



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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

Hybrid LED용 Perylene bisimide계
적색 유기형광체의 합성 및 특성 연구



2018년 2월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED융합공학 전공

이 승 민

공학석사학위논문

Hybrid LED용 Perylene bisimide계 적색 유기형광체의 합성 및 특성 연구

지도교수 정연태

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2018년 2월

부경대학교 과학기술융합전문대학원

LED융합공학 전공

이 승 민

이승민의 공학석사 학위논문을 인준함.

2018년 2월 23일



위 원 장 이학박사 김 종 태 (인)

위 원 공학박사 조 병 권 (인)

위 원 이학박사 정 연 태 (인)

목 차

List of Figures	iii
List of Schemes	vi
List of Tables	vi
Abstract	vii
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	3
1. LED를 이용한 백색광 구현의 특성	3
2. Perylene bisimide 유도체의 특성	4
III. 실험 방법	5
1. 시약 및 분석기기	5
2. Bromo-perylene 유기형광체의 합성	6
가. 4-Bromo-2,6-diisopropylaniline (1)의 합성	7
나. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12	
-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B)의 합성	8
다. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12	
-tetrachloroperylene- 3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)의 합성	9
3. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 합성	12
가. 4-Bromo-2,6-diisopropylaniline (1)의 합성	13
나. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12	
-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B)의 합성	13
다. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]perylene	
-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D)의 합성	14

라. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]perylene -3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E)의 합성	15
IV. 결과 및 고찰	20
1. Perylene bisimide 유도체의 열적특성	20
가. Bromo-perylene 유기형광체의 열적 특성	21
나. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 열적 특성	23
2. Perylene bisimide 유도체의 용해도 특성	26
가. Bromo-perylene 유기형광체의 용해도 특성	27
나. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 용해도 특성	28
3. Perylene bisimide 유도체의 분광 특성	29
가. Bromo-perylene 유기형광체의 분광 특성	30
나. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 분광 특성	33
4. Perylene bisimide 유도체의 필름 제조 및 특성 분석	36
가. Bromo-perylene 유기형광체의 필름 제조 및 특성 분석	37
나. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 필름 제조 및 특성 분석	39
V. 결론	42
참고 문헌	44

List of Figures

[Figure 1.] Structure of perylene bisimide derivative.....	4
[Figure 2.] ¹ H-NMR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene -3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)	10
[Figure 3.] IR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra phenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)	11
[Figure 4.] ¹ H-NMR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).....	16
[Figure 5.] IR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).....	17
[Figure 6.] ¹ H-NMR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).....	18
[Figure 7.] IR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).....	19
[Figure 8.] TGA spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene- 3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C).....	22
[Figure 9.] TGA spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra [4-bromophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).....	24

[Figure10.] TGA spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropyl)-1,6,7,12-tetra [4-iodophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E)	25
[Figure 11.] UV/Vis absorbtion of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl) -1,6,7, 12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B)	31
[Figure 12.] UV/Vis absorbtion of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl) -1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)	31
[Figure 13.] PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12 -tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B)	32
[Figure 14.] PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene -3,4,9,10-tetra carboxylic diimide (1C).....	32
[Figure 15.] UV/Vis absorbtion of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).....	34
[Figure 16.] UV/Vis absorbtion of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).....	34
[Figure 17.] PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).....	35
[Figure 18.] PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).....	35
[Figure 19.] PL emission and Excitation spectra of 1C in blended thin	

films of PMMA.....	38
[Figure 20.] PL emission and Excitation spectra of 1D in blended thin films of PMMA.....	40
[Figure 21.] PL emission and Excitation spectra of 1E in blended thin films of PMMA.....	41



List of Scheme

Scheme 1. The synthetic procedure and structure of Bromo- <i>perylene</i>	6
Scheme 2. The syntetic procedure and structure of Halophenoxy- <i>perylene</i>	12

List of Table

Table 1. TGA data of Bromo- <i>perylene</i> bisimide.....	21
Table 2. TGA data of Halophnoxy- <i>perylene</i>	23
Table 3. The solubility of Bromo- <i>perylene</i> fluorescent organic solvents.....	27
Table 4. The solubility of Halophenoxy- <i>perylene</i> fluorescent organic solvents.....	28
Table 5. The optical properties of Bromo- <i>perylene</i>	30
Table 6. The optical properties of Halophenoxy- <i>perylene</i>	33

Preparation and Characterization of Hybrid LED RED Organic Fluorescent of Perylene bisimide derivatives

Seung Min Lee

*Department of LED Convergence Engineering, Specialized Graduate School
Science & Technology Convergence, Pukyong National University*

Abstract

The white light of hybrid LED is using red and green organic fluorescent layers made in PMMA film as color down-conversion layers of blue light-emitting diodes. In this research, we report the synthesis and characterization of red organic phosphor by using perylene bisimide derivatives. The solubility, thermal stability and luminous efficiency are important characteristics of organic fluorescent for hybrid LED. We prepared red organic fluorescent (1C, 1D, 1E) by the reaction of phenol, 4-bromophenol, 4-iodophenol with NN'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachloro-3,4,9,10-tetracarboxyl diimide (1B) in the presence of DMF, at 70°C. The synthesized derivatives were characterized by using ¹H-NMR, FT-IR, UV/Vis absorption & PL spectra, and TGA analysis. The absorption and emission of (1C, 1D, 1E) was shown at 576–610 nm in UV/Vis spectrum. In the solubility analysis, Bromo-peryene and Halophenoxy-peryene showed the good solubility in general organic solvents such as CHCl₃, EA, DMF, MeOH. And in TGA thermogram, perylene fluorescent (1) with 4-bromophenol have shown good thermal stability. Especially, (1C) showed good thermal stability without significant weight loss to 220°C. The blended films of (1C, 1D, 1E) with PMMA (polymethyl methacrylate) at different weight % concentration such as 10, 5, 1 weight %

have been prepared. The blended film was shown at 610–616 nm when monitored at 450 nm in PL emission spectra.



I. 서론

1879년 토머스 에디슨이 발명한 백열전구가 20세기의 빛을 밝힌 것을 시작으로 오늘날에 새로운 개념의 광원으로 반영구적인 수명을 가지고 친환경적이며 낮은 전력 소비로 우수한 발광효율 등의 장점이 있는 발광 다이오드 (LED, light emitting diode)가 개발되었다 [1]. 발광 다이오드의 원리는 반도체 화합물에 전류가 흐르면 양극의 접합 부분에서 전자와 홀이 결합 하면서 빛이 방출되는 방식으로, 전기 에너지가 빛 에너지로 전환되는 방식이다. 현재 조명뿐만 아니라 디스플레이, 조선해양, 의료 등 다양한 산업전반에 걸쳐 활용되고 있다 [2,3].

최근 들어 LED의 조명용 분야 및 디스플레이 소자 분야에서 집중적으로 백색광을 구현하기 위해 연구개발이 진행되고 있다. 초기에 백색광을 구현하는 방식으로 빛의 삼원색인 red, green, blue 단일 LED 칩을 사용하여 가산 혼합방식의 백색광을 구현하였다. 이러한 방식의 백색광 구현은 각각의 LED 칩 수명이 다르고, 소비전력의 불균일성, 동작 전압에 의한 발열의 증가로 고유의 밝기와 색상이 변하는 등의 단점을 가지고 있다. 1993년 일본 니치아 (Nichia)사에서 청색 LED가 개발되면서 황색 YAG 형광체와 조합하여 백색광을 구현하는 LED가 상용화되기 시작하였다. 이러한 청색 LED와 황색 무기 형광체를 사용하여 백색광을 구현하는 방식은 초기에 사용했던 삼원색 LED칩 방식보다 제조공정이 단순하고, 전력 소모를 줄일 수 있어 많이 사용되고 있다 [4]. 하지만 백색 LED를 나타내기 위해 사용되는 기존의 무기형광체는 높은 제조 단가, 대량 생산에 부적합한 제조 공정 어려움 등의 문제점을 가지고 있다 [5]. 이와 같은 무기형광체의 단점을 보완하기 위하여 유기형광체를 사용하는 down-conversion 유형인 hybrid

LED 연구가 수행되어 왔다 [6]. 유기형광체는 무기형광체와 비교하여 용해도 특성이 우수하여 분산 및 도포가 용이하고, 구조를 목적과 용도에 맞추어 쉽게 변형 할 수 있어서 제조비용이 저렴하고, 대량생산을 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 열적 특성이 낮아 수명이 짧은 문제가 있어 열적특성의 향상을 위한 연구가 계속되고 있다 [7].

최근에 많은 연구가 되고 있는 perylene bisimide 유도체들은 우수한 열안정성, 분광특성, 내용매성 및 내화학적 등의 좋은 특성을 가지는 것으로 보고되어 있어, 유기 전자재료로 응용되고 있다 [8,9].

본 연구에서는 이러한 특성을 갖는 perylene bisimide 유도체의 구조를 설계하고 합성하였다. Perylene bisimide 유도체 구조에서 imide 위치에 있는 벤젠고리에 원자량이 큰 브롬 원자를 도입하여 열 안정성, 발광효율 증진과 bay 위치에 phenoxy기를 치환하여 유기용매에 대한 용해도 향상 및 흡수과장 영역을 장파장으로 이동시켜 hybrid LED용 적색 유기형광체로 사용 가능성을 확인하였다. 두 번째 실험에서는 perylene bisimide 구조에서 bay 위치에 있는 벤젠 고리에 원자량이 큰 요오도, 브롬 원자를 가지고 있는 phenoxy 치환기를 도입한 적색 유기형광체를 합성하여 열적특성을 향상시키고자 하였다. 또한, 합성된 perylene bisimide 구조를 폴리스타이렌 고분자 구조에 도입하여 blue LED와 유기형광체를 사용하는 down-conversion 유형인 hybride LED에 적색 유기형광체로 응용될 수 있는지에 대한 가능성을 확인하는 연구를 수행하였다.

II. 이론적 배경

1. LED를 이용한 백색광 구현의 특성

친환경, 저 전력, 초소형 등의 장점을 가진 LED는 다양한 산업에서 활발히 응용되고 있다. 대부분의 조명용 LED는 백색광이 요구되며, 이러한 백색광 LED를 구현하기 위하여 몇 가지 방법이 이용되고 있다. (a) 빛의 삼원색의 LED를 조합하여 백색광을 구현하는 방법, (b) UV-LED chip에서 방출되는 높은 에너지의 광을 형광체가 흡수하여 삼원색을 발광하여 백색을 구현하는 방법, (C) GaN (gallium nitride) 계열의 Blue LED chip과 YAG계 형광체인 노란색을 이용하여 백색을 구현하는 방법이 있다 [10].

