

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월13일 10-0560776 2006년03월07일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-0058743	(65) 공개번호	10-2002-0027935
(22) 출원일자	2000년10월06일	(43) 공개일자	2002년04월15일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 김성한
 서울특별시서초구잠원동동아APT106-1602

 유한성
 경기도안양시동안구부림동성일APT206-905

 김환규
 대전광역시중구태평2동393번지삼부APT403-64

 오동주
 대전광역시서구도마1동134-3번지9통5반

 백경립
 대전광역시중구중촌동401-2번지9통4반

(74) 대리인 박상수

(56) 선행기술조사문헌	
JP03048686 A	US4639328 B
US4876271 B	US5432286 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 이태영

(54) 정공 수송용 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자

요약

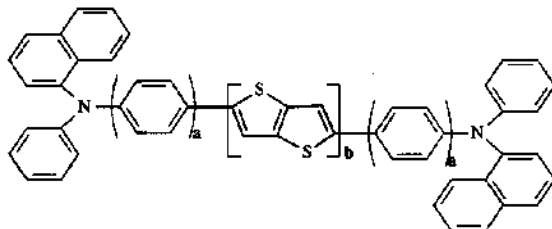
본 발명은 하기 화학식 1과 같이 표현되는 티에노[3, 2-b]티오펜을 함유하는 정공 수송용 화합물을 제공한다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 티에노[3,2-b]티오펜을 사용하는 것을 특징으로 하는 정공 수송용 재료를 제공한다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표현되는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물을 이용하는 정공 수송용 화합물을 포함하는 유기 전계 디스플레이 장치를 제공한다.

본 발명에서 제공되는 티에노[3,2-b]티오펜을 사용하여 정공 수송층을 제조하는 경우에는 열적 성질 및 발광 효율이 우수한 유기 전계 디스플레이 장치를 제공할 수 있다.

화학식 1



상기 화학식에서, a는 1 내지 20이고, b는 1 내지 20이다.

대표도

도 1

색인어

유기 EL, 정공 수송용 화합물, 발광소자

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예의 티에노[3,2-b]티오펜을 함유하는 정공 수송용 화합물을 이용한 유기 전계 발광소자 구성도를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 3-브로모티오펜-2-카바알데하이드(3-bromothiophene-2-carbaldehyde)의 1H-NMR의 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 에틸티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실레이트(ethylthieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate)의 1H-NMR의 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산 (thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid)의 1H-NMR의 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예에서 제조된 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2-b]thiophene)의 1H-NMR의 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 2,5-디브로모티에노[3,2-b]티오펜(2,5-dibromothieno[3,2-b]thiophene)의 1H-NMR 및 13C-NMR의 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예에서 제조된 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산 (thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid)의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예에서 제조된 2,5-브로모티에노[3,2-b]티오펜(2,5-dibromothiophene[3,2-b]thiophene)의 시차주사열량(DCS) 분석 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 전계 발광 소자용 정공 수송용 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자(OELD)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기 전계 발광 소자(EL Display)의 열적 성질과 정공 수송 능력을 향상시킬 수 있는 정공 수송층에 적용될 수 있는 정공 수송용 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 정보 통신 산업의 발달이 가속화됨에 따라 가장 중요한 분야의 하나인 디스플레이 소자 분야에 있어서 보다 고도의 성능이 요구되고 있다.

이러한 디스플레이는 발광형과 비발광형으로 나눌 수 있다. 발광형에 속하는 디스플레이로는 음극선관(Cathode Ray Tube: CRT), 전계 발광 소자(Electroluminescence Display: ELD), 전기 발광 다이오드(Light Emitting Diode: LED), 플라즈마 소자 패널(Plasma Display Panel: PDP) 등이 있다. 그리고, 비발광형 디스플레이로는 액정디스플레이(Liquid Crystal Display: LCD) 등이 있다.

상기한 발광형 및 비발광형 디스플레이는 작동 전압, 소비 전력, 밝기 즉 휘도, 콘트라스트, 응답속도, 수명 그리고 표시색 등의 기본 성능을 가지고 있다. 그런데, 이 중에서 현재까지 많이 쓰이고 있는 액정 디스플레이는 상기한 기본 성능 중에서 응답속도, 콘트라스트 및 시각 의존성에 대하여 문제점을 가지고 있다. 이러한 상황 속에서 발광 다이오드를 이용한 디스플레이는 응답속도가 빠르며, 자기 발광형이기 때문에 배면광(back light)이 필요 없으며, 휘도가 뛰어날 뿐만 아니라 여러 가지 장점을 가지고 있어 액정 디스플레이의 문제점을 보완한 차세대 디스플레이 소자로서의 자리를 차지할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

발광 다이오드는 주로 결정 형태를 갖는 무기 재료가 사용되기 때문에 대면적의 전계 발광 소자에 적용하기가 어렵다. 또한, 무기 재료를 이용한 전계 발광 소자의 경우 구동 전압이 200V 이상 필요하고, 가격 또한 고가인 단점이 있다. 그러나, 1987년 이스트만 코닥(Eastman Kodak)에서 알루미늄 퀴논(alumina quinone)이라는 π -공액 구조를 갖는 재료를 전자 수송층으로 사용하여 15V 이하의 저전압에서 1,000 정도의 높은 휘도를 얻을 수 있음을 보고하였다.

그 후, 실용화를 위해 보다 다양한 연구 개발이 활발히 진행되어 왔다.

이러한 유기 전계 발광 소자(유기 EL 소자)는 현재 각광을 받고 있는 액정을 이용하는 수광 형태의 소자에 비해 응답 속도가 빠르고, 또한 발광 형태이므로 휘도가 뛰어나며, 교류 구동 및 고전압을 필요로 하는 무기 EL 소자와는 달리 이러한 제한이 없고, 얇고 시각이 넓은 표시 소자를 실현할 수 있는 장점이 있다.

가장 문제로 되어왔던 소자의 수명도 단색인 경우 2만 시간 이상이 가능하게 되어 1996년 말에 파이오니아(pioneer)사에서 유기 EL 디스플레이(256×64 픽셀, 녹색)의 상품화에 성공한 이래 풀컬라(full color) 유기 EL 디스플레이도 파이오니아, 이데미츠(Idemitsu)사, NEC 사 등에서 각각 발표하는 등 실용화 단계에 도달하였다.

그런데, 이러한 유기 전계 발광 소자에 사용되는 형광체가 지녀야 할 요건은 전자와 정공을 운반시킬 수 있는 성질을 지녀야 하고 여기 상태에서부터 좋은 발광 현상이 일어나기 위해서는 발광 양자 효율(quantum efficiency)이 높아야 한다.

