



공학석사 학위논문

OLED 컬러필터용 cyanine 염료의 치환기 및 counter anion 도입에 따 른 광학 특성 연구

A study on optical properties according to introduction of substituent and counter anion of cyanine dye for OLED color filter

2023년 2월

서울대학교 대학원 재료공학부 정 도 화 A study on optical properties according to introduction of substituent and counter anion of cyanine dye of OLED

color filter

OLED 컬러필터용 cyanine 염료의 치환기 및 counter anion 도입에 따른 광학 특성 연구

지도교수 김 재 필

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2023년 02월

서울대학교 대학원

재료공학부

정도환

정도환의 석사학위논문을 인준함

2023년 02월

위 위	원 장	곽 승 엽	(인)
부 위	원장	김 재 필	(인)
위	원	김 진 영	(인)

초 록

디스플레이의 색 재현율을 향상시키기 위해서는 디스플레이의 RGB 발광체에서 방출되는 빛이 원색에 가까운 빛을 발현해야 하며 RGB 의 주요 색상의 중첩이 발생할 경우 디스플레이의 색 재현율이 감소하게 된다. 본 연구에서는 디스플레이의 색 재현율을 증가시키기 위해 RGB 중 blue 와 green 색상 사이의 500 nm 영역대의 발광체 간의 중첩이 발생하는 불필요한 영역의 빛을 흡수하는 컬러필터를 개발하고자 하였 고 이를 위해 500 nm 영역에 해당하는 cyan 색상의 빛을 선택적으로 흡수할 수 있는 염료를 개발하고자 하였다.

본 연구에서는 cyanine 계열 염료를 기반으로 하여 컬러필터에 사 용될 염료를 합성하였으며 염료의 side position 및 meso position 에 서의 치환기 도입에 따른 흡광 파장 영역 변화 및 염료의 흡광 반치폭, 형광 양자 수율의 변화를 관찰하였다. 추가적으로 합성된 염료에 양이 온성 염료의 내구성을 향상시킬 수 있는 weakly coordinating anion (WCA) 인 bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI) anion 을 치환하여 염료의 광학적 특성 변화를 측정하였고 TGA 분석과 내광성 측정을 통 하여 화학 반응성 특성 변화에 의한 내구성 향상이 이루어졌음을 관찰 하였다.

i

합성된 염료가 컬러필터 상에서도 용액 상 및 파우더 상과 유사한 특성을 유지하는지 관찰하기 위해 바인더를 이용하여 제작한 필름을 통해 광학적 특성 및 내열적 특성을 관찰하였다. 필름 상에서도 치환체 도입에 따라 용액상과 유사한 흡광 파장 영역대의 변화 및 흡광 반치폭 의 감소를 확인할 수 있었으며 투과도 측정을 통하여 500 nm 영역대 의 빛을 선택적으로 차단할 수 있음을 확인하였다. 염료의 필름상에서 의 내열성은 고온에서 baking 과정을 거친 전 후의 필름의 흡광 강도 를 비교하여 측정하였으며 TFSI 가 치환된 염료는 흡광 강도를 더 잘 유지하여 내열성이 강화되었음을 확인하였다.

주요어 : OLED color filter, trimethine cyanine dye,

bis(trifluorosulfonyl)imide anion

학번:2021-23228

목 차

초목	록	····· i				
목켜	₹} • • • • •	······iii				
Figure List ······ vi						
Table List ······viii						
Scl	heme Li	st ·····ix				
1.	1. OLED 컬러필터용 양이온성 염료					
	1.1	컬러필터가 도입된 OLED 패널 구조 1				
	1.2	색 재현율 증가를 위한 색 경계 흡수 염료․․․․․․ 4				
	1.3	Cyanine 염료의 구조 및 특성 · · · · · · · · · 7				
2.	실험방	컵 ·····12				
	2.1	시약 및 장비 ·····12				
		2.1.1 시약 ······12				
		2.1.2 장비 ····· 12				
	2.2	물질의 합성 및 구조분석 ····· 14				

		2.2.1	3-hexyl 2-methyl benzoxazole 의 합성 ··
		2.2.2	3-hexyl 2-methyl 5-phenyl
	benzox	azole ≏] 합성 15
		2.2.3	Cy3-1 의 합성······ 17
		2.2.4	Cy3-2 의 합성 ·····18
		2.2.5	Cy3-3 의 합성 ·····20
		2.2.6	Cy3-4 의 합성 ·····21
		2.2.7	TFSI 치환체의 합성 · · · · · · · · · · · 23
	2.3	컬러필	터 제조
	2.4	광학성	특성 측정 24
	2.5	결정성	측정 25
	2.6	내열성	측정 25
	2.7	내광성	측정 26
3.	실험 결	과및논	의 27
	3.1	염료의	특성 분석 27

		3.1.1	염료의 구조 분석 · · · · · · · · · · · · 27
		3.1.2	염료의 광학성 특성 분석 30
		3.1.3	염료의 형광 광자 수 분석 · · · · · · · · · 34
		3.1.4	염료의 결정성 분석 37
		3.1.5	염료의 내열성 분석 40
		3.1.6	염료의 내광성 분석 · · · · · · · · · · · · 44
	3.2	컬러필	터 특성 분석 ・・・・・ 47
		3.2.1	컬러필터의 광학적 특성 분석 · · · · · · · 47
		3.2.2	컬러필터의 투과도 분석 · · · · · · · · 50
		3.2.3	컬러필터의 내열성 분석 · · · · · · · · · 52
4.	결론 및	요약 ··	
5.	참고 문	헌	
Ab	stract ·		

[Figure List]

Fig. 1. Structure of OLED color filter

Fig. 2. Absorption spectrum of cyanine dye, BODIPY dye, and squaraine dye

Fig. 3. General structure of polymethine cyanine dyes

Fig. 4. Optimized structures and frontier molecular orbitals of synthesized cyanine dyes

Fig. 5. Absorption spectra of (a) synthesized cyanine dyes and
(b) TFSI substituted cyanine dyes in chloroform (5x10⁻⁶ M)

Fig. 6. The number of fluorescence photons per lifetime of (a) Cy3-1 and Cy3-2 and (b) Cy3-3 and Cy3-4 measured by TCSPC

Fig. 7. XRD patterns of the microcrystals of (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes

Fig. 8. TGA analysis of synthesized materials over a range of 30-500 °C. All samples were heated under a nitrogen atmosphere at a 10 °C ⋅ min⁻¹ rate

Fig. 9. Change of relative absorbance of cyanine dye solutions according to LED light irradiation time (Measured in toluene

vi

solvent at a concentration of 5 x 10-6 M)

Fig. 10. Absorption spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes

Fig. 11. Transmittance spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes.

Fig. 12. Normalized absorption spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes before and after the post-baking in oven for 150 °C, 3h

[Table List]

Table 1. Calculated HOMO, LUMO, and energy gap of cyanine dyes

Table 2. Maximum absorption wavelength, corresponding extinction coefficient (ε), FWHM (full width at half maximum), and fluorescence quantum yields

Table 3. Fluorescence lifetime (τ) and rate constants of radiative (k_r) and non-radiative relaxation (k_{nr}) of synthesized cyanine dyes

Table 4. Thermal decomposition temperature of cyanine dyes at a 2% weight loss

Table 5. Relative absorbance of the synthesized cyanine dyes and TFSI substituted cyanine dyes after 1hour LED irradiation

Table 6. Positions of the maximum absorption peak, and FWHM of fabricated PSU films

Table 7. Transmittances at λ_{max} of cyanine dyes in fabricated PSU films

Table 8. Relative absorbance of PSU films before and after the post-bake

[Scheme List]

Scheme 1. Synthesis of 3-Hexyl 2-methyl benzoxazole

Scheme 2. Synthesis of 3-Hexyl 2-methyl 5-phenyl

benzoxazole

Scheme 3. Synthesis of Cy3-1

Scheme 4. Synthesis of Cy3-2

Scheme 5. Synthesis of Cy3-3

Scheme 6. Synthesis of Cy3-4

Scheme 7. Synthesis of TFSI substituted cyanine dyes

1. 서론





Fig. 1. Structure of OLED color filter

디스플레이 산업은 과거 CRT 및 백라이트 유닛을 사용하던 LCD 패 널에서부터 현재 자체발광하는 소자를 갖는 OLED 패널 및 플렉서블 디스플레이에 이르기까지 급격히 발전해왔으며 앞으로도 꾸준히 규모 가 성장할 것으로 예상되는 산업이다. 이러한 디스플레이 산업은 디스 플레이의 발광 방식에 따라 진화해오고 있으며 디스플레이의 발광에 관한 성능과 품질을 개선하는 것이 디스플레이 산업을 주도하는 가장 주요한 요인으로 작용하고 있다.[1]

