Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 30, No. 2, pp. 91-95 February 2017
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.2.91
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

싸이오펜 기반 청색 인광용 정공수송층 개발

기현철[1], 신현오[2], 황은혜[2], 권태혁[2,a]

[1] 한국광기술원 레이저연구센터
[2] 울산과학기술원 화학과

Development of Blue Fluorescent Light Hole Transport Layer of Thiophene Base

Hyun-Chul Ki[1], Hyeon Oh Shin[2], Eun Hye Hwang[2], and Tae-Hyuk Kwon[2,a]

[1] Laser Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea
[2] Department of Chemistry, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan 44919, Korea

(Received January 2, 2017; Revised January 5, 2017; Accepted January 6, 2017)

Abstract: We were designed the hole transport layer of the new composite skeleton structure having a high charge mobility and thermal stability. In this paper, a hole transport layer material based on thiophene molecular structure capable of hole mobility characteristics and high triplet energy was designed and synthesized. The structures and properties of the synthesized compounds were characterized by NMR, fluorescence spectroscopy and energy band gap. As a result of NMR measurement, it was confirmed that when analyzing the integrated type with the position where the measured peak is displayed, it agrees with the structure of hole transport materials. The emission characteristics of the hole transport layer material showed absorption characteristics at 412 nm and 426 nm, respectively, and exhibited emission characteristics in the range of 469 nm and 516 nm.

Keywords: Deep blue OLED, Thiophene, Hole transport layer, NMR, Emission characteristics

1. 서 론

TFT-LCD를 이을 차세대 디스플레이로서 OLED가 확실한 위치를 확보하면서 소재들의 개발이 중요한 화두가 되고 있다. OLED는 기존에 보편적으로 사용되는 LCD와 달리 자체 발광이라 응답속도가 빠르며, 시야에 따른 색 재현율이 떨어지는 현상이 없으며, 잔상이 없는 최고의 디스플레이로 평가받고 있다 [1]. 그러나 현재까지 OLED 디스플레이에 있어서 진청색(deep blue)인광 소자를 위한 고효율 장수명의 인광 소재 개발이 매우 미흡하다.

고효율, 장수명 청색인광 OLED 소자를 개발하기 위해서는 발광 특성을 결정하는 인광 발광 재료뿐만 아니라 양극에서 주입되는 정공을 효과적으로 발광층에 전달하고 음극에서 주입되는 전자를 발광층에서 속박함으로써 OLED 소자의 특성을 향상시키는 역할을 수행하는 정공수송층 재료의 개발이 필수적이다 [2,3].

청색인광 OLED용 정공수송층 재료는 기존의 정공수송층 재료에서 요구되는 모든 물리적 특성을 만족하는 동시에 소자의 고효율 및 장수명화를 위하여 높은 삼중항에너지라는 물리적 특성이 추가적으로 확보되어야 함으로 기존의 상용화된 녹색, 적색의 정공수송층 재료의 적용이 불가능하다.

a. Corresponding author; kwon90@unist.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

따라서 고성능 청색인광 OLED 소자를 상용화하기 위해서는 높은 삼중항에너지 및 전하이동도, 전자저지 및 정공주입의 용이성, 열적 안정성을 최적화 할 수 있는 신규 청색인광 OLED용 전자수송층 재료의 개발이 필수적이다.

OLED 재료 중 정공수송층 재료들은 많은 연구와 상용화에 적용되고 있다. 이러한 정공수송층 물질 중 전하 이동을 위한 층인 정공수송층 물질로 아릴아민(arlamine) 유도체가 많이 개발되어 왔다. 높은 정공 표류 이동도(drift mobility, 10^{-3} m^2/Vs)의 특성을 갖는 아릴아민 유도체는 안정적인 고분자 물질과 혼합하여 여러 가지 물질을 사용할 수 있게 설계되었으며 감광시스템에서는 전하수송층으로 용매로써 코팅이 가능한 물질로 개발되어 왔다. 또한 아릴아민 방향족 계열은 165℃의 높은 유리전이 온도 특성을 갖는 물질로써 개발되어 왔다. 또한 높은 삼중항에너지의 정공수송층 물질로써 많이 사용되는 물질은 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl] cyclohexane (TAPC)로써, diphenylamine 단위체로 인해 좋은 정공이동능력을 갖고 있지만 5.5 eV의 HOMO 에너지 준위로 인해 정공주입이 원활하지 않으며, 낮은 유리전이온도 문제점이 있다. 이를 극복하기 위하여 높은 삼중항에너지를 유지하기 위하여 공액구조의 확장을 제한하는 실리콘 및 sp3 탄소와 같은 사면체 연결 단위를 도입하는 정공수송 물질로 다양하게 개발되어 왔다. 이러한 대표적인 물질은 sp3 구조를 이용한 N, N-diphenyl-4-tritylaniline(TCPA)와 N,N-diphenyl-4-(triphen ylsilyl)aniline(TSPA)이다.