그러나, 형광체가 이러한 모든 기능을 갖추기는 어렵기 때문에 2층 또는 3층의 유기 박막을 적층해서 사용하게 되었다. 이러한 적층형 소자의 제작은 p-타입 박막과 전자 전달 및 발광층 역할을 동시에 하는 n-타입 박막의 이중층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 제작으로 이루어지는데 주로 p-타입 박막의 역할을 하는 단분자 정공 전달 물질을 높은 일함수를 가

진 ITO(Indium Tin Oxide) 층 위에 진공 증착하고 그 위에 전자 전달 및 발광층 역할을 하는 단분자 정공 전달 물질을 높은 일함수를 가진 ITO 층 위에 진공 증착하고, 그 위에 전자 전달 및 발광층 역할을 하는 물질을 증착하는 방식이 이용되어 왔다.

적층형 유기 전계 발광 소자의 기본을 이루는 캐리어 수송 재료는 현재 여러 가지 방향에서 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 정공 수송 재료로는 각종의 트리페닐아민계와 디아민 유도체 등이 사용되며, 아민의 인접 치환체로는 다양한 관능기를 도입하고 있다.

이들은 이온화 포텐셜이 작은 특징이 있다. 이중 종래의 단분자 정공 전달 물질의 진공 증착으로 제조된 p-타입 박막층은 소자를 구동시킬 때 발생하는 주열 때문에 진동, 결정화 및 확산 이동이 생겨서 박막의 두께가 변하거나 박막의 일부 또는 전체가 파괴되어 소자의 수명이 짧아지는 단점이 있었다.

이를 개선하기 위해 기존에 발견된 형광체의 유도체를 개발하는 것과 새로운 색소의 개발과 더불어 기존의 단점을 보완하기 위하여 유리 전이 온도(Tg)가 높은 유기 재료를 개발하는 것이다.

이런 방법으로는 열안정성이 우수한 페닐기를 보다 많이 도입하거나, 나프탈렌과 같은 접합 고리계 화합물을 도입함으로써 이루어졌다.

유기 전계 발광 소자의 캐리어 수송재의 또 다른 연구 방향은 고분자 재료의 개발이다. 유기 전계 발광 소자의 성능을 저하시키는 요인 중의 하나인 재료의 결정성을 낮추기 위해서 캐리어 수송재로 고분자 재료를 사용하는 방법이 연구되고 있다.

이러한 방법의 예로 열적 안정성이 높은 고분자 내에 정공 전달 물질을 분자 수준으로 도핑하는 방법이 사용되었으나, 박막의 안정성이 취약한 관계로 크게 개선되지 못하였다는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 열적 성질과 정공 수송 능력이 향상된 정공 수송용 화합물을 제공하는 것이다.

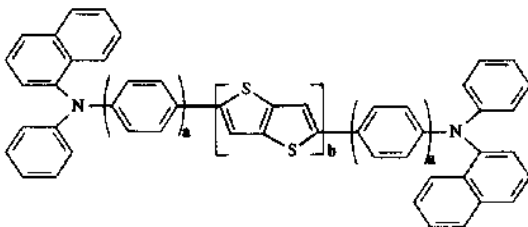
본 발명의 다른 목적은 상기 정공 수송용 화합물을 이용한 유기 전계 발광 소자를 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기한 목적을 달성하기 위하여,

하기 화학식 1과 같이 표현되는 티에노[3, 2-b]티오펜을 함유하는 정공 수송용 화합물을 제공한다.

화학식 1



상기 화학식에서, a는 1 내지 20이고, b는 1 내지 20이다.

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표현되는 티에노[3,2-b]티오펜을 사용하는 것을 특징으로 하는 정공수송용 재료를 제공한다.

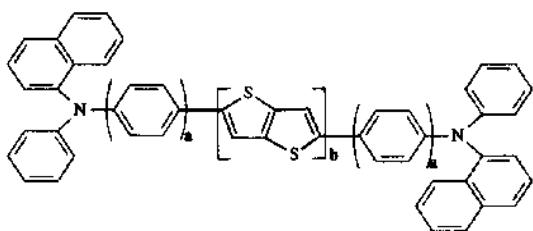
또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표현되는 전계 발광 소자용 저분자 발색 화합물을 이용하는 정공 수송용 화합물을 포함하는 유기 전계 디스플레이 장치를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 일반적인 유기 발광 소자(OLED; Organic light emitting device)에 관련된 것으로 평판 디스플레이에 사용가능한 발광 소자에 적용될 수 있는 열적 안정성 및 정공 수송 능력이 향상된 정공 수송용 화합물을 제공한다.

상기 화합물은 하기 화학식 1과 같이 분자 구조 내에 티오펜을 함유하고 있어, 정공 이동도가 우수하다.

화학식 1



상기 화학식에서 a는 1 내지 20이고, b는 1 내지 20이고, 바람직하기로는 a는 1 내지 6이고, b는 1 내지 6이다.

티오펜 화합물은 화학 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 황 원자를 함유하고 있고, 2중 결합에 의하여 정공의 수송성을 향상시킬 수 있는 구조이다.

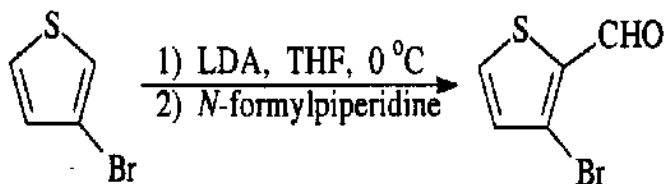
본 발명에서는 ITO로부터 정공을 효과적으로 주입하는 것을 돕고자 티에노[3,2-b]티오펜의 수를 점층적으로 증가시킨다.

또한, 본 발명은 하기 화학식 1에 나타낸 바와 같이, 유기 전계 발광 소자의 특성을 저하시키는 재료의 결정화를 줄이기 위하여 유리 전이 온도(Tg)가 높은 유기 재료를 도입하여 페닐기의 수를 점차적으로 증가시킨다.

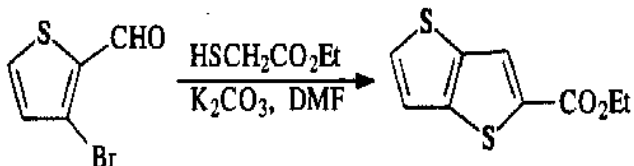
그리고, 상기 티오펜과 페닐기의 수를 단계적으로 축조하여 위에서 요구한 효과를 극대화시키고자 하였다.

상기 화학식 1의 티에노[3,2-b]티오펜은 하기 반응식 1 내지 4로 표현되는 과정으로 제조한다.

