



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0064180
(43) 공개일자 2017년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/0067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0169547
(22) 출원일자 2015년11월30일
심사청구일자 2015년11월30일

(71) 출원인
엘지디스플레이 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)
부산대학교 산학협력단
부산광역시 금정구 부산대학교로63번길 2 (장전동, 부산대학교)
(72) 발명자
유영준
서울특별시 도봉구 노해로70길 19 1905동 1304호 (창동, 주공19단지아파트)
신현호
경기도 안양시 동안구 흥안대로223번길 16 207동 1203호 (호계동, 샘마을쌍용아파트)
(74) 대리인
특허법인네이트

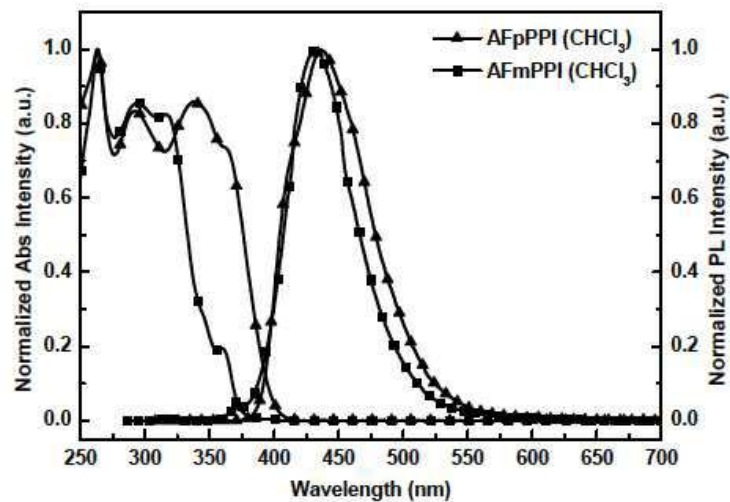
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 용액 공정이 가능한 저분자 발광 화합물, 발광 화합물을 포함하는 발광다이오드 및 표시장치

(57) 요약

본 발명은 용액 공정이 가능한 저분자 발광 화합물과 이 발광 화합물이 소자의 유기물 층에 적용된 유기발광다이오드 소자 및 유기발광다이오드 표시 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 발광 화합물은 용액 공정을 통하여 소자에 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 색 순도가 향상되어 deep blue 구현이 가능하며, 발광 효율과 같은 발광 특성이 우수하다.

대표도 - 도4a



(52) CPC특허분류

H01L 51/0071 (2013.01)
C09K 2211/1029 (2013.01)
C09K 2211/1044 (2013.01)

(72) 발명자

이학민

경기도 용인시 기흥구 구성로 105-15, 103동 202
호(언남동, 동일하이빌1차아파트)

진성호

부산광역시 금정구 금샘로 262, 209동 1102호(구서
동, 쌍용예가2단지)

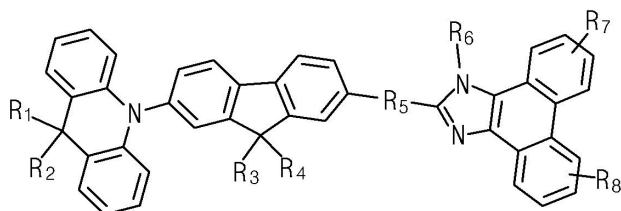
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 용액 공정이 가능한 발광 화합물.

화학식 1



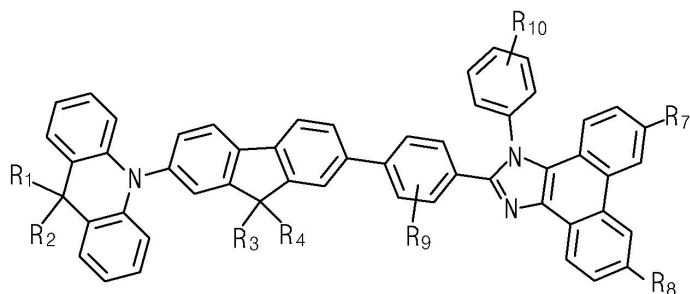
(화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₂₀ 알킬기; R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬기, 또는 치환되지 않거나 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, C₁-C₁₀ 알킬 할라이드, 니트로기, -CN, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R₅는 치환되지 않거나 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, C₁-C₁₀ 알킬 할라이드, 니트로기, -CN, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴렌기; R₆는 치환되지 않거나 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, C₁-C₁₀ 알킬 할라이드, 니트로기, -CN, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, C₁-C₁₀ 알킬 할라이드, 니트로기, -CN, 할로젠 또는 페닐 기임)

청구항 2

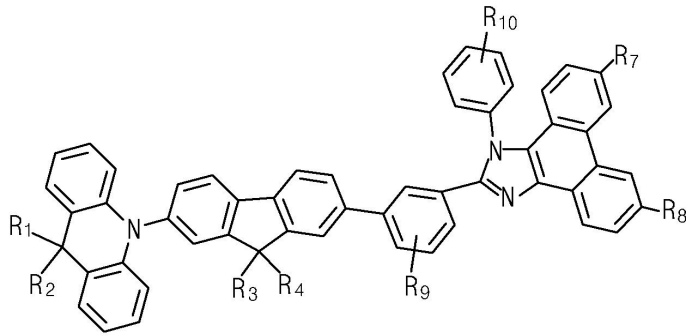
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 용액 공정이 가능한 발광 화합물은 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 용액 공정이 가능한 발광 화합물.

화학식 2



화학식 3



(화학식 2 및 화학식 3에서 R_1 내지 R_4 , R_7 및 R_8 은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함; R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C_1 - C_{10} 알킬기, C_1 - C_{10} 알킬실릴기, C_1 - C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, -CN, 할로젠 또는 페닐기임)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 C_1 - C_{10} 알킬기이고, R_3 및 R_4 는 각각 C_1 - C_{10} 의 알킬기이며, R_5 는 페닐렌이고, R_6 는 페닐기인 용액 공정이 가능한 발광 화합물.

청구항 4

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기물층으로서, 제 1항 내지 제 3항 중 어느 하나의 항에 기재되어 있는 용액 공정이 가능한 발광 화합물을 포함하는 유기물층을 포함하는 발광다이오드.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유기물층은 발광물질층을 포함하는 발광다이오드.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 용액 공정이 가능한 발광 화합물은 상기 제 1 전극 및 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공주입층과 정공수송층 중 적어도 1개의 유기물층에 포함되어 있는 발광다이오드.

청구항 7

제 1 기판과;

상기 제 1 기관에 위치하는 구동 박막트랜지스터와;

상기 제 1 기관에 위치하며 상기 구동 박막트랜지스터에 연결되는 발광다이오드로서, 제 1항 내지 제 3항 중 어느 하나의 항에 기재된 용액 공정이 가능한 발광 화합물이 적어도 하나의 유기물층에 포함되는 발광다이오드와;

상기 발광다이오드를 덮고 상기 제 1 기관과 합착되는 제 2 기관

을 포함하는 표시 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 화합물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 용액 공정이 가능한 청색 발광 화합물, 이 발광 화합물을 유기물층에 포함하는 발광다이오드 및 표시장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기전계발광소자(organic electroluminescent device: OLED)라고도 불리는 유기발광다이오드 소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있다.

[0003] 유기발광다이오드 소자는 전자 주입 전극(음극)과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휨 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서(10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색 순도가 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기발광다이오드소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기발광다이오드소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

[0004] (1) 먼저, 투명기관 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.

[0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다.

[0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transporting layer)을 형성한다. 필요한 경우에 엑시톤을 발광물질층 내에 가두기 위하여 전자저지층(EBL: electron blocking layer)가 형성될 수 있다.

[0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다.

[0008] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL: electron transporting layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 형성한다. 선택적으로 엑시톤을 발광물질층 내에 가두기 위해 정공저지층(HBL: hole blocking layer)을 5 내지 10 nm 형성할 수도 있다.

[0009] (6) 다음, 상기 전자주입층 상부에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.

[0010] 전술한 바와 같이, 효율 향상을 위해, 유기발광다이오드 소자는 양극과 음극 사이에 정공주입층, 정공수송층, 발광물질층, 전자수송층, 전자주입층이 적층되는 구조를 갖는다. 또한, 엑시톤의 소멸(quenching)을 방지하기 위하여 전자저지층(EBL: electron blocking layer)과 정공저지층(HBL)을 추가적으로 포함하기도 하는데, 이와 같은 복잡한 구조는 원가 상승과 생산성 감소를 초래한다.

[0011] 또한, 종래 유기발광다이오드 소자는 정공주입장벽(hole injection barrier)으로 인해 효율적인 정공 주입이 어려운 반면, 전자의 주입, 전달 속도가 상대적으로 빠르다. 따라서, 정공과 전자의 결합 영역이 발광물질층에 위치되는 것이 아니라 층과 층 사이, 즉 발광물질층과 정공수송층 사이에 위치하게 되며, 이로 인해 발광 효율이 감소하게 된다. 전술한 문제의 해결을 위해서는, 유기발광다이오드 소자 구조의 단순화가 필요하며, 이와 동시에 전자와 정공의 이동도가 균형을 이루어 전자와 정공의 결합 영역이 발광물질층 내에 존재하도록 해야 한다.

[0012] 특히, 청색 발광의 경우 녹색, 적색에 비해 넓은 에너지 밴드 갭을 갖는 재료들을 필요로 하므로 물질 개발에 어려움이 있다. 그러나, 청색 발광 물질은 큰 에너지 갭을 갖기 때문에, 녹색, 적색 발광을 위해서도 공통적인

로 적용 가능한 장점이 있다.

[0013] 청색 발광 물질과 관련해서, 미국특허 제6,455,720호는 2,2-(디아릴)비닐포스핀(2,2-(Diarlyl)vinylphosphine) 화합물을 개시하고 있고, 미국공개특허 제2007-0292714호는 중심부는 파이렌(pyrene) 구조를 가지며, 디페닐아민기(diphenylamino)가 말단에 치환된 청색 발광 화합물을 개시하고 있다. 또한 대한민국공개특허 제2002-0070333호는 중심부는 디페닐안트라센 구조를 가지며, 아릴기가 말단에 치환된 청색 발광 화합물을 개시하고 있으며, 대한민국공개특허 제2007-0023335호는 디파이렌스피로(dipyrene-spiro)계 청색 발광 화합물을 개시하고 있다. 하지만, 이들 특허에 개시된 발광 소재는 수명, 발광효율 및 휘도가 충분하지 않았으며, 색순도가 낮아서 진한 청색(deep blue) 구현이 어려워서, 천연색의 풀-컬러 디스플레이를 구현하는데 문제점이 제기되었다.

[0014] 한편, 유기발광다이오드를 구성하는 유기물층, 예를 들어 정공주입층, 정공수송층, 발광물질층으로 발광 물질을 도핑하기 위하여 종래 진공 증착 공정을 이용한다. 하지만, 최근에는 진공증착 방식을 대신하여 용액 공정(solution process)을 적용하고자 하는 노력이 지속되고 있다. 용액 공정과 인쇄 공정을 결합하면, OLED 화소를 제조할 때, 원하는 곳에만 유기 소재 용액을 인쇄할 수 있으므로, 진공 챔버 전체에서 유기 소재를 기화시키는 진공 증착 방식과 비교하여 유기 소재의 소모가 줄어들기 때문에, 유기 소재의 사용 효율이 높아진다.