본 연구에서는 기존의 정공수송층 물질과 새로운 골격구조의 안정성 있는 물질을 개발하기 위하여 청색인광 OLED에 적합하기 위하여 HOMO 에너지를 조절하여 높은 삼중한 에너지를 갖을수 있도록 싸이오펜(thiophene)구조 변형, 유리전이온도와 전하이동도 특성이 좋은 카바졸 화합물을 이용하여 신규골격 구조의 정공수송층 재료를 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 싸이오펜 기반 정공수송층 설계

싸이오펜은 높은 정공이동도 및 높은 전도도의 특성으로 유기태양전지, 유기박막트랜지스터, 유기발광소자 재료 물질로 많이 사용되고 있는 물질이다. 싸이오펜의 황원자에 의해 정공을 안정화를 시키는 영향에 의해서

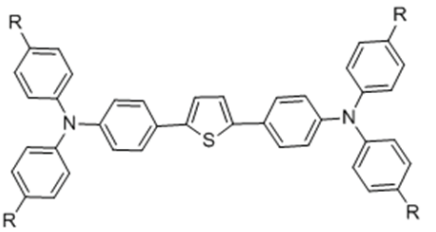

Fig. 1. Thiophene-amine structure.

더욱 안정적으로 정공 전도성을 나타낼 수 있는 분자로 알려져 있다 [4,5].

현재 싸이오펜 분자구조의 OLED 정공수송층 재료 개발은 소수 진행하고 있기 때문에 기존의 정공수송층 물질과 차별적인 골격구조로 신규 정공수송층 물질을 개발할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 정공이동도 특성과 높은 삼중항에너지 구현이 가능한 싸이오펜 분자 구조 기반의 정공수송층 물질을 설계 하였다. 최종적으로 싸이오펜 기본 구조에 아민(amine)이 연결된 그림 1과 같은 tiophene-amine(페닐아민) 구조로 설계하였다.

2.2 싸이오펜 기반 정공수송층 합성

본 연구에서는 싸이오펜 기반으로 하는 청색인광용 정공수송층 물질을 그림 2와 같은 방법으로 합성하였다.

그림 2(a)의 싸이오펜 기반 정공수송층 물질을 제조하기 위하여 초기물질인 1번 물질(tetrabromotho ophene)을 기반으로 하여, formylation을 통해 2번 물질(3,4-dibromo-2,5-thiophenedicarboxaldehyde)을 합성하였다. mercaptoacetate와 반응을 통해 cyclization을 하여 3번 물질(dithieno[3,2-b;2′,3′-d]thiophene-2,6-dicarboxylic acid diethyl ester)을 합성하였다. 그리고 bromo-decarboxylation을 하여 4번 물질(2,6-dibromodithieno[3,2-b;2′,3′-d]thiophene)을 합성하였다. 4번 물질과 1a 물질(N,N-diphenyl-4-(4,4, 5,5-tetramethyl-1,3, 2-dioxaborolan-2-yl) benze nami ne)을 suzuki coupling하여 최종물질인 hole transport materials 1을 제조하였다.

Hole transport materials 2의 제조는 4번 물질의 양 끝단에 1b 물질(2-(3-hexyl-2-thienyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)을 suzuki coupling 하여 5번 물질(2,6-bis(3-hexyl-2-thienyl)-dithieno [3,2-b:2',3'-d]thiophene)을 합성하였다. 그리고,

