concentration(10wt%)	57
Figure 31. Photoluminescence spectra of NP5 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%)	57
Figure 32. DSC Curves of BC(1, 2, 3, 4)	58
Figure 33. DSC Curves of BC(5, 6, 7, 8)	58
Figure 34. DSC Curves of NP(1, 2, 3, 4, 5)	59
Figure 35. Comparison of blue emitting compounds by melting point .....	59
Figure 36. Cyclic voltammogram and UV/Vis absorption spectra BC1 .....	61
Figure 37. Cyclic voltammogram of blue dopants	62
Figure 38. Electrochemical potentials and energy level blue dopants	62
Figure 39. Cyclic voltammogram of blue hosts	63
Figure 40. Electrochemical potentials and energy level blue hosts	63

## List of Tables

Table 1. Spectral characteristics of BC1 in the MC solution	42
Table 2. Spectral characteristics of BC2 in the MC solution	43
Table 3. Spectral characteristics of BC3 in the MC solution	44
Table 4. Spectral characteristics of BC4 in the MC solution	45
Table 5. Spectral characteristics of BC5 in the MC solution	46
Table 6. Spectral characteristics of BC6 in the MC solution	47
Table 7. Spectral characteristics of BC7 in the MC solution	48
Table 8. Spectral characteristics of BC8 in the MC solution	49

Table 9. Spectral characteristics of NP1 in the MC solution	50
Table 10. Spectral characteristics of NP2 in the MC solution	51
Table 11. Spectral characteristics of NP3 in the MC solution	52
Table 12. Spectral characteristics of NP4 in the MC solution	53
Table 13. Spectral characteristics of NP5 in the MC solution	54

## List of Schemes

Scheme 1. Synthesis of blue dopants(chrysene 유도체)	21
Scheme 2. Synthesis of blue dopant(6,12-dibromochrysene)	22
Scheme 3. Synthesis of blue dopant(BC1)	23
Scheme 4. Synthesis of blue dopant(BC2)	23
Scheme 5. Synthesis of blue dopant(BC3)	24
Scheme 6. Synthesis of blue dopant(BC4)	25
Scheme 7. Synthesis of blue dopant(BC5)	26
Scheme 8. Synthesis of blue dopant(BC6)	27
Scheme 9. Synthesis of blue dopant(BC7)	28
Scheme 10. Synthesis of blue dopant(BC8)	29
Scheme 11. Synthesis of blue hosts(naphtyl pyrene 유도체)	30
Scheme 12. Synthesis of 1,9-dibromopyrene	31
Scheme 13. Synthesis of naphtyl pyrene 1step	32
Scheme 14. Synthesis of naphtyl pyrene(NP1)	33
Scheme 15. Synthesis of naphtyl pyrene(NP2)	34
Scheme 16. Synthesis of naphtyl pyrene(NP3)	35

Scheme 17. Synthesis of naphthyl pyrene(NP4) .....	36
Scheme 18. Synthesis of naphthyl pyrene(NP5) .....	37

## List of Appendix

Appendix 1. <sup>1</sup> H NMR spectrum of 6,12-dibromochrysene .....	67
Appendix 2. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC1 .....	67
Appendix 3. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC2 .....	68
Appendix 4. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC3 .....	68
Appendix 5. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC4 .....	69
Appendix 6. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC5 .....	69
Appendix 7. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC6 .....	70
Appendix 8. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC7 .....	70
Appendix 9. <sup>1</sup> H NMR spectrum of BC8 .....	71
Appendix 10. <sup>1</sup> H NMR spectrum of Naphthylpyrene .....	71
Appendix 11. <sup>1</sup> H NMR spectrum of NP1 .....	72
Appendix 12. <sup>1</sup> H NMR spectrum of NP2 .....	72
Appendix 13. <sup>1</sup> H NMR spectrum of NP3 .....	73
Appendix 14. <sup>1</sup> H NMR spectrum of NP4 .....	73
Appendix 15. <sup>1</sup> H NMR spectrum of NP5 .....	74

# Synthesis and spectral characteristics of Chrysene derivative

*Ji-woong Yoo*

*Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University*

## Abstract

From 1960 to today, by studying the display continuously, we can expect that the dream has come true in the display field which can be flexible and play a video clip. Especially OLED (organic light emitting diode) technology becomes the nucleus of the display field due to several reasons such as large size and mass production with low cost. There are some reasons why FPD (flat panel display) and OLED technology are spotlighted in Organic EL display. Firstly, it can provide more vivid color and free viewing angle than old technology LCD. Secondly, its fast response since it can emit different light in an instance when a flow of electricity is changed.

Lastly, OLED has a high energy efficiency than LED. Because it spends electric power for only emitted area instead of the whole of backlight. Additionally, OLED can perform theoretically outstanding capacity including thin film, light weight and high precision. Lately, a lot of studies are in progress to make a flexible display instead of flat one by using organic materials.

This study was based on organic light-emitting diode. It was focused in blue host and blue dopant for the emitting material and synthesized by Buchwald-Hartwing Reaction and Suzuki-Miyaura Coupling. The structural property of reaction products were analyzed by

<sup>1</sup>HNMR(proton nuclear magnetic resonance), GC-Mass(gas chromatography), FAB-Mass spectrometry, ion chromatography(IC) and thermal stability, absorption and emission characterization were analyzed by DSC(differential scanning calorimetry), UV/VIS/NIR spectrophotometer, fluorescence spectrophotometer(PL), respectively. Finally electrical property were analyzed by cyclic voltammetry. In this study, it was known that blue emitting materials had a different characterization according to functional group.



# 서 론

1960년대에 유기 색소를 함유한 고분자 박막에 높은 교류 전압을 인가하여 유기 박막으로부터 발광을 관측한 이후 최근까지 디스플레이 관련 연구가 지속적으로 이루어짐으로서 휴대할 수 있고 동영상 표시도 가능한 디스플레이의 실현이 현실로 다가오게 되었다. 그 결과 디스플레이 기술이 전자산업 시장에서 가장 중심이 되고 있고, 그리고 기술의 발전으로 인해 가격 절감과 크기의 대형화 및 대량 생산이 가능해지게 되었다. 그 중에 특히 유기물을 이용해 대형화와 대량 생산이 저렴한 디스플레이인 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED) 기술이 중심이 되고 있다.<sup>1)</sup>

특히 유기 EL 디스플레이는 자발광형 FPD(flat panel display)과 OLED 기술 개발이 더욱 더 각광받는 이유는 기존의 LCD에 비해 뛰어난 색재현율(Vivid Color)과 자유로운 시야각(Free Viewing Angle)이다. 그리고는 빠른 응답속도(Fast Response)이다. OLED는 공급되는 전류의 변화에 따라 순간적으로 다른 빛을 내므로 응답 속도가 매우 빠르다. 이밖에도 OLED는 발광하는 부분에만 전력이 소비되므로 백라이트 전체를 사용하는 기존의 LCD에 비해 에너지 효율이 높고, 박형, 경량, 고정밀도와 같이 이론적으로 뛰어난 성능을 가지고 있기 때문이다.<sup>2)</sup>

하지만 기존의 LCD와 비교 경합 위해서는 아직 해결해야 과제도 적지 않다. 특히 유기 EL 디스플레이의 휘도수명 특성은 유기 EL 디스플레이 사업의 운명을 좌우하는 최대의 핵심기술로 자리잡고 있다. 유기 EL 디스플레이의 휘도수명 특성은 유기 EL 재료, 유기 EL 박막적층 구조, 유기 EL 제조 프로세스에 크게 의존하기 때문에, 이들을 종합적으로 최적화하는 높은 기술력이 필요하게 된다. 지난 십년 내에 삼중항 방사체를

이루는 이러한 유기전이 금속 화합물 인해 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode, OLED)와 같은 발광 소자가 효율적인 발광 시스템으로 진화하고 있다.

최근에는 이러한 유기재료 등을 사용하여 평면(flat)화 디스플레이에서 종이처럼 휘어지는 플렉시블(flexible)화 디스플레이(flexible display)에 대한 연구가 진척되고 있다.

앞으로 OLED의 상품화 및 응용의 확대를 위해서는 전자수송능력을 향상시킬 수 있는 재료 개발이 급선무이다. 정공의 이동속도에 비해 전자의 이동속도가 매우 늦기 때문에 전자의 이동속도를 정공수준까지 올릴 수 있다면 OLED의 상품화는 급속도로 신장될 것이다.





## 2. 이 론

### 2-1. 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode)의 기본구조 및 발광원리

새로운 평판 디스플레이 중 하나인 유기전계 발광소자(Organic Light Emitting Diode, OLED)는 최초 개발되었을 때는 양극과 음극사이에 유기막을 한 층을 더한 단순한 구조였고, 높은 전압을 사용하고, 효율성이 좋지 않아 상용화시키기는 상당히 어려운 구조였다. 그 이후 1980년대 코닥(Kodak)사의 Dr. Ching W. Tang와 Steven Van Slyke가 Figure 1(a)와 같이 빛이 나오는 발광층(EML, Emitting Layer)과 전하를 운반하는 전하수송층(HTL, Hoel Tranfer Layer)으로 각각 Alq3와 TPD라는 물질을 이용해 효율성과 안정성이 개선된 녹색의 발광 소자를 마침내 개발하여 낮은 구동전압과 높은 효율성을 구현함으로써 상용화를 가능하게 한 것이다. 이 연구를 계기로 글로벌 OLED 연구가 본격적으로 시작된 이후 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다.

그 후로 1990년대에 디바이스에 대한 이해도가 높아지면서, 각 부분별로 기능을 다양화시킨 현재와 같은 다층구조의 형광 디바이스가 개발되었고, 발광원리에 대한 이해로 효율을 극대화 시킨 인광디바이스가 개발되어 사용되어지고 있다. 이러한 OLED구조는 Figure 1(b)와 같이 양극이 코팅되어있는 투명기판위에 발광층을 가운데 두고 캐리어들이 직접 주입되지 않고 전공주입층, 정공수송층, 정공/여기자저지층, 전자주입층과 2단계 주입과정으로 순차적으로 형성되어 있는 복잡한 형태 구조이다. 이러한 구조를 통해 전압을 낮출 수 있고, 발광층에 전자와 정공이 반대편 전극으로 이동시 반대편 전송층에서 막힘으로 재결합 조절이 가능하며 전자와 정공

재결합에 의해 생성되는 singlet excitation이 전극과 발광층 사이의 경계면에서 형성되어 물질의 발광이 줄어드는 현상을 막을 수 있다. OLED소재는 정공 및 전자수송 소재, 정공/여기자저지층 같은 기능성 소재와 OLED에서 가장 중요한 발광 소재로 크게 나뉘어 구성되어 있다. 이러한 저분자 OLED의 적층구조는 진공증착법으로 박막을 형성하기 때문에 다층구조 소자 제작이 가능하고, 고분자 OLED의 경우에는 재료를 용매에 용해하는 용액 공정에 의해 습식 성막법으로 도포하여 소자를 구성하는 방법으로 다층구조의 소자 제작이 어렵다. 하지만 진공증착법을 혼용 할 경우 이와 같은 문제점을 해결 할 수 있다. 가장 중요시 되는 발광재료에는 host 재료와 발광 효율뿐만 아니라 소자의 내구성에 커다란 영향을 미치는 게스트 재료, 인광재료가 있는데, 이러한 발광소재는 여기에너지 (exciton energy)의 이동의 종류에 따라 단일항 여기자(singlet exciton)형광재료와 삼중항 여기자(triplet exciton)으로 분류 할 수 있다. OLDE q 발광 소재들은 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광 재료와 보다 나은 천연색 구현을 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분할 수 있다. OLED 모든 소재들의 바람직한 특성은 순도가 높아야 하고 진공증착이 가능해야 한다. 또한 유리 전이 온도와 열분해 온도에서 높은 열안정성을 나타내야 하며 소자 작동 시 발생하는 열로 야기되는 결정화에 의한 소자의 파괴를 방지하기 위해 비결정질이어야 하며 인접해 있는 다른 층과의 접착력은 좋지만 다른 층으로 이동은 하지 않아야 한다. Figure(c)는 전원이 공급되면 유기물질인 단분자/저분자/고분자 박막에 음극에서는 전자(-)가 전자 수송층의 도움으로 유기물질인 발광층으로 이동하고, 상대적으로 양극에서는 정공(+개념, 전자가 빠져나간 상태)이 정공수송층의 도움으로 발광층으로 이동하여 발광층에서 만난 전자와 정공이 재결합하면서 여기자(exciton)를 형성하고, 여기자가 낮은 에너지 상태(바닥상태,

ground state)로 이완(relaxation)되면서 에너지가 방출되면서 특정한 파장의 빛이 발생하게 된다. 이 때 방출되는 빛의 파장은 발광 소재의 에너지 갭(band gap)에 의해 결정된다.

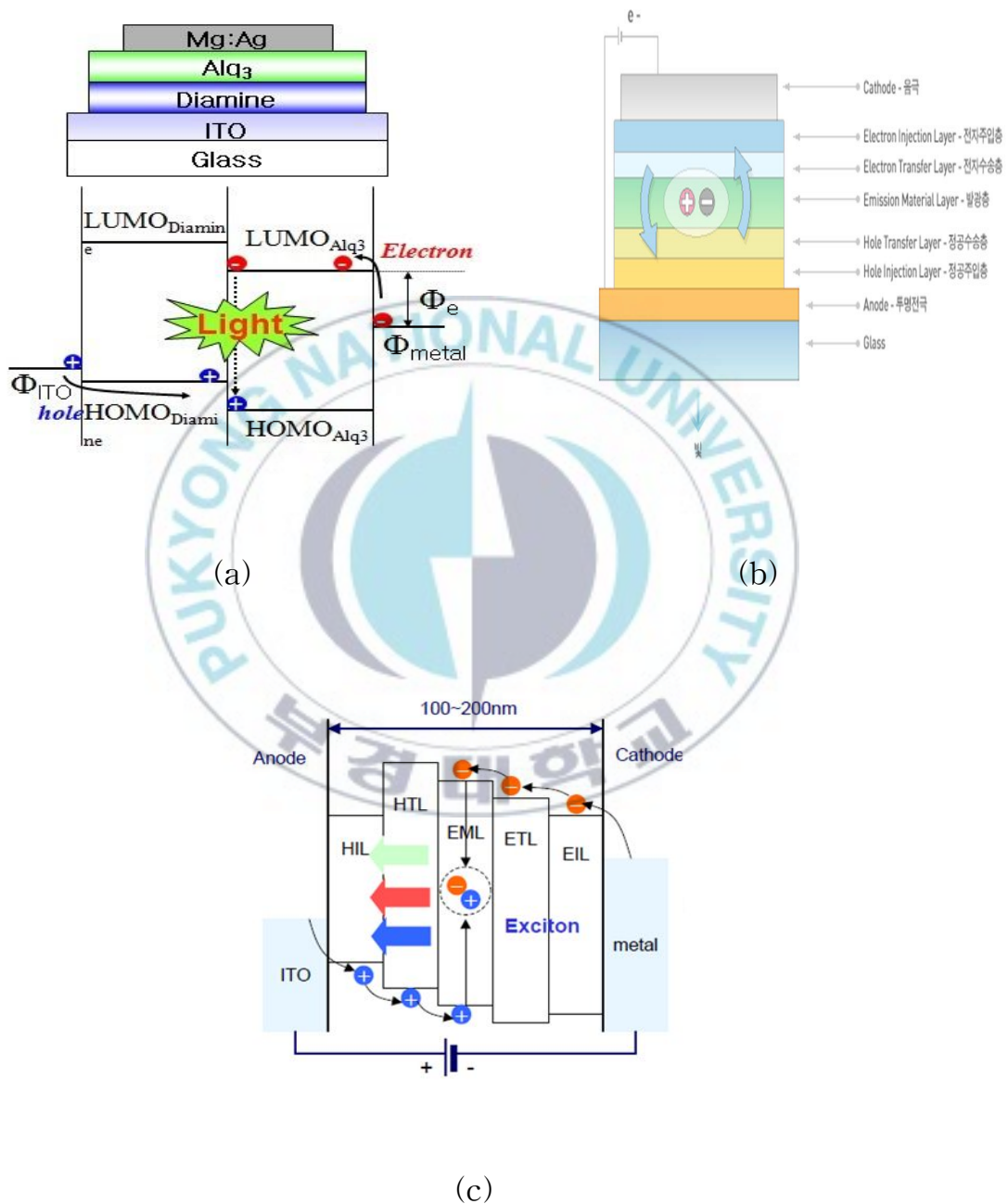


Figure 1. The device structure of the stacked organic EL device and emission process of organic light emitting diodes(OLEDs)

## 2-2. 저 분자 OLED 재료

### 2-2-1 정공주입재료

OLED 소자에서 정공 주입층은 정공 수송층과 ITO 사이의 계면 특성이 무기물과 유기물의 차이로 인하여 상호간에 좋지 않기 때문에 정공 주입층의 적절한 표면에너지로 개선된 계면특성을 이루게 하여 효율적인 정공 주입을 유도한다.

또한 정공 주입층은 표면이 거칠고 평탄하지 않은 관계로 좋은 접착성을 지니고 ITO위에 도포되어져 ITO의 표면을 평탄하게 만들어주는 효과를 나타내야 한다. 그리고 결정성이 없는 박막을 형성해야 하며, ITO의 일함수 레벨과 정공 수송층의 HOMO(highest occupied molecular orbital) 레벨의 차이를 상호간에 맞추어 조절하기 위하여 ITO의 일함수 레벨과 정공 수송층의 HOMO 레벨 중간 값을 가지도록 설계되어진다.

흔히 정공 주입층 재료로는 유리 전이온도(Tg)가 90°C 이상의 열적 안정성을 가지고 무기금속인 ITO(양극)와 유기물인 정공 수송층과 계면 특성이 우수한 CuPc가 널리 사용되어 왔다.

그러나 적색, 청색 영역(가시영역)에서 흡수가 있고 증착균일도가 나쁘기 때문에 full color display 제작의 경우 큰 문제점으로 사용이 되지 않고 있다. 최근에는 적색, 청색영역에서의 흡수가 없고 증착특성이 우수한 star-burst형의 amine계가 많이 사용되고 있다. 대표적인 정공주입층 재료는 기본적인 CuPc와 Figure 2.에 나와 있는 TCTA, m-MTDAPB, m-MTDATA, 2-TNATA, TNFL 등으로 Tg가 약100°C 이상의 안정한 물질로 알려져 있다.<sup>3-4)</sup>

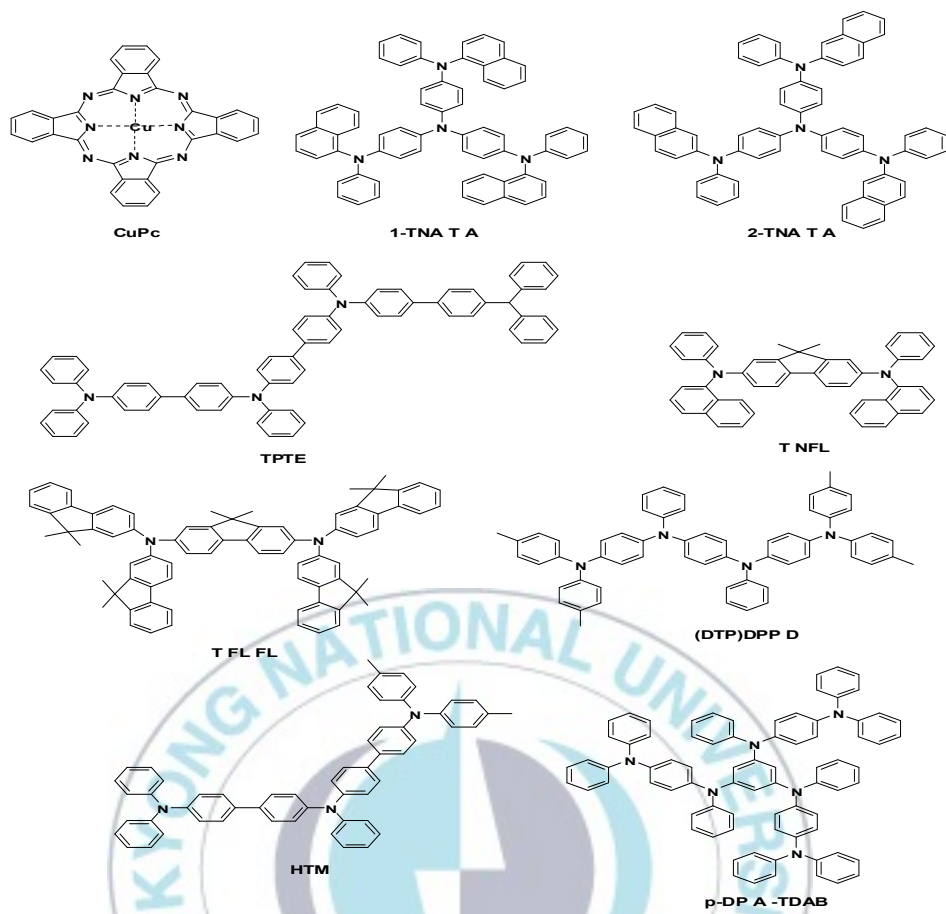


Figure 2. Chemical structure of hole injection materials.

### 2-2-2 정공수송재료

정공 수송층은 정공 주입층을 통하여 들어온 정공을 안정하게 발광층으로 공급해주는 역할을 한다. 이 역시 정공 수송층의 HOMO 레벨은 발광층의 HOMO 레벨보다 높고 있으면서 원활한 정공수송을 돕는다. 이때는 정공 수송층의 정공 이동도가 charge balancing effect(정공과 전자의 개수)가 유사하게 발광층에 주입되어야만 고효율의 전광효율을 얻을 수 있다는 효과)로 인하여 박막의 두께 관련하여 소자의 성능향상의 중요한 인자로 작용한다. 정공 주입층과 정공 수송층의 재료들은 일반적으로 전자

주게 성분이 포함되어있는 경우로서 반도체의 p-type으로 생각할 수 있으며 방향족 아민류들이 그 대부분을 이루고 있다.<sup>5-7)</sup>

가장 많이 활용된 정공 수송재료로 트리페닐아민 이량체(TPD)의 경우는 수명과 열적 안정성에서 부족한 부분을 드러냈다. 구동 전류의 줄 열 (Joule Heat)에 의해 소자의 온도가 상승하면서 정공 수송층의 유리 전이 온도(Tg)에 가까워지면 분자운동이 활발해지면서 구조가 변화하거나 결정화되는 현상이 일어난다. 박막 상태에서의 구조 변화는 소자에 치명적인 영향을 끼치고 계면의 접촉 불량이나 구동전압의 증가와 발광 휘도의 저하를 일으키게 된다. 이를 보완하기 위해 Tg가 높은 구조형태의 재료 방향으로 개발되어 왔으며, 그 예로 Figure 3. 같이 Tg가 100도가 넘는 star vast계 재료도 다수 합성 되고 있다.