[0015] 뿐만 아니라, 진공 증착에 비하여 용액 공정은 상대적으로 설비 투자 비용이 낮으므로, 가격 경쟁력이 있다. 아울러, 풀-컬러 디스플레이를 구현하기 위해서 적-녹-청의 삼원색을 각각 패터닝하여 단위 픽셀을 만드는데, 진공 증착 방식에서는 주로 미세금속 마스크(Fine metal mask, FMM)를 통하여 개방된 특정 영역으로만 유기 소재를 증착한다. 하지만, 기관의 크기가 점점 커지고 요구되는 해상도가 높아지면서, 이러한 FMM 방식으로 구현할 수 있는 공정 조건에 제약이 생긴다. 용액 공정은 종래 진공 증착 공정에 비하여 가격 경쟁성, 공정성, 대형화 및 고해상도화에서 장점을 갖는다.

[0016] 종래, 용액 공정으로 개발된 발광 화합물은 대부분 고분자 화합물로서, 스핀 코팅과 같은 간단한 방법으로 막막을 형성할 수 있다. 하지만, 고분자 화합물은 발광 효율이 증착 공정으로 제조된 저분자 소재들에 비하여 상대적으로 매우 낮은 수준이다. 특히, 종래 용액 공정에 적용되었던 고분자 발광 소재는 색좌표가 0.13 이상이 되므로, 표시 장치에 적용하기 위해서는 하부 기관에 Hard Cavity나 Soft Cavity를 이용하여 소자를 제작하여야 하는 번거로움이 있다.

[0017] 이러한 문제점으로 인하여, 3가지 색소 중에서 레드 영역과 그린 영역에 대해서는 용액 공정을 적용하고, 블루 영역에 대해서는 증착 공정을 적용한 하이브리드 구조가 채택되었다. 하지만, 이 경우 용액 공정을 적용한 HTL과 증착 공정을 적용한 BCL(Blue common layer) 사이의 계면 차이로 인하여 균일한 전하 균형(charge balance)을 형성하기 어렵다. 따라서, 발광다이오드 내에서 전하들이 특정 영역으로 축적되어, 전하 균형이 저하되고, BCL과 같은 EML에서 정공과 전자가 결합되지 않고, HTL과 EML 사이에서 결합되어 발광된다. 따라서 블루 소자의 색특성이 저하되거나, 효율 및 수명 등이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 용액 공정이 가능한 저분자 발광 화합물 및 이 화합물을 유기물층에 적용한 발광다이오드 및 표시 장치를 제공하고자 하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 색순도가 우수하고, 낮은 구동전압과 높은 효율 및 긴 수명을 갖는 저분자 발광 화합물 및 이 화합물을 적용한 발광다이오드 및 표시 장치를 제공하고자 하는 것이다.

[0020] 본 발명의 다른 목적은 가격 경쟁성, 공정성을 향상시키고, 대형화 및 고해상도 구현이 가능한 발광 화합물 및 이 화합물을 적용한 발광다이오드 및 표시 장치를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 전술한 목적을 가지는 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 용액 공정이 가능하며, 우수한 색순도, 낮은 구동전압, 높은 발광 효율 및 긴 수명을 충족하는 저분자 청색 발광 화합물을 제공한다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 전술한 발광 화합물이 유기물층의 적어도 1층, 예를 들어 발광물질층, 정공주입층, 정공수송층 중 적어도 1층에 도펀트 및/또는 호스트로 포함된 발광다이오드를 제공한다.

[0023] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전술한 청색 발광 화합물이 유기물층의 적어도 1곳에 적용된 발광다이오드를 가지는 표시 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따라 합성된 저분자 발광 화합물은 용액 공정이 가능하도록 구현하였다. 따라서 증착 공정과 달리 발광 화합물을 필요로 하는 영역으로만 용액 공정을 통하여 도핑이 가능하여 유기 소재의 효율을 도모할 수 있다.

[0025] 아울러, 본 발명의 발광 화합물은 우수한 색순도, 낮은 구동전압, 높은 효율 및 긴 수명을 확보하였으며, 용액 공정을 적용하여 대형화, 고해상도의 디스플레이를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드의 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 유기발광다이오드 표시장치의 개략적인 단면도이다.

도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 발광 화합물에 대한 열적 안정성을 측정한 결과를 도시한 그래프로서, 도 3a는 TGA 분석 결과를 도시한 그래프이고, 도 3b는 DSC 분석 결과를 도시한 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 각각 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 합성된 발광 화합물에 대한 자외선 스펙트럼 및 PL 스펙트럼을 측정한 결과를 도시한 그래프이다. 도 4a는 유기용매에 용해시킨 발광 화합물을 대상으로 한 것이고, 도 4b는 박막 상태의 발광 화합물을 대상으로 한 것이다.

도 5는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제조된 발광다이오드 소자의 개략적인 단면도로서, 에너지 준위가 표시되어 있다.

도 6은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제작된 발광다이오드 소자를 구성하는 대표적인 물질의 HOMO, LUMO 및 에너지 준위를 개략적으로 도시한 그래프이다.

도 7은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제작된 발광다이오드 소자의 구동 전압에 따른 전류 밀도 및 발광 특성을 측정한 그래프이다.

도 8은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제작된 발광다이오드 소자의 EL 강도를 측정한 그래프이다.

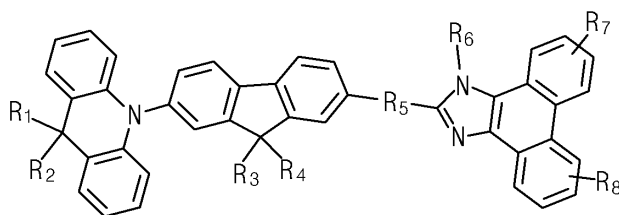
도 9는 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제작된 발광다이오드 소자의 외부양자효율(EQE)을 측정한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 예시적인 실시예에 따라 제작된 발광다이오드 소자의 발광 효율 및 전압 효율을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 용액 공정이 가능한 발광 화합물을 제공한다.

[0028] 화학식 1



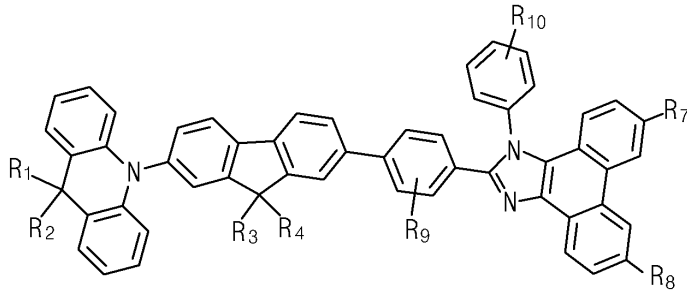
[0029]

[0030] (화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₂₀ 알킬기; R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, C₁-C₂₀ 알킬기, 또는 치환되지 않거나 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, 니트로기, -CN, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R₅는 치환되지 않거나 중

수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, 니트로기, -CN, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴렌기; R₆는 치환되지 않거나 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, 니트로기, N^+ , 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, 니트로기, -CN, 할로젠 또는 페닐기임)

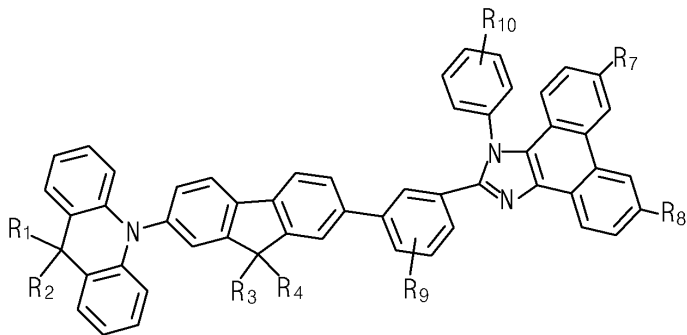
[0031] 하나의 예시적인 실시형태에서, 상기 화학식 1의 용액 공정이 가능한 발광 화합물은 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0032] 화학식 2



[0033]

[0034] 화학식 3



[0035]

[0036] (화학식 2 및 화학식 3에서 R₁ 내지 R₄, R₇ 및 R₈은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함; R₉ 및 R₁₀은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C₁-C₁₀ 알킬기, C₁-C₁₀ 알킬실릴기, 니트로기, -CN, 할로젠 또는 페닐기임)

[0037] 하나의 구체적인 실시형태에서, 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂는 각각 C₁-C₁₀ 알킬기이고, R₃ 및 R₄는 각각 C₁-C₁₀의 알킬기이며, R₅는 페닐렌이고, R₆는 페닐기일 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 전극 및 제 2 전극 사이에 위치하는 적어도 하나의 유기물층으로서, 전술한 용액 공정이 가능한 발광 화합물을 포함하는 유기물층을 포함하는 발광다이오드를 제공한다.

[0039] 하나의 예시적인 실시형태에서, 상기 유기물층은 발광물질층을 포함할 수 있다.

[0040] 선택적인 실시형태에서, 상기 용액 공정이 가능한 발광 화합물은 상기 제 1 전극 및 상기 발광물질층 사이에 위치하는 정공주입층과 정공수송층 중 적어도 1개의 유기물층에 포함될 수 있다.

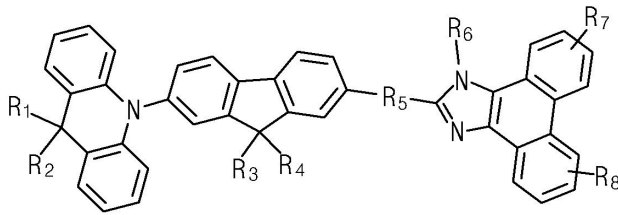
[0041] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 제 1 기판과; 상기 제 1 기판에 위치하는 구동 박막트랜지스터와; 상기 제 1 기판에 위치하며 상기 구동 박막트랜지스터에 연결되는 발광다이오드로서, 전술한 용액 공정이 가능한 발광 화합물이 적어도 하나의 유기물층에 포함되는 발광다이오드와; 상기 발광다이오드를 덮고 상기 제 1 기판과 합착되는 제 2 기판을 포함하는 표시 장치를 제공한다.

[0042] 이하, 필요한 경우에 첨부하는 도면을 참조하면서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0043] [발광 화합물]

[0044] 본 발명은 저분자 발광 화합물로서, 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 용액 공정이 가능한 저분자 청색 형광 화합물에 관한 것이다.