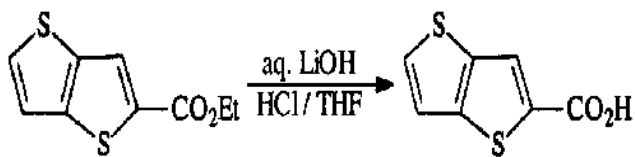
반응식 1



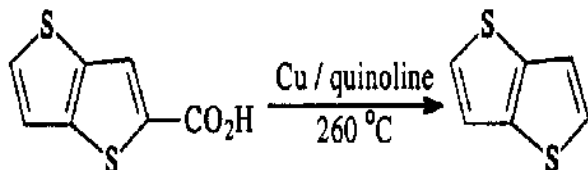
반응식 2



반응식 3



반응식 4



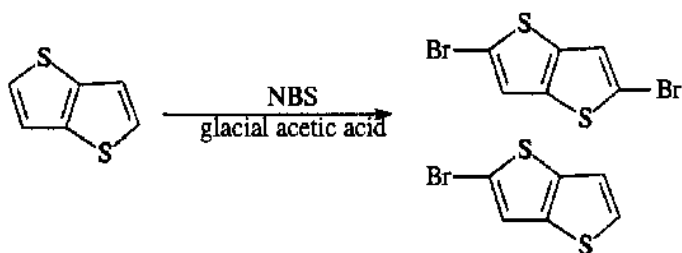
상기 반응식 1에서와 같이, 3-브로모티오펜(3-bromothiophene)을 리튬다이소프로필아마이드(lithium diisopropylamide; LDA)와 반응시켜, 3-브로모티오펜-2-카바알데하이드(3-bromothiophene-2-carbaldehyde)를 제조한다. 상기 반응은 저온에서 실시하며 바람직하기로는 - 5 °C 내지 5 °C에서 실시한다.

제조된 3-브로모티오펜-2-카바알데하이드를 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate) 및 에틸 2-설파닐아세테이트(ethyl 2-sulfanylacetate)의 혼합물에 넣어 상기 반응식 2와 같이 반응시켜 에틸 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실레이트(ethyl thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate)를 제조한다.

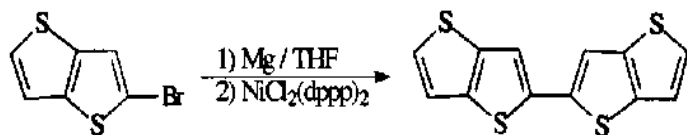
상기 반응은 상온에서 약 60 시간 내지 84 시간 동안 진행한다.

상기 제조된 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실레이트를 테트라하이드로퓨란 (THF)과 같은 유기 용매와 리튬 하이드록사이드(lithium hydroxide)의 수용액에 혼합하여 상기 반응식 4와 같은 반응으로 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산(thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid)을 제조한 후 이 화합물을 퀴놀린(quinoline)에 구리 파우더와 함께 넣어서 반응식 4와 같은 반응으로 티에노[3,2-b]티오펜을 제조한다.

반응식 5



반응식 6



한편, 상기와 같이 제조된 티에노[3,2-b]티오펜은 상기 반응식 5 및 6과 같이, 혼합 유기 용매에서 N-브로모석시니아마이드(N-bromosuccinimide)와 반응시켜 2,5-브로모티에노[3,2-b]티오펜(2,5-bromothiopheno[3,2-b]thiophene)을 제조하고, 상기 2,5-브로모티에노[3,2-b]티오펜을 건조된 톨루엔과 같은 용매에 4,4-디브로모-비페닐(4,4-dibromobiphenyl), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium), 및 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로신(1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene)을 함께 넣어서 녹이고 교반한다. 이 혼합 용액에 소듐-t-부톡사이드(sodium-t-butoxide)와 N-(2-나프틸페닐아민)(N-(2-naphthyl phenyl amine))을 넣고 고온, 즉 바람직하기로는 80 내지 95 °C의 범위에서 교반한다.

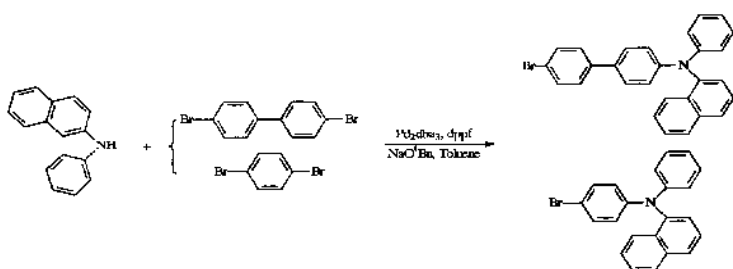
이렇게 하여, 1-브로모-4-(2-나프틸페닐아민)비페닐(1-bromo-4-(2-naphthylphenylamine)biphenyl)을 제조한 후, 반응식 6과 같이 건조된 테트라하이드로퓨란(THF)과 같은 용매에 마그네슘을 넣어 그리냐드 시약(grignard reagent)을 제조한다. 한편, [1,3-비스(디페닐포스포노)프로판]니켈(II) 클로라이드([1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II) chloride; Ni(dppp)Cl₂)와 2,5-디브로모티에노[3,2-b]티오펜(2,5-dibromothiopheno[2,3-b]thiophene)을 넣어 상온에서 교반한다. 이 혼합 용액과 위에서 제조된 그리냐드 시약을 천천히 반응시켜 환류하여 티에노[3,2-b]티오펜의 개수를 증가시킨다.

상기 티에노[3,2-b]티오펜의 개수는 1 내지 20이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 1 내지 6이다.

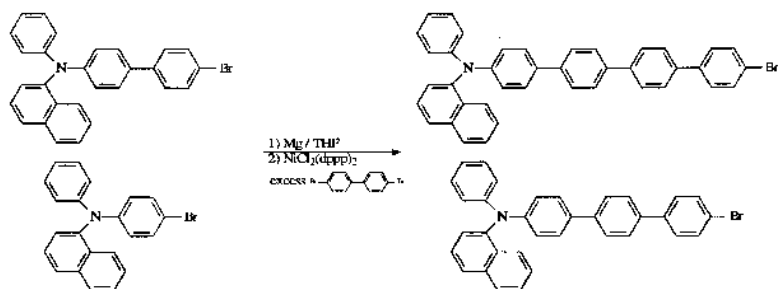
상기 티오펜과 페닐기의 수를 단계적으로 축조하여 유리 전이 온도(Tg)가 높은 유기 재료를 도입하여 페닐기의 수를 점차적으로 증가시키는 방법으로는 하기 반응식 7, 8 및 9로 표현되는 바와 같은 방법으로 진행한다.