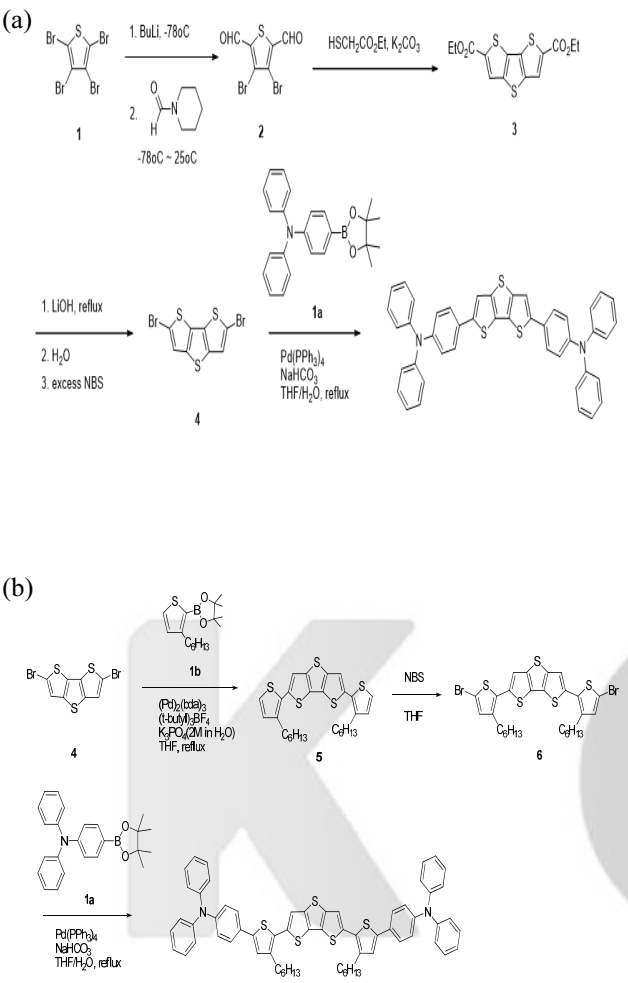

Fig. 2. Synthetic scheme of hole trans materials. (a) Hole-trans material 1 and (b) hole-trans material 2.

bromination을 통해 6번 물질(2,6-bis(5-bromo-3-he xyl-2-thienyl)-dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene)을 얻은 뒤, 1a 물질과 suzuki coupling을 통해 최종 물질인 hole transport materials 2를 합성하였다.

2.3 광학적 분석 방법

제조된 정공수송층 물질구조를 분석하기 위하여 핵자기 공명(Nuclear Magnetic Resonance, NMR, Agilent 400MR-DD2NMR, 미국)을 분석하였다.

또한 정공수송층 물질의 흡수발광특성을 분석하기 위하여 PL(Photo Luminescence, Cary Eclipse, 미국)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

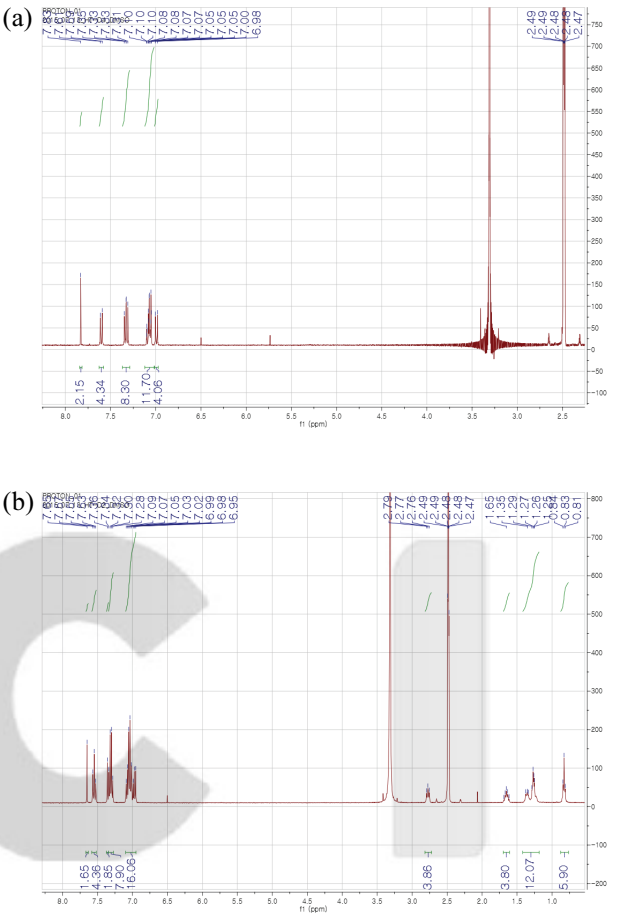

Fig. 3. NMR data images of HTMs. (a) Hole-trans material 1 and (b) hole-trans material 2.

