

Imidazole 유도체들의 합성과 유기 발광 특성 연구

Synthesis and Electroluminescent Properties of Imidazole Derivatives

박종욱*, 서현진**

(Jong-Wook Park* and Hyeon-Jin Seo**)

Abstract

We report the photo-(PL) and electro-luminescence (EL) properties of new conjugated compounds based on imidazole moiety, 4,4'-di(4,5-diphenyl-N-imidazolyl)stilbene(DDPIS) and 4,4'-di(2,4,5-triphenyl-N-imidazolyl)stilbene(DTPIS), as emitting materials. ITO/m-MTDATA/NPB/DDPIS/Alq3/LiF/Al device shows blue EL spectrum at 456 nm and 0.3 cd/A and turn-on voltage at 7 ~ 8 V. DTPIS shows blue EL spectrum at around $\lambda_{max}=453nm$ and 0.5 cd/A efficiency in ITO/m-MTDATA/NPB/DTPIS/Alq3/LiF/Al device.

Key Words : Emitting materials, Electroluminescence, Photoluminescence, Imidazole derivatives

1. 서론

유기 전계 발광 소자는 1987년 미국 Eastman Kodak의 Tang에 의해 논문이 발표된 후 실제 디스플레이로서 적용을 위해 많은 발전이 이루어졌다[1].

이후로 R, G, B를 나타내는 많은 유기물들이 만들어졌는데, 이는 합성이 용이한 유기물의 장점을 이용한 것으로 특히, 그다지 특성이 좋지 않았던 청색 재료에서도 많은 발전이 이루어져 현재는 고 휘도, 저소비 전력의 실현으로 액정을 대신할 수 있는 차세대 디스플레이로서 각광을 받고 있다[2-4].

우리는 이미 홀 주입층과 발광층등에 사용되는 많은 유기물들을 합성하였으며 이들을 이용한 Organic Light Emitting Diodes (OLED) 소자를 제작하여 특성을 관찰하였다[5-8].

또한 최근에는 높은 T_g를 가진 OLED용 유기물들이 많이 개발되어서, OLED 소자 제작의 문제점 중의 하나인 열 안정성이 많이 개선되었다[7,8].

본 연구에서는 electron withdrawing 능력이 우수한 imadazole 성분과 발색단으로써 발광에 기여 할 수 있는 phenyl 성분을 새로이 혼용하여 다음과 같은 4,4'-di(4,5-diphenyl-N-imidazolyl)stilbene(DDPIS)과 4,4'-di(2,4,5-triphenyl-N-imidazolyl)stilbene(DTPIS)를 합성하고, 발광층으로서 이들 재료의 유기 EL 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 사용 기기

4,5-Diphenylimidazole, 2,4,5-triphenylimidazole 과 4-fluorobenzaldehyde, TiCl₄, Zn(powder), 그리고 anhydrous THF는 Aldrich에서 구입하여 더 이상 정제를 하지 않고 사용하였다.

NMR spectrum은 Bruker AM-360 spectrometer 를 사용하여 CDCl₃ solvent에서 ppm 단위로 측정 하였다.

UV 흡광도를 측정하기 위해 Shimadzu UV-3100 UV-VIS-NIR spectrometer를 사용하였

* : 가톨릭대학교 화학과
(부천시 원미구 역곡동 산 43-1)
Fax : 032-340-3764
Corresponding Author : hahapark@catholic.ac.kr

** : (주) 비스류
2003년 7월 3일 접수, 2003년 9월 8일 1차 심사완료,
2003년 9월 26일 2차 심사완료, 2003년 10월 8일 최종 심사완료

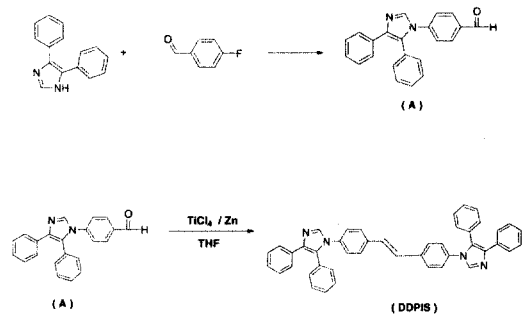
으며, PL과 EL을 측정하기 위해서는 Perkin Elmer luminescence spectrometer LS50(Xenon flash tube)이 사용되었다.

EL 소자 제작을 위하여 DDPIS와 DTPIS는 10^{-6} torr 압력하에서 초당 1Å의 속도로 ITO 기판위에 증착되었다.