디스플레이의 품질을 결정하는 요소로는 디스플레이의 색 재현율이 나 발광체 및 컬러필터의 수명 등의 요소가 존재하며 이를 개선하기 위 해 신규 발광체 및 컬러필터 구조가 활발히 연구되고 있다. 그 중 디스 플레이의 색 재현율은 디스플레이가 표현할 수 있는 색상의 범위를 의 미하며 디스플레이 색 재현율이 증가하게 될 수록 사용자는 더 풍부한 색상의 화면을 체험할 수 있다.[2] 이러한 디스플레이의 색 재현율을 증가시키기 위해서는 발광체의 색 스펙트럼이 원색에 가까운 스펙트럼 을 가지거나 발광체들과 다른 색상 사이의 색 중첩을 줄이는 방법이 고 려될 수 있다.[3] 디스플레이에서는 원색에 가까운 빛을 발현할 수 있 어야 색 좌표 상에서 더 말단에 가까운 영역의 빛을 나타낼 수 있고 표 현할 수 있는 색상의 범위가 넓어지게 된다. 그러나 색 중첩 등에 의해 서 원색 이외의 색이 포함되게 될 경우 표현할 수 있는 색상의 범위가 제한되게 된다. [4]

디스플레이의 발광체에서 발생되는 색 스펙트럼의 중첩을 줄이기 위 해 선폭이 좁은 발광체들이 연구되고 있으나 현재까지 상용화되기에는 성능 및 수명 측면에서 어려움을 겪고 있는 상황이다. [5] 때문에 이러 한 색 순도를 떨어뜨리는 중첩 스펙트럼을 제거하기 위해 디스플레이

- 2 -

의 발광체의 R, G, B의 중심파장 사이의 빛을 흡수할 수 있는 컬러필터 를 개발해야 할 필요성이 대두되게 되었으며, 본 연구에서는 R, G, B 중 blue와 green 사이의 영역을 흡수할 수 있는 염료를 개발하고 특성 을 평가하고자 하였다.

현재 OLED용 컬러필터에 관한 연구는 많이 알려져 있지 않고 그 중 에서도 특정 좁은 파장 영역 만을 선택적으로 흡수할 수 있는 색 보정 필터에 관한 연구 또한 많이 보고되어 있지 않다. 때문에 본 연구에서 는 좁은 파장 영역 만을 선택적으로 흡수할 수 있는 염료를 개발하고 그 염료의 광학적 특성 및 물리, 화학적 특성을 평가한 후 새로운 구조 의 OLED 컬러필터에 적용할 수 있을지에 대한 가능성을 최종적으로 평가하고자 하였다. 1.2 색재현율 증가를 위한 색경계 흡수 염료

디스플레이의 색 보정 컬러필터에 사용되는 염료는 몰 홉광도가 높 고 색 경계 영역만을 선택적으로 흡수할 수 있게 흡수 스펙트럼의 선폭 이 좁으면서 흡수 영역 이외에서 투과도가 높은 염료를 사용하여야 한 다.[6] 그러나 현재 시판되는 상업 염료 중 blue와 green 파장 사이의 영역만을 좁은 선폭으로 선택적으로 흡수할 수 있는 염료는 잘 알려져 있지 않다. 또한 컬러필터의 필름 제조 공정 상 높은 온도에서 열처리 가 필요한데, 유기 염료는 높은 열처리 온도를 견디기 어려우며 분해되 기 쉽기 때문에 염료의 광학적 특성 이외에도 내구성도 같이 고려되어 야 한다. [7] 그러나 이 두 조건을 함께 만족하는 염료를 찾기에는 어 려움이 있었다. 이러한 이유 때문에 컬러필터에 사용될 수 있는 새로운 염료를 개발하는 연구가 필요하였고 앞서 언급한 조건에 맞는 염료를 합성하고 광학적 특성을 측정하고자 하였다.

Green과 blue 사이 영역을 흡수하는 염료를 개발하기 위해 흡수 목 표 파장대를 blue와 green 영역의 중심 파장 사이에 존재하는 500 nm 영역으로 선정하였다. 또한 염료가 해당 영역만을 선택적으로 흡수 할 수 있게 하기 위해 염료의 흡광 스펙트럼이 좁은 반치폭 (Full width at half maximum, FWHM)을 가지도록 설정하여 500 nm 근 처의 영역대에서는 높은 흡광도를 가지며 이외의 영역에서는 높은 투

- 4 -

과도를 갖는 염료를 합성하고자 하였다.

컬러필터 디스플레이의 색 순도 향상을 위해서는 컬러필터에 사용되는 염료의 흡광 특성 이외에도 형광 특성 또한 고려해야 한다. 디스플 레이의 색 순도를 위해서는 OLED의 RGB에 해당하는 영역 이외의 빛이 발생하지 않아야 하는데 컬러필터에서 사용되는 염료의 형광이 존 재할 경우 RGB 영역 이외에 해당하는 파장의 빛이 디스플레이에서 방 출되어 노이즈를 발생시킬 수 있다. 이러한 노이즈들은 디스플레이의 색 재현 품질을 떨어뜨리는 요소로 작용하기 때문에 형광에 의한 노이 즈를 감소시키기 위해서는 매우 낮은 수준의 형광 양자 수율 (Quantum Yields, Q.Y.)을 가지는 염료를 합성하여야 하였다.

염료의 내구성 조건은 컬러필터 제조 공정 과정에 따른 열처리 조건 과 실사용에 의한 외부 광 노출을 고려하여 설정하였다. 컬러필터 제조 공정은 고온의 열처리 공정 과정을 거치기 때문에 높은 온도에서도 염 료가 충분한 내구성을 가지는지 확인하기 위해 열분해 분석을 통해 염 료의 안정성을 측정하고자 하였다. 또한 디스플레이를 장시간 사용할 시 외부 광에 의해 염료가 분해되는 현상이 나타날 수 있는데, 염료의 내광성을 판단하기 위해서 강한 빛을 조사한 후 염료의 흡광도를 측정 하고 실험 전후의 흡광 세기를 비교하여 염료의 광 안정성과 관련한 염 료의 내구성을 평가하고자 하였다.



Fig. 2. Representative absorption spectra of cyanine dye,

BODIPY dye, and squaraine dye

500 nm 영역대에서 최대 흡광 파장을 가지면서 좁은 반치폭을 갖는 염료를 디자인하기 위해 선폭이 좁은 흡광 특성을 갖는 여러 염료 모체 군을 탐색하였고, 해당 특성을 갖는 염료군에는 대표적으로 cyanine계 염료, BODIPY계 염료, squaraine계 염료가 존재하였다. 이 염료들은 흡광 스펙트럼이 주로 하나의 main peak로 이루어져 있기 때문에 sharp한 개형의 스펙트럼을 가진다. 세 염료군의 특성을 비교한 결과 BODIPY 염료는 매우 좁은 반치폭을 가지며 몰 흡광도가 높아 흡광 특 성이 뛰어났으나 합성 수율이 낮고 형광을 제어하는 것이 어려웠다. [8] Squaraine 염료는 흡광 파장 영역대가 500 nm 영역에서 많이 벗어난 장파장 영역대에서 관찰되어 목표 파장대에 잘 맞지 않았고 공정에 사 용하기에 공정 용매에 대한 용해도가 낮아 사용하기 어려울 것으로 판 단했다.[9] Cyanine 분자는 shoulder peak에 의해 반치폭이 BODIPY나 squaraine 분자에 비해 다소 크지만, 합성이 용이하고 흡 광 파장대가 목표 영역대와 비슷하였으며, 분자 개질을 통해 흡광 스펙 트럼의 선폭과 형광 세기를 조절할 수 있을 것으로 판단하여 cyanine 분자를 연구 모체로 선정하고 연구를 진행하였다. 1.3 Cyanine 염료의 구조 및 특성

Cyanine 분자는 counter ion이 존재하는 이온성 분자로 fig. 3.의 cyanine dye의 general structure를 참조할 경우 질소를 포함하는 두 개의 헤테로 링 사이가 polymethine chain으로 연결된 구조의 유기 염료라는 것을 알 수 있다.[10] 두 질소 사이의 polymethine chain이 존재하는 구조는 두 질소가 높은 음전하를 가지고 있어 polymethine chain 내의 전하가 분자 전체로 확산하지 못하고 두 질 소 원자 사이에 갇혀 있는 형태를 만들게 된다. 두 질소 원자 사이에 존재하는 polymethine chain은 탄소 사이가 1.5 중 결합을 이루고 있어 S₀ state에서 S₁ state로 여기가 이루어지게 되더라도 분자의 결합 길이 변화가 작고, 분자의 vibration에 의한 흡광이 적기 때문 에 흡광 스펙트럼에서 하나의 sharp한 main peak이 나타나게 된다.[11]