제조된 정공수송층 핵자기 공명을 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림 3(a)와 결과에서, 측정된 피크(peak)들이 나타나는 위치와 일체형 분석을 하였을 때, hole transport materials 1의 구조와 일치하는 것을 확인하였다 [6].

제조된 정공수송층 물질 1번의 경우 대부분의 피크는 down field에 존재하였으며, 7.83 ppm에 위치하는 피크는 정공수송층 물질 1번의 backbone인 dithienot hiophene의 3, 5번 위치의 양성자(proton)에 해당된다. 그 외에 7.60, 7.33, 7.10~7.05, 6.99 ppm 에 위치하는 피크들은 말단의 triphenylamine의 phenyl ring에 존재하는 양성자에 해당한다.

또한, 제조된 정공수송층 물질 2도 분석한 결과

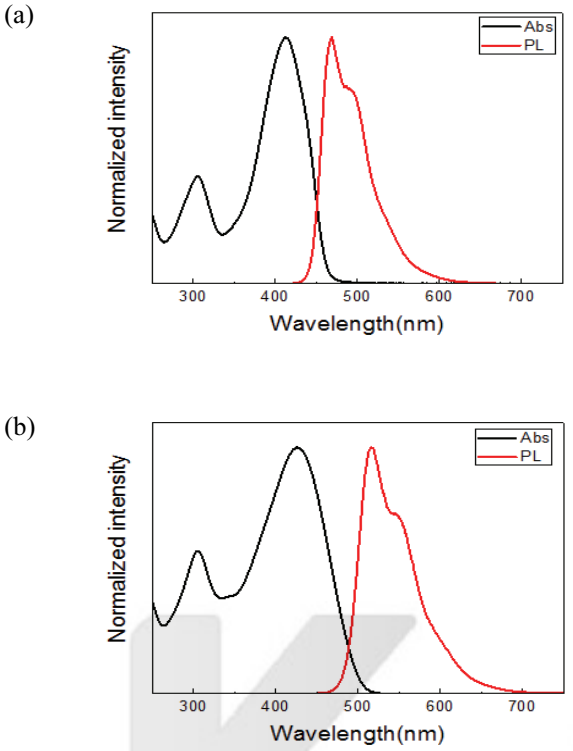

Fig. 4. PL result of HTMs. (a) Hole-trans material 1 and (b) hole-trans material 2.

구조와 일치하는 것을 확인하였다. 정공수송층 물질 2의 경우 정공수송층 물질 1과 비교하였을 경우 hexylthiophene bridge를 지니고 있어, 그에 해당하는 추가적인 피크들을 관찰할 수 있었다. 7.65 ppm에서 backbone인 dithienothiophene이 지니고 있는 양성자에 해당하는 피크가 나타나고, 7.36 ppm의 singlet 피크가 3-hexylthiophene의 4번 위치의 양성자에 해당하는 것으로 예측할 수 있었다. 그 외에 down field에 존재하는 7.55, 7.28~7.34, 6.95~7.09 ppm에 위치하는 피크들은 말단의 triphenylamine의 phenyl ring에 존재하는 양성자에 해당한다. 그리고 up field에 나타나는 피크들은 hexylthiophene이 지니고 있는 alkyl chain의 양성자에 의한 것임을 알 수 있다.

제조된 정공수송층 흡수발광 특성 측정한 결과를 그림 4에 나타내었다.

정공수송층 물질 1의 경우 412 nm에서 강한 흡수 특성을 보였으며 약 60 nm의 stoke shift에 따른 469 nm에서 강한 방출 특성을 나타내었다. 500 nm에 나타나는 shoulder 피크는 물질 간의 응집현상에 의한 추가적인 방출 파장으로 판단된다 [6].

Table 1. Energy band gap of PEDOT:PSS & synthesised HTL.

	PEDOT : PSS	HTL1	HTL2
LUMO	-3.4 eV	-2.47 eV	-2.64 eV
HOMO	-5.0 eV	-5.14 eV	-5.13 eV

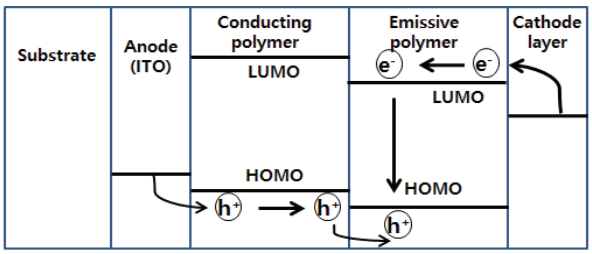

Fig. 5. The structure and mechanism of OLED.

