

새로운 금속 킬레이트 착물 발광체의 합성과 전기화학적 특성 연구

朴智映 · 崔敦洙 · 金永寬 · 河潤卿*
홍익대학교 기초과학과
(2000. 2. 20 접수)

Synthesis and Electrochemical Characterization of The New Luminescent Metal-Chelate Complexes

Jee Young Park, Don Soo Choi, Young Kwan Kim, and Yunkyoung Ha*
Department of Science, Hong-ik University, Seoul 121-791, Korea
(Received February 20, 2000)

요 약. 다층 구조로 이루어진 유기 전계발광 소자(OELD)는 평판 디스플레이에 응용될 수 있으므로 활발히 연구되고 있다. 금속 킬레이트 착물은 발광층을 구성하는 물질로 개발되고 있는데 이 중 몇 가지는 효율적인 전계발광(EL) 특성을 가진다고 알려져 있다. 본 연구에서는 청색 발광을 나타내는 몇 가지 금속 킬레이트 착물들을 합성하였다. 리간드로는 quinaldate나 8-quinoline carboxylate를 사용하였고 중심 금속으로는 베릴륨과 아연을 도입하였다. 이 착물들에 대하여 FT-IR, MS/FAB, ¹H-NMR, UV-vis, 광발광(PL) 특성을 고찰하였다. 또한 순환 전압전류법(CV)으로 이들 착물로 형성된 필름의 전기화학적 밴드갭(Eg), 전자친화도(EA), 이온화 에너지(IP)를 조사하였다. 앞에서 얻은 UV-vis의 에너지 흡수 파장과 순환 전압전류법으로 구한 전기화학적 밴드갭을 비교, 논의하였다. 이러한 연구는 새로운 고효율 금속 착물 발광체의 개발에 밑거름이 될 것이며, 현재 이들 화합물로 EL 소자를 제작하는 연구가 진행 중에 있다.

ABSTRACT. Organic electroluminescent devices (OELD) with multilayer structures have been studied actively for the application to a flat-panel display. Metal-chelate complexes have been intensively investigated as an emitting layer and recognized to have excellent electroluminescence (EL) properties. In this study, we synthesized several metal-chelate complexes which display blue emission. The complexes prepared herein are beryllium and zinc complexes coordinated by quinaldate or 8-quinolinecarboxylate. These complexes were characterized by FT-IR, MS/FAB, ¹H-NMR, UV-vis and photoluminescence (PL). More importantly, the electrochemical gap (Eg), electron affinity(EA) and ionization potential (IP) of these complex films were investigated. Data from cyclic voltammetry(CV) were compared with the bandgap obtained from UV-vis and discussed. Further studies on the EL of these new materials are now in progress.

서 론

1987년 Tang과 Van Slyke가 금속 착물인 Alq₃를 발광층으로 진공 증착한 저층형 발광 소자를 제작하여 높은 안정성과 휘도를 가진 녹색 발광을 실현시킨 이후 평판 디스플레이의 일종으로 쓰일 수 있는 유기 전계발광 소자(Organic Electroluminescent Devices,

OELD)가 각광을 받고 있다. 그 후 유기 전계발광 소자에 대한 관심이 고조되어 일본을 비롯하여 전세계적으로 고성능 유기 전계발광 소자를 개발하는데 많은 연구자들이 경쟁하고 있다. 유기 전계발광 소자는 2개의 전극, 1개의 전자 수송층(electron transporting layer, ETL)과 1개의 발광층(emitting layer, EML), 그리고 1개의 정공 전달층(hole transporting layer, HTL)

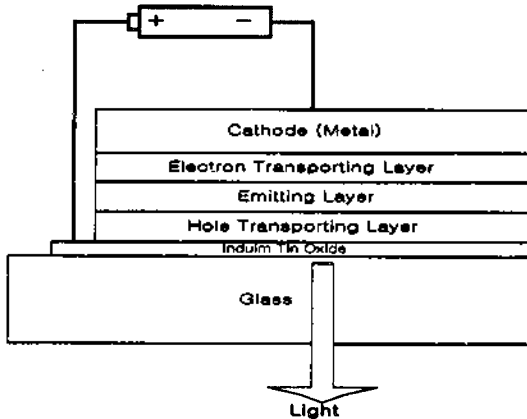


Fig. 1. 유기 전계 발광 소자의 다층 구조.