Fig. 3. General structure of polymethine cyanine dyes

실제 cyanine의 흡광 스펙트럼을 관찰할 경우에는 하나의 main

peak와 main peak에 옆에 있는 shoulder peak를 관찰할 수 있는데 main peak는 분자가 monomer 형태로 존재할 때의 흡광 스펙트럼 을 나타내며 shoulder peak는 분자가 서로 응집하여 dimer를 형성 할 때의 스펙트럼을 나타낸다.[12] Cyanine 분자의 dimer가 형성 될 경우 dipole-dipole moment interaction이 발생함에 따라 두 분 자 사이의 van der Waals energy와 dipole-dipole interaction energy가 발생하며 monomer 형태의 에너지보다 분자가 흡수할 수 있는 여기상태 에너지 레벨이 증가하며 이로 인해 main peak보다 단파장 영역에서 dimer peak가 나타나게 된다.[13] Shoulder peak의 존재는 염료의 흡광 스펙트럼의 반치폭을 증가시키는 작용 을 하게 되고 cvanine 염료가 좁은 반치폭 값을 갖기 위해서는 shoulder peak의 intensity를 감소시켜야 할 필요가 있다. Shoulder peak는 앞서 말했던 분자 사이의 응집에 의한 dimer에 의 해 나타나게 되는데 분자간의 응집이 더 잘 일어날수록 shoulder peak의 intensity가 증가하게 된다. Cyanine은 용액상에서는 분자 간의 응집이 크지 않아 좁은 반치폭을 가지지만 필름과 같이 분자간 의 간격이 좁아지게 되어 분자간의 interaction이 증가하게 되는 환 경에서는 dimer 형성이 쉬워져 shoulder peak가 증가하게 되며 염 료의 흡광 반치폭 값이 증가하게 된다. Cvanine 분자를 컬러필터 필

- 9 -

름에 적용하기 위해서는 이러한 분자간의 interaction을 감소시켜 필름상에서도 좁은 선폭의 흡광 스펙트럼을 유지하는 것이 중요하다.

Cyanine의 dimer peak는 두 개의 cyanine 분자가 같은 방향으로 배열한 H-aggregation 형태에 의해 나타나게 되는데 Haggregation 형태의 응집을 줄이기 위해서는 cyanine 분자에 bulky 한 치환체를 첨가하여 두 분자간의 steric hindrance를 증가시키는 방 법을 고려할 수 있다.[14] Cyanine 분자 가운데에 위치하는 polymethine chain의 meso position에 alkyl group을 첨가하는 것으 로 분자간의 steric hindrance를 증가시킬 수 있으며 치환할 alkyl group으로 ethyl group을 선정하였다.

Cyanine 분자의 meso position에 alkyl기를 첨가하는 것은 흡광 스 펙트럼의 반치폭을 줄이는 것 이외에도 형광 세기를 감소시키는 역할 을 하기도 한다. 형광은 분자가 외부에서 에너지를 받아 여기된 후, 분 자 진동이나 열 대신 빛의 형태로 내부 에너지를 방출하면서 발생한다. Cyanine 염료들은 polymethine chain의 회전이 어렵기 때문에 형광 을 통해 내부 에너지를 방출하는데 meso position에 alkyl group이 첨가된 cyanine 분자들은 alkyl group의 존재에 의한 steric hindrance에 의해 chain이 회전하기 위한 energy barrier가 낮아지게 되고 분자의 회전 운동이 용이해지기 때문에 분자의 운동을 통해 에너

- 10 -

지를 방출하게 되고 형광의 세기가 약해지는 현상을 보이게 된다. [15]

Cyanine은 내구성이 약한 염료로 열이나 빛에 의해 쉽게 분해되기 때문에 고온의 열처리가 필요한 공정에 사용하기에는 적합하지 않다. [16] Cyanine이 이온성 염료인 것에 주목하여 화학적 안정성을 증가 시키기 위해 weakly coordinating anion (WCA)인 TFSI anion을 치 환하여 열 안정성 및 내광성을 증진시키고자 했다.

Counter anion의 음전하는 coordination을 이룬 양이온성 chromophore과 상호작용에 의해 염료 분자 내부의 전하 분포에 영향 을 미칠 수 있다. 이 때, 작은 부피의 counter anion은 음전하의 밀도 가 크게 집중되어 있어 큰 친핵성을 가지며, 염료 분자 전자분포의 편 재화를 유도하게 된다. 염료 분자 전자분포의 편재화가 발생하면 charge localization에 의해 외부 친핵체의 공격대 대한 반응성이 높아 지계 된다. 그에 반해, 큰 부피의 anion은 음전하가 분자 전체에 퍼져 있기 때문에 낮은 전자밀도와 낮은 친핵성을 가진다.[17] Iodide과 TFSI anion은 모두 -1가의 전하를 가지지만 TFSI는 iodide보다 부 피가 훨씬 크기 때문에 더 작은 표면 전자밀도를 가진다. TFSI와 상호 작용하고 있는 양이온성 염료는 전자의 편재성이 낮아 낮은 친핵성에 의해 외부 친핵체에 대한 반응성이 감소하게 되고 화학적 안정성이 향 상되게 된다.

- 11 -

2. 실험방법

2.1 시약 및 장비

2.1.1 시약

합성에 사용된 시약은 Sigma-Aldrich (Pyridine, triethyl orthoformate, acetic acid, polysulfone (average MW ~ 35,000)), TCI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, 2-methyl benzoxazole, 2-methyl 5-phenyl benzoxazole, 1-iodo hexane, triethyl orthopropionate)에서 구입하였고 별도의 정제 없이 실험에 사용하였 다. 유기 용매로 사용된 acetonitrile, acetone, chloroform, dichloromethane, diethyl ether는 삼전화학에서 구입하여 사용하였 다.

2.1.2 장비

합성한 염료의 구조를 확인하기 위해 NMR, MALDI TOFTOF를 사용하였다. 1H NMR은 Bruker사의 Avnace III HD (850MHz)를 사용하였으며 용매로는 Chloroform-d, 기준물질으로는 TMS를 사용 하였다. 염료의 분자량을 분석하기 위한 MALDI-TOFTOF 장비는 AB SCIEX사의 MALDI TOF-TOF 5800 System을 이용하였다. 염료의 UV-visible spectroscopy는 Shimadzu 사의 UV-1900i를 이용하여 측정하였으며 quantum yield 장비는 Otsuka electronics Co. 사의 QE-1100을 사용하였다. 염료의 형광 광자 수 를 분석하기 위해서 PicoQuant 사의 FlouTime 300 장비를 이용하였 다. 염료의 열 안정성을 평가하기 위한 TGA 장비는 PerkinElmer사의 TGA 4000을 이용하였다. 컬러필터 필름을 제조하기 위해 베이킹 사 용한 오븐은 Jeiotech사의 OF-02GW이며 Shaker는 SciLab Digital Orbital Shaker SSO-2D를 사용하였다. 염료의 결정성을 측정하기 위한 XRD 장비는 Rigaku사의 SmartLab을 이용하였다. 2.2 물질의 합성 및 구조분석

Cyanine 분자의 합성 과정은 benzoxazole 분자를 alkylation 시키 기 위해 1-iodo hexane을 첨가하여 benzoxazolium salt를 얻기 위 한 전구체 합성 반응을 거친다.

2.2.1 3-hexyl 2-methyl benzoxazole의 합성



Scheme 1. Synthesis of 3-Hexyl 2-methyl benzoxazole

2-methyl benzoxazole (1.18 ml, 10 mmol)을 magnetic stirrer 가 있는 50 ml 2-neck round bottom flask에 담고 1-iodo hexane (1.77 ml, 12 mmol)을 첨가하고 acetonitrile을 10 ml 넣은 후 반응 물질들이 다 녹을 때까지 sonication 시켜준다. 그 후 silicon oil bath 에서 120도로 온도를 높이고 24시간 동안 가열 교반 시켜준다. 반응 종료 후 반응 용액에서 합성물이 완전히 용해될 때까지 acetonitrile을 추가로 첨가해주면서 용액을 가열하여 준다. 2 L 삼각 플라스크에 diethyl ether를 반응물에 비해 과량으로 붓고 stirrer로 교반하고 반 응물을 diethyl ether에 drop하면서 생성물이 침전되도록 한다. 침전 된 물질들을 glass filter를 이용하여 감압 여과시켜 파우더 형태의 생 성물을 얻고 80 ℃ 오븐에서 24시간 진공 건조시키고 흰색 파우더를 얻었다.

