(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 8 월 6 일 (06.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/159274 A1

(51) 국제특허분류:
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/001459

(22) 국제출원일: 2020 년 1 월 31 일 (31.01.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0013443 2019 년 2 월 1 일 (01.02.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 **(LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김지혜 **(KIM, Ji Hye)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍성길 **(HONG, Sung Kil)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 천민승 **(CHUN, Minseung)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허동욱 **(HEO, Dong Uk)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김연환 **(KIM, Yeon Hwan)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서상덕 **(SUH, Sang Duk)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 **(YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

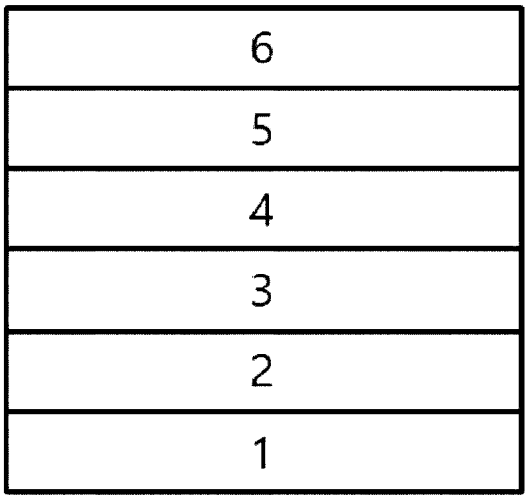
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 발명의 명칭: 유기 발광 소자



(57) Abstract: The present invention provides an organic light-emitting element having superb balance between light-emitting efficiency and lifespan.

(57) 요약서: 본 발명은 발광 효율 및 수명 간의 밸런스가 우수한 유기 발광 소자를 제공한다.

WO 2020/159274 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 발광 소자

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 2월 1일자 한국 특허 출원 제10-2019-0013443호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 발광 효율 및 수명 간의 밸런스가 우수한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[5] 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다. 유기 발광 현상을 이용하는 유기 발광 소자는 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답 시간을 가지며, 휘도, 구동 전압 및 응답 속도 특성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[6]

[7] 유기 발광 소자는 일반적으로 양극과 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 유기물 층을 포함하는 구조를 가진다. 상기 유기물 층은 유기 발광 소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다. 이러한 유기 발광 소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공이, 음극에서는 전자가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 다시 바닥상태로 떨어질 때 빛이 나게 된다.

[8]

[9] 상기와 같은 유기 발광 소자에 사용되는 유기물에 대하여 새로운 재료의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 0001) 한국특허 공개번호 제10-2000-0051826호

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 발광 효율 및 수명 간의 밸런스가 우수한 유기 발광 소자에 관한 것이다.

과제 해결 수단

[15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는,

[16] 양극;

[17] 상기 양극에 대향하여 구비된 음극;

[18] 상기 양극과 음극 사이에 구비된 발광층;

[19] 상기 양극과 발광층 사이에 구비된 정공수송층; 및

[20] 상기 발광층과 음극 사이에 구비된 전자수송층을 포함하고,

[21] 상기 전자수송층은 금속 착체 화합물 및 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)가 1.2 내지 1.65인 전자수송물질을 포함하고,

[22] 상기 불균일 전자전달속도상수(K)는 하기 수학식 1로 계산되는,

[23] 유기 발광 소자:

[24] [수학식 1]

[25]
$$K = \frac{k_d + k_a}{2}$$

[26] 상기 수학식 1에서,

[27] k_d(donating k)는 전자공여속도상수(electron donating rate constant)이고, k_a(accepting k)는 전자수용속도상수(electron accepting rate constant)이다.

발명의 효과

[28] 상술한 유기 발광 소자는 특정 범위의 불균일 전자전달속도상수(K) 값을 갖는 전자수송물질을 포함하는 전자수송층을 포함하여, 우수한 발광 효율 및 수명 간의 밸런스를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 기판(1), 양극(2), 정공수송층(3), 발광층(4), 전자수송층(5) 및 음극(6)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

[30] 도 2는 기판(1), 양극(2), 정공주입층(7), 정공수송층(3), 전자차단층(8), 발광층(4), 정공차단층(9), 전자수송층(5), 전자주입층(10) 및 음극(6)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다.

[31] 도 3은 화합물 ETM 1의 순환전압전류법에 따른 C-V(Current-Potential) 그래프를 나타낸 것이다.

[32] 도 4는 화합물 ETM 1의 C-V 그래프의 산화 피크로부터 얻은 주사 속도(V/s)에 대한 산화 피크 전위(E_{pa})의 그래프를 나타낸 것이다.

[33] 도 5는 화합물 ETM 1의 ln(v)에 대한 산화 피크 전위(E_{pa})의 그래프를 나타낸 것이다.

[34] 도 6은 화합물 ETM 1의 C-V 그래프의 환원 피크로부터 얻은 주사 속도(V/s)에 대한 환원 피크 전위(E_{pc})의 그래프를 나타낸 것이다.

[35] 도 7은 화합물 ETM 1의 ln(v)에 대한 환원 피크 전위(E_{pc})의 그래프를 나타낸

것이다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다.

[38] 본 명세서에서,  는 다른 치환기에 연결되는 결합을 의미한다.

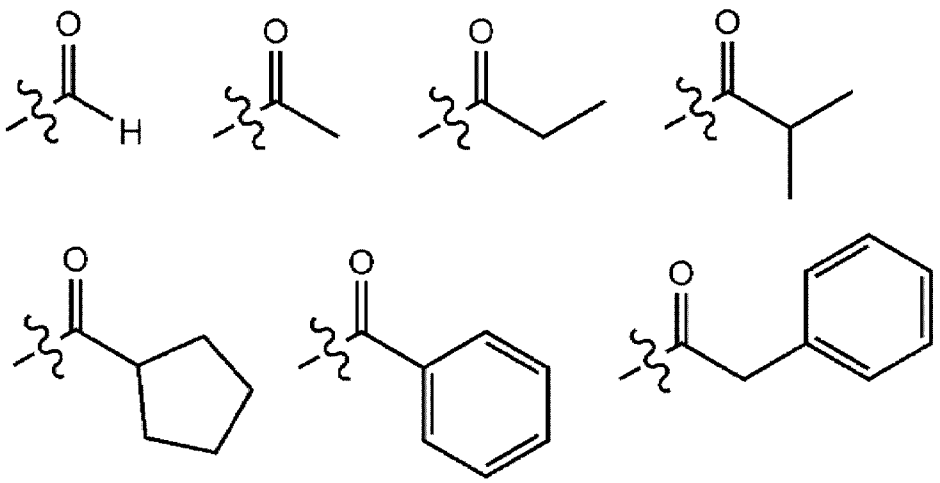
[39]

[40] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된" 이라는 용어는 중수소; 할로겐기; 시아노기; 니트로기; 히드록시기; 카보닐기; 에스테르기; 이미드기; 아미노기; 포스핀옥사이드기; 알콕시기; 아릴옥시기; 알킬티옥시기; 아릴티옥시기; 알킬술폭시기; 아릴술폭시기; 실릴기; 붕소기; 알킬기; 사이클로알킬기; 알케닐기; 아릴기; 아르알킬기; 아르알케닐기; 알킬아릴기; 알킬아민기; 아랄킬아민기; 헤테로아릴아민기; 아릴아민기; 아릴포스핀기; 또는 N, O 및 S 원자 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환 또는 비치환되거나, 상기 예시된 치환기 중 2 이상의 치환기가 연결된 치환 또는 비치환된 것을 의미한다. 예컨대, "2 이상의 치환기가 연결된 치환기"는 비페닐기일 수 있다. 즉, 비페닐기는 아릴기일 수도 있고, 2개의 페닐기가 연결된 치환기로 해석될 수 있다.

[41]

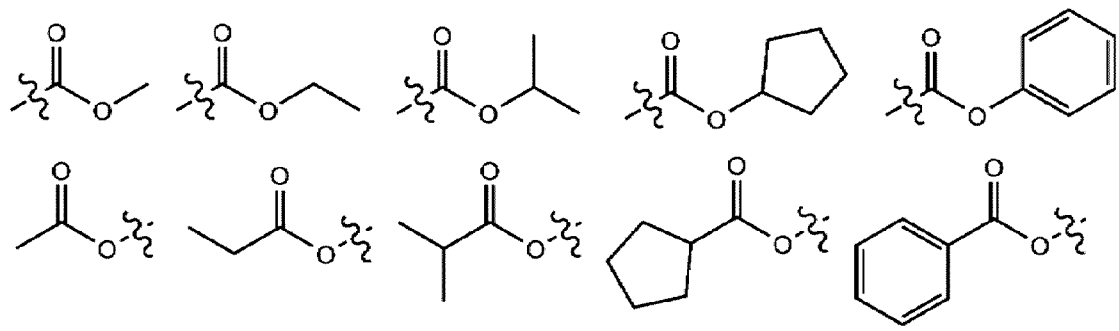
[42] 본 명세서에서 카보닐기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[43]



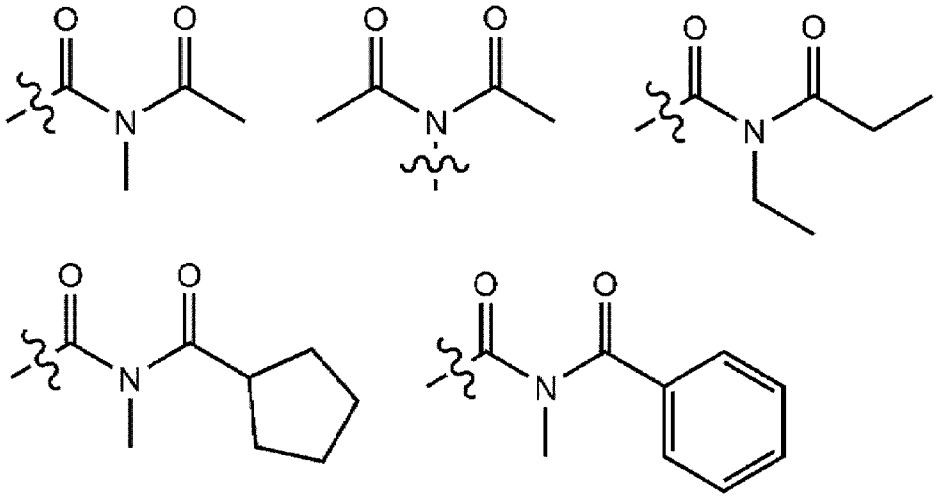
[44]

[45] 본 명세서에 있어서, 에스테르기는 에스테르기의 산소가 탄소수 1 내지 25의 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄 알킬기 또는 탄소수 6 내지 25의 아릴기로 치환될 수 있다. 구체적으로, 하기 구조식의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[46] 

[47]

[48] 본 명세서에 있어서, 이미드기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 25인 것이 바람직하다. 구체적으로 하기와 같은 구조의 화합물이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[49] 

[50]

[51] 본 명세서에 있어서, 실릴기는 구체적으로 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기, 페닐실릴기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[52]

[53] 본 명세서에 있어서, 붕소기는 구체적으로 트리메틸붕소기, 트리에틸붕소기, t-부틸디메틸붕소기, 트리페닐붕소기, 페닐붕소기 등이 있으나 이에 한정되지 않는다.

[54]

[55] 본 명세서에 있어서, 할로겐기의 예로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드가 있다.