등을 포함하는 다층 구조로 구성되어 있다(Fig. 1).

각각의 층들은 대부분의 경우 해당되는 물질을 진공 증착법을 통해 구성하고, 이 층들을 재조합하거나 새로운 발광 물질을 도입하는 방법으로 보다 효율적인 소자를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행 중에 있다.

발광층에 사용되는 화합물들은 금속 원소를 포함하지 않는 유기 염료, 금속-킬레이트 착물, 그리고 고분자로 나뉜다.² 이 중에서 유기 염료나 고분자에 비해 금속-킬레이트 착물은 발광층으로 그리 널리 개발되어 있지 않은 형편이다. 그 이유는 물 또는 다른 용매 내에서 형성된 착물이 강한 형광을 나타낼지라도 분리가 어렵거나, 만약 분리가 되더라도 승화가 안 되어 진공 증착법을 이용한 필름 제작이 불가능하다는 단점 때문이다.² 하지만 AlQ_3 , ZnQ_2 , BeQ_2 , $BeMQ_2$ 와 같은 금속-킬레이트 착물은 안정성과 효율 면에서의 우수성 때문에 집중적으로 연구되고 있고 훌륭한 전계발광용 물질로 인정받고 있다.²

디스플레이의 기본 삼색을 실현하기 위해서는 적색, 녹색, 그리고 청색 발광체가 필요한데, 현재까지 녹색 발광체로는 AlQ_3 를 비롯하여 $BeBQ_2$ 등의 착물이 개발되어 좋은 특성을 나타내었다. 그러나 아직 적색과 청색 계열의 발광체 개발은 미비하여 많은 연구자들의 연구가 절실히 촉구되고 있다. 지금까지 청색 발광을 위하여 도입된 물질로는 oxadiazole dimer dyes, distyryl benzenes 및 azomethin-zinc 등이 있다.³ 이렇게 청색 발광체의 개발이 늦어진 것은, 적색이나 녹색 발광체에 비해 청색의 경우 밴드갭(bandgap)이 커서 EL 소자에 적용할 때 에너지 장벽이 커지므로 고휘도의

디스플레이를 얻기가 어렵기 때문이다. 이미 발표된 청색 발광 물질들은 대부분 방향족 유기물이나 고분자 화합물이다. 청색 발광 물질로서 금속 착물은 무기 반도체로 사용될 수 있지만, 제조 공정의 어려움 때문에 지금까지 개발된 청색 발광 무기물이나 유기금속 착물은 드물다.⁴ 그런데 최근에 B를 중심으로 한 보레이트(borate)의 리튬 염이 고효율의 청색 발광 물질로써 발표된 바 있으며,⁵ Li 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxalate 염도 청색 발광 물질로 개발되었다.⁶

현재 유기 전계발광 장치에 필요한 새로운 물질 합성과 이를 이용한 유기 전계발광의 장치구성, 구동전압 및 휘도에 관한 연구는 활발하지만, 유기 전계발광 물질의 전기적 특성[이온화에너지(Ionization Potential; IP), 전자친화도(Electron Affinity; EA), 밴드갭(Bandgap; Eg)]에 관한 연구는 활발히 진행되고 있지 않은 실정이다. 이러한 이온화에너지와 전자친화도 그리고 밴드갭의 측정방법으로는 분광학적 방법과 전기화학적 방법이 있다.^{7,8}