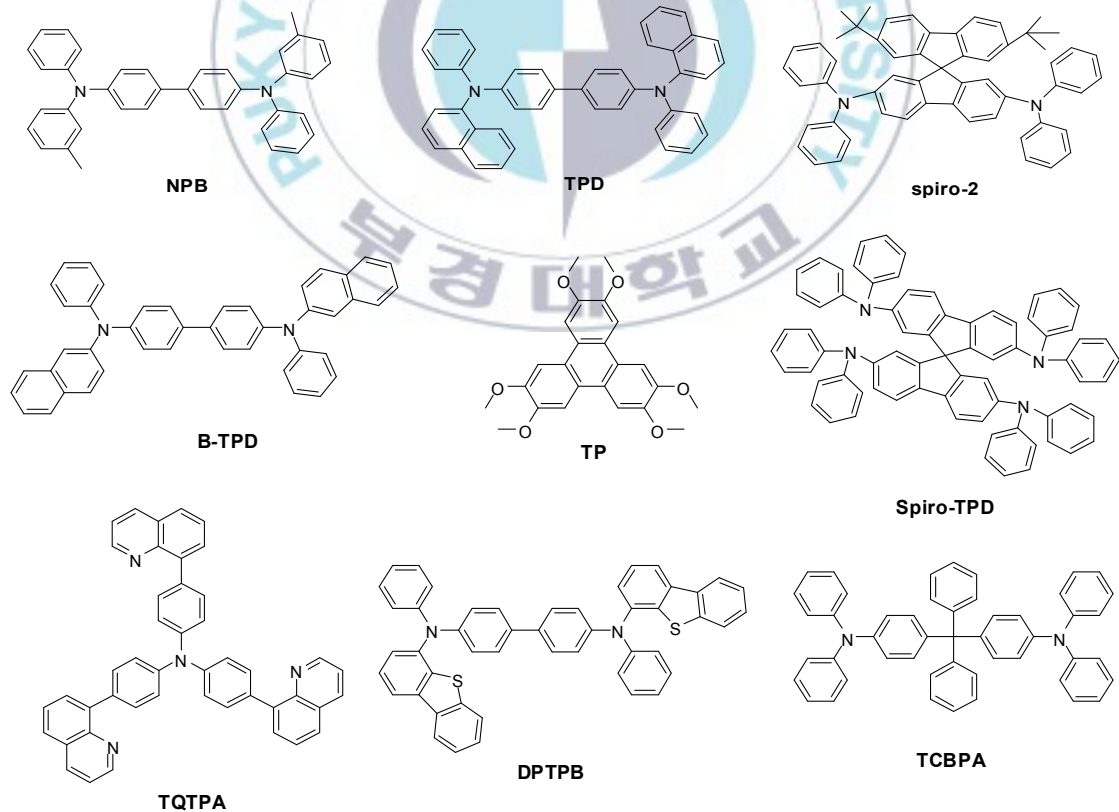


Figure 3. Chemical structure of hole transport materials.

정공수송재료가 가져야 될 특성으로 높은 정공 이동도를 지녀야 하고, 이온화 포텐셜이 작은 전자공여성 분자가 사용되며, 쉽게 양이온 라디칼(radical cation)을 생성하고 높은 Tg를 가져야 한다.

### 2-2-3 전자주입재료

전자 주입층은 음극과 전자 수송층 사이에 위치하여 원활한 전자주입을 유도하며 정공 주입층과 유사한 개념을 갖지만, 음극의 전자 주입층은 다른 전하 이동층 재료와는 달리 전자 주입을 용이하게 하기 위해 일함수가 작은 금속을 사용하여 LiF, CsF 등 금속이온 형태로 사용된다.

지금까지 개발된 전자주입재료는 Alq3, Beq2, 8nPBT 등의 금속착체계와 화합물에 규소를 함유한 복소 고리 화합물계가 대표적이며, Alq3는 내열성이 높고 양호하며 또한 전극과의 접합성이 좋아 전자주입재료로 적합하다.<sup>8)</sup>

Figure 4.를 보면 PBO, Spiro-PBO, oligothiophene, 2,5-Diarylsilole 같은 유도체등은 전자 전달과 정공 차단성이 있고, TPBI와 PF-6의 경우 Alq3보다 우수한 전자전달 능력을 보였다. 또한 PyPyPSPyPy는 실용화에서 가장 중요한 성질인 소자의 안정성을 크게 향상시키는 것으로 알려졌다.

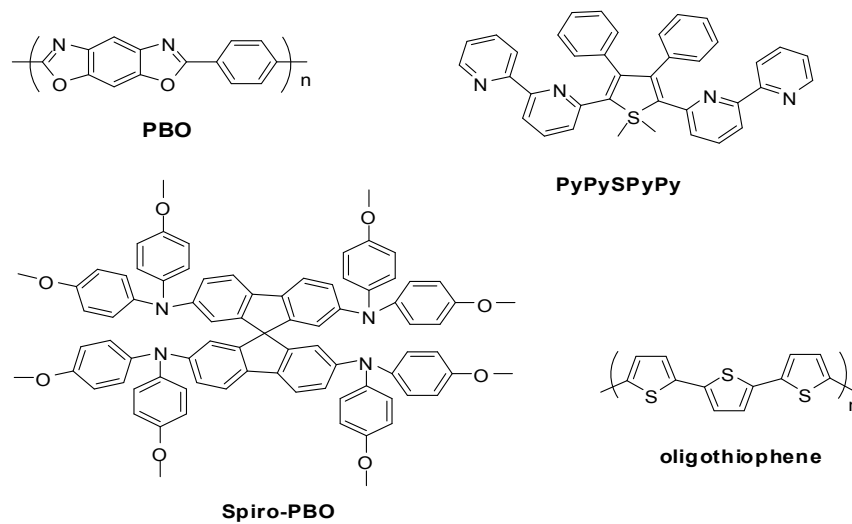


Figure 4. Chemical structure of electron injection materials.

#### 2-2-4 전자 수송재료

OLED용 전자 수송재료 중요한 설계조건은 LUMO준위를 낮게 조정하여 전자주입효율의 향상과 박막의 안정성이다. 실제로 가장 널리 사용되고 있는 Alq의 전자 이동도는 겨우  $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  정도에 지나지 않고, 그 후 무정형이며 이동도가 비교적 높은 화합물이 개발되어 이 중 홀, 전자 모두  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$  정도의 높은 이동도를 갖고 있는 것도 있다.

전자 수송층의 재료는 정공층과는 반대로 반도체의 n-type에 해당하며 전자를 잘 이끄는 성분을 도입하게 되는데 너무 강한 전자 받게 성분은 전자를 없애는(quenching) 경우도 있으므로 적당한 전자 받게 성분을 사용하여 전자 이동도를 향상시키는 방법이 중요하다.

그 중 하나가 불소(F)치환기를 도입하는 방법으로 전자 수송능력이 크게 향상되었다. 그리고 p형 특성의 Oligothiophene 구조에 붕소(Boron)치환기를 도입해서 OLED용 n형 전자수송재료를 만들 수 있다.



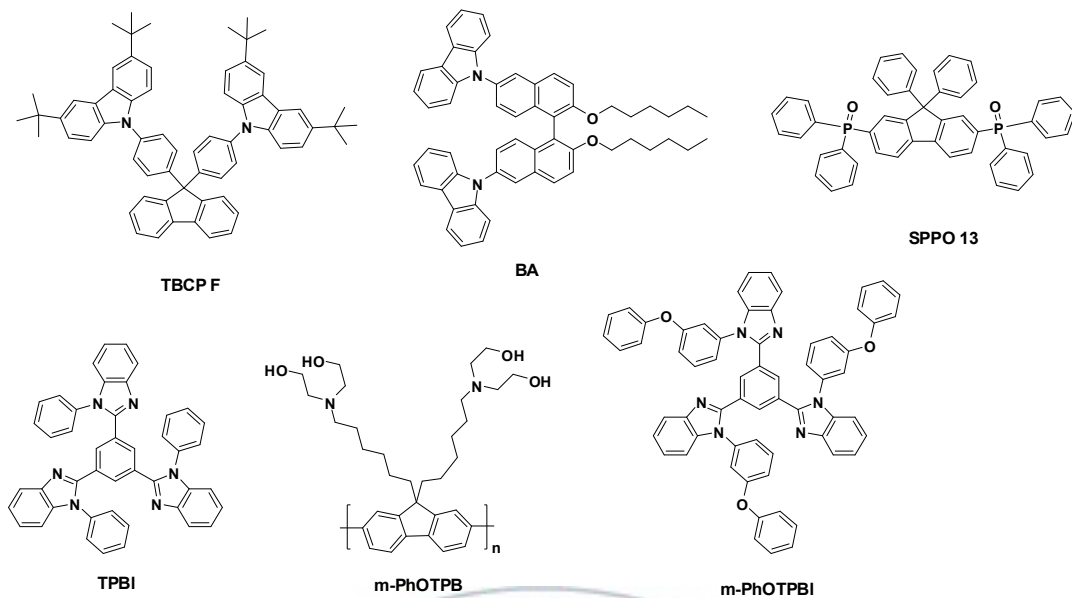


Figure 5. Chemical structure of electron transport materials.

### 2-2-5 발광재료(형광)

발광재료는 크게 빛을 내는 원리에 따라 형광발광재료와 인광발광재료로 나뉘고 최근에는 Adachi group에서 지연 형광(TADF)재료가 연구되어지고 있다. 일반적으로 발광재료는 빛의 삼원색인 적색 녹색 청색으로 구분하여 이 삼색만 있으면 우리가 원하는 거의 모든 색 발현이 가능하나 빛을 혼합할 경우 흰색에 가까워져서 색 수치가 떨어지는 경우가 있으므로 완벽한 full color 구현하려면 노란색과 주황색을 구비하는 것이 좋다.

또한 발광재료는 HTL에서 주입된 정공과 ETL에서 주입된 전자가 발광층에서 여기자(exciton)를 형성하여 빛을 방출하는데, 발광재료는 한 물질만 사용하는 경우 색 순도와 발광효율이 떨어지는 단점을 가지므로 host 발광 스펙트럼과 dopant 흡수 스펙트럼이 일치하는 host/dopant 계를 이용하여 dopant 단독으로 사용하였을 때 보다 색 순도와 발광효율을 증가시키는 Figure 6와 같은 host 재료와 dopant 재료가 있다.<sup>9)</sup>

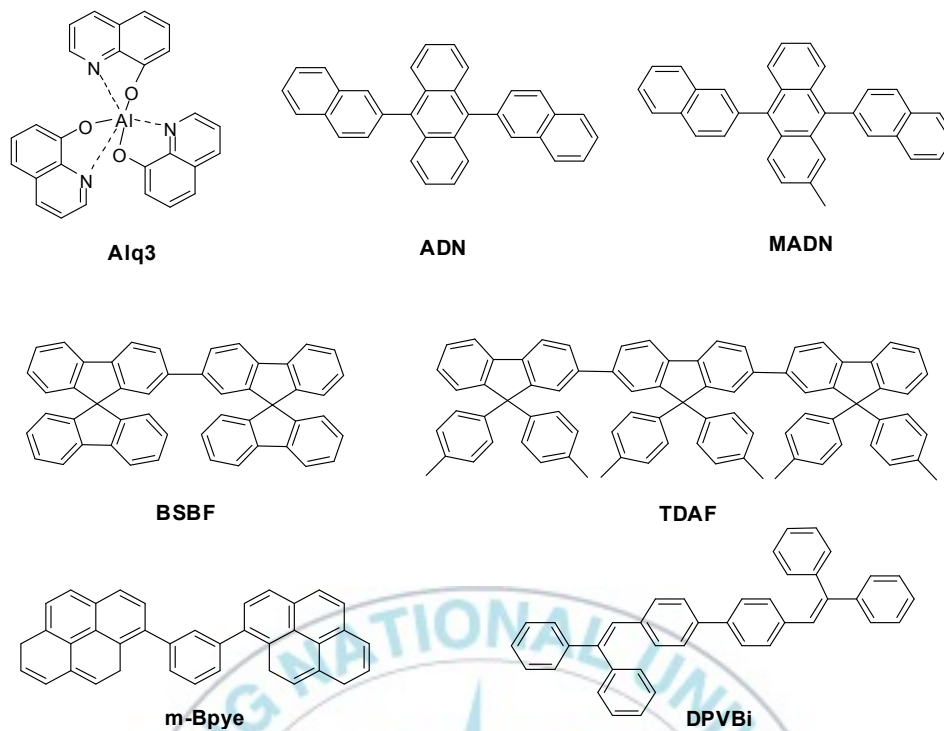


Figure 6. Chemical structure of host/dopant materials.

### 2-2-5-1 녹색발광재료

현재 사용되고 있는 발광 재료 중 가장 먼저 개발되어 실용화된 재료는 Alq<sub>3</sub>이다. 이 재료는 녹색발광재료 뿐만 아니라 host와 ETL재료로도 많이 사용되어지고 있다. Alq<sub>3</sub>를 호스트로 사용하는 C-545T (10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzo-pyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one)와 근래에 들어서 Quinacridone 유도체(QD)나 Carbazole 유도체(CZ)를 도핑한 Alq<sub>3</sub>를 발광층으로 이용하여 높은 효율을 보인다.

Alq<sub>3</sub>의 경우 발광재료는 최대효율이 15cd/m<sup>2</sup> 이상이며, 그 이후 Figure 7과 같은 Alq<sub>3</sub>을 기본으로 하는 많은 유도체들이 합성되었는데 그 가운데 Alq<sub>3</sub>의 4번 위치에 메틸기를 배위한 tris(4-methyl-8-quinolinolate)

aluminum(III)를 발광층에 이용하여 발광휘도 면에서  $140,000\text{cd/m}^2$  의 발광휘도와 18cd/A의 효율을 보였다. <sup>10-15)</sup>

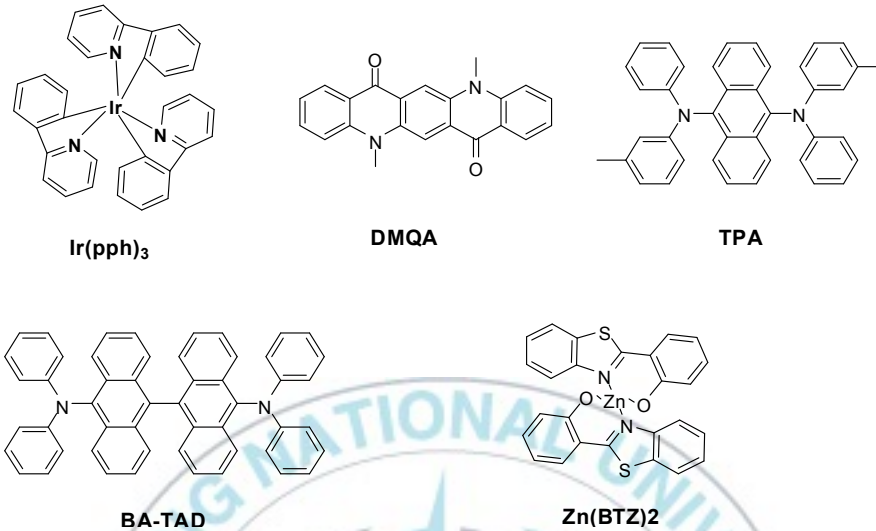


Figure 7. Chemical structure of green emitting materials.

#### 2-2-5-2 적색발광재료

적색 발광재료의 경우 미국의 Kodak사의 DCJT가 대표적으로 알려진 재료이고, 일본의 Mitsubishi Chemical과 Sony등을 중심으로 개발되어 왔다. DCJT는 황색발광물질인 rubrene, 청색발광물질인 NPD를 codopant로 같이 사용할 경우 개선된 높은 효율성을 보였다.

그 외에 적색 발광 재료는 Figure 8에서 나타낸 3-(dicanomethylene)-5,5-dimethyl-1-[(4-dimethyl-amino)styryl]cyclohexene(DCDDC), 6-methyl-3-{3-(1,1,6,6-tetramethyl-10-oxo-2,3,5,6-tetrahydro-1H,4H,10H-11-oxa-3a-azabenzode]anthracene-9-yl)acryloyl}pyran-2,4-dione(AAAP), 6,13-diphenylpentacene (DPP)와 3-(N-Phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylene[(PPA)(PSA)Pe-1] 등이 있다. 그

중 Sony사에서 보고된 1,1'-dicyano-substituted bis-strylnaphthalene (BSN)유도체들은 좋은 박막 특성과 높은 열안정성을 보였으며, thieno-[3,4-b]-pyrazine유도체와 benzo[a]aceanthrylene유도체가 효율과 색 순도 면에서 향상된 효율을 보인다고 측정되었다.

보통 적색 발광재료는 형광양자 효율이 100% 일 때 5 V에서 효율이 5ml/W 밖에 되지 않는 낮은 발광효율과 고농도 경우  $\pi$ 전자를 통한 분자 간 상호작용에 의한 발광감쇄현상, 넓은 발광 파장영역으로 인한 낮은 수치의 색 순도 등으로 full color OLED 실용화에 가장 큰 문제점으로 지적되어왔다. 이런 문제점 때문에 적색 발광재료는 단독으로 사용되기보다는 host물질에서부터 dopant인 적색 발광물질로의 에너지전이를 이용함으로써 효율과 색 순도를 개선하는 방법이 사용되고 있다. 하지만 이런 host/dopant에 의한 발광소자 같은 경우에도 host에 의한 발광과 높은 전압을 가할 시에 적색발광 재료에서 트래핑(trapping)효과의 증가하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여  $\pi$ -전자의 공액구조를 유지하면서도 분자 간 상호작용을 최소화하는 재료의 개발이 필요하다.

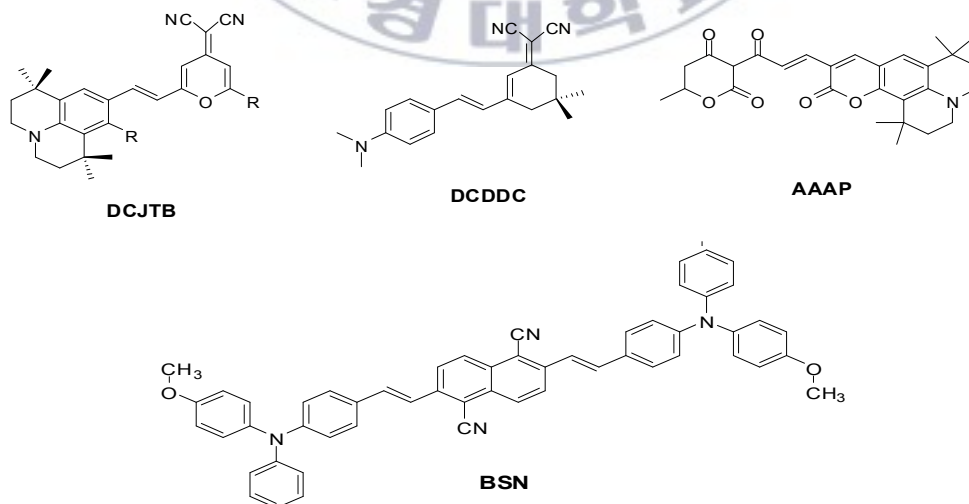


Figure 8. Chemical structure of red emitting materials.

### 2-2-5-3 청색발광재료

현재까지 알려진 청색 발광 물질은 일본 Idemitsu Kosan사의 DPVBi가 대표적인 것으로 알려져 있고, 유기금속화합물들이 알려져 있다. DPVBi의 경우 그 구조를 여러 형태로 개선하여 발광특성을 향상시킨 Modified-DPVBi 같은 재료를 합성하였다. 그 외 청색발광재료는cyclopentadiene 유도체(PPCP: 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene), 디스티릴벤젠(DSB), 그 유도체(PESB) 등이 있다. 그 중에 가장 효율이 좋다고 평가되는 재료는 디스트릴(distryl) 화합물이며, 높은 PL 효율을 갖는 플루오렌(flourene) 유도체, 안트라센(anthracene) 유도체, 스피로바이플로오렌(spirobifluorene) 유도체들이 알려져 있다. 현재까지 알려진 청색발광재료는 분자 간의 상호작용으로 인하여 형성되는 엑시톤의 형성을 억제하고, 보다 높은색 순도와 효율을 갖는 재료의 특성을 갖는 것을 목표로 한 Figure 9. 같은 물질들이 무정형 청색발광재료로 정공전달재료에서 소개된 2,5-{4-[bis-(9,9-dimethyl-2-fluorenyl)amino]phenyl}thiophene (BFA-IT), spirooligo(p-phenylene), 9,10-bis[2",7"-t-butyl)-9',9"-spirobifluorenyl]anthracene (TBSA), terfluorene, triphenylsilyl이 치환된 PhTPAOXD 등이 있으며, 그중에 TBSA 재료가 기존 재료와 비교했을 때 가장 좋은 색 순도를 보였다.

이러한 청색 발광소재들은 PL 양자효율이 60%으로 발광효율이 Tg가 200 °C정도 인 것이 특징이다. 하지만 청색발광재료의 경우 full color display에 적용했을 경우 수명이 수천시간에 불과하고, 색 순도 및 효율, 장기적 열안 정성에 있어 문제점이 있다. 예를 들어 짧은 영역(450nm 이하)의 파장대를 필요로 하는 중·대형 TV분야를 고려했을 때 재료 수명에 관련된 연구개발이 필요한 상황이다.

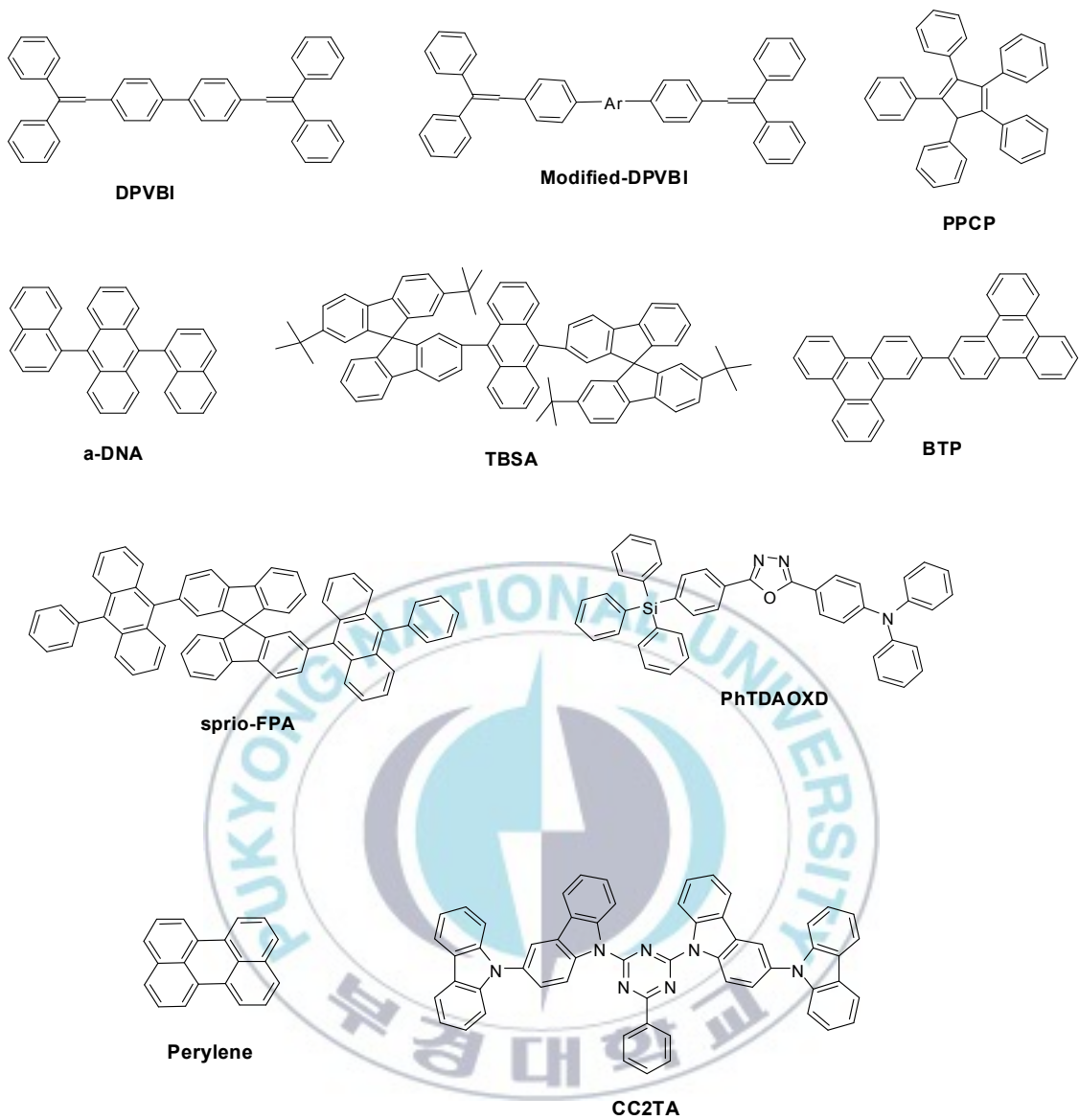


Figure 9. Chemical structure of blue emitting materials.