하기 반응식 7, 8 및 9는 N-포밀피페리딘(N-formylpiperidine)을 상기 반응식 6과 같이 티에노[3,2-b]티오펜과 반응시켜 동일한 방법으로 연속적으로 진행한다.

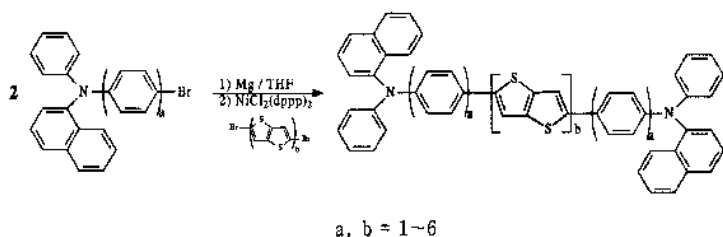
반응식 7



반응식 8



반응식 9



이상과 같은 방법으로 티에노[3,2-b]티오펜과 이 티에노[3,2-b]티오펜에 페닐기를 연속적으로 도입하여 본 발명에 따른 정공 수송용 화합물을 제조한다.

상기 페닐기의 수는 1 내지 20이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 1 내지 6이다.

이와 같이, 제조된 정공 수송용 화합물의 유리 전이 온도는 140 내지 160 °C로 유리 전이 온도가 기존의 물질에 비해 높다.

이상과 같이, 본 발명에서 제조된 정공 수송용 화합물을 사용하여 제조되는 정공 수송용 재료 및 유기 전계 발광 소자는 열적 특성 및 발광 효율이 우수하다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 제시한다. 다만, 하기하는 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐 본 발명이 하기하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예

사용된 시약

본 발명에서 사용되는 n-부틸리튬(n-butyllithium), 리튬 하이드록사이드(lithium hydroxide), 퀴놀린(quinoline), 구리, n-브로모석시니미드(n-bromosuccinimide), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium), 소듐-t-부톡사이드(sodium-t-butoxide), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로신(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene), 3-브로모티오펜(3-bromothiophene)은 알드리치(Aldrich) 사 제품을 사용하였고, 디이소프로필아민(diisopropylamine), 마그네슘, N-(2-나프틸페닐아민)(N-(2-naphtylphenylamine)은 랑카스터(Lancaster) 사 제품을 사용하였다.

그리고, 에틸 2-설파닐아세테이트(ethyl 2-sulfanylacetate), 4,4-디브로모-비페닐(4,4-dibromo-biphenyl)은 TCI 사 제품을 사용하였고, [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]니켈(II) 클로라이드([1,3-bis(diphenylphosphino)propane] nickel(II)chloride), N-포밀피페리딘(N-formylpiperidine)은 아크로스(Acros) 사 제품을 사용하였다.

N,N-디메틸포름아마이드(N,N-Dimethyl formamide; DMF)는 건조제를 넣고 환류시킨 후, 감압 증류를 하였으며, 또한 톨루엔, 테트라하이드로퓨란 등을 비롯한 본 발명의 실시예에서 사용된 용매는 문헌에 나온 방법으로 정제한 후 사용하였다. 메틸렌클로라이드(Methylene chloride), 염화수소산(hydrochloric acid), 아세톤, 암모늄 클로라이드, 마그네슘 설페이트 등은 덕산 화학 제품을 사용하였다.

본 발명에서 제조된 화합물의 구조 확인

본 발명에서 제조된 화합물은 ¹H-NMR과 ¹³C-NMR, 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. ¹H-NMR은 Bruker AM-200, 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준 물질인 테트라메틸 실란에 대하여 ppm 단위로 기록되었다. IR 스펙트럼은 퍼킨-엘머 스펙트로미터(Perkin-Elmer Spectrometer)를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 열중량 분석 및 시차 주사 열량은 각각 951 TGA 및 910S DSC 모듈이 부착된 Dupont 990 열분석기를 사용하여 측정하였다.

단량체 합성

3-브로모티오펜-2-카바알데하이드(3-Bromothiophene-2-carbaldehyde)의 제조 방법

0 °C 의 온도에서 THF 450 ml에 부틸리튬(butyllithium) 2.5 M 짜리 98 ml(245.3 mmol)와 디이소프로필아민(diisopropylamine) 40 g(245.3 mmol)을 넣어서 30분간 교반하였다. N-포밀피페리딘(N-formylpiperidine) 27.763 g(245.3 mmol)을 첨가한 후 약 4시간 동안 교반하여 TLC로 반응을 확인하였다. 과량의 20 % 암모늄 클로라이드(ammonium chloride) 수용액에 용액을 부어서 에테르로 추출한 후 로타리 증류기(rotary evaporator)로 에테르를 제거하였다. 진공 증류를 통하여 밝은 노랑색의 액체를 얻었다. 수득율은 76 %이었다.

¹H-NMR: δH 7.11 (1H, d, H-4), 7.69 (1H, d, H-5), 9.92 (1H, s, CHO)(도 2).

에틸티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실레이트(ethyl thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate)의 제조 방법

3-브로모티오펜-2-카바알데하이드를 N,N-디메틸 포름아마이드(N,N-dimethylamide) 220 ml와 포타슘 카보네이트 21.939 g(158.74 mmol), 에틸 2-설파닐아세테이트(ethyl 2-sulfanylacetae) 14.271 g(118.76 mmol)의 혼합물에 넣고 상온에서 72 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 물에 부은 후 디클로로메탄으로 추출하여 마그네슘 설페이트(MgSO₄)로 남은 수분을 제거하였다. 로타리 증류기로 디클로로메탄을 제거하고 진공 증류를 통하여 자주빛의 액체를 얻었다. 수득율은 84 %이었다.

¹H-NMR: δH 1.37 (3H, t, Me), 4.34 (2H, q, CH₂), 7.24 (1H, d, H-6), 7.55 (1H, d, H-5), 7.97 (1H, s, H-3)(도 3).

티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산(thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylic acid)의 제조 방법

THF 100 ml와 리튬 하이드록사이드(lithium hydroxide) 수용액 1.0 M 짜리 10 ml, 에틸티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실레이트 10 g(47.108 mmol)을 넣은 후 4시간 동안 환류시키며 TLC로 반응을 확인하였다. 염화수소산(hydrochloric acid) 200 ml에 서서히 침전을 잡고, 물로 수회 여과 세척하였다. 세척 후 감압 건조하여 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산을 얻었고, 녹는점은 221 내지 222 °C이었다. 수득율은 93 %이었다.

¹H-NMR: δH 7.50 (1H, d, H-6), 7.91 (1H, d, H-5), 8.09 (1H, s, H-3)(도 4).