분광학적 방법에서는 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy(UPS)를 이용하여 이온화에너지를 측정한 후, UV-vis Spectroscopy로 밴드갭을 측정하여, 이온화에너지와 밴드갭의 차이로부터 전자친화도를 구할 수 있다. 전기화학적 방법은 순환 전압전류법(Cyclic Voltammetry)을 사용하는데, 이온화에너지와 전자친화도 그리고 밴드갭을 각각 구하지 않고 동시에 구할 수 있다는 장점이 있다. 이때 이온화에너지는 산화반응의 시작점(E_{onset}^{Ox})이며, 전자친화도는 환원반응의 시작점(E_{onset}^{Red})이다. 그리고 밴드갭은 E_{onset}^{Ox} 과 E_{onset}^{Red} 의 차이로부터 얻을 수 있다. 이때 순환 전압전류법의 산화/환원전위를 전자볼트(electronvolt; eV)인 이온화에너지와 전자친화도로 환산하려면 산화/환원반응의 시작점에 4.8을 더해야 한다.⁹

이에, 본 연구에서는 청색과 보라색 광발광을 나타내는 몇 가지 금속-킬레이트 착물들, 즉, 유기 EL 소자용 금속 착물 발광체에 흔히 쓰이는 Be^{2+} 와 Zn^{2+} 를 중심금속 2가 양이온으로 하고 1가 음이온인 리간드 두 개(quinadate 또는 quinolinecarboxylate)가 배위되어 형태가 고정된 금속 착물을 합성하여 이들의 발광 특성과 전기화학적 특성을 고찰하였다. 이는 앞으로 고효율을 나타내는 EL 소자용 금속 착물을 개발하는데 기초가 될 수 있는 연구로써 중요한 위치를 차지하리라 예상된다.

실 험

본 실험에서의 모든 조작은 상온에서 행하였다. 본 실험에서 사용된 beryllium sulfate tetrahydrate, zinc acetate, quinaldic acid, 8-quinoline carboxylic acid는 Aldrich, 회사제 특급 시약을, sodium hydroxide는 덕산 약품공업 주식 회사제 특급 시약을 사용하였다. 그리고 메탄올은 Samchun사의, 에탄올은 Merck사의 특급 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

녹는점은 MEL-TELP II Melting Point Apparatus를 사용하여 시료를 모세관에 넣어 측정하였고, IR 스펙트라는 Nicolet MAGNA-IR 560 Spectrometer를 사용하여 KBr 디스크법으로 4,000~400 cm⁻¹의 파장 범위에서 측정하였으며, ¹H-NMR 스펙트라는 Varian Gemini Spectrometer(200 MHz)를 사용하여 내부 TMS 피크에 대한 chemical shift δ값을 ppm 단위로 보고하였다.

UV-vis 스펙트라는 Hewlett Packard 8452A Spectrophotometer로부터, PL(photoluminescence) 스펙트라는 Perkin-Elmer LS50B Luminescence Spectrometer를 사용하여 얻었다. 이 경우, 시료는 quartz 판에 휘발성 용매에 녹인 시료를 spin-coating으로 입혀 용매를 증발시킨 후 필름 상태로 준비하여 측정하였다. 질량분석(MS-FAB)은 서울대학교 기초 과학 교육 연구 공동 기기에, 그리고 열분석(TGA)은 고려대학교 기초 과학 지원 연구소에 의뢰하였다.

금속 칼레이트 착물들의 합성

Beryllium bisquinaldate(1)의 합성. 100 mL 등근 바닥 플라스크에 메탄올 10 mL와 1 M NaOH 수용액 약 1 mL를 넣고 quinaldic acid(C₁₀H₇O₂N, 0.5 g, 2.887 mmol)을 넣어 녹였다. 여기에 꿀 20 mL에 녹인 beryllium sulfate tetrahydrate(BeSO₄ · 4H₂O, 0.256 g, 1.444 mmol)를 천천히 가하였다. 용액의 pH가 약 7~8 정도가 되도록 1 M NaOH 수용액으로 조절해 준 후 교반시켜 고체 침전물을 얻었다. 교반을 3시간 이상 계속한 후 감압 하에서 용매를 제거하여 얻어지는 고체를 물로 씻은 후 소량의 차가운 methanol:ethanol = 1:1 용액으로 씻어 주었다. 이 고체 불질을 진공 건조하여 새로운 착물(1)을 흰색의 고체로서 얻었다 (0.398 g, 수득률 78%).