[0045] 화학식 1



[0046]

[0047] (화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C_1-C_{20} 알킬기; R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬기, 또는 치환되지 않거나 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R_5 는 치환되지 않거나 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴렌기; R_6 는 치환되지 않거나 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기; R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 또는 페닐 기임)

[0048] 즉, 본 발명에 저분자 청색 발광 화합물은 아크리딘(acridine) 유도체, 상기 아크리딘 유도체에 직접 연결되며, 아릴렌기(R_5)를 통하여 페난트로이미다졸(phenanthroimidazole) 유도체가 연결된 플루오렌 구조의 강한 정공 특성에 의하여 유기발광다이오드 소자 내에서 전자와 정공의 균형을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 코어를 구성하는 아크리딘 유도체, 페난트로이미다졸 유도체 및 플루오렌에 다양한 치환기를 사용하여 용액 공정을 적용할 수 있다.

[0049] 하나의 바람직한 실시형태에서, R_1 및 R_2 를 구성하는 C_1-C_{20} 알킬기는 C_1-C_{10} 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸과 같은 C_1-C_6 알킬기일 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0050] 또한, 화학식 1을 구성하는 R_3 , R_4 , R_6 , R_7 및 R_8 을 구성하는 아릴기 및 R_5 를 구성하는 아릴렌기는 예를 들어 C_5-C_{30} 의 치환되지 않거나 치환된 호모 또는 헤테로 아릴기이거나, 호모 또는 헤테로 아릴렌기 일 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로 상기 호모 아릴기는 치환되지 않거나 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 페닐, 나프틸(naphthyl), 인덴일(indenyl), 안트라세닐(anthracenyl), 플루오레닐(fluorenyl), 페날리닐(phenalenyl), 페난트레닐(phenanthrenyl), 피레닐(pyrenyl), 테트라페닐(tetraphenyl), 바이페닐, 터페닐(terphenyl) 및 스파이로-플루오레닐(spiro-fluorenyl)로 구성되는 군에서 선택될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0052] 또한, 상기 헤테로 아릴기는 치환되지 않거나 중수소, C_1-C_{10} 알킬기, C_1-C_{10} 알킬실릴기, C_1-C_{10} 알킬 할라이드, 니트로기, $-CN$, 할로젠 및 페닐기로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1개의 작용기로 치환된 카바졸(carbazole), 피리다진(pyridazine), 피라진(pyrazine), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 옥사디아졸(oxadiazole), 트리아졸(triazole), 퓨란(furan), 피리미딘(pyrimidine), 옥사졸(oxazole), 피롤(pyrrole), 피리딘(pyridine), 트리아진(triazine), 티아졸(thiazole), 티오펜(thiophene) 및 N-치환된 스파이로-플루오레닐로 구성되는 군에서 선택될 수 있지만, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0053] 하나의 예시적인 실시형태에서, 화학식 1을 구성하는 R_3 , R_4 , R_6 , R_7 및 R_8 을 구성하는 아릴기의 치환기 중에서 C_1-C_{10} 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸과 같은 C_1-C_6 알킬기이고, C_1-C_{10} 알킬실릴기는 트리메틸실릴과 같은 C_1-C_6 알킬실릴기이며, C_1-C_{10} 알킬 할라이드는 트리플루오로메틸과 같은 C_1-C_6

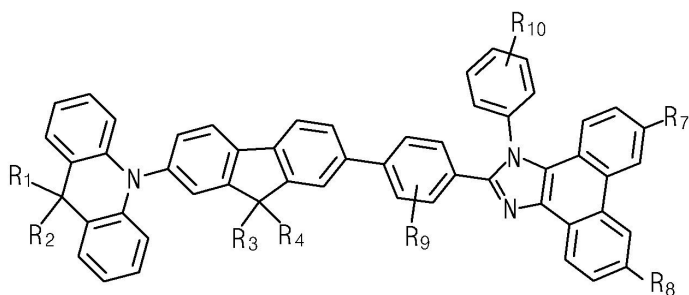
알킬할라이드이며, 할로젠은 불소일 수 있다.

[0054] 다른 예시적인 실시형태에서, 화학식 1의 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 알킬기, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬기일 수 있다.

[0055] 화학식 1의 R_5 를 구성하는 아릴렌기는 R_3 , R_4 , R_6 , R_7 및 R_8 을 구성하는 아릴기에서 유래한 C_5 - C_{30} 의 치환되지 않거나 치환된 호모 또는 헤테로 아릴렌기일 수 있다. 예를 들어, 화학식 1의 R_5 는 페닐렌(phenylene), 나프틸렌(naphthylene), 플루오레닐렌(flurenylene), 바이페닐렌(biphenylene), 터페닐렌(terphenylene), 치환되지 않거나 N-치환된 스파이로-플루오레닐렌(spiro-fluorenylene) 등으로 구성되는 군에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 화학식 1의 R_5 는 코어를 구성하는 플루오렌 유도체와, 페난트로이미다졸 유도체를 메타 위치 또는 파라 위치에서 연결하는 아릴렌기일 수 있다.

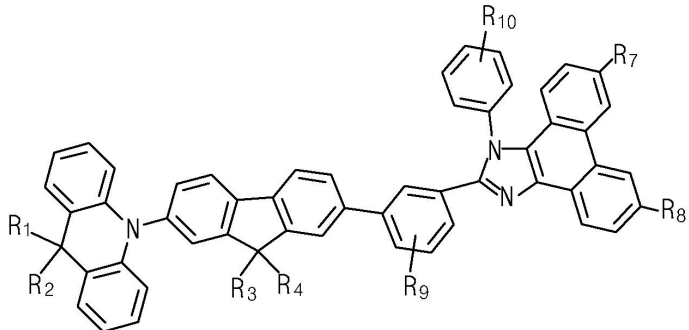
[0056] 예시적인 실시형태에 따라, 본 발명의 용액 공정이 가능한 저분자 청색 형광 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0057] 화학식 2



[0058]

[0059] 화학식 3

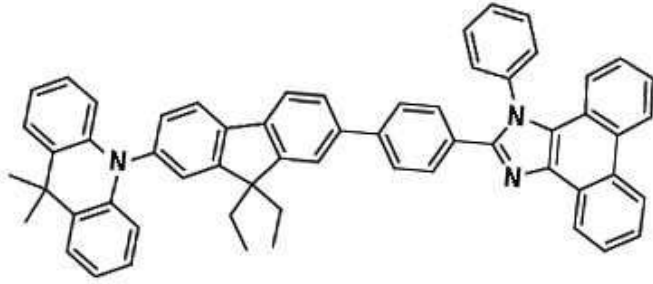


[0060]

[0061] (화학식 2 및 화학식 3에서 R_1 내지 R_4 , R_7 및 R_8 은 각각 화학식 1에서 정의된 것과 동일함; R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소, C_1 - C_{10} 알킬기, C_1 - C_{10} 알킬실릴기, 니트로기, -CN, 할로젠 또는 페닐기임)

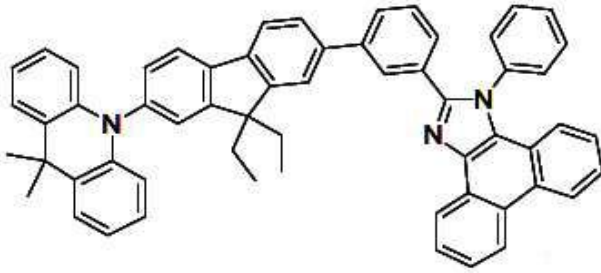
[0062] 하나의 구체적인 실시형태에서, 상기 화학식 1에서 R_1 및 R_2 는 각각 C_1 - C_{10} 알킬기이고, R_3 및 R_4 는 각각 C_1 - C_{10} 의 알킬기이며, R_5 는 페닐렌이고, R_6 는 페닐기일 수 있다. 이러한 화합물의 예로서는 하기 화학식 4로 표시되는 2-(4-(7-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole(이하, 본 명세서에서 AFpPPI라 함)이나, 하기 화학식 5로 표시되는 2-(3-(7-(9,9-dimethylacridin-10(9H)-yl)-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)-1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole(이하, 본 명세서에서 AFmPPI라 함)을 포함할 수 있다.

[0063] 화학식 4



[0064]

[0065] 화학식 5



[0066]

[0067] [발광다이오드 및 표시 장치]

[0068] 예를 들어 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 용액 공정이 가능한 발광 화합물은 우수한 열적 안정성(도 3a 및 도 3b 참조)을 보이고, 박막 상태는 물론이고, 유기용매에 용해되어 우수한 PL 특성을 가지기 때문에(도 4a 및 도 4b 참조), 용액 공정을 통하여 발광다이오드를 구성하는 하나 이상의 유기물층으로 도핑, 적용될 수 있다. 따라서 스핀 코팅, 블레이드 코팅, 롤-슬롯 코팅과 같은 용액 공정과 인쇄 공정을 적용할 수 있다. 액상의 소재를 사용하므로 공정이 간단하고, 저가의 장비를 활용할 수 있으며, 원하는 화소 영역에 대해서만 도핑이 가능하며 소재의 사용 효율을 향상시킬 수 있다.

[0069] 또한, 이들 발광 화합물은 청색 파장의 빛을 발생시킬 수 있으므로, 예를 들어 발광물질층의 청색 도펀트로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 트리플렛 에너지 값이 우수하기 때문에(도 6 참조), 녹색/적색 발광물질층의 인광 물질을 위한 바이폴라 호스트(bipolar host)로도 활용될 수 있다.

[0070] 더욱이, 본 발명의 화합물은 에너지 밴드 갭이 넓고(도 6 참조), 낮은 구동 전압에서 우수한 전류 밀도를 보이기 때문에(도 7 참조), 정공의 이동 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 발광 화합물은 유기발광다이오드 소자에서 녹색(G) 및 적색(R) 화소영역에서 정공주입층 및 정공수송층과 같은 다른 유기물층으로 이용될 수 있다.

[0071] 본 발명의 청색 형광 화합물을 적용한 유기발광다이오드 소자에 대한 일 실시형태를 도 1에 도시하였다. 도시한 것과 같이, 유기발광다이오드 소자(104, 도 2 참조)는 서로 마주보는 제 1 기판(101, 도 2 참조) 및 제 2 기판(102, 도 2 참조) 사이에 형성되어 있는 발광다이오드(E)를 포함한다.

[0072] 발광다이오드(E)는 양극 역할을 하는 제 1 전극(110), 음극 역할을 하는 제 2 전극(130) 및 상기 제 1 및 제 2 전극(110, 130) 사이에 형성되는 유기발광층(120)으로 이루어진다.

[0073] 상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)나 ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, SnO₂-Sb₂O₃ 등과 같은 혼합 금속 산화물이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 ITO이다. 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)으로 이루어진다.

[0074] 한편, 상기 유기발광층(120)은 적색, 녹색, 청색의 유기발광 패턴으로 이루어진다. 상기 유기발광층(120)은 발광 효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(hole injection layer; HTL) (121), 정공수송층(hole transporting layer; HIL) (122), 발광물질층(emitting material layer; EML) (123), 전자수송층(electron transporting layer)(124) 및 전자주입층(electron injection layer)(125)으로 이루어질 수 있다. 선택적인 실시형태에서, 유기발광층(120)은 단층 구조를 가질 수 있는데, 이 경우 유기발

광층(120)은 정공주입층(121), 정공수송층(122), 전자수송층(124), 전자주입층(125) 중에서 적어도 1개의 층을 포함하지 않을 수 있다.

