

## 발광 재료용 다이포스핀-다이골드 착물의 합성과 특성 연구

김준호 · 손병청\* · 하윤경\*\*

홍익대학교 전기정보제어공학과

\*홍익대학교 화학공학과

\*\*홍익대학교 기초과학과

(2002년 2월 14일 접수 ; 2002년 3월 26일 채택)

### Synthesis and Characteristics of Diphosphine-digold complexes as Light-Emitting Materials

Jun-Ho Kim · Byung-Chung Sohn\* · Yunkyong Ha\*\*

*Dept. of Electrical Information & Control Engineering, Hongik University, 72-1,  
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea.*

*\*Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1,  
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea.*

*\*\*Dept. of Science, College of Engineering, Hongik University, 72-1,  
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea.*

*(Received February 14, 2002 ; Accepted March 26, 2002)*

**Abstract** : Diphosphine dinuclear gold(I) complexes were synthesized from the reaction of bridged diphosphines and gold ions. As a bridged diphosphine, 1,2-bis(diphenylphosphino)methane (dppm) or 1,1'-Bis(diphenylphosphino) ferrocene (dppf) was introduced. As anionic ligands, Cl was first coordinated to Au, resulting in (diphosphine)(AuCl)<sub>2</sub>. Then, the ligand, SPh, was substituted for Cl in the chloride complex to give (diphosphine)(AuSPh)<sub>2</sub>. As a result, three digold complexes, (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (I), (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> (II), and (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III) were prepared in this study. The thermal properties were investigated at first hand to confirm that the gold complexes were in fact formed. The digold complexes were decomposed above 200°C while the ligand, dppm or dppf, melts under 180°C. The photoluminescence (PL) spectra of the spin-coated thin films showed the maximum peak at 590, 595, and 540nm for the complex, I, II, and III, respectively. These complexes were found to give the orange color phosphorescence. Therefore, these digold complexes can be candidates for orange-red phosphorescent materials in organic electroluminescent devices (OLED). Further studies on application of the complexes as a dopant in an emitting layer are in progress in our laboratory.

**Keywords** : diphosphine digold complex, phosphorescence, efficiency, OLED.

## 1. 서론

차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 유기 전기발광 소자(OELD)는 저전압 구동, 자기발광, 경량박형, 광시야각 및 빠른 응답속도 등의 장점을 지니므로 현재 상용화를 위한 연구가 활발하게 진행되고 있는 분야이다[1-4]. 1987년 미국 코닥(Kodak) 회사의 탕(Tang)이 발광층 및 전자수송층으로  $AlQ_3$ 를, 정공수송층으로 TPD를 사용한 녹색 발광 적층 소자를 개발한 이래[5], 고휘도, 고효율, 그리고 안정성에 중점을 두고 적(red, R), 녹색(green, G), 청(blue, B)색을 발광할 수 있는 신물질 개발에 많은 노력이 경주되고 있다[6]. 그러나 현재까지 소자의 발광층에 사용되는 발광체는 내부 효율이 상대적으로 작은 형광 물질로만 국한되어왔다. 이것은 삼중항의 엑시톤 상태가 소멸되고 일중항의 형광에 의해서만 발광이 일어나기 때문이다.

최근에는 이 문제를 극복하고자 인광 물질을 도입하여 일중항과 삼중항의 여기상태를 둘 다 이용함으로써 내부에너지의 효율을 원칙적으로 100%까지 증가시킬 수 있도록 하는 연구가 국제적으로 활발히 전개되고 있다. 미국의 톰슨(Thompson)과 포레스트(Forrest)가 이끄는 연구팀은 인광을 낼 수 있는  $Ir(ppy)_3$  또는  $Pt(OEP)$ 를 발광층에 도핑하여 녹색 및 적색 발광소자의 효율을 한 차원 높이는데 획기적인 기반을 제공하였다. 이러한 인광의 이용은 발광물질로 중금속이 포함된 착물을 사용함으로써 중금속의 효과적인 L-S 커플링에 의한 삼중항의 이용을 극대화하는 것이다.

