

아연 킬레이트 화합물의 합성 및 전계발광 특성

김 홍 수 · 남 기 대* · 정 노 회*

충청대학 환경·화공학부 화학공학 전공

충북대학교 화공학부 공업화학 전공

(2001년 9월 10일 접수 ; 2001년 10월 8일 채택)

Synthesis and Light-Emitting Properties of Zinc Chelate Compounds

Hong-Soo Kim · Ki-Dae Nam* · Noh-Hee Jeong*

Faculty of Env. & Chem. Eng. Chungcheong College, Chungbuk 363-792, Korea

**School of Chem. Eng. Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea*

(Received September 10, 2001 ; Accepted October 8, 2001)

Abstract: Zinc complexes with Bis[2-(*o*-hydroxyphenyl) benzothiazolato ligands (ZnPBS-0) and Bis [2- (*o*-hydroxynaphthyl) benzothiazolato ligands (ZnPBS-05) were synthesized, and luminescent properties of these materials were investigated. The emission band found that it strongly depends on the molecular structure of introduced ligand and was tuned from 525 nm to 535 nm by changing the ligand structures. Spreading of the π -conjugation in 2-(*o*-hydroxyphenyl) group gives rise to a blue shift. On the other hand, spreading of the π -conjugation in benzothiazole groups leads to a red shift. The EL properties also showed good consistency with their differences of ligand structure. Bright-blue EL emission with a maximum luminance of 8300 cd/m² at 11V was obtained from the organic light - emitting diodes (OLEDs) using ZnPBS-0 as emitting layer. It was also found that the newly synthesized materials were suitable to be used as emitting materials in organic EL device.

Keywords : *organic light-emitting diode, zinc complex, blue emission, thermal stability, molecular structure dependence.*

1. 서론

현재 정보통신 분야의 차세대 영상 표시소자로 관심을 끌고있는 평판표시용 유기 전계발광 소자는 유기물질이란 고유의 특성으로 가공성이 우수하여 평면의 대형 디스플레이가 가능하고, 분자설계로 구조변경이 가능하며 무기 발광재료에서 얻기 어려운 청색발광도 얻을 수 있다. 오늘날 디스플레이의 주류를 차지하는 브라운관은 규격이 크고 무거우며, 또한 전력이 많이 소모된다는 원리적 결점을 가지고 있어 소형화, 경량화가 어렵다. 따라서 이러한 단점을 개선한 것이 액정 디스플레이 소자이나 이것 역시 응답이 느리고, 화질이 좋지 않으며, 시각 의존성이 크다는 결점을 가지고 있다. 특히 반도체 기술의 현저한 발달은 각종 전자제품의 소형화, 경량화 및 낮은 구동전압 등으로 한층 고도의 기능 복합화가 요구되고 있는 실정이다. 이와 같은 시점에서 특히 유기물질을 발광재료로 이용하는 유기 전계발광 디스플레이 소자는 현재 주류를 이루고 있는 액정 디스플레이의 단점을 보완 해결할 수 있는 차세대 디스플레이로서의 응용성 때문에 세계 각국에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 유기 전계발광이란 두 전극사이에 단층이나 복층으로 유기물질을 샌드위치화시키고 양쪽 전극에 전류를 인가하면 유기물 층 내에서 전자의 재결합이 일어나고 이 과정에서 여분의 에너지가 광으로 방출되는 현상을 의미하며, 이를 이용한 device를 electroluminescent device (이하 EL device라 함)라 부른다. 특히 EL device의 수광형태는 현재 주류를 이루고 있는 liquid crystal display (LCD)와 동일하지만 소자의 응답속도는 훨씬 빠르고 또한 발광휘도가 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 특히 유기 EL device는 낮은 구동전압, 대면적의 박막 제조 가능, 우수한 발광효율, 빛의 균일성, 패턴 형성의 용이성 및 가시광선 영역에서 모든 색상의 발광이 가능하다는 등의 현재 액정 디스플레이 분야에서는 해결할 수 없는 장점을 가지고 있어 차세대 대형 평면 디스플레이의 실용화를 목표로 매우 활발하게 연구가 추진되고 있다 [1-25].