(a)는 청색, 녹색, 적색의 LED를 사용하여 백색광을 구현하는 방식으로 다양한 색상을 나타낼 수 있는 장점이 있지만 각각의 LED를 구동하는 제어기술, 발열의 문제 및 소비전력이 증가하는 단점을 가지고 있다. (b)는 자외선을 방출하는 LED, 즉 UV-LED를 여기광원으로 형광체를 사용하여 백색광을 구현한다. UV-LED 소자의 제조비용이 높고 성능향상에 대한 기술적 어려움을 가지고 있기 때문에 이러한 문제들을 해결해야 한다 [11]. (c)는 GaN 계열의 청색 LED와 YAG계 형광체인 황색 무기형광체를 사용하여 백색광을 나타낸다 [12]. 형광체를 사용하여 (a)의 단점을 보완 할 수 있지만 기존의 무기형광체는 제조공정이 어렵고, 해외산업체들의 원천특허로 인해 개발에 제약이 있는 등의 단점을 가지고 있다.

2. Perylene bismide 유도체의 특성

페릴렌 비스이미드 유도체의 일반적인 구조는 아래 그림과 같다. 다중 벤젠고리 결합의 연속적인 이중결합을 가지고 있는 평면구조로 매우 높은 공명 안정화 에너지와 $\pi-\pi$ 결합의 상호 작용으로 우수한 열 안정성, 분광특성, 내용매성 및 내화학적 등의 좋은 특성을 가지고 있다 [13].

이러한 특성을 갖는 페릴렌 비스이미드 유도체의 기본구조에서 imide의 구조를 바꾸거나, bay 위치에 다양한 치환기를 도입하여 유기용매에 대한 용해도, 분광, 열 안정성 특성 등을 향상 시킬 수 있다. 이러한 특성들을 갖는 페릴렌 비스이미드 유도체를 목적과 용도에 맞게 변형하여 다양한 산업에서 사용할 수 있어 태양전지, 안료 & 염료, 반도체 등의 유기 전자재료로 응용되고 있다[14,15].

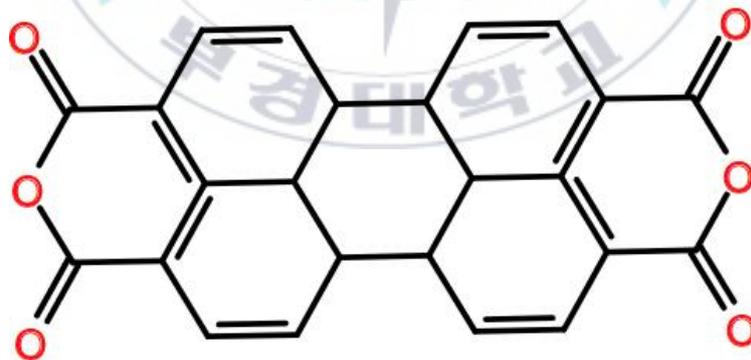


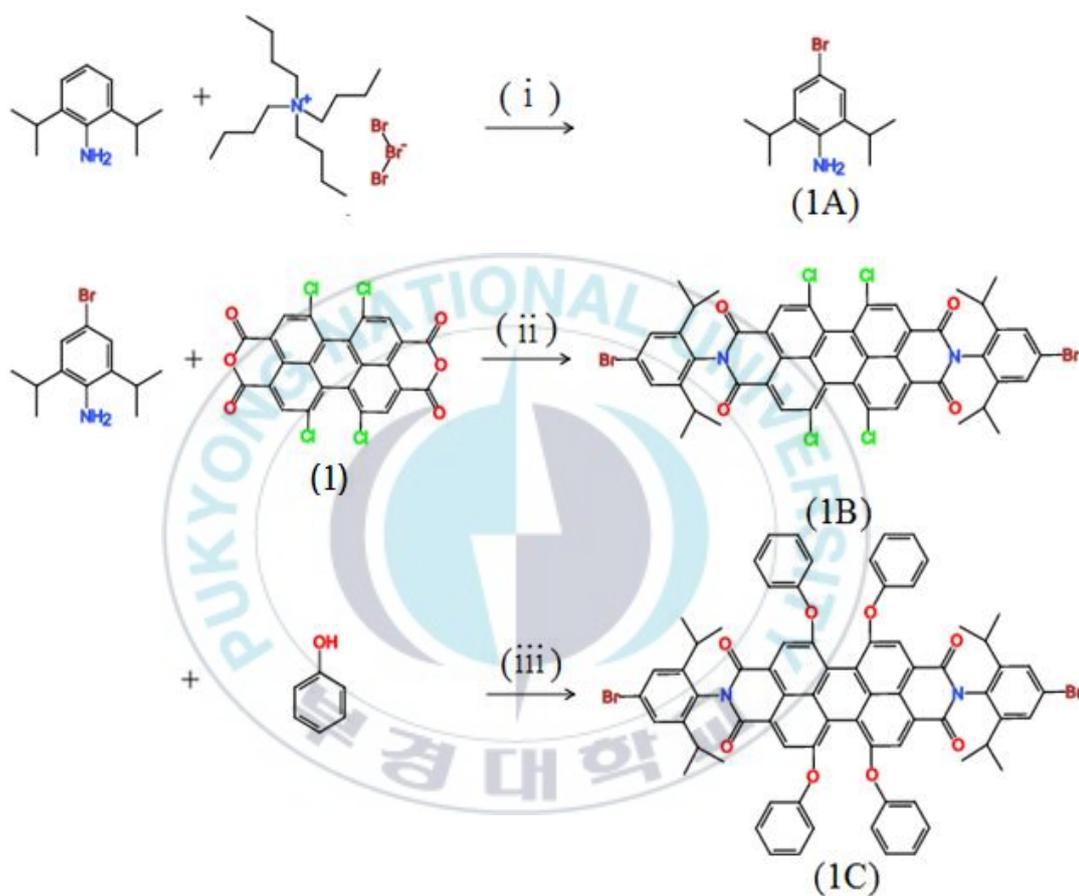
Figure 1. The general structure of perylene bisimide derivative

Ⅲ. 실험 방법

1. 시약 및 분석기기

1,6,7,12-Tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride는 Alibaba사에서 구입하여 사용하였고, tetra-n-butylammonium tribromide, phenol, 4-bromophenol, 4-iodophenol은 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였고, PMMA (polymethyl methacrylate, Mw ~ 350,000)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. FT-IR spectrum 측정을 위한 기기는 PERKIN-ELMER사의 Spectrum X를 사용하였고, UV/Vis absorption & PL spectra 측정은 Shimadzu사의 UV-2450을 사용하였다. ¹H-NMR spectrum 측정은 JEOL사의 JNM ECP-400기기를 사용하였고, 열중량분석 (TGA)을 위한 기기는 PERKIN-ELMER사의 TGA 7을 사용하였다. PL emission & excitation spectrum은 HITACHI사의 F-4500기기를 사용하여 측정하였고, 색차분석은 Konica Minolta사의 CS-100A를 사용하였다.

2. Bromo-perylene 유기형광체의 합성

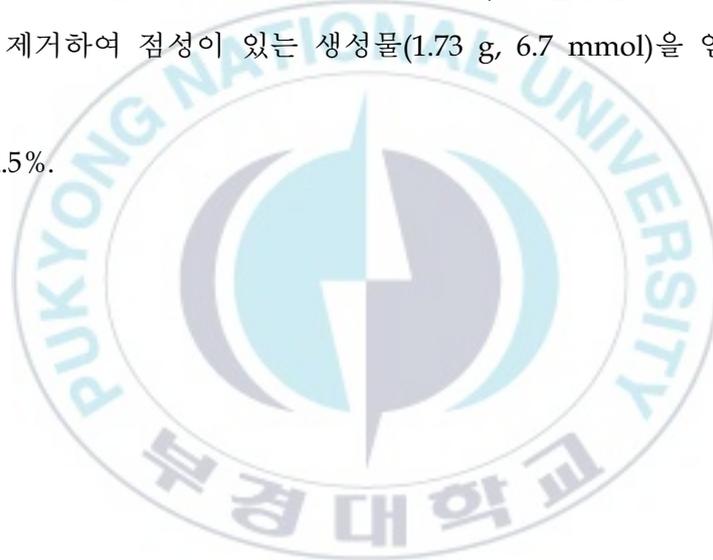


Scheme 1. The synthetic procedure and structure of Bromo-perylene; (i) calcium carbonate, methanol, 25°C, 12 h, (ii) propionic acid, 120°C, 48 h, and (iii) potassium carbonate, DMF, HCl, 70°C, 24 h.

가. 4-Bromo-2,6-diisopropylaniline (1A)의 합성

Tetra-n-butylammonium tribromide (3.43 g, 7 mmol), calcium carbonate (3 g)을 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 2,6-diisopropylaniline (1.26 g, 7 mmol)과 용매로 methanol (10 mL)을 첨가하여 상온에서 12시간 교반 하면서 반응을 진행했다. 반응이 완료된 후, 감압 필터를 이용하여 침전물을 걸러내어 완전히 제거했다. 여과물을 물과 ethyl acetate로 추출하여 유기 층을 분리한 뒤, 회전증발기로 ethyl acetate를 완전히 제거하여 점성이 있는 생성물(1.73 g, 6.7 mmol)을 얻었다 [16].

yield: 62.5%.



나. **NN-Bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B)**의 합성

1,6,7,12-Tetrachloroperylene tetracarboxylic acid dianhydride (0.53 g, 1 mmol), 4-bromo-2,6-diisopropylaniline (1.3 g, 5 mmol)을 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매로 30 mL의 propionic acid를 첨가하여 용해시킨 후에 argon 분위기로 120°C에서 48시간 반응을 진행했다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시킨 뒤, 반응 혼합물에 물 50 mL를 첨가하여 생성된 침전물을 필터를 이용하여 분리하였다. 고체 생성물을 완전히 건조한 후에 hexane : ethyl acetate (EA) 혼합용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 순수한 생성물(0.27 g, 0.27 mmol)을 얻었다 [17].

yield: 27%, $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.18(d, 24H), 2.7(septet, 4H), 7.47(s, 4H), 8.76(s, 4H).

다. N,N'-Bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)의 합성

1B (0.5 g, 0.5 mmol), phenol (0.47 g, 5 mmol), potassium carbonate (0.35 g, 2.5 mmol)를 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응 용매로 40 mL의 DMF를 첨가한 후에 argon 분위기로 70°C에서 24시간 반응을 진행했다. 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 상온으로 냉각한 후에 100 mL의 2N hydrochloric acid에 넣어 2시간 동안 교반을 수행하여 침전물을 생성시켰다. 묽은 산 수용액에 생성된 침전물을 감압필터를 이용하여 분리하고 이렇게 분리한 생성물을 완전히 건조시켜 순수한 생성물(0.35 g, 0.28 mmol)을 얻었다 [17, 18].

yield: 56%, FT-IR: 2.963 (C-H, aromatic), 1.743 (C=O), 1.665 (C=C), 1.287 (C-N), 668 (C-Br) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.18 (d, 24H), 2.7 (septet, 4H), 6.95 (d, 8H), 7.11(t, 12H), 7.37 (s, 4H), 8.25 (s, 4H).

