

<단신>

유기전기발광소자에 사용될 수 있는 백금 착물에 대해  
보조리간드 phenyl 기가 발광스펙트럼에 미치는 영향

이승희<sup>†</sup> · 이호준

홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과  
(2008년 2월 1일 접수 ; 2008년 4월 30일 채택)

Effect of Ancillary Ligand, Phenyl group, on the Emission Spectrum  
of Pt(II) Complex Useful for Organic Light-Emitting Device

Seung Hee Lee<sup>†</sup> · Ho Joon Lee

Dept. of Chemical System Engineering, Hongik Univ. Chungnam, 339-701, Korea  
(Received February 1, 2008 ; Accepted April 30, 2008)

**Abstract** : Among the efforts to increase the efficiency of organic light-emitting device (OLED), there is a way: doping phosphorescent materials. As a phosphorescent material, complexes of heavy transition metal, platinum, were synthesized. Cl<sup>-</sup> ion and phenyl group were used as ancillary ligands with 2-(2-pyridyl)benzimidazole (pbi) as a chromophore. The complexes were analysed by FAB-mass spectrometer and absorption and emission spectra were obtained. A phenyl group was able to shift the emission band of the complex even if it's not a chromophore.

Keywords : organic light-emitting device (OLED), platinum complex,  
2-(2-pyridyl)benzimidazole, phenyl.

1. 서 론

LCD 이후의 디스플레이 산업으로 유기전기 발광을 이용한 OLED(Organic Light-emitting Display)가 주목을 받고 있다. 단분자를 이용한 OLED의 경우 Fig. 1에 보이는 바와 같이 두 전극 사이에 정공전달층(HTL), 발광층(EML), 전자전달층(ETL) 등 소자의 효율을 높이기 위해 여러 가지 물질들을 이용한다[1]. 그 중 하

나가 인광물질의 사용이다.

화합물이 외부로부터 에너지를 받은 후 그 에너지를 잃는 방법은 화합물의 성질에 따라 여러 가지 형태로 나타난다[2]. Jablonski diagram(Fig. 2)에서 보이듯 빛으로 나타나는 경우, 이를 발광 특성을 갖는다고 말한다. 양자역학적으로 허용되는 것은 분자의 스핀상태가 불변하는 경우로 단일항(singlet)에서 단일항으로의 전환이다. S<sub>0</sub>에서 S<sub>1</sub>으로 전이되었던 전자가 다시 S<sub>0</sub>로 떨어지면 반감기가 nanosecond(ns) 정도인 형광을 보인다. 그러나

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : shlee@hongik.ac.kr)

계간 전이(intersystem crossing, ISC)에 의해 단일항( $S_1$ )에서 삼중항(triplet,  $T_1$ )으로 변환 후 바닥상태인  $S_0$ 로 떨어지면 인광(phosphorescence)을 나타낸다. 인광은 반감기가 길어 millisecond(ms)까지 가는 것도 있다. OLED에서는 빛에 의한 전이가 아니라 전류에 의한 인위적 전자의 흐름이 발생하는 것으로 반드시 단일항만 존재하지 않는다. 따라서 발광층에서 만나는 두 전자의 스핀이 다른 단일항( $\uparrow\downarrow$ )일 수도 있으며 스핀의 방향이 같은 삼중항( $\uparrow\uparrow$ )일 수도 있다.

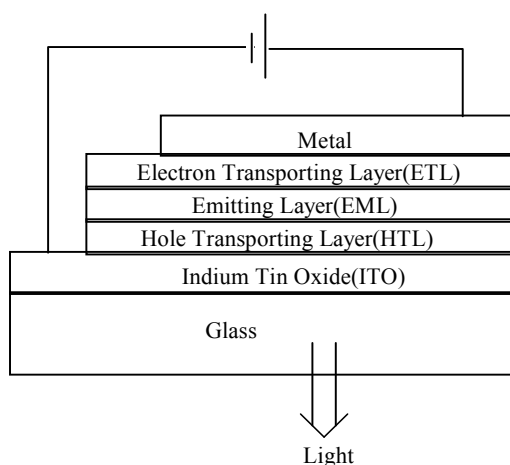


Fig. 1. Organic Light-emitting device with multilayers

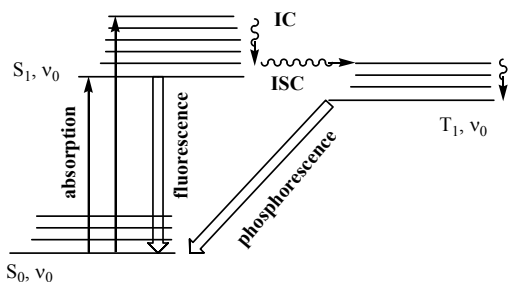


Fig. 2. Jablonski diagram of electronic transitions

만일 형광의 특성을 지닌 발광물질만을 사용하는 경우에는 삼중항의 경우를 이용하지 못하므로 이론적으로 효율이 25% 밖에 나타나지 못한다. 이 때 무거운 원자, 예를 들면 S나 I 등은 spin-orbit coupling에 의해 위에서 언급한