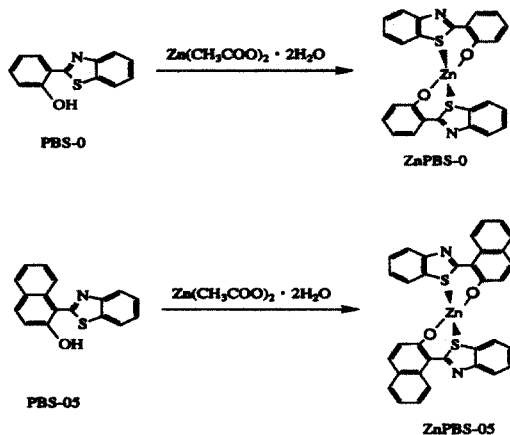
유기물질을 이용한 EL device는 1987년 Eastman Kodak Company의 Tang등[1]이 약 50 nm의 유기박막을 2층으로 적층하여 건전지 수준의 구동전압으로 종래에 얻지 못한 고휘도,

고효율의 발광 device를 제작 발표하고부터 세계적인 관심의 대상이 되고 있다. 그 이후 염료 [2,3-5,18-22], Complex 화합물[6-8]등의 저분자류 및 polyphenylene vinylene (PPV)를 대표로 하는 고분자류 [9-14,23-24]등 광범위한 유기 EL 발광재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 현재 삼원색[15-17]을 비롯한 모든 가시광선 영역의 발광을 얻기에 이르렀다. 그 결과 다양한 종류의 유기물질이 새롭게 합성되어 EL 특성을 조사하였으나, 현재까지 유기 EL device의 가장 큰 문제점의 하나는 소자의 구동수명에 있다. 아직 소자의 열화원인은 정확히 규명되지는 않았지만 대체로 동작중에 유기물 층에서 발생하는 Joule열에 의해 결정화가 진행되고 이것에 의해 발광특성의 저하가 초래되는 것으로 해석되고[4-5] 있다. 일반적으로 EL device에서의 유기물질은 morphology 결함이 적은 무정형 상태의 균일한 박막형태로 이용되고 있다. 따라서 EL device의 발광특성 저하를 감소시키기 위해서는 열에 안정하면서 무정형 박막의 형성능력이 뛰어난 신규재료의 합성이 필수적이라 볼 수 있으며, 앞으로의 유기 EL 소자 연구는 발광재료의 개발에 중점을 두고 연구가 계속되리라 판단된다. 이를 위해 큐슈대학의 연구팀[18-22]은 발광특성이 우수하고, 열에 안정하며 또한 device의 무정형 박막 형성능력이 우수한 발광재료의 신규합성을 목표로 각종의 유도체들을 합성하고 발광재료로서의 특성을 검토하였다. 특히 금속 킬레이트 착체는 Alq3 발광재료로부터 알려진 바와 같이 캐리어 수송성이 뛰어나고, 막질이 양호하며 내열성이 우수하다는 장점 때문에 금후 연구의 대상이 되는 재료이다. 따라서 본 연구에서는 금속 킬레이트 재료에 주목하여 안정성이 좋고 고효율, 고휘도가 기대되는 아연 킬레이트 착체의 특성 연구를 목적으로 우선 아연 킬레이트 착체를 합성하고 승화법으로 정제하여 이를 발광층으로 하는 유기 EL device를 제작하고 이 화합물의 전계발광 특성을 비교, 검토하여 발광재료로서의 가능성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 발광물질로 사용한 ZnPBS-0와 ZnPBS-05 유도체는 시판하는

2-(*o*-hydroxyphenyl) benzothiazole (PBS-0)와 2-(*o*-hydroxynaphthyl) benzothiazole (PBS-05)를 초산 아연과의 킬레이트 합성법으로 Scheme 1의 경로로 최종 목적하는 생성물을 합성하였다. 반응이 완료된 후 생성물은 3차 증류한 순수에 10시간 정도 교반, 분산시키고 감압 여과한 후, 온수와 포화 탄산나트륨 용액으로 반복하여 세정하고 마지막으로 methyl alcohol로 정제하였다. 한편 목적 생성물은 순도를 높이기 위해 승화 정제법을 이용 최종적으로 정제하여 발광재료로 사용하였으며 (수율 48%), 합성물질의 구조는 원소분석을 통하여 확인하였다 [ZnPBS-0: C 60.20 % (60.29), H 3.14 % (3.11), N 5.39 % (5.41), ZnPBS-05: C 65.99 % (66.07), H 3.30 % (3.26), N 4.61 % (4.53), () calc.,].