녹는점 260~262 °C, ¹H NMR(DMSO-d₆) 8.90(dd, J=8.4Hz, J=11Hz, 4H); 8.21(m, 6H); 7.92(t, J=

6.6Hz, 2H), FT-IR(KBr, cm⁻¹): 1698, 1671, 1375, 1347. MS/FAB calcd for C₂₀H₁₂O₄N₂Be m/e=353.34 found m/e=354.

Zinc bisquinaldate(2)의 합성. Zinc bisquinaldate의 합성 방법은 이미 보고된 문헌에 따라 약간의 수정을 거쳐 수행되었다.^{2(c)}

quinaldic acid(C₁₀H₇O₂N, 0.5 g, 2.887 mmol)와 zinc acetate((CH₃CO₂)₂Zn, 0.265 g, 1.444 mmol)를 사용하여, 착물(1)의 합성과 같은 방법으로 반응시켜 착물(2)를 흰색 고체로서 얻었다(0.509 g, 수득률 86%).

¹H NMR(DMSO-d₆) 8.80(d, J=8.4Hz, 4H); 8.41(d, J=8.4Hz, 2H); 8.20(d, J=8Hz, 2H); 8.02(t, J=7.7Hz, 2H); 7.82(t, J=7.5Hz, 2H), FT-IR(KBr, cm⁻¹): 1650, 1633, 1391, 1378, 1348.

Beryllium bis(8-quinolinecarboxylate)(3)의 합성. 8-quinolinecarboxylic acid(C₁₀H₇O₂N, 0.1 g, 0.578 mmol)와 beryllium sulfate tetrahydrate(BeSO₄ · 4H₂O, 0.0512 g, 0.289 mmol)를 사용하여, 착물(1)의 합성과 같은 방법으로 반응시켜 새로운 착물(3)을 연노란색의 고체로서 얻었다(0.342 g, 수득률 75%).

FT-IR(KBr, cm⁻¹): 1646, 1584, 1376, MS/FAB calcd for C₂₀H₁₂O₄N₂Be m/e=353.34 found m/e=354.

Zinc bis(8-quinolinecarboxylate)(4)의 합성. 8-quinolinecarboxylic acid(C₁₀H₇O₂N, 0.1 g, 0.578 mmol)와 zinc acetate((CH₃CO₂)₂Zn, 0.0530 g, 0.289 mmol)를 사용하여, 착물(1)의 합성과 같은 방법으로 반응시켜 새로운 착물(4)를 연노란색의 고체로서 얻었다(0.0850 g, 수득률 72%).

전기화학적 측정. 순환 전압전류법은 삼전극(보조전극, 작업전극, 기준전극)을 이용하는데 보조전극은 직경 0.8 mm 백금선을 사용하였으며 작업전극은 삼성 SDI의 Indium Tin Oxide(ITO)와 실험실에서 제작한 Al 전극을 사용하였다. 이때 작업전극의 형태는 각각 유리 판 위에 ITO와 Al을 입힌 평면형 전극이며, 작업전극의 크기는 0.5×2 cm이었다. 기준전극으로는 직경 2 mm 은선을 이용하여 직접 제작한 Ag/Ag⁺(0.1 M AgNO₃) 전극을 사용하였으며, 기준전극의 전위 보정은 Aldrich 회사제의 Ferrocene과 Ferrocenium염을 사용하였다. 시료분석에 사용한 유기용매는 Johnson Matthey Electronics의 acetonitrile과 DMF 1급 시약이며, 지지전해질로는 TCI사의 NBu₄ClO₄를 사용하였다.