규칙이 깨진다. 따라서 인광물질로 Ir이나 Pt 착화합물의 연구가 많이 이루어지고 있다[3]. 특히 발광밴드와 lifetime, 효율을 조절하기 위한 노력이 주를 이루고 있다. 본 연구에서는 리간드를 바꿀 때 발광밴드의 변화를 살피고 합성된 착화합물의 분석 방법을 질량분석 스펙트럼으로 수행하였다.

## 2. 실험

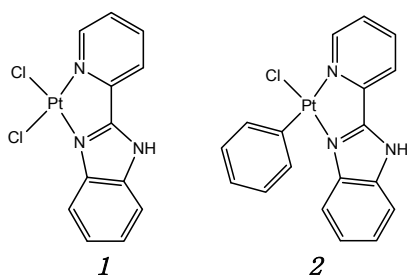
모든 반응은 명기하지 않는 한 질소 분위기하에서 수행하였다.  $K_2PtCl_4$ ,  $SnCl_2$ ,  $n-BuLi$ , *cis*-cyclooctene, 2-(2-pyridyl)benzimidazole(pbi), bromobenzene은 Aldrich에서 구입하여 그대로 사용하였으며, 용매는 정제하여 사용하였다. 흡수스펙트럼은 Shimadzu UV-210PC spectrophotometer를 이용하고, 발광스펙트럼은 Varian Cary Eclipse Fluorescence spectrophotometer로 측정하였다. FAB-mass는 JEOL JMS-AX 505WA이었고, glycerol과 DMSO를 용매로 사용하였고,  $m/z$ 는 9에서 600까지 측정하였다.

### 2.1. Dichloro-2-(2-pyridyl)benzimidazoleplatinum(II), $[PtCl_2(pbi)]$ (1)의 합성

Shaver 등이 보고한 대로[5]  $K_2PtCl_4$ 로부터 합성한 bis(dichloro-*cis*-cycloocteneplatinum(II) ( $[PtCl_2(coe)_2]$ ) (1.3 g, 1.73 mmol)를 100ml 2-neck 플라스크에 넣고  $CH_2Cl_2$ 로 녹인다. Pbi(0.68 g, 3.46 mmol)의  $CH_2Cl_2$  용액을 적하하고 3시간 동안 반응을 시킨 후  $CH_2Cl_2$ 를 사용하여 여과한 후 건조시킨다[4] (1.42 g, 88.7%).

### 2.2. Chlorophenyl(2-pyrid-2-ylbenzimidazole)platinum(II), $[PtCl(pbi)Ph]$ (2)의 합성

Bromobenzene(0.67 ml, 6.37 mmol)을  $-78^\circ C$ 에서 THF에 녹인 후  $n-BuLi$ (2.5 M in Hexane)(0.65 ml, 7.02 mmol)을 첨가한 후 화합물 **1**(0.70 g, 1.52 mmol)를 반응시킨다. 반응이 종료되면 용매를 제거하고  $CH_2Cl_2$ 로 침전물을 여과한 후 건조시킨다. 필요시 THF로 재결정한다(0.32 g, 41.9%).



### 2.3 스펙트럼 측정

각 화합물들의 DMSO 용액에 대해, 흡수스펙트럼과 발광스펙트럼을 측정하였다. 발광스펙트럼은 각 물질의 흡수 스펙트럼의  $\lambda_{\max}$  값을 excitation 파장으로 정하여 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

Pbi를 리간드로 한  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$  (**1**)와  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$  (**2**)를  $[\text{PtCl}_2(\text{coe})]_2$ 로부터 합성하였다.  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 로부터 리간드의 치환이 일어났던 다른 Pt(II) 착화합물-예를 들면  $\text{Pt}(\text{ppy})_2$  (ppy=phenylpyridine) 또는  $\text{Pt}(\text{ppdz})(\text{acac})$  (ppdz=phenylpyridazine, acac=acetylacetonato) [6,7]-과는 달리 리간드의 결합을 위해 중심 금속을 cyclooctaene으로 보다 활성화시키고 나서야 pbi가 결합했다는 사실은 pbi와 Pt(II) 간의 반응성이 전자의 것들에 비해 낮다는 것을 의미한다. 각 화합물들은 FAB-mass로 확인하였다. 이미 보고된 바 있는 화합물 **1**에서는 Cl가 떨어져 나간  $m/z=428$ 의 밴드가, 화합물 **2**에서는  $[\text{MH}]^+$ 에 해당하는 506 밴드가 보였다.