2.2.2 3-Hexyl 2-methyl 5-phenyl benzoxazole의 합성



Scheme 2. Synthesis of 3-Hexyl 2-methyl 5-phenyl benzoxazole

2-methyl 5-phenyl benzoxazole (2.09 g, 10 mmol)을 magnetic stirrer가 있는 50 ml 2-neck round bottom flask에 담고 1-iodo hexane (1.77 ml, 12 mmol)을 첨가하고 acetonitrile을 10 ml 넣은 후 반응 물질들이 다 녹을 때까지 sonication 시켜준다. 그 후 silicon oil bath에서 120도로 온도를 높이고 24시간 동안 가열 교반 시켜준다. 반응 종료 후 반응 용액에서 합성물이 완전히 용해될 때까 지 acetonitrile을 추가로 첨가해주면서 용액을 가열하여 준다. 2 L 삼 각 플라스크에 diethyl ether를 반응물에 비해 과량으로 붓고 stirrer 로 교반하고 반응물을 diethyl ether에 drop하면서 생성물이 침전되 도록 한다. 침전된 물질들을 glass filter를 이용하여 감압 여과시켜 파우더 형태의 생성물을 얻고 80 ℃ 오븐에서 24시간 진공 건조시키 고 노란색 파우더를 얻었다. 2.2.3 Cy3-1 합성



Scheme 3. Synthesis of Cy3-1

50 ml 2 neck flask에 magnetic stirrer를 넣고 3-hexyl 2methyl benzoxazolium (2.18g, 10 mmol), triethyl orthoformate (3.32 ml, 20 mmol), pyridine (5 ml), acetic acid (1 ml)를 첨가한 후 반응물이 다 녹을 때까지 sonication 시킨 후 silicon oil bath에서 100 ℃에서 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 dichloromethane 을 첨가하고 sonication을 통해 생성물이 완전히 용해되도록 한 후 가 열을 진행한다. 2 L 삼각 플라스크에 diethyl ether를 반응물에 비해 과량으로 붓고 교반을 진행한 후 반응물을 drop시켜 생성물이 침전되 도록 한다. 침전된 반응물을 glass filter를 이용하여 감압 여과하고 diethyl ether로 씻어준 후 여과된 붉은색 생성물을 80 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. (Yield: 55%) ¹H NMR (850 MHz, CDCl₃): δ=8.50-8.48(t, 1H), 7.47-7.46(d, 2H), 7.37-7.36(t, 2H), 7.32-7.29(quartet, 4H), 6.40(s, 1H), 6.38(s, 1H), 4.20-4.18(t, 4H), 1.88-1.84(qu, 4H), 1.45-1.41(qu, 4H), 1.31-1.28(qu, 4H), 1.27-1.25(qu, 4H), 0.83-0.81(t, 6H).

MALDI-TOFTOF MS: m/z 445.13 (100%, [M - I]).

GC−HRMS MS found: *m*/*z* 445.2858. Calcd for C₂₉H₃₇N₂O₂⁺: M – I, 445.2855.

2.2.4 Cy3-2의 합성



Scheme 4. Synthesis of Cy3-2

50 ml 2 neck flask에 magnetic stirrer를 넣고 3-hexyl 2-

methyl benzoxazolium (2.18 g, 10 mmol)을 넣고 triethyl orthopropionate (4.02 ml, 20 mmol), pyridine (5 ml), acetic acid (1 ml)를 첨가한 후 반응물이 다 녹을 때까지 sonication 시킨 후 silicon oil bath에서 100 ℃, 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 dichloromethane을 첨가하고 sonication을 통해 생성물이 완전히 용 해되도록 한 후 가열을 진행한다. 2 L 삼각 플라스크에 diethyl ether 를 반응물에 비해 과량으로 붓고 교반을 진행한 후 반응물을 drop시켜 생성물이 침전되도록 한다. 침전된 반응물을 glass filter를 이용하여 감압 여과하고 diethyl ether로 씻어준 후 여과된 붉은색 생성물을 80 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. (Yield: 31%)

¹H NMR (850 MHz, CDCl₃): δ=7.46-7.45(d, 2H), 7.38-7.37(t, 2H), 7.31-7.29(t, 1H), 7.23-7.22(d, 1H), 4.43-4.41(t, 4H), 1.94-1.92(qu, 4H), 1.57-1.54(qu, 4H), 1.38-1.36(qu, 4H), 1.35-1.30(qu, 4H), 0.87-0.85(t, 6H).

MALDI-TOFTOF MS: m/z 473.15 (100%, [M - I]).

GC-HRMS MS found: m/z 473.3172. Calcd for $C_{31}H_{41}N_2O_2^+$: M - I, 473.3168.

2.2.5 Cy3-3의 합성



Scheme 5. Synthesis of Cy3-3

50 ml 2 neck flask에 magnetic stirrer를 넣고 3-hexyl 5phenyl 2-methyl benzoxazolium (2.94 g, 10 mmol)을 넣고 triethyl orthoformate (3.32 ml, 20 mmol), pyridine (5 ml), acetic acid (1 ml)를 첨가한 후 반응물이 다 녹을 때까지 sonication 시킨 후 silicon oil bath에서 100 ℃, 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종 료 후 dichloromethane을 첨가하고 sonication을 통해 생성물이 완전 히 용해되도록 한 후 가열을 진행한다. 2 L 삼각 플라스크에 diethyl ether를 반응물에 비해 과량으로 붓고 교반을 진행한 후 반응물을 drop시켜 생성물이 침전되도록 한다. 침전된 반응물을 glass filter를 이용하여 감압 여과하고 diethyl ether로 씻어준 후 여과된 붉은색 생 성물을 80 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. (Yield: 65%) ¹H NMR (850 MHz, CDCl₃): δ=8.47-8.44(t, 1H), 7.59-7.57(t, 4H), 7.56(s, 2H), 7.53-7.52(d, 2H), 7.50-7.48(t, 4H) 7.43-7.41(t, 2H), 7.39(s, 2H), 6.82(s, 1H), 6.80(s, 1H), 4.32-4.30(t, 4H), 1.96-1.91(qu, 4H), 1.54-1.51(qu, 4H), 1.38-1.35(quartet, 4H), 1.34-1.31(quartet, 4H), 0.89-0.86(t, 6H). MALDI-TOFTOF MS: m/z 597.21 (100%, [M - I]).

GC−HRMS MS found: *m*/*z* 597.3481. Calcd for C₄₁H₄₅N₂O₂⁺: M - I, 597.3481.

2.2.6 Cy3-4의 합성



Scheme 6. Synthesis of Cy3-4

50 ml 2 neck flask에 magnetic stirrer를 넣고 3-hexyl 5phenyl 2-methyl benzoxazolium (2.94 g, 10 mmol)을 넣고 triethyl orthopropionate (4.02 ml, 20 mmol), pyridine (5 ml), acetic acid (1 ml)를 첨가한 후 반응물이 다 녹을 때까지 sonication 시킨 후 silicon oil bath에서 100 ℃, 1시간 동안 반응시킨다. 반응 종 료 후 dichloromethane을 첨가하고 sonication을 통해 생성물이 완전 히 용해되도록 한 후 가열을 진행한다. 2 L 삼각 플라스크에 diethyl ether를 반응물에 비해 과량으로 붓고 교반을 진행한 후 반응물을 drop시켜 생성물이 침전되도록 한다. 침전된 반응물을 glass filter를 이용하여 감압 여과하고 diethyl ether로 씻어준 후 여과된 붉은색 생 성물을 80 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조시킨다. (Yield: 34%)

¹H NMR (850 MHz, CDCl₃): δ= 7.60-7.57(t, 4H), 7.50-7.47(t, 8H) 7.43-7.40(t, 2H), 7.34(s, 2H), 4.49-4.44(t, 4H), 1.98-1.95(qu, 4H), 1.54-1.51(qu, 4H), 1.41-1.38(quartet, 4H), 1.34-1.31(quartet, 4H), 0.88-0.85(t, 6H).

MALDI-TOFTOF MS: m/z 625.25 (100%, [M - I]).

GC-HRMS MS found: m/z 625.3799. Calcd for $C_{43}H_{49}N_2O_2^+$: M - I, 625.3794.

2.2.7 TFSI 치환체의 합성



Scheme 7. Synthesis of TFSI substituted cyanine dyes.

합성된 cyanine(Cy3-1, Cy3-2, Cy3-3, Cy3-4)을 각각 0.2 mmol씩 70 ml vial에 담고 LiTFSI (0.072 g, 0.25 mmol)와 dichloromethane과 acetone 혼합액 30 ml를 첨가하여 상온에서 1시 간 교반시켰다. 반응 용액은 cyanine과 결합하지 않고 남은 이온을 제 거하기 위해 증류수와 dichloromethane을 첨가한 후 separatory funnel을 이용하여 분리하였다. 정제된 용액의 dichloromethane은 rotatory evaporator를 이용하여 증발시켜 제거하였고 추가적인 오븐 에서 건조를 통해 결정을 얻을 수 있었다. 2.3 컬러필터 제조

4 종의 cyanine 염료와 TFSI가 치환된 4 종의 cyanine 염료의 필름은 PSU (polysulfone, (MW ~ 35,000)) 고분자를 이용하여 제작하였다. Dichloromethane 9 g에 PSU 1 g을 넣어 10 wt%를 갖는 고분자 용액을 제조하고 각 염료 0.01 mmol을 첨가하여 필름 용액을 제조하였다. 만들어진 필름 용액을 20 mm x 20 mm x 5 mm 유리 기판 위에 스포이드로 drop하고 doctor blade로 coating 하여 필름을 제작하였다. 제작한 필름을 상온에서 20분간 용매를 건 조하고 80 ℃ 오븐에서 3분간 추가 건조하여 필름의 cracking을 방 지하면서 필름 내의 용매를 제거하였다. 제작한 필름의 광학적 특성 을 측정한 후 필름에서의 염료의 내구성을 평가하기 위해 150 ℃에 서 3시간의 baking 과정을 거친 후 baking 전의 광학적 특성과 비교 하여 염료의 내열성을 평가하였다.