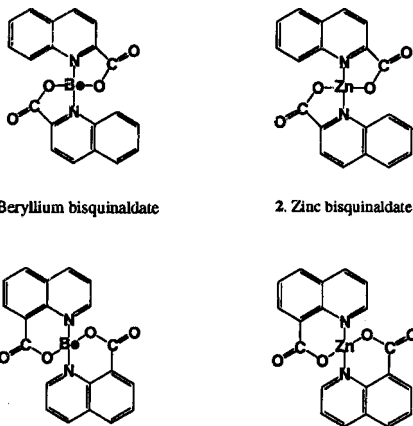
착물(1), (2), (3)의 전기화학적 분석법은 분석시료를

ITO와 Al 작업전극에 필름 형태로 입힌 후, 전기화학 셀(기준전극, 보조전극, 유기용매, 전해질)에 각각의 작업전극을 하나씩 담근 다음, 순환 전압전류법을 사용하여 분석하였다. 이때 필름의 제작방법으로는 전계발광 물질을 메탄올에 2 wt%로 녹인 후 스핀코팅(spin coating)법을 이용하여 ITO와 Al 작업전극에 필름형태로 제작하였다. Scan rate는 100 mV/sec, 50 mV/sec, 20 mV/sec으로 하였다. Ag/Ag⁺ 기준전극을 포화칼로멜 기준전극으로 환산하기 위하여 Ferrocene/Ferrocenium ($5 \times 10^{-3} M$)을 사용하였다.⁹

결과 및 고찰

본 연구에서 합성된 네 가지의 금속 킬레이트 착물을 Fig. 2에 나타내었다. 이 중 착물(2)는 이미 합성되어 발표된 바 있는 물질인데, 발표된 논문에서는 착물(2)가 상자성이거나 용해도가 낮아 ¹H-NMR 스펙트럼을 얻을 수 없었다고 하였다.¹⁰ 그러나 본 연구에서는 DMSO-*d*₆를 용매로 하여 NMR 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 한편, 착물(4)는 불안정하여 자세한 분석이 가능하지 않았다. 합성 시 반드시 pH를 7~8 정도로 조절해 주어야만 침전 상태의 생성물을 얻을 수 있었으며, 3시간 이상 충분히 교반시켜 주어야 많은 양의 생성물을 얻을 수 있었다.

합성된 네 가지 착물들은 모두 UV lamp(365 nm)를 쬐어준 결과 청색 형광을 나타내었다. 이들 금속-킬레이트 착물의 특성은 FT-IR, ¹H-NMR, UV-vis, 그



1. Beryllium bisquinolate

2. Zinc bisquinolate

3. Beryllium bis(8-quinolinecarboxylate)

4. Zinc bis(8-quinolinecarboxylate)

Fig. 2. 본 연구에서 합성된 네 가지의 착물들.

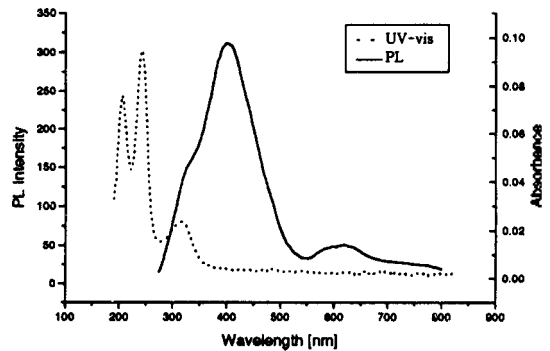


Fig. 3. 착물 (1)의 UV-vis와 PL 스펙트라.

리고 photoluminescence(PL)를 통해 확인하였다.