#### 2-2-5-4 노란색 및 주황색발광재료

현재까지 노란색 및 주황색발광재료로 유기 및 유기금속화합물이 연구되었으며, 대표적인 노란색발광재료로는 Mitsubishi Chemical의 Rubrene이 있고, 주황색발광재료로는 BTX Figure 10. 에 나타나 있다.

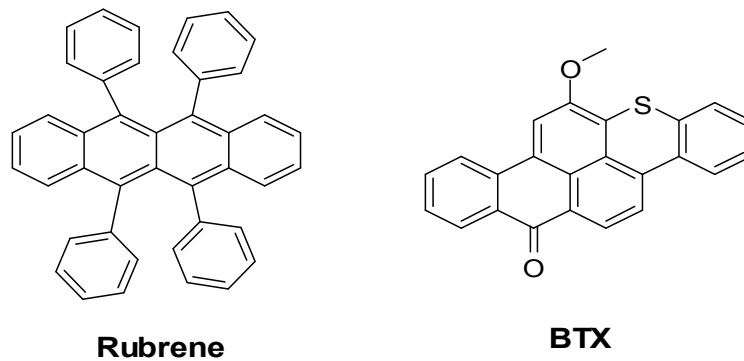


Figure 10. Chemical structure of yellow and orange emitting materials.

### 2-2-6 Host/Dopant 간 에너지 전이를 이용한 고 효율화

OLED의 일반적인 구조는 유리와 같은 투명기판에 투명한 ITO(Indium Tin Oxide) 양극층을 형성하고 그 위에 수송능력이 다른 여러 유기물의 다층 박막과 Mg-Ag 합금의 음극을 순차적으로 형성한 구조이다.

분자에서 전자 과정(electronic process)의 원리는 일반적으로 Jablonski diagram에서 도식적으로 그려진다. Host/Dopant 분자구조는 Figure 11. 나와 있는 Dexter 에너지 전이 과정으로 나타낼 수 있는데, donor와 acceptor 사이의 전자의 교환에 의하여 에너지를 전달해주는 단거리 에너지 전달 과정이다. Host 분자는 빛 에너지 또는 전자 에너지를 흡수하여 바닥상태에서 높은 진동 에너지 준위로 여기(excited) 된다. 여기된 host 분자는 즉시 복사 전이(radiative transition) 또는 비 복사 전이 과정을 통하여 바닥상태로 되돌아가거나, 적합한 dopant 분자가 있을 경우에 에너지 전이 과정(energy transfer process)가 일어난다.

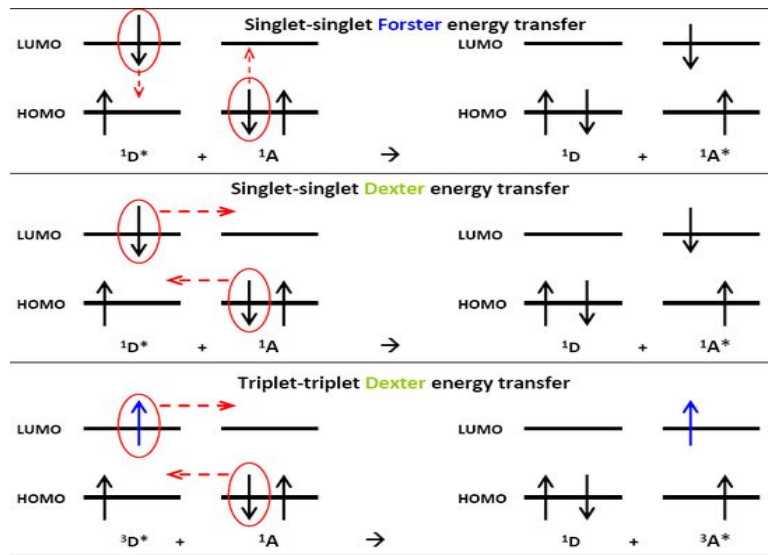


Figure 11. Schematic diagram for Förster and Dexter energy transfer

발광재료를 하나의 재료만으로 사용 할 경우에 분자간의 상호작용에 의해 최대 발광파장이 장파장으로 shift되고 장파장 peak 부분에서 언덕이 나타나 색 순도가 떨어지거나 분자 간 상호작용에 의한 발광감쇄 효과로 효율이 떨어지게 되므로 이를 보완하기 위하여 Host/Dopant계 재료를 많이 사용한다. 이 방법은 이미 anthracene 단결정 박막을 이용한 OLED 실험에 이미 사용되었다.<sup>(16)</sup>

Host/Dopant 시스템은 host 내에 분포되어 있는 분포되어 있는 발광물질과 dopant간의 상호작용을 최소화시켜 소광현상 등의 에너지 소실과정을 최대한 줄이고, host에서 dopant로의 에너지 전이가 일어나 발광효율을 증가시키기 위함이다.<sup>(17)</sup> 이 시스템은 우선 정공과 전자가 host를 여기시키고 여기에서 발광되는 에너지를 dopant가 흡수한 뒤, 다시 빛을 방출하는 과정으로 진행된다. 가장 이상적인 Host/Dopant 계는 Figure 11. 에 나타낸 것처럼 host의 발광스펙트럼과 dopant의 발광스펙트럼이 일치하여 host에서 dopant로 에너지 전이가 잘 일어나는 시스템이나 일반적인 경우



에는 1/3정도 이상 스펙트럼에 겹쳐질 경우 에너지전이가 잘 일어난다. 최근에는 적색 Host/Dopant 재료 뿐 만 아니라 녹색, 청색, 주황색 유기 발광재료에서도 Host/Dopant 계를 많이 사용하고 있고, 특히 청색 host 물질을 많이 개발하고 있다.

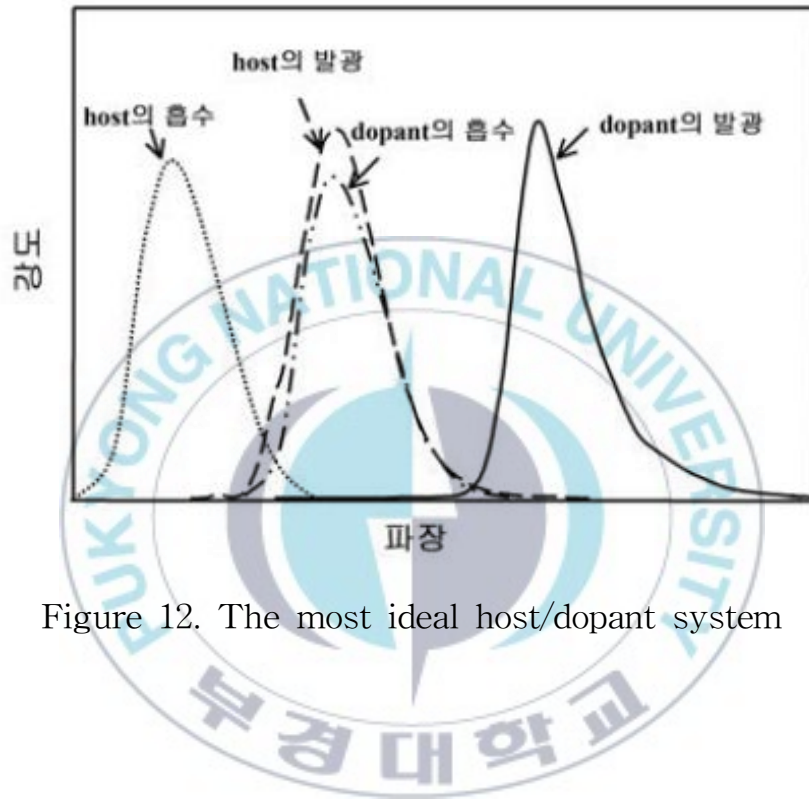


Figure 12. The most ideal host/dopant system

## 3. 실험

### 3-1. 합성 시약

합성에 사용된 시약은 chrysene(98%), bromine(99%), Bis(dibenzylidene acetone)palladium(0)(99%), tri-tert-butylphosphine(98%), diphenylamine(99%), Di-p-tolylamine(96%), N-phenylnaphthalen-2-amine(98%), N-phenylnaphthalen-1-amine(97%), diphenylamine(97%), N-phenylphenanthren-2-amine(98%), 9,9-dimethyl-N-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-3-amine(97%), 9,9-dimethyl-N-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-3-amine(96%) Pyrene(97%), naphthalen-1-ylboronicacid(97%), phenylboronic acid(96%), naphthalen-2-ylboronicacid(97%), 2-(biphenyl-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(96%), 2-(9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(96%) 등은 Junsei Chemical Co., Ltd.의 제품을 정제 없이 사용하였다.

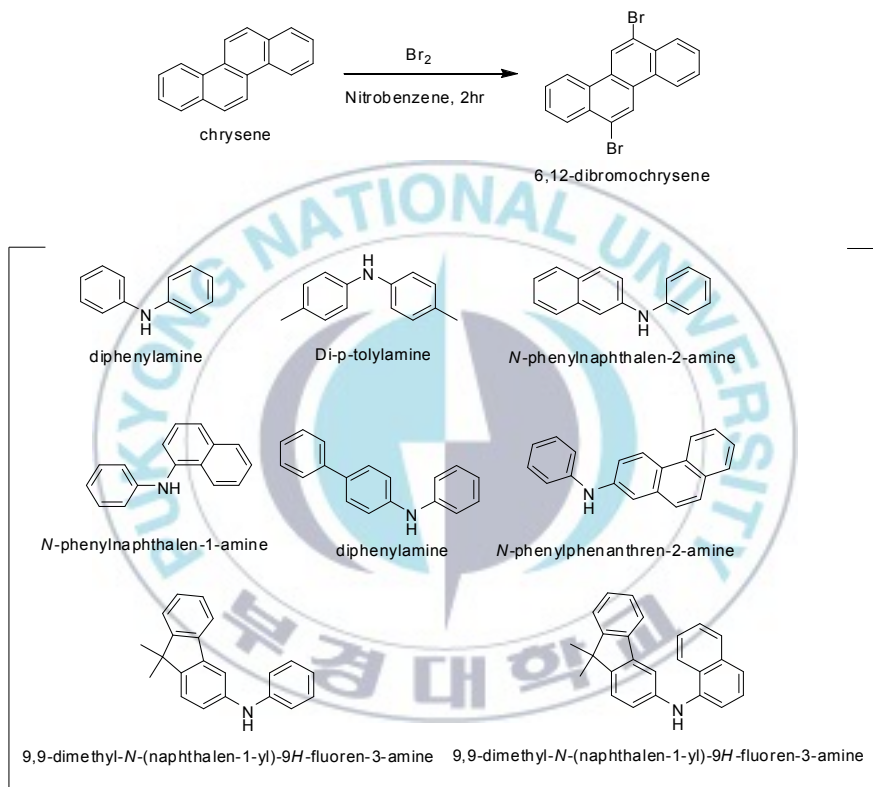
용매로는 dichloromethane(MC)(95%), toluene(95%), methanol(95%) ethyl acetate(EA)(95%), nitrobenzene(98%), chloroform(95%) 등은 Junsei Chemical Co., Ltd.의 제품을 정제 없이 사용하였다.

Potassium tert-butoxide(98%) Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)(98%), Sodium thiosulfate(97%), Potassium carbonate(97%), Sodium hydroxid(97%) 같은 경우에는 일반 시약을 정제 없이 사용하였다.

## 3-2. 합성 방법

### 3-2. Blue dopant Chrysene 유도체(BC) 합성

우선 Halogenation을 통하여 모체 chrysene을 6,12-dibromochrysene으로 기본 골격을 만든 후 Buchwald-Harwig reaction 이용하여 amine 8종을 합성하였다.



Scheme 1. Synthesis of blue dopant(chrysene 유도체)

#### 3-2-1. 6,12-dibromochrysene 합성

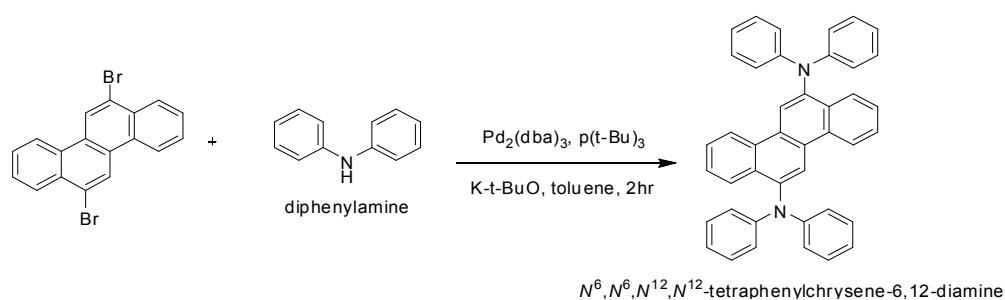
2000 three neck flask에 chrysene(3g, 0.0657mol)와 nitrobenzene(90ml)를 넣고 105°C에서 교반한다. bromine(1.67g, 0.046mol, 0.7eq)을 nitrobenzene(6ml)에 희석시켜 천천히 떨어뜨린 후 실온에서 2시간 반응 시킨다.

반응 종료 후 실온까지 온도를 내린 후 Meoh(1200ml)을 넣고 교반 시킨다. 필터 후에 흰색 결정(4.2g, 98%) 얻었다.(Yield: 81%)  $R_f=0.6$ ( $\text{SiO}_2$  EA : Hexane = 1 : 10), mp.  $325^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 9.09–9.06(d, 2H), 8.56–8.54(d, 1H), 8.47–8.45(d, 1H), 8.22–8.13(m, 3H), 8.08–8.01(m, 2H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 385.91,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , found 386.08



Scheme 2. Synthesis of blue dopant(6,12-dibromochrysene)

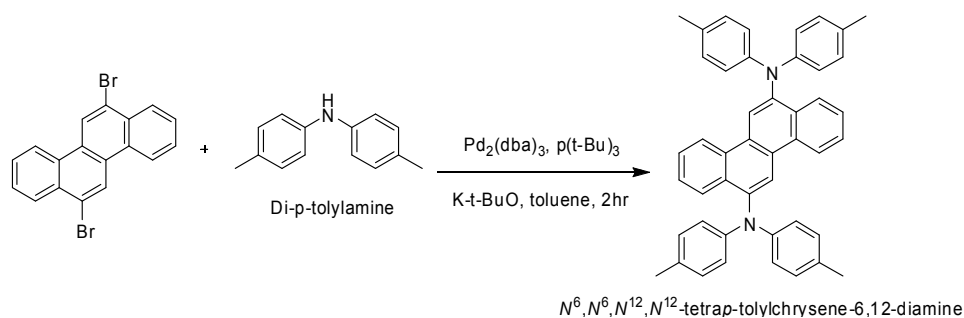
3-2-2.  $\text{N}^6, \text{N}^6, \text{N}^{12}, \text{N}^{12}$ -tetraphenylchrysene-6,12-diamine(BC1) 합성  
 100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0026mol)와 toluene (15mL)를 넣고 교반한다. diphenylamine(0.88g, 0.0065mol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0155mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 reflux 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene 여액을 농축하여 연갈색 결정을 0.37g을 얻었다.(Yield: 51%)  $R_f=0.4$  ( $\text{SiO}_2$  EA : Hexane = 1 : 10), mp.  $370.61^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 8.67–8.52(m, 2H), 8.18–8.08(t, 1H), 7.71–7.63(m, 4H), 7.55–7.49(t, 4H), 7.48–7.42(m, 5H), 7.39–7.35(t, 4H), 7.28–7.11(m, 8H), 6.98–6.93(m, 2H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 562.24,  $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_2$ , found 562.70



Scheme 3. Synthesis of blue dopant(BC1)

### 3-2-3. $N^6,N^6,N^{12},N^{12}$ -tetrap-tolylchrysene-6,12-diamine(BC2) 합성

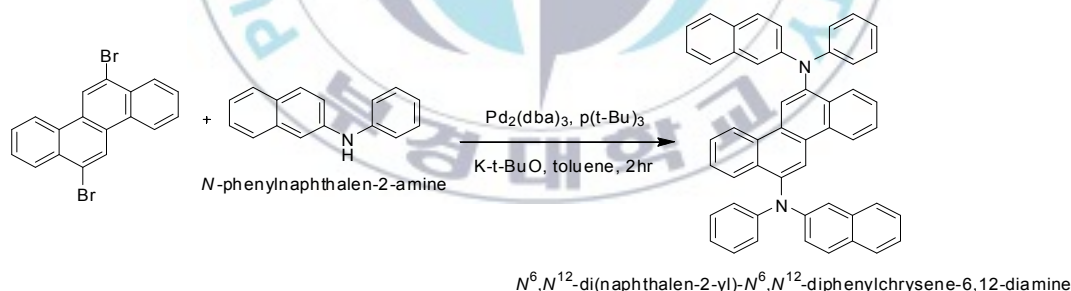
100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0026mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. Di-p-tolylamine(0.77, 0.0078mol),  $Pd_2(dba)_3$  (0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0155mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 reflux 상태에 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene여액을 농축하여 노랑색 결정 0.41g을 얻었다.(Yield: 51%)  $R_f=0.4$ (SiO<sub>2</sub> EA : Hexane = 1 : 10), mp. 363.24°C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  = 8.53-8.50(d, 3H), 8.11-8.09(d, 1H), 7.57-7.53(t, 4H), 7.08-7.01(s, 18H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 618.30, C<sub>46</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>, found 618.81



Scheme 4. Synthesis of blue dopant(BC2)

### 3-2-4. $N^6, N^{12}$ -di(naphthalen-2-yl)- $N^6, N^{12}$ -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC3) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0026mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. N-phenylnaphthalen-2-amine(1.14g, 0.0104mol),  $Pd_2(dba)_3$ (0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0155mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 reflux 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene여액을 농축하여 연녹색 0.4g 결정을 얻었다.(Yield: 47%)  $R_f=0.4$ ( $SiO_2$  EA : Hexane = 1 : 10), mp. 399.17°C,  $^1H$  NMR(400MHz,  $CDCl_3$ ): $\delta$ = 8.61–8.55(d, 3H), 8.54–8.52(d, 2H), 8.14–8.12(d, 2H), 7.74–7.69(t, 4H), 7.57–7.49(t, 3H), 7.42–7.40(m, 4H), 7.33–7.24(m, 6H), 7.23–7.16(t, 4H), 7.02–6.94(m, 6H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 662.27,  $C_{50}H_{34}N_2$ , found 662.82

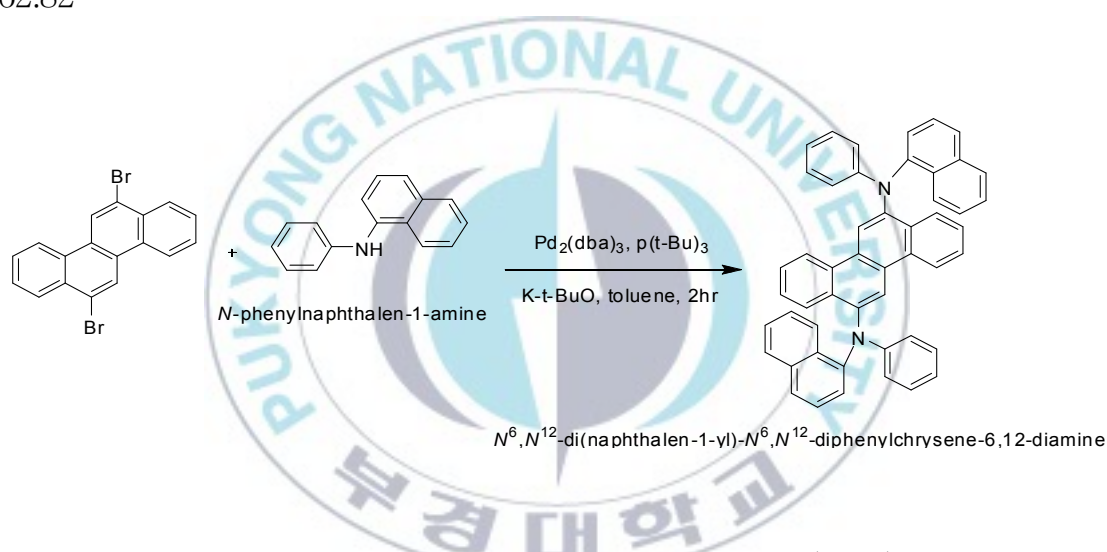


Scheme 5. Synthesis of blue dopant(BC3)

### 3-2-5. $N^6, N^{12}$ -di(naphthalen-1-yl)- $N^6, N^{12}$ -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC4) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0026mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. N-phenylnaphthalen-1-amine(0.63g, 0.0057mol)

1), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0155mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 refluxe 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene여액을 농축하여 연녹색 결정 0.31g을 얻었다.(Yield: 35%) R<sub>f</sub>=0.4(SiO<sub>2</sub> EA : Hexane = 1 : 10), mp. 398.04°C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.55–8.53(s, 2H), 8.47–8.41(d, 2H), 8.22–8.12(m, 4H), 7.89–7.87(d, 2H), 7.72–7.69(d, 2H), 7.48–7.24(m, 10H), 7.15–7.11(d, 5H), 6.91–6.88(t, 3H), 6.82–6.80(d, 4H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 662.27, C<sub>50</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>, found 662.82

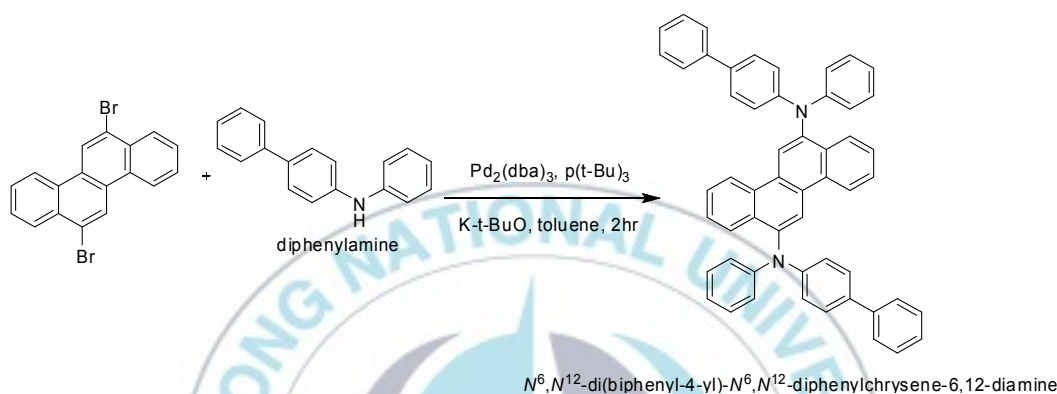


Scheme 6. Synthesis of blue dopant(BC4)

### 3-2-6. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-di(biphenyl-4-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-diamine(BC5) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0047mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. diphenylamine(1.26g, 0.0103mol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0280mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 refluxe 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후

toluene 여액을 농축하여 연녹색 결정 0.55g을 얻었다.(Yield: 33%)  $R_f=0.4$ ( $\text{SiO}_2$  EA : Hexane = 1 : 10), mp.  $396.11^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H NMR}$ (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta= 8.57\text{--}8.52$ (d, 4H),  $8.11\text{--}8.08$ (d, 2H),  $7.61\text{--}7.58$ (d, 4H),  $7.57\text{--}7.55$ (m, 6H),  $7.48\text{--}7.44$ (t, 4H),  $7.24\text{--}7.12$ (m, 10H),  $6.97\text{--}6.93$ (t, 6H) ppm., HRMS( $m/z$  FAB $^+$ ) 714.30,  $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_2$ , found 714.89



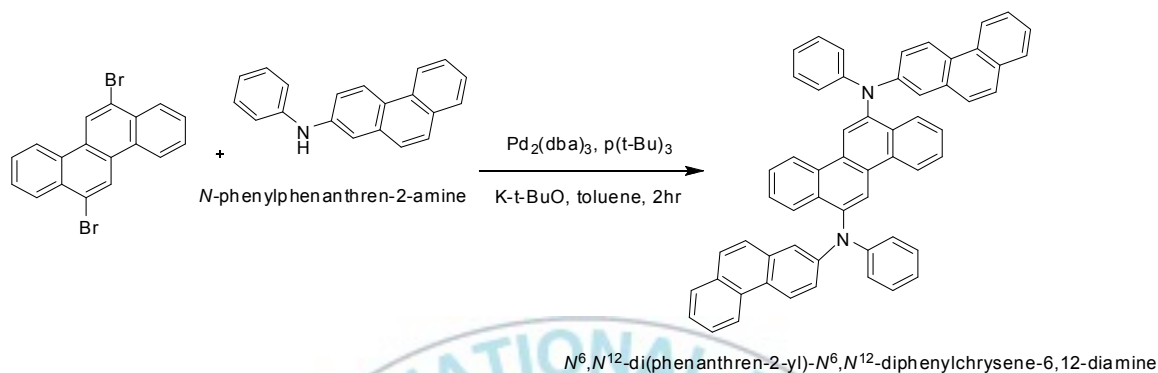
Scheme 7. Synthesis of blue dopant(BC5)

### 3-2-7. $N^6,N^{12}$ -di(phenanthren-2-yl)- $N^6,N^{12}$ -diphenylchrysene-6,12-diamine(BC6) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0031mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. N-phenylphenanthren-2-amine(0.92g, 0.0068 mol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0190mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 reflux 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene 여액을 농축하여 노랑색 결정 0.45g을 얻었다.(Yield: 40%)  $R_f=0.45$ ( $\text{SiO}_2$  EA : Hexane = 1 : 10), mp.  $406.23^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{HNMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): $\delta= 8.81\text{--}8.79$ (d, 1H),  $8.74\text{--}8.72$ (d, 1H),  $8.66\text{--}8.58$ (s, 2H), 8.