[0075] 상기 정공주입층(121), 상기 정공수송층(122), 상기 발광물질층(123)중 적어도 하나의 유기물층에는 화학식 1 내지 5로 표시된 청색 형광 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 발광 화합물을 이용하여 유기물층, 예를 들어 정공주입층(121), 정공수송층(122) 및 발광물질층(123)을 형성할 때, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 롤투롤 코팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅 등이 적용될 수 있다. 용액 공정을 적용할 때, 본 발명의 발광 화합물은 클로로포름(CHCl_3), 톨루엔, 클로로벤젠(CB), 오르쏘-디클로로벤젠(ODCB) 등과 같은 유기용매에 용해될 수 있으므로, 이들 유기용매를 사용할 수 있다.

[0076] 다른 선택적인 실시형태에서, 본 발명의 발광 화합물이 아닌 다른 화합물이 정공주입층(121) 및/또는 정공수송층(122)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 정공주입층(121)에 사용될 수 있는 물질은, PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)-폴리(스티렌술포네이트))이나, 4,4',4''-트리스[메틸페닐(페닐)아미노]-트리페닐아민(m-MTDATA), 4,4',4''-트리스[1-나프틸(페닐)아미노]-트리페닐아민(1-TNATA) 등과 같은 방향족 아민류가 포함될 수 있다. 한편, 정공수송층(122)을 형성하기 위하여, 예를 들어 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-디페닐-4,4'-디아민(TPD)], N,N'-비스(1-나프틸)-N,N'-비페닐-[1,1'-비페닐]-,4,4'-디아민(TPB), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(NPB), 1,1'-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]사이클로헥산(TAPC), 4,4'-4-트리스(카바졸-9-일)-트리페닐아민(TCTA) 등의 소재가 상용될 수 있다.

[0077] 하나의 예시적인 실시형태에서, 본 발명의 발광 화합물이 발광물질층(123)의 호스트 물질로 사용될 경우에, 잘 알려져 있는 청색 도펀트가 약 1-30 중량부의 비율로 첨가되어 청색을 발광한다. 다른 선택적인 실시형태에서, 본 발명의 발광 화합물이 발광물질층(123)의 도펀트로 사용되는 경우, 본 발명의 발광 화합물이 발광물질층(123)에 1-30 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 이때, 상기 발광물질층(123)의 호스트로 사용되는 물질은 9,9'-(2,6-Pyridinediyl)di-3,1-phenylenebis-9H-carbazole(26DCzPPy), 4,4'-N,N'-디카바졸-비페닐(CBP), N,N'-디카바조일-3,5-벤젠(mCP), 폴리비닐카바졸(PVK), 폴리플루오렌 등의 물질을 사용할 수 있다.

[0078] 한편, 전자수송층(124)은 전자를 끌어당기는 화학 성분이 포함된 소재로 구성될 수 있는데, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄(Alq_3), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페탄트론린(DDPA), 4,7-디페닐-1,10-페탄트론린(bphen), 2-(4-비페닐)-5-페닐-1,3,4-옥사디아졸(PBD)과 같은 옥사졸 유도체, 또는 1,3,4-트리스[(3-페닐-6-트리플루오로메틸)퀴녹살린-2-일]벤젠(TPQ) 같은 퀴녹살린(quinoxaline) 유도체 등을 사용할 수 있다.

[0079] 아울러, 전자주입층(125)은 원활한 전자 주입을 유도하기 위한 것으로, LiF, BaF_2 , CsF 등과 같이 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 이온 형태가 사용될 수 있다.

[0080] 본 발명의 예시적인 실시형태에 따라 제조된 발광다이오드는 전류 밀도, 발광 특성이 우수하고 낮은 전압에서도 구동하며(도 7), EL 강도(도 8), 외부양자효율(EQE, 도 9) 및 발광 효율과 전압 효율이 우수하다(도 10 참조). 따라서 본 발명의 발광다이오드를 채택하여 유기발광다이오드 표시장치와 같은 표시장치에 적용될 수 있다. 도 2는 본 발명의 예시적인 실시형태에 따른 표시장치의 개략적인 단면도이다.

[0081] 도 2에 도시한 것과 같이, 표시장치(100)는 표시 영역(DR)과 표시 영역(DR) 주변에 비표시 영역(NDR)이 정의되어 있으며, 제 1 기관(101)과 제 2 기관(102)이 소정 간격 이격되어 마주하고 있다. 그 외에도, 표시장치(100)는 구동 박막트랜지스터(DTr)와, 구동 박막트랜지스터(DTr)를 덮는 평탄화층(149)과, 평탄화층(149) 상에 위치하며, 구동 박막트랜지스터(DTr)에 연결되는 발광다이오드(E)를 포함하는 발광다이오드 소자(104)를 포함한다.

[0082] 제 1 기관(101) 및/또는 제 2 기관(102)은 유리 또는 플렉서블(flexible) 플라스틱으로 형성될 수 있다. 제 1 기관(101)과 발광다이오드 소자(104)의 인캡슐레이션을 위하여, 제 2 기관(102)이 접착제 또는 증진성 실링재(170)를 통하여, 제 1 기관(101)에 합착된다. 구동 박막트랜지스터(DTr)는 반도체층(146)과, 게이트 전극(142)과, 소스 전극(152)과, 드레인 전극(154)를 포함한다.

[0083] 구체적으로, 유리 또는 플라스틱으로 이루어지는 제 1 기관(101) 상부에 반도체층(146)이 형성된다. 예를 들어, 반도체층(146)은 실리콘으로 이루어지며 중앙부의 채널을 이루는 액티브 영역(146a)과, 액티브 영역(146a)의 양측으로 고농도의 불순물이 도핑된 소스 및 드레인 영역(146b, 146c)으로 구성될 수 있다. 이와 달리, 반도체층(146)은 산화물 반도체 물질로 이루어질 수 있다. 이 경우, 반도체층(146) 하부에는 차광패턴(도시하지 않음)과 버퍼층(도시하지 않음)이 형성될 수 있으며, 차광패턴은 반도체층(146)으로 빛이 입사되는 것을 방지하여 반도체층(146)이 빛에 의해 열화되는 것을 방지한다.

- [0084] 반도체층(146) 상부에 절연 물질로 이루어진 게이트 절연막(144)이 제 1 기판(101) 전면에서 형성된다. 게이트 절연막(144)은 산화실리콘 또는 질화실리콘과 같은 무기절연물질로 이루어질 수 있다.
- [0085] 게이트 절연막(144) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 이루어진 게이트 전극(142)이 반도체층(146)의 중앙에 대응하여 형성된다. 또한, 게이트 절연막(144) 상부에는 게이트 배선(도시하지 않음)과 제 1 캐패시터 전극(도시하지 않음)이 형성될 수 있다. 게이트 배선은 제1방향을 따라 연장되고, 제1 캐패시터 전극은 게이트 전극(142)에 연결될 수 있다. 한편, 게이트 절연막(144)이 제 1 기판(101) 전면에서 형성되어 있으나, 게이트 절연막(144)은 게이트 전극(142)과 동일한 모양으로 패터닝될 수도 있다.
- [0086] 게이트전극(142) 상부에는 절연물질로 이루어진 층간 절연막(148)이 제 1 기판(101) 전면에서 형성된다. 층간 절연막(148)은 산화실리콘이나 질화실리콘과 같은 무기 절연물질로 형성되거나, 벤조사이클로부텐(benzocyclobutene)이나 포토 아크릴(photo-acryl)과 같은 유기 절연물질로 형성될 수 있다.
- [0087] 층간 절연막(148)은 반도체층(146)의 양측 상면을 노출하는 제 1 및 제 2 콘택홀(147a, 147b)을 갖는다. 제 1 및 제 2 콘택홀(147a, 147b)은 게이트 전극(142)의 양측에 게이트 전극(142)과 이격되어 위치한다. 여기서, 제 1 및 제 2 콘택홀(147a, 147b)은 게이트 절연막(144) 내에도 형성된다. 이와 달리, 게이트 절연막(144)이 게이트 전극(142)과 동일한 모양으로 패터닝될 경우, 제 1 및 제 2 콘택홀(147a, 147b)은 층간 절연막(148) 내에만 형성된다.
- [0088] 층간 절연막(148) 상부에는 금속과 같은 도전성 물질로 구성되는 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)이 형성된다. 또한, 층간 절연막(148) 상부에는 제 2 방향을 따라 연장되는 데이터 배선(도시하지 않음)과 전원 배선(도시하지 않음) 및 제 2 캐패시터 전극(도시하지 않음)이 형성될 수 있다.
- [0089] 소스 전극(152)과 드레인 전극(154)은 게이트 전극(142)을 중심으로 이격되어 위치하며, 각각 제 1 및 제 2 콘택홀(147a, 147b)을 통해 반도체층(146)의 양측과 접촉한다. 도시하지 않았지만, 데이터 배선은 제 2 방향을 따라 연장되고 게이트 배선과 교차하여 화소영역을 정의하며, 고전위 전압을 공급하는 전원 배선은 데이터 배선과 이격되어 위치한다. 제 2 캐패시터 전극은 드레인 전극(154)과 연결되고 제 1 캐패시터 전극과 중첩함으로써, 제 1 및 제 2 캐패시터 전극 사이의 층간 절연막(148)을 유전체층으로 하여 스토리지 캐패시터를 이룬다.
- [0090] 한편, 반도체층(146)과, 게이트전극(142), 소스 전극(152), 드레인전극(154)은 구동 박막트랜지스터(DTr)를 이루는데, 구동 박막트랜지스터(DTr)는 반도체층(146)의 상부에 게이트 전극(142), 소스 전극(152) 및 드레인 전극(154)이 위치하는 코플라나(coplanar) 구조를 가진다.
- [0091] 이와 달리, 구동 박막트랜지스터(DTr)는 반도체층의 하부에 게이트 전극이 위치하고 반도체층의 상부에 소스 전극과 드레인 전극이 위치하는 역 스테거드(inverted staggered) 구조를 가질 수 있다. 이 경우, 반도체층은 비정질 실리콘으로 이루어질 수 있다.
- [0092] 또한, 구동 박막트랜지스터(DTr)와 실질적으로 동일한 구조의 스위칭 박막트랜지스터(미도시)가 제 1 기판(101) 상에 더 형성된다. 구동 박막트랜지스터(DTr)의 게이트 전극(142)은 스위칭 박막트랜지스터(미도시)의 드레인 전극(도시하지 않음)에 연결되고 구동 박막트랜지스터(DTr)의 소스 전극(152)은 전원 배선(도시하지 않음)에 연결된다. 또한, 스위칭 박막트랜지스터(미도시)의 게이트 전극(도시하지 않음)과 소스 전극(도시하지 않음)은 게이트 배선 및 데이터 배선과 각각 연결된다.
- [0093] 소스 전극(152)과 드레인 전극(154) 상부에는 평탄화층(149)이 제 1 기판(101) 전면에서 형성된다. 평탄화층(149)은 상면이 평탄하며, 구동 박막트랜지스터(DTr)의 드레인 전극(154)을 노출하는 드레인 콘택홀(156)을 갖는다. 여기서, 드레인 콘택홀(156)은 제 2 콘택홀(147b)과 이격된 것으로 도시하였으나, 제 2 콘택홀(147b) 바로 위에 형성될 수도 있다.
- [0094] 발광다이오드 소자(104)를 구성하는 발광다이오드(E)는 평탄화층(149) 상에 위치하며 구동 박막트랜지스터(DTr)의 드레인 전극(154)에 연결되는 제 1 전극(110)과, 제 1 전극(110) 상에 순차 적층되는 유기발광층(120) 및 제 2 전극(130)을 포함한다.
- [0095] 전술한 바와 같이, 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 큰 물질로 이루어져 양극 역할을 하고, 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 작은 물질로 이루어져 음극 역할을 할 수 있다. 또한, 유기발광층(120)은, 전술한 화학식 1 내지 5로 표시되는 청색 형광 화합물을 포함하여 이루어진다. 예를 들어, 유기발광층(120)이 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공주입층(도 5의 121), 정공수송층(도 5의 122), 발광물질층(도 5의 123), 전자수송층(도 5의 124) 및 전자주입층(도 5의 125)으로 이루어지는 경우, 상기 발광물질층(123)이 상기 화학식 1