이에 본 연구에서는 전기인광 소자에 응용가능한 물질로 새로운 중금속을 함유한 인광체를 개발하고자 하였다. 중심 금속으로 L-S 커플링이 강하리라 예상되는 중금속인 Au(I)을 사용하여 일중항과 삼중항 사이에 계간 교차 (ISC, Inter-System Crossing)를 유도함으로써 삼중항 이용을 극대화하고자 하였다. 한편, 두 개의 Au가 배위될 수 있는 다이포스핀을 리간드로 하여 이핵 착물을 합성함으로써 Au-Au 사이의 거리에 따르는 이핵 착물 각각에 대한 발광 특성을 비교, 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 일반적 실험 방법

시약들은 Aldrich사의 제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 이 연구에서 사용된 용매들은 특급으로써, 덕산, Fisher 또는 Aldrich사에서 구입하였다. 착물들과 리간드들의 녹는점은 MEL-TELP II 장치를 사용하여 측정하였으며, PL 스펙트라는 Perkin Elmer LS50B를 사용하여 측정하였다.  $^1H$  NMR은 Bruker-200 MHz spectrometer를 사용하였다. 포스핀-골드 착물의 합성 방법은 기존에 알려진 방법을 변형하여 수득율을 향상시킬 수 있었다[7-11].

### 2.2. (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (I)의 합성 및 확인

100mg의 AuCl을 toluene (10mL)에 넣고 sonication시켜 녹인 다음, 과량의  $(CH_3)_2S$ 를 첨가하고, 질소 하에서 5시간 동안 저어주었다. 감압 하에서 용매를 제거하여 결과적으로 형성된  $(Me_2S)AuCl$ 를 즉시  $CHCl_3$ 에 녹인 후,  $CHCl_3$ 에 녹인 dppm (0.5 당량, 0.080g) 용액과 섞고 5시간 동안 저어주었다. 다시 감압하여 용매를 제거하고 건조시켜 황갈색의  $(dppm)(AuCl)_2$ 을 얻었다. mp. > 250°C. PL(solid, spin coated) 590 nm.  $^1H$  NMR(200MHz, ppm):  $\delta$  4.7(t, 2H,  $CH_2$ ), 7.8-8.2 (m, 20H, Ph-H's).

### 2.3. (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> (II)의 합성 및 확인

1 : 1 비율의  $H_2O$ /메탄올에 chloroauric acid tetrahydrate ( $HAuCl_4$ )를 용해시키고, 메탄올에 과량의 싸이오다이글리콜 (Thiodiglycol,  $C_2H_4O_2S$ )을 녹인 용액을 첨가한 후, 30 분동안 0°C에서 저어주었다. 이 혼합 용액에 0.5 당량의 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf)가 녹아 있는  $CHCl_3$  용액을 넣고 3시간 동안 실온에서 저어주었다. 반응 결과 형성된 침전을 거르고 말린 후  $CH_2Cl_2/CH_3CN$ 에서 재결정하여 정제하였다. 이 결정을 진공 중에 말려서 주황색 결정 형태의  $(dppf)(AuCl)_2$  (II)을 얻었다. mp. 240°C(dec.). PL (solid, spin coated) 595 nm.  $^1H$  NMR (200MHz, ppm):  $\delta$  4.3, 4.8 (br. s, 2H each, Cp-H), 7.5-7.8 (m, 20H, Ph-H's).

2.4. (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III)의 합성 및 확인

먼저 thiophenol (HSPh)과 KOH를 메탄올에서 중화시켜 KSPh를 얻은 다음, 2 당량에 해당하는 이 염이 든 메탄올 용액을 아세톤에 용해되어 있는 (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> 용액에 서서히 첨가한 다음 3시간 동안 저어주었다. 반응 후에 얻어진 침전을 거르고 차가운 메탄올로 씻어준 후 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether에서 재결정하여 정제하였다. 이 고체를 진공 중에 말려서 노란색 분말 형태의 (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III)를 얻었다. mp. 206°C (dec.). PL(solid, spin coated) 540 nm. <sup>1</sup>H NMR(200MHz, ppm): δ 4.2, 4.7 (br. s, 2H each, Cp-H), 7.5-7.8 (m, 20H, Ph-H's).