본 연구에서 합성된 착물들의 배위가 리간드의 카복실레이트 기만에 의하여 이루어져 있는지 퀴놀린 기의 질소 및 카복실 기의 산소에 의해 킬레이트를 형성하는지 알아보기 위하여, 이미 합성되어 보고된 바 있는 착물(2)의 FT-IR 스펙트럼을 본 연구 결과와 비교하였다. 착물(1), (2)의 FT-IR 스펙트라에서 C=O의 stretching frequencies는 이미 합성이 보고된 바 있는 착물(2)의 결과와 유사하였다.¹⁰ 또한 quinaldate와 갈륨 사이의 착물(2-QA₂Ga₂(μ-OH)₂·4Py; QA=quinaldate anion)에 대한 X-ray 결정 구조는 리간드의 질소와 카복실기의 산소 음이온 부분이 중심 금속과 배위하고 있음을 보여주었다.¹⁰ 따라서 본 연구에서 합성된 착물들도 역시 유사한 구조를 이루고 있을 것으로 추정할 수 있다.

이들 착물 중 대표적으로 착물(1)의 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었고, 아울러 본 연구에서 합성한 착물들의 흡수와 발광 특성을 요약하여 Table 1에 나타내었다. 착물(1)과 (2)는 각각 405 nm와 363 nm에서 광발광 피크가 나타났고, 발광색은 청색 영역이었다. 착물(3)과 (4)는 각각 358 nm와 367 nm에서 광발광 피크가 나타났고, 발광색은 보라색-청색 영역이었다. 이들 네 가지 착물은 중심 금속과 리간드에 따라 약간의 차이를 보이지만, 거의 비슷한 영역에서 광발광 피크가 나타났고, 발광 색깔이 청색으로 서로 비슷함을 알 수 있었다. 그러므로 이 착물들은 청색 발광체로써 전계발광으로의 응용이 가능하리라 기대된다.

주족 금속이나 전이 금속 착물의 광발광은 거의 대부분 들뜬 상태의 리간드에 기인한다.³ 중심 금속은 다

Table 1. PL 피크, 띠나비(bandwidth), 발광색

착물	PL 피크(nm)	띠나비(nm)	발광색
1	405	273-548	blue
2	363	273-525	deep-blue
3	358	259-510	violet
4	367	262-519	blue

만 이들 리간드를 고정시키는 역할을 한다고 알려져 있다.¹¹ 따라서 이러한 착물들은 그들 각각의 리간드 자체와 비슷한 발광 특성을 보이게 된다. 본 연구에서 합성한 베릴륨과 아연 착물들의 광발광 특성도 예외가 아니어서, 리간드만의 광발광 특성과 비교해 본 결과, 리간드 자체의 특성이 상당히 반영되고 있음을 알 수 있었다.¹²

한편, 구조적으로 중심 금속에 의해 고정되어 있는 두 개의 동등한 리간드 때문에 이들 각각의 착물은 고효율 광발광을 나타낼 수 있다.^{11,13} 그러나 본 연구에서 합성한 착물들의 광발광 특성은 효율 면에서 그리 좋은 결과를 내지 못하였는데, 이는 리간드에 있는 작용기인 카복실기에 의한 형광 발광의 방해에 기인한다고 할 수 있다. 형광성 화합물의 경우 n, π^* 또는 π, π^* 의 전이 중 에너지가 낮은 쪽에서부터 발광하게 되는데, 본 연구에서 사용한 리간드를 포함한 착물의 경우 n, π^* 전이 에너지가 π, π^* 전이 에너지보다 작다. n, π^* 상태인 화합물은 π, π^* 상태인 화합물보다 전이 수명이 더 길며 형광 발생의 상대속도 상수 (k_f)값이 더 작으므로 양자 효율이 작아져 형광 효율도 역시 낮아지게 된다.¹³ 그러므로, 방향족 고리에 카복실기를 치환하면 형광 발광이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