티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2-b]thiophene)의 제조 방법

퀴놀린 140 ml에 티에노[3,2-b]티오펜-2-카르복실산 17.494 g(94.994 mmol)과 구리 파우더 3.018 g(47.496 mmol)을 넣은 후 240 °C 의 온도에서 환류시켰다. 반응 중에 이산화탄소 가스가 나오는 것을 확인하여 반응의 정도를 확인하며, 약 2시간 경과한 후 상온으로 냉각하였다. 에테르를 첨가하고, 1.0 M의 염화수소산으로 수회 세척하여 퀴놀린을 제거하였다. 로타리 증류기로 에테르를 제거한 후 석유 에테르(petroleum ether)를 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 녹는점은 55 내지 56 °C이었다. 수득율은 72 %이었다.

¹H-NMR: δH 7.25 (2H, d, H-3/6), 7.37 (2H, d, H-2/5)(도 5).

2,5-디브로모티에노[3,2-b]티오펜(2,5-dibromothieno[3,2-b]thiophene)의 제조 방법

아세트산과 디클로로메탄을 3 : 7로 섞은 후 용매에 티에노[3,2-b]티오펜 7.422 g(52.957 mmol)을 녹이고, N-브로모석시니이미드(N-bromosuccinimide) 18.852 g(105.913 mmol)을 넣어서 상온에서 24시간을 교반하였다. 반응 용액을 물에 부은 후 디클로로메탄으로 추출하여 마그네슘설페이트(MgSO₄)로 남은 수분을 제거하였다. 로타리 증류기로 디클로로메탄을 제거하여 미백색의 고체를 얻었다. 수득율은 78 %이었다.

¹H-NMR: δH 7.49 (2H, s, H-3/6)(도 6).

1-브로모-4-(2-나프틸페닐아민)비페닐(1-bromo-4-(2-naphthylphenylamine)biphenyl)의 제조 방법

질소 기류 환경에서 건조된 톨루엔 30 ml에 4,4-디브로모-비페닐(4,4-dibromo-biphenyl) 10 g(32.051 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)) 0.294 g(0.321 mmol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로신(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene) 0.267 g(0.482 mmol)을 넣어서 녹인 후 15분간 교반하였다. 이 용액에 소듐-t-부톡사이드(sodium-t-butoxide) 1.540 g(16.026 mmol)과 N-(2-나프틸페닐아민)(N-(2-

naphtylphneylamine)) 2.811 g(12.821 mmol)을 넣고 90 °C의 온도에서 16시간을 교반하였다. 이 용액을 물에 부으면 침전이 생기는데 얻어진 고체를 가지고 헥산을 전개 용매로 하여 컬럼 크로마토그래피로 하여 노란색의 고체를 얻었다. 수득율은 68 %이었다.

티에노[3,2-b]티오펜을 함유한 정공 수송용 물질의 제조 방법

1-브로모-4-(2-나프틸페닐아민)비페닐 5.439 g(12.076 mmol)과 마그네슘 0.331 g(13.613 mmol)을 건조된 THF 45 ml에 넣어 그리냐드 시약(grignard reagent)을 만들었다. 다른 플라스크에는 [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]니켈(II) 클로라이드 (1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II)chloride; Ni(dppp)Cl₂) 0.095 g(0.176 mmol)과 2,5-디브로모티에노[3,2-b]티오펜 1.328 g(5.489 mmol)을 넣어 상온에서 약 2시간 교반하였다. 만들어진 그리냐드 시약을 캐놀라를 사용하여 다른 플라스크에 천천히 넣어준 후 48시간을 환류하였다. 반응 용액에 0.2 M HCl 수용액을 부은 후 디클로로메탄으로 추출하여 마그네슘 설페이트로 남은 수분을 제거하였다. 로타리 증류기로 디클로로메탄을 제거하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 이 화합물의 유리 전이 온도를 측정한 결과 150 °C 내외이었다.

전계 발광 소자의 제조

도 1은 전계 발광소자의 구조를 나타내는 것으로 양전극으로 ITO(1)를 사용하고 그 위에 ITO의 표면을 보상해주며 정공의 주입과 흐름을 도와주기 위한 버퍼(buffer) 층(2)이 있다. 버퍼(buffer)로 사용되는 물질은 저분자 물질인 alpha-CuPc를 사용하였다.

전계 발광 소자의 제조 방법은 다음과 같다.

ITO(1) 기판을 질소 분위기 하에서 아세톤, 이소프로필알콜(IPA), 순수로 세정하였다. 그 후 기판을 진공 증착실에 넣은 후 모든 유기물 및 금속의 증착은 2×10^{-6} torr 이하의 고진공에서 수행하여 이 버퍼 층을 두께 20 nm 내지 100 nm 범위의 박막을 만들었다.

이 버퍼 층 위에 본 발명의 실시예에서 제조된 티에노[3,2-b]티오펜을 함유한 정공 수송용 물질(3)을 350 Å의 두께로 증착하고, 그 위에 Alq3와 도판트인 쿠마린 6(4)의 혼합물을 400 Å으로 공증착하였다. 그리고나서, 전계 발광층에는 Alq3(5)를 증착한 후 전자 주입을 돕는 LiF(6)(0.5 nm)와 음극용 알루미늄 금속(>100 nm)(7)을 진공 증착시켜 유기 전계 발광 소자(OLED)를 제조하였다.

전계 발광 소자의 특성 조사

실시예 1에서 제조된 화합물을 정공 수송층(400 Å)으로 적용시켜 전기장을 걸어주어 발광 다이오드(ITO/CuPc/본 발명의 정공 수송용 화합물/Alq3/Al)의 I - V 특성을 측정하였다. 측정된 다이오드 I - V 특성은 최대 효율이 15 cd/A로 기존의 12 cd/A에 비해 약 20 % 이상 향상되었음을 알 수 있었다.

비교예

종래의 정공 수송층에 사용되는 화합물로 NPB를 사용하여 실시예에서와 같은 구조의 전계 발광 소자를 제조하여, 발광 다이오드 특성을 측정하였다. 발광 효율은 12 cd/A이었다.