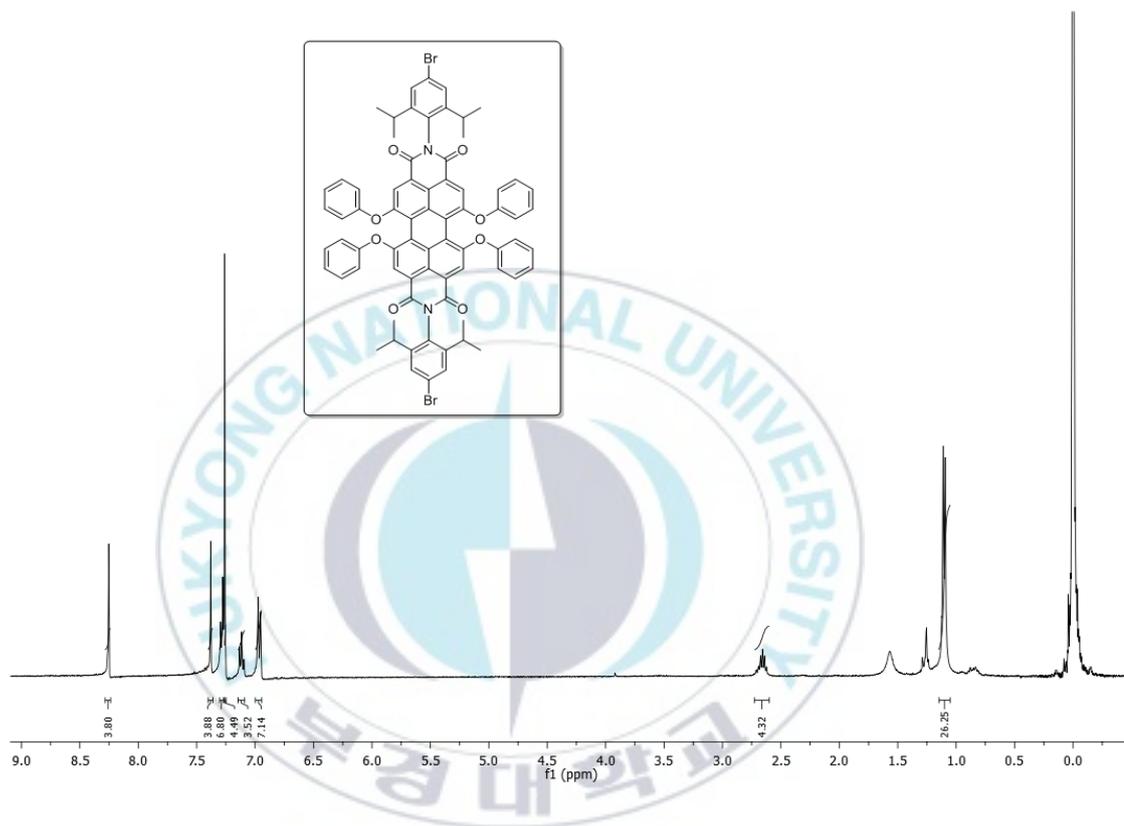


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of N,N' -bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)

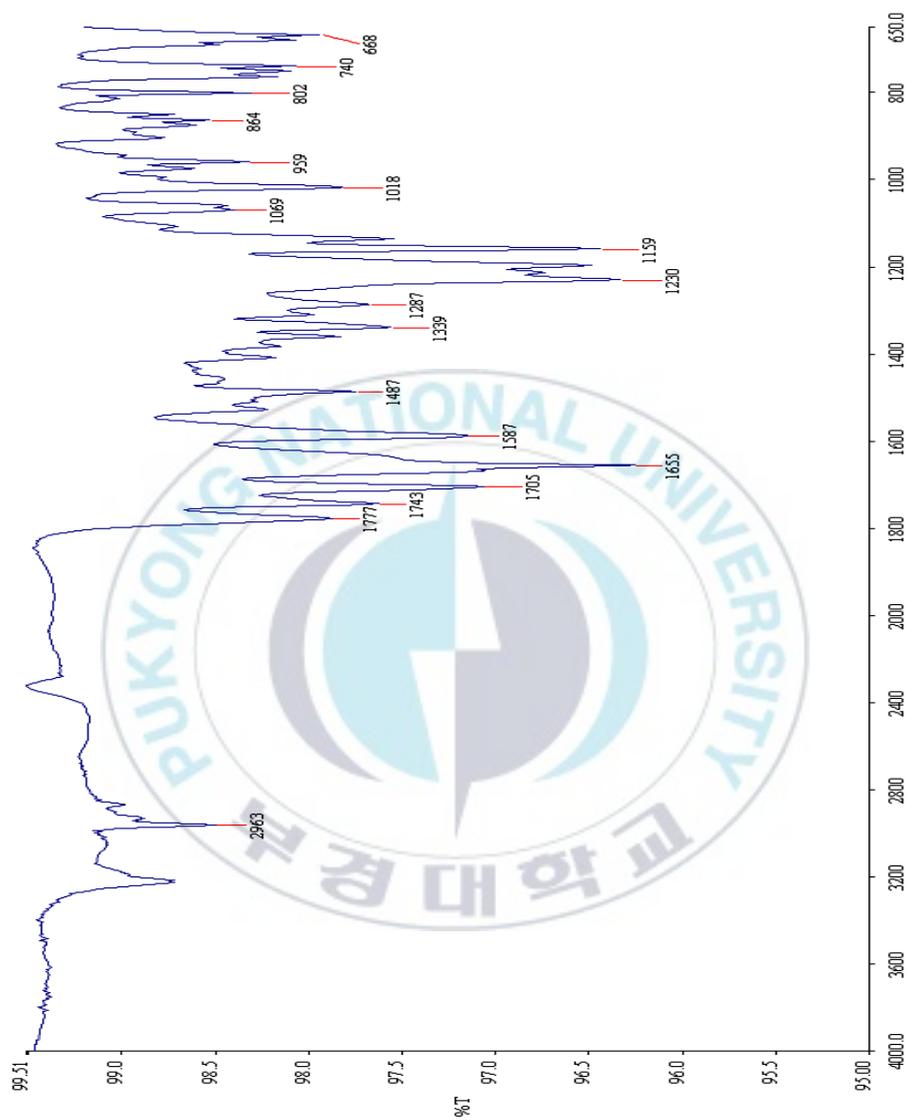
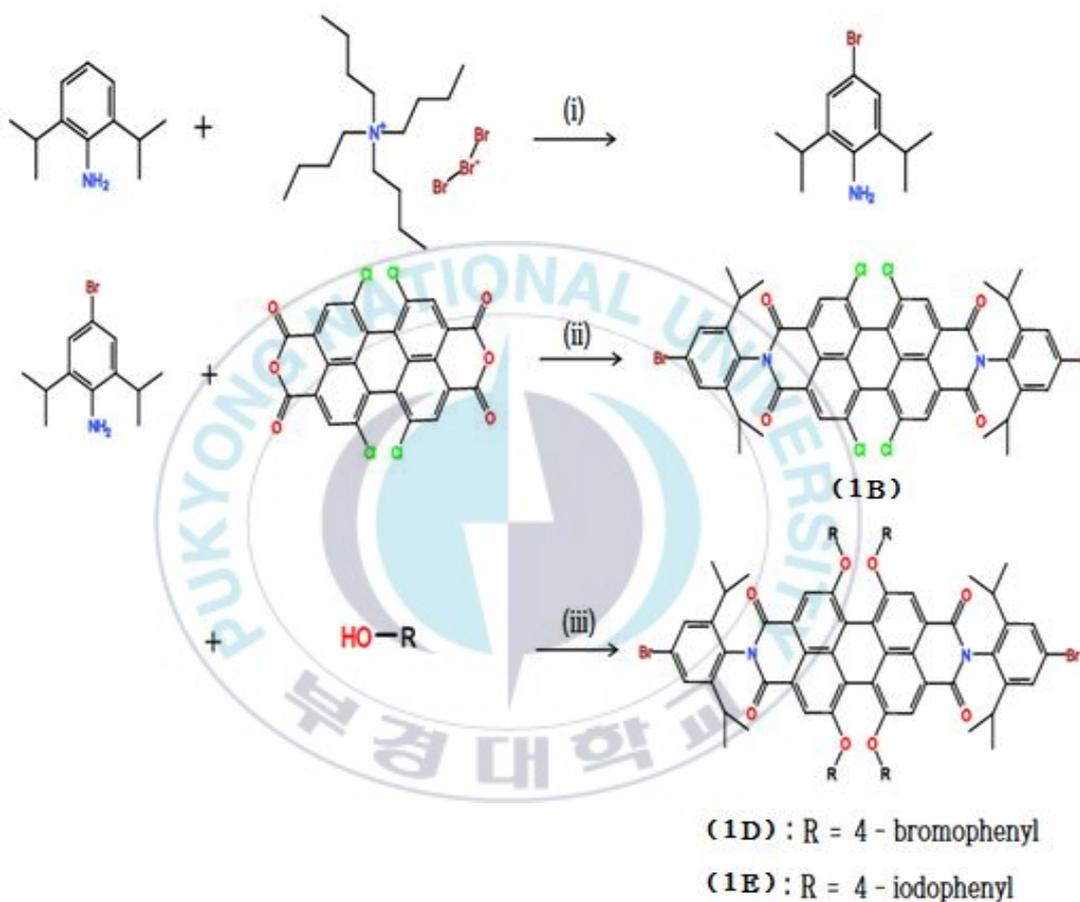


Figure 3. IR spectrum of *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)

3. Halophenoxy-perylene 유기형광체의 합성



Scheme 2. The synthetic procedure and structure of Halophenoxy-perylene; (i) CaCO_3 , CH_3OH , 25°C , 12h, (ii) propionic acid, 120°C , 48 h, and (iii) K_2CO_3 , DMF, HCl, 70°C , 24h

가. 4-Bromo-2,6-diisopropylaniline (1A)의 합성

Tetra-n-butylammonium tribromide (4.83 g, 10 mmol), 2,6-diisopropylaniline (1.77 g, 10 mmol)을 이용하여 이전에 본 연구실에서 보고한 합성과정을 참고하여 갈색의 점성이 있는 생성물 (1.62 g, 6.2 mmol)을 얻었다 [19].

yield: 62%

나. ~~NN-Bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide~~ (1B)의 합성

1,6,7,12-Tetrachloroperylene tetracarboxylic dianhydride (1.01 g, 2 mmol), 1A (2.56 g, 10 mmol)과 propionic acid (60 mL)를 125 mL 플라스크에 첨가하고 argon 분위기 하에서 120°C로 48시간 반응시켰다. 반응혼합물을 상온으로 냉각시켜 생성된 고체 침전물을 필터 하였다. 필터 한 고체생성물을 물/메탄올(1:3) 혼합용매로 세척하여 정제한 다음 완전히 건조하여 순수한 생성물 (1.10 g, 1.1 mmol)을 얻었다.

yield: 55% H-NMR(CDCl₃): δ 1.15(d, 24H), 2.63(septet, 4H), 7.40(s, 4H), 8.70(s, 4H).

다. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D)의 합성

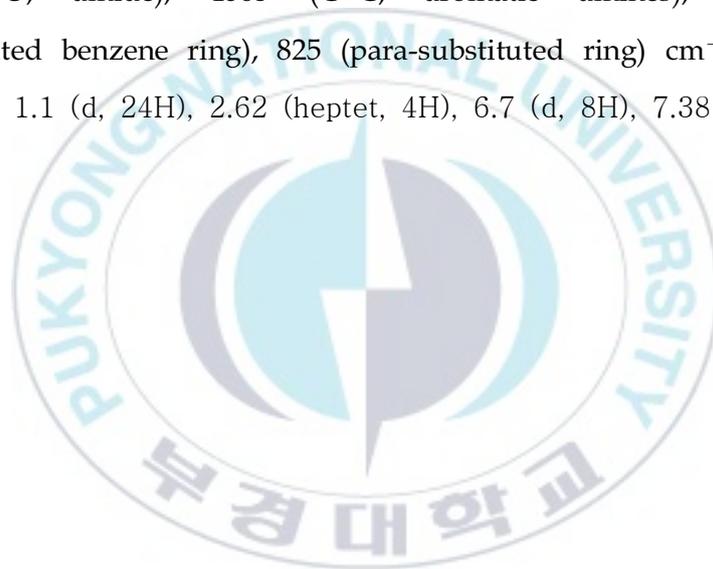
1B (0.30 g, 0.3 mmol), 4-bromophenol(0.50 g, 3 mmol), potassium carbonate (0.20 g, 1.5 mmol)를 100 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매로 20 mL의 DMF를 첨가하고, argon 분위기로 70°C에서 24시간 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 후, 반응 혼합물을 상온에서 냉각시키고 난 다음, 반응 혼합물을 50 mL의 2N hydrochloric acid에 넣었다. 2시간 동안 교반을 수행하여 침전물을 생성시킨 후, 생성된 침전물을 감압필터를 이용하여 분리했다. 이렇게 분리한 생성물을 물로 씻어주고 완전히 건조시켰다. 건조된 고체 생성물을 DCM/Acetone 혼합용매를 이용해 실리카겔 관 크로마토그래피로 분리하여 보라색 분말 형태의 순수한 생성물 (0.37 g, 0.57 mmol)을 얻었다.

yield: 80%, m.p: 180~183°C, FT-IR: 2964 (C-H, aromatic), 1706,1671 (C=O, amide), 1580 (C=C, aromatic), 1480,1407 (C-C, aromatic), 1338,1211 (C-N, aromatic amines), 958,874,741 (trisubstituted benzene ring), 822 (para-substituted ring) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.1 (d, 24H), 2.63 (heptet, 4H), 6.82 (d, 8H), 7.4 (d, 8H), 7.42 (s, 4H).

라. N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy] perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E)의 합성

1B (0.51 g, 0.5 mmol), 4-iodophenol (0.47 g, 5 mmol)를 1C의 합성과정을 참고하여 제조하였다.

yield: 78% (0.68 g), m.p: 180~183°C, FT-IR: 2963 (C-H, aromatic), 1708, 1670 (C=O, amide), 1583 (C=C, aromatic amines), 951,870,746 (trisubstituted benzene ring), 825 (para-substituted ring) cm⁻¹, ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.1 (d, 24H), 2.62 (heptet, 4H), 6.7 (d, 8H), 7.38 (d,8H), 7.6 (s, 4H).



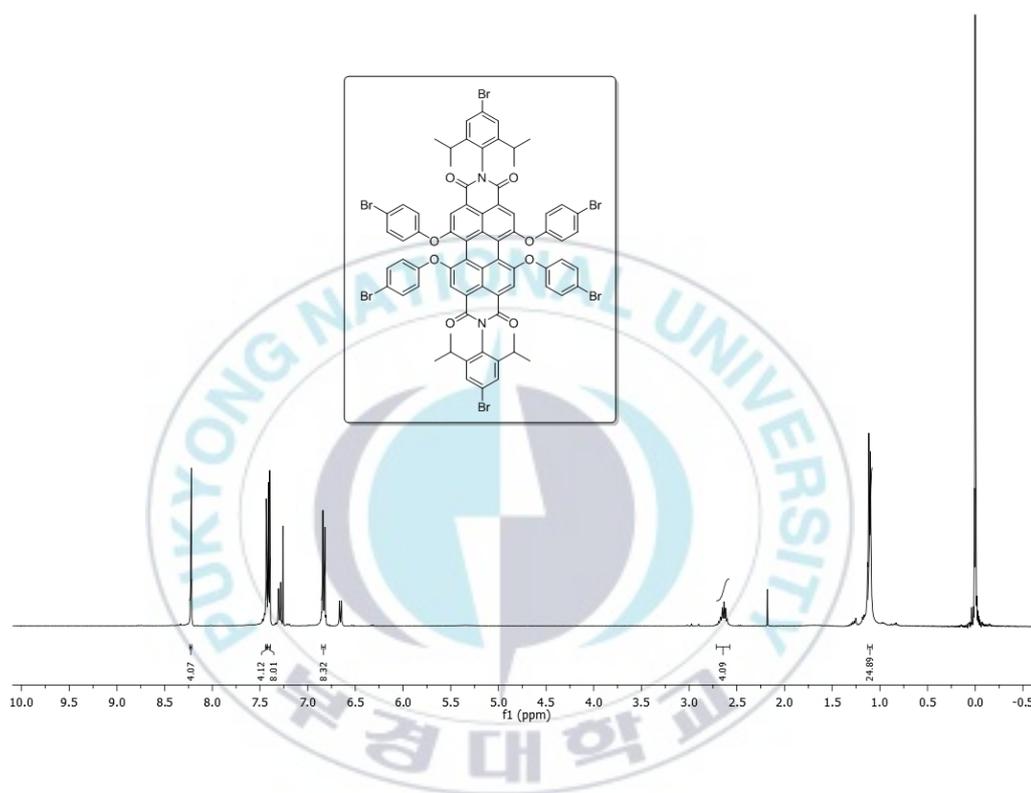


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).

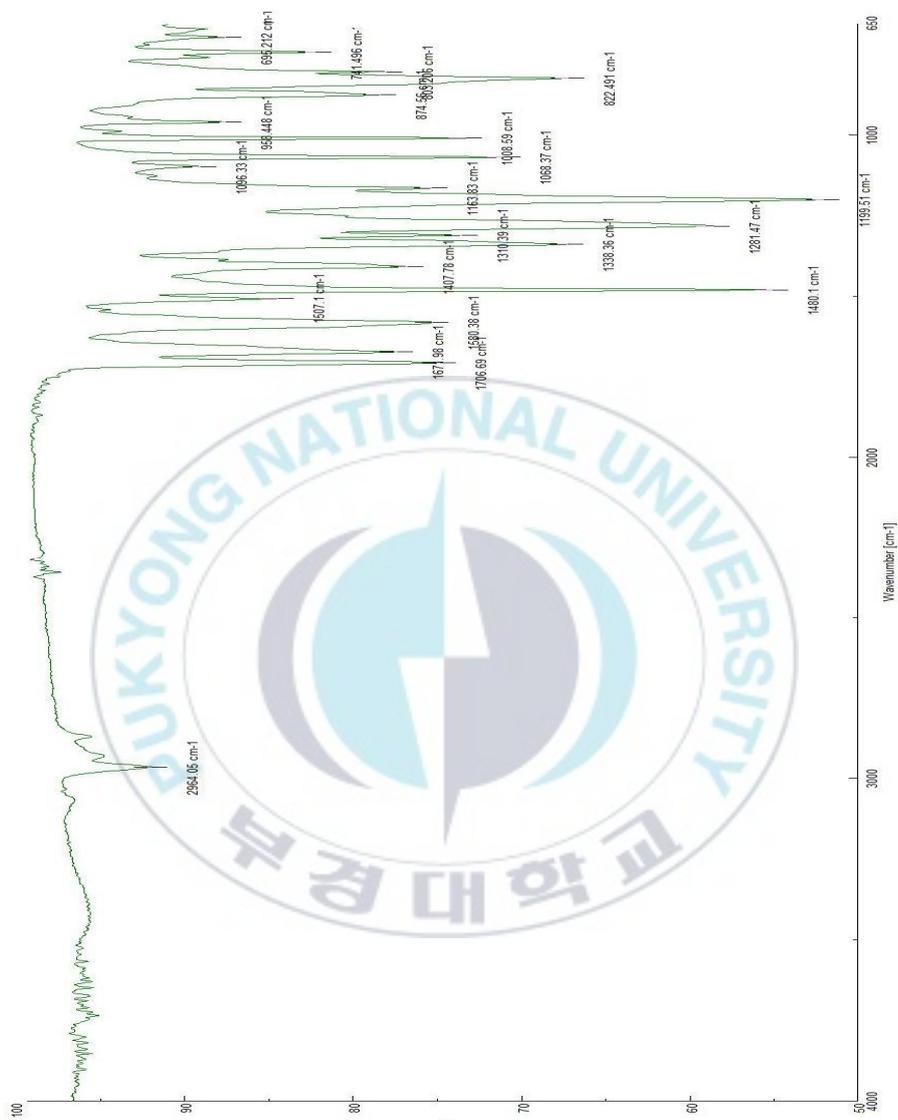


Figure 5. IR spectrum of
 N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]
 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D)