Scheme 1. Synthetic route for the complex of bis [2-(*o*-hydroxyphenyl) benzothiazole] Zinc(II) [ZnPBS-0] and bis [2-(*o*-hydroxynaphthyl) benzothiazole] Zinc(II) [ZnPBS-05].

또한 합성한 ZnPBS-0와 ZnPBS-05 유도체를 발광물질로서의 가능성을 검토하기 위하여, 정공 수송 물질로 N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)를 이용하여 ITO/TPD (50 nm)/emitting layer(50nm)/Mg:Ag(10:1)로 구성된 double layer 형태의 EL device를 제작하고, 이에 대한 형광 스펙트럼 (PL) 및 전계발광 스펙트럼 (EL)을 측정하였으며, 이때 device의 발광면적

은 2 x 2 mm²로 제작하여 측정하였다. 또한 형광물질의 에너지 이동현상을 고찰하기 위하여 합성물질을 석영 기관상에 유기박막으로 증착하여 이에 대한 자외 가시 흡수스펙트럼과 photoluminescence (PL)를 측정하였다. 한편 물질 측정을 위한 device는 공기 중 수분에 의한 영향을 최소화할 목적으로 cryostat (Oxford Ltd.)내의 10⁻³ torr의 진공 중에서 측정하였으며, 휘도는 photon counter (Hamamatsu photonics, C767), EL의 강도는 luminance meter (Topcon BM-8)를 사용하였으며, EL 스펙트럼은 monochrometer와 photon counter (Hamamatsu photonics, PMA-11), PL 및 UV-vis 흡수 스펙트럼은 형광 분광 광도계 (Hitachi Ltd. 650-60)와 분광 광도계 (Hitachi Ltd. 330) 등으로 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

유기 EL device에서의 광생성 원리는 발광층의 LUMO(the lowest unoccupied molecular orbital)에 금속전극으로부터의 전자 주입과 HOMO(the highest occupied molecular orbital) level로부터의 전자 이탈에 의한 정공의 주입이 이루어져 발광층 내에서 이들의 재결합이 진행되고 이 과정에서의 에너지 차에 기인한 singlet exciton이 형성되며, 이때 생성된 exciton이 보다 안정한 기저상태로 천이될 때 그 차에 해당하는 에너지가 가시광선 영역의 빛으로 방출하게 되는 것으로 추정된다[23]. 유기 EL device의 휘도 및 발광효율 등의 EL특성은 정공의 주입보다는 음극으로부터 발광층으로 전자의 주입이 어렵거나 또는 계면에서의 손실이 많을 경우 exciton 생성효율이 낮아지는 것으로 알려져 있다[24]. 따라서 이런 결점을 해결하기 위하여 음극과 발광층 사이에 전자 수송층을 형성시켜 음극에서 주입되는 전자들의 발광층내로 이동을 보다 용이하게 하고 양극에서 주입되는 정공을 발광층내에 가두어 줌으로써 발광층에서 전자와 정공의 재결합에 의한 exciton 생성효율을 높이는 것이 가능하다. 이를 위하여 다양한 기능을 갖는 전자 수송 및 발광재료가 신규 합성되어 활발한 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 관점에서 본 연구에서는 황색 결정체인 아연 킬레이트 착체를 합성하였으며, 이것의 열적 안정성을

조사한 결과 유도체의 용점은 각각 ZnPBS-0가 308 °C, ZnPBS-05는 331 °C로서 저분자로서는 상당히 우수한 열 안정성을 보여 주었다. 또한 진공 증착법으로 석영 유리판에 증착한 ZnPBS-0, ZnPBS-05에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1, 2에 나타내었다. 그 결과 흡수 피이크 파장은 각각 413 nm 와 416 nm를 나타내었다.