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 진행한 다이포스핀 리간드와 골드화합물의 반응을 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3에 요약하였다. 중심 금속으로는 골드가 도입되었으며, 음이온성 리간드로 Cl 또는 SPh가 배위되고, 다이포스핀 리간드로는 dppm 또는 dppf가 배워진 이핵 골드 착물이 형성되었다. 기존에 발표된 골드 착물들의 합성 방법<sup>(6,7,8,9,10)</sup>을 토대로 하여 여러 가지 변화를 시도함으로써 두 다른 다이포스핀에 대하여 골드를 배워시키는 데에 두 가지 다른 합성 방법(Fig. 1과 Fig. 2)을 정립할 수 있었다. 그리고 음이온으로 배워져 있던 Cl은 SPh 음이온으로 간단하게 치환 가능하였다. (Fig. 3)

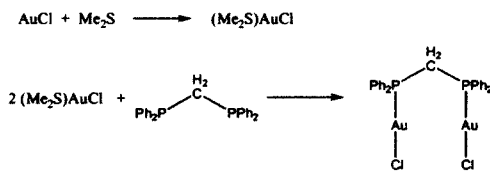


Fig. 1. The reaction scheme for synthesis of (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (I).

결과적으로 합성한 골드 착물, (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (I), (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> (II)과 (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III)의 녹는점 측정 결과, 각각 250°C 이상, 240°C. 206°C에서 분해가 되는 것으로 나타났다. 배워지지 않은 다이포스핀 리간드 dppm과 dppf 자체의 녹는점인 119°C 및 182°C에 비하여 위에서

합성된 물질들의 녹는점이 이와 같이 20°C 이상 높으므로 착물이 형성된 것을 일차적으로 확인할 수 있었다.

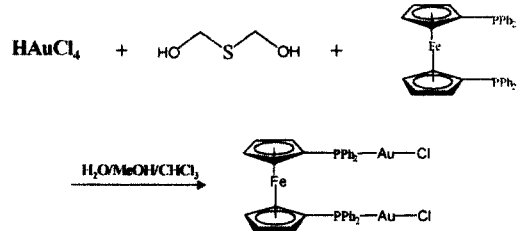


Fig. 2. The reaction scheme for synthesis of (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> (II).

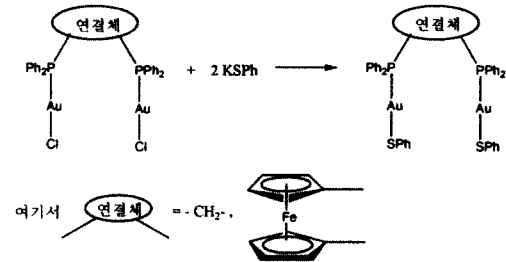


Fig. 3. The reaction scheme for synthesis of (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III).

이들 착물은 <sup>1</sup>H NMR로 그 구조가 더욱 명확하게 확인되었다. 착물 I은 연결체로 사용된 CH<sub>2</sub>의 시그날이 4.7 ppm에서 나타났으며, 이웃에 존재하는 인(P)에 의해 triplet으로 splitting된 것을 알 수 있었다. 착물 II의 경우, 배워진 dppf의 사이클로펜타디엔 고리(Cp)의 수소가 4.3, 4.8 ppm에서 관측되었으며, 착물 III는 Cp-H가 4.2, 4.7 ppm에서 나타나, 배워지지 않은 리간드의 시그날인 3.9, 4.2 ppm에 비하여 낮은 장 쪽으로 이동된 것을 확인할 수 있었다.

한편, 이렇게 형성된 골드 착물을 유기 전기 인광 소자의 발광 재료로 사용할 목적으로 이들의 광발광 특성을 알아보기로 하였다. 스핀 코팅법으로 박막을 형성한 골드 착물의 광발광 (photoluminescence, PL) 스펙트럼을 측정된 결과에서 착물 I의 최대 발광 피크는 590 nm에서 나타났고, 착물 II의 경우에는 595 nm에서 최대 발광 피크가 발견되었다. 또한 음이온 리간드로 Cl 대신 SPh가 배워진 착물 III의 최대 발광 피크는 더 단파장인 540 nm에서 나타났다. 이들 착물의 PL 스펙트럼을 UV-Vis 흡수 스펙트럼

과 함께 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 정리하였다.