[56]

[57] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 6이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필,

이소프로필, 부틸, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, 펜틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 헥실, n-헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, 헵틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, 사이클로펜틸메틸,사이클로헥실메틸, 옥틸, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 이소헥실, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[58]

[59] 본 명세서에 있어서, 상기 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 10이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알케닐기의 탄소수는 2 내지 6이다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[60]

[61] 본 명세서에 있어서, 사이클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 사이클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 3-메틸사이클로펜틸, 2,3-디메틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 3-메틸사이클로헥실, 4-메틸사이클로헥실, 2,3-디메틸사이클로헥실, 3,4,5-트리메틸사이클로헥실, 4-tert-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

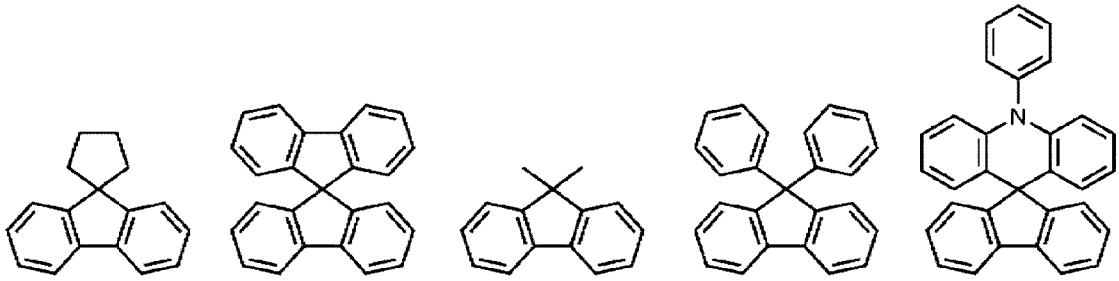
[62]

[63] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난쓰레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[64]

[65] 본 명세서에 있어서, 플루오레닐기는 치환될 수 있고, 치환기 2개가 서로

결합하여 스피로 구조를 형성할 수 있다. 상기 플루오레닐기가 치환되는 경우,



등이 될 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[66]

[67] 본 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴은 이종 원소로 O, N, Si 및 S 중 1개 이상을 포함하는 헤테로아릴로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60인 것이 바람직하다. 헤테로아릴의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸릴기, 티아디아졸릴기, 페노티아지닐기 및 디벤조퓨라닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[68]

[69] 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 아르알케닐기, 알킬아릴기, 아릴아민기 중의 아릴기는 전술한 아릴기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아르알킬기, 알킬아릴기, 알킬아민기 중 알킬기는 전술한 알킬기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴아민 중 헤테로아릴은 전술한 헤테로아릴에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 아르알케닐기 중 알케닐기는 전술한 알케닐기의 예시와 같다. 본 명세서에 있어서, 아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴렌은 2가기인 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 탄화수소 고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 아릴기 또는 사이클로알킬기에 관한 설명이 적용될 수 있다. 본 명세서에 있어서, 헤테로고리는 1가기가 아니고, 2개의 치환기가 결합하여 형성한 것을 제외하고는 전술한 헤테로아릴에 관한 설명이 적용될 수 있다.

[70]

[71] 최근 유기 발광 소자는 백라이트가 필요한 액정디스플레이와는 달리, 자체 발광형이면서 저전압 구동이 가능하여 주목을 받고 있으나, 경량 및 박형이 요구되는 표시 소자에 적용되기에는 효율이 낮아, 유기 발광 소자의 효율을 높일

수 있는 재료의 개발이 요구되어 왔다. 그러나, 유기 발광 소자는 효율이 증가하게 되면 수명이 저하되는 경향이 있어, 효율은 증가시키면서도 수명 저하 폭은 크지 않도록 하는, 즉 유기 발광 소자가 우수한 효율 및 수명간의 밸런스를 나타내도록 하는 재료의 개발이 지속적으로 이루어지고 있는 실정이다.

[72]

[73] 이에, 본 발명의 발명자들은 전자수송층에 포함되는 전자수송물질의 전자 수송 특성을 파악할 수 있는 파라미터로 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)가 적합하다고 보고, 이러한 불균일 전자전달속도상수가 특정 범위 값을 갖는 전자수송물질을 채용한 유기 발광 소자가 발광 효율 및 수명 밸런스가 우수함을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[74]

[75] 아울러, 상기 전자수송층은 특정 범위의 불균일 전자전달속도상수 값을 나타내는 전자수송물질과 함께 금속 착체 화합물을 포함하고, 이러한 전자수송층을 구비한 유기 발광 소자는, 상기 금속 착체 화합물이 전자수송층 내 쌍극자 모멘트의 증가를 유도하여 음극으로부터의 전자 주입 효율을 향상시키므로, 상기 전자수송물질만을 포함한 전자수송층을 구비한 유기 발광 소자에 비하여 발광 효율이 증가될 수 있다.

[76]

[77] 또한, 후술하는 바와 같이, 전자수송층에 사용되는 전자수송물질의 전자이동도를 파악하기 위해 산화 반응의 전자공여속도상수 및 환원 반응의 전자수용속도상수 모두를 고려한 불균일 전자전달속도상수 값을 측정 후, 특정 범위의 불균일 전자전달속도상수 값을 갖는 전자수송물질만을 채용함으로써, 전자수송층 내에서의 금속 착체 화합물과 전자수송물질간의 전하 이동 정도를 예상할 수 있게 된다. 이에 따라, 전자수송층이 단일 물질로만 이루어진 경우 대비, 전자수송물질과 금속 착체 화합물의 벌크 전자 이동도가 적정 수준을 유지하게 되어, 유기 발광 소자의 효율 증가에 기여할 수 있다.

[78]

[79] 구체적으로, 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는, 양극; 상기 양극에 대향하여 구비된 음극; 상기 양극과 음극 사이에 구비된 발광층; 상기 양극과 발광층 사이에 구비된 정공수송층; 및 상기 발광층과 음극 사이에 구비된 전자수송층을 포함하고, 상기 전자수송층은 금속 착체 화합물 및 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)가 1.2 내지 1.65인 전자수송물질을 포함하고, 하기 불균일 전자전달속도상수(K)는 하기 수학식 1로 계산된다:

[80] [수학식 1]

[81]

$$K = \frac{k_d + k_a}{2}$$

[82] 상기 수학식 1에서,

[83] k_d(donating k)는 전자공여속도상수(electron donating rate constant)이고, k_a(accepting k)는 전자수용속도상수(electron accepting rate constant)이다.

[84]

[85] 이때, 상기 수학식 1의 k_d(donating k)는 상기 전자수송물질의 순환전압전류법(Cyclic voltammetry)에 따른 C-V(Current-Potential) 그래프의 산화 피크로부터 구해지는, 하기 수학식 2-1를 만족하는 전자공여속도상수(electron donating rate constant)이고,

[86] [수학식 2-1]

[87]

$$E_{pa} = E_a^{0'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_d}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln v$$

[88] 상기 수학식 2-1에서,

[89] E_{pa}는 전류가 최대일 때의 산화 전위(anodic peak potential)이고, $E_a^{0'}$는 산화 피크에서의 형식 전위(formal potential)이고, v는 주사 속도이고, α는 전자전달계수이고, n은 전자수이고, F는 패러데이 상수(96480 C/mol)이고, R은 기체상수(8.314 $mol^{-1}K^{-1}$)이며, T는 절대 온도(298 K)이고,

[90] k_a(accepting k)는 상기 전자수송물질의 순환전압전류법에 따른 C-V 그래프의 환원 피크로부터 구해지는, 하기 수학식 2-2를 만족하는 전자수용속도상수(electron accepting rate constant)이고,

[91] [수학식 2-2]

[92]

$$E_{pc} = E_c^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_a}{\alpha nF}\right) - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln v$$

[93] E_{pc}는 전류가 최소일 때의 환원 전위(cathodic peak potential)이고, $E_c^{0'}$는 환원 피크에서의 형식 전위이고, v, α, n, F, R 및 T는 상기 수학식 2-1에서 정의한 바와 같다.

[94]

[95] 또한, 상기 유기 발광 소자가 상기 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층을 더 포함할 수 있고, 이러한 정공차단층에 포함되는 정공차단물질이 후술하는 바와 같이 특정 범위의 전자공여속도상수(k_d) 값을 나타내는 경우에, 상기 유기 발광 소자의 효율이 더욱 개선될 수 있다.

[96]

[97] 이하, 각 구성 별로 본 발명을 상세히 설명한다.

[98]

[99] **전자수송층**

[100] 일반적으로, 유기 발광 소자에서의 전자수송층은 음극으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하면서, 양극으로부터 이동해온 정공이 음극으로 이동하는 것을 방지하는 역할을 하는 층을 의미한다. 따라서, 전자수송물질로는 주입된 전자가 발광층으로 쉽게 주입될 수 있는 LUMO(Lowest unoccupied molecular orbital) 에너지 준위를 가지면서, 동시에 정공이 발광층으로부터 전자수송층으로 주입되는 것을 방지할 수 있도록 발광층과 HOMO(Highest occupied molecular orbital) 에너지 준위 차이가 큰 물질이 적합하다고 알려져 있다.

[101]

[102] 그러나, 이러한 HOMO 및 LUMO 에너지 준위로 전자수송물질의 전자에 대한 이동성을 파악하기에는 한계가 있어, 전자수송물질의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 측정하더라도 이들로부터 유기 발광 소자의 효율 및/또는 수명의 경향성을 파악하는 것은 쉽지 않았다. 이에, 유기 발광 소자의 효율 및 수명 간의 밸런스를 높일 수 있는 물질을 확인하기 위해서는 물질 각각을 전자수송층의 재료로 사용하여 소자 특성을 전부 확인해보는 방법 밖에 없었다.

[103]

[104] 그러나, 본 발명에서는 굳이 특정 전자수송물질을 채용한 유기 발광 소자를 제작하지 않더라도, 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K) 값을 확인함으로써, 전자수송층 내 전자의 전달 특성을 파악하여, 소자의 효율 및 수명 간의 밸런스를 용이하게 예측할 수 있고, 확인된 전자수송물질을 사용하여 우수한 효율 및 수명 간의 밸런스를 나타내는 유기 발광 소자의 제조가 가능하다.

[105]

[106] 이때, 전자수송물질의 전자 수송 특성을 파악할 수 있는 파라미터로 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)를 사용하는 것은, 전자수송물질이 전자수용체 역할을 하여 음극으로부터 전자를 수취하는 반응(환원 반응)과, 전자수송물질이 전자공여체 역할을 하여 발광층으로 전자를 전달하는 반응(산화 반응)은 가역 반응(Reversible reaction)이 아니라 준가역 반응(Quasi-reversible reaction)이기 때문이다.

[107]

[108] 일반적으로 산화 및 환원 반응의 전기화학적인 거동을 확인하기 위하여, 선형주사전압법(Linear Sweep Voltammetry; LSV)과 순환전압전류법(Cyclic voltammetry; CV)이 많이 사용된다. 두 가지 방법 모두 관심 있는 반응이 일어나는 작업 전극에 전압을 일정 속도로 주사(scan)하고, 이에 따른 전류의 변화를 측정할 수 있음은 공통되나, 이 중 순환전압전류법(CV)이 이러한 실험을

사이클 별로 반복하여 측정하여 반응의 가역성 여부를 판단할 수 있다는 점에서 유용하다.

[109]

[110] 상기 순환전압전류법(CV)에서, 가역반응의 경우, 산화/환원 속도는 전자 전달 속도 즉, 전자의 확산 속도에만 영향을 받을 뿐 주사 속도(scan rate)에 따른 산화 피크에서의 전위 및 환원 피크에서의 전위 값은 변하지 않기 때문에, 가역반응에서의 전자 전달 속도는 하기 수학식 3으로 표시되는 Randles-Sevick 방정식을 만족하는 확산 계수(diffusion coefficient; D) 값을 구하여 얻을 수 있다:

[111] [수학식 3]

[112]

$$i_p = 0.4463nFAC\left(\frac{nFvD}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

[113] 상기 수학식 3에서,

[114] i_p는 피크 전류이고, n은 전자수이고, F는 패러데이 상수(96480 C/mol)이고, A는 전극 면적이고, C는 몰농도이고, v는 주사 속도이고, R은 기체상수(8.314 mol $^{-1}$K $^{-1}$)이며, T는 절대 온도(298 K)이고, D는 확산 계수이다.

[115] 즉, 구하고자 하는 물질에 대하여 주사속도를 달리하여 C-V 그래프를 구한 후, 이로부터 x축이 주사 속도의 제곱근($v^{1/2}$)이고 y축이 피크 전류(i_p)인 그래프를 그려 이의 기울기를 구함으로서 확산 계수(D) 값을 구할 수 있다.

[116]

[117] 반면, 유기 발광 소자의 전자수송층 내 전자수송물질의 반응과 같은 준가역반응의 경우에는, 반응 속도가 주사 속도보다 느리기 때문에, 가역 반응과 같이 확산 속도로는 전자 전달 속도를 구할 수 없다. 대신, 주사 속도에 따라 산화 및 환원 피크가 이동하기 때문에, 주사 속도에 따른 피크의 이동 정도로 전자 전달 속도를 구할 수 있고, 본 발명에서는 이러한 준가역반응에서의 전자전달속도상수(k)를 구하기 위한 식으로 하기 수학식 4로 표시되는 Laviron 방정식을 이용하였다.

[118] [수학식 4]

[119]

$$E_p = E^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln v$$

[120] 상기 수학식 4에서,

[121] E_p는 피크 전위(peak potential)이고, $E^{0'}$는 형식 전위(formal potential)이고, v는 주사 속도이고, α는 전자전달계수이고, n은 전자수이고, F는 패러데이 상수(96480 C/mol)이고, R은 기체상수(8.314 mol $^{-1}$K $^{-1}$)이며, T는 절대 온도(298

K)이다.

[122]

[123] 다만, 전자수송물질의 산화 피크 및 환원 피크 각각에서 구해지는 전자전달속도상수가 서로 상이하기 때문에, 전자의 전달 속도를 보다 정확하게 파악하기 위해서는 이들 모두를 고려할 필요가 있다.