5.7–8.51(m, 4H), 8.16–8.14(d, 2H), 7.86–7.78(m, 3H), 7.66–7.41(m, 15H), 7.31–7.24(t, 5H), 7.09–7.03(m, 5H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 762.30, C<sub>58</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, found 762.94

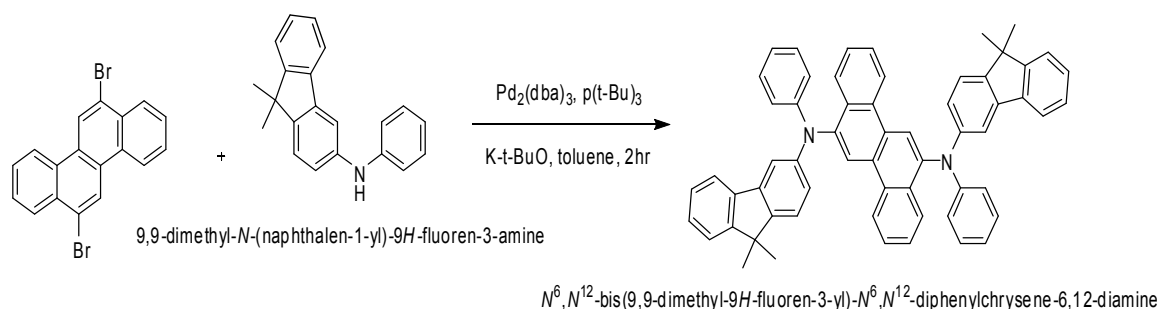


Scheme 8. Synthesis of blue dopant(BC6)

### 3-2-8. *N*<sup>6</sup>,*N*<sup>12</sup>-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-diamine(BC7) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0036mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. 9,9-dimethyl-N-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-3-amine(0.98g, 0.0080mol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0218mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 refluxe 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene여액을 농축하여 연녹색 결정 0.55g을 얻었다.(Yield: 38%) R<sub>f</sub>=0.3(SiO<sub>2</sub> EA : Hexane = 1 : 10), mp. 385.32°C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.59–8.58(s, 2H), 8.54–8.52(d, 2H), 8.13–8.10(d, 2H), 7.61–7.52(m, 8H), 7.37–7.30(m, 6H), 7.28–7.17(m, 6H), 7.06–7.04(d, 6H), 7.03–6.98(t, 2H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 794.37,

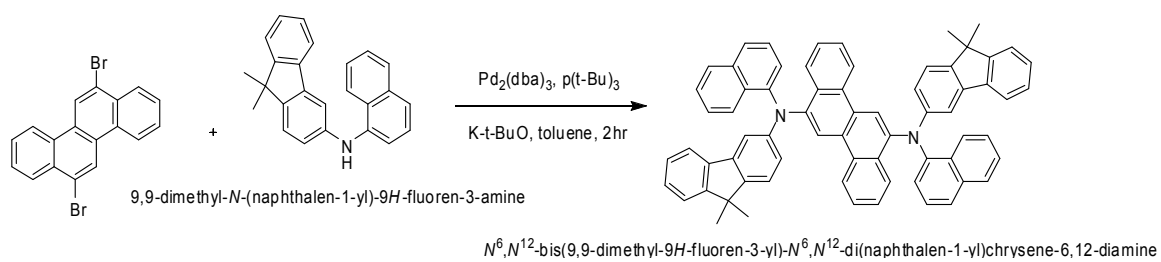
C<sub>60</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>, found 795.02



Scheme 9. Synthesis of blue dopant(BC7)

### 3-2-9. $N^6, N^{12}$ -bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)- $N^6, N^{12}$ -di(naphthalen-1-yl)chrysene-6,12-diamine(BC8) 합성

100 three neck flask에 6,12-dibromochrysene(0.5g, 0.0026mol)와 toluene(15mL)를 넣고 교반한다. 9,9-dimethyl-N-(naphthalen-1-yl)-9H-fluoren-3-amine(0.67g, 0.0040mol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.052g, 0.0002mol), Potassium tert-butoxide(0.87g, 0.0155mol) 투입 후 tri-tert-butylphosphine(0.03g 0.0001mol)을 천천히 떨어뜨린 후 reflux 상태에서 2시간 반응 시킨다. 반응 종료 후 실온에서 celite 필터 후 toluene여액을 농축하여 노랑색 결정 0.65g을 얻었다.(Yield: 55%) R<sub>f</sub>=0.45(SiO<sub>2</sub> EA : Hexane = 1 : 10), mp. 386.36 °C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.63(s, 2H), 8.53-8.51(d, 2H), 8.15-8.14(d, 2H), 7.76-7.72(t, 4H), 7.62-7.57(d, 2H), 7.54-7.50(m, 6H), 7.47-7.42(m, 6H), 7.40-7.33(m, 10H), 7.09-7.07(d, 2H), 6.98(s, 2H) ppm., H RMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 894.40, C<sub>68</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>, found 895.14

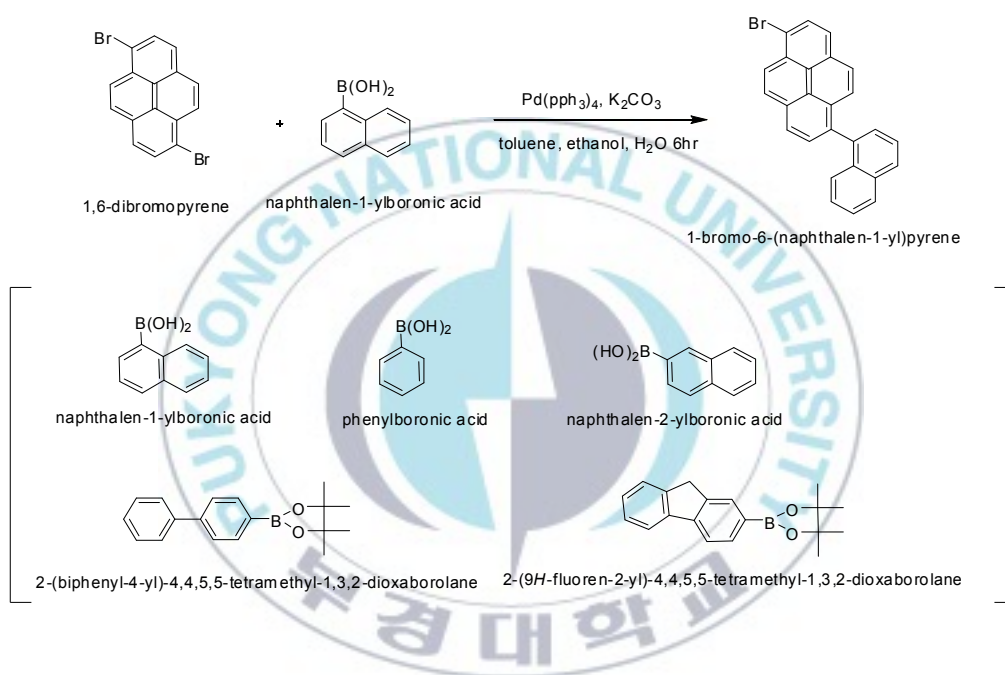


Scheme 10. Synthesis of blue dopant(BC8)



### 3-3. Blue host 재료 (NP, naphthyl pyrene 유도체) 합성

naphthyl pyrene 유도체를 합성하기 위하여 Scheme 11.과 같이 1,6-dibromopyrene에 Suzuki-Miyaura Coupling을 이용해 1번 위치에 naphthalen-1-ylboronic acid를 도입하고, 나머지 6번 위치에 boronic acid compound기 2종과 borate compound기 2종을 합성하여 NP(naphthyl pyrene)유도체를 합성하였다.

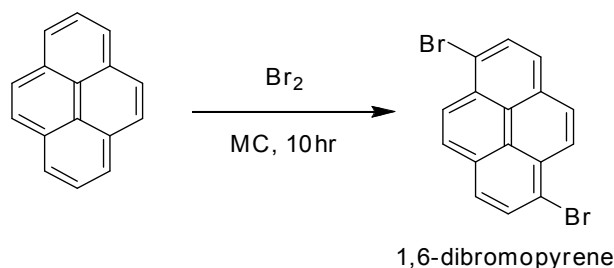


Scheme 11. Synthesis of blue hosts(naphthyl pyrene 유도체)

#### 3-3-1. 1,6-dibromopyrene 합성

1000ml three neck flask에 pyrene(20g, 0.0979mol)와 MC(200ml)를 넣고 실온에서 교반한다. Bromine(32.86g, 0.2056mol)을 MC(50ml)에 희석시켜 천천히 투입시킨다. 상온에서 10시간 동안 반응을 보낸다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 Sodium thiosulfate 포화 수용액(400ml)을 투입하여 30min 교반시킨 후 필터하여 흰색 결정 28.3g(98%)를 얻었다.(Yield:

87%)  $R_f=0.2$ (SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 3) mp. 220°C, HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 361.91, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>, found 362.06



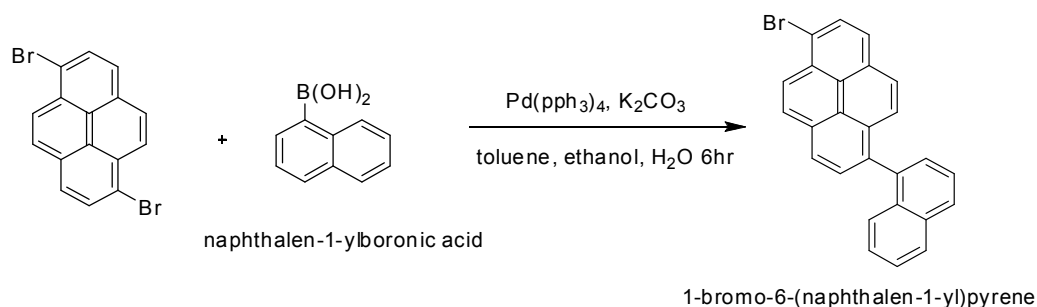
Scheme 12. Synthesis of 1,9-dibromopyrene

### 3-3-2. 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene 합성

500ml three neck flask에 N<sub>2</sub> gas를 주입 시킨 상태에서와 1,6-dibromopyrene(20g, 0.0552mol)과 naphthalen-1-ylboronic acid(6.65g, 0.0387mol) toluene(200ml) 넣고 110°C에서 1시간 동안 refluxe 교반 후 80도까지 하강 후 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.64g, 0.0006mol)을 넣고 30분 활성화 시킨다.

Potassium carbonate(22.90g, 0.1657mol)을 H<sub>2</sub>O(50ml)에 완전 용해 후에 투입하여 55°C에서 6시간 반응 시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터 한다. 단독 hexane으로 column 정제하여 결정 10.7g(98%)을 얻는다.(Yield 50%)  $R_f=0.25$  (SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 242°C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>): $\delta$ = 8.51-8.42(d, 1H), 8.32-8.30(d, 1H), 8.25-8.21(t, 2H), 8.09-7.93(m, 4H), 7.82-7.80(d, 1H), 7.68-7.63(t, 2H), 7.59-7.58(d, 1H), 7.51-7.47(t, 1H), 7.36-7.34(d, 1H), 7.29-7.27(d, 1H), 7.25-7.24(d, 1H) ppm., HRMS(m/z

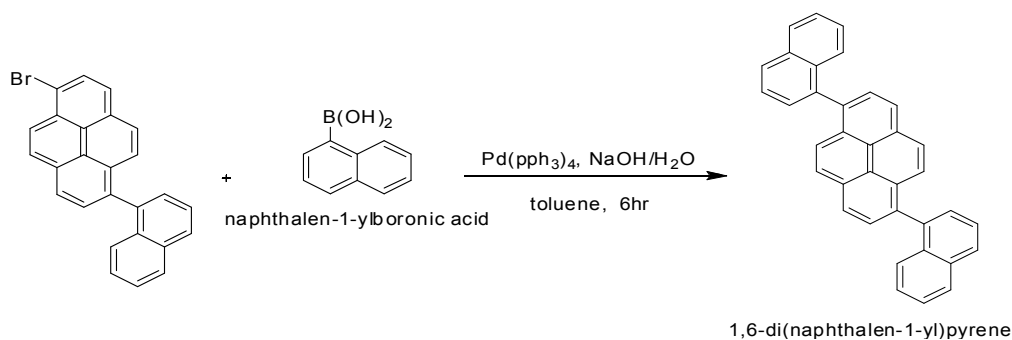
FAB<sup>+</sup>) 408.05, C<sub>26</sub>H<sub>15</sub>Br, found 409.32



Scheme 13. Synthesis of naphthyl pyrene 1step

### 3-3-3. 1,6-di(naphthalen-1-yl)pyrene(NP1) 합성

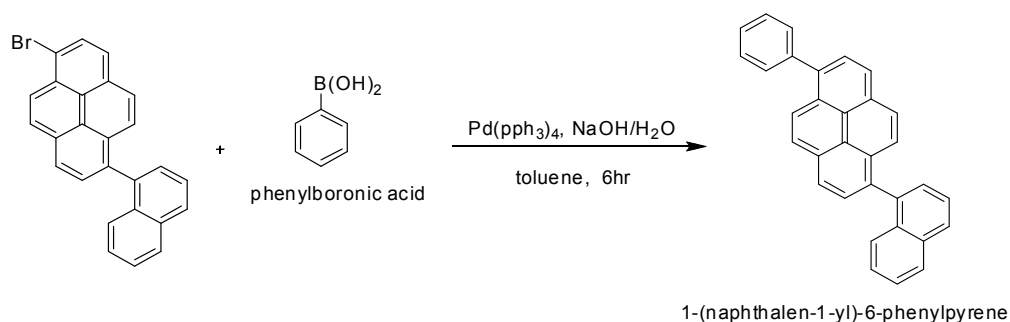
100ml three neck flask에 1,6-dibromopyrene(2g, 0.0055mol)과 toluene(20ml)을 넣고 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.13g, 0.0001mol)투입 후 90℃까지 승온 후에 1시간 동안 교반시킨 후에 naphthalen-1-ylboronic acid(2.09g, 0.0121mol)과 sodium hydroxide(0.88g, 0.0221mol)을 H<sub>2</sub>O(5ml)에 녹여서 투입 후 90℃에서 반응시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축 시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터를 통해 나온 결정 흰색 결정 1.8g(97%) 얻었다. (Yield 72%) R<sub>f</sub>=0.2(SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 315.5℃, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.02-8.00(d, 2H), 7.98-7.94(m, 8H), 7.71-7.62(m, 6H), 7.51-7.49(d, 3H), 7.39-7.38(d, 3H), ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 454.17, C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>, found 454.56



Scheme 14. Synthesis of naphthyl pyrene (NP1)

### 3-3-4. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP2) 합성

100ml three neck flask에 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(2g, 0.0055mol)과 toluene(20ml)을 넣고 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.11g, 0.0001mol)투입 후 90°C까지 승온 후에 1시간 동안 교반시킨 후에 phenylboronic acid(0.66g, 0.0054mol)과 sodium hydroxide(0.59g, 0.0147mol)을 H<sub>2</sub>O(5ml)에 녹여서 투입 후 90°C에서 반응시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축 시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터를 통해 나온 결정 노랑색 결정 1.22g(93%) 얻었다. (Yield 62%) R<sub>f</sub>=0.3(SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 173.5°C, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.29-8.23(m, 2H), 8.21-8.16(d, 1H), 8.11-8.09(d, 1H), 8.05-7.98(m, 4H), 7.72-7.56(m, 7H), 7.52-7.48(t, 2H), 7.41-7.38(d, 1H), 7.30-7.24(m, 1H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 404.16, C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>, found 404.50

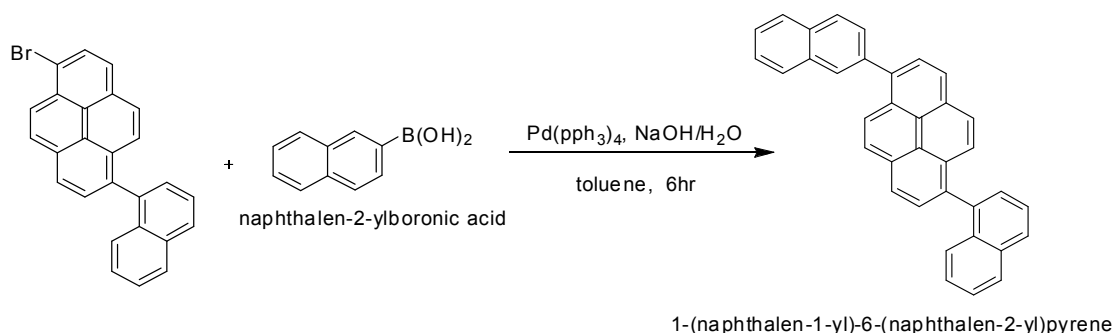


Scheme 15. Synthesis of naphthyl pyrene (NP2)

### 3-3-5. 1-(naphthalen-1-yl)-6-(naphthalen-2-yl)pyrene(NP3) 합성

100ml three neck flask에 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(2g, 0.0055mol)과 toluene(20ml)을 넣고 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.11g, 0.0001mol)투입 후 90℃까지 승온 후에 1시간 동안 교반시킨 후에 naphthalen-2-ylboronic acid(0.92g, 0.0054mol)과 sodium hydroxide(0.59g, 0.0147mol)을 H<sub>2</sub>O(5ml)에 녹여서 투입 후 90℃에서 반응시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축 시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터를 통해 나온 결정 노랑색 결정 1.48g(92%) 얻었다. (Yield 67%) R<sub>f</sub>=0.35(SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 257.1℃, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.27-8.25(d, 2H), 8.23-8.19(d, 1H), 8.11-7.91(m, 10H), 7.80-7.78(d, 1H), 7.69-7.62(m, 3H), 7.59-7.56(t, 2H), 7.51-7.47(t, 1H), 7.40-7.37(d, 1H), 7.29-7.24(m, 1H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 454.17, C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>, found 454.56

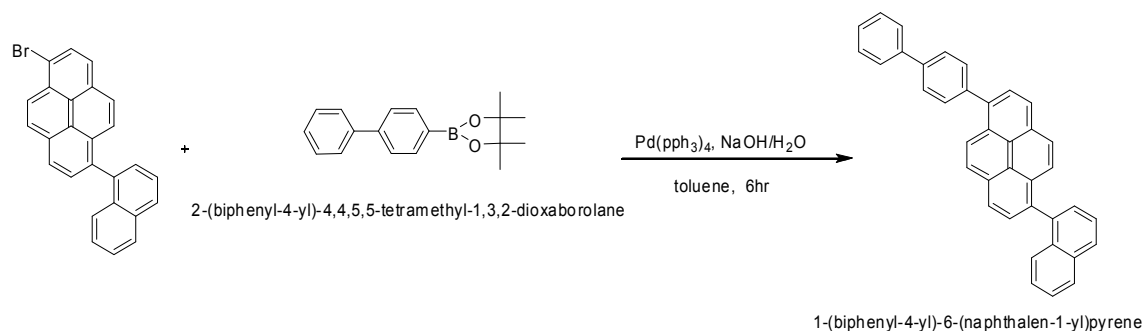




Scheme 16. Synthesis of naphthyl pyrene (NP3)

### 3-3-6. 1-(biphenyl-4-yl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP4) 합성

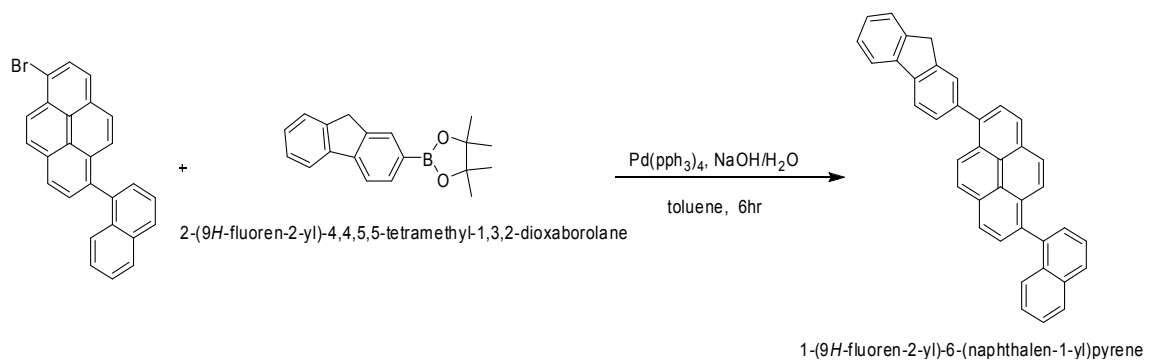
100ml three neck flask에 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(2g, 0.0055mol)과 toluene(20ml)을 넣고 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.11g, 0.0001mol)투입 후 90℃까지 승온 후에 1시간 동안 교반시킨 후에 2-(biphenyl-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1.51g, 0.0054mol)과 sodium hydroxide (0.59g, 0.0147mol)을 H<sub>2</sub>O(5ml)에 녹여서 투입 후 90℃에서 반응시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축 시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터를 통해 나온 결정 노랑색 결정 1.82g(93%) 얻었다. (Yield 77%) R<sub>f</sub>=0.35(SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 191℃, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.34-8.31(d, 1H), 8.28-8.26(d, 1H), 8.20-8.17(d, 1H), 8.14-8.11(d, 1H), 8.06-7.98(m, 4H), 7.92-7.90(d, 1H), 7.82-7.81(d, 2H), 7.69-7.62(m, 3H), 7.54-7.48(m, 3H), 7.43-7.39(t, 2H), 7.30-7.24(t, 1H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 480.19, C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>, found 480.60



Scheme 17. Synthesis of naphthyl pyrene (NP4)

### 3-3-7. 1-(9H-fluoren-2-yl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP5) 합성

100ml three neck flask에 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(2g, 0.0055mol)과 toluene(20ml)을 넣고 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.11g, 0.0001mol)투입 후 90℃까지 승온 후에 1시간 동안 교반시킨 후에 2-(9H-fluoren-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(1.57g, 0.0054mol)과 sodium hydroxide (0.59g, 0.0147mol)을 H<sub>2</sub>O(5ml)에 녹여서 투입 후 90℃에서 반응시킨다. TLC를 이용해 반응을 확인 후 실온까지 냉각 후에 celite filter 후 여액을 농축 시킨 후 EA/H<sub>2</sub>O 유기층 분리시키고 Magnesium sulfate를 이용해 수분을 제거해주고 다시 농축 시켜 methanol을 이용해 결정을 생성하고 필터를 통해 나온 결정 노랑색 결정 2.1g(97%) 얻었다. (Yield 86%) R<sub>f</sub>=0.40(SiO<sub>2</sub> MC : Hexane = 1 : 10), mp. 243.4℃, <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>):δ= 8.28-8.26(d, 1H), 8.22-8.11(m, 3H), 8.04-7.96(m, 5H), 7.91-7.88(d, 1H), 7.77-7.61(m, 8H), 7.56-7.47(m, 3H), 7.39-7.24(m, 3H) ppm., HRMS(m/z FAB<sup>+</sup>) 492.19, C<sub>39</sub>H<sub>24</sub>, found 492.61



Scheme 18. Synthesis of naphthyl pyrene (NP5)



### 3-4. 합성물의 분석 및 측정

#### 3-4-1. $^1\text{H}$ NMR 스펙트럼

합성한 물질을 정제한  $\text{CDCl}_3$  용해하여 0.45 filter를 사용하여 여과 하였다. 400MHz  $^1\text{H}$ NMR 스펙트럼(JNM ECP-400 JEOL, Japan)을 이용하여 측정된 스펙트럼에서 벤젠 고리의 proton, alkyl group의 proton 등 각각의 고리에 결합된 봉우리의 면적비와 화학적 이론값을 통하여 구조를 확인 하였다.  $^1\text{H}$ NMR 결과는 Appendix에 수록하였다.