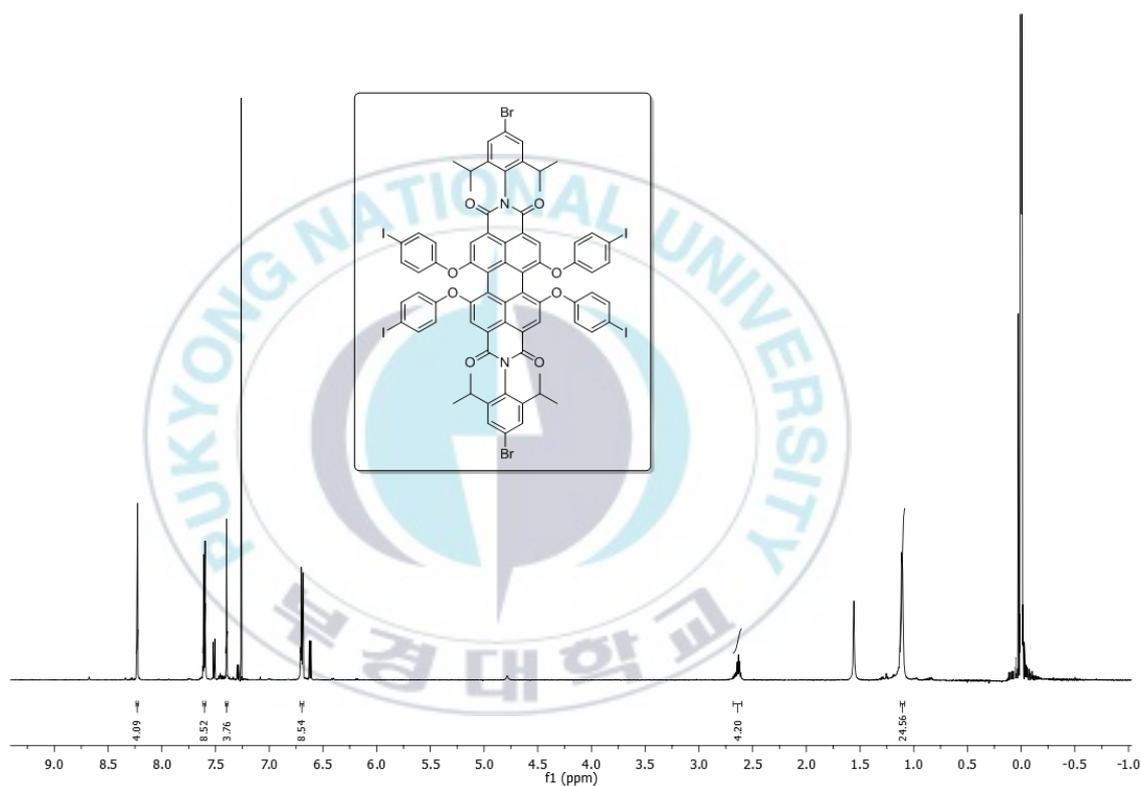


Figure 6. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $\text{N,N}'\text{-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E)}$.

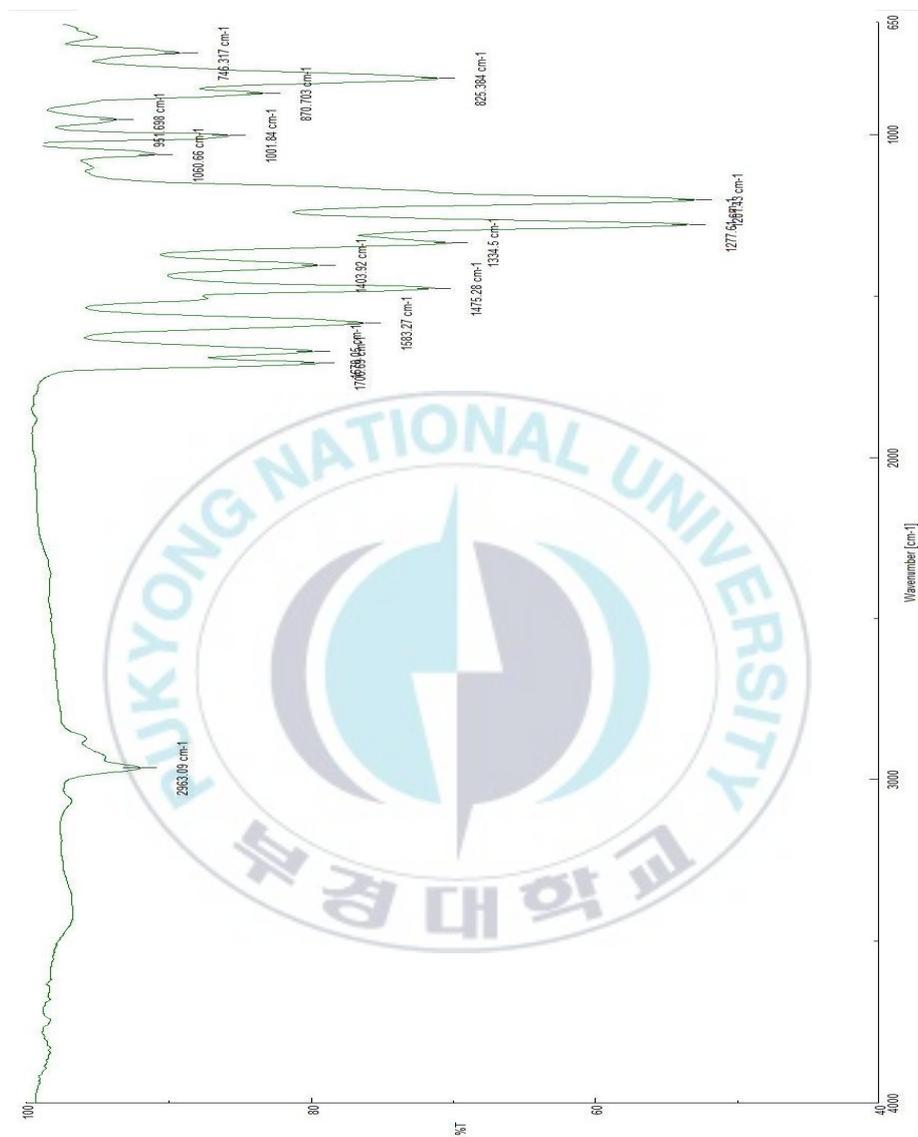


Figure 7. IR spectrum of
 N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]
 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).

IV. 결과 및 고찰

1. Perylene bisimide 유도체의 열적 특성

형광체의 열 안정성은 LED 조명 장치가 사용될 때 고유의 밝기와 색상을 유지하는 특성을 가리키는 것으로, 장시간 사용되는 중요한 평가 항목이다. 그러나 유기형광체는 유기물을 재료로 하기에 무기물을 재료로 하는 무기형광체에 비교하여 열 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점으로 온도 변화가 일어나면 유기형광체의 발광 세기와 색상 변화가 일어나기도 한다. 그러므로 유기형광체가 hybrid LED에 사용되기 위해서는 높은 열 안정성이 요구된다. 합성된 perylene bisimide 유도체의 분말형태로 열 안정성을 알기 위해 열 중량분석 (TGA)으로 측정하였다.

가. **Bromo-perylene** 형광체의 열적 특성

Table 1. TGA data of Bromo-perylene .

No.	< 95 %	< 90 %	< 85%	< 80 %
1C	220 °C	433 °C	454 °C	463 °C

Table 1에 Bromo-perylene 1C의 중량이 95 %, 90 %, 85 %, 80 % 이하 일 때 온도를 각각 표시해 놓았다. Perylene의 bay 위치에 phenoxy 치환기를 도입한 1C는 220°C 에서 약 5 wt%의 중량감소가 일어나고 난 후에는 433°C 까지 거의 중량 감소가 없을 정도로 우수한 열 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

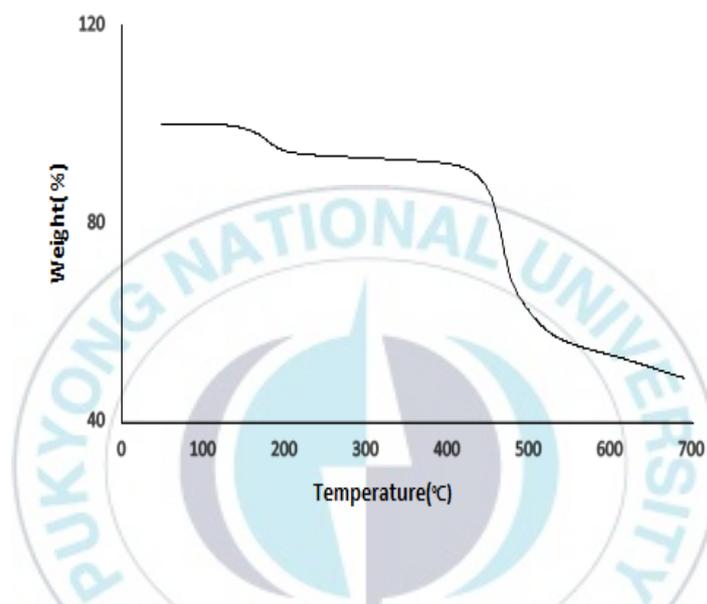


Figure 8. TGA thermogram of
N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene
-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C)

나. Halophenoxy-perylene 형광체의 열적 특성

Table 2. TGA data of Halophenoxy-perylene.

No.	< 95 %	< 90 %	< 85%	< 80 %
1D	170 °C	385 °C	425 °C	463 °C
1E	170 °C	349 °C	370 °C	382 °C

합성된 Halophenoxy-perylene 유기형광체 (1D, 1E)는 bay 위치에 분자량이 큰 할로젠 원소를 가지고 있는 phenoxy기를 도입하여 분자량 증가로 인한 열 안정성 향상을 기대하였다. 그러나 예상했던 분자량 차이보다는 원자간(C-H, C-Br, C-I) 결합세기의 차이가 열적 특성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 합성한 1D와 1E는 각각 170 °C에서 약 5 wt%의 중량 감소가 일어났고, 특히 1D 화합물이 170 °C에서 385 °C까지는 거의 중량 감소가 없는 결과를 보여 1E와 비교하여 상대적으로 우수한 열 안정성을 가짐을 확인하였다.

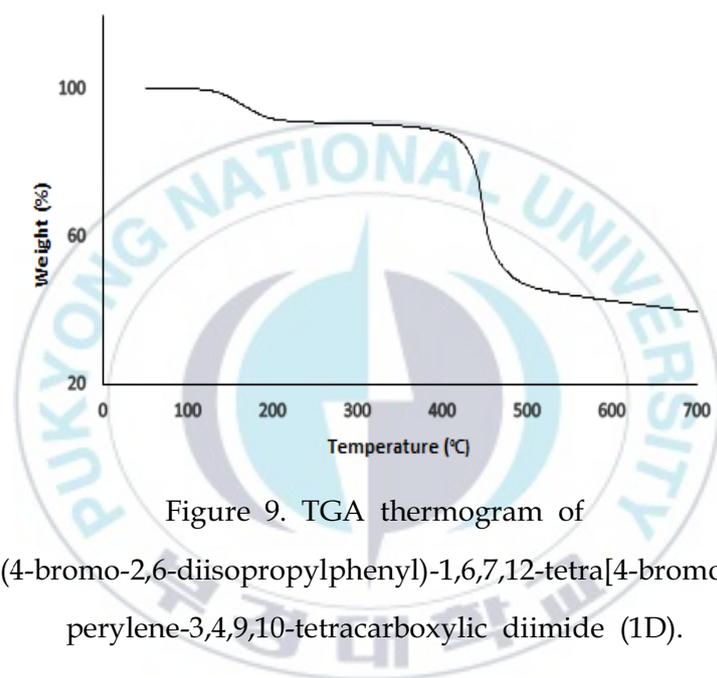


Figure 9. TGA thermogram of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).