[124]

[125] 이에, 본 발명에서는, 산화 피크에서 구해지는 전자전달속도상수, 즉 전자공여속도상수 k_d(donating k)와, 환원 피크에서 구해지는 전자전달속도상수, 즉 전자수용속도상수 k_a(accepting k)를 각각 구한 후 이들을 평균 낸 값을 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)로 정의하여, 전자수송물질의 전자 수송 특성을 파악하였다.

[126]

[127] 특히, 산화 피크에서 구해지는 전자전달속도상수, 즉 전자공여속도상수 k_d(donating k)를 통해서는, 상기 전자수송물질로부터 상기 금속 착체 화합물로 전자가 이동되는 특성과 상기 전자수송물질이 음극으로부터 주입된 전자를 발광층으로 전달하는 전자 전달 특성을 파악할 수 있고, 환원 피크에서 구해지는 전자전달속도상수, 즉 전자수용속도상수 k_a(accepting k)를 통해서는, 상기 금속 착체 화합물로부터 상기 전자수송물질로 전자가 이동되는 특성을 파악할 수 있다.

[128]

[129] 구체적으로, 상기 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K)는 하기와 같은 방법으로 구해진다.

[130]

[131] 먼저, 상기 전자수송물질을 디메틸포름아미드(DMF)에 3 mM로 녹인 다음, 주사 속도를 달리하여 상기 전자수송물질에 대한 순환전압전류법에 따른 C-V(Current-Potential) 그래프를 구한다.

[132]

[133] 다음으로, 상기 전자수송물질의 전자공여속도상수 k_d(donating k)를 구하는 방법은 하기와 같다:

[134] a1) 상기 C-V 그래프의 산화 피크로부터 x축이 주사 속도(V/s)이고 y축이 산화 피크 전위(E_{pa})인 그래프를 그려, 이로부터 x가 0(주사 속도가 0)일때의 형식 전위(E_a^0)값을 구한다.

[135] b1) 또한, 상기 C-V 그래프의 산화 피크로부터 x축이 ln(v)이고 y축이 산화 피크 전위(E_{pa})인 그래프를 그리고, 상기 그래프를 직선으로 피팅한 후, 이로부터 기울기와 y절편을 구한다.

[136] c1) 상기에서 구해진 기울기와 y절편을 이용하여, 하기 수학식 2-1을 만족하는 전자공여속도상수(electron donating rate constant) k_d(donating k)를 구한다.

[137] [수학식 2-1]

[138]

$$E_{pa} = E_a{}^{0'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_d}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln v$$

[139] 상기 수학식 2-1에서,

[140] E_{pa}는 전류가 최대일 때의 산화 전위(anodic peak potential)이고, $E_a{}^{0'}$는 산화 피크에서의 형식 전위(formal potential)이고, v는 주사 속도이고, α는 전자전달계수이고, n은 전자수이고, F는 패러데이상수(96480 C/mol)이고, R은 기체상수(8.314 $mol^{-1}K^{-1}$)이며, T는 절대 온도(298 K)이고,

[141] 상기 단계 b1)에서 구해진 y절편은 $E_a{}^{0'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_d}{\alpha nF}\right)$에 대응되므로, 단계 a1)에서 구해진 형식 전위($E_a{}^{0'}$) 값과 단계 b1)에서 구해진 기울기 $\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)$ 값을 이용하여, k_d(donating k) 값을 구할 수 있다.

[142]

[143] 다음으로, 상기 전자수송물질의 전자수용속도상수 k_a(accepting k)를 구하는 방법은 하기와 같다:

[144] a2) 구해진 C-V 그래프의 환원 피크로부터 x축이 주사 속도(V/s)이고 y축이 환원 피크 전위(E_{pc})인 그래프를 그려, 이로부터 x가 0(주사 속도가 0)일때의 형식 전위($E_c{}^{0'}$)값을 구한다.

[145] b2) 또한, 상기 C-V 그래프의 환원 피크로부터 x축이 ln(v)이고 y축이 환원 피크 전위(E_{pc})인 그래프를 그리고, 상기 그래프를 직선으로 피팅한 후, 이로부터 기울기와 y절편을 구한다.

[146] c2) 상기에서 구해진 기울기와 y절편을 이용하여, 하기 수학식 2-2를 만족하는 전자수용속도상수(electron accepting rate constant) k_a(accepting k)를 구한다.

[147] [수학식 2-2]

[148]

$$E_{pc} = E_c{}^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_a}{\alpha nF}\right) - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln v$$

[149] E_{pc}는 전류가 최소일 때의 환원 전위(cathodic peak potential)이고, $E_c{}^{0'}$는 환원 피크에서의 형식 전위이고, v, α, n, F, R 및 T는 상기 수학식 2-1에서 정의한 바와 같고,

[150] 상기 단계 b2)에서 구해진 y절편은 $E_c{}^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_a}{\alpha nF}\right)$에 대응되므로, 단계 a2)에서 구해진 형식 전위(E

$_c{}^{0\prime}$) 값과 단계 b2)에서 구해진 기울기 $-\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)$ 값을 이용하여, k_a (accepting k) 값을 구할 수 있다.

[151]

[152] 이와 같은 방법으로 구해진 상기 전자수송물질의 전자공여속도상수 k_d (donating k)와 전자수용속도상수 k_a(accepting k)를 상기 수학식 1과 같이 평균내어, 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K)를 구할 수 있다.

[153]

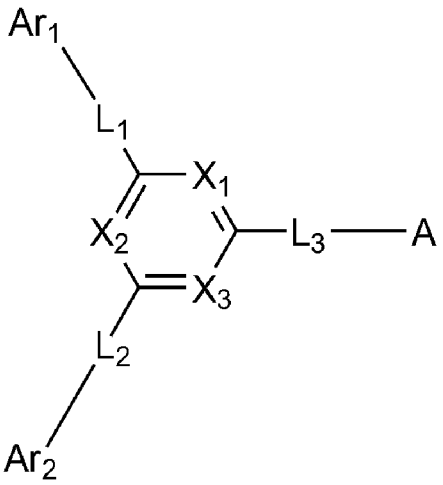
[154] 한편, 일 구현예에 따른 유기 발광 소자의 전자수송층은 금속 착체 화합물 및 상술한 방법에 의해 구해진 불균일 전자전달속도상수(K)가 1.2 내지 1.65인 전자수송물질을 포함한다. 이때, 상기 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K)가 1.2 미만인 경우에는 전자수송물질과 금속 착체 화합물간의 전하 이동이 용이하지 않아, 음극에서 주입된 전자가 원활하게 발광층으로 이동되기 어려워, 유기 발광 소자의 구동 전압은 증가되고 효율은 낮아지는 문제가 있을 수 있다. 그리고, 상기 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K)가 1.65를 초과하는 경우에는 과도한 전자가 발광층으로 이동하게 되어 발광층 내 전자-정공 간의 밸런스가 붕괴될 수 있다. 이로 인하여 유기 발광 소자의 수명이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[155] 반면, 유기 발광 소자가 상술한 범위의 불균일 전자전달속도상수(K) 값을 갖는 전자수송물질을 포함하는 경우, 음극으로부터 발광층으로 이동되는 전자의 개수가 효율적으로 조절되어, 발광 효율과 수명 간의 밸런스가 우수할 수 있다.

[156]

[157] 바람직하게는, 상기 불균일 전자전달속도상수(K)가 1.2 내지 1.65인 전자수송물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[158] [화학식 1]

[159] 

[160] 상기 화학식 1에서,

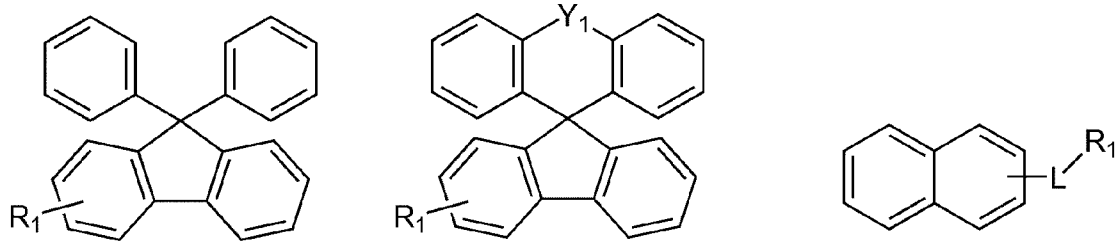
[161] X_1 내지 X_3는 각각 독립적으로, N 또는 CH이되, X_1 내지 X_3 중 적어도 하나는 N이고,

[162] L_1 내지 L_3는 각각 독립적으로, 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

[163] Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

[164] A는 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는 화합물로부터 유래되는 1가 치환기이고,

[165] [화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3]

[166] 

[167] 상기 화학식 2-1 내지 2-3에서,

[168] Y_1은 O 또는 S이고,

[169] L은 C_{6-60} 아릴렌이고,

[170] R_1은 수소; 중수소; 시아노; C_{6-60} 아릴; 또는 시아노로 치환된 C_{6-60} 아릴이다.

[171]

[172] 바람직하게는, X_1 내지 X_3 중 적어도 둘은 N이다. 보다 바람직하게는, X_1 내지 X_3는 모두 N이거나; 또는 X_1 및 X_2는 N이고, X_3는 CH이다.

[173]

[174] 바람직하게는, L_1 내지 L_3는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 페닐렌이다. 또한, 바람직하게는, L은 단일결합, 페닐렌, 또는 나프틸렌이다. 보다 바람직하게는, L_1 내지 L_3는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 1,4-페닐렌이고, L은 1,4- 나프틸렌이다.

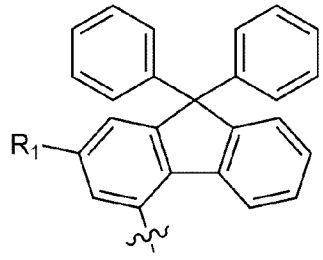
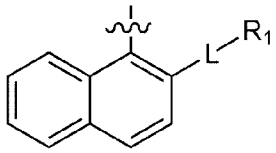
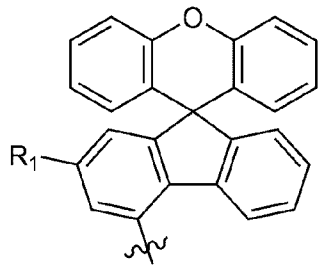
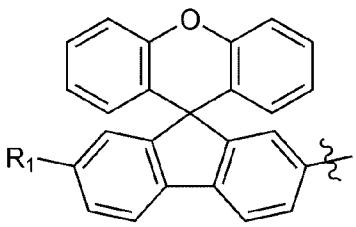
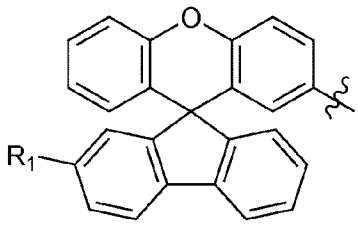
[175]

[176] 바람직하게는, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 또는 피리디닐이다. 보다 바람직하게는, Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 2-나프틸, 또는 피리딘-2-일이다.

[177]

[178] 바람직하게는, A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다:

[179]

[180] 상기에서,

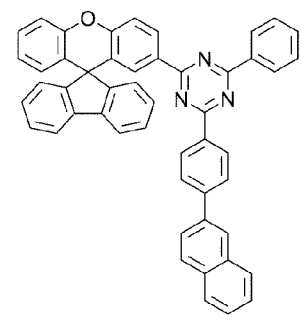
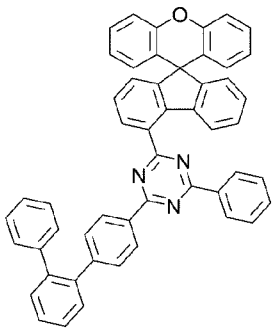
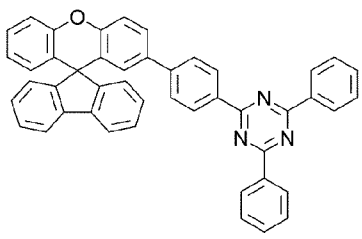
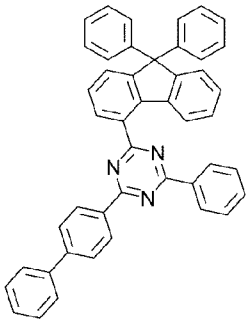
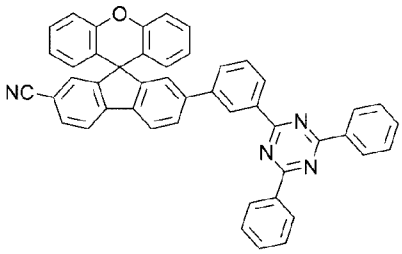
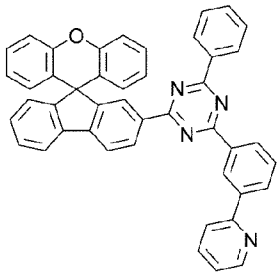
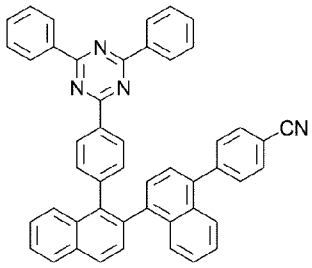
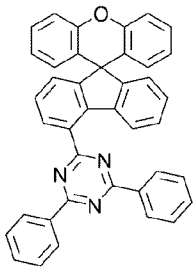
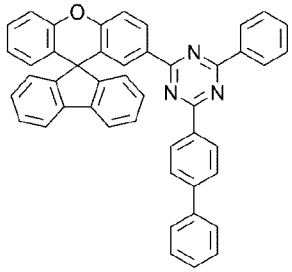
[181] L은 단일결합, 또는 나프틸렌이고,

[182] R_1은 수소, 시아노, 또는 시아노페닐이다.