#### 3-5-2. DSC(Differential Scanning Calorimetry)

합성한 시료 3mg을 aluminum PAN에 담고, 압축기를 사용하여 압축한 다음, DSC 60(SHIMATSU Co., Ltd)을 사용하여 승온 속도  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$  분위기에서 DSC를 측정하였다.

#### 3-4-3. 광학적 특성평가

UV/Vis Absorption 스펙트럼 및 PL(형광 분석 스펙트럼)은 UV 분광광도계(M-3150, SHIMATSU Co, Ltd), Fluorescence Spectrophotometer(F-4500 HITACHI Co, Ltd)를 사용하여 측정하였다. 시료 용액(Solution)은 합성물 1mg을 정제된 MC(Dichloromethane) 5ml에 용해하여 사용하여 흡광도 및 발광특성을 측정하였다.

#### 3-4-4. 순환 전압 전류 (Cyclic Voltammetry) 측정

각 합성물의 Cyclic voltammetry는 WPG-200 (WonA-tech Co., Ltd)을 사용하여 측정하였으며, 작업 전극으로 Pt Wire를 기준 전극으로는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  전극(in 3M NaCl)을, 보조 전극으로 Au wire를 사용하고, Scan rate  $100 \text{ mV}/\text{s}$ 에서 측정하였다. 전해질로는 tetrabutylammoniumhexafluoro

rophosphate(98%)를 정제된  $\text{CH}_3\text{CN}$ 용액에 녹여 0.1M 용액을 만들어 사용하였다. 그리고 Ag/AgCl 기준전극에 대한 전위 보정으로 사용한 0.001M의 ferrocene을 사용하였다.



## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 유기 발광재료의 합성

본 연구에서는 blue dopant의 경우는 chrysene을 host재료의 경우는 pyrene을 모체로 사용한 합성연구에서 고내열성, 고휘도, 고색 순도등 발광재료로서의 좋은 특성을 나타내기 위한 치환기로서 쓰였다.<sup>(18-22)</sup>

BC1~8를 합성하기 위하여 bromine을 사용하여 할로젠 첨가 반응을 하였다. 그리고 공유 전자쌍이 있는 Nitrogen을 도입하기 위하여 Buchwald-Hartwing amination으로 3급 amination을 진행하여 BC1~8까지 방향족 화합물 합성을 하였다.<sup>(23-27)</sup> 이 반응에서 대표적으로 사용한 촉매는 Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0)(99%)을 사용하였고, proton을 잡아 주기위해 Potassium tert-butoxide(98%)을 사용하였고, ligand의 경우는 tri-tert-butylphosphine in toluene을 사용하였다.

NP1~5합성하기 위해서 bromine을 사용해 할로젠첨가 반응을 진행한 후 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)을 촉매로 사용하고 Potassium carbonate를 염기로 사용해 1번 위치의 bromide만 Suzuki-Miyaura Coupling으로 합성한 후 나머지 bromide 여러 작용기를 이용해 촉매로는 Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)을 사용하고, boronic acid와 borate를 잡아 주기 위한 염기로 Sodium hydroxide를 사용하여 반응을 진행하였다.<sup>(28-33)</sup>

## 4-2. 유기 발광재료 분광특성

합성한 물질의 광학적 특성을 알아보기 위해 MC solution을 사용하여 UV/Vis. absorption와 fluorescence spectrum을 측정 하였다. UV/Vis. absorption의 결과는 광 흡수가 일어나기 시작하는 부분에서 그래프의 기울기가 급격하게 변함을 알 수 있는데, 이는 물질내의 전자가 외부로부터 빛을 흡수하여 바닥상태에서 들뜬 상태로 전하가 이동함을 의미하며 전하가 흡수한 에너지 크기는 폴라론(Polaron)의 에너지 밴드 갭에 해당한다.

합성물들은 구조적으로 비대칭 구조를 가지며,  $\pi$  orbital과  $\pi^*$  orbital로 양분되어 있다.  $\pi$  orbital과  $\pi^*$  orbital에 의해 생성된 각각의 band는 겹치지 않고, 일정한 간격의 에너지 차이(band gap)를 가지므로 이들 사이에서 band to band transition의 양상을 나타낸다. 각 합성물의 형광 스펙트럼은 UV/Vis. absorption에서의 최대 흡수 파장을 조사하여 측정 하였다. 흡수, 발광 스펙트럼을 이용하여 Cut off wavelenth와 eV(Band gap)값을 구하였다.

#### 4-2-1. N<sup>6</sup>,N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>,N<sup>12</sup>-tetraphenylchrysene-6,12-diamine(BC1)의 분광특성

Figure 13에 BC1의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC1 solution의 분광특성은 Table 1.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi$ - $\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 269nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 269nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 478nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC1 solution의 Cut off wavelength는 466nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

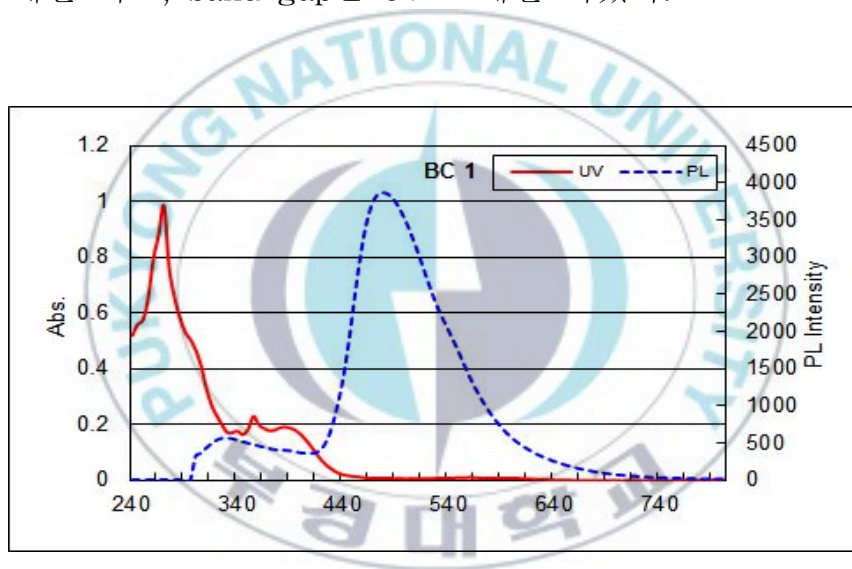


Figure 13. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC1 in the MC solution

Table 1. Spectral characteristics of BC1 in the MC solution

Sample Name		BC1
Solution	Abs. (nm)	269
	PL (nm)	478
	Cut off wavelength	466
	Band gap(eV)	2.66



#### 4-2-2. N<sup>6</sup>,N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>,N<sup>12</sup>-tetrap-tolylchrysene-6,12-diamine(BC2)의 분광특성

Figure 14에 BC2의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC2 solution의 분광특성은 Table 2.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 269nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 269nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 502.4nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC2 solution의 Cut off wavelength는 462nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

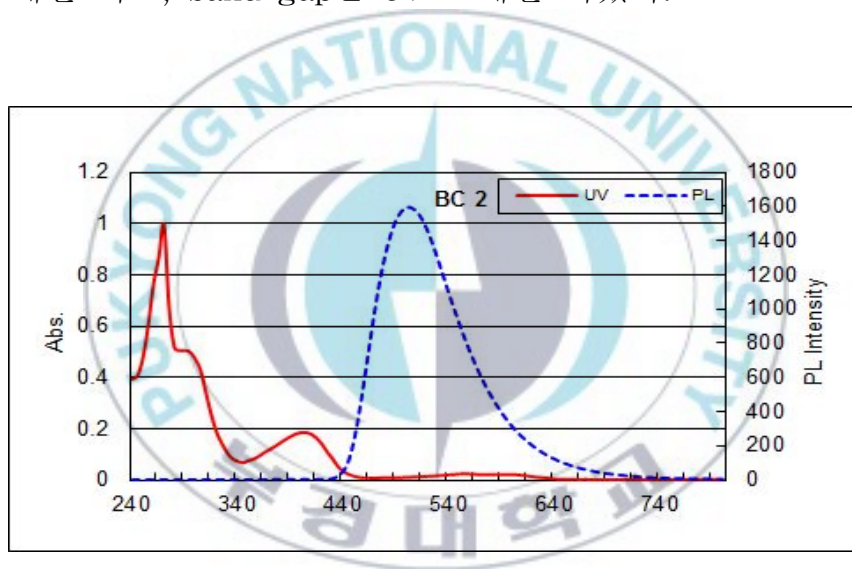


Figure 14. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC2 in the MC solution

Table 2. Spectral characteristics of BC2 in the MC solution

Sample Name		BC2
Solution	Abs. (nm)	269.0
	PL (nm)	502.4
	Cut off wavelength	462
	Band gap(eV)	2.68

4-2-3. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-di(naphthalen-2-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-diamine(BC3)의 분광특성

Figure 15에 BC3의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC3 solution의 분광특성은 Table 3.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 271nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 271nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 495nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC3 solution의 Cut off wavelength는 448nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

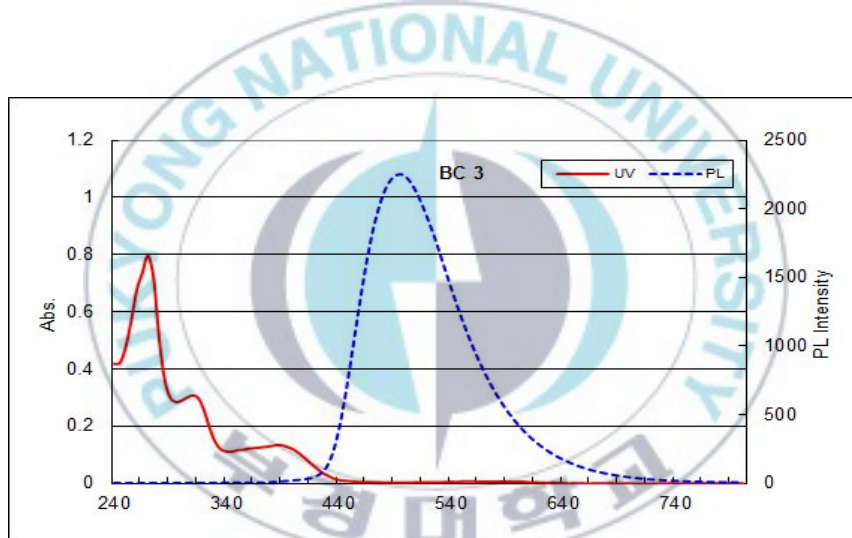


Figure 15. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC3 in the MC solution

Table 3. Spectral characteristics of BC3 in the MC solution

Sample Name		BC3
Solution	Abs. (nm)	271.0
	PL (nm)	495.0
	Cut off wavelength	448
	Band gap(eV)	2.77

4-2-4. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-di(naphthalen-1-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-diamine(BC4)의 분광특성

Figure 16에 BC4의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC4 solution의 분광특성은 Table 4.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 267nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 267nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 481.8nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC4 solution의 Cut off wavelength는 443nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

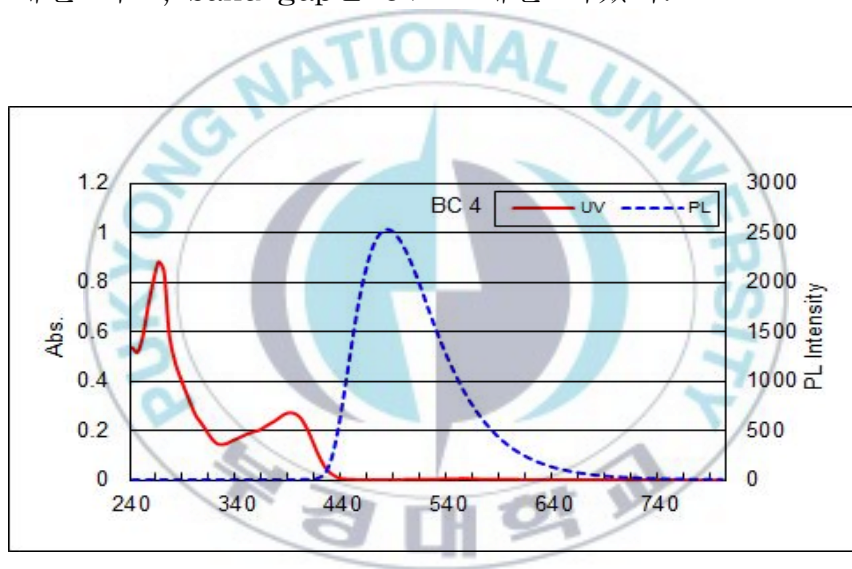


Figure 16. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC4 in the MC solution

Table 4. Spectral characteristics of BC4 in the MC solution

Sample Name		BC4
Solution	Abs. (nm)	267.0
	PL (nm)	481.8
	Cut off wavelength	443
	Band gap(eV)	2.80

4-2-5. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-di(biphenyl-4-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-dia  
mine(BC5)의 분광특성

Figure 17에 BC5의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC5 solution의 분광특성은 Table 5.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi$ - $\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 269nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 269nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 478.8nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC5 solution의 Cut off wavelength는 465nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

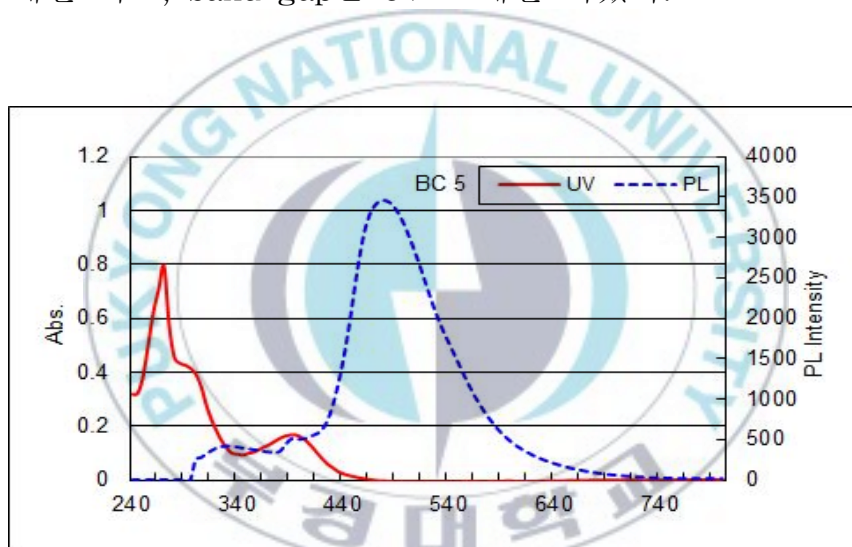


Figure 17. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC5  
in the MC solution

Table 5. Spectral characteristics of BC5 in the MC solution

Sample Name		BC5
Solution	Abs. (nm)	267.0
	PL (nm)	478.8
	Cut off wavelength	465
	Band gap(eV)	2.67

4-2-6. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-di(phenanthren-2-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenylchrysene-6,12-diamine(BC6)의 분광특성

Figure 18에 BC6의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC6 solution의 분광특성은 Table 6.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi$ - $\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 271nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 271nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 491.6nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC6 solution의 Cut off wavelength는 465nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

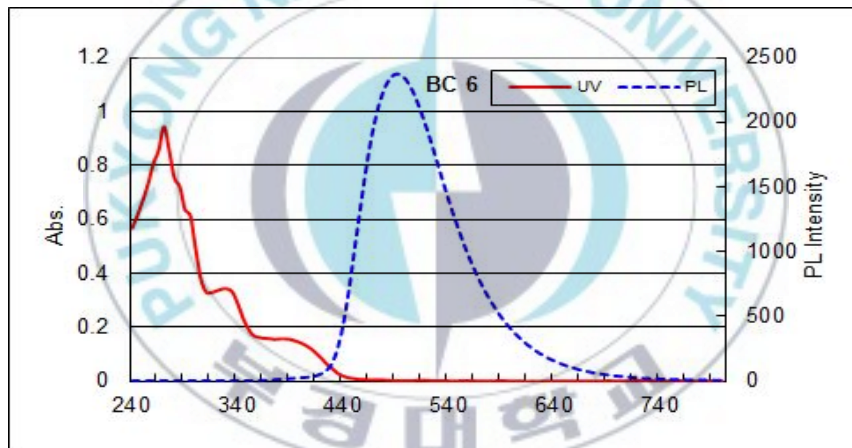


Figure 18. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC6 in the MC solution

Table 6. Spectral characteristics of BC6 in the MC solution

Sample Name		BC6
Solution	Abs. (nm)	271.0
	PL (nm)	491.6
	Cut off wavelength	447
	Band gap(eV)	2.78

4-2-7. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenyl chrysene-6,12-diamine(BC7)의 분광특성

Figure 19에 BC7의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC7 solution의 분광특성은 Table 7.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi$ - $\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 270nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 270nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 506.8nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC7 solution의 Cut off wavelength는 473nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

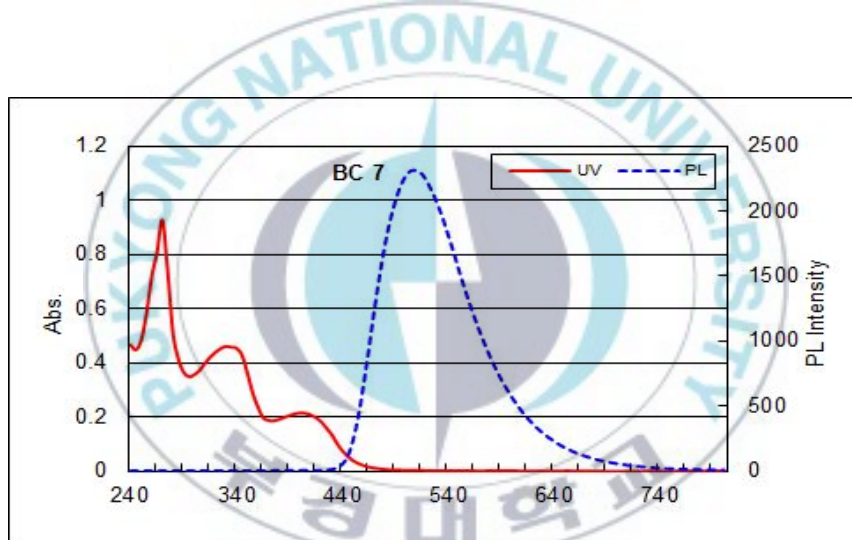


Figure 19. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC7 in the MC solution

Table 7. Spectral characteristics of BC7 in the MC solution

Sample Name		BC7
Solution	Abs. (nm)	270.0
	PL (nm)	506.8
	Cut off wavelength	473
	Band gap(eV)	2.62

4-2-8. N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-bis(9,9-dimethyl-9H-fluoren-3-yl)-N<sup>6</sup>,N<sup>12</sup>-diphenyl chrysene-6,12-diamine(BC8)의 분광특성

Figure 20에 BC8의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. BC8 solution의 분광특성은 Table 8.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 271nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 271nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 508.6nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 BC8 solution의 Cut off wavelength는 459nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

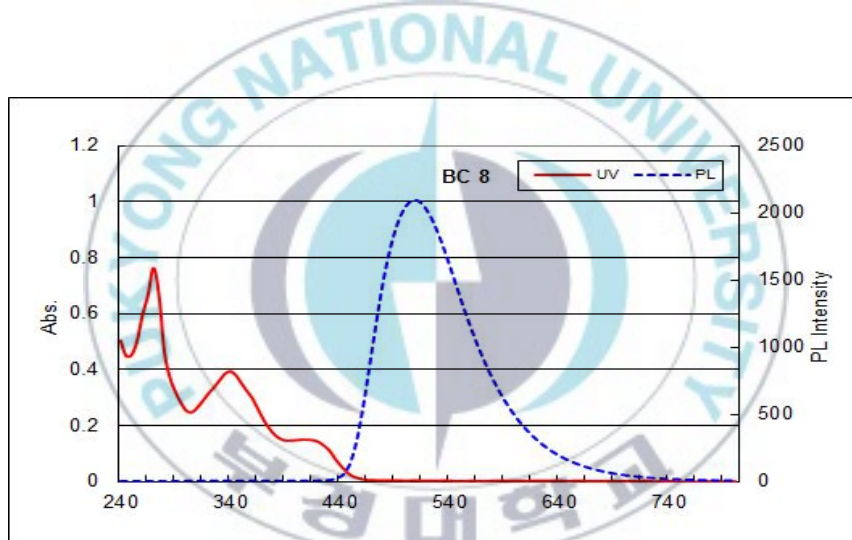


Figure 20. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of BC8 in the MC solution

Table 8. Spectral characteristics of BC8 in the MC solution

Sample Name		BC8
Solution	Abs. (nm)	271.0
	PL (nm)	508.6
	Cut off wavelength	459
	Band gap(eV)	2.70

#### 4-2-9. 1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP1) 의 분광특성

Figure 21에 NP1의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. NP1 solution의 분광특성은 Table 9.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 352nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 352nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 441.4nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 NP1 solution의 Cut off wavelength는 399nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

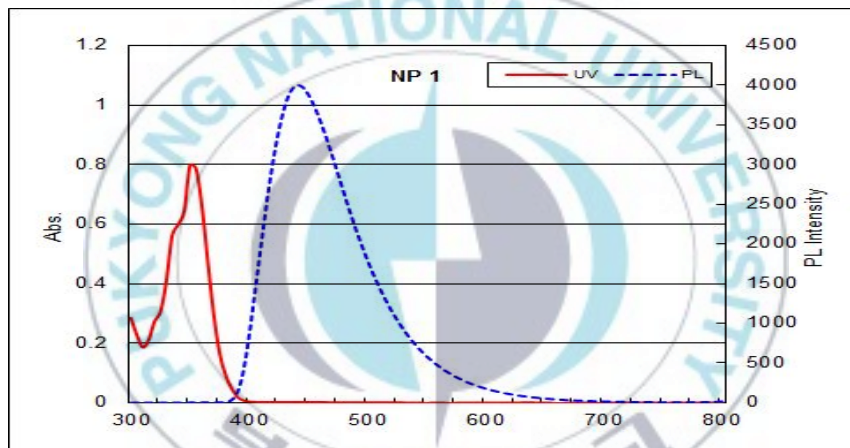


Figure 21. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP1 in the MC solution

Table 9. Spectral characteristics of NP1 in the MC solution

Sample Name		NP1
Solution	Abs. (nm)	352.0
	PL (nm)	441.4
	Cut off wavelength	399
	Band gap(eV)	3.11