정공수송층 물질 2의 경우는 물질 1에 비해 콘쥬게이션 길이가 증가하여 14 nm 정도 red shift한 426 nm에서 강한 흡수를 특성을 보였으며, 약 90 nm의 stoke shift에 따른 516 nm에서 강한 방출 특성을 보였다. 또한 550 nm에 나타나는 shoulder 피크는 물질 간의 응집현상에 의한 추가적인 방출 파장으로 판단된다 [6].

제조된 정공수송층 물질의 에너지 밴드 측정값과 deep blue 인광의 발광층 물질의 에너지밴드 값을 표 1에 나타내었으며, 제조된 정공수송층 물질 2의 경우 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지 값이 -2.64 eV, HOMO (highest occupied molecular orbital)의 측정값이 -5.13 eV로써 제조된 정공수송층 물질 1 보다 작은 에너지 밴드값을 갖는 것을 확인하였다.

그림 5와 같이 OLED의 구조상 양극(anode)인 ITO에서 발생된 정공은 HOMO 준위를 넘어 정공수송층과 발광층으로 이동하게 된다. 따라서 정공수송층 물질은 ITO의 Fermi 준위보다 높은 특성을 가지고 있어야 한다. 이러한 정공수송층 물질의 대표적인 물질이 PEDOT:PSS [7]이다.

제조된 두 가지의 정공수송층 물질의 경우 OLED에서 정공수송을 원활하게 해주는 물질로 주로 사용되는 PEDOT:PSS의 HOMO 에너지 밴드 값보다 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 제조된 물질은 OLED의 정공수송층 물질로 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

본 논문에서는 정공이동도 특성과 높은 삼중항에너지 구현이 가능한 싸이오펜 분자 구조 기반의 정공수송층 물질을 설계 하였으며, 싸이오펜 기본 구조에 아민(amine)이 연결된 페닐아민(tiophene-amine) 구조로 설계하였다. 설계된 구조를 기반으로 두 개의 정공수송층 물질을 합성하였으며 합성물질의 구조를 확인하기 위하여 NMR을 측정하여 설계한 구조와 일치하는 것을 확인하였다. 또한 합성물질의 흡수와 발광특성을 측정한 결과 412 nm와 426 nm 영역에서 흡수 특성을 469 nm와 516 nm 영역에서 발광 특성을 나타내었다. 합성된 정공수송층 물질의 HOMO 값이 각각 5.14 eV, 5.13 eV로써 정공수송층 물질로 적합하다고 판단된다. 추후 제조된 물질을 청색 OLED에 적용하여 정공수송층 역할에 대한 추가 실험을 진행하고자 한다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단-나노소재원천기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임.(2016M3A7B4909304)

REFERENCES

[1] K. R. Wee, W. S. Han, D. W. Cho, S. Kwon, C. Pac, and S. O. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 2677 (2012).

[2] S. Kwon, K. R. Wee, C. Pac, and S. O. Kang, *Org. electron.*, **13**, 645 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.12.022]

[3] Y. R. Cheon, H. J. Yun, K. Thangaraju, and Y. H. Kim, *Synthetic Metals.*, **190**, 39 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.01.018]

[4] J. Li, C. Ma, J. Tang, C. S. Lee, and S. Lee, *Chem. Mater.*, **17**, 615 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1021/cm048337d]

[5] J. Li, D. Liu, C. S. Lee, H. L. Kwong, and S. Lee, *Chem. Mater.*, **17**, 1208 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1021/cm034731k]

[6] T. H. Kwon, V. Armel, A. Nattestad, D. R. MacFarlane, U. Bach, S. J. Lind, K. C. Gordon, W. Tang, D. J. Jones, and A. B. Holmes, *The Journal of Organic Chemistry*, **76**, 4088 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1021/jo2001484]

[7] T. W. Lee, Y. S. Chung, O. Y. Kwon, and J. J. Park, *Advanced Functional Materials*, **17**, 390 (2007). [DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.200600278]