[183]

[184] 상기 화학식 1로 표시되는 전자수송물질의 대표적인 예는 하기와 같다:

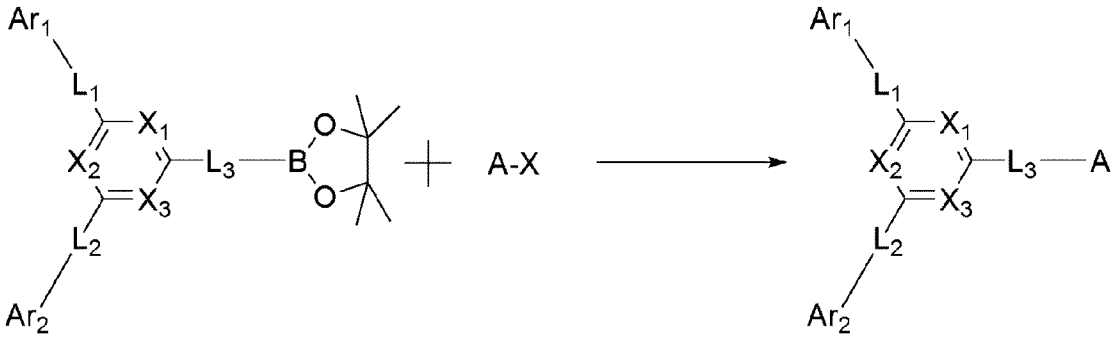
[185]

[186]

[187] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 일례로 하기 반응식 1과 같은 제조 방법으로 제조할 수 있다.

[188] [반응식 1]

[189] 

[190] 상기 반응식 1에서, X는 할로겐이고, 바람직하게는 브로모 또는 클로로이고, 그 외 각 치환기에 대한 설명은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 구체적으로,

상기 반응은 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐 촉매 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[191]

[192] 한편, 상기 전자수송층은 상기 전자수송물질 외 금속 착체 화합물을 더 포함하고, 상기 금속 착체 화합물은 주기율표에서 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속 및 13족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 착물을 의미한다.

[193]

[194] 바람직하게는, 상기 금속 착체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있고, 이때 M은 중심금속, L_{11}은 주리간드, L_{12}는 보조리간드를 의미한다.

[195] [화학식 3]

[196] $M(L_{11})_{n1}(L_{12})_{n2}$

[197] 상기 화학식 3에서,

[198] M은 리튬, 베릴륨, 망간, 구리, 아연, 알루미늄, 또는 갈륨이고,

[199] L_{11}은 치환 또는 비치환된 8-하이드록시퀴놀리나토; 또는 치환 또는 비치환된 10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토이고,

[200] L_{12}는 할로겐; 치환 또는 비치환된 페놀라토; 또는 치환 또는 비치환된 나프톨라토이고,

[201] n1은 1, 2, 또는 3이고,

[202] n2는 0 또는 1이고,

[203] n1+n2는 1, 2, 또는 3이고,

[204] n1이 2 이상인 경우, 2 이상의 L_{11}은 서로 같거나 상이하다.

[205]

[206] 보다 바람직하게는, L_{11}은 할로겐, 또는 C_{1-4} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 8-하이드록시퀴놀리나토; 또는 할로겐, 또는 C_{1-4} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토이고,

[207] L_{12}는 할로겐; C_{1-4} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 페놀라토; C_{1-4} 알킬로 치환되거나 또는 비치환된 나프톨라토이다.

[208]

[209] 또는, L_{11}은 8-하이드록시퀴놀리나토, 2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토, 또는 10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토이고,

[210] L_{12}는 클로로, o-크레졸라토, 또는 2-나프톨라토이다.

[211]

[212] 가장 바람직하게는, 상기 금속 착체 화합물은 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬(LiQ), 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연,
비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간,
트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄,

트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄,
트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨,
비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨,
비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄 및
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[213]

[214] 이러한 금속 착체 화합물은 종래 알려진 통상의 방법으로 제조될 수 있다.

[215]

[216] 또한, 상기 전자수송층은 상기 전자수송물질과 상기 금속 착체 화합물을 70: 30 내지 30:70의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상술한 범위를 만족하는 경우, 상기 전자수송물질과 금속 착체 화합물간의 전하 이동이 원활하면서 동시에 상기 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수로 예측되는 전자 이동 정도가 높은 신뢰도를 나타낼 수 있다.

[217]

[218] **정공차단층**

[219] 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 발광층과 전자수송층 사이에 정공차단층을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 정공차단층은 발광층에 접하여 위치한다. 이러한 정공차단층은 엑시톤 형성 영역을 발광층 내부로 제어하여, 정공-전자간 결합 확률을 높여줌으로써 유기 발광 소자의 효율을 개선하는 역할을 하는 층을 의미한다.

[220]

[221] 따라서, 상기 정공차단층에 포함되는 정공차단물질은 정공의 과다한 이동을 방지하고 전자수송층에서 주입되는 전자를 발광층으로 효과적으로 전달할 수 있어야 하므로, 본 발명에서는 상기 정공차단물질의 정공 차단 특성을 확인하기 위하여, 상술한 파라미터 전자공여속도상수 k_d(donating k)를 이용한다.

[222]

[223] 바람직하게는, 상기 정공차단층은 특정 범위의 전자공여속도상수 k_d(donating k) 값을 갖는 정공차단물질만을 포함한다. 즉, 바람직하게는, 상기 정공차단층은 상기 정공차단물질로 이루어진다.

[224]

[225] 이때, 전자수송층에 포함된 전자수송물질의 전자 이동 특성을 파악하기 위해서는 상기 금속 착체 화합물과의 전하 이동을 고려하여, 전자공여속도상수 k_d(donating k)뿐 아니라 전자수용속도상수 k_a(accepting k)까지 고려해야 하지만, 상기 정공차단층 내 단일물질로 포함되어 있는 정공차단물질은,

전자수송층으로부터 전달 받은 전자를 발광층으로 전달하는 역할만을 고려하면 전자 이동 특성 파악이 가능하다. 따라서, 정공차단물질의 전자 공여 특성을 나타내는 전자전달속도상수 k_d(donating k)가 유기 발광 소자의 효율 및 수명에 영향을 미치게 되므로, 상기 정공차단물질이 특정 값의 k_d(donating k)를 갖는 것이 중요하다.

[226]

[227] 바람직하게는, 상기 정공차단물질은 k_d(donating k)가 1.25 내지 2.25의 값을 갖는다. 구체적으로, 상기 정공차단층 내에서 이루어지는 정공차단물질에 의한 전자 수송 또한 준가역 반응으로 이루어지기 때문에, 상기 전자차단물질의 전자전달속도상수(k)는 상기 수학식 4로 표시되는 표시되는 Laviron 방정식을 이용하여, 상기 전자수송물질의 k_d(donating k) 값과 마찬가지 방법으로 구할 수 있다.

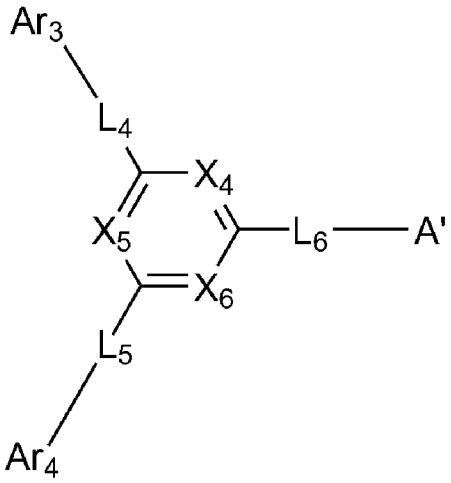
[228]

[229] 즉, 상기 k_d(donating k)는 상기 정공차단물질의 순환전압전류법에 따른 C-V 그래프의 산화 피크로부터 구해지는, 상기 수학식 2-1를 만족하는 전자공여속도상수로, 상기 정공차단물질의 k_d(donating k)가 지나치게 낮은 경우 전자 수송 능력이 떨어져 발광층으로 이동되는 전자가 줄어들어 구동전압의 상승이나 효율 감소의 우려가 있을 수 있고, 정공차단물질의 k_d(donating k)가 지나치게 높은 경우 전자-정공 간의 밸런스가 맞지 않아 수명이 저하되는 문제가 있다. 따라서, 상술한 범위 k_d(donating k) 값을 만족하는 정공차단물질을 사용하는 경우 유기발광소자의 특성이 개선될 수 있다.

[230]

[231] 바람직하게는, 상기 k_d(donating k)가 1.25 내지 2.25인 정공차단물질은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이다:

[232] [화학식 4]

[233] 

[234] 상기 화학식 4에서,

[235] X_4 내지 X_6는 각각 독립적으로, N 또는 CH이되, X_4 내지 X_6 중 적어도 하나는

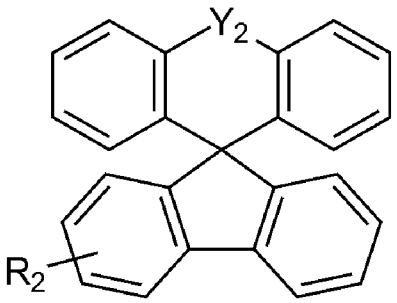
N이고,

[236] L_4 내지 L_6는 각각 독립적으로, 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

[237] Ar_3 및 Ar_4는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴이고,

[238] A'는 하기 화학식 5-1로 표시되는 화합물로부터 유래되는 1가 치환기이고,

[239] [화학식 5-1]

[240] 

[241] 상기 화학식 5-1에서,

[242] Y_2는 O 또는 S이고,

[243] R_2는 수소; 중수소; 시아노; C_{6-60} 아릴; 또는 시아노로 치환된 C_{6-60} 아릴이다.

[244]

[245] 바람직하게는, X_4 내지 X_6 중 적어도 둘은 N이다. 보다 바람직하게는, X_4 내지 X_6는 모두 N이다.

[246]

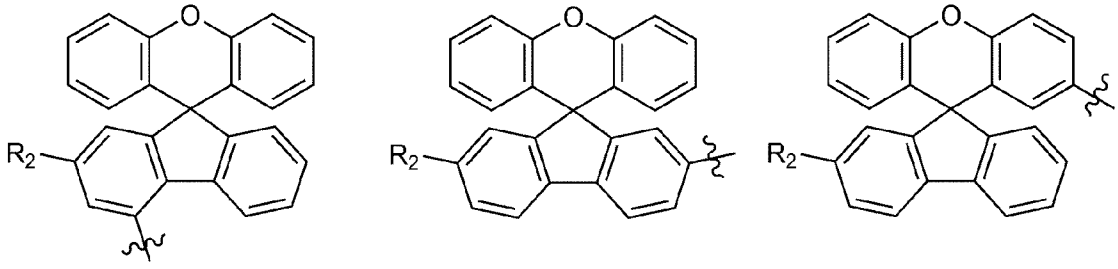
[247] 바람직하게는, L_4 내지 L_6는 각각 독립적으로, 단일 결합, 페닐렌, 또는 비페닐디일이다.

[248]

[249] 바람직하게는, Ar_3 및 Ar_4는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 또는 나프틸이다.