발명의 효과

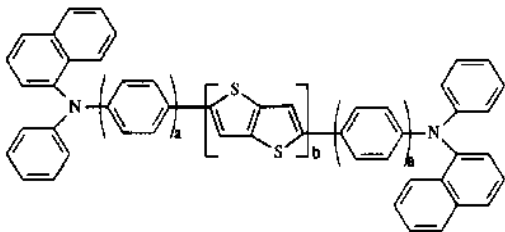
본 발명에서는 유기 전계 발광 소자의 특성을 저하시키는 재료의 결정화를 줄이기 위해 유리 전이 온도(Tg)가 높은 유기 재료를 개발하고자 페닐기의 수를 점차적으로 증가시켰으며, ITO로부터 정공을 효과적으로 주입하는 것을 돕고자 정공 이동도가 우수한 티에노[3,2-b]티오펜의 수를 점차적으로 증가시켰다. 본 발명의 유기 재료는 열적으로 안정하고 정공 수송 재료에 있어서 티오펜 구조를 도입함으로써 정공의 수송성을 향상시킬 수 있었다. 또한, 티오펜과 페닐기의 수를 단계적으로 축조하여 위에서 요구한 효과를 극대화시킬 수 있었다. 그리고, 구조적 제어에 의해서 열적 안정성이 향상되는 관계로 유기 전계 발광 소자의 수명이 증가하는 효과를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1과 같이 표현되는 티에노[3, 2-b]티오펴을 함유하는 정공 수송용 화합물:

화학식 1



상기 화학식에서, a는 1 내지 20이고, b는 1 내지 20이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 정공 수송용 화합물은 유리전이온도가 140 내지 160 °C인 정공 수송용 화합물.

청구항 3.

a) 3-브로모티오펴(3-bromothiophene)을 리튬디소프로필아마이드(lithium diisopropylamide)와 반응시켜 3-브로모티오펴-2-카바알데하이드를 제조하는 단계;

b) 상기 3-브로모티오펴-2-카바알데하이드를 N,N-디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 포타슘 카보네이트 및 에틸 2-설파닐아세테이트(ethyl 2-sulfanylacetae)의 혼합물에 투입하여 에틸 티에노[3,2-b]티오펴-2-카르복실레이트(ethyl thieno[3,2-b]thiophene-2-carboxylate)를 제조하는 단계;

c) 상기 b)의 티에노[3,2-b]티오펴-2-카르복실레이트를 산으로 변환한 후 퀴놀린에 구리 파우더를 함께 투입하여 티에노[3,2-b]티오펴을 제조하는 단계;

d) 상기 c)의 티에노[3,2-b]티오펴을 혼합 유기 용매에서 N-브로모석시니아마이드(N-bromosuccinimide)와 반응시켜 2,5-브로모티에노[3,2-b]티오펴을 제조하는 단계;

e) 상기 d)의 2,5-브로모티에노[3,2-b]티오펴을 건조된 용매에 4,4-디브로모-비페닐(4,4-dibromobiphenyl), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone)dipalladium) 및 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로신(1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene)을 함께 넣어 혼합 용액을 제조하고, 소듐-t-부톡사이드(sodium-t-butoxide)와 N-(2-나프틸페닐아민)(N-(2-naphtylphenyl amine))을 넣고 고온에서 교반하여 1-브로모-4-(2-나프틸페닐아민)(1-bromo-4-(2-naphtylphenylamine))을 제조하는 단계;

f) 상기 e)에서 제조된 1-브로모-4-(2-나프틸페닐아민)을 [1,3-비스(디페닐포스피노)프로판]니켈(II)클로라이드([1,3-bis(diphenylphosphino)propane]nickel(II)chloride)와 상기 d)에서 제조된 2,5-디브로모티에노티오펴을 넣어 상온에서 교반하여 티에노[3,2-b]티오펴의 개수를 증가시키는 단계;

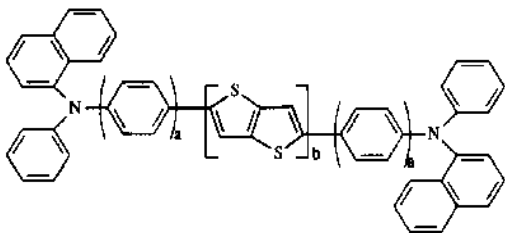
g) 상기 f)의 단계를 반복하여 티에노[3,2-b]티오펴의 개수가 3 내지 20이 되도록 하는 단계;

h) 상기 f)에서 제조된 티에노[3,2-b]티오펜과 N-포밀피페리딘(N-formylpiperidine)을 도입하는 단계; 및

i) 상기 h) 단계를 연속적으로 반복하여 페닐기의 수가 2 내지 20이 되도록 하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1과 같이 표현되는 티에노[3, 2-b]티오펜을 함유하는 정공 수송용 화합물의 제조 방법:

화학식 1



여기에서, a는 1 내지 20이고, b는 1 내지 20이다.

청구항 4.

제 4항에 있어서,

상기 화학식 1에서 a는 1 내지 6이고, b는 1 내지 6인 정공 수송용 화합물의 제조 방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응 시간은 60 내지 84시간인 정공 수송용 화합물의 제조 방법.

청구항 6.

제 4항에 있어서,

상기 e) 단계의 반응 온도가 80 내지 95 ℃인 정공 수송용 화합물의 제조 방법.

청구항 7.

제 1항의 화학식 1로 표현되는 티에노[3,2-b]티오펜을 사용하는 것을 특징으로 하는 정공수송용 재료.

청구항 8.

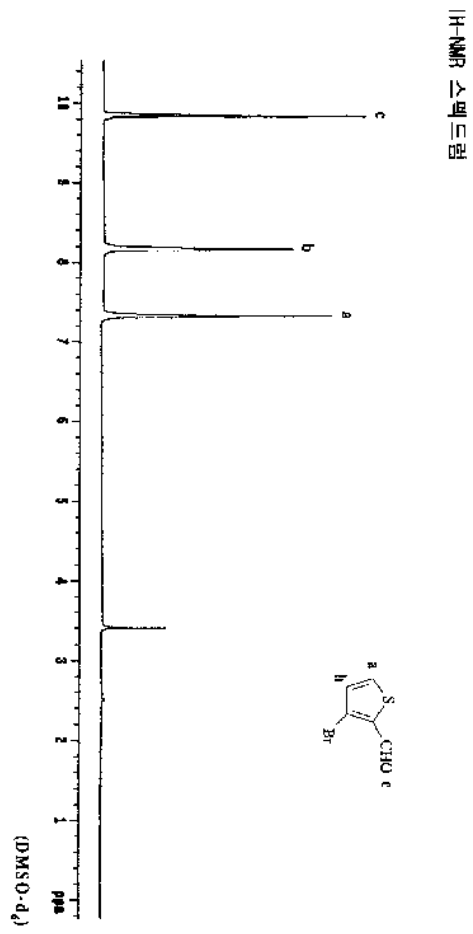
제 1항의 화학식 1로 표현되는 티에노[3,2-b]티오펜을 함유하는 정공 수송용 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자.