2.4 광학성 특성 측정

염료의 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrophotometer를 통해 측 정하였으며 5 x 10⁻⁶ M 농도의 CF(chloroform)용액을 만들어 측정 하였다. 염료의 형광 세기는 형광 양자 수율 측정기를 통해 5 x 10⁻⁶
M 농도의 CF 용액을 제조하여 측정하였고 동일한 조건에서 염료의 형 광 광자 수를 측정하기 위해 TCSPC를 이용하여 측정하였다. 3.3에서 제조한 컬러필터 필름의 흡수 스펙트럼은 UV-vis spectrophotometer를 통해 bare glass를 baseline으로 하여 측정하 였다.

2.5 결정성 측정

모든 8종의 염료들의 결정성을 파악하기 microcrystal 형태의 염 료를 제작하고 위해 PXRD를 이용하여 염료의 결정성을 측정하였다. 측정된 결과는 counter anion인 iodide와 TFSI의 유무에 따라 분류하 여 그래프로 나타냈고 분자의 구조 및 음이온의 구조에 따라 염료의 결 정성에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

2.6 내열성 측정

모든 8종의 cyanine 염료들의 내열성은 TGA를 이용하여 측정하였다. 염료는 30 ℃에서부터 500 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 질소 purging과 함께 승온되었으며 그 동안의 질량 변화를 측정하였다.

3.3에서 제작한 컬러필터의 내열성을 평가하기 위해 컬러필터 필 름을 furnace에서 150 ℃ 온도로 3 시간 동안 열처리를 실시하였다. Furnace에서 열처리는 염료가 실제 필름 공정상에서 post bake에 적 용할 수 있을 만큼의 내열성을 가지는지 알아보고 열처리 전후의 필름 의 흡광 스펙트럼에 변화가 나타나는지 알아보기 위하여 실시되었다.

2.7 내광성 측정

염료의 내광성은 LED 램프를 이용한 빛의 조사 시간에 따른 흡광 스펙트럼의 흡광도 변화를 기준으로 측정되었다. 내광성 측정 용액은 toluene에 염료를 5 x 10⁻⁶ M 농도가 되게 용해시켜 제조하였다. 내 광성 측정 용액에 램프의 빛을 10분간 조사하고 흡광 스펙트럼을 측정 하였고 6회씩 반복하여 총합 1시간 동안 용액에 빛이 조사되도록 하였 다. 빛이 조사되기 전의 염료의 흡광도와 1시간 동안 진행된 내광성 테 스트 후의 흡광 스펙트럼의 흡광도를 비교하여 빛의 조사 시간에 따른 흡광 세기의 변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 염료의 특성 분석

3.1.1 염료의 구조 분석



Fig. 4. Optimized structures and frontier molecular orbitals of synthesized cyanine dyes.

Dyes	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO – LUMO gap (eV)
Cy3-1	-5.92	-2.78	3.13
Су3-2	-5.85	-2.77	3.08
Cy3-3	-5.88	-2.80	3.08
Cy3-4	-5.82	-2.80	3.02

Table 1. Calculated HOMO, LUMO, and energy gap of cyanine

dyes.

Gaussian 16 프로그램과 B3LYP/6-31G+(d', p') basis set을 사용하여 4종의 cyanine 본체에 대한 density functional theory (DFT) 계산을 시행하였다. 용매 효과를 고려하기 위해 IEFPCM solvation model를 사용했고, 용매조건으로 dichloromethane을 선택 했다. 그림 2에 cyanine 본체의 optimized structure, frontier molecular orbitals, 그리고 energy gap (Δ*E*)를 나타냈다.

분자의 치환기 유무에 따라 DFT를 통해 계산된 HOMO-LUMO gap의 변화를 관찰하였는데 cyanine의 meso position에 ethyl group이 첨가될 경우 공통적으로 energy gap이 감소함을 관찰할 수 있었으며 side position에 phenyl group이 첨가되는 경우 또한 energy gap이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 염료의 meso position 및 side position의 ethyl, phenyl group의 존재에 의한 energy gap의 감소는 conjugation의 확장에 의한 molecular orbital 의 세분화로 인해 발생한다고 알려져 있다. 본 연구에서는 DFT 계산 을 통해 치환체의 도입에 따른 염료의 HOMO-LUMO gap의 변화를 관찰하고 염료의 최대 흡광 파장의 이동 경향성을 파악하고자 하였다. DFT 계산 결과 각 치환체를 첨가에 따라 HOMO-LUMO gap의 감소 가 관찰되었고 각 치환기 도입에 따라 장파장 영역대로 약 6 nm의 흡 광 파장 이동이 발생함을 예측할 수 있었다. 3.1.2 염료의 광학적 특성 분석



Fig. 5. Absorption spectra of (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes in chloroform $(5x10^{-6} \text{ M})$.

Table 2. Maximum absorption wavelength, corresponding extinction coefficient (ϵ), FWHM (full width at half maximum), and fluorescence quantum yields. ([a] Measured in CHCl₃

(5x]	10^{-6}	M))	
(0111			/	

Dyes	λ_{\max} (nm)	$\varepsilon (L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$	FWHM (nm)	QuantumYield ^{<i>a</i>}
Cy3-1	494.5	97,800	39.5	0.175
Су3-2	502.5	122,000	29	0
Cy3-3	507	118,300	42.5	0.285
Cy3-4	514.5	130,400	29	0.055
Cy3-1T	493.5	154,600	37.5	0.185
Cy3-2T	498.5	139,900	25.5	0.021
Cy3-3T	505	191,500	39.5	0.392
Cy3-4T	510	133,900	26.5	0.062

합성된 8종의 염료의 광학적 특성을 분석하기 위해 chloroform을 용매로 하여 $5x10^{-6}$ M 농도를 갖는 용액을 제조하고 UV-Vis spectroscopy와 fluorescence quantum yield를 측정하였다. 각 염 료의 흡광 스펙트럼을 통해 최대 흡광파장 (λ_{max}), 몰 흡광도 (ϵ), 흡 광 스펙트럼의 반치폭 (FWHM) 값을 얻을 수 있었으며 형광 양자 수 율 측정기를 통해 염료의 형광 세기(Quantum Yield)를 측정할 수 있었다.

합성된 염료들은 490 nm ~ 520 nm 사이에서 최대 흡광 파장 값을 가졌다. 분자 구조에 phenyl group과 ethyl group이 첨가될수록 최 대 흡광 파장의 bathochromic shift가 발생했으며, TFSI의 첨가의 경 우 hypsochromic shift가 발생했다. 염료들은 공통적으로 90,000 L/mol·cm 이상의 높은 몰 흡광도를 가지며 TFSI 가 첨가된 염료들에 서는 iodide가 치환된 염료들과 비교하여 몰 흡광도 수치의 향상이 나 타났다.

염료들의 반치폭 값은 meso position의 ethyl group과 phenyl group의 첨가에 의해서 변하였다. Meso position에 ethyl group이 치환된 구조의 경우, 치환되지 않은 구조에 비해 상대적으로 shoulder peak이 감소하면서 반치폭 값이 감소했다. 이러한 shoulder peak의 감소는 ethyl group에 의한 steric hindrance 증가로 분자들간의 응 집이 감소했기 때문으로 생각된다. Phenyl group의 첨가에 의해서는 반치폭이 증가하였는데 side group의 크기가 커지면서 분자가 응집할 수 있는 영역이 커지며 응집이 더 잘 일어나게 되어 나타난 것으로 보 인다.[18] Cyanine의 meso position의 치환체는 cyanine의 형광 양자 수율 수치에도 영향을 주었다. Meso position에 ethyl 치환체를 가진 cyanine 염료들은 그렇지 않은 cyanine 염료들보다 훨씬 낮은 형광 양자 수율을 보여주었다. 형광의 감소는 meso position의 치환체의 존 제에 의해 cyanine의 methine chain의 bond rotation이 가능해지며 rotation에 의해 분자 내부 에너지가 비발광성으로 방출되어 나타나는 것으로 보인다.[19]



Fig. 6. The number of fluorescence photons per lifetime of (a) Cy3-1 and Cy3-2, (b) Cy3-3 and Cy3-4

measured by TCSPC.

Table 3. Fluorescence lifetime (τ) and rate constants of radiative (k_r) and non-radiative relaxation (k_{nr}) of synthesized cyanine dyes.

Dyes	Quantum Yield	τ (ns)	$k^{r}(10^{9})$	$k^{\mathrm{r}} + k^{\mathrm{nr}}(10^9)$	$k^{nr}(10^9)$
Су3-1	0.175	0.385	0.454	2.60	2.14
Су3-2	0	0.157	0	6.36	6.36
Су3-3	0.285	0.650	0.438	1.54	1.10
Су3-4	0.055	0.280	0.196	3.57	3.37

염료가 여기된 후 이완되기까지 lifetime에 따른 형광 광자의 수를 Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) 측정 방법을 통해 측정하였다. 염료의 meso position에 ethyl group의 치환 유무 에 따라 그룹을 나눈 후 염료 별 fluorescence photon 수의 측정 결과 를 비교하였는데, 두 그룹 모두에서 ethyl group의 치환에 따라 더 빠 르게 fluorescence photon의 수가 감소함을 관찰할 수 있었다.