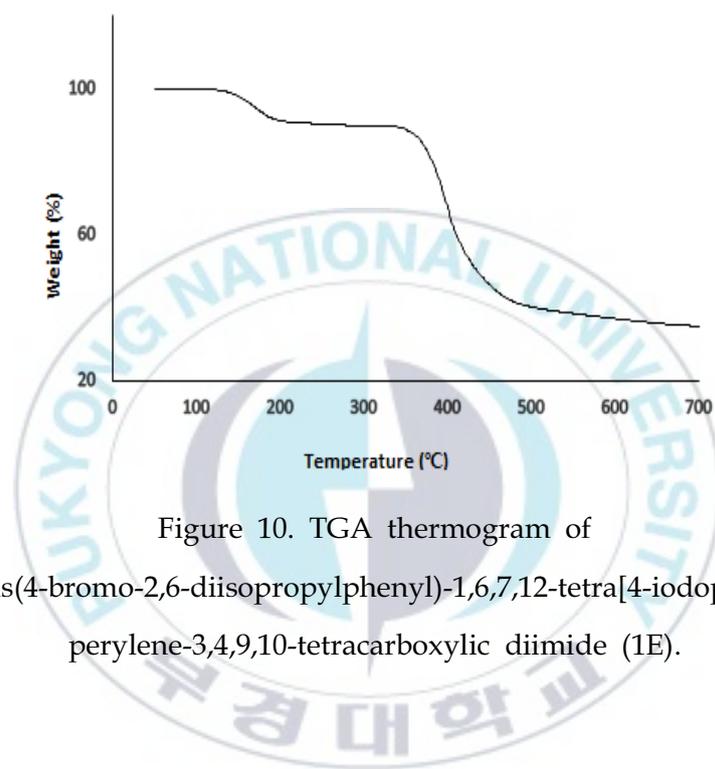


Figure 10. TGA thermogram of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).

2. Perylene bisimide 유도체의 용해도 특성

Hybrid LED 방식에서 합성된 유기형광체와 광학 특성이 우수하고 바인더 역할을 할 수 있는 폴리스타이렌을 유기용매에 녹여 플라스틱 확산관에 도포되어 사용되어지므로 유기 용매에 어느 정도의 용해도를 가져야 한다 [6]. 일반적인 유기용매인 클로로포름, 메탄올, 에틸아세테이트, 디메틸포름아마이드에 대한 합성한 bormo-perylene bisimide (1C)와 Halophenoxy-perylene (1D,1E) 적색 유기형광체의 용해도 측정 결과를 나타내었다.



가. Bromo-perylene 형광체의 용해도 특성

Table 3. The solubility of Bromo-perylene fluorescent organic solvents.

Bromo-perylene	Chloroform	Methanol	EA	DMF
1	△	×	△	△
1B	◎	△	○	○
1C	◎	○	◎	◎

◎ : ≥ 5 wt% , ○ : 3~5 wt% , △ : 1~3 wt% , × : < 1 wt%

Perylene의 bay 위치에 치환기를 갖지 않는 기존의 perylene bisimide는 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 나쁜 성질을 나타내는 것을 확인 하였다. 1B의 경우 비교적 우수한 용해도를 보여 주었고 특히 클로로포름, 에틸아세테이트, 디메틸포름아마이드에서 3 wt% 이상의 높은 용해도를 나타내었고, bay 위치에 phenoxy기를 도입한 1C가 메탄올을 제외한 모든 유기용매에서 5 wt% 이상의 우수한 용해도 특성을 보이는 것을 확인 할 수 있다.

나. Halophenoxy-perylene 형광체의 용해도 특성

Table 4. The solubility of Halophenoxy-perylene fluorescent in organic solvents.

Halophenoxy-perylene	Chloroform	Methanol	EA	DMF
1D	●	△	●	●
1E	●	×	○	○

● : ≥ 5 wt% , ○ : 3~5 wt% , △ : 1~3 wt% , × : < 1 wt%

표 4에서 합성된 적색 유기형광체 1D, 1E의 용해도가 메탄올을 제외한 일반적인 유기용매에 대한 용해도가 우수함을 볼 수 있다. 특히 bay 위치에 4-bromophenol 치환기를 도입한 1D 형광체가 메탄올을 제외한 모든 유기용매에서 5 wt% 이상 용해되는 우수한 용해도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

3. Perylene bisimide 유도체의 분광 특성

합성한 perylene bisimide 유기형광체를 MC(methylene chloride) 용매에 20 ppm 농도로 녹여 UV/Vis absorption & PL spectra를 측정하여 얻어진 흡수 파장과 발광파장을 관찰하고 perylene bisimide 유기형광체의 분광 특성을 분석 하였다.



가. Bromo-perylene 형광체의 분광 특성

Table 5. The optical properties of Bromo-perylene.

	Max.Absorption peak (nm)	Max.PL peak (nm)
1B	521	554
1C	576	610

합성된 1C는 perylene bisimide 기본적인 구조 bay 위치에 phenoxy기를 도입하여 1B 형광체의 최대 흡수파장 영역 보다 55 nm 장파장 영역으로 이동하여 576 nm에서 최대 흡수파장을 나타내었다. 광 발광(PL)의 경우 610 nm에서 최대 발광파장을 나타내었다. Bay 위치에 phenoxy기의 도입으로 파장 변화가 일어나 적색 유기형광체로 응용 가능성을 확인하였다.

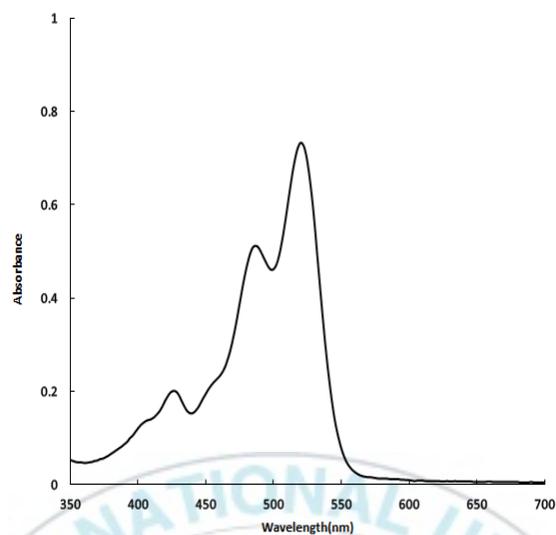


Figure 11. UV/Vis absorptions of *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B).

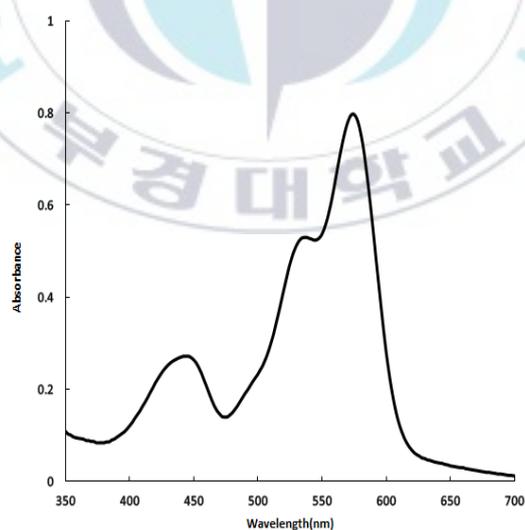


Figure 12. UV/Vis absorptions of *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C).

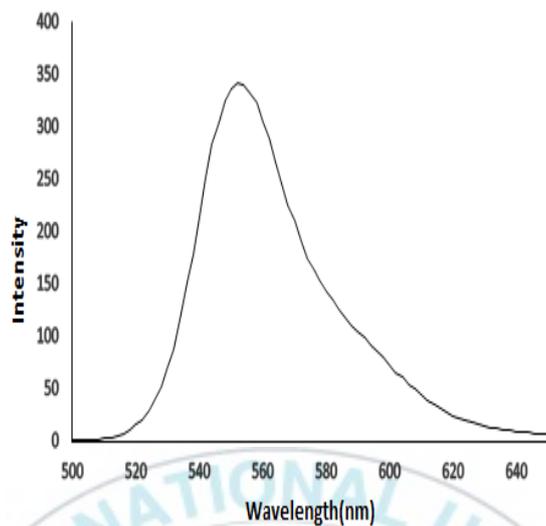


Figure 13. PL spectra of *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1B).

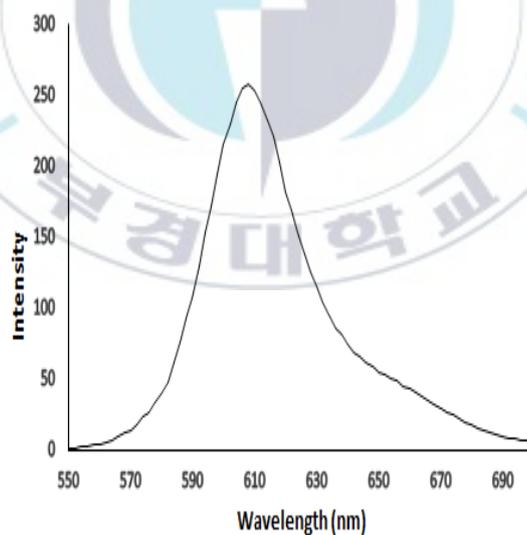


Figure 14. PL spectra of *N,N'*-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetraphenoxyperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1C).

나. Halophenoxy-perylene 형광체의 분광 특성

Table 6. The optical properties of Halophenoxy-perylene.

	Max.Absorption peak (nm)	Max.PL peak (nm)
1D	570	604
1E	570	604

Bay 위치에 각각 4-bromophenoxy, 4-iodophenoxy 치환기를 도입한 1D, 1E 유기형광체는 동일하게 570 nm에서 최대 흡수파장을 나타내었다. 그리고 1D, 1E를 450 nm의 광을 이용하여 여기 시킨 경우에 604 nm에서 동일한 최대 발광파장을 나타내어, 둘 다 적색 영역의 유기형광체로 활용될 수 있음을 확인하였다.