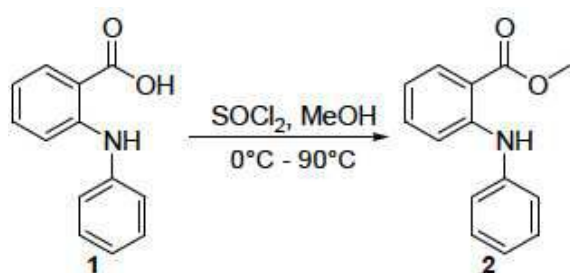
내지 5로 표시되는 형광 화합물을 도펀트로 포함하여 이루어지고 청색을 발광하게 된다.

[0096] 한편, 제 1 전극(110)은 각각의 화소영역별로 형성되는데, 각 화소영역 별로 형성된 제 1 전극(110) 사이에는 뱅크층(bank, 158)이 위치한다. 뱅크층(253)은 유기 절연막 형태일 수 있다.

[0097] 또한, 상기 발광다이오드(E)를 덮는 제 2 기판, 즉 인캡슐레이션(encapsulation) 기판(102)이 상기 제 1 기판(101)과 합착될 수 있다. 이때, 상기 인캡슐레이션 기판(102)과 상기 발광다이오드(E) 사이에는 이들 기판을 합착시키며 상기 발광다이오드(E)로 수분이나 산소가 침투하는 것을 방지하는 베리어층(160)이 형성될 수 있다. 이와 같은 발광다이오드와 표시장치는, 영상표시장치 또는 조명장치와 같은 다양한 전자기기에 이용될 수 있다.

[0098] 이하, 예시적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되는 것은 아니다.

[0099] **합성예 1: Methyl 2-(phenylamino)benzoate (2)의 합성**

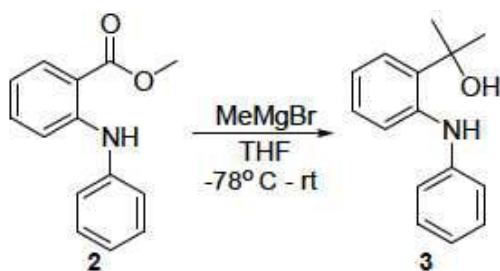


[0100]

[0101] 100 mL 삼구 플라스크에 2-(phenylamino)benzoic acid (10 g, 46.8 mmol)을 methanol (200 mL)에 녹이고 SOCl₂ 8.5 mL(117.2 mmol)를 0°C에서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 12시간 동안 환류시킨 후, 반응을 종결하고 반응혼합물을 cold water에 부으면 고체가 생성이 되고 다시 water로 세척하였다. 생성된 고체는 다시 methylene chloride(MC)에 녹인 후 NaHCO₃ 수용액으로 세척을 하고 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거한 후 용매를 진공 증류로 제거하게 되면 노란색의 생성물 액체를 얻을 수 있다 (수율: 9.6 g, 90%).

[0102] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 9.48 (s, 1H), 7.99-7.95 (m, 1H), 7.37-7.24 (m, 6H), 7.12-7.07 (m, 1H), 6.76-6.71 (m, 1H), 3.90 (s, 3H).

[0103] **합성예 2: 2-(2-(Phenylamino)phenyl)propan-2-ol (3)의 합성**

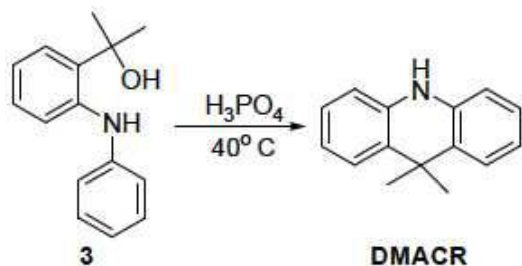


[0104]

[0105] 300 mL 삼구플라스크에 합성예 1에서 합성된 methyl 2-(phenylamino)benzoate(5.0 g, 22.0 mmol)을 THF (75 mL)에 녹인 후 CH₃MgBr (3.0 M in ether) (33.7 mL, 101.2 mmol)을 -78°C에서 천천히 첨가하게 되면 반응혼합물은 orange색에서 brown색으로 변하게 되며, 최종적으로 yellow의 색상을 나타낸다. 반응 혼합물을 상온으로 유지하면서 12시간 반응을 진행하고 반응을 종결하기 위하여 cold water에 부었다. Ethyl acetate (EA)로 유기물층을 분리한 후 다시 water와 brine solution으로 세척한 후 최종적으로 유기층을 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거한 후 유기용매를 진공 증류하게 되면 brown 색상을 나타내는 액체 생성물을 합성할 수 있다 (수율: 4.85 g, 97%).

[0106] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.47 (s, 1H), 7.22-7.12 (m, 5H), 6.97 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 6.84-6.79 (m, 2H), 5.78 (s, 1H), 1.49 (s, 6H).

[0107] **합성예 3: 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridine (DMACR)의 합성**

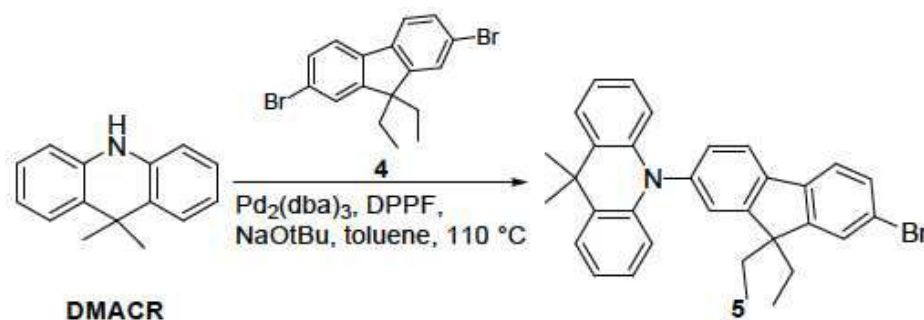


[0108]

[0109] 150 mL 삼구플라스크에 polyphosphoric acid(PPA, 60 mL)를 합성예 2에서 합성한 2-(2-(phenylamino)phenyl)propan-2-ol (3.0 g, 13.2 mmol)에 첨가한 후 35°C에서 12시간 동안 교반하였다. 반응을 종결하기 위하여 반응혼합물을 water에 넣고 중화를 시키게 되면 고체가 생성되며 여과를 하게 되고 다시 MC에 녹인 후 다시 NaHCO₃ 수용액으로 중화를 시킨 후 water와 brine 용액으로 세척하였다. 최종적으로 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거한 후 진공증류를 하게 되면 생성물이 형성되고 EA/hexane (0.5:9.5)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리를 하게 되면 흰색의 고체 생성물을 얻을 수 있다(수율: 2.70 g, 98%).

[0110] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.40 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.12 (t, J = 9 Hz, 2H), 6.94 (t, J = 9 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.14 (bs, 1H), 1.60 (s, 6H).

[0111] **합성예 4: 10-(7-Bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (5)의 합성**

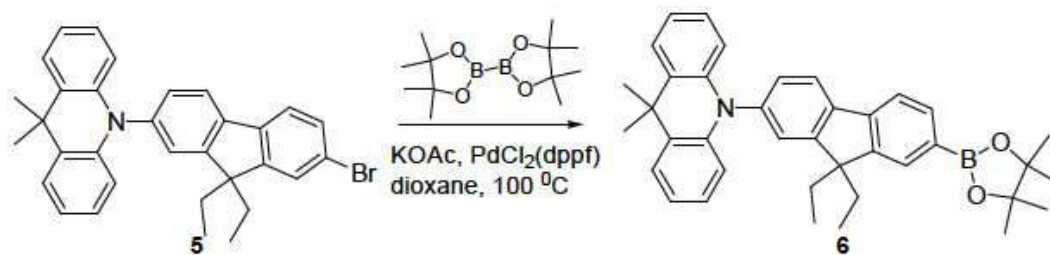


[0112]

[0113] 150 mL 삼구플라스크에 합성예 3에서 합성한 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (DMACR, 1.00 g, 4.78 mmol)을 toluene (30 mL)에 녹인 후 sodium tert-butoxide (1.14 g, 11.95 mmol)와 2,7-dibromo-9,9-diethyl-9H-fluorene compound (4.54 g, 11.95 mmol)을 첨가하였다. 반응혼합물을 argon 분위기로 30분 동안 환류를 시킨 후 tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)(Pd₂(dba)₃, 88 mg, 0.095 mmol)과 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (DPPF, 106 mg, 0.191 mmol)을 첨가하였다. 반응혼합물을 110°C에서 12시간 동안 교반을 한 후 반응을 종결하기 위하여 EA와 water를 첨가하였다. 이렇게 하여 유기물층을 분리 한 후 다시 water과 brine 용액으로 세척을 한 후 다시 유기물층을 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거한 후 진공증류로 용매를 제거하였다. 생성된 화합물은 EA/hexane (0.1:9.9)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리를 하게 되면 흰색의 고체 생성물을 얻을 수 있다(수율: 1.70 g, 71%).

[0114] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.92 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.65-7.62 (m, 1H), 7.54-7.47 (m, 4H), 7.38-7.25 (m, 2H), 6.95-6.92 (m, 4H), 6.33-6.30 (m, 2H), 2.04-2.01 (m, 4H), 1.73 (s, 6H), 0.38 (t, J = 7.5 Hz, 6H).