#### 4-2-10. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP2)의 분광특성

Figure 22에 NP2의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. NP2 solution의 분광특성은 Table 10.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 354nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 354nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 436.8nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 NP2 solution의 Cut off wavelength는 397nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

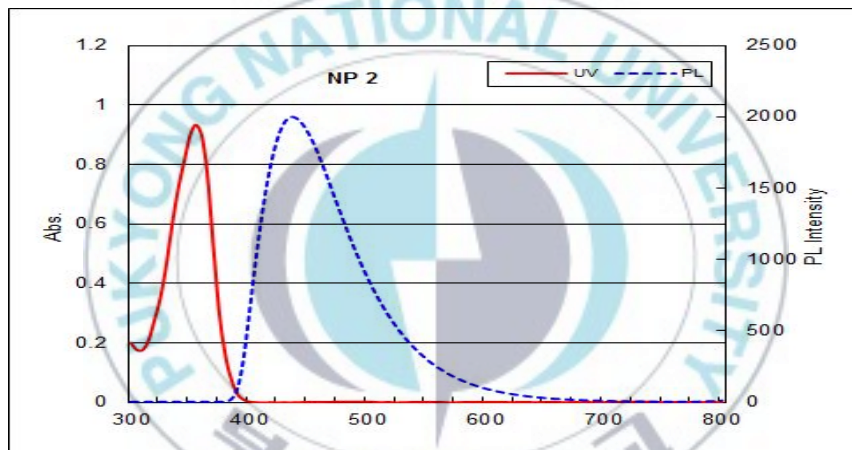


Figure 22. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP2 in the MC solution

Table 10. Spectral characteristics of NP2 in the MC solution

Sample Name		NP2
Solution	Abs. (nm)	354
	PL (nm)	436.8
	Cut off wavelength	397
	Band gap(eV)	3.13

#### 4-2-11. 1-(naphthalen-1-yl)-6-(naphthalen-2-yl)pyrene(NP3)의 분광특성

Figure 23에 NP3의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. NP3 solution의 분광특성은 Table 11.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 358nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 358nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 451.2nm에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 NP3 solution의 Cut off wavelength는 409nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

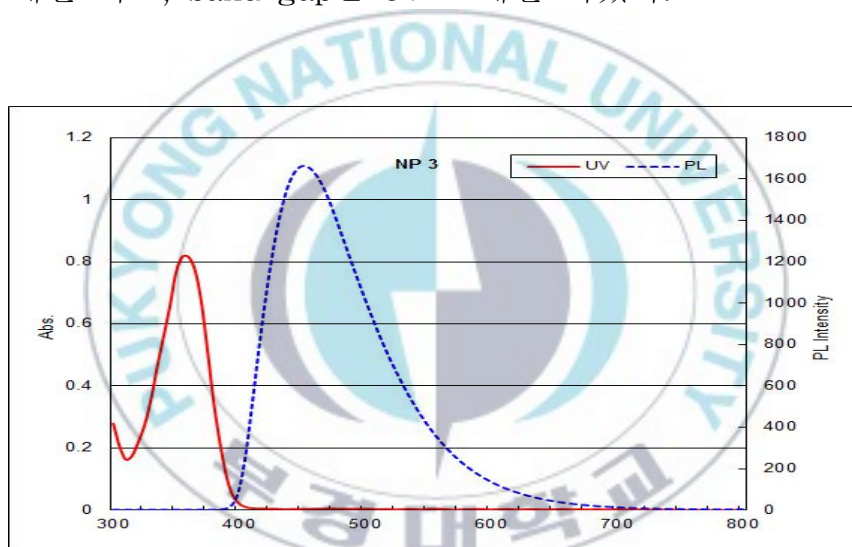


Figure 23. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP3 in the MC solution

Table 11. Spectral characteristics of NP3 in the MC solution

Sample Name		NP3
Solution	Abs. (nm)	358
	PL (nm)	451.2
	Cut off wavelength	409
	Band gap(eV)	3.03

#### 4-2-12. 1-(naphthalen-1-yl)-6-phenylpyrene(NP4)의 분광특성

Figure 24에 NP4의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. NP4 solution의 분광특성은 Table 12.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 357nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 357nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 447.0m에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 NP4 solution의 Cut off wavelength는 408nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

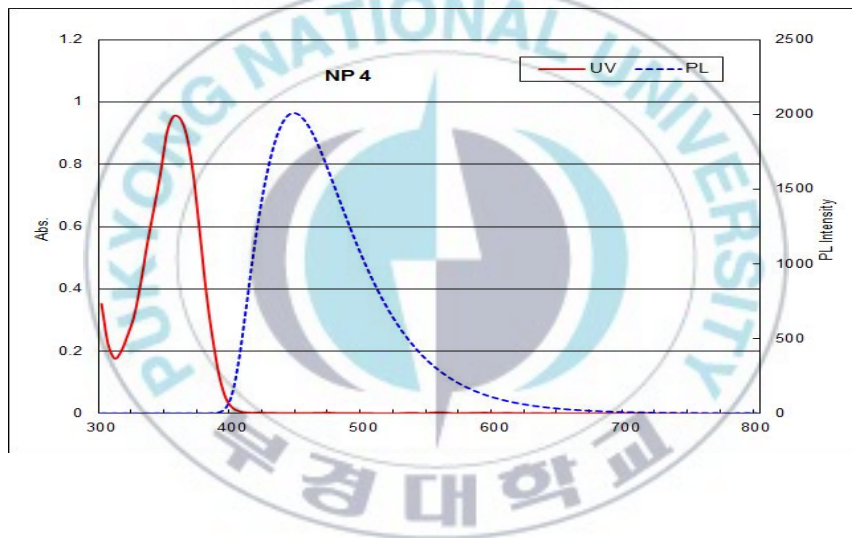


Figure 24. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP4 in the MC solution

Table 12. Spectral characteristics of NP4 in the MC solution

Sample Name		NP4
Solution	Abs. (nm)	357
	PL (nm)	447.0
	Cut off wavelength	408
	Band gap(eV)	3.04

4-2-13. 1-(9H-fluoren-2-yl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene(NP5)의  
분광특성

Figure 25에 NP5의 UV/Vis. absorption, PL spectrum 측정 결과를 나타내었다. NP5 solution의 분광특성은 Table 13.에서 보는 바와 같이 UV 흡수 Spectrum에서 최대  $\pi-\pi^*$  transition(Abs  $\lambda_{max}$ )이 357nm에서 나타났다. 최대 흡수 파장인 357nm에서 excitation 시킨 PL 발광 spectrum을 측정한 결과 blue 영역인 440.0m에서 최대 발광 peak가 나타났다. UV와 PL spectrum 데이터를 바탕으로 NP5 solution의 Cut off wavelength는 408nm로 계산 되고, band gap은 eV로 계산 되었다.

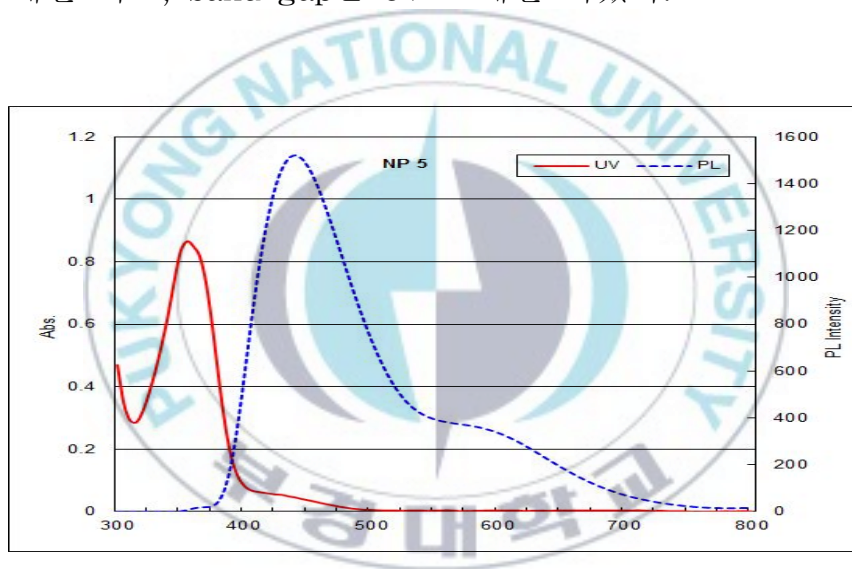


Figure 25. UV/Vis. absorption and photoluminescence spectra of NP5  
in the MC solution

Table 13. Spectral characteristics of NP5 in the MC solution

Sample Name		NP5
Solution	Abs. (nm)	357.0
	PL (nm)	440.0
	Cut off wavelength	408
	Band gap(eV)	3.04

#### 4-3. Host에 dopant 도핑 시 분광특성

합성한 host/dopant 재료 중 에너지 전달 효과가 가장 적합할 것으로 예상 되는 host 재료 NP1, NP3, NP5에 dopant 재료 BC1, BC5, BC7, BC8 을 doping하여 광학적 특성을 측정 하였다. 시료는 host 재료에서 dopant 재료를 10% 혼합하여 PL spectrum을 측정하였다. Figure 26, 27에서 BC1, 5, 7, 8 모두 doping시에 host(NP1)의 발광 파장은 약하게 나타났으며, 에너지 전달이 잘 이루어져 단일 BC1, 5, 7, 8의 최대 발광 파장인 478nm, 478.8nm, 506.8nm, 508.6nm와 유사한 482.4nm, 479.6nm, 503.4nm, 501.6nm로 각각 나타났다.

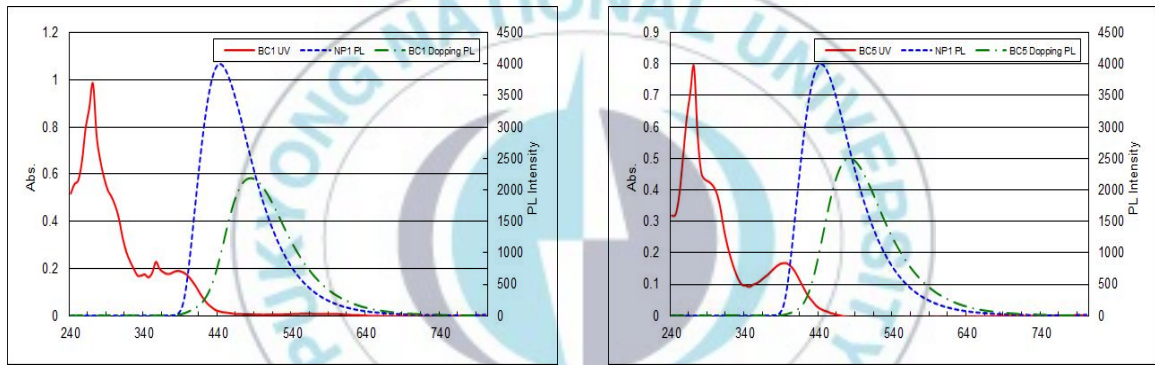


Figure 26. Photoluminescence spectra of NP1 MC solution with BC1, BC5 concentration(10wt%)

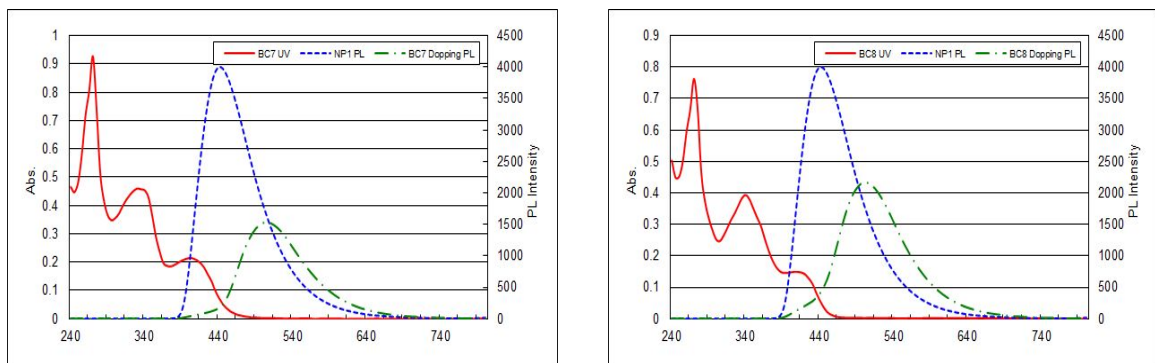


Figure 27. Photoluminescence spectra of NP1 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%)

Figure 28, 29에서 host(NP3)에 BC1, 5, 7, 8 모두 doping시에 host(NP3)의 발광 파장 또한 약하게 나타났으며, 에너지 전달이 잘 이루어져 단일 BC1, 5, 7, 8의 최대 발광 파장인 478nm, 478.8nm, 506.8nm, 508.6nm와 유사한 475.2nm, 480nm, 504.8nm, 505nm로 각각 나타났다.

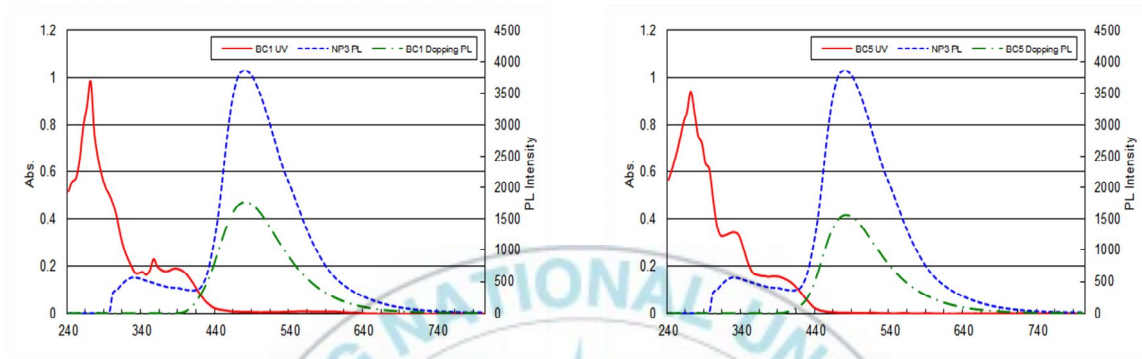


Figure 28. Photoluminescence spectra of NP3 MC solution with BC1, BC5 concentration(10wt%)

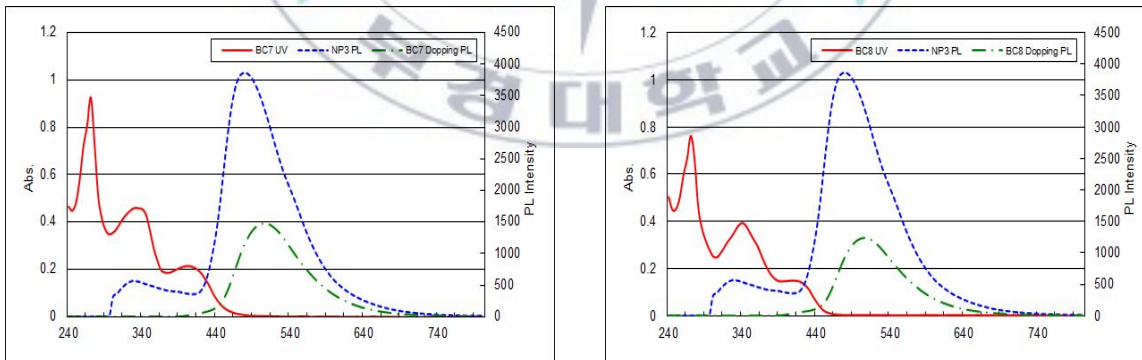


Figure 29. Photoluminescence spectra of NP3 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%)

Figure 30, 31에서 host(NP5)에 BC1, 5, 7, 8 모두 doping시에 host(NP5)의 발광 파장d역시 약하게 나타났으며, 에너지 전달이 잘 이루어져 단일 BC1, 5, 7, 8의 최대 발광 파장인 478nm, 478.8nm, 506.8nm, 508.6nm와 유사한 486.8nm, 485nm, 506.2nm, 505.8nm로 각각 나타났다.

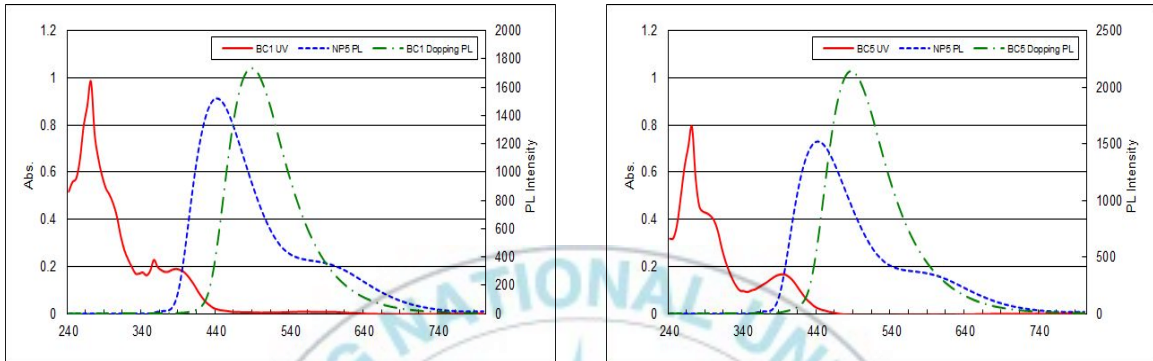


Figure 30. Photoluminescence spectra of NP5 MC solution with BC1, BC5 concentration(10wt%)

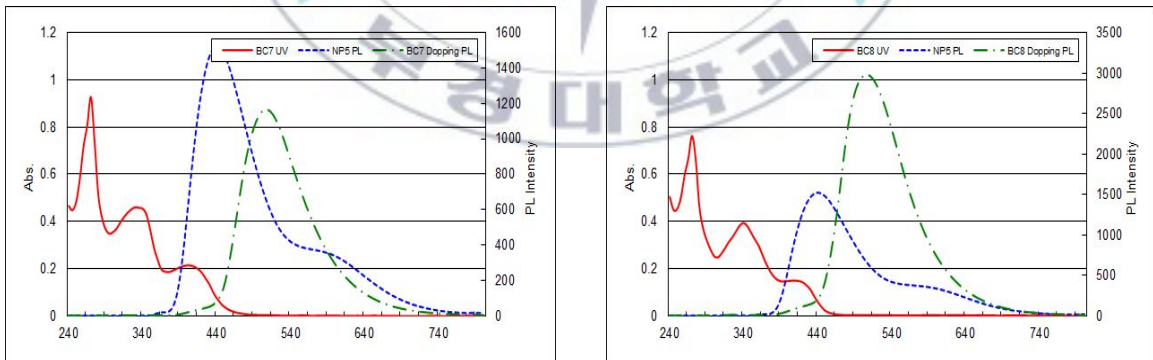


Figure 31. Photoluminescence spectra of NP5 MC solution with BC7, BC8 concentration(10wt%)

#### 4-4. 유기 화합물의 열적 안정성

Figure 28~30에 합성한 blue dopant(BC1~8)재료와 blue host(NP1~5)재료의 DSC 측정 결과를 나타냈다. Chrysene을 모체로 한 blue dopant재료 중에는 p-toluene기를 도입한 BC2 경우가 360°C로 가장 열적 안정성이 떨어지게 나타났으며, phenanthrene기를 도입한 BC6 경우에 400°C 이상으로 열적 안정성이 가장 뛰어난 모습을 보였다. Blue host재료의 경우에는 대칭구조를 가지는 NP1이 315°C 이상의 가장 높은 열안정성을 나타내었고, phenyl기를 도입한 NP2가 173°C로 가장 낮은 열안정성을 보였다.

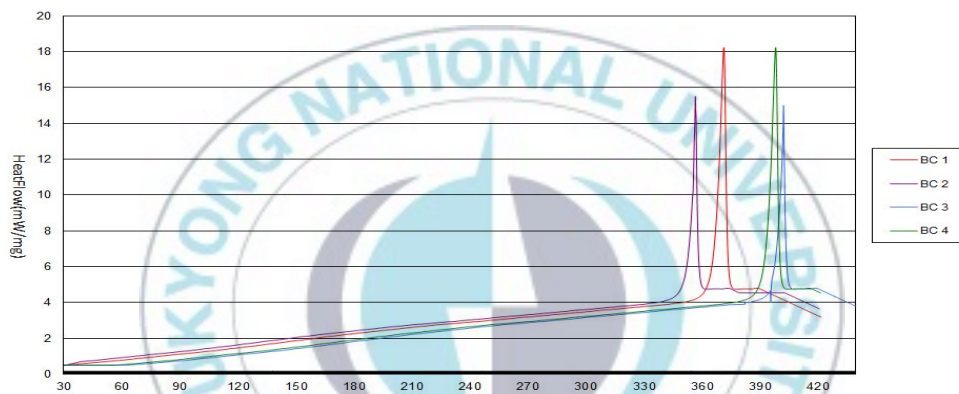


Figure 32. DSC Curves of BC(1, 2, 3, 4)

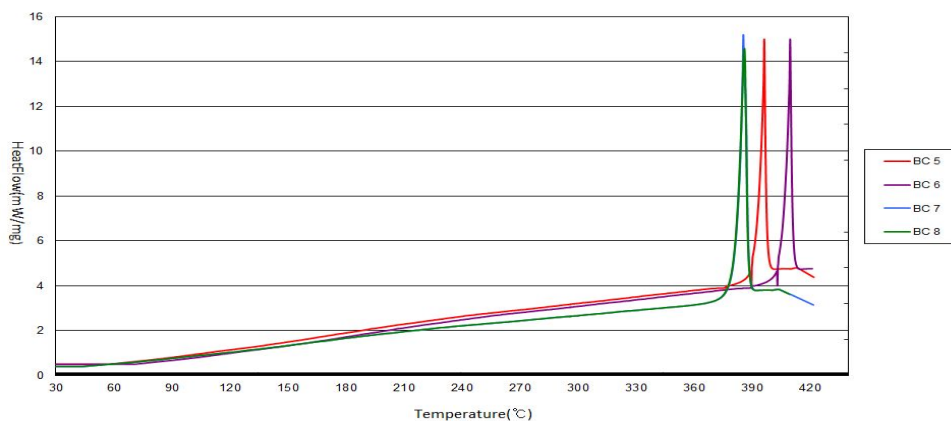


Figure 33. DSC Curves of BC(5, 6, 7, 8)



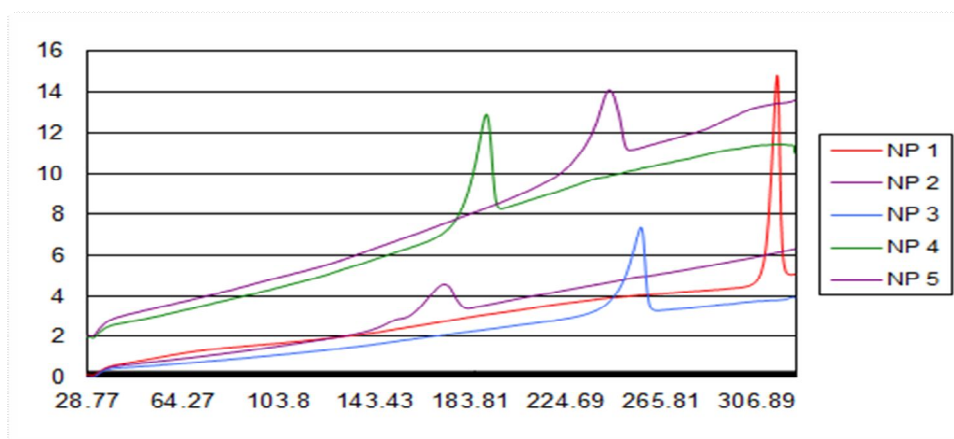


Figure 34. DSC Curves of NP(1, 2, 3, 4, 5)

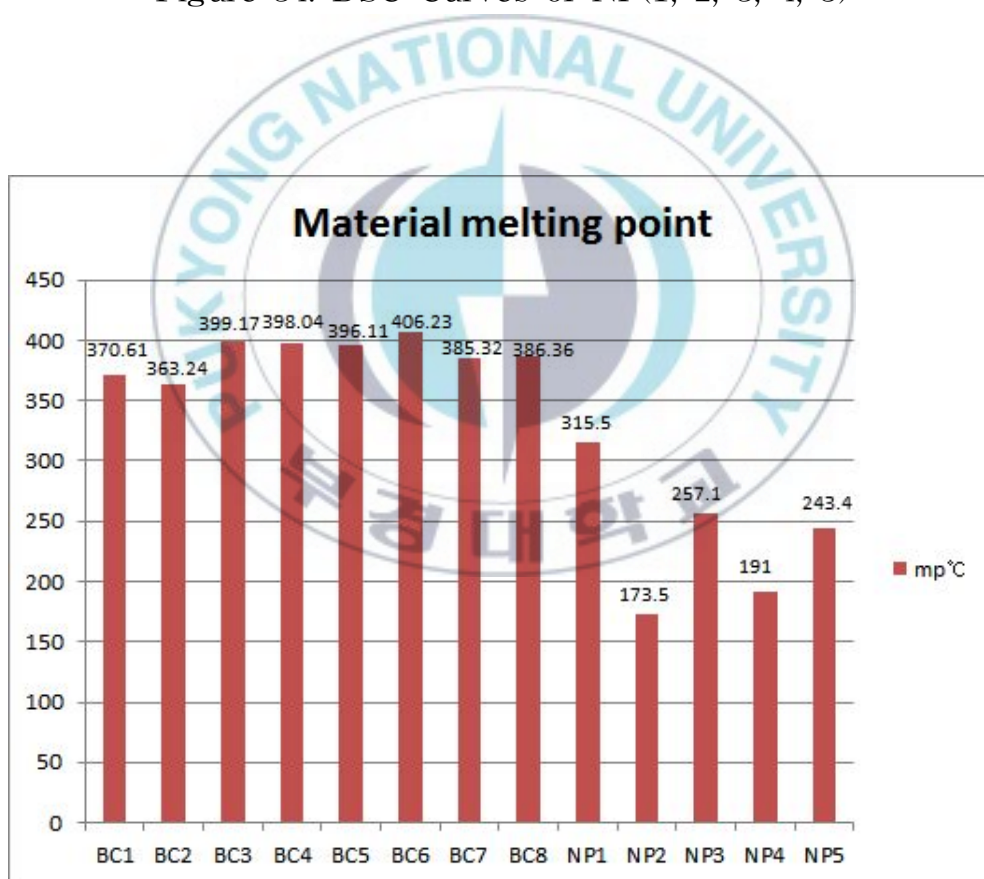


Figure 35. Comparison of blue emitting compounds by melting point

## 4-5. 유기발광재료의 전기적 특성

### 4-5-1. 순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry, CV)

순환전압-전류법은 화합물의 산화-환원 특성을 설명하거나, 산화-환원반응 메커니즘 연구 및 전극 반응과 경쟁하는 화학반응의 반응속도를 설명하는데 이용하는 전기화학 분석법 중의 하나이다. 전압을 변화시키면서 어느 영역에서 전류가 얻어지는데 그 점으로부터 과전압을 증가시키면 전류의 크기의 증가가 예상된다. 그러나 전류의 증가가 용질의 확산 속도보다 커지는 전위의 영역에 들어가면 확산 과정이 제한되어 전위를 더 증가시켜도 전류는 증가하지 않는다. 오히려 전극 주변으로 확산 층이 넓어지므로 농도의 기울기가 줄어들어서 전류 값이 일정한 부분이 나타나 정점에 이른 후에는 다시 전류가 줄어들게 된다.