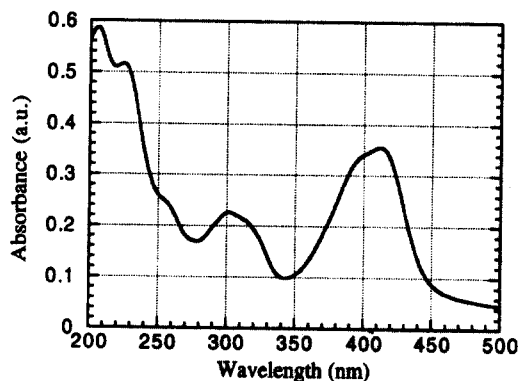


Fig. 1. UV-vis absorption spectrum of vacuum deposited ZnPBS-0 film.

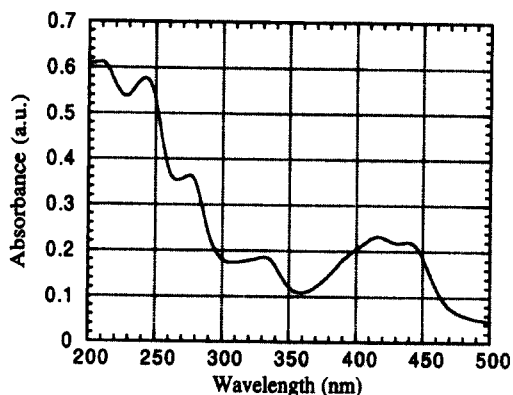


Fig. 2. UV-vis absorption spectrum of vacuum deposited ZnPBS-05 film.

또한 유도체의 농도변화에 대한 용액상과 석영 기관상의 진공 증착 박막에 대한 형광 스펙트럼 (PL)을 측정하여 Fig. 3, 4에 나타내었으며, ZnPBS-0와 ZnPBS-05의 PL 파장은 각각 512 nm, 522 nm에서 나타남을 알 수 있었다.

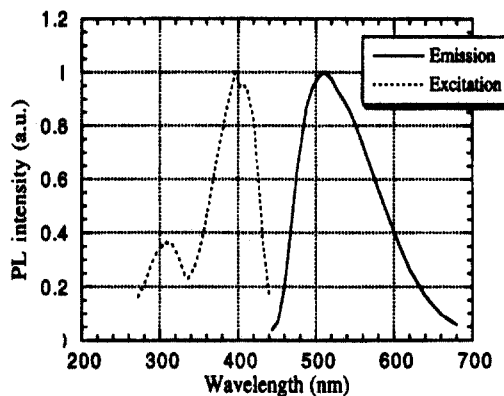


Fig. 3. Photoluminescence spectrum of vacuum deposited ZnPBS-0 film.

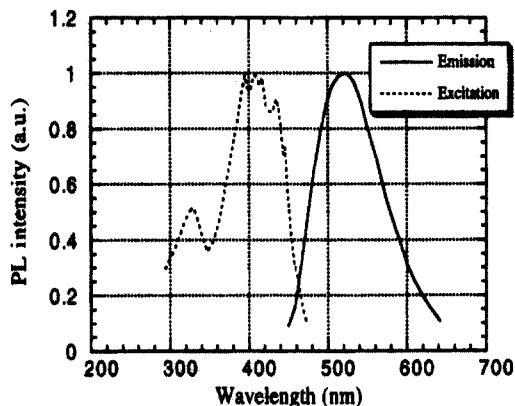


Fig. 4. Photoluminescence spectrum of vacuum deposited ZnPBS-05 film.