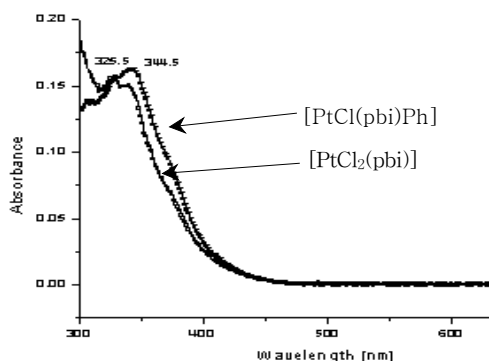


Fig. 3. Absorption spectra of  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$  and  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$  in DMSO.

두 화합물의 DMSO 용액에 대해 흡수 스펙트럼과 발광스펙트럼을 비교하였다. 리간드인 pbi는 313 nm에서 흡수 밴드를 보였고, Fig. 3에 보이는 바와 같이 합성한  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$ 와  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$ 는  $\lambda_{\max}$ 가 각각 325.5 nm와 344.5 nm이었다. 이  $\lambda_{\max}$ 에서 excitation을 시킨 결과 Fig. 4에 보이는 바와 같이 발광 스펙트럼에서  $\lambda_{em}$ 이  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$ 은 371 nm에서,  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$ 은 409 nm에서 나타났다.

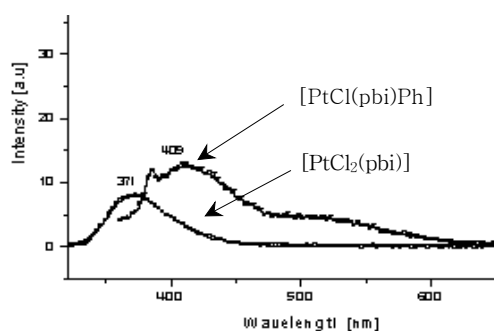


Fig. 4. Emission spectra of  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$  and  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$  in DMSO.

## 4. 결론

합성된 두 화합물 중 화합물 **1**은 중심 금속에 대한 Cl의 결합력이 약하기 때문에 진공 증착해야 하는 소자제작에는 적합하지 않음을 예측할 수 있다. Pt 착화합물의 경우 금속 이온의 궤도함수와 반응하여 발광의 에너지에 직접 관여하는 리간드를 변화시키면 발광밴드를 임의로 변화시킬 수 있음은 발표된 바 있다[6,7].  $[\text{PtCl}_2(\text{pbi})]$ 에서는 Pt(II)와 리간드 pbi 간의 charge transfer로 인해 흡수스펙트럼에서 리간드 pbi만의 흡수밴드보다  $\lambda_{\max}$  값이 증가하였으며,  $[\text{PtCl}(\text{pbi})\text{Ph}]$ 에서는 phenyl기가 결합되어 더욱 red-shift되었다. Cl<sup>-</sup> 이온은 발광이나 흡수에 참여하지 않는 구조적 보조 리간드이나, Pt(II)와 phenyl기 간에는 무시할 수 없는 만큼의 metal-to-ligand charge transfer(MLCT)가 일어남을 간접적으로 증명해 보이는 것이다. 본 실험 결과 리간드의 종류에 따라 금속 착화합물의 발광 밴드를 조절할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2004년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음을 밝힌다.

### 참고문헌

1. S. A. Vanslyke, C. H. Chen and C. W. Tang, Organic electroluminescent devices with improved stability, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160 (1996).
2. F. J. Himpsell and I. Lindau, "Photoemission and photoelectron spectra" in *Encyclopedia of applied physics*, ed. G. L. Trigg, VCH, New York (1995) **13**, 477.
3. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature* **395**, 151 (1998).
4. X.-F. He, C. M. Vogels, A. Decken, and S. A. Westcott, Pyridyl benzimidazole, benzoxazole, and benzothiazole platinum complexes, *Polyhedron*, **23**, 155 (2004).
5. M. P. Shaver, C. M. Vogels, A. I. Wallbank, T. L. Hennigar, K. Biradha, M. J. Zaworotko, and S. A. Westcott, Trans alkenylpyridine and alkenyl amine complexes of platinum, *Can. J. Chem.*, **78**, 568 (2000).
6. S. J. Lee, S. Kang, S. H. Lee, K. J. Hwang, N. K. Park, and Y. S. Kim, Synthesis and characterization of phosphorescent platinum complexes containing phenylpyridazine, *Mat. Sci. Eng. C*, **24**, 221 (2004).
7. S. H. Lee, W. H. Han, H. S. Shin, and S. J. Lee, Synthesis of phosphorescent platinum complexes with 3-aryl pyridazine as prominent emitting materials in organic light-emitting device, *Key Eng. Mat.* **277**, 1006 (2005).