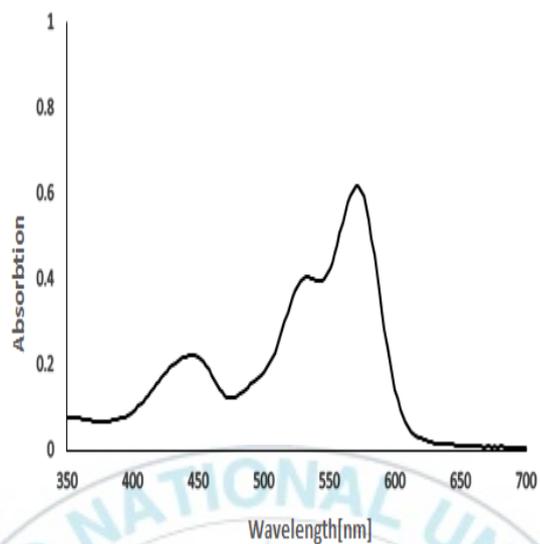


Figure 15. UV/Vis absorptions of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).

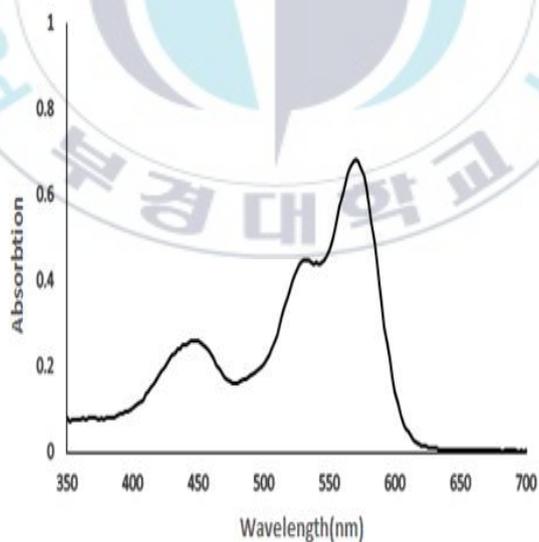


Figure 16. UV/Vis absorptions of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).

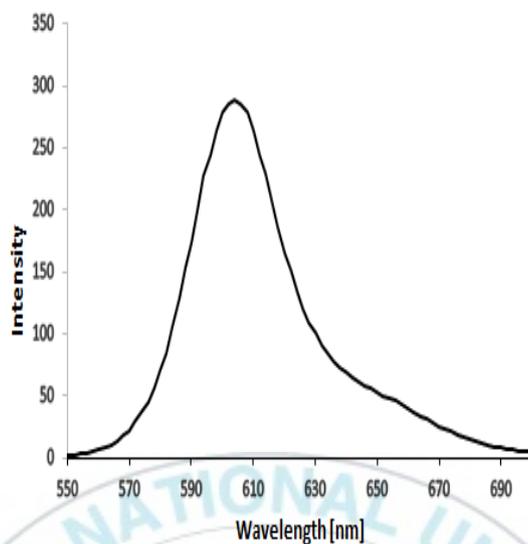


Figure 17. PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-bromophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1D).

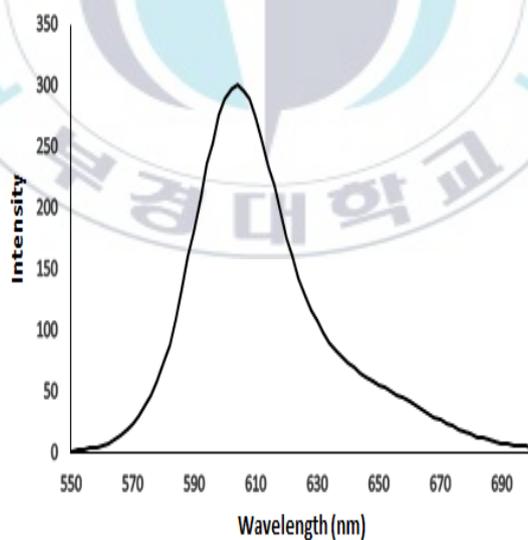


Figure 18. PL spectra of N,N'-bis(4-bromo-2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra[4-iodophenoxy]perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (1E).

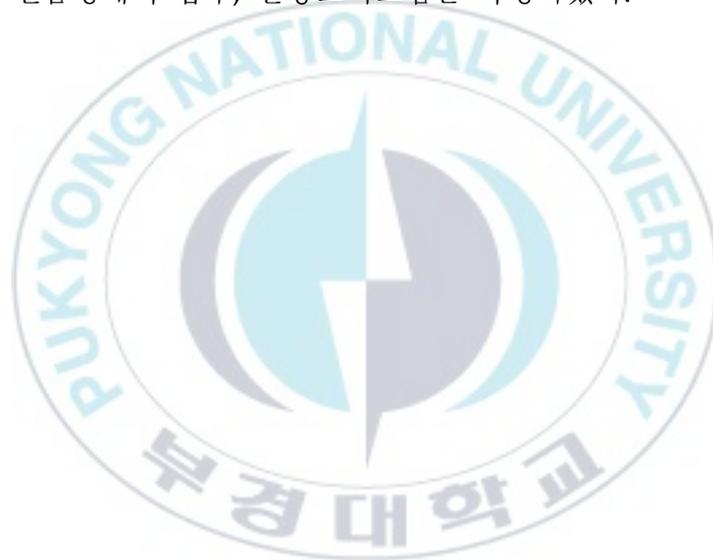
4. Perylene bisimide 유도체의 필름 제조 및 특성분석

Hybrid LED 방식에서 유기형광체를 투명하고 가시광선에 대한 투과율이 높고, 우수한 광학특성을 가진 우수한 PMMA (polymethyl methacrylate, $M_w \sim 350,000$)를 바인더로 사용하여 플라스틱 확산판에 도포하여 사용한다. 이러한 연유로 PMMA 필름 안에서 유기형광체는 hybrid LED에 적합한 분광 특성이 요구된다. 제조한 유기형광체와 PMMA 최적의 조성을 결정하고, 유기형광체를 함유하는 PMMA 필름 제조 및 분광특성을 알아보았다 [5,20].



가. **Bromo-perylene** 형광체의 필름 제조 및 특성분석

합성한 1C 화합물(10 wt%, 5 wt%, 1wt%, 0.01 g, 0.005 g, 0.001 g)과 PMMA(0.09 g, 0.095 g, 0.099 g)를 EA(ethyl acetate 9.9 g) 용매에 1 wt % 용액으로 만들었다. 미리 준비한 silicon wafer 위에 drop casting 방식으로 필름을 코팅하고 100 °C hot plate 위에 10분간 건조시킨 후, 핀셋으로 silicon wafer 위에 코팅된 필름을 떼어냈다. 그리고 유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름형태의 흡수, 발광스펙트럼을 측정하였다.



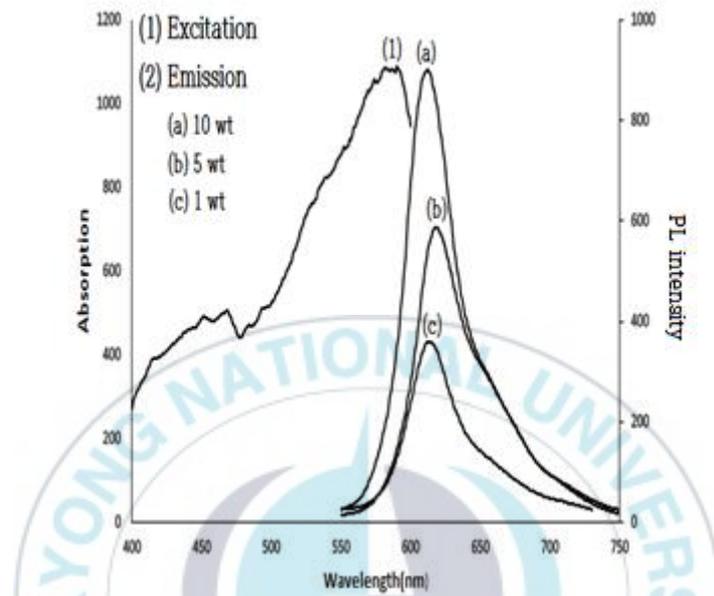


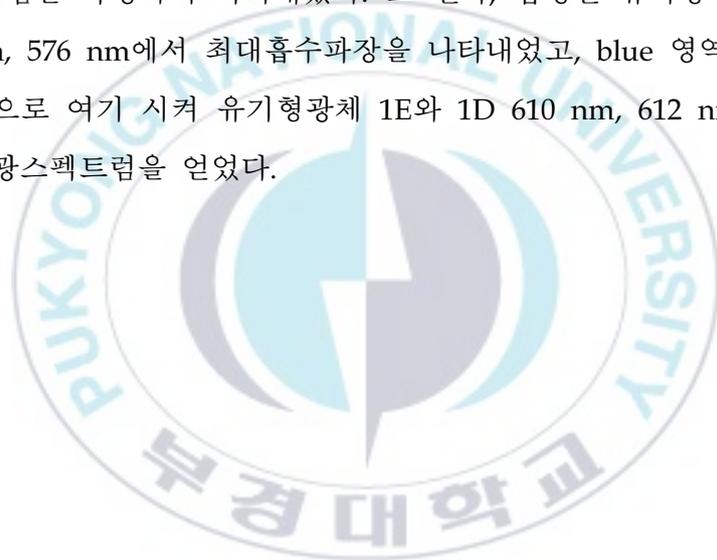
Figure 19. PL emission and Excitation spectra of 1C in blended thin films of PMMA

유기형광체 1C를 첨가한 PMMA 필름은 590 nm에서 최대 흡수파장을 나타내었고, 본 연구에서 개발하는 적색형광체는 blue LED를 여기 광으로 사용하여 백색광을 목표로 하는 down-conversion 방식의 hybrid LED에 사용할 목적이기 때문에 blue 영역인 450 nm 파장의 광으로 여기 시켜 616 nm에서 최대 발광파장을 얻어 PMMA 필름 상태에서 적색영역의 발광파장을 나타내는 것을 확인하였다.

나. Halophenoxy-perylene 형광체의 필름 제조 및 특성분석

합성한 Halophenoxy-perylene 형광체 (1D, 1E)의 10 wt%, 5 wt%, 1 wt% 용액을 1D, 1E 동일하게 0.04 g, 0.02 g, 0.004 g과 PMMA(0.36 g, 0.38 g, 0.40 g)를 EA(ethyl acetate 5 g) 용매에 녹여 만들었으며, 이 조성의 용액은 고체 성분(유기형광체 + 고분자)에 대하여 8 wt%에 해당한다.

Halophenoxy-perylene 유기형광체 1D, 1E를 첨가한 PMMA 필름의 흡수, 발광스펙트럼을 측정하여 나타내었다. 그 결과, 합성된 유기형광체 1D, 1E는 574 nm, 576 nm에서 최대흡수파장을 나타내었고, blue 영역인 450 nm 파장의 광으로 여기 시켜 유기형광체 1E와 1D 610 nm, 612 nm 최대발광 파장의 발광스펙트럼을 얻었다.