[250]

[251] 바람직하게는, A'는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다:

[252] 

[253] 상기에서,

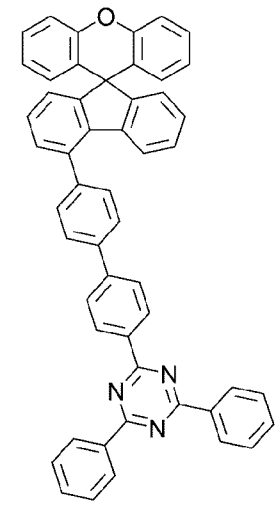
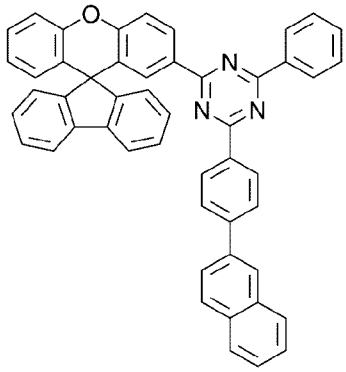
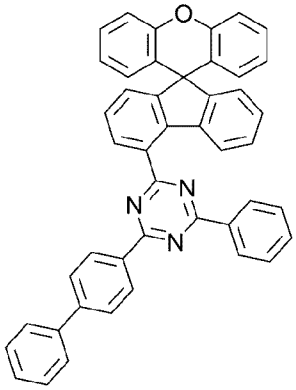
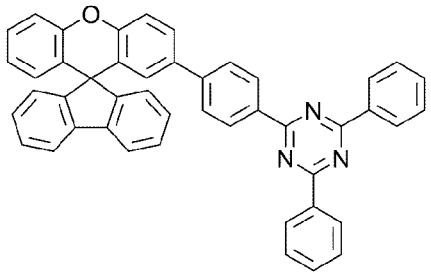
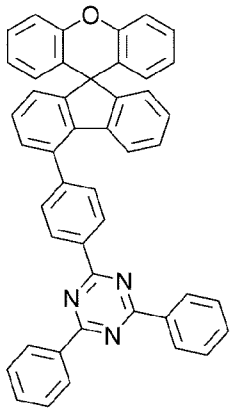
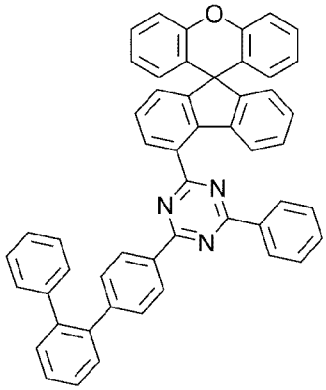
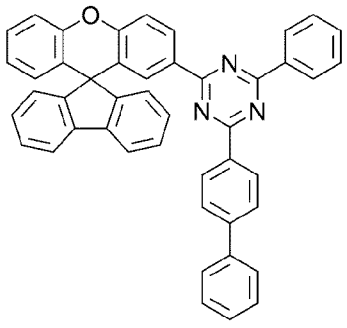
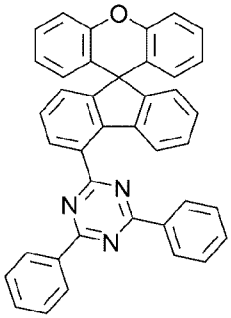
[254] R_2는 수소, 또는 시아노이다.

[255]

[256] 상기 화학식 4로 표시되는 정공차단물질의 대표적인 예는 하기와 같다:

[257]

[258]

[259]

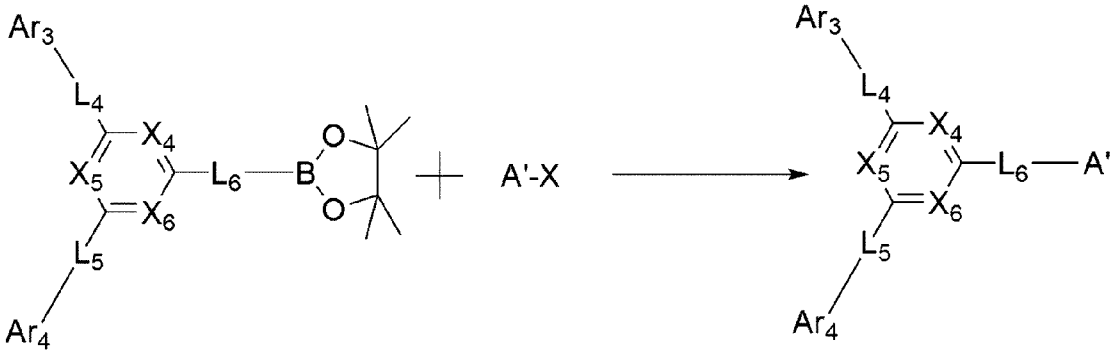
[260] 바람직하게는, 상기 전자수송물질과 상기 정공차단물질은 서로 동일할 수 있다.

[261]

[262] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 일례로 하기 반응식 2와 같은 제조

방법으로 제조할 수 있다:

[263] [반응식 2]

[264] 

[265] 상기 반응식 2에서, X는 할로겐이고, 바람직하게는 브로모 또는 클로로이고, 그 외 각 치환기에 대한 설명은 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다. 구체적으로, 상기 반응은 스즈키 커플링 반응으로서, 팔라듐 촉매 존재 하에 수행하는 것이 바람직하며, 스즈키 커플링 반응을 위한 반응기는 당업계에 알려진 바에 따라 변경이 가능하다. 상기 제조 방법은 후술할 제조예에서 보다 구체화될 수 있다.

[266]

[267] 한편, 상술한 전자수송층 및 정공차단층을 제외한 나머지 유기 발광 소자 구성은, 유기 발광 소자에 사용될 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 일례로 하기와 같이 구성될 수 있다.

[268]

[269] **양극 및 음극**

[270] 상기 양극 물질로는 통상 유기물 층으로 정공 주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐주석 산화물(ITO), 인듐아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 SnO_2:Sb와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDOT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[271]

[272] 상기 음극 물질로는 통상 유기물층으로 전자 주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 상기 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석 및 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; LiF/Al 또는 LiO_2/Al과 같은 다층 구조 물질 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[273]

[274] **정공주입층**

[275] 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 상기 양극 상에 전극으로부터 정공을 주입하는 정공주입층을 추가로 포함할 수 있다.

[276]

[277] 상기 정공 주입층은 정공 주입 물질로 이루어져 있으며, 정공 주입 물질로는 정공을 수송하는 능력을 가져 양극에서의 정공 주입효과, 발광층 또는 발광재료에 대하여 우수한 정공 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자의 전자주입층 또는 전자주입재료에의 이동을 방지하며, 또한, 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 정공 주입 물질의 HOMO(highest occupied molecular orbital)가 양극 물질의 일함수와 주변 유기물 층의 HOMO 사이인 것이 바람직하다.

[278]

[279] 정공 주입 물질의 구체적인 예로는, 금속 포피린(porphyrin), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone)계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등이 있으나, 이들에만 한정 되는 것은 아니다.

[280]

[281] **정공수송층**

[282] 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 상기 양극 또는 상기 정공주입층 상에 위치하는, 정공주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 역할을 하는 정공수송층을 포함할 수 있다.

[283]

[284] 상기 정공수송층은 정공 수송 물질로 이루어져 있으며, 이러한 정공 수송 물질로는 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 정공에 대한 이동성이 큰 물질이 적합하다. 구체적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[285]

[286] **전자차단층**

[287] 일 구현예에 따른 유기 발광 소자는 상기 정공수송층과 발광층 사이에 전자차단층을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 전자차단층은 발광층과 접하여 위치하여, 전자의 과다한 이동을 방지하여 정공-전자간 결합 확률을 높여줌으로써 유기 발광 소자의 효율을 개선하는 역할을 한다. 상기 전자차단층은 전자 차단 물질을 포함하고, 상기 전자 차단 물질로는 아릴아민 계열의 유기물이 사용될 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[288]

[289] **발광층**

[290] 발광층은 정공 수송층과 전자 수송층으로부터 정공과 전자를 각각 수송받아 정공과 전자가 결합되어 가시광선 영역의 빛을 내는 층으로, 형광이나 인광에 대한 양자 효율이 좋은 물질을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기

발광층은 호스트 재료 및 도펀트 재료를 포함할 수 있다.

[291]

[292] 호스트 재료로는 축합 방향족환 유도체 또는 헤테로환 함유 화합물 등이 있다. 구체적으로 축합 방향족환 유도체로는 안트라센 유도체, 피렌 유도체, 나프탈렌 유도체, 펜타센 유도체, 페난트렌 화합물, 플루오란텐 화합물 등이 있고, 헤테로환 함유 화합물로는 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 래더형 퓨란 화합물, 피리미딘 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[293]

[294] 도펀트 재료로는 방향족 아민 유도체, 스트릴아민 화합물, 붕소 착체, 플루오란텐 화합물, 금속 착체 등이 있다. 구체적으로 방향족 아민 유도체로는 치환 또는 비치환된 아릴아미노기를 갖는 축합 방향족환 유도체로서, 아릴아미노기를 갖는 피렌, 안트라센, 크리센, 페리플란텐 등이 있으며, 스티릴아민 화합물로는 치환 또는 비치환된 아릴아민에 적어도 1개의 아릴비닐기가 치환되어 있는 화합물로, 아릴기, 실릴기, 알킬기, 사이클로알킬기 및 아릴아미노기로 이루어진 군에서 1 또는 2 이상 선택되는 치환기가 치환 또는 비치환된다. 구체적으로 스티릴아민, 스티릴디아민, 스티릴트리아민, 스티릴테트라아민 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 또한, 금속 착체로는 이리듐 착체, 백금 착체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[295]

[296] **전자주입층**

[297] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상기 전자수송층과 음극 사이에 전자주입층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 전자주입층은 전극으로부터 전자를 주입하는 층으로, 전자를 수송하는 능력을 갖고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 발광층 또는 발광 재료에 대하여 우수한 전자주입 효과를 가지며, 발광층에서 생성된 여기자의 정공주입층에의 이동을 방지하고, 또한, 박막형성능력이 우수한 화합물이 바람직하다.

[298]

[299] 상기 전자주입층으로 사용될 수 있는 물질의 구체적인 예로는, LiF, NaCl, CsF, Li_2O, BaO, 플루오레논, 안트라퀴노다이메탄, 다이페노퀴논, 티오피란 다이옥사이드, 옥사졸, 옥사다이아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 프레오레닐리덴 메탄, 안트론 등과 그들의 유도체, 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 여기서 금속 착체 화합물로는 상술한 전자수송층에 사용될 수 있는 금속 착체 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 전자수송층에 사용되는 금속 착체 화합물과 동일한 것을 사용할 수 있으나, 상이한 것을 사용하여도 무관하다.

[300]

[301] **유기 발광 소자**

[302] 본 발명에 따른 유기 발광 소자의 구조를 도 1에 예시하였다. 도 1은 기판(1),

양극(2), 정공수송층(3), 발광층(4), 전자수송층(5) 및 음극(6)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전자수송물질 및 상기 화학식 3으로 표시되는 금속 착체 화합물이 상기 전자수송층(5)에 포함될 수 있다.

[303]

[304] 도 2는 기판(1), 양극(2), 정공주입층(7), 정공수송층(3), 전자차단층(8), 발광층(4), 정공차단층(9), 전자수송층(5), 전자주입층(10) 및 음극(6)으로 이루어진 유기 발광 소자의 예를 도시한 것이다. 이와 같은 구조에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 전자수송물질 및 상기 화학식 3으로 표시되는 금속 착체 화합물이 상기 전자수송층(5)에 포함될 수 있고, 상기 화학식 4로 표시되는 정공차단물질이 상기 정공차단층(9)에 포함될 수 있다.

[305]

[306] 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 상술한 구성을 순차적으로 적층시켜 제조할 수 있다. 이때, 스퍼터링법(sputtering)이나 전자빔 증발법(e-beam evaporation)과 같은 PVD(physical Vapor Deposition)방법을 이용하여, 기판 상에 금속 또는 전도성을 가지는 금속 산화물 또는 이들의 합금을 증착시켜 양극을 형성하고, 그 위에 상술한 각 층을 형성한 후, 그 위에 음극으로 사용할 수 있는 물질을 증착시켜 제조할 수 있다. 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 만들 수 있다. 또한, 발광층은 호스트 및 도펀트를 진공 증착법 뿐만 아니라 용액 도포법에 의하여 형성될 수 있다. 여기서, 용액 도포법이라 함은 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이법, 롤 코팅 등을 의미하지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[307]

[308] 이와 같은 방법 외에도, 기판 상에 음극 물질로부터 유기물층, 양극 물질을 차례로 증착시켜 유기 발광 소자를 제조할 수 있다(WO 2003/012890). 다만, 제조 방법이 이에 한정되는 것은 아니다.

[309]

[310] 한편, 본 발명에 따른 유기 발광 소자는 사용되는 재료에 따라 전면 발광형, 후면 발광형 또는 양면 발광형일 수 있다.

[311]

[312] 상기 유기 발광 소자의 제조는 이하 실시예에서 구체적으로 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[313]

[314] **실험예 1: 전자수송물질의 불균일 전자전달속도상수(K)의 측정**

[315] 하기 화합물 ETM 1의 불균일 전자전달속도상수(K)를 하기의 방법으로 구하였다.

[316]

[317] **1) C-V 그래프 구하기**

[318] 화합물 ETM 1을 디메틸포름아미드(DMF)에 3 mM로 녹인 다음, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 및 0.5로 주사 속도(V/s)를 달리하여, 순환전압전류법에 따른 C-V(Current-Potential) 그래프를 구하였고, 그 그래프를 도 3에 나타내었다. 도 3의 C-V 그래프에서, 위쪽으로 솟은 피크가 산화 피크이고, 아래쪽으로 향하는 피크가 환원 피크이다.