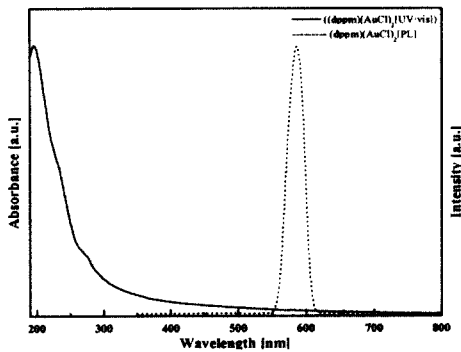


Fig. 4. UV/vis absorption and PL characteristics of (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (I).

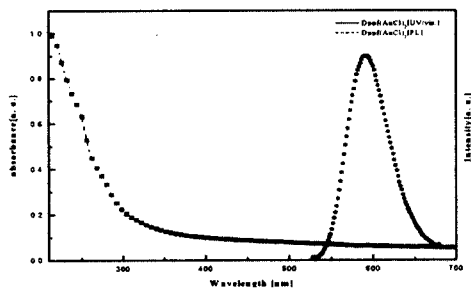


Fig. 5. UV/vis absorption and PL characteristics of (dppf)(AuCl)<sub>2</sub> (II).

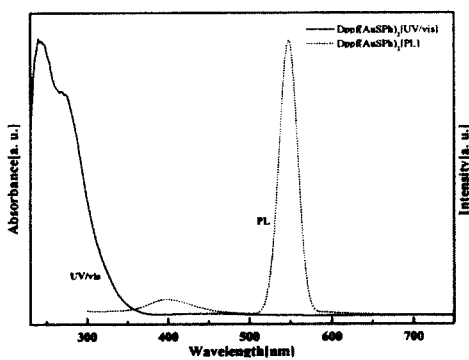


Fig. 6. UV/vis absorption and PL characteristics of (dppf)(AuSPh)<sub>2</sub> (III).

위의 PL 스펙트럼을 분석해보면, 착물 I과 II의 경우에는 오렌지 색 발광이 관측되었고, 착물 III은 노란색 계열의 발광이 일어나는 것

로 확인되었다. 참고로 배워되지 않은 다이포스핀 리간드 자체로는 이 영역에서 광발광이 일어나지 않았으므로 이러한 발광이 일어나는 데에는 중심 금속인 Au이 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

일반적인 인광 착물의 발광 메커니즘은 중금속의 계간 교차에 의해 25%에 해당하는 일중항 뿐만 아니라 75%의 삼중항 이용이 가능하게 되어 발광 효율을 획기적으로 증대시킬 수 있다. 이에 대한 내용을 요약하면 Fig. 7과 같다.

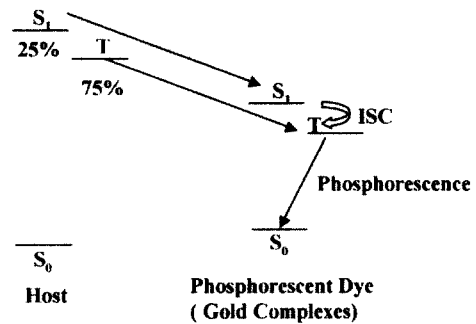


Fig. 7. The typical electroluminescence mechanism using a phosphor.

본 연구에서 합성한 골드 착물들은 이핵체이며, 착물 I의 경우에 분자 내외의 골드와 골드 사이에 상호작용이 존재하는 것으로 알려져 있다[7]. 이러한 금속과 금속 사이에서는 이들의 상호작용 하에서 금속에 기초한(MC, Metal-Centered) 인광이 나타나는 것으로 추론한 논문도 발표된 바 있다[6]. 따라서 착물 I의 오렌지 색 발광은 중심 금속인 골드-골드 사이의 상호작용의 영향을 받은 금속-중심(MC)의 인광이라고 추정할 수 있다. 또한, 이와 유사한 PL 스펙트럼을 보이는 착물 II에서도 중심 금속인 골드에 의한 인광이 발생한 것으로 추론할 수 있다.