일반적으로 금속착체의 여기상태는 3 종류로 분류된다. 아연 킬레이트 착체의 경우 배위자 내의 여기상태를 경유하고 있다고 생각되며, 킬레이트 착체와 리간드의 형광 스펙트럼이 중심 금속의 유무에 따라 다른 것은 그 발광이 주로 배위자에 한정되고 중심금속이 발광에 관여하는 영향이 적기 때문으로 판단된다. 또한 킬레이트 착체와 리간드의 분자 입체 구조가 다르기 때문에 킬레이트 착체의 형광 스펙트럼 피이크 파장이 리간드보다 단파장으로 이동하고 있다. 한편 ZnPBS-0 와 ZnPBS-05 착체를 발광층으로 하는 EL 소자를 제작하여 그 특성을 조사하여 Fig. 5-8에 나타내었다. Fig.5에는 ZnPBS-0를 발광층으로 하는 이중형의 device를 제작하여

PL과 EL 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 PL spectrum의 피이크 파장은 약 512 nm, EL spectrum의 피이크 파장은 525 nm를 나타내었다. 또한 Fig.6에서 보면 EL 소자의 최고 휘도는 전류밀도 1100 mA/cm²에서

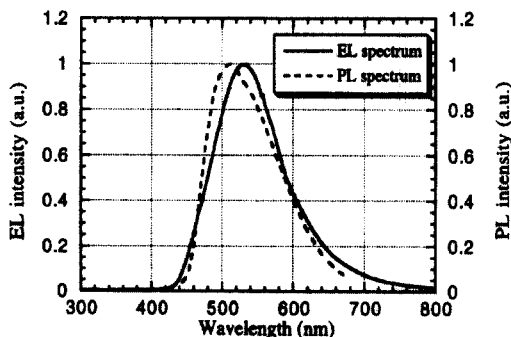


Fig. 5. PL and EL spectra of the double layer devices made of ZnPBS-0.

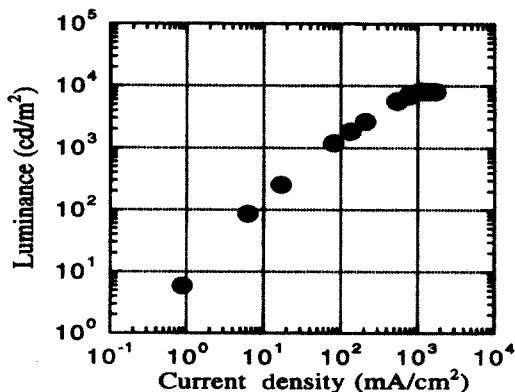


Fig. 6. Luminance- current density characteristics of the double layer devices made of ZnPBS-0.

8,300 cd/m²를 나타내었으며, 최고 발광효율은 1.1 lm/W 이었다. 한편 Fig.7은 ZnPBS-05의 더블형 EL 소자에 대한 PL과 EL스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 증착막의 PL spectrum 피이크 파장은 약 522 nm, EL spectrum의 피이크 파장은 약 535 nm 이었다. 또한 Fig.8에서 보면 EL 소자의 최고 휘도는 전류밀도 1,850 mA/cm²에서 6,400 cd/m², 최고 발광효율은 0.71 lm/W로 나타났다. 이상의 결과 발광층으로 아연 킬레이트 착체인 ZnPBS-0

와 ZnPBS-05를 TPD와 적층한 디바이스의 경우 EL 과 PL 스펙트럼은 잘 일치하였다. 이것은 발광물질이 정공 수송층으로 사용한 TPD와 exciplex를 형성하지 않고 모노머로부터 발광이 일어났기 때문임을 확인할 수 있었다. 또한 아연 킬레이트 착체는 전자 수송성이 우수하고 용점이 높게 나타났으며, 진공증착된 박막의 막질이 양호한 비정질을 형성하기 때문에 정공 수송 재료와 적층으로 제작한 디바이스의 경우 특별히 고휘도의 발광이 얻어졌으며, 두 물질은 모두 녹색파장을 갖는 발광이 얻어졌다.

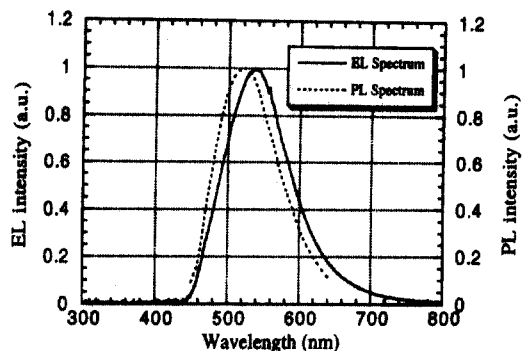


Fig. 7. PL and EL spectra of the double layer devices made of ZnPBS-05.