[319]

[320] **2) 전자공여속도상수 k_d(donating k) 구하기**

[321] a1) 단계 1)에서 구해진 C-V 그래프의 산화 피크로부터, 주사 속도(V/s) 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 및 0.5 각각에 대한 산화 피크 전위(E_{pa}) 값을 구하여 하기 표 1에 나타낸 다음, x축이 주사 속도(V/s)이고 y축이 산화 피크 전위(E_{pa})인 그래프를 얻었고, 그 그래프를 도 4에 나타내었다. 도 4의 식(equation)으로 fitting을 진행하여, a, b 및 c parameter를 얻은 다음 x가 0(주사 속도가 0)일때의 형식 전위($E_a^{0'}$) 값을 구하였다. 구해진 형식 전위($E_a^{0'}$)는 -1.914 V 였다.

[322]

[323] [표1]

주사 속도 (V/s)	E_{pa}
0.01	-1.91219
0.05	-1.90413
0.1	-1.89866
0.3	-1.88492
0.5	-1.88056

[324]

[325] b1) 단계 a1)에서 구해진 각 주사속도에 따른 산화 피크 전위(E_{pa}) 값을 이용하여, x축이 ln(v)이고 y축이 산화 피크 전위(E_{pa})인 그래프를 얻었고, 그 그래프를 도 5에 나타내었다. 도 5의 그래프에 추세선을 그려 직선으로 피팅한 후, 그래프의 기울기와 y절편을 구하였다. 구해진 기울기는 0.0084였고, y절편은 -1.8764였다.

[326]

[327] c1) 단계 a1)에서 구해진 형식 전위($E_a^{0'}$) 값과 단계 b1)에서 구해진 기울기와 y절편 값을 이용하여, 상기 수학식 2-1을 만족하는 전자공여속도상수 k_d(donating k) 값을 구하였다. 구체적으로, y절편은

$$E_a^{0'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_d}{\alpha nF}\right)$$

에 대응되므로, 단계 a1)에서

구해진 형식 전위($E_a^{0'}$) 값과 단계 b1)에서 구해진 기울기 $\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)$ 값을 대입하여, k_d(donating k) 값을 구하였고, 구해진 k_d(donating k)는 1.4178이었다.

[328]

[329] **3) 전자수용속도상수 k_a(accepting k) 구하기**

[330] a2) 단계 1)에서 구해진 C-V 그래프의 환원 피크로부터, 주사 속도(V/s) 0.01, 0.05, 0.1, 0.3 및 0.5 각각에 대한 환원 피크 전위(E_{pc}) 값을 구하여 하기 표 2에 나타낸 다음, x축이 주사 속도(V/s)이고 y축이 환원 피크 전위(E_{pc})인 그래프를 얻었고, 그 그래프를 도 6에 나타내었다. 도 6의 식(equation)으로 fitting을 진행하여, a, b 및 c parameter를 얻은 다음 x가 0(주사 속도가 0)일때의 형식 전위($E_c^{0'}$) 값을 구하였다. 구해진 형식 전위($E_c^{0'}$)는 -1.9838 V 였다.

[331]

[332] [표2]

주사 속도 (V/s)	E_{pc}
0.01	-1.98577
0.05	-1.993
0.1	-1.99872
0.3	-2.01334
0.5	-2.02301

[333]

[334] b2) 단계 a2)에서 구해진 각 주사속도에 따른 환원 피크 전위(E_{pc}) 값을 이용하여, x축이 ln(v)이고 y축이 환원 피크 전위(E_{pc})인 그래프를 얻었고, 그 그래프를 도 7에 나타내었다. 도 7의 그래프에 추세선을 그려 직선으로 피팅한 후, 그래프의 기울기와 y절편을 구하였다. 구해진 기울기는 -0.0094였고, y절편은 -2.025였다.

[335]

[336] c2) 단계 a2)에서 구해진 형식 전위($E_c^{0'}$) 값과 단계 b2)에서 구해진 기울기와 y절편 값을 이용하여, 상기 수학식 2-2를 만족하는 전자수용속도상수 k_a(accepting k) 값을 구하였다. 구체적으로, y절편은 $E_c^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)\ln\left(\frac{RTk_a}{\alpha nF}\right)$ 에 대응되므로, 단계 a2)에서 구해진 형식 전위(E

$-\left(\frac{RT}{\alpha nF}\right)$ 값을 대입하여, k_a(accepting k) 값을 구하였고, 구해진 k_a (accepting k)는 1.3330이었다.

[337]

[338] **4) 불균일 전자전달속도상수(K) 구하기**

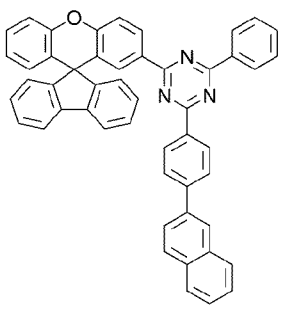
[339] 상기에서 단계 2)에서 구한 k_d(donating k)와 단계 3)에서 구한 k_a(accepting k)를 상기 수학식 1에 따라 계산하였고, 그 결과 화합물 ETM 1의 불균일 전자전달속도상수(K) 값으로 1.3754을 얻었다.

[340]

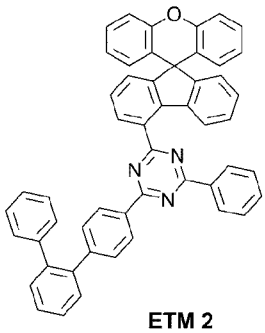
[341] 하기 ETM 2 내지 ETM 9 및 비교화합물 X1, X2에 대하여, 상기 화합물 ETM 1과 마찬가지 방법으로 불균일 전자전달속도상수(K)를 각각 측정하였고, 그 측정 결과를 표 3에 나타내었다.

[342]

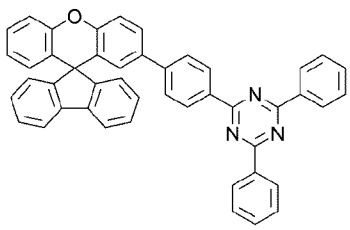
[343]



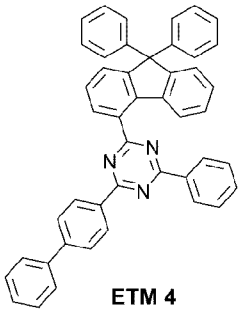
ETM 1



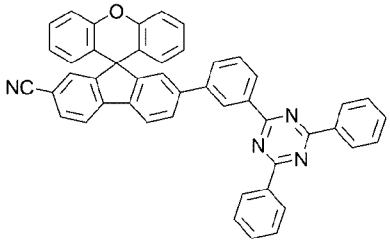
ETM 2



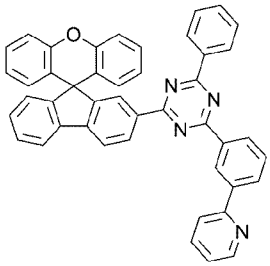
ETM 3



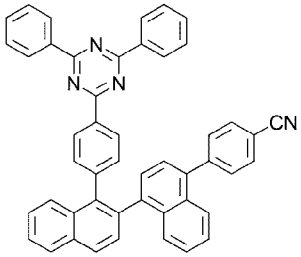
ETM 4



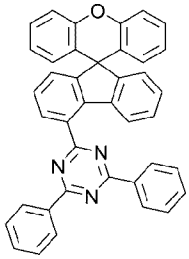
ETM 5



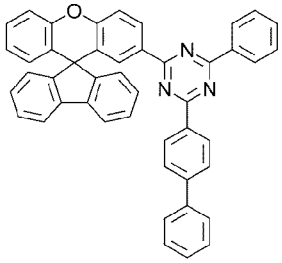
ETM 6



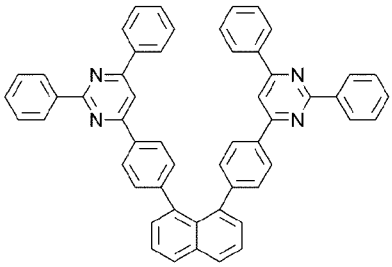
ETM 7



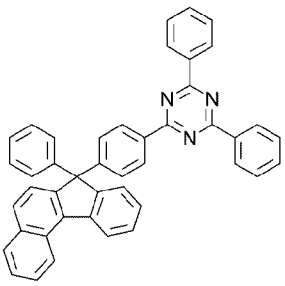
ETM 8



ETM 9



X1



X2

[344]

[345]

[표3]

화합물	k_d(donating k)	k_a(accepting k)	K
X1	1.2220	0.6561	0.9391
ETM 1	1.4178	1.333	1.3754
ETM 2	1.8453	0.932	1.3887
ETM 3	1.7641	1.056	1.41
ETM 4	1.8733	0.9686	1.421
ETM 5	1.5644	1.2905	1.4275
ETM 6	1.226	1.6512	1.4386
ETM 7	1.9396	1.1778	1.5587
ETM 8	2.1158	1.0529	1.5844
ETM 9	1.8464	1.3496	1.598
X2	2.4358	0.9480	1.6918

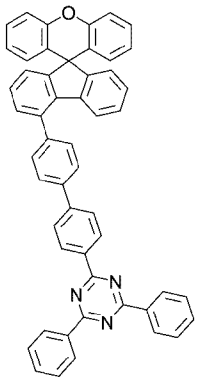
[346]

[347] **실험예 2: 정공차단물질의 전자공여속도상수 k_d(donating k)의 측정**

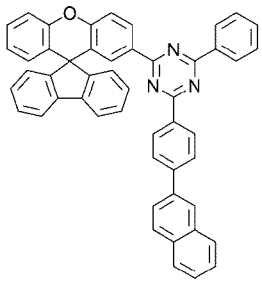
[348] 하기 화합물 HBM 1 내지 HBM 8, 비교화합물 Y1 및 Y2 중 상기 실험예 1에서 전자공여속도상수 k_d(donating k)가 측정되지 않은 화합물에 대하여, 실험예 1의 화합물 ETM 1과 마찬가지 방법으로 전자공여속도상수 k_d(donating k)를 각각 측정하였고, 그 측정 결과를 표 4에 나타내었다.

[349]

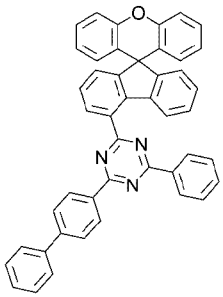
[350]



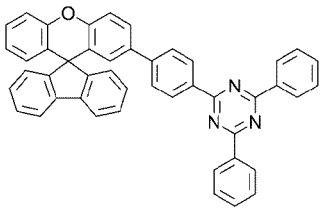
HBM 1



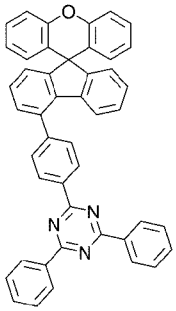
HBM 2



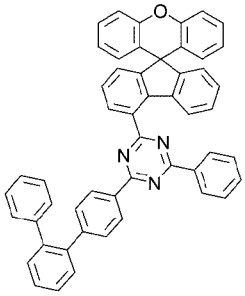
HBM 3



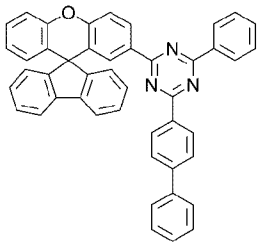
HBM 4



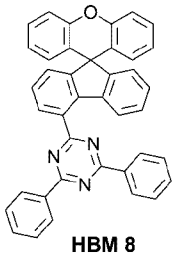
HBM 5



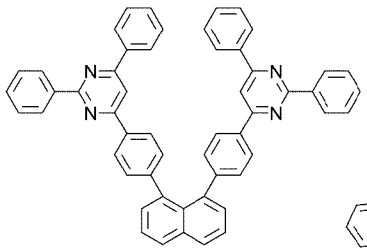
HBM 6



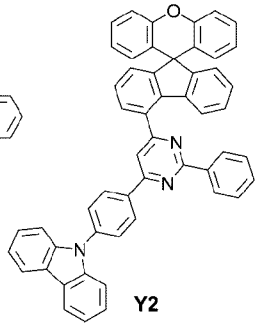
HBM 7



HBM 8



Y1



Y2

[351]

[352]

[표4]

화합물	k_d(donating k)
Y1	1.2220
HBM 1	1.3685
HBM 2	1.4178
HBM 3	1.5644
HBM 4	1.5993
HBM 5	1.7641
HBM 6	1.8571
HBM 7	1.8453
HBM 8	1.8464
HBM 9	2.1158
Y2	2.7261

[353]

[354] **<유기 발광 소자의 제조>**

[355] **비교예 1-1**

[356] 양극으로서 ITO가 30Å 증착된 기판을 50mm x 50mm x 0.5mm크기로 잘라서 분산제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며, 증류수는 Millipore Co. 제품의 필터(Filter)로 2차 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후, 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 용제 순서로 초음파 세척을 하고 건조시켰다.

