

유기발광재료 합성 및 공정상의 효율 향상을 위한 연구

유홍정, 박관휘, 김성현*
 고려대학교 화공생명공학과
 (kimsh@korea.ac.kr*)

Syntheses, photoluminescence of
 blue-emitting phosphorescent iridium(III)-based material

Hong Jeong Yu, Kwan hwi Park and Sung Hyun Kim*
 Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
 (kimsh@korea.ac.kr*)

서론

유기 전계 발광소자의 내부 양자효율은 외부 전극으로부터 주입된 전하수에 대해 소자 내부에서 발생한 광자 수의 비율로 나타내며 이러한 양자효율을 개선할 수 있게 되면 소자의 수명을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 분자가 일중항 여기 상태에서 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 것을 형광이라고 하고, 삼중항 여기상태에서 바닥상태로 떨어질 때 빛을 방출하는 것을 인광이라고 한다. 분자가 여기 상태로부터 빛을 방출할 때 최대효율을 형광의 경우 25%이고, 인광의 경우는 75%가 된다. 그러므로 이러한 높은 발광효율을 갖는 인광물질을 유기 발광 소자의 유기 박막층, 바람직하게는 발광층에 도입하여 소자의 수명을 응용이 기대되고 있다.

삼중항을 이용한 발광 재료로 이리듐, 백금 금속 화합물을 이용한 여러 인광 재료들이 발표되고 있다. 청색 인광재료는 FIrpic (Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]]picolinate)과 불소화된 ppy 리간드 구조를 기본으로 하는 이리튬 화합물이 개발되었으나 FIrpic의 경우 발광색이 스카이블루(sky blue)영역이고 특히 숄더피크(shoulder peak)가 매우 커서 색순도의 y값이 커지는 단점 등을 보이는 경향이 있다.

이때 FIrpic의 ppy 리간드 구조를 개선한 FMeIrpic (Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)-4-methyl pyridinato-N,C^{2'}]]picolinate)을 합성하여 나타나는 발광 특성을 보고 합성 반응 공정을 개선하여 72시간이 넘는 반응시간 단축을 하고자한다.

실험

(1) 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine 합성

2-브로모-4-메틸피리딘(10mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산(2,4-difluorophenylboronic acid)(12mmol), P(Ph)₃, 팔라듐 아세테이트(0.25mmol), K₂CO₃(50ml)을 dimethoxyethane에 첨가하고 질소를 퍼지하면서 약 18시간동안 가열하며 교반하였다. 수용액상은 에틸아세테이트를 이용하여 추출하고, 이를 물과 NaCl로 세척하였다. 상기 결과물을 감압증류로 용매를 제거한 후 메틸렌 클로라이드를 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 액체 물질을 얻은 후 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 화합물을 얻었다.

(2) (F₂Meppy)₂Ir(I-Cl)Ir(F₂Meppy)₂ 합성

2-에톡시에탄올(100ml)에 질소 가스를 주입하며 30분간 교반한 뒤에 이리듐 클로라이드 하이드로클로라이드수화물(Iridiumchloride hydrochloride hydrate)(4mmol)과 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine(10mmol)을 넣고 12시간 동안 질소조건하에서 가열하며 교반하였다. 상기 결과물에 HCl을 첨가하고 여과한 뒤 HCl과 물, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 이리듐 다이머 착화물을 얻었다.

(3) Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)-4-methylpyridinato-N,C^{2'}]picolinate) 합성

1. 2-에톡시에탄올(60ml)에 질소를 주입하여 교반한 후 이리듐 다이머 착화물(1mmol)과 피콜린산(picolinic acid)(5mmol)을 넣고, 염기로 2N K₂CO₃(20ml)을 첨가하였다. 질소 대기에서 48시간동안 가열하며 교반하였다. 상기 결과물에 물을 첨가하고 여과한 후 물을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 FMeIrpic을 얻었다.

2. THF(terahydrofuran)(60ml)에 질소를 주입하여 교반한 후 이리듐 다이머 착화물(1mmol)과 피콜린산(picolinic acid)(5mmol)을 넣고, 염기로 Ag(OCOCF₃)(2mmol)을 첨가하였다. 질소 대기에서 10시간동안 가열하면서 교반하였다. 상기 결과물에 물을 첨가하고 여과한 뒤 물을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 FMeIrpic을 얻었다.

결과 및 토론

Figure 1.과 Figure 2.는 합성된 FMeIrpic의 UV흡광도와 PL스펙트럼 결과이다. UV흡광도에서 bandedge가 FIrpic과 유사한 파장에서 나타나고 PL결과에서는 두개의 발광 위치 중에 첫 번째 발광 피크는 일치하나 두 번째 발광 피크가 FIrpic 보다 저파장에 위치하는 것으로 보이며 이는 청색의 색순도의 향상을 보일 것으로 예상된다.

또한 Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)-4-methylpyridinato-N,C^{2'}]picolinate) 합성 반응에서 두 가지 다른 반응 조건으로 실험을 수행했을때 첫 번째 반응에서는 48시간반응으로 1.1mmol(수율 55%)의 결과물이 생성되었고 두 번째 반응에서는 10시간반응만으로도 1.2mmol(수율 60%)의 결과물을 얻을 수 있었다. 이는 이리듐 다이머 착화물의 용해도가 기존의 용매인 2-에톡시에탄올 보다 THF(terahydrofuran)에서 약 4배정도 높고, 또한 Ag(OCOCF₃)을 염기로 사용하여 반응 공정이 비가역반응으로 변화되었기 때문에 공정 시간이 단축되었다고 예상된다.