착물(1), (2), (3)의 전기화학적 분석법에 의한¹⁴ 이온화에너지, 전자친화도 그리고 밴드갭에 대한 자료를 Fig. 4에 나타내었다. 착물(1)의 포화칼로멜 기준전극에 대한 산화반응의 시작점은 +0.77 V에서 나타났으며, 이온화에너지는 +0.77 V에 4.8을 더한 5.57 eV이다. 또한 환원반응의 시작점이 -2.35 V에서 나타났으므로 전자친화도는 2.45 eV이다. 따라서 전기화학적 방법에 의한 밴드갭은 이온화에너지와 전자친화도의 차이인 3.12 eV이며, 이를 파장으로 환산하면 394 nm이다. 이 값을 UV-vis 스펙트럼과 비교하면, 스펙트럼의 외삽 edge가 360 nm에서 나타났으므로 분광학적 밴드갭은 3.42 eV이다. 한편, 착물(2)의 산화반응의 시작점이

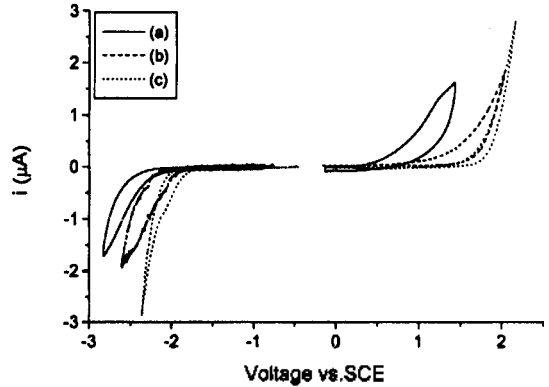


Fig. 4. Cyclic Voltammogram of (a) Beryllium bisquinaldate, (b) Zinc bisquinaldate, and (c) Beryllium bis(8-quinolinecarboxylate).

+1.00 V에서 나타났으며, 이온화에너지는 +1.00 V에 4.8을 더한 5.80 eV이다. 또한 환원반응의 시작점이 -1.98 V에서 나타났으며, 전자친화도는 2.82 eV이다. 따라서 전기화학적 방법에 의한 밴드갭은 2.98 eV이다. 이 값을 UV-vis 스펙트럼과 비교하면, 스펙트럼의 edge는 356 nm에서 나타났으므로 외삽한 분광학적 밴드갭은 3.45 eV이다. 착물(3)의 경우 산화반응 시작점이 +1.58 V에서 나타났으며, 이온화에너지는 6.38 eV이다. 또한 환원반응 시작점이 -1.82 V에서 나타났으며, 전자친화도는 2.98 eV이다. 따라서 전기화학적 밴드갭은 3.40 eV이다. 이 값을 UV-vis 스펙트럼과 비교하면, 스펙트럼의 edge는 348 nm에서 나타나고 외삽한 분광학적 밴드갭은 3.53 eV이다. 이 결과를 종합하여 Table 2에 나타내었다.

결과적으로 본 연구에서 측정한 전기화학적 밴드갭과 분광학적 밴드갭 값의 차이는 착물(1)의 경우 0.30 eV(34 nm), 착물(2)의 경우 0.48 eV(56 nm), 착물(3)의 경우 0.13 eV(14 nm)로써 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 단, 여기서 착물(1)과 착물(2)의 경우 비교적 큰 밴드갭 오차는 분광학적 방법에서 사용한

Table 2. 이온화에너지, 전자친화도, 전기화학적 밴드갭, 분광학적 밴드갭

착물	이온화에너지(eV)	전자친화도(eV)	전기화학적 밴드갭(eV)	분광학적 밴드갭(eV)
1	5.57	2.45	3.12	3.42
2	5.80	2.82	2.98	3.45
3	6.38	2.98	3.40	3.53

유기용매의 영향에 따른 스펙트럼의 단파장 이동에 의해 나타난 것으로 추정된다.

위에서 합성한 착물들은 청색 발광을 나타내므로 새로운 청색 발광 물질로써의 응용이 기대되어 이에 대한 전계발광에 대한 연구가 현재 본 연구실에서 진행 중에 있다.

결 론

본 연구에서는 청색 및 보라색 발광을 나타내는 새로운 네 가지 금속-킬레이트 착물을 합성하였다. 이들은 베릴륨 또는 아연 중심 금속에 두 자리 리간드인 quinaldate 또는 8-quinolinecarboxylate가 각각 2개씩 킬레이트된 구조를 형성하고 있다고 추정된다.