[357] 이렇게 준비된 양극 위에 화합물 HTL1과 P1을 97 대 3의 중량 비율로 진공 증착하여 106Å의 두께로 정공주입층을 형성하였다. 그 다음, 상기 정공주입층 상에 화합물 HTL1을 1000Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 그 다음, 상기 정공수송층 상에 화합물 HTL2를 40Å의 두께로 진공 증착하여 전자차단층을 형성하였다.

[358] 다음으로, 상기 전자차단층 상에 호스트 BH 및 도펀트 BD를 97 대 3의 중량 비율로 진공 증착하여 190Å의 두께의 발광층을 형성하였다

[359] 다음으로, 상기 발광층 상에 정공차단물질 ETL1을 50Å의 두께로 진공 증착하여 정공차단층을 형성하였고, 그 다음에 상기 전자수송물질 X1과 LiQ를 50 대 50의 중량 비율로 진공 증착하여 250Å의 두께의 전자수송층을 형성하였다. 순차적으로 7Å 두께의 LiQ를 전자주입층으로 성막한 후 음극으로 마그네슘과 은(10:1)을 100Å 두께로 형성시킨 후 캡핑층(CPL)을 800Å 두께로

증착하여 소자를 완성하였다.

[360] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였다. 이때, 각 층의 진공 증착은 cluster type의 1.0E-7 진공 증착기(Selcos 사 제조)를 사용하여 수행되었다.

[361]

[362] **비교예 1-2 및 실시예 1-1 내지 1-9**

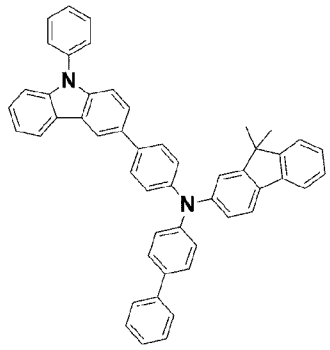
[363] 전자수송물질로 하기 표 5에 기재된 물질을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1-1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[364]

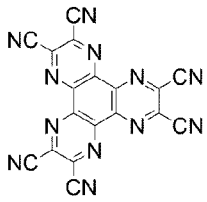
[365] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 화합물은 하기와 같다.

[366]

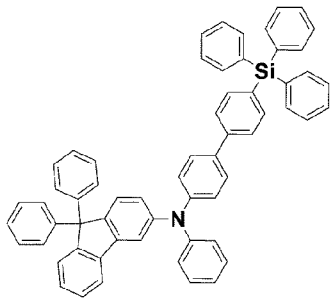
[367]



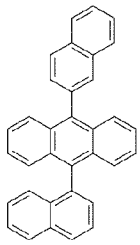
HTL1



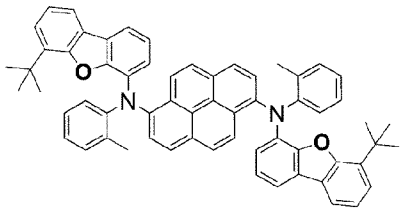
P1



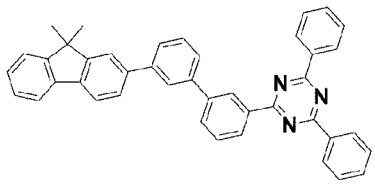
HTL2



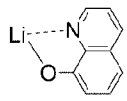
BH



BD



ETL1



LiQ

[368]

[369] **실험예 3: 전자수송물질의 K값에 따른 소자 특성 확인**

[370] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때의 전류효율 및 수명(T95)을 Photo Research 사의 PR-655 IVL를 사용하여 측정하였고 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다. 이때 수명(T95)은 휘도가 초기 휘도에서 95%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

[371] 또한, 전자수송물질의 K값에 따른 유기발광소자의 전류 효율과 수명 간의 밸런스를 평가하기 위하여, 하기 식 1과 같이 효율 값과 수명 값의 수치 범위를 고려하여 평가 항목(α)을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[372] [식 1]

[373] 평가 항목(α) = 전류효율 + (수명)/100

[374]

[375] [표5]

	전자수송물질종류	전자수송물질K 값	전류효율(cd/A@10mA/cm ^{2})	T95(hr@950 nit)	평가 항목(α)
비교예 1-1	X1	0.9391	7.42	156	8.98
실시예 1-1	ETM 1	1.3754	7.56	183	9.39
실시예 1-2	ETM 2	1.3887	7.70	167	9.37
실시예 1-3	ETM 3	1.41	7.49	183	9.32
실시예 1-4	ETM 4	1.421	7.42	167	9.09
실시예 1-5	ETM 5	1.4275	7.42	169	9.11
실시예 1-6	ETM 6	1.4386	7.29	208	9.37
실시예 1-7	ETM 7	1.5587	7.36	175	9.11
실시예 1-8	ETM 8	1.5844	7.70	153	9.23
실시예 1-9	ETM 9	1.598	7.56	145	9.01
비교예 1-2	X2	1.6918	7.63	134	8.97

[376]

[377] 상기 표 5를 참조하면, 1.2 내지 1.65 범위 내의 불균일 전자전달속도상수(K) 값을 갖는 전자수송물질을 채용한 실시예에 따른 유기 발광 소자는, 상기 범위 밖의 불균일 전자전달속도상수(K) 값을 갖는 전자수송물질을 채용한 비교예에 따른 소자와 달리, 모두 9 이상의 평가 항목 값을 가짐을 알 수 있고, 이로써 전류효율 및 수명 값의 밸런스가 우수함을 확인할 수 있다.

[378]

[379] **비교예 2-1**

[380] 양극으로서 ITO가 30Å 증착된 기판을 50mm x 50mm x 0.5mm크기로 잘라서 분산제를 녹인 증류수에 넣고 초음파로 세척하였다. 세제는 Fischer Co.의 제품을 사용하였으며, 증류수는 Millipore Co. 제품의 필터(Filter)로 2차 걸러진 증류수를 사용하였다. ITO를 30분간 세척한 후, 증류수로 2회 반복하여 초음파 세척을 10분간 진행하였다. 증류수 세척이 끝난 후 이소프로필알콜, 아세톤, 메탄올 용제 순서로 초음파 세척을 하고 건조시켰다.

[381] 이렇게 준비된 양극 위에 화합물 HTL1과 P1을 97 대 3의 중량 비율로 진공 증착하여 106Å의 두께로 정공주입층을 형성하였다. 그 다음, 상기 정공주입층

상에 화합물 HTL1을 1000Å의 두께로 진공 증착하여 정공수송층을 형성하였다. 그 다음, 상기 정공수송층 상에 화합물 HTL2를 40Å의 두께로 진공 증착하여 전자차단층을 형성하였다.

[382] 다음으로, 상기 전자차단층 상에 호스트 BH 및 도펀트 BD를 97 대 3의 중량 비율로 진공 증착하여 190Å의 두께의 발광층을 형성하였다

[383] 다음으로, 상기 발광층 상에 정공차단물질 Y1을 50Å의 두께로 진공 증착하여 정공차단층을 형성하였고, 그 다음에 상기 전자수송물질 ETM1과 LiQ를 50 대 50의 중량 비율로 진공 증착하여 250Å의 두께의 전자수송층을 형성하였다. 순차적으로 7Å 두께의 LiQ를 전자주입층으로 성막한 후 음극으로 마그네슘과 은(10:1)을 100Å 두께로 형성시킨 후 캡핑층(CPL)을 800Å 두께로 증착하여 소자를 완성하였다.

[384] 상기의 과정에서 유기물의 증착속도는 1 Å/sec를 유지하였다. 이때, 각 층의 진공 증착은 cluster type의 1.0E-7 진공 증착기(Selcos 사 제조)를 사용하여 수행되었다.

[385]

[386] **비교예 2-2 및 실시예 2-1 내지 2-8**

[387] 정공차단물질로 하기 표 6에 기재된 물질을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2-1과 동일한 방법을 사용하여 유기 발광 소자를 제조하였다.

[388]

[389] 상기 실시예 및 비교예에서 사용된 화합물은 전술한 바와 같다.

[390]

[391] **실험예 4: 정공차단물질의 k_d(donating k)값에 따른 소자 특성 확인**

[392] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 유기 발광 소자에 전류를 인가하였을 때의 전류효율 및 수명(T95)을 Photo Research 사의 PR-655 IVL를 사용하여 측정하였고 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다. 이때 수명(T95)은 휘도가 초기 휘도에서 95%로 감소되는데 소요되는 시간을 의미한다.

[393] 또한, 전자수송물질의 K값에 따른 유기발광소자의 전류 효율과 수명 간의 밸런스를 평가하기 위하여, 상기 식 1과 같이 효율 값과 수명 값의 수치 범위를 고려하여 평가 항목(α)을 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[394]

[395]

[표6]

	정공차단물질종류	정공차단물질k_d 값	전류효율(cd/A@10mA/cm^2)	T95(hr@950 nit)	평가항목(α)
비교예 2-1	Y1	1.2220	6.42	17	6.59
실시예 2-1	HBM 1	1.3685	6.28	320	9.48
실시예 2-2	HBM 2	1.4178	6.15	337	9.52
실시예 2-3	HBM 3	1.5993	5.88	357	9.45
실시예 2-4	HBM 4	1.7641	6.89	229	9.18
실시예 2-5	HBM 5	1.8571	6.82	220	9.02
실시예 2-6	HBM 6	1.8453	6.42	263	9.05
실시예 2-7	HBM 7	1.8464	6.35	289	9.24
실시예 2-8	HBM 8	2.1158	6.89	232	9.21
비교예 2-2	Y2	2.7261	7.89	76	8.65

[396]

[397] 상기 표 6을 참조하면, 1.25 내지 2.25 범위 내의 전자공여속도상수 k_d(donating k) 값을 갖는 정공차단물질을 채용한 실시예에 따른 유기 발광 소자는, 상기 범위 밖의 정공차단물질을 채용한 비교예에 따른 소자와 달리, 모두 9 이상의 평가 항목 값을 가짐을 알 수 있고, 이로써 전류 효율 및 수명 값의 밸런스가 우수함을 확인할 수 있다.

[398]

[399] [부호의 설명]

[400] 1: 기판 2: 양극

[401] 3: 정공수송층 4: 발광층

[402] 5: 전자수송층 6: 음극

[403] 7: 정공주입층 8: 전자차단층

[404] 9: 정공차단층 10: 전자주입층

[405]

청구범위

[청구항 1] 양극;
상기 양극에 대향하여 구비된 음극;
상기 양극과 음극 사이에 구비된 발광층;
상기 양극과 발광층 사이에 구비된 정공수송층; 및
상기 발광층과 음극 사이에 구비된 전자수송층을 포함하고,
상기 전자수송층은 금속 착체 화합물 및 불균일 전자전달속도상수(Heterogeneous electron transfer rate constant; K)가 1.2 내지 1.65인 전자수송물질을 포함하고,
상기 불균일 전자전달속도상수(K)는 하기 수학식 1로 계산되는,
유기 발광 소자:
[수학식 1]

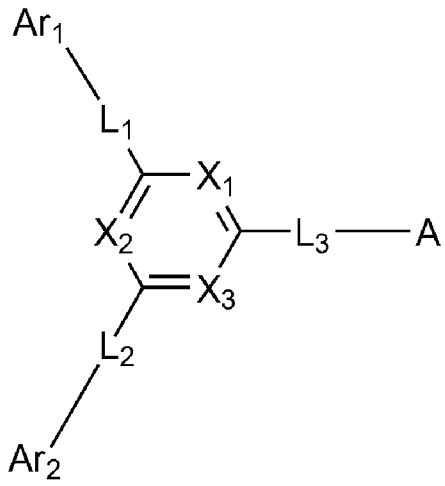
$$K = \frac{k_d + k_a}{2}$$

상기 수학식 1에서,
k_d(donating k)는 전자공여속도상수(electron donating rate constant)이고, k_a(accepting k)는 전자수용속도상수(electron accepting rate constant)이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 발광층과 전자수송층 사이에 구비되는 정공차단층을 더 포함하고,
상기 정공차단층은 전자공여속도상수 k_d(donating k)가 1.25 내지 2.25인 정공차단물질을 포함하는,
유기 발광 소자.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 정공차단층은 상기 발광층에 접하여 위치하는,
유기 발광 소자.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전자수송물질은 하기 화학식 1로 표시되는,
유기 발광 소자:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

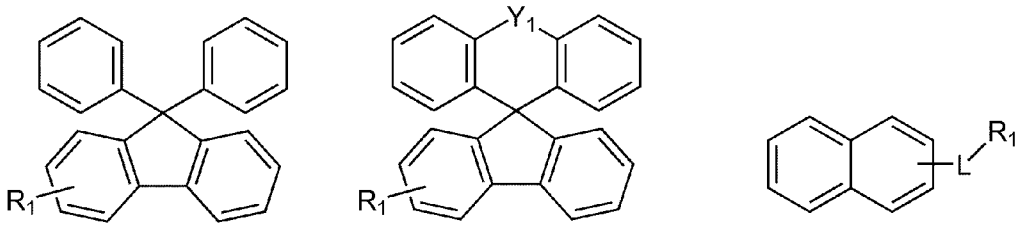
X_1 내지 X_3는 각각 독립적으로, N 또는 CH이되, X_1 내지 X_3 중 적어도 하나는 N이고,

L_1 내지 L_3는 각각 독립적으로, 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴렌이고,

Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 C_{2-60} 헤테로아릴이고,

A는 하기 화학식 2-1 내지 2-3 중 어느 하나로 표시되는 화합물의 1가 치환기이고,

[화학식 2-1] [화학식 2-2] [화학식 2-3]



상기 화학식 2-1 내지 2-3에서,

Y_1은 O 또는 S이고,

L은 C_{6-60} 아릴렌이고,

R_1은 수소; 중수소; 시아노; C_{6-60} 아릴; 또는 시아노로 치환된 C_{6-60} 아릴이다.