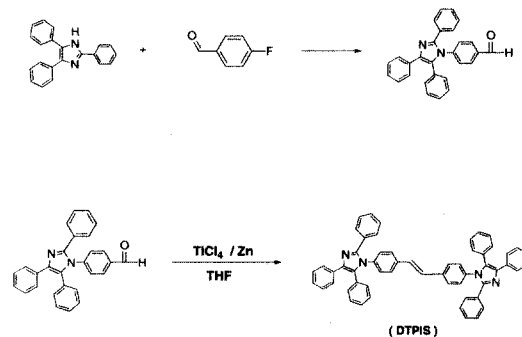
전류-전압(I-V) 특성을 측정하기 위해서는 Keithley 2400 electrometer가 사용되었다.

2.2 합성

DDPIS와 DTPIS는 McMurry 반응에 의해 합성되었다(합성방법 1과 2 참조).



합성방법 1. Scheme 1.



합성방법 2. Scheme 2.

반응은 모두 두 단계로 진행이 되었으며 DDPIS의 자세한 합성 방법은 다음과 같다.

첫 번째로, 4,5-diphenylimidazole (1eq), K_2CO_3 (3eq)와 4-fluorobenzaldehyde (3eq)를 DMF에 녹이고 24시간 이상 환류 시킨 후 chloroform과 물을 이용하여 추출을 실시한다.

추출 후 얻은 용액을 농축 후 소량의 chloroform을 첨가 후 냉장고에 보관하면 고체가 형성된다.

형성된 고체를 filter 과정을 실시하여 60% 이상의 중간체(A)를 얻을 수 있었다.

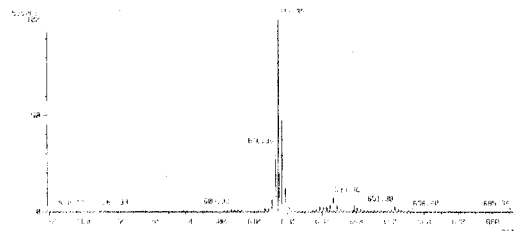
앞에서 얻은 중간체 A (1eq)와 Zn powder (2eq)를 anhydrous THF에 녹인 후 $TiCl_4$ 를 질소 기류하에서 소량씩 첨가 후 24시간 이상 환류 시킨 후 chloroform과 물을 이용하여 추출을 실시한다.

추출 후 얻은 용액을 농축 후 acetone 세척이나 toluene에서 재결정, column등을 실시하여 20% 이상의 DDPIS를 얻을 수 있었다.

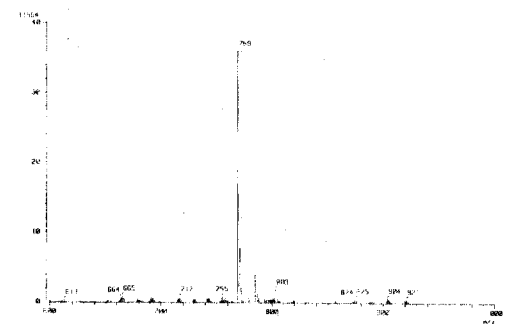
DTPIS도 위와 유사한 방법으로 합성 할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

DDPIS와 DTPIS의 구조는 NMR, FAB-Mass (그림 1 참조)로 확인하였으며 분광학적 특성을 UV-Vis. spectroscopies와 Photoluminescence(PL)를 이용하여 조사하였다(그림 2 참조).



(a)



(b)

그림 1. DDPIS(a)와 DTPIS(b)의 FAB-Mass data.
Fig. 1. FAB-Mass data of DDPIS(a) and DTPIS(b).

아래의 그림 2는 DDPIS와 DTPIS의 UV-Visible 결과와 Photoluminescence(PL)결과를 나타내고 있으며, DDPIS와 DTPIS는 유리 기판 위에 600Å의 두께로 증착하여 측정하였다.

증착된 막의 표면 특성은 매우 좋았으며 DDPIS의 경우에는 330 nm에서 UV-Visible 흡수가 있었으며 청색을 나타내는 431 nm에서 PL을 나타내고 있다.

DTPIS의 경우에는 306 nm에서 UV-Visible 흡수가 있었으며, 역시 청색을 나타내는 432 nm에서 PL을 나타내고 있다.

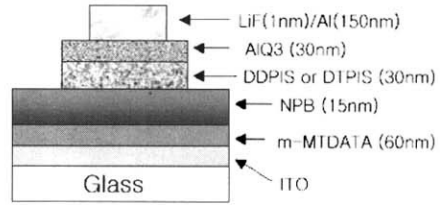


그림 3. 기본적인 유기 EL 소자 구조.
Fig. 3. Schematic diagram of typical OLED structure.