Cyclic Voltammetry 측정을 통하여  $\pm 0.1\text{eV}$ 의 오차범위 이내에서 Figure 32(a)와 같이 산화가 시작되는 지점인  $[E_{\text{onset}}]^{\text{ox}}$  값을 사용하여 HOMO값 계산이 가능하다. Ag/AgCl 기준전극이 Ag/AgCl인 ACN 용액 내에서  $4.82\text{eV}$ 의 비교적 안정한 값을 가진다. 즉 합성한 유기 화합물에서 CV 측정에 의해 나온 값에  $4.82\text{eV}$ 를 합하여 HOMO값을 계산 할 수 있다. 이를 식으로 나타내면 다음 식(1) 과 같다. 또한 밴드 갭(band gap)은 Figure32(b)와 같이 UV/Vis absorption에서 흡수가 끝나는 지점(Cut off wavelength)의 값을 사용하여 계산 할 수 있다.<sup>(34)</sup> 마지막으로 LUMO값은 HOMO값과 밴드 갭 에너지 값을 합하여 구할 수 있다.

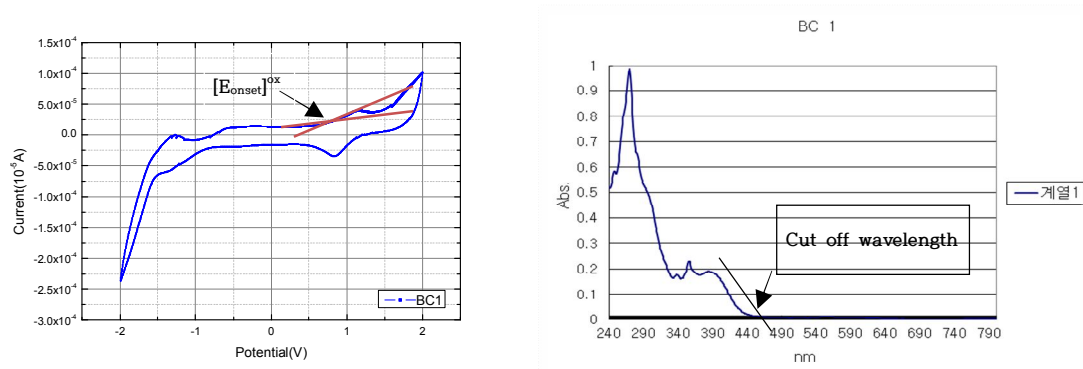


Figure 36. Cyclic voltammogram and UV/Vis absorption spectra BC1

측정한 Voltammogram은 Figure 32, Figure 33, Figure 35에 나타냈으며, HOMO, LUMO, band gap의 계산치는 Figure 34, Figure 36에 나타내었다. 이를 식으로 나타내면 다음 (1), (2), (3)과 같다.

$$E_{\text{HOMO}} = -([E_{\text{onset}}]^{\text{ox}} + 4.82)\text{eV} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Band gap energy}(E_g) = hc/\lambda \dots \dots \dots (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = E_{\text{HOMO}} + E_g \dots \dots \dots (3)$$

( $E_{\text{onset}}$  = onset potentials of the first oxidation wave determined by

cyclic voltammetry,  $h$  = Planks constant =  $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$

$C$  = Speed of light =  $3.0 \times 10^8 \text{m/s}$ ,  $\lambda$  = Cut off wavelength(nm))

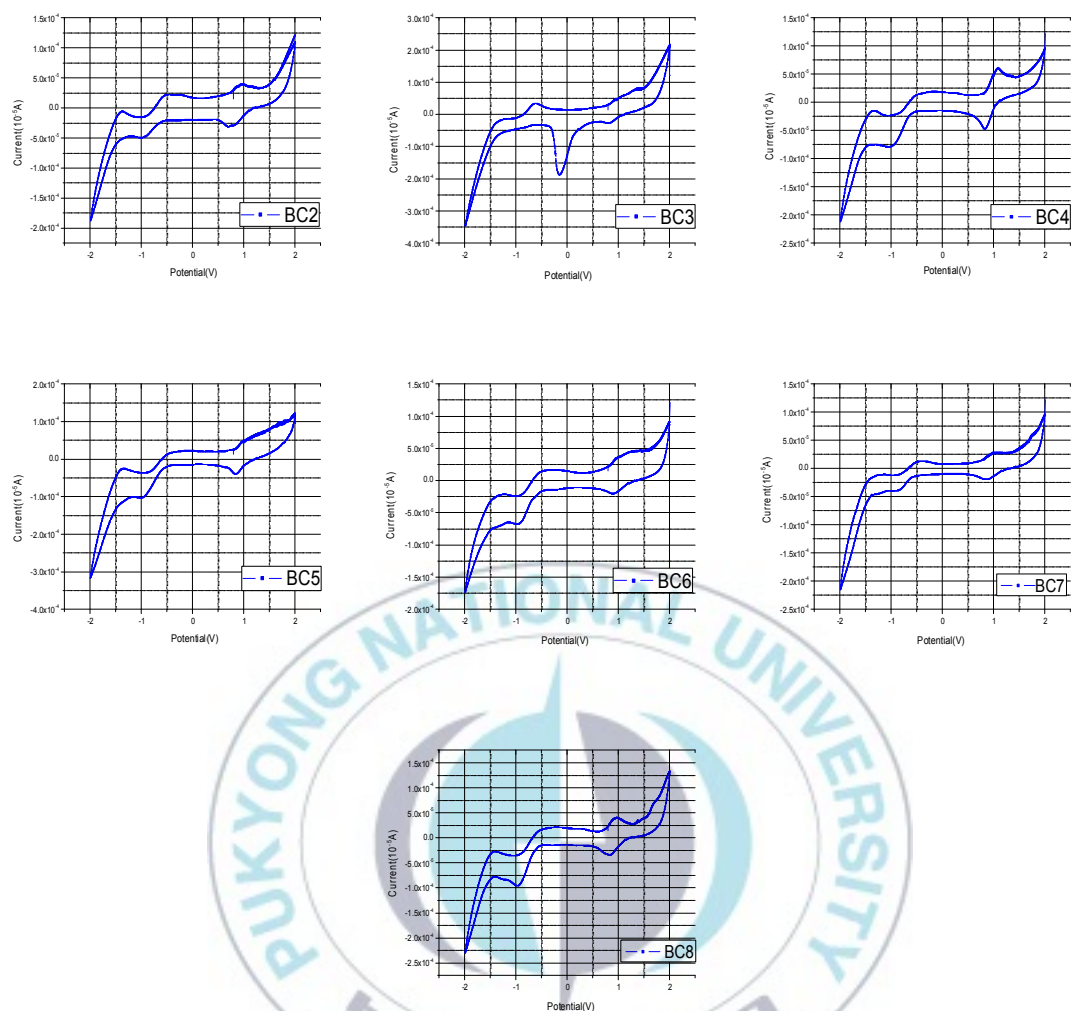


Figure 37. Cyclic voltammograms of blue dopant

sample	$E_{\text{onset}}$ (eV)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$E_g$ (eV)
BC1	0.731	-5.551	-2.891	2.66
BC2	0.737	-5.557	-2.877	2.68
BC3	0.712	-5.532	-2.762	2.77
BC4	0.906	-5.726	-2.926	2.8
BC5	0.862	-5.682	-3.012	2.67
BC6	0.797	-5.617	-2.837	2.78
BC7	0.745	-5.565	-2.945	2.62
BC8	0.693	-5.513	-2.813	2.7

Figure 38. Electrochemical potentials and energy level blue dopant

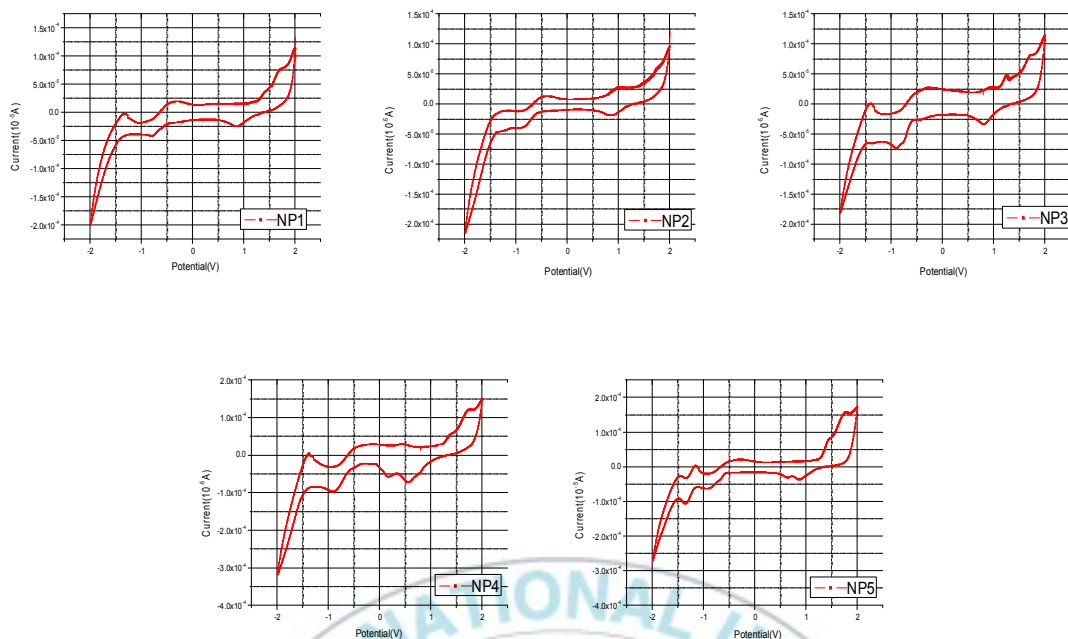


Figure 39. Cyclic voltammograms of blue dopant

sample	$E_{\text{onset}}$ (eV)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$E_g$ (eV)
NP1	1.358	-6.178	-3.068	3.11
NP2	1.297	-6.117	-2.987	3.13
NP3	1.285	-6.105	-3.075	3.03
NP4	1.291	-6.111	-3.071	3.04
NP5	1.307	-6.127	-3.087	3.04

Figure 40. Electrochemical potentials and energy level blue host

## 5. 결 론

본 연구에서는 chrysene을 중심으로 amine기 8개를 coupling 하여 3급 아민 형태의 blue dopant(BC) 8종과 pyrene을 중심으로 하여 방향족 치환기 8개를 도입한 blue host(NP) 5종을 합성하였다.

Blue dopant(BC) 8종의 경우 chrysene에 amine기를 도입하여 전자를 풍부하게 전달 할 수 있는 구조와 여러 방향족 치환기를 도입하여 열적안정성을 높일 수 있는 구조를 형성하였다. BC1, 2의 경우 phenyl기와 toly기를 도입하여 대칭구조 형태로 합성해 보았고, BC3, 4, 5, 6, 7, 8은 phenyl기와 다른 방향족 화합물들을 비대칭적으로 도입한 형태로 합성하였다.

그 결과 2급아민 phenyl기 기본구조에 대칭 형태인 phenyl과 biphenyl기가 치환된 BC1, 5가 478nm로 450nm에 가장 근접한 파장영역으로 색 순도가 높은 파장대를 나타냈다. 열적 안정성의 경우는 phenanthrene기를 도입한 BC6의 경우가 가장 높은 열적 안정성을 보였다.

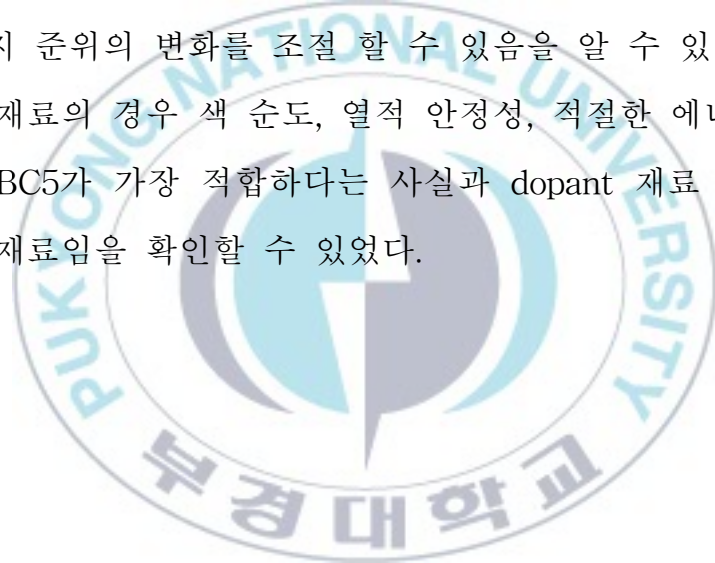
Blue host(NP) 5종의 경우 열적안정성이 높은 기본 방향족 화합물인 pyrene 중심으로 naphthyl기를 도입한 구조를 모체로 하여 비대칭구조의 phenyl기를 도입한 경우 441nm로 약간 낮은 파장대 영역을 나타냈기에, 장파장으로의 shift를 위하여 여러 방향족 화합물을 도입한 결과, 그 중에 비대칭 naphthyl기를 도입한 NP1의 구조가 451nm로 가장 색 순도가 높은 모습을 나타냈다. 열적 안정성의 경우에는 대칭구조의 naphthyl기를 도입한 NP1의 구조, 그 다음으로 비대칭 naphthyl기를 도입한 NP3이 순서대로 열적 안정성이 높게 나타났다.

우선 종합적으로 가장 좋은 효율성을 보인 host 재료 NP1, NP3, NP5 host 재료와 dopant 재료 가장 좋은 효율성을 보인 BC1, BC5, BC7, BC8을 host/dopant system 분광특성을 분석을 위하여 dopant를 10wt%로

doping하여 측정된 결과, 발광 스펙트럼에서 host의 발광 스펙트럼은 5% 미만으로 나타나고 대부분 에너지 전이가 일어나 dopant의 발광 스펙트럼이 크게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

이러한 결과를 종합한 경우 합성한 13종의 UV 흡수와 CV 측정으로 OLED 발광 재료 선택 시 중요한 요소인 Eg, HOMO, LUMO준위 값을 알 수 있었으며, 이를 통해 host/dopant system에 적합한 BC5, 6와 NP1 화합물이 OLED 발광재료로써 적절한 에너지 준위를 가진다는 것을 예상해 볼 수 있었다.

이 연구를 통하여 작용기에 변화에 따라서 발광 파장 영역의 변화와 열적 안정성, 에너지 준위의 변화를 조절 할 수 있음을 알 수 있었다. 결과적으로는 dopant 재료의 경우 색 순도, 열적 안정성, 적절한 에너지 준위를 가지는 BC1과 BC5가 가장 적합하다는 사실과 dopant 재료 중에는 NP1이 가장 적합한 재료임을 확인할 수 있었다.



## 6.Reference

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- 2) P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Forrest, and M.E., Thompson, IEEE Trans. Electron Device, 44, 8, 1188(1997)
- 3) OLED 기술 및 발광 원리 / 이형락 / 경북대학교 나노물리연구실 / 2007. 7. 25(2007)
- 4) Y. K. Kim, S. H. Hwang, Chem. Lett., 35, 120.(2006)
- 5) 물리학과 첨단기술 / 박종욱 / KIST 고분자재료 연구실/ 2005. 4.(2005)
- 6) J. Li, C. Ma, J. Tang, C. S. Lee, S. Lee, Chem. Mater., 17, 615.(2005)
- 7) S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 69, 2160.(1996)
- 8) Enokida Toshio, "Latest development trend of the low-molecular organic EL material ", Toyo Ink Mfg Co., Ltd.,(2003)
- 9) S. W. Kim, J. S. Kang, "The next generation of display technology" , KISTI,(2004)
- 10) 김강희, 정의섭 여운동 등, "OLED동향분석", KISTI, 2004(2004)
- 11) K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, C. W. Ko, Adv. Mater., 12, 1949.(2000)
- 12) P. Kundu, K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y. T. Tao, C. H. Chien, Adv. Funct. Mater., 13, 445.(2003)
- 13) L. S. Sapochak, A. Padmaperuma, N. Washton, F. Endrino, G. T. Schmett, J. Marshall, D. Fogarty, P.. E. Burrows, S. R. Forrest, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 6300.(2001)
- 14) K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, Chem. Mater.

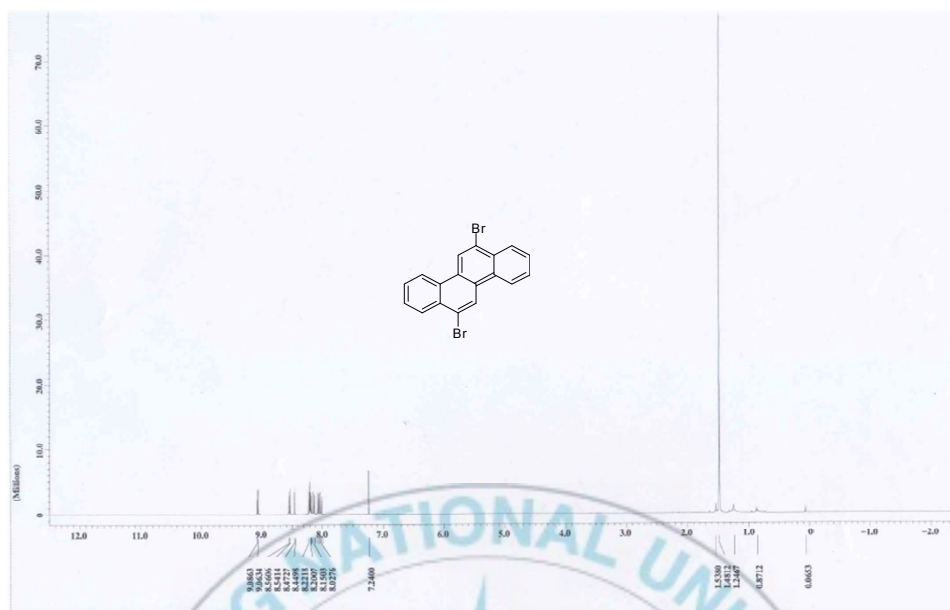


- 2002, 14, 3852.(2002)
- 15) C. H. Chen, C. W. Tang, J. Shi, K. P. Klubek, US Patent, 6020078 (2000)
  - 16) M. Kawabe, K. Masuda and S. Namba, Jpn. J. Appl. Phys., 10, 527 .(1971)
  - 17) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, J. Appl. Phys., 65, 3 3610.(1989)
  - 18) S. C. Lo, E. B. Namdas, C. P. Shipley, J. P. J. Markham, T. D. Anthopolous, P. L. Burn and I. D. W. Samuel, Organic Electronics, 7, 85.(2006)
  - 19) H. Y. Fu, H. R. Wu, Hou and F. Xiao, Synthetic Metals., 156, 809 (2006)
  - 20) V. Promarak, M. Ichikawa, T. Sudyoadsuk, S. Saengsuwan, S. Jungsuttiwong and T. Keawin, Synthetic Metals., 157, 17.(2007)
  - 21) M. Guan, Z. Chen, Z. Q. Bian, Z. W. Liu, Z. L. Gong, W. Baik, H. J. Lee and C. H. Hwang, Organic Electronic., 7, 330.(2006)
  - 22) J. Haidong, Y. Wan, W. Yu, A. Liu, Y. Ren, X. Tao and D. Zou, Thin Solid Films., 515, 2403.(2006)
  - 23) Tivola, P. B. Deagostino, A. Prandi, C. and Venturello, P., Org. Let t., 4, 1275.(2002)
  - 24) Netherton, M. R. Dai, C. Y. Neuschutz, K. and Fu, G. C., J. Am. Chem. Soc., 123, 10099.(2001)
  - 25) Barder, T. E. and Buchwald, S. L., Org. Lett., 6, 2649.(2004)
  - 26) Adjabeng, G. Brenstrum, T. Wilson, J. Frampton, C. Robertson, A. Hillhouse, J. McNulty, J. And Capretta, A., Org. Lett., 5,