그러나 음이온으로 Cl 대신 SPh가 배워진 착물 III은 최대 발광 피크가 단파장 쪽으로 이동하여 540 nm에서 나타났다. Au-S 결합이 있는 경우, 중심 금속인 골드의 p<sub>z</sub> 오비탈로부터 배워진 S의 p $\pi$  오비탈로의 MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer)에 의한 발광이 관측되었다는 보고가 있었으므로, 본 연구에서 합성한 착물 III은 금속-중심의 전이(MC)에 의한 착물 I과 II의 발광과는 달리 MLCT에 의한 발

광을 나타낸다고 생각할 수 있다. 또한, 착물 **III**에 존재하는 다이포스핀 리간드 dppf와 음이온 리간드 SPh의 입체적 장애에 의해 폴드-폴드 상호작용이 미약해져서, 바닥상태와 들뜬 상태의 에너지 차이가 더 커지므로 MLCT 시 더 큰 에너지를 수반하는 것으로 추정 가능하다. 그러므로 착물 **III**의 발광이 더 단파장 쪽에서 이루어지는 것을 설명할 수 있다.

한편, 본 연구에서 합성한 착물 세 가지 모두에서 UV-Vis 흡수 파장 영역(약 250 nm 부근)과 광발광 영역(>540 nm 이상)이 비교적 많은 차이를 보이는 Stork-shift가 관찰되었는데, 이는 착물 **I**, **II**, **III**에서 나타나는 발광이 인광일 것이라는 제안을 뒷받침해준다. 그리고 이 Stork-shift의 발생은 착물 전체가 구조적으로 견고한 모양을 하지 않고 있을 수 있다는 추론도 가능하다. 이들 착물의 흡수 파장 영역이 250 nm 이하의 단파장 부분이어서 구체적인 에너지 전이 및 인광 수명 등과 같은 보다 상세한 연구는 진행하지 않았다. 그러나 인광을 낼 수 있는 착물 합성에 기존의 Ir이나 Pt가 아닌 새로운 금속으로 Au를 사용하고 오렌지색 인광을 구현함으로써 유기 전기인광 소자의 재료로 응용할 수 있는 가능성을 제시했다는 것에 이 연구의 의의가 있다 하겠다. 아울러 본 연구는 리간드로 다양한 포스핀과 몇 가지 음이온을 도입된 폴드 착물들의 발광 특성을 고찰함으로써 이들의 발광 메커니즘을 이해하는 실험적 자료를 제공하는 역할을 하였다고 볼 수 있다.

#### 4. 결론

유기 전기인광 소자의 적색 발광층에 도핑할 재료로 사용하기 위하여 세 가지의 다이포스핀-폴드 이핵 착물이 합성되었다. 다이포스핀으로 dppm 또는 dppf를 사용하여 폴드와의 착물 형성 시 폴드와 폴드 사이에 상호작용이 가능하도록 유도하였으며, 음이온 리간드로는 Cl 또는 SPh가 배위된 (dppm)(AuCl)<sub>2</sub> (**I**), (dppf)(AuX)<sub>2</sub> (X= Cl (**II**), SPh(**III**))를 만들 수 있었다. 합성된 세 착물은 540-590 nm 영역에서 발광피크를 보이며 오렌지색 발광을 하는 것으로 나타났다. 이 발광은 흡수 파장 영역과 발광 영역의 파장 차이가 큰 Stork shift를 나타내어 인광임을 암시하였다. 이 연구에서 합성한 다이포스핀-폴드

착물을 발광층에 도핑하여 소자를 제작하는 연구가 현재 진행 중에 있으므로, 이들은 적색 발광 물질로써 유기 전기발광 소자의 발광층에 적용될 수 있는 후보로써 그 응용이 기대된다고 할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(과제번호 : R04-2001-00026)의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. C. W. Tang, *Information Display*, **10**, 16 (1996).
2. Y. Hamada, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **44** (1997).
3. Y. Hamada, H. Kanno, T. Sano, M. Fujita, Fujii, Y. Nishnio, H. Takahashi, T. Usuki, and K. Shibata, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1939 (1998).
4. C. M. Che, W. T. Wong, T. F. Lai, and H. L. Kwong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 243 (1989).
5. C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
6. C. H. Chen and J. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **171**, 161 (1998).
7. J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., and R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **34**, 6330 (1995).
8. Y. Ma, X. Zhou, J. Shen, H. Y. Chao, and C. M. Che, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1361 (1999).
9. Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., B. Assmann, K. Angermaier, and H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **34**, 75 (1995).
10. A. Houlton, R. M. G. Roberts, J. Silver, and R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.*, **418**, 269 (1991).
11. Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, and J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **34**, 4965 (1995).