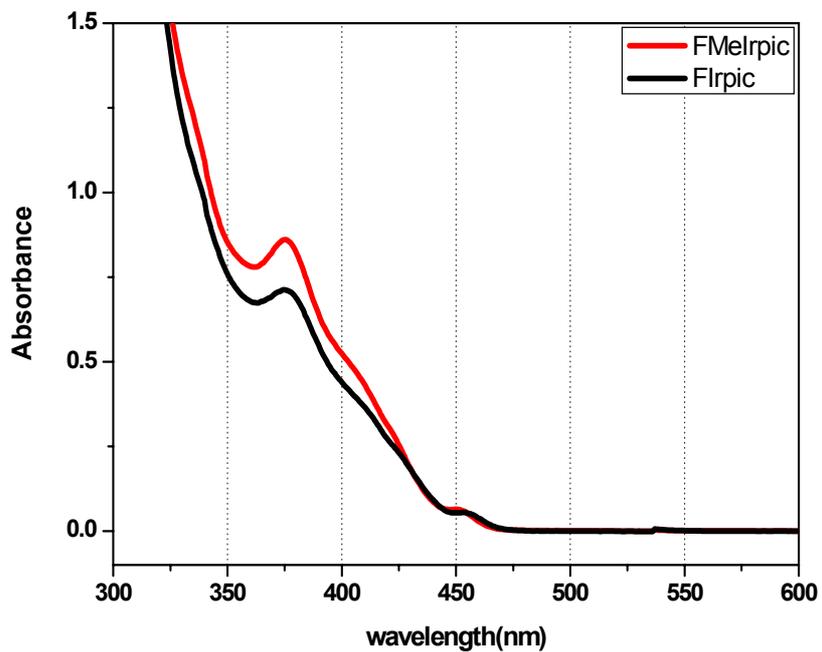


Figure 1. UV absorption spectra for FIrpic and FMeIrpic

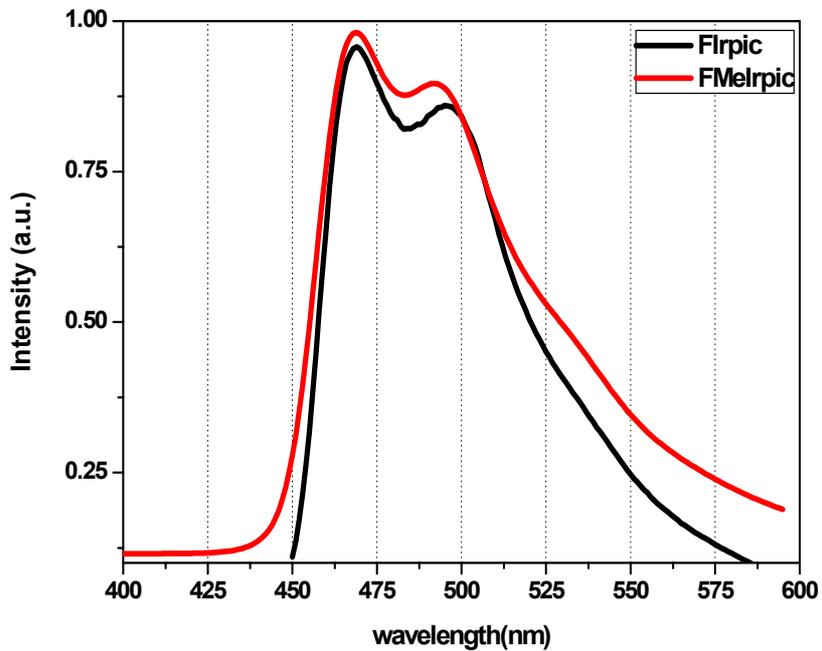


Figure 2. Room temperature solution PL spectra for FIrpic and FMeIrpic in CH₂Cl₂.

결론

기존의 FIrpic의 ppy리간드를 개선한 FMeIrpic(Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)-4-methyl pyridinato-N,C^{2'}]picolinate)을 합성하여 발광 특성을 살펴본 결과 UV흡광도와 PL 결과로부터 bandedge와 주된 발광 피크 위치는 유사하게 나타나지만 두 번째 발광 피크의 위치가 좀 더 저파장에서 나타났다.

또한 합성 과정 중에서 이리듐 다이머 착화물을 반응물로 최종 합성물을 얻는 반응에서 반응물의 용해도를 증가시키고 사용된 염기를 달리 하여 48시간이 걸리는 반응을 10시간으로 줄일 수 있었다.

Acknowledgement

이 연구는 고려대학교와 LG.Philips LCD의 산학 협동 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

References

- J.K. Lee, D. Yoo, M.F. Rubner, Chem. Mater. 9 (1997) 1710.
 F.G. Gao, A. Bard, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7426.
 Y. Li, Y. Liu, J. Guo, F. Wu, W. Tian, B. Li, Y. Wang, Synth. Met. 118 (2001) 175.
 K. Wang, L. Huang, L. Gao, L. Jin, C. Huang, Inorg. Chem. 41 (2002) 3353.
 R.R. Das, C.-L. Lee, J.-J. Kim, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 708 (2002) BB3.39.1.
 J.P.J. Markham, S.-C. Lo, S.W. Magennis, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2645.
 I.R. Laskar, T.-M. Chen, Chem. Mater. 16 (2004) 111.
 T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, Adv. Mater. 15 (2003) 1455.
 A. Beeby, S. Bettington, I.D.W. Samuel, Z.J. Wang, Mater. Chem. 13 (2003) 80.
 M.K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 8790.
 A.B. Tamayo, B.D. Alleyne, P.I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N.N. Ho, R. Bau, M.E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7377.
 R.J. Holmes, W. DAndrade, S.R. Forrest, X. Ren, J. Li, M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3818.
 S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 569.
 C. Adachi, R.C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2082.
 P. Coppo, E.A. Plummer, L.D. Cola, Chem. Commun. 15 (2004) 1774.