[0115] **합성예 5: 10-(9,9-Diethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (6)의 합성**



[0116]

[0117]

150 mL 삼구플라스크에 합성에 4에서 합성한 10-(7-bromo-9,9-diethyl-9H-fluoren-2-yl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine (2.30 g, 4.52 mmol)를 dioxane (50 mL)에 녹인 후 bis(pinacolato) diboron (1.40 g, 5.43 mmol)과 potassium acetate (1.10 g, 11.31 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 argon 분위기로 30분 동안 환류한 후 PdCl₂(dppf) (165 mg, 0.23 mmol)을 첨가한 후 100℃에서 12시간 동안 반응을 진행하였다. 반응을 종결하기 위하여 1,4-dioxane 용매를 제거하고 EA와 water을 첨가하였다. 유기물층을 분리한 후 무수 Na₂SO₄로 수분을 제거한 후 유기물층을 진공증류로 제거한 후 EA/hexane (0.5:9.5)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 생성물을 정제하게 되면 흰색의 고체를 얻을 수 있다(수율: 1.50 g, 60%).

[0118]

¹H NMR (300 MHz, CDC13, δ): 7.97 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.87-7.85 (m, 1H), 7.78-7.76 (m, 2H), 7.47 (dd, J = 6.9 Hz, J = 1.8 Hz, 2H), 7.29-7.25 (m, 2H), 6.99-6.90 (m, 4H), 6.32 (dd, J = 8.1 Hz, J = 1.8 Hz, 2H), 2.13-1.99 (m, 4H), 1.72 (s, 6H), 1.40 (s, 12H), 0.35 (t, J = 7.5 Hz, 6H).

[0119]

합성예 6: 2-(4-Bromophenyl)-1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole (Br-p-PPI)의 합성

[0120]

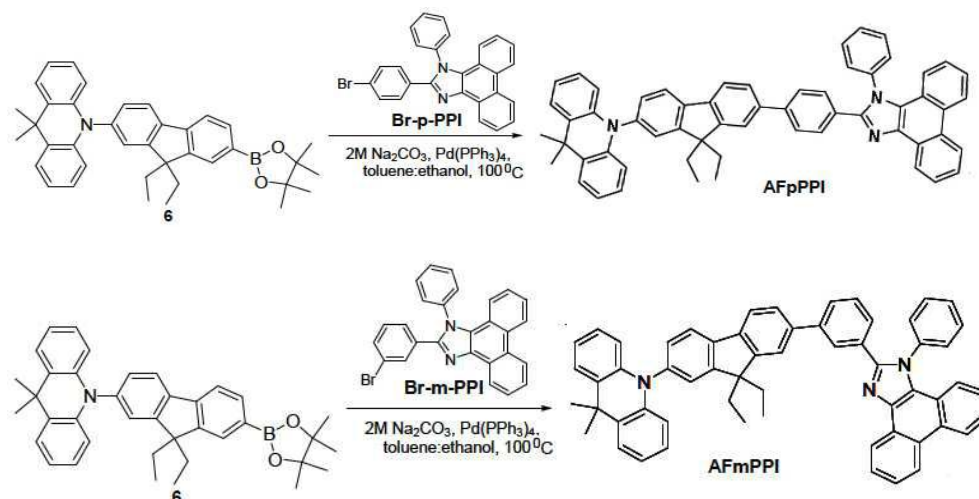
100 mL 삼구플라스크에 9,10-phenanthrenequinone (0.50 g, 2.40 mmol), 4-bromo benzaldehyde (0.44 g, 2.40 mmol), aniline (0.26 mL, 2.88 mmol)과 ammonium acetate (1.84 g, 24 mmol)를 glacial acetic acid (10 mL)에 녹이고 12시간 동안 환류시킨다. 반응을 종결하기 위하여 반응혼합물을 상온으로 냉각시킨 후 methanol (200 mL)에 붓는다. 생성된 고체는 여과 후 다시 methanol로 세척한 후 진공오븐에서 건조하게 되면 높은 수율로 Br-p-PPI를 합성할 수 있다.

[0121]

2-(3-Bromophenyl)-1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole (Br-m-PPI)은 Br-p-PPI의 합성과 유사하게 4-bromo benzaldehyde 대신에 3-bromo benzaldehyde를 사용하여 합성할 수 있다.

[0122]

합성예 7: AFpPPI와 AFmPPI의 합성



[0123]

[0124]

AFpPPI와 AFmPPI는 다음과 같은 방법으로 합성할 수 있다.

[0125]

[0126]

100 mL 삼구플라스크에 합성에 5에서 합성한 화합물 6 (0.50 g, 0.90 mmol)와, 합성에 6에서 합성한 Br-pPPI 또는 Br-mPPI(0.49 g, 1.08 mmol)와, 2M Na₂CO₃ (5.0 mL)를 toluene/ethanol (15/5 mL)에 녹인 후 반응혼합물을 argon 분위기로 30분 동안 환류한 후Pd(PPh₃)₄ (42 mg, 0.04 mmol)을 첨가한 후 질소분위기에서 100℃로 12시간 동안 환류시킨다. 반응을 종결한 후 유기물층을 분리한 후 brine 용액으로 (2×50 mL) 세척을 한다. 유기

물층은 무수 Na_2SO_4 로 수분을 제거한 후 EA/hexane (0.5:9.5 to 1:9)을 전개용매로 사용하여 column chromatography로 분리를 한 후 다시 ethanol로 재결정을 하면 각각 AFpPPI와 AFmPPI를 86% (0.60 g)와 63% (0.45 g)의 수율로 얻을 수 있다.

[0127] AFpPPI - ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.94 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.76 (dd, J = 8.1 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.82-7.47 (m, 17H), 7.29-7.18 (m, 3H), 7.00-6.91 (m, 4H), 6.35 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 2.09-2.05 (m, 4H), 1.73 (s, 6H), 0.42 (t, J = 6.9 Hz, 6H).

[0128] AFmPPI - ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 8.94 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.76 (dd, J = 8.1 Hz, 2H), 7.98-7.95 (m, 1H), 7.84-7.64 (m, 11H), 7.56-7.42 (m, 6H), 7.35-7.22 (m, 4H), 7.01-6.92 (m, 4H), 6.36 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 2.11-2.08 (m, 4H), 1.74 (s, 6H), 0.43 (t, J = 5.1 Hz, 6H).

[0129] 실시예 1: AFpPPI와 AFmPPI의 열적 안정성

[0130] 본 발명의 합성예에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI의 열적 안정성을 알아보기 위하여 TGA 분석과, DSC 분석을 수행하였다. 결과는 도 3a 및 도 3b에 도시되어 있다. 5%의 분해가 진행되는 온도가 AFpPPI와 AFmPPI의 경우 각각 447°C와 454°C로 매우 열적으로 안정한 화합물임을 알 수 있다.

[0131] 실시예 2: AFpPPI와 AFmPPI의 UV-visible 및 Photoluminescence (PL) 스펙트럼 측정

[0132] 본 발명의 합성예에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI를 클로로포름에 용해시킨 상태 및 박막 상태에서 Shimadzu UV-3100 spectrometer를 사용하여 UV-visible 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 도 4a 및 도 4b는 본 발명에서 합성된 청색 형광 화합물의 UV-visible 흡수 스펙트럼 및 PL 측정 결과를 도시한 그래프로서 AFpPPI와 AFmPPI의 경우 최대 흡수 피크가 264 nm 와 263 nm에서 측정되고 있음을 알 수 있다. 또한 AFpPPI와 AFmPPI를 클로로포름에 용해시킨 상태에서 Hitachi F-4500으로 PL을 측정하였다. 각각의 청색 형광 화합물에서 측정된 UV 최대 흡수파장을 여기 파장으로 하여 PL을 측정하였다. 도 4a 및 도 4b에 도시된 것과 같이, 본 발명에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI는 각각 436 nm와 431 nm 에서 최대의 발광 피크가 형성되어 순수한 청색의 발광색을 나타냄을 알 수 있다. 하기 표 1은 본 발명에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI의 광학, 전기화학 및 열적 특성을 표시하였다.

표 1

Compound	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)(a)	$\lambda_{\text{max, abs}}$ (nm)(b)	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)(c)	$\lambda_{\text{max, em}}$ (nm)(d)	E_g^{opt} (eV)(e)	HOMO/LUMO (eV)(f)	T_g (°C)(g)	T_d (°C)(h)	Φ_f (i)
AFpPPI	264, 338	266, 347	436	438	3.1	5.34/2.24	175	447	0.98
AFmPPI	263, 316	266, 317	431	417	3.3	5.34/2.04	160	454	0.89

(a) The UV-Visible spectra were measured in CHCl_3 solution; (b) The UV-Visible spectra were measured in film. (c) PL spectra were measured in CHCl_3 solution; (d) PL spectra were measured in film. (e) Optical band gap (E_g^{opt}), calculated from the onset of UV-Vis spectra, $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda$. (f) HOMO values were determined by the onset of oxidation potentials, and LUMO values were calculated from HOMO values and band-gaps (E_g): $E_{\text{LUMO}} = E_g + E_{\text{HOMO}}$. (g) Obtained from TGA measurements. (h) Fluorescence quantum yields measured in cyclohexane using 9,10-diphenylanthracene as a standard ($\Phi_f = 0.90$ in cyclohexane).

[0133]

[0134] 실시예 3: 청색형광 물질인 AFpPPI와 AFmPPI를 이용한 유기전계 발광소자의 제작

[0135] 본 발명의 합성예에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI를 발광층의 발광물질로 사용하여 통상적인 방법에 따라 유기전계 발광소자를 제작하였다. 유기전계 발광소자를 제작하기 위하여 유리 기판에 ITO로 코팅한 투명 전극 기판을 깨끗이 세정한 후 감광성 수지와 식각액을 이용하여 미세가공 공정을 이용하여 애노드를 형성한 후 다시 깨끗이 세정하였다. 정공주입층으로 PEDOT:PSS 약 40 nm의 두께로 스핀코팅으로 박막을 형성하였다. 또한 발광효율을 향상시키기 위하여 정공수송층으로 TAPC를 10 nm 두께로 진공 증착하여 소자의 특성을 비교하였다. 발광층의 발광 물질로는 본 발명의 실시예에서 합성된 청색 형광 화합물인 AFpPPI와 AFmPPI를 사용하였으며 스핀코팅으로 50 nm의 두께로 발광층을 형성하였다. 그리고 전자수송층으로 TPBi를 20 nm의 두께로 진공 증착 하였다. 그리고 전자주입층인 LiF를 진공 증착으로 박막을 순차적으로 형성한 후 캐소드인 Al 전극을 형성시켜서 유기전계 발광소자를 제작하였다. 진공 증착을 위한 진공도는 4×10^{-6} torr 이하로 유지하면서 증착시켜 박

막을 형성하였다. 증착시 막 두께 및 막의 성장속도는 crystal sensor를 이용하여 조절하였고 발광면적은 4 mm² 이고 구동전압은 직류전압으로 forward bias voltage를 사용하였다.

[0136] 도 5는 본 발명에 적용된 유기전계 발광소자의 구조와 정공주입층, 정공수송층, 발광층 및 전자수송층 등의 에너지 준위를 나타내었으며, 도 6은 각각의 물질에 따른 에너지 준위를 나타내고 있다.