TCSPC 그래프 기울기를 관찰한 결과 ethyl group이 치환되지 않 은 염료들보다 치환된 염료들에서 더 빠른 광자 수 감소가 발생하고 있

- 35 -

음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 non-radiative에 의한 relaxation 이 radiative에 의한 relaxation보다 빠르다고 알려져 있는데 이를 통 해 ethyl group이 미치환된 염료들에서는 radiative emission에 의한 relaxation 이 주로 일어났음을 추측할 수 있었고 ethyl group이 치환 된 염료에서는 non-radiative에 의한 relaxation이 주로 발생하였다 고 추측할 수 있었다.

염료들의 TCSPC를 통해 측정된 radiative와 non-radiative의 속 도상수를 비교할 경우 radiative rate constant인 &은 ethyl group의 치환에 의해 매우 크게 감소함을 보였으며 non-radiative rate constant인 k_{nr} 은 ethyl group의 치환에 의해 크게 증가함을 보여주었 다. 이를 통해 ethyl group이 치환된 염료에서는 non-radiative relaxation이 radiative relaxation보다 더 빠르게 발생함을 확인할 수 있었고 따라서 radiative relaxation이 발생하기 이전에 분자의 motion에 의한 relaxation이 발생하여 형광의 발생을 억제하게 되었 다. 따라서 ethyl group이 치환된 염료에서는 매우 적은 양의 photon 들만 형광을 방출하며 fluorescence quantum yield가 미치환된 염료 들에 비해 낮은 값을 보이게 되었다. [20]

3.1.4 염료의 결정성 분석



Fig. 7. XRD patterns of the microcrystals of (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes. - 37 -

합성된 염료들을 microcrystal 형태로 제작한 후 PXRD 를 이용하여 염료의 결정성을 측정하였다. 염료들의 XRD 측정 결과는 counter anion 의 종류에 따라 나눠 fig. 7.에 나타냈는데, 부피가 작은 counter anion 인 iodide 가 치환된 염료들의 XRD 패턴은 모든 cyanine 염료들에서 sharp 한 형태의 peak 가 나타나며 상대적으로 우수한 결정성을 가지는 염료임을 나타냈다. 반면, 부피가 큰 counter anion 인 TFSI 가 치환된 염료에서는 iodide 가 치환된 염료들과 비교하여 broad 한 형태의 peak 가 많이 나타나는 것을 보여주었으며 상대적으로 결정성이 낮은 구조를 형성함을 알 수 있었다. 이는 counter anion 의 부피가 실제 분자 사이의 결정 형성에 있어서도 영향을 미칠 수 있음을 의미하며 부피가 큰 counter anion 이 존재할수록 cyanine 염료의 결정 형성을 방해할 수 있음을 의미한다.

이러한 분자간의 결정성 특성은 분자사이의 aggregation 을 형성함에 있어서도 유사한 경향성을 나타낼 수 있다. 결정을 형성하기 유리한 구조의 염료는 그렇지 않은 염료보다 분자 사이의 간격이 좁게 형성되기 쉬우며 aggregation 을 형성하기 쉽다. 이러한 분자 사이 거리 특성은 염료 흡광 스펙트럼의 반치폭 값의 증감 경향성과 유사한 특성을 보인다. 앞서 염료간 거리가 가까워질수록 dimer peak 의 존재에 의해 cyanine 염료의 반치폭 값 또한 증가하게 된다고

- 38 -

설명하였는데, XRD 상에서 결정성이 큰 iodide 가 치환된 염료가 fig. 5.의 스펙트럼의 반치폭 값에서도 TFSI 가 치환된 염료보다 더 큰 반치폭 값을 가짐을 보여 결정성이 큰 염료가 더 큰 반치폭을 가지게 됨을 확인하였다. 이를 통해 염료의 결정성이 염료의 반치폭 값에 영향을 줄 수 있음을 확인할 수 있었다.



Fig. 8. TGA analysis of synthesized materials over a range of 30-500 ℃. All samples were heated under a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 ℃ ·min⁻¹.

Dyes	Thermal decomposition temperature (T _d , °C)	Dyes	Thermal decomposition temperature (T _d , °C)
Cy3-1	195.2	Cy3-1T	254.6
Су3-2	201.7	Cy3-2T	254.8
Су3-3	259.3	Cy3-3T	280.6
Cy3-4	191.8	Cy3-4T	246.0

Table 4. Thermal decomposition temperature of cyanine dyes at a 2%

weight loss.

컬러필터에 사용되기 위한 염료는 고온의 공정과정을 견디기 위해 높은 내열성이 요구된다. 합성된 염료들이 이러한 공정 조건을 만족하 기 위한 충분한 열안정성을 갖고 있는지 판단하기 위해 열에 의한 질량 변화를 측정하는 실험을 진행하였다. 합성된 염료들의 내열성은 thermogravimetric analysis (TGA)를 통하여 분석되었으며 30 ℃ 에서 500 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 질소 분위기 하에서 승온시켜 TGA 분석을 수행하였다. TGA 분석 결과 cyanine 염료들의 질량에서 2% weight loss가 발생한 온도를 thermal decomposition temperature (T_d)로 설정하고 이를 비교하는 것으로 염료의 열 안정 성을 평가하고자 하였다.

그래프에서 cyanine 염료들의 온도 상승에 따른 질량 분해를 나타냈 는데 iodide가 치환된 염료들은 300 ℃ 이하의 온도에서 열분해가 시 작되어 급격한 질량의 감소를 보였는데 TFSI가 치환된 염료들은 300 ℃ 까지도 급격히 열 분해가 일어나지 않아 질량 감소가 적게 나타났다. 표에서는 염료 별로 2% weight loss가 일어난 온도를 나타냈는데, iodide가 치환된 염료들 중 Cy3-1, Cy3-2, Cy3-4는 200 ℃ 전후 의 온도에서 2% weight loss가 발생하였으며 Cy3-3은 다른 염료들 보다는 더 높은 온도인 260 ℃ 부근에서 열 분해가 나타났다. 반면 TFSI가 치환된 Cy3-1T, Cy3-2T, Cy3-4T는 iodide가 치환된 염 료들과 비교하여 열분해온도가 250 ℃ 전후로 약 50 ℃ 정도 온도가 증가함을 보였으며 Cy3-3T에서도 Cy3-3과 비교하여 20 ℃ 정도 열분해온도가 상승함을 보였다.

TGA 측정결과 TFSI가 치환된 염료들은 iodide가 치환된 염료들에 비해 공통적으로 내열성이 강화됨을 확인할 수 있었다. Cyanine은 주 로 polymethine chain의 분해에 의해 분자가 분해된다고 알려져 있는 다. Iodide와 같이 표면에 강한 전자 밀도를 가지고 있는 음이온은 cyanine의 polymethine chain의 전자 밀도를 편재화시켜 cyanine의 화학적 안정성을 감소시킨다. 이와 달리 TFSI는 전하 밀도가 낮아

- 42 -

polymethine chain의 전자밀도를 비편재화시켜 화학적 안정성을 증 가시키며 이에 따라 열에 대한 안정성도 증가한 것으로 보인다. [21]

Iodide가 치환된 염료는 200 ℃ 이하에서도 2% 이상의 질량 변화가 관찰되어 컬러필터 공정에서 사용하기에 안정성이 떨어질 것으로 생각 되는 반면 TFSI가 치환된 cyanine 염료는 200 ℃ 이상에서도 질량 변화가 2% 이하로 관찰되기 때문에 컬러필터 공정에 사용하기에 좋은 내열성을 가지고 있다고 판단된다.



Fig. 9. Change of relative absorbance of cyanine dye solutions according to LED light irradiation time. (Measured in toluene solvent at a concentration of 5 x 10^{-6} M).

Dyes	I/I ₀	Dyes	I/I ₀
Cy3-1	0.354	Cy3-1T	0.987
Cy3-2	0.116	Cy3-2T	0.980
Cy3-3	0.111	Cy3-3T	0.986
Cy3-4	0.162	Cy3-4T	0.984

Table 5. Relative absorbance of the synthesized cyanine dyes and TFSI substituted cyanine dyes after 1hour LED irradiation.

디스플레이 패널을 장시간 사용하게 될 경우 외부 광에 노출되는 시 간이 길어지게 된다. 컬러필터에 사용되는 염료 또한 외부 광에 오랜 시간 노출될 경우 염료의 광 분해 현상에 의한 흡광 강도의 감소가 나 타나게 되며 컬러필터의 흡광 성능을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 광 분해에 따라 흡광도 변화가 어떻게 나타나는지 파악하고 염료의 내 광성을 강화시켜 외부 광에 의해 염료가 분해되는 것을 막는 것이 컬러 필터의 내구성 향상에 있어서 중요하다.