도면

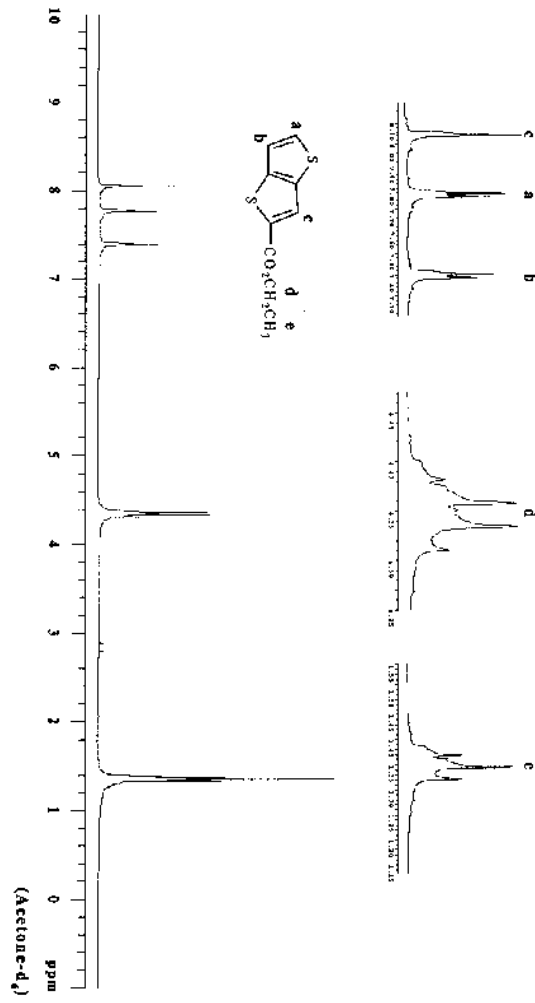
도면1

7
6
5
4
3
2
1
유리

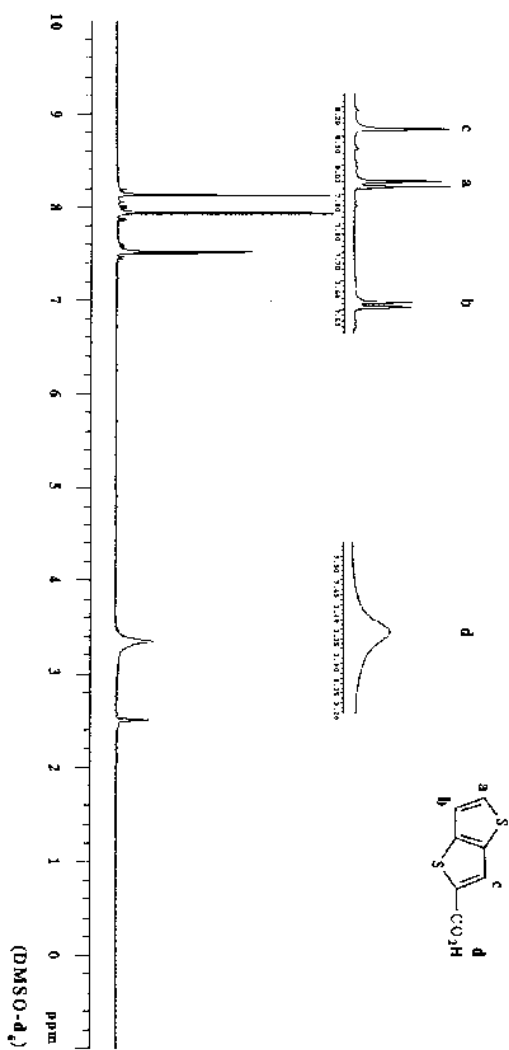
도면2



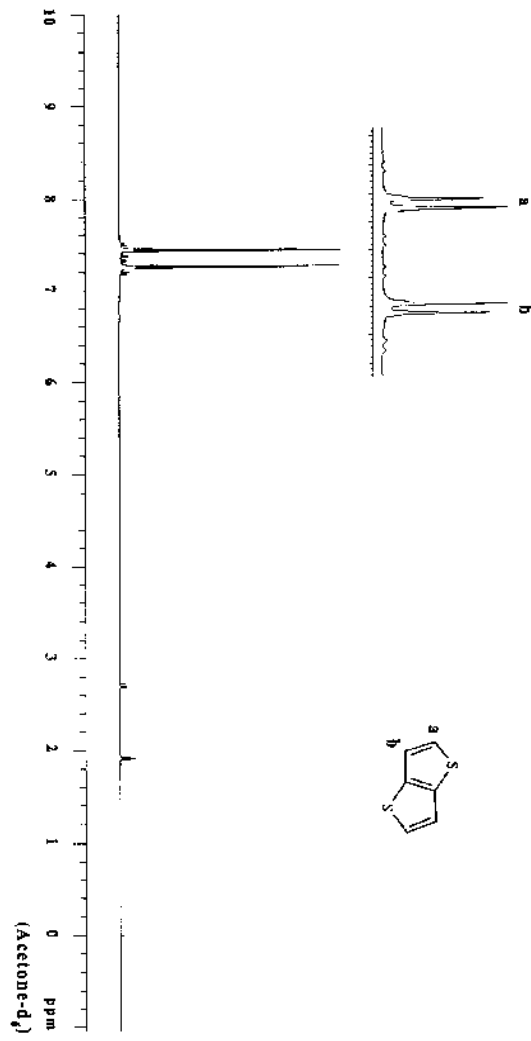
도면3



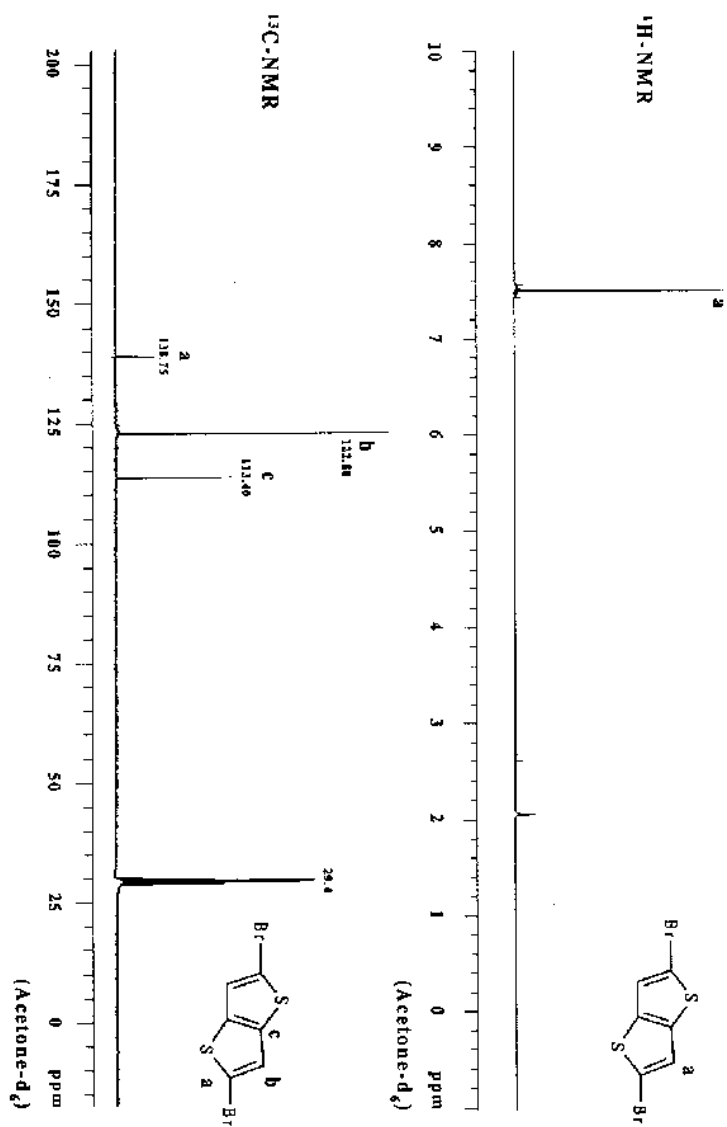
도면4



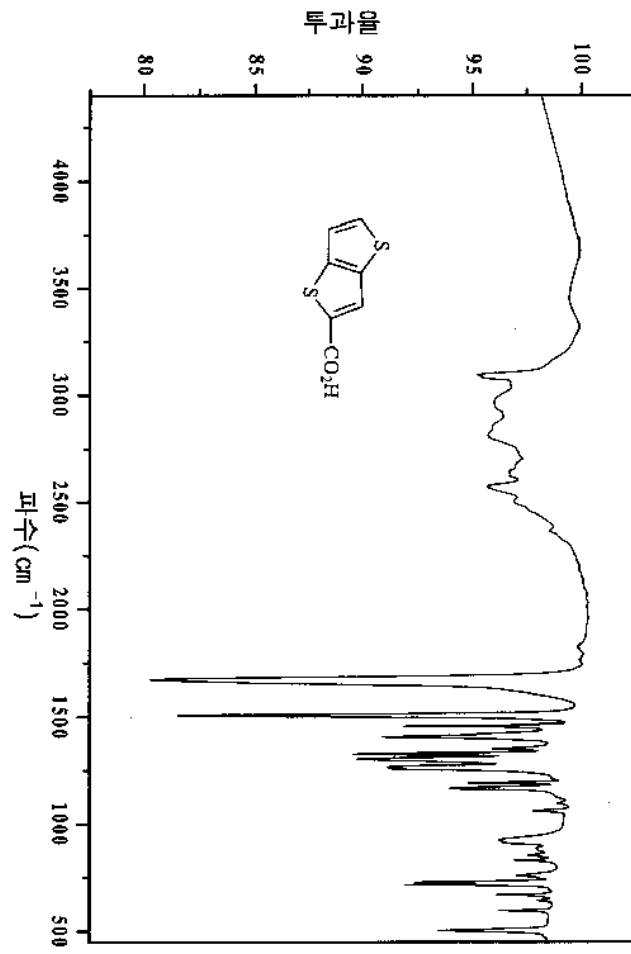
도면5



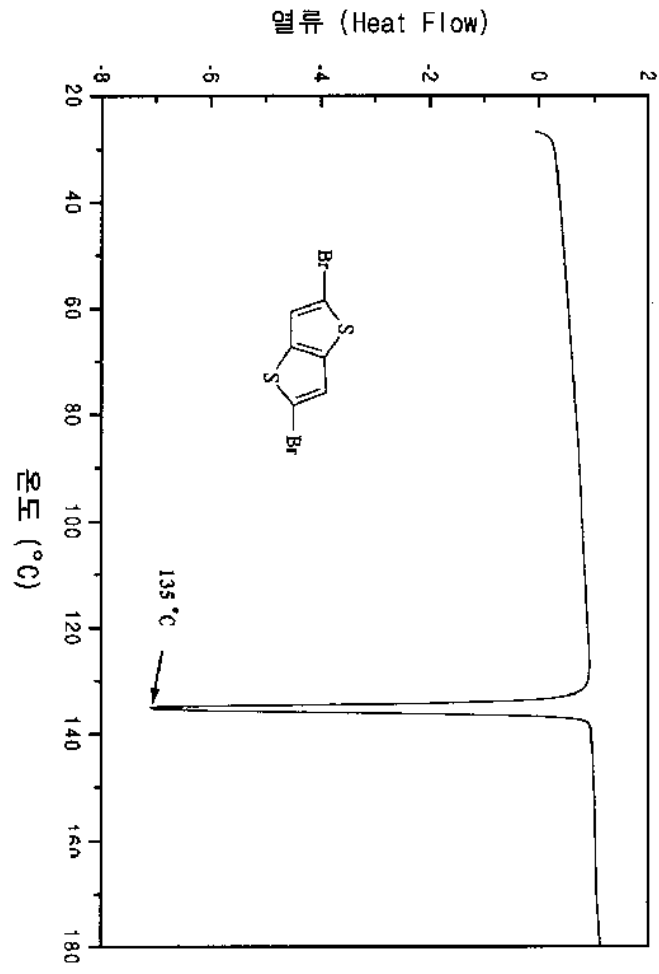
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	用于空穴传输的化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR100560776B1	公开(公告)日	2006-03-13
申请号	KR1020000058743	申请日	2000-10-06
申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星SD眼有限公司		
[标]发明人	KIM SUNGHAN 김성한 YU HANSUNG 유한성 KIM HWANKYU 김환규 OH DONGJU 오동주 PAIK KYUNGLIM 백경림		
发明人	김성한 유한성 김환규 오동주 백경림		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C08G61/126 C08G2261/3223 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1433 C09K2211/1458 H01L51/0036 H01L51/5056 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	PARK, 常树		
其他公开文献	KR1020020027935A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

目的：提供具有改善的热性质和空穴传输能力的空穴传输化合物，以及使用该化合物的有机电致发光显示器。组成：空穴传输化合物包含式1表示的噻吩基3,2-b噻吩。在式1中，a表示1-20，b表示1-20。有机电致发光显示器包括包含由式1表示的噻吩基3,2-b噻吩的空穴传输化合物。有机电致发光显示器显示出改善的热性能和发光效率。

7
6
5
4
3
2
1
유리