[청구항 5] 제4항에 있어서,

X_1 내지 X_3는 모두 N이거나; 또는

X_1 및 X_2는 N이고, X_3는 CH인,

유기 발광 소자.

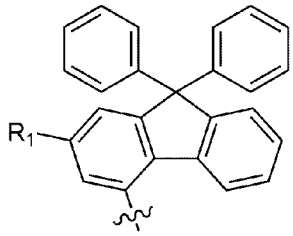
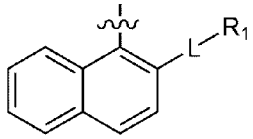
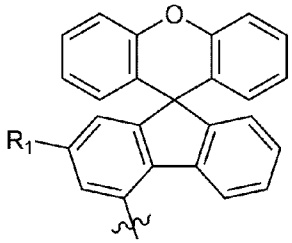
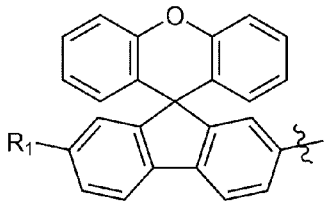
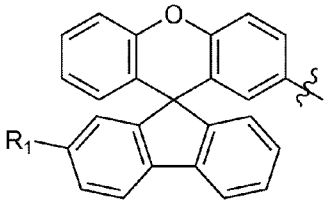
[청구항 6] 제4항에 있어서,

L_1 내지 L_3는 각각 독립적으로, 단일 결합, 또는 페닐렌이고,

L은 단일결합, 페닐렌, 또는 나프틸렌인,
유기 발광 소자.

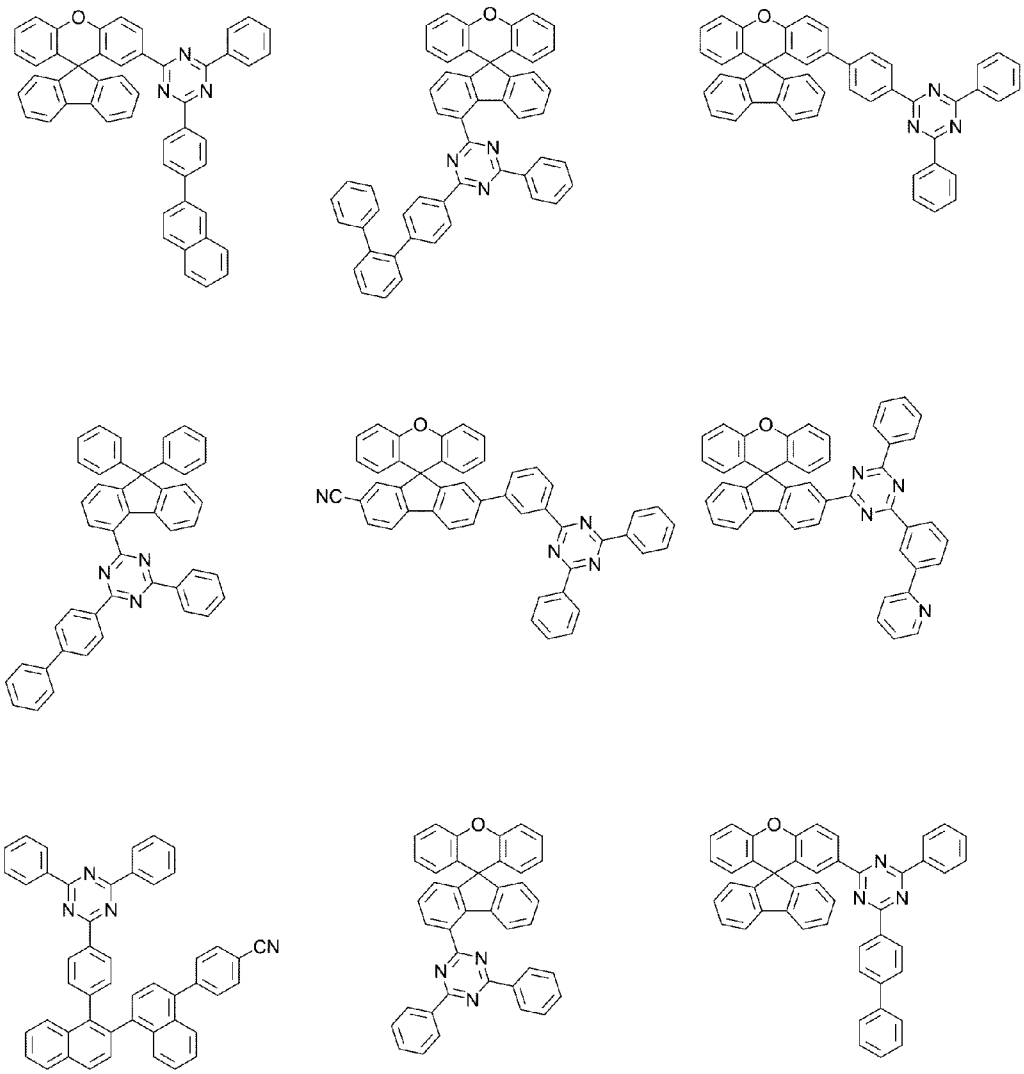
[청구항 7] 제4항에 있어서,
Ar_1 및 Ar_2는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 나프틸, 또는 피리디닐인,
유기 발광 소자.

[청구항 8] 제4항에 있어서,
A는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,
유기 발광 소자:

상기에서,
L은 단일결합, 또는 나프틸렌이고,
R_1은 수소, 시아노, 또는 시아노페닐이다.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 전자수송물질은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,
유기 발광 소자:



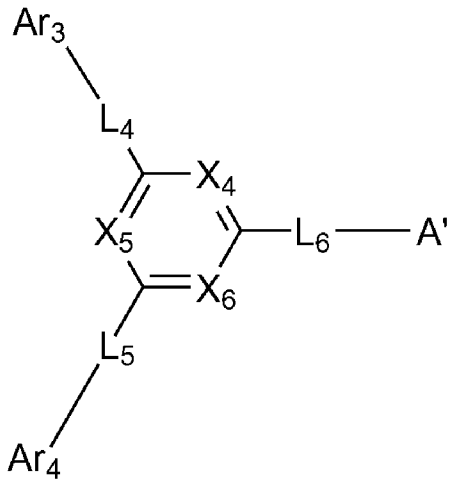
.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 금속 착체 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는,
유기 발광 소자:
[화학식 3]
$M(L_{11})_{n1}(L_{12})_{n2}$
상기 화학식 3에서,
M은 리튬, 베릴륨, 망간, 구리, 아연, 알루미늄, 또는 갈륨이고,
L_{11}은 치환 또는 비치환된 8-하이드록시퀴놀리나토; 또는 치환 또는 비치환된 10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토이고,
L_{12}는 할로겐; 치환 또는 비치환된 페놀라토; 또는 치환 또는 비치환된 나프톨라토이고,
n1은 1, 2, 또는 3이고,
n2는 0 또는 1이고,
n1+n2는 1, 2, 또는 3이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 금속 착체 화합물은 8-하이드록시퀴놀리나토 리튬,
비스(8-하이드록시퀴놀리나토)아연, 비스(8-하이드록시퀴놀리나토)구리,
비스(8-하이드록시퀴놀리나토)망간,
트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄,
트리스(2-메틸-8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄,
트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)갈륨,
비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨,
비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨,
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄 및
비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,
유기 발광 소자.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 전자수송층은 상기 전자수송물질과 상기 금속 착체 화합물을 70: 30 내지 30:70의 중량비로 포함하는,
유기 발광 소자.

[청구항 13] 제2항에 있어서,
상기 정공차단물질은 하기 화학식 4로 표시되는,
유기 발광 소자:
[화학식 4]



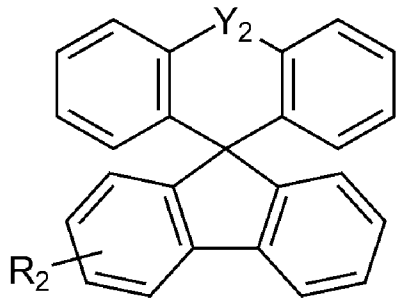
상기 화학식 4에서,
X_4 내지 X_6는 각각 독립적으로, N 또는 CH이되, X_4 내지 X_6 중 적어도 하나는 N이고,
L_4 내지 L_6는 각각 독립적으로, 단일 결합; 또는 치환 또는 비치환된 C_{6-60}

아릴렌이고,

Ar_3 및 Ar_4는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴이고,

A'는 하기 화학식 5-1로 표시되는 화합물의 1가 치환기이고,

[화학식 5-1]



상기 화학식 5-1에서,

Y_2는 O 또는 S이고,

R_2는 수소; 중수소; 시아노; C_{6-60} 아릴; 또는 시아노로 치환된 C_{6-60} 아릴이다.

[청구항 14] 제13항에 있어서,

X_4 내지 X_6는 모두 N인,

유기 발광 소자.

[청구항 15] 제13항에 있어서,

L_4 내지 L_6는 각각 독립적으로, 단일 결합, 페닐렌, 또는 비페닐디일인,

유기 발광 소자.

[청구항 16] 제13항에 있어서,

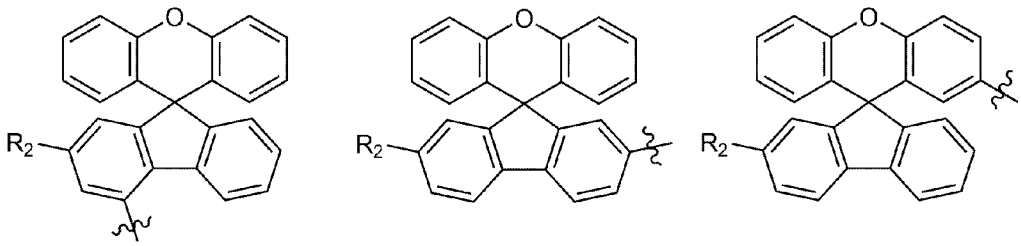
Ar_3 및 Ar_4는 각각 독립적으로, 페닐, 비페닐릴, 터페닐릴, 또는 나프틸인,

유기 발광 소자.

[청구항 17] 제13항에 있어서,

A'는 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

유기 발광 소자:



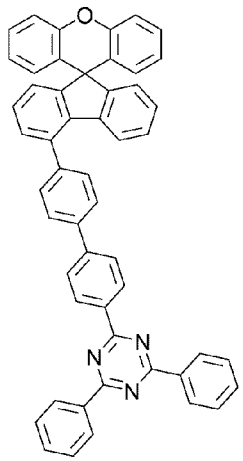
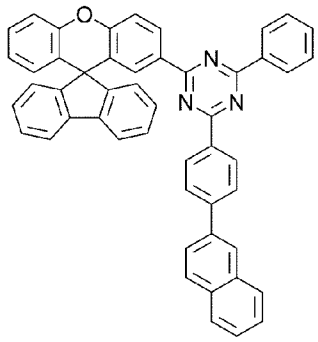
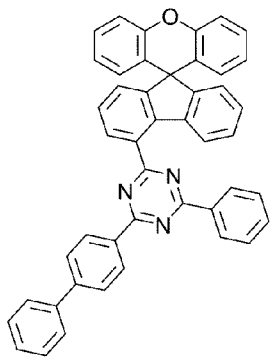
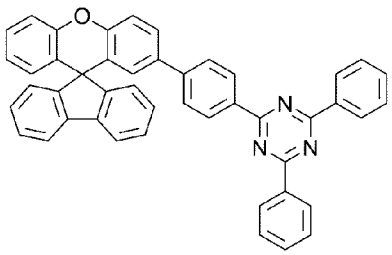