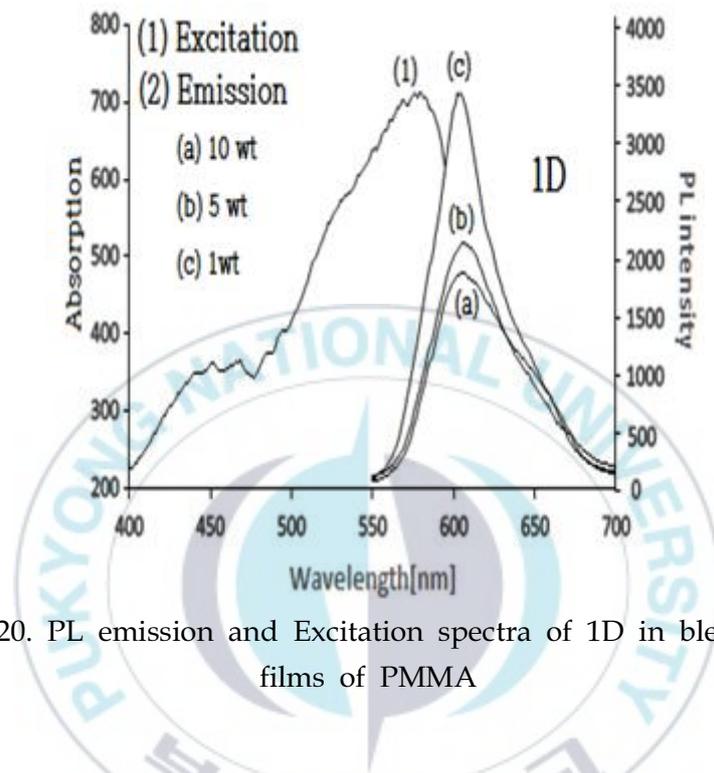


Figure 20. PL emission and Excitation spectra of 1D in blended thin films of PMMA

그림 18의 (a)는 PMMA 필름 내 유기형광체 1D의 농도가 1 wt%로 가장 강한 발광 세기를 나타내었고, 5 wt%, 10 wt%로 농도가 높아질수록 발광 세기가 낮아지는 것을 확인할 수 있었고, 유기형광체 분자 간 거리가 짧아져 퀸칭이 일어나 발광 세기가 감소하는 것으로 생각 한다 [21].

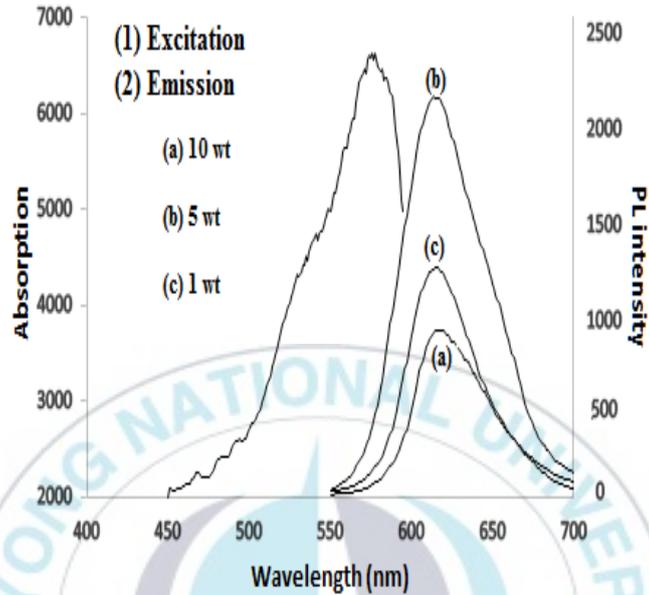


Figure 21. PL emission and Excitation spectra of 1E in blended thin films of PMMA

그림 19에서 유기형광체 1E의 경우는 1D와 질량 농도(wt%)는 같을지라도 몰농도는 낮기 때문에 상대적으로 형광체 간의 거리가 늘어나 퀸칭이 억제되어, 농도가 5 wt%일 때 발광세기가 가장 강하였고, 1B의 농도가 10 wt%로 높은 경우에는 형광체 분자 사이에 퀸칭이 일어나 발광세기가 약해지는 것을 확인하였다.

V. 결 론

열 안정성과 분광특성이 우수한 것으로 보고된 1,6,7,12-tetrachloro-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride에 4-bromo-2,6-diisopropylaniline을 반응시켜 imide의 벤젠 고리에 브로민을 도입하여 합성하였다. 합성한 1B의 bay 위치에 phenol, 4-bromophenol, 4-iodophenol 치환기를 도입하여 유기용매에 대한 용해도를 높이고, 흡수파장 영역을 장파장으로 이동시켜 hybrid LED용 적색 유기형광체를 합성하였다. 합성한 화합물 Bromo-perylene (1C)와 Halophenoxy-perylene (1D, 1E)을 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 이용하여 구조를 확인하고, 열 안정성, 용해도, 발광특성을 조사하였다.

이 연구를 통하여, bromo-perylene (1C)와 Halophenoxy-perylene (1D, 1E)를 비교하였을 때, 합성된 1E의 용해도는 다소 감소하였지만 1C, 1D의 경우 일반적인 유기용매인 클로로포름, 메탄올, 에틸아세테이트, 디메틸포름아마이드에서 3 wt% 이상의 우수한 용해도 특성을 나타내었다. 열 안정성 특성에서는 화합물 1C, 1D, 1E를 비교하여 원자간 (C-H, C-Br, C-I) 결합세기의 순으로 일정 온도 이후로 중량 감소가 일어났다. 이러한 관찰을 근거로, 예상했던 분자량 차이보다는 원자간 결합세기의 차이가 열적 특성에 영향을 주는 것으로 추정하였다. 특히, 화합물 1C는 220°C 까지 약 5 wt%의 중량 감소가 일어난 뒤, 430°C 까지 거의 중량 감소가 없는 우수한 열 안정성을 나타내었다. 그리고 UV/Vis spectrum 분석을 통하여 imide 구조의 벤젠 고리에 원자량이 큰 브롬의 도입으로 발광효율이 향상된 것도 확인 할 수 있었다.

또한 Bromo-perylene (1C)와 Halophenoxy-perylene (1D, 1E)를 hybrid형 LED용 적색 유기형광체로 사용할 수 있는지 알아보기 위하여 유기형광체

(1C, 1D, 1E)를 첨가한 PMMA 필름을 제조하여 분광특성을 분석하였다. Bromo-perylene (1C)를 첨가한 PMMA 필름을 450 nm의 blue광으로 여기 시킨 경우에 최대 발광파장이 616 nm인 적색발광을 나타내었으며, Halophenoxy-perylene (1D, 1E)도 450 nm 파장의 광으로 여기 시켜 610, 612 nm 최대 발광파장의 발광스펙트럼을 나타내어 perylene bisimide 유도체가 hybrid LED용 유기형광체로 사용 가능성을 확인 하였다.



참고 문헌

- [1] Sung-Yong Min, Jiwon Bang, Juwon Park, Chang-Lyoul Lee, Sungwon Lee, Jong-Jin Park, Unyoung Jeong, Sungjee Kim and Tae-Woo Lee, RSC Advances, 4, 11585-11589 (2014).
- [2] Sejoon Lee, Youngmin Lee, Deuk Young Kim and Gennady N.Panin, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 35435-35439 (2016).
- [3] Chin-Wei Sher, Kuo-Ju Chen, Chien-Chung Lin, Hau-Vei Han, Huang-Yu Lin, Zong-Yi Tu, Hsien-Hao Tu, Keiji Honjo, Hsin-Yi Jiang, Sin-Liang Ou, Ray-Hua Horng, Xiuling Li, Chien-Chung Fu, and Hao-Chung Kuo, Optics Express, 23, 1167-1178 (2015).
- [4] Vasilica Tucureanu, Alina Matei, Iuliana Mihalache, Mihai Danila, Marian Popescu, Bogdan Bitu, J Mater Sci, 50, 1883-1890 (2015).
- [5] S.B. Raut, S.J. Dhoble, R.G. Atram, Adv.Mat. Lett., 2, 373-376, (2011).
- [6] Erika Kozma, Wojciech Mroz, Francesco Galeotti, Dyes and Pigments, 114, 138-143 (2015).
- [7] Francesco Galeotti, Wojciech Mroz, Marinella Catellani, Bogumita Kutrzeba-Kotowska and Erika Kozma, J.Mater.Chem.C., 4, 5407-5415 (2016).
- [8] P.S.Hariharan, J.Pitchaimani, Vedichi Madhu and Savarimuthu Philip Anthony, J Fluoresc, 26, 395-401 (2016).
- [9] Li Zhang, Dezhi He, Yuding Liu, Kun Wang, Zongxia Guo, Jianbin

- Lin and Hui-Jun Zhang, *Org.Lett.*, 18, 5908–5911 (2016).
- [10] Gyanendra Singh and Dalip Singh Metha, *JOURNAL OF OPTICS*, 15, 2040 (2013).
- [11] Yan Li, Milos Dvorak, Pavel N.Nesterenko, Nantana Nuchtavorn, Mirek Macka, *Sensors and Actuators B:Chemical*, 6, 22952 (2017)
- [12] Anil R. Duggal, J.J. Shiang, Christian M.Heller, and Donald F.Foust, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 80, 34070 (2002).
- [13] Jun Choi, Chun Sakong, Jae-Hong Choi, Chun Yoon, Jae Pil Kim, *Dyes and Pigments*, 90, 82–88 (2011).
- [14] Na Zhu, Wenqiang Zhang, Qinqwu Yin, Linlin Liu, Xiaofang Jiang, Zengqi Xie and Yuguang Ma, *APPLIED MATERIALS & INTERFACES*, 9, 17265–17270 (2017).
- [15] Jeong Yun Kim, Chun Sakong, Sang-a Choi, Hyeyoun Jang, Se Hun Kim, Kil Seong Chang, Myoung Sic Han, Jeong Su Lee, Jae Pil Kim, *Dyes and Pigments*, 131, 293–300 (2016).
- [16] Peter Wehrmann and Stefan Mecking, *Organometallics*, 27, 1399–1408 (2008).
- [17] Tanja Weil, Moustafa A. Abdalla, Claudia Jatzke, Jan Hengstler, and Klaus Mullen, *Biomacromolecules*, 6, 78–79 (2005).
- [18] Chuntao Zhao, Yuexing Zhang, Renjie Li, Xiyu Li, and Jianzhuang Jiang, *J.Org.Chem.*, 72, 2402–2410 (2007).
- [19] Seung Min Lee and Yeon Tae Jeong, *J.Korean Inst.Electr.Electron. Mater. Eng.*, 30, 2288–3258 (2017).
- [20] Woo-Geun Choi and Yeon Tae Jeong, *J.KIEEME*, 7, 528–533 (2017).

013).

[21] D.L.DEXTER AND JAMES H.SCHULMAN, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 22, 1063–1070 (1954).