또한, 유기 전계발광 소자에 이용되는 금속 착물의 중심 금속과 리간드 변화에 따르는 이온화에너지와 전자친화도 및 밴드갭의 영향을 살펴보고자 전기화학적 분석법을 이용하여 이온화에너지와 전자친화도 및 밴드갭을 측정하였다. 이때 보통 전기화학적 분석법의 문제점인 시료를 녹일 수 있는 유기용매의 선택 및 제한성을 극복하고자, 시료를 일반적인 유기용매에 녹인 후, 스펀코팅법을 이용하여 작업전극에 필름형태로 제작한 다음, 전기화학 셀에 담가 분석하는 전기화학적 분석법을 시도하였다. 이러한 필름형 전기화학적 분석법을 이용하여 포화칼로멜 전극에 대한 산화/환원전위의 시작점에 4.8을 더해서 이온화에너지와 전자친화도 및 밴드갭을 구할 수 있었다. 착물(1)과 착물(2)의 자료를 비교해 본 결과, 중심 금속에 따라 이온화에너지와 전자친화도 및 밴드갭이 달라짐을 알 수 있었다.

본 연구에서 합성한 청색과 보라색 광발광을 나타내는 네 가지 금속-킬레이트 착물들은 앞으로 EL 소자의 발광층을 구성하는 금속 착물로 응용 가능하며, 이의 전기화학적 특성 연구는 발광 물질의 이온화에너지, 전자친화도 및 밴드갭을 이해하는데 기초 자료로서 활용될 수 있을 것이다.

이 논문은 1999년도 학술진흥재단 대학부설 중점연

구소 과제 연구비(KRF-99-005-E00018)로 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
2. (a) Hamada, Y. *IEEE Transactions on Electron Devices* **1997**, *44*. (b) Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514. (c) Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. *Chem. Lett.* **1993**, 905.
3. Nakamura, N.; Wakabayashi, S.; Miyairi, K.; Fujii, T. *Chem. Lett.* **1994**, 1741, and references therein.
4. Ashenurst, J.; Brancalon, L.; Hassan, A.; Liu, W.; Schmider, H.; Wang, S.; Wu, Q. *Organometallics* **1998**, *17*, 3186, and references therein.
5. (a) Tao, X. T.; Suzuki, H.; Wada, T.; Miyata, S.; Sasabe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9447. (b) Tao, X. T.; Suzuki, H.; Wada, T.; Sasabe, H.; Miyata, S. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1655.
6. (a) Kim, Y.; Lee, J-G.; Kim, S. *J. Korean Phys. Soc.* **1999**, *35*, S267. (b) Kim, Y.; Lee, J-G.; Kim, S. *Advanced Materials* **1999**, *11*, 1463.
7. Seki, K.; Ito, E.; Ishii, H. *Synthetic Metals* **1997**, *91*, 137.
8. Dingemans, T. J.; Bacher, A.; Thelakkat, M.; Pedersen, L. G.; Samuiski, E. T.; Schmidt, H. W. *Synthetic Metals* **1999**, *105*, 171.
9. Chen, W.-C. Jenekhe, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **1995**, *28*, 465.
10. Li, W.; Olmstead, M. M.; Miggins, D.; Fish, R. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 51 and references therein.
11. Hamada, Y.; Sano, T.; Fujii, H.; Nishio, Y.; Takahashi, H.; Shibata, K. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3338.
12. Park, J. Y.; Ha, Y. unpublished results.
13. Skoog, D. A.; Leary, I. I. *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing: U.S.A., 1992; p 180.
14. Bredas, J. I.; Silbey, R.; Bounreaux, D. S.; Chance, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 655.
15. Miyata, S.; Nalwa, S. H. *Organic Electroluminescent Materials and Devices*; Gordon and Breach Publishers: Netherlands, 1997, p 318.