[0137] **실시예 4: 발광다이오드 소자의 발광 특성 측정**

[0138] 본 실시예에서는 실시예 3에서 제작된 유기전계 발광소자에 대한 발광 특성을 통상적인 방법을 이용하여 측정하였다. 도 7은 소자에 전압을 인가하였을 때의 휘도-전류밀도 특성을, 도 8은 EL(electroluminescence) 강도, 도 9는 외부양자효율(EQE), 도 10은 발광 효율 및 전압 효율을 측정한 결과를 도시하고 있다. 도시된 것과 같이, 본 발명에 따라 제작된 소자는 451 nm와 419 nm에서 청색 파장 영역에서 최대의 전기발광 스펙트럼을 나타내었으며 전류 밀도가 증가함에 따라 발광휘도가 증가하는 전형적인 다이오드 특성을 나타내었다. 최대의 발광휘도는 360 cd/m² 이며, 최대 외부양자효율 2.50%로 관측되었고, 특히 색좌표가 (0.157,0.125)와 (0.178,0.119)로 기존의 알려진 청색 발광보다도 월등히 blue-shift된 색순도가 향상된 순수 청색의 발광색을 나타내었다. 표 2에서 본 실시예에 따라 측정된 발광다이오드 소자의 물성을 정리하였다.

표 2

	Voltage (V)	Luminance(cd/m ²)		EL _{max} (nm)	CIE (x,y)	
	Turn-on	Max.		At 30 mA/cm ²	At 30 mA/cm ²	
AFpPPI	4.79	1538		456	(0.148,0.109)	
AFmPPI	7.2	459		417	(0.157,0.063)	
	E.Q.E (%)		Luminance efficiency (cd/A)		Power efficiency (lm/W)	
	Max.	At 300 cd/m ²	Max.	At 30 mA/cm ²	Max.	At 30 mA/cm ²
AFpPPI	5.671	5.056	5.389	4.925	2.205	1.835
AFmPPI	1.481	1.002	0.671	0.645	0.263	0.245

[0139]

[0140] 상기에서는 본 발명의 예시적인 실시형태 및 실시예에 기초하여 본 발명을 설명하였으나, 본 발명이 전술한 실시형태 및 실시예에 기재된 기술사상으로 한정되지 않는다. 오히려, 통상의 기술자라면 전술한 실시형태 및 실시형태를 토대로 다양한 변형과 변경을 용이하게 추고할 수 있다. 하지만, 그러한 변형과 변경은 모두 본 발명의 권리범위에 속한다는 사실은 첨부하는 청구의 범위를 통하여 더욱 분명해질 것이다.

부호의 설명

[0141] 100: 표시장치 101: 제 1 기관(베이스 기관)

102: 제 2 기관(인캡슐레이션 기관)