아래의 그림 4에서 알 수 있듯이 DDPIS와 DTPIS를 발광층으로 사용하여 소자를 만들었을 때, 청색인 456nm(DDPIS)와 453nm(DTPIS)에서 EL을 나타내며 효율은 0.3 ~ 0.6 cd/A를 나타낸다. 또한 DDPIS의 경우에는 (x, y = : 0.16, 0.14), DTPIS의 경우에는 (x, y = 0.16, 0.12)의 좋은 색 좌표를 나타낸다.

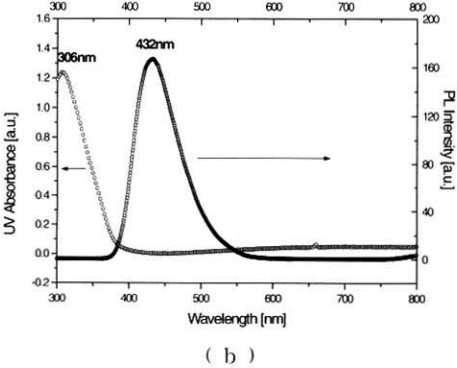
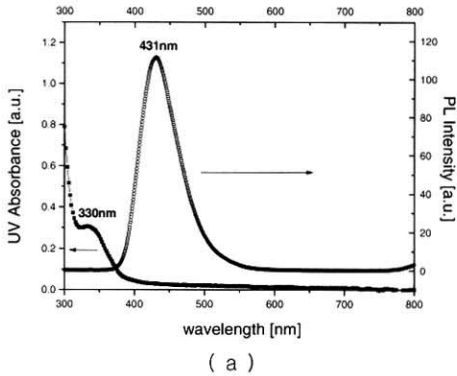


그림 2. DDPIS(a)와 DTPIS(b)의 UV와 PL spectrum.
Fig. 2. UV and PL spectrum of DDPIS(a) and DTPIS(b).

기본적인 EL 소자 구조는 아래의 그림 3과 같으며 다양한 층들을 사용하여 소자를 최적화 하였다.

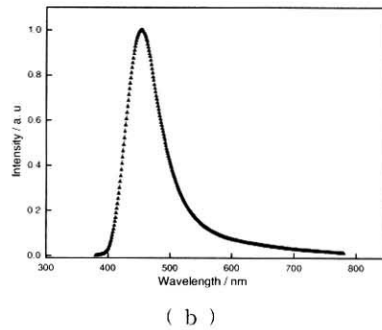
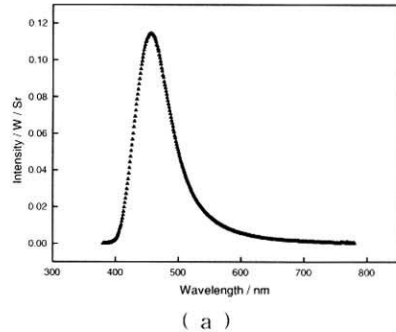


그림 4. DDPIS(a)와 DTPIS(b)의 EL spectra.
Fig. 4. EL spectra of DDPIS(a) and DTPIS(b) devices.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 청색 발광체로 imidazole 유도체를 합성하였으며, imidazole, 유도체인 DDPIS와 DTPIS는 각각 0.3cd/A, 0.5cd/A의 전기발광효율과 (0.16, 0.14), (0.16, 0.12)의 청색 색좌표를 나타낸다.

Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes", J. Am. Chem. Soc., Vol. 123, P. 4304, 2001.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 가톨릭대학교 교비 연구비의 지원으로 이루어졌음.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 51, P. 913, 1987.
- [2] 박용필, 고영혁, 강희조, "평판 디스플레이의 시장 전망 및 전략", 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, P. 22, 2002.
- [3] 정동희, 김상걸, 정택균, 김태완, 이준웅, "유기 발광 소자에서의 전기 전도 기구", 한국전기전자재료학회지, 15권, 1호, P. 7, 2002.
- [4] 노병규, 김중연, 오환술, "유기물 적층 구조에 따른 유기 발광 소자의 발광 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 11호, P. 943, 2000.
- [5] H. K. Kim, M. K. Ryu, K. D. Kim, S. M. Lee, S. W. Cho, and J. W. Park, "Tunable electroluminescence from silicon-containing poly(p-phenylenevinylene)-related copolymers with well-defined structures", Macromolecules, Vol. 31, P. 1114, 1998.
- [6] J. W. Park, J. H. Lee, H. S. Lee, D. Y. Kang, and T. W. Kim, "Synthesis and electroluminescent properties of bis(3-N-ethylcarbazoly)cyanoterephthalidene", Thin Solid Films, Vol. 363, P. 90, 2000.
- [7] J. W. Park, J. H. Lee, S. I. Kho, T. W. Kim, T. Uemura, and Y. Chujo, "Synthesis and luminescent properties of bithiazole and dithiafulvene derivatives", Synthetic Metals, Vol. 121, P. 1689, 2001.
- [8] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F.