Cyanine 염료의 빛의 노출에 의한 흡광도 변화를 분석하기 위해 cyanine 염료를 녹인 용액에 LED lamp를 비춰 흡광도 변화를 관찰하 는 실험을 진행하였다. 용매는 비극성 용매인 toluene을 이용하였고

- 45 -

5x10⁻⁶ M 농도로 용액을 제조하였다. 실험은 제조한 용액을 투명한 vial에 담고 LED lamp를 통해 10분 동안 빛을 조사한 후 흡광도를 측 정하는 방식으로 진행하였다. 각 염료마다 위와 같은 과정을 6회씩 반 복하여 총 1시간이 되도록 빛을 조사하여 각 10분 마다의 염료의 흡광 도 변화를 측정하였다.

흡광도 측정 결과 iodide가 치환된 cyanine 용액에서는 공통적으로 빛의 조사 시간에 따라 흡광도가 급격하게 감소함을 보였으나 TFSI가 치환된 염료의 용액에서는 공통적으로 빛을 1시간 동안 조사하더라도 일정한 흡광도 강도를 유지함을 확인할 수 있었다. 내광성 테스트 전의 흡광도 강도와 빛을 1시간 조사한 후의 흡광도 강도를 비교한 수치를 Fig. 9와 Table. 5를 통해 나타냈다. Iodide가 치환된 cyanine 염료들 은 초기 흡광도 대비 35%에서 11%까지 흡광도가 감소한 반면, TFSI 가 치환된 cyanine들은 98% 이상의 흡광도를 유지했다.

실험결과, 이온성 염료의 내광성은 WCA를 도입함으로 인해 향상될 수 있음을 확인하였다. 이러한 염료의 내광성이 향상된 이유는 앞서 설 명한 WCA에 의한 전자적 안정화 작용에 의해 이루어졌음을 알 수 있 으며 이외에도 bulky한 구조를 가지는 WCA가 singlet oxygen의 공 격을 가려주는 shielding effect가 작용하였음을 알 수 있다. [22] 3.2 컬러필터 특성 분석

3.2.1 컬러필터의 광학적 특성 분석



Fig. 10. Absorption spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes.

Dyes	λ_{\max} (nm)	FWHM (nm)	Dyes	λ_{\max} (nm)	FWHM (nm)
Cy3-1	497.5	44.0	Cy3-1T	496.5	42.5
Су3-2	503.0	35.5	Cy3-2T	502.5	32.5
Cy3-3	508.5	46.0	Cy3-3T	508.0	46.0
Cy3-4	514.5	41	Cy3-4T	513.5	36.5

Table 6. Positions of the maximum absorption peak, and FWHM of fabricated PSU films.

OLED 컬러필터로 사용되기 위해서는 500 nm 영역을 선택적으 로 흡수할 수 있게 필름상에서도 작은 반치폭 값을 가지는 흡광 스펙트 럼을 유지해야 한다. 용액상과 필름상에서의 광학 특성을 비교하기 위 해 polysulfone polymer에 cyanine 분자 0.01 mmol을 첨가하여 필 름을 제작하였다. Polysulfone은 투명성과 내열성이 높은 polymer로 홉광 염료의 필름을 제작할 때 고투과성을 나타내며 열에 의한 변형이 적어 염료 자체의 특성을 관찰하기 좋은 binder이다.

8종의 필름의 흡광 스펙트럼을 측정한 결과, 용액상에 비해 polysulfone 필름 상에서의 cyanine 분자의 최대 흡광 파장은 미세한 bathochromic shift를 보였으며 모든 염료의 반치폭은 용액상보다 필 - 48 - 름 내에서 5 nm 이상 더 증가함을 보였다. 필름상에서 염료의 흡광 스 펙트럼의 반치폭이 증가하기는 하였으나 meso 치환체가 존재하는 cyanine에서는 미치환된 cyanine보다 여전히 좁은 반치폭을 가지고 있으며 TFSI가 치환된 cyanine에서도 iodide가 치환된 cyanine보다 더 좁은 반치폭을 가지고 있음을 확인하였다.

필름상에서는 용액상보다 cyanine 분자 간의 간격이 좁아지며 분 자들 간의 interaction이 발생하기 쉬워져 분자간의 응집이 증가하는 경향이 있다. Cyanine 분자들의 응집이 증가할수록 응집에 의한 shoulder peak가 증가하여 반치폭 값이 커지기 때문에 필름상에서 반 치폭이 증가한 것은 분자들 간의 응집이 증가하여 나타난 결과로 보인 다. 그러나 필름상에서 ethyl group 치환체를 가지는 분자에서 반치폭 값이 작게 나타난 것을 통해 용액상 뿐만 아니라 필름상에서도 ethyl group 치환체들이 분자들 간의 응집을 억제하는 역할을 하고 있는 것 으로 보이고 TFSI가 치환된 염료에서도 반치폭의 감소가 유효하게 나 타나는 것을 통해 TFSI 또한 필름상에서 분자의 응집을 억제하는 역 할을 하고 있는 것으로 보인다. 이로 인해 cyanine 염료의 흡광 특성을 향상시키기 위한 치환체 도입의 효과가 필름상에서도 유효함을 확인할 수 있었다. 3.2.2 컬러필터의 투과도 분석



Fig. 11. Transmittance spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted

cyanine dyes.

Dyes	Transmittance at λ_{max} (%)	Dyes	Transmittance at λ_{max} (%)
Cy3-1	4.8	Cy3-1T	3.4
Су3-2	5.2	Cy3-2T	5.8
Су3-3	3.3	Cy3-3T	1.3
Су3-4	5.6	Cy3-4T	2.6

Table 7. Transmittances at λ_{max} of cyanine dyes in fabricated PSU films.

컬러필터로 사용되기 위해서는 필름으로 제작하였을 시 500 nm 인근 영역은 잘 흡수하면서도 이외의 영역에서는 좋은 투과도를 보여야 한다. 컬러필터가 우수한 선택적 투과도를 갖는지 확인하기 위해 PSU polymer 를 통해 제조된 cyanine film 의 투과도를 측정하였다. 필름의 transmittance 측정 결과, 각 염료의 최대 흡광 파장에서의 투과도는 모든 염료에서 약 5% 및 그 이하의 투과도를 보여주어 색 경계 영역에 해당하는 빛을 효과적으로 차단할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 해당 영역 이외의 가시광선 영역에서는 높은 투과도를 갖는 그래프의 개형을 보여주어 500 nm 영역대 대비 다른 영역에서 흡수되는 빛의 양은 적을 것으로 보이며, 이에 따라 광원의 밝기 감소를 최소화한 컬러필터로 사용할 수 있다고 판단된다. 3.2.3 컬러필터의 내열성 분석



Fig. 12. Normalized absorption spectra of fabricated PSU films made with (a) synthesized cyanine dyes and (b) TFSI substituted cyanine dyes before and after the post-baking for

Dyes —	Relative Absorbance		Relative Absorbanc	Dyes -	Absorbance
	Pristine	Baked	Pristine		Baked
Cy3-1	1	0.75	Cy3-1T	1	0.99
Су3-2	1	0.77	Cy3-2T	1	0.98
Су3-3	1	0.83	Cy3-3T	1	0.99
Cy3-4	1	0.84	Cy3-4T	1	0.95

Table 8. Relative absorbance of PSU films before and after the post-bake.

합성한 cyanine 염료가 컬러필터 공정 후에도 광학적 특성을 유지하 는지 판단하기 위해 필름상에서 열 처리 이후의 흡광 스펙트럼을 측정 하였다. 앞서 제작한 필름을 furnace에서 150 ℃ 조건에서 3시간 열 처리하여 baking 전후의 흡광 스펙트럼을 측정하였는데 iodide가 치환 된 염료의 필름에서는 baking 전의 흡광도와 비교하여 15% 이상 흡광 도의 감소가 나타났으나 TFSI가 치환된 염료에서는 baking 이후에 5% 이하의 흡광도 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 TFSI의 치환이 필름 상 에서도 염료가 열에 의해 분해되는 것을 막아 내열성을 향상시킬 수 있 음을 나타낸다.

염료들은 유리전이온도가 높은 바인더인 polysulfone에 의해 제조 되어 열 처리 이후에도 필름 내에서 열에 의한 분자의 migration이 잘 이루어지지 않았으며 이에 따른 추가적인 응집이 일어나지 않아 흡광 스펙트럼의 shoulder peak이 증가하지 않은 것으로 보인다. TFSI가 치환된 염료에서는 baking 이후로도 흡광 스펙트럼의 개형이 크게 달 라지지 않은 것으로 보아 150 ℃의 온도에서 염료의 분해 및 염료의 이동이 적게 이루어졌음을 알 수 있었다. Baking 이후 TFSI가 치환된 염료에 한하여 열처리 이후의 광학적 특성이 컬러필터 제조 공정 과정 을 거쳐도 유지되는 것으로 보이며 열 안정성 측면에서 컬러필터로의 사용성이 향상된 염료라고 판단된다.