110: 제 1 전극 120: 유기발광층

121: 정공주입층 122: 정공수송층

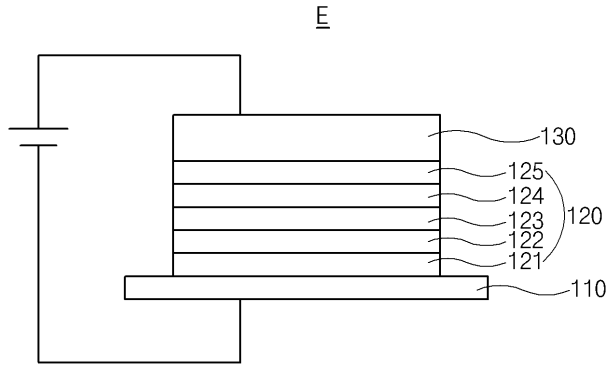
123: 발광물질층 124: 전자수송층

125: 전자주입층 130: 제 2 전극

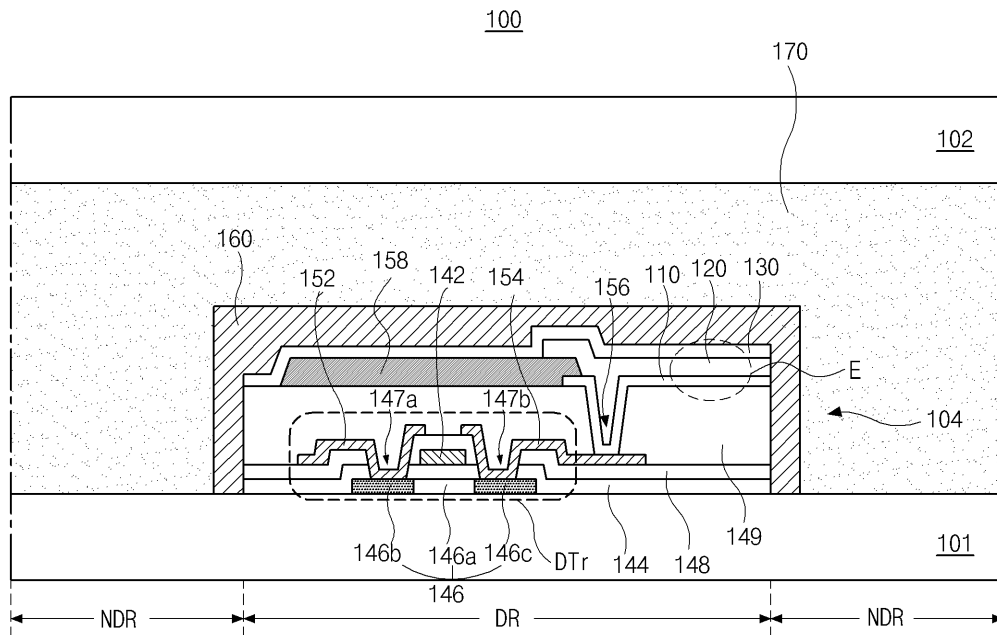
DTr: 구동 박막트랜지스터 E: 유기발광다이오드

도면

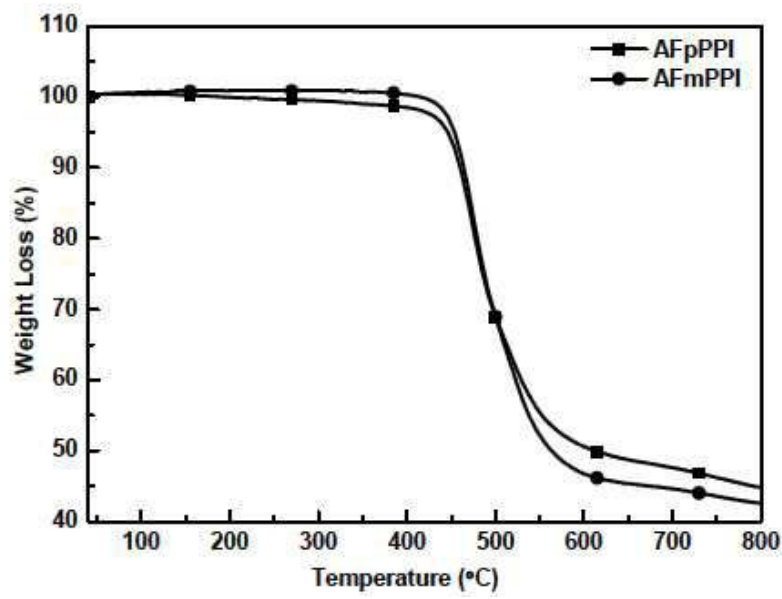
도면1



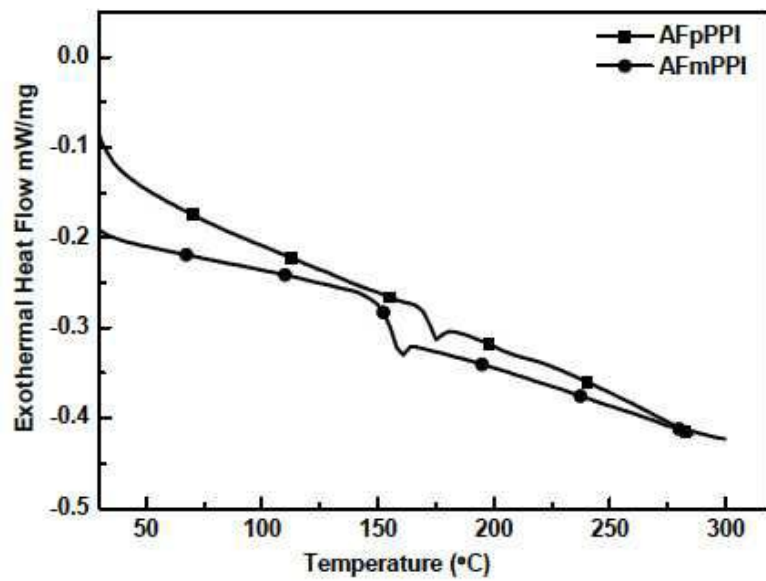
도면2



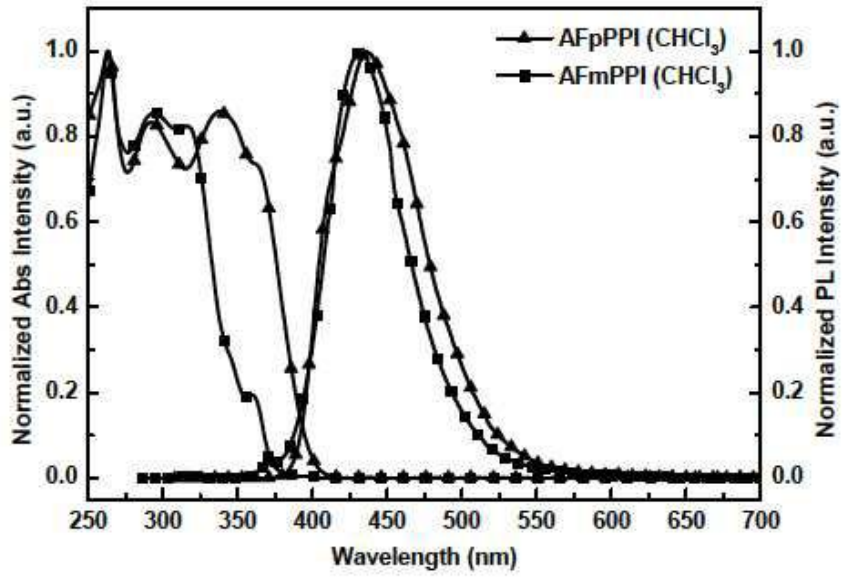
도면3a



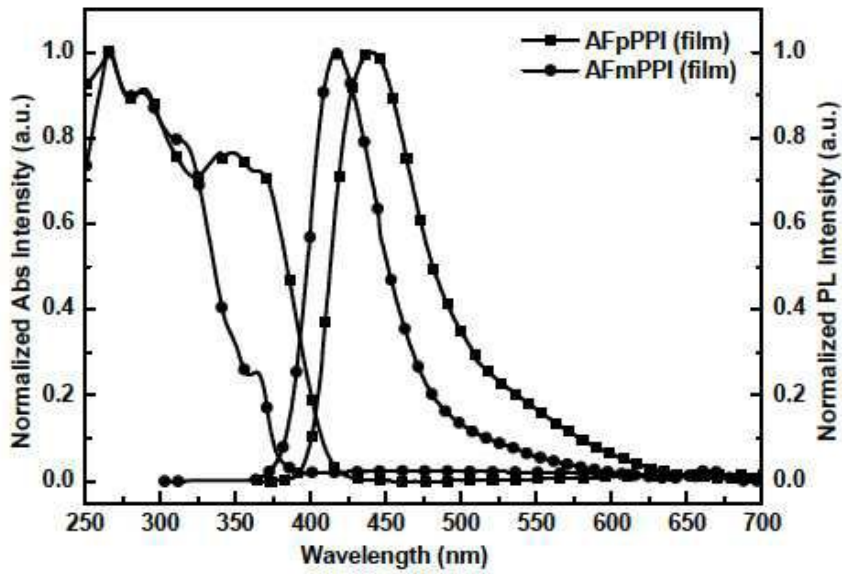
도면3b



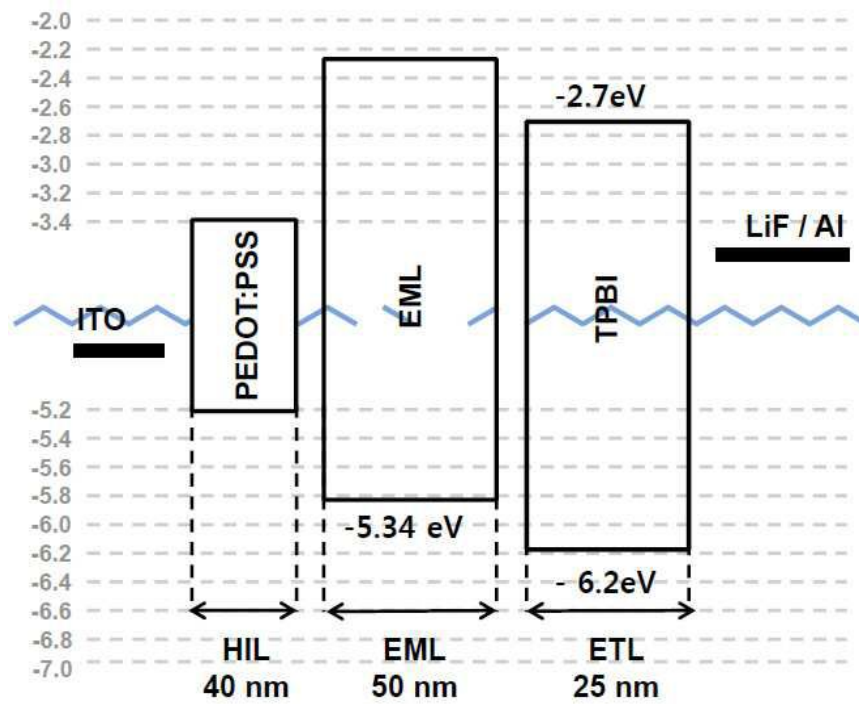
도면4a



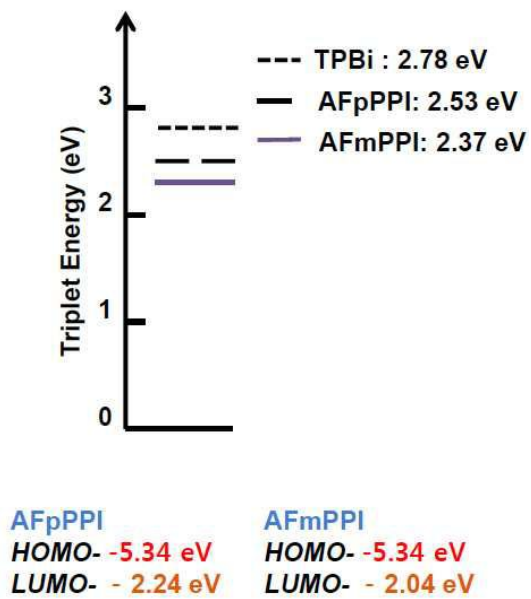
도면4b



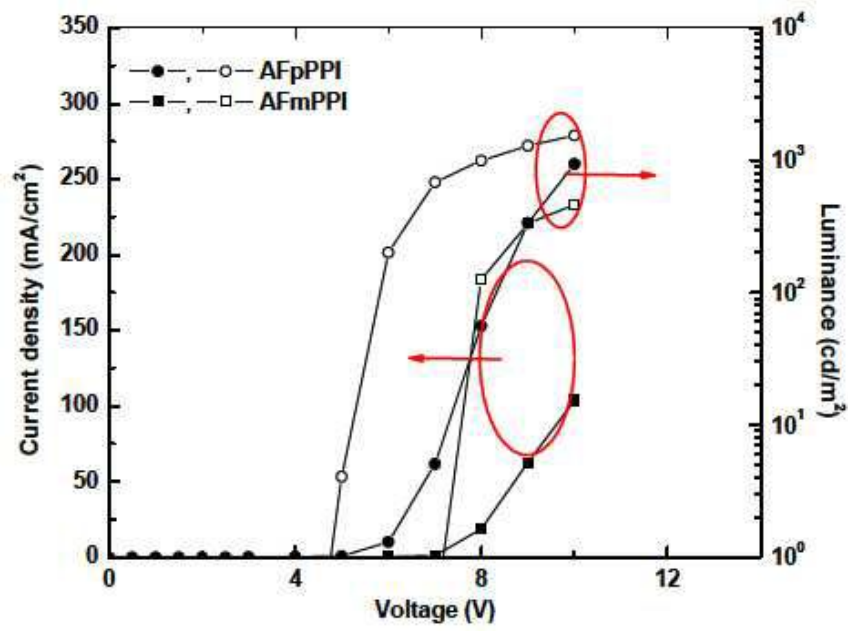
도면5



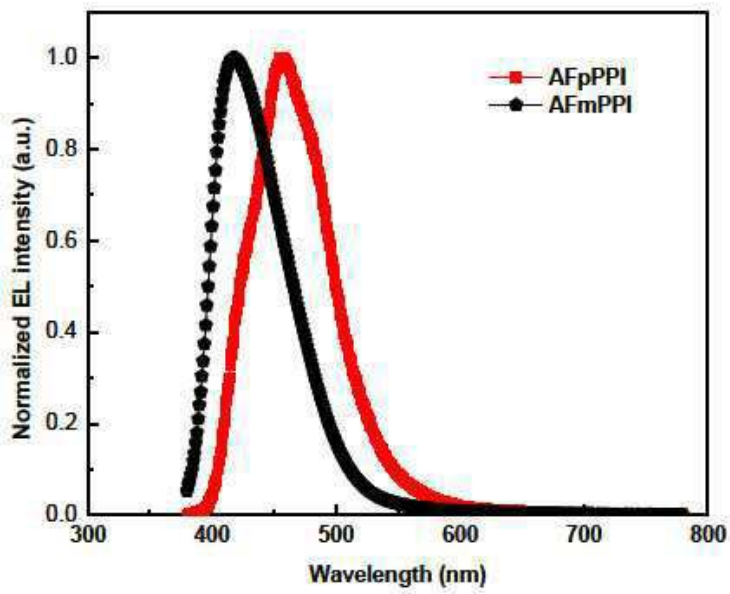
도면6



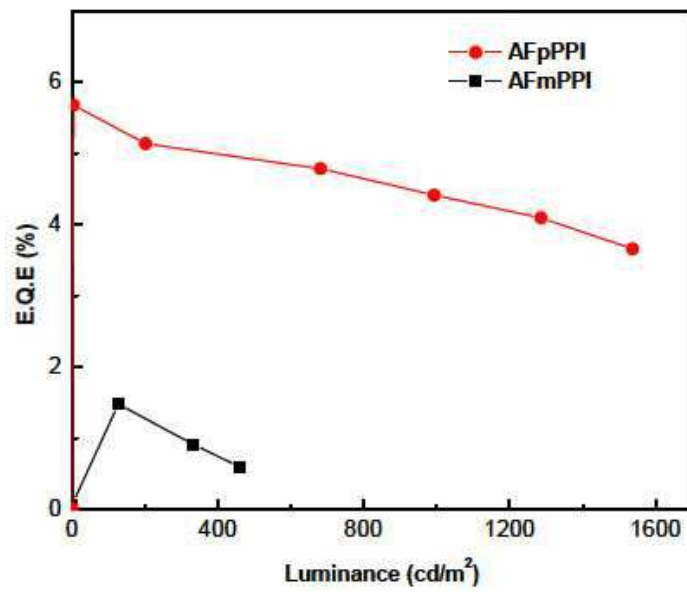
도면7



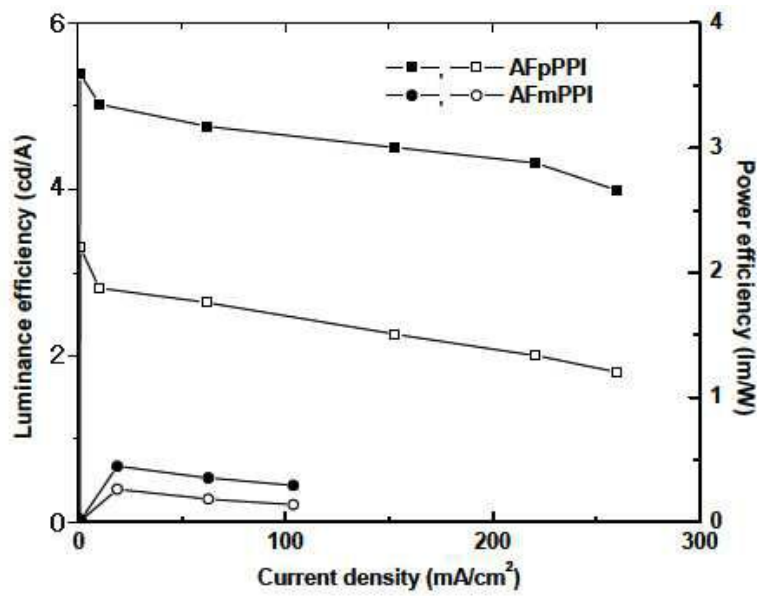
도면8



도면9



도면10



专利名称(译)	标题：能够溶液处理的低分子量发光化合物，包括发光化合物的发光二极管，以及显示装置		
公开(公告)号	KR1020170064180A	公开(公告)日	2017-06-09
申请号	KR1020150169547	申请日	2015-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	乐金显示有限公司 釜山NAT UNIV UNIV IND合作FOUND		
申请(专利权)人(译)	LG显示器有限公司 부산대학교산학협력단		
[标]发明人	YU YOUNG JUN 유영준 SHIN HYUN HO 신현호 LEE HAK MIN 이학민 JIN SUNG HO 진성호		
发明人	유영준 신현호 이학민 진성호		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1044 H01L51/0067 H01L51/0071		
其他公开文献	KR101802855B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及能够进行溶液处理的低分子发光化合物，将发光化合物应用于器件的有机层的有机发光二极管装置，以及有机发光二极管显示装置。根据本发明，发光化合物可以通过溶液工艺应用于器件，由于改善的色纯度而能够产生深蓝色，并且确保优异的发光性能，例如发光效率。