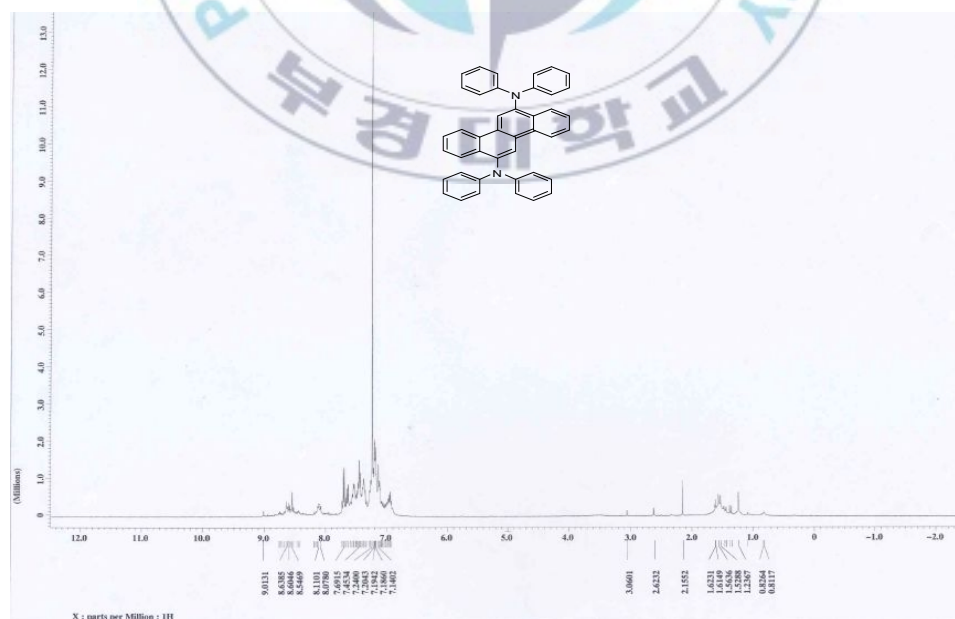
953.(2003)

- 27) Hartwig, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 2046.(1998)
- 28) Manka, J. T. Huang, J. P. Yin, H. Y. Farrar, J. M. Sienkowska, M. Benin, V. and Kaszynski, P, *J. Org. Chem.*, 68, 9574.(2003)
- 29) Wei Hong, et al. *J. Mater. Chem.*, 18, pp.4814-4820(2008)
- 30) Li, J. J. Wang, Z. and Mitchell, L. H., *J. Org. Chem.*, 72, 3606.  
(2007)
- 31) Goshayev, M. Otroshenko, O. S. and sadykov, A. S., *Russ. Chem. Rev.*, 41, 1046.(1972)
- 32) Bonnaterre. F. Bois-Chousst, M and Zhu. J. P., *Org. Lett.*, 8, 4351.  
(2006)
- 33) Cohen, T. and Cristea I., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 748.(1976)
- 34) Hoffman, M., Martin, S., Choi, W. & Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photo catalysis, "Chemical Review, 95, 69-96.(1955)

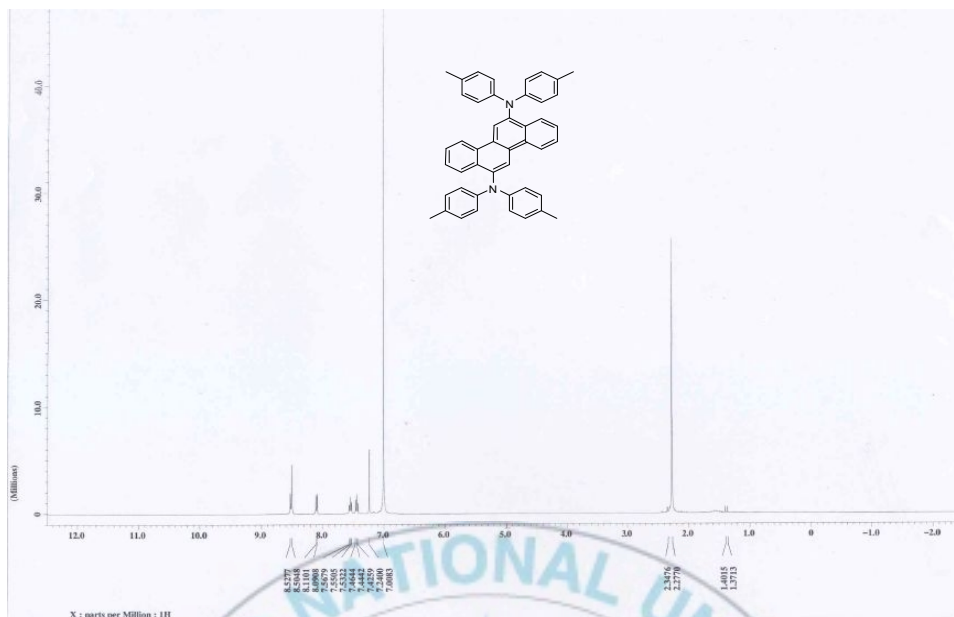
## 7. Appendix



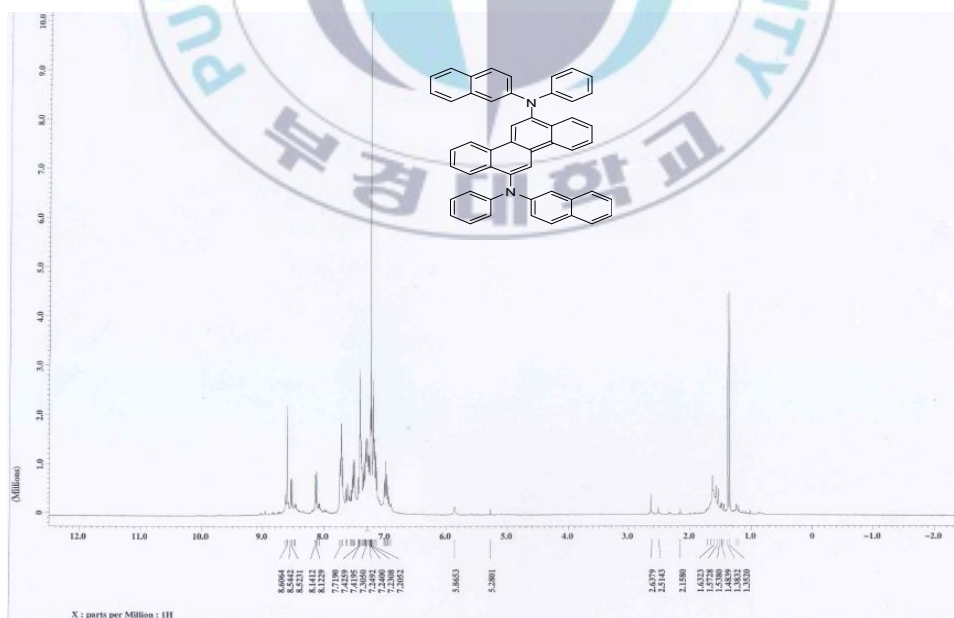
Appendix 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 6,12-dibromochrysene



Appendix 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC1

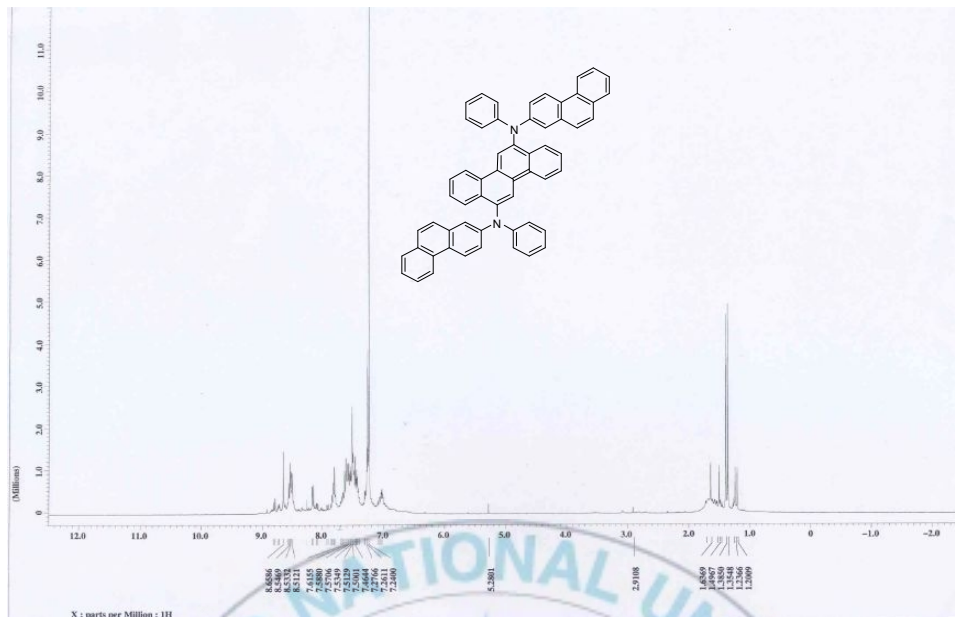


Appendix 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC2

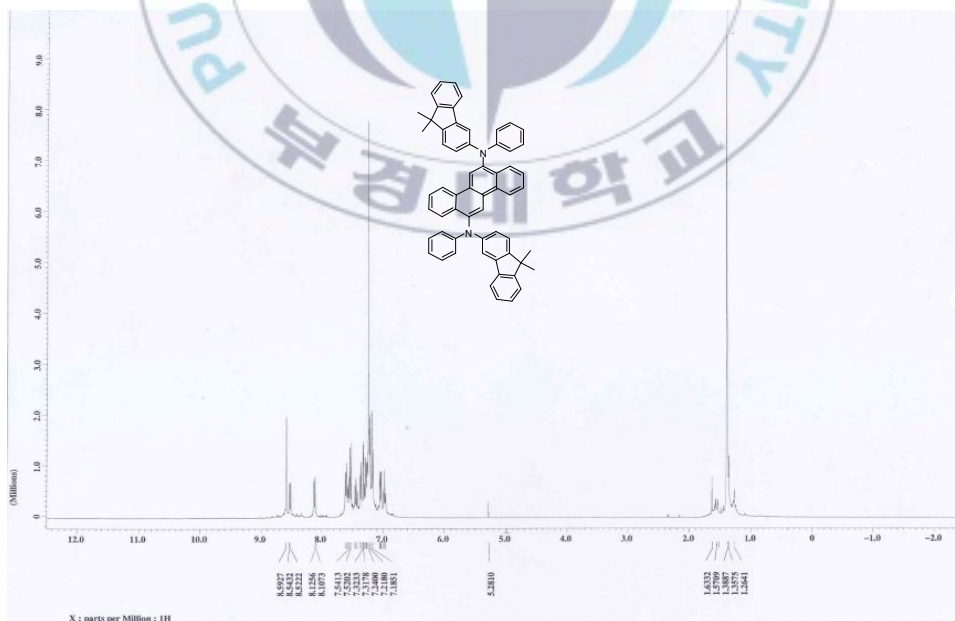


Appendix 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC3

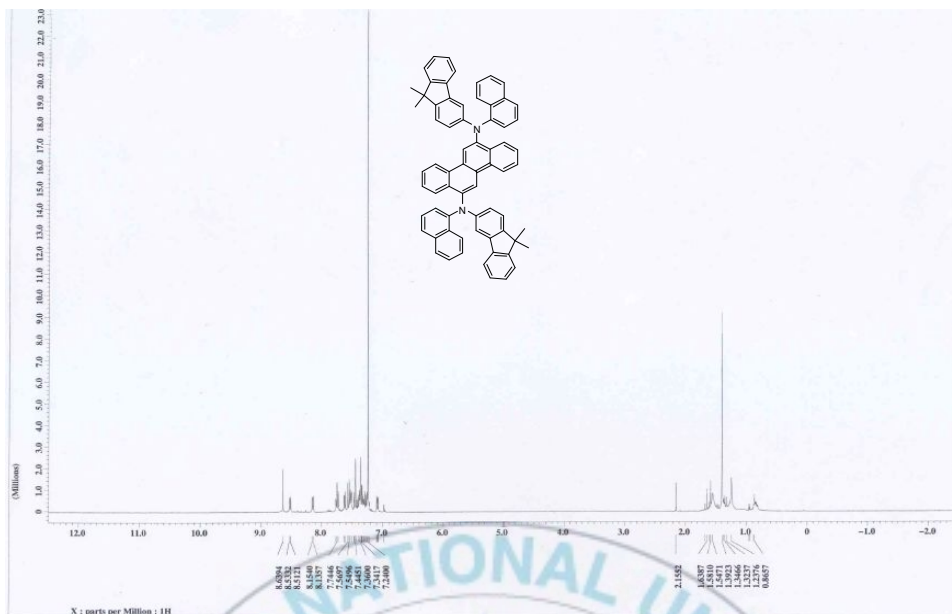




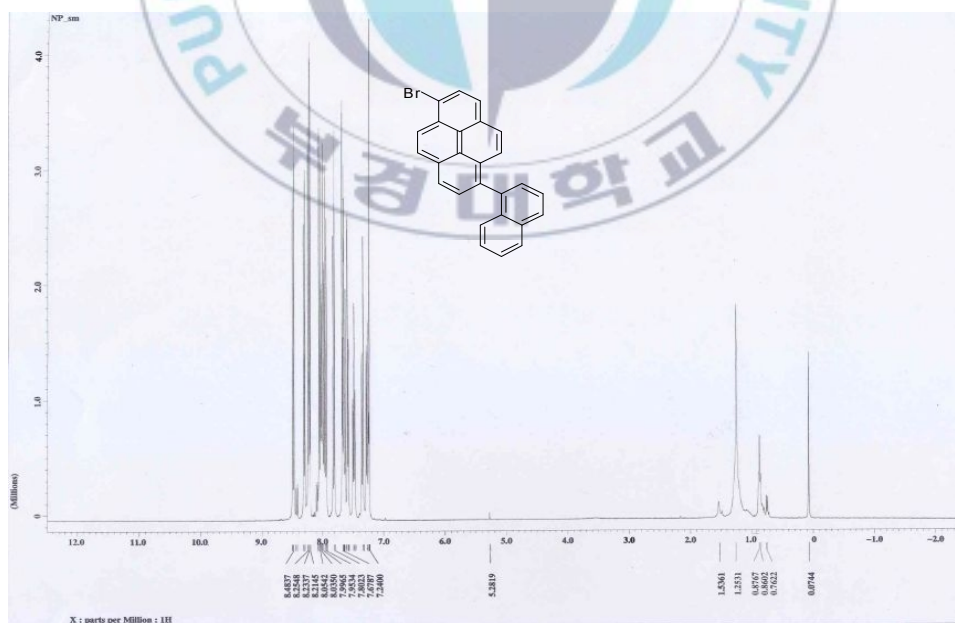
Appendix 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC6



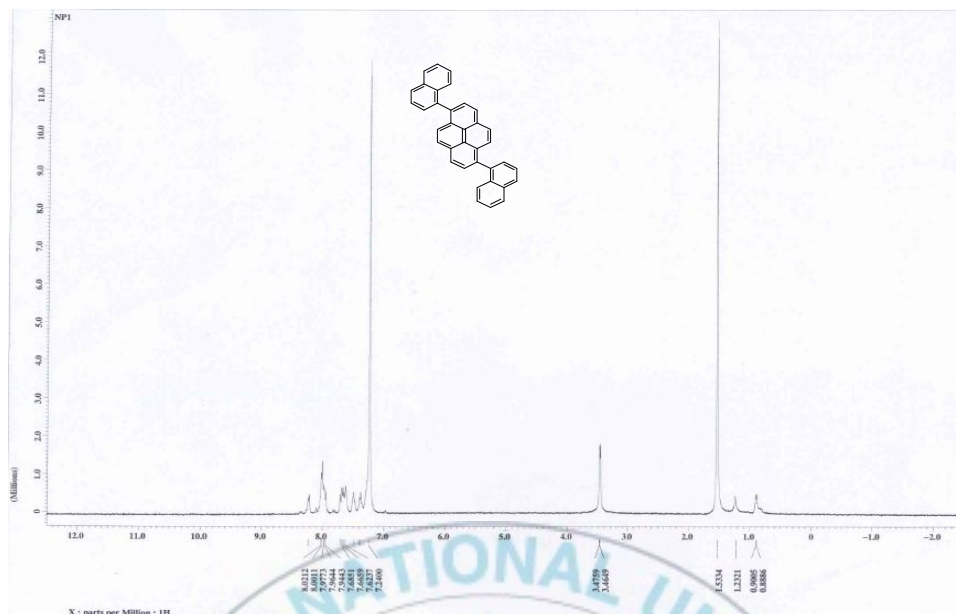
Appendix 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC7



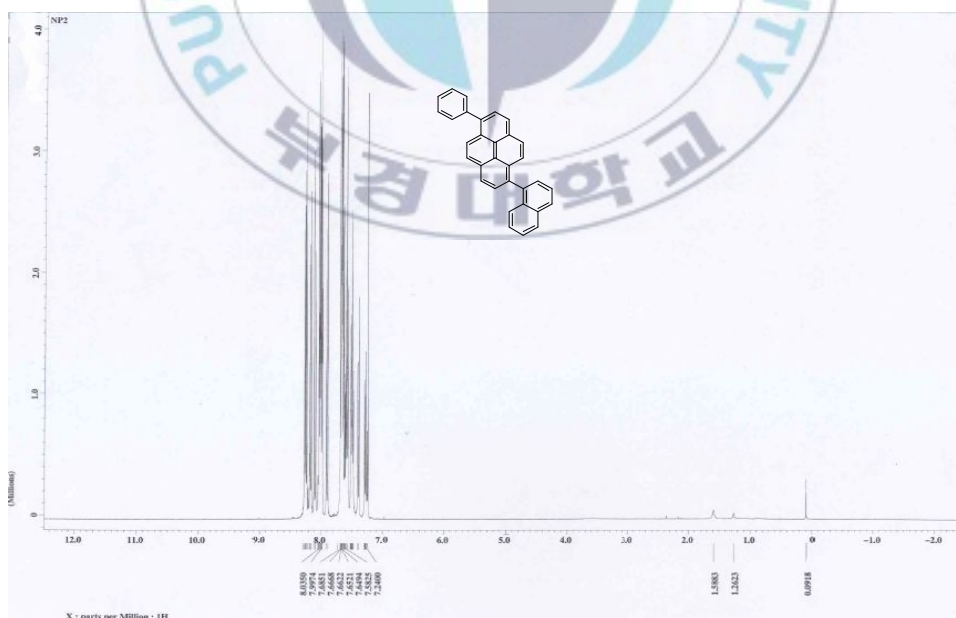
Appendix 9.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BC8



Appendix 10.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of Naphtylpyrene

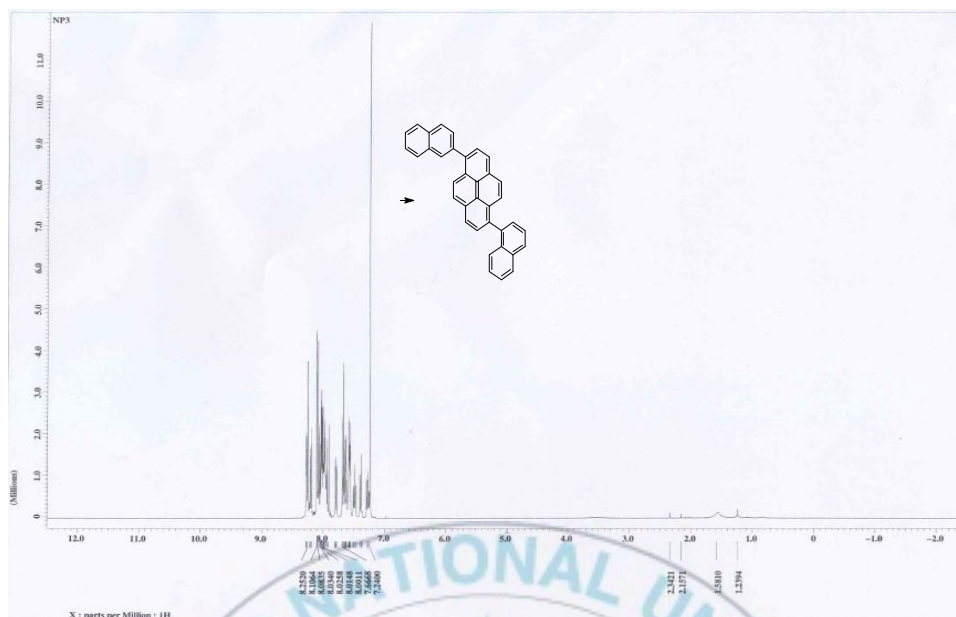


Appendix 11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NP1

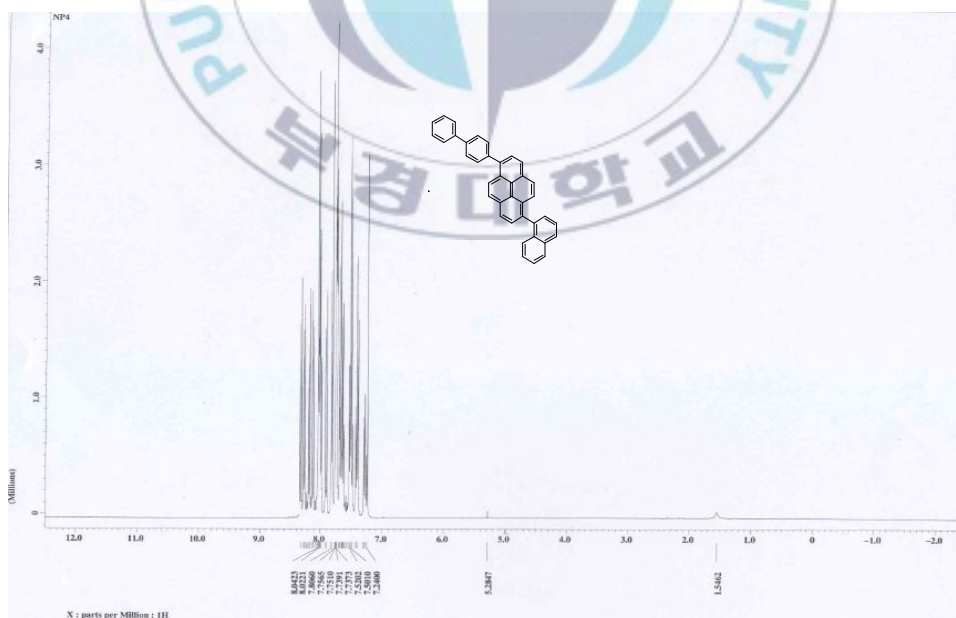


Appendix 12.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NP2

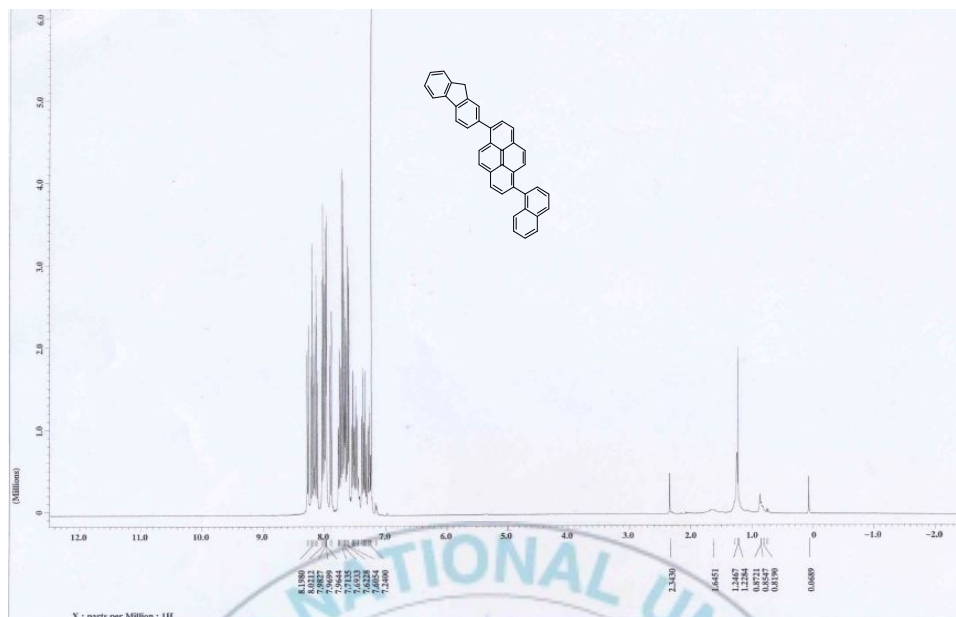




Appendix 13.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NP3



Appendix 14.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NP4



Appendix 15.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of NP5