4. 결론 및 요약

본 연구에서는 OLED 컬러필터에 사용될 수 있는 500 nm 영역대 를 흡수하는 염료를 합성하기 위해 benzoxazole trimethine cyanine 4종을 합성하고 합성된 각 cyanine 염료에 WCA 인 TFSI anion 을 치환한 4종의 염료를 합성하였다. 합성된 8종의 cyanine 염료들은 용 액상에서의 흡광 스펙트럼과 형광 양자 수율을 측정하고 TGA 를 통해 열안정성을 분석하였으며 LED lamp 를 이용하여 자체적인 내광성을 측정하는 실험을 진행하였다. 추가적으로 각 염료별로 polysulfone 고 분자를 이용하여 필름을 제작하여 필름상에서의 염료의 광학적 특성 변화를 관찰하였으며 baking 처리를 거친 후의 흡광 스펙트럼을 측정 하여 열 안정성을 분석하였다.

합성된 cyanine 중 분자의 meso position 에 ethyl group 이 치환 된 염료들은 미치환된 cyanine 에 비해 흡수 스펙트럼의 반치폭이 크 게 감소하는 특성을 보여주었다. 이는 ethyl group 에 의해 cyanine 의 aggregation 이 감소하면서 dimer 에 의한 shoulder peak 가 감소 하였기 때문으로 보인다. 또한 meso position 의 ethyl 기의 존재에 의 해서 steric hindrance 가 증가하며 cyanine 의 rotation 의 energy barrier 가 감소하면서 nonradiative relaxation 이 가능해지며 미치환 분자에 비해 형광 양자 수율이 매우 크게 감소하였다.

TFSI를 치환한 염료들은 iodide 가 치환된 시아닌 염료들에 비해 서 흡수 스펙트럼에서 반치폭의 감소를 보여주었다. TGA 를 통한 내 열성 분석에서 TFSI를 치환한 염료들은 기존의 iodide 가 치환된 염 료들에 비해 매우 향상된 열적 안정성을 보여주었으며 TFSI에 의해 methine chain 의 전하의 비편재화가 강화되며 열 안정성이 증가된 것 으로 보인다.

합성된 8종의 염료를 polysulfone polymer 를 이용해서 제작한 필 름의 광학적 특성을 관찰한 결과 필름상에서도 meso position 에 ethyl 기가 첨가된 분자에서 반치폭의 감소를 관찰할 수 있었으며 TFSI 가 치환된 염료에서 반치폭의 감소를 측정할 수 있었다. Polysulfone 필름을 baking 과정을 통해 내열성을 측정하였으며 iodide 가 치환된 염료의 필름에서는 몰 흡광도의 감소가 발생한 반면 TFSI 가 첨가된 필름에서는 baking 이후에도 몰 흡광도의 감소가 크 지 않아 TFSI 의 첨가로 필름상에서도 염료의 내열성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 OLED 컬러필터의 색 경계용 흡수 염료로 사용될 수 있는 염료군들을 합성하였고 합성된 염료의 광학적 특성과 열적 특 성을 측정하였다. 그 결과 흡광 스펙트럼에서 좁은 반치폭과 낮은 형광 양자 수율을 가져 다른 가시광 영역에 영향을 주지 않으면서 열적 안정 성이 우수한 OLED 컬러필터에 사용하기 적합한 염료를 개발하였음을 확인하였다.

참고 문헌

[1] Kim JG, Hwang Y, Hwang H, Choi JH, Park YW, Ju B-K. Enhanced optical efficiency and color purity for organic light-emitting diodes by finely optimizing parameters of nanoscale low-refractive index grid. Scientific reports. 2020;10(1):1-10.

[2] Zhu R, Luo Z, Chen H, Dong Y, Wu S-T. Realizing Rec. 2020 color gamut with quantum dot displays. Optics express. 2015;23(18):23680-93.

[3] Xu Y, Li C, Li Z, Wang J, Xue J, Wang Q, et al. Highly efficient electroluminescent materials with high color purity based on strong acceptor attachment onto b–n-containing multiple resonance frameworks. CCS Chemistry. 2022;4(6):2065-79.

[4] Chen H-W, Zhu R-D, He J, Duan W, Hu W, Lu Y-Q, et al. Going beyond the limit of an LCD's color gamut. Light: Science & Applications. 2017;6(9):e17043-e.

[5] Yang Z, Gao M, Wu W, Yang X, Sun XW, Zhang J, et al. Recent advances in quantum dot-based light-emitting devices: Challenges and possible solutions. Materials Today. 2019;24:69-93.

[6] Kim BH, Park SW, Lee D, Kwon IK, Kim JP. Synthesis of novel hemicyanine dyes for color compensating film in plasma display panels.Bulletin of the Korean Chemical Society. 2014;35(8):2453-9.

[7] Lee K-T, Han SY, Li Z, Baac HW, Park HJ. Flexible high-color-purity structural color filters based on a higher-order optical resonance suppression. Scientific reports. 2019;9(1):1-8.

[8] Strandheim KO. Synthesis and Characterization of BODIPY Dyes for Optoelectronic Applications: NTNU; 2019.

[9] Ilina K, MacCuaig WM, Laramie M, Jeouty JN, McNally LR, Henary M. Squaraine dyes: molecular design for different applications and remaining challenges. Bioconjugate chemistry. 2019;31(2):194-213.

[10] Shindy H. Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review. Dyes and Pigments. 2017;145:505-13.

[11] Mustroph H, Reiner K, Mistol J, Ernst S, Keil D, Hennig L. Relationship between the molecular structure of cyanine dyes and the vibrational fine structure of their electronic absorption spectra. ChemPhysChem. 2009;10(5):835-40.

[12] Nicoli F, Roos MK, Hemmig EA, Di Antonio M, de Vivie-Riedle R, LiedlT. Proximity-induced H-aggregation of cyanine dyes on DNA-duplexes. TheJournal of Physical Chemistry A. 2016;120(50):9941-7.

[13] Kasha M, Rawls HR, El-Bayoumi MA. The exciton model in molecular spectroscopy. Pure and applied Chemistry. 1965;11(3-4):371-92.

[14] Roos C, Buss V. Evidence for the cyclodextrin mediated aggregation of cyanine dyes into oligomers. Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry. 1997;27(1):49-56.

[15] Pronkin P, Tatikolov A. Isomerization and properties of isomers of carbocyanine dyes. Sci. 2019;1(1):19.

[16] Strekowski L. Heterocyclic polymethine dyes: synthesis, properties and applications: Springer, 2008.

[17] Gayton JN, Autry S, Fortenberry RC, Hammer NI, Delcamp JH. Counter anion effect on the photophysical properties of emissive indolizine-cyanine dyes in solution and solid state. Molecules. 2018;23(12):3051.

[18] Fish GC, Moreno-Naranjo JM, Billion A, Kratzert D, Hack E, Krossing I, et al. Critical role of H-aggregation for high-efficiency photoinduced charge generation in pristine pentamethine cyanine salts. Physical Chemistry Chemical Physics. 2021;23(41):23886-95.

[19] Cao J, Hu C, Sun W, Xu Q, Fan J, Song F, et al. The mechanism of different sensitivity of meso-substituted and unsubstituted cyanine dyes in rotation-restricted environments for biomedical imaging applications. RSC advances. 2014;4(26):13385-94.

[20] Lee H, Berezin MY, Henary M, Strekowski L, Achilefu S. Fluorescence lifetime properties of near-infrared cyanine dyes in relation to their structures. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008;200(2-3):438-44. [21] Funabiki K, Yagi K, Ueta M, Nakajima M, Horiuchi M, Kubota Y, et al.
Rational molecular design and synthesis of highly thermo-and photostable near-infrared-absorbing heptamethine cyanine dyes with the use of fluorine atoms. Chemistry–A European Journal. 2016;22(35):12282-5.
[22] Woo SW, Kim JY, Hwang TG, Lee JM, Kim HM, Namgoong J, et al.
Effect of weakly coordinating anions on photo-stability enhancement of basic dyes in organic solvents. Dyes and Pigments. 2019;160:765-71.
Abstract

In order to improve the color gamut of the display, the light emitted from the RGB luminescence of the display must express light close to the primary color. When the main RGB colors overlap, the color gamut of the display decreases. In this study, in order to increase the color gamut of the display, we tried to develop a color filter that absorbs light in a color boundary region where overlapping between blue and green colors of RGB occurs.

In this study, dyes to be used in color filters were synthesized based on cyanine-based dyes. We observed changes in the maximum absorption wavelength, full width at half maximum (FWHM), and fluorescence quantum yield of the dyes according to the introduction of substituents at the side and meso positions of the dye. In addition, the synthetic dye was substituted with bis(trifluorosulfonyl)imide (TFSI) anion, a weakly coordinating anion (WCA) that can improve the stability of cationic dyes. The changes in thermal stability of TFSI substituted dyes was measured by using TGA analysis and the changes of photostability of the dyes was also measured by comparing the intensities of absorbance before and after light irradiations.

In order to observe whether the synthesized dye maintains properties similar to those of the solution phase and the powder phase even on a polymer film, optical properties and heat resistance properties were measured through a film prepared using a binder. Even on the film, optical properties such as wavelength shifting and decrease of the FWHM were confirmed according to the introduction of the substituent as in the solution state. It was observed that the thermal stability of the dye on the film was also improved by the addition of TFSI as in the powder state.

Keywords: OLED color filter, trimethine cyanine dye, bis(trifluorosulfonyl)imide anion

Student Number: 2021-23228