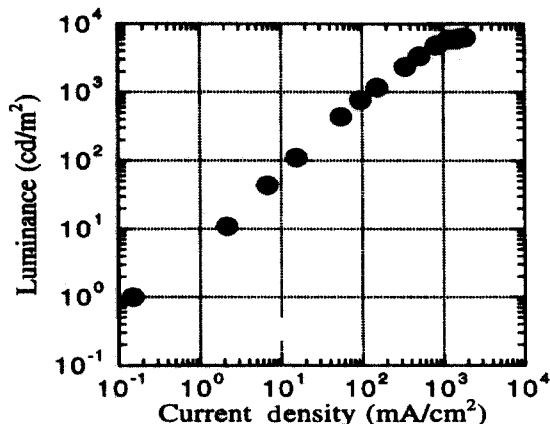


Fig. 8. Luminance - current density characteristics of the double layer devices made of ZnPBS-05.

4. 결 론

본 실험에서는 아연 킬레이트 유도체인 Bis[2-(o-hydroxyphenyl) benzothiazolato zinc (ZnPBS-0)]와 Bis[2-(o-hydroxynaphthyl) benzothiazolato zinc (ZnPBS-05)]를 합성하고, 이것을 발광물질로 ITO/TPD (50 nm)/emitting layer (50 nm)/Mg:Ag (10:1)로 구성되는 EL 디바이스를 제작하여 이에 대한 PL 및 EL 등의 광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 발광층으로 아연 킬레이트 착체를 TPD와 적층한 두 device는 EL 과 PL 스펙트럼은 잘 일치하였으며, 두 물질은 모두 녹색발광이 얻어졌다.
2. 아연 킬레이트 착체는 전자 수송성이 우수하고 용점이 높게 나타났으며, 진공증착된 박막의 막질이 양호한 무정형을 형성하였다.
3. 정공 수송 재료인 TPD와 적층으로 제작한 경우 양호한 EL 특성을 나타내었으며, 특히 전자의 양호한 주입과 이들의 재결합 확률의 증가에 의해 최고 휘도는 $8,300 \text{ cd/m}^2$, 최고 발광효율은 1.1 lm/W 을 나타내었다.

참고문헌

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
2. C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269 (1988).
3. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
4. A. Higuchi, H. Inada, T. Kobada, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **3**, 549 (1991).
5. E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *J. Appl. Phys.*, **79**, 8808 (1996).
6. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
7. J. Kido and Y. Iizumi, *Chem. Lett.*, **10**, 963 (1997).
8. S. Tokito, Y. Taga, and T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **91**, 49 (1997).
9. D. Braun and A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991).
10. Y. Yang, Q. Pei, and A. J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **79**, 934 (1996).
11. D. U. Kim, T. Tsutsui, and S. Saito, *Polymer*, **36**, 2481 (1995).
12. D. U. Kim and T. Tsutsui, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4785 (1996).
13. X. T. Tao, Y. D. Zhang, and H. Sasabe, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1921 (1997).
14. Y. Kunugi, I. Tabakovic, A. Canavesi and L. L. Miller, *Synth. Met.*, **89**, 227 (1997).
15. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
16. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993).
17. J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2281 (1995).
18. E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *Synth. Met.*, **71**, 2009 (1995).
19. E. Aminaka and T. Tsutsui, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **413**, 91 (1996).
20. D. Zou, M. Yahiro, and T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **91**, 17 (1997).
21. H. S. Kim, M. Era, and T. Tsutsui, *Korea Polymer Journal*, **6**, 231 (1998).
22. H. S. Kim, S. H. Noh, and T. Tsutsui, *Korea Polymer Journal*, **7**, 18 (1999).
23. T. Ahn, S. Y. Song, and H. K. Shim, *Macromolecules*, **33**, 6764 (2000).
24. H. Becker, H. Spreitzer, E. Kluge, and Y. Cao, *Adv. Mater.*, **12**, 42 (2000).
25. H. K. Shim, T. Ahn, H. Y. Lee, and J. I. Lee, *Korea Polymer Journal*, **9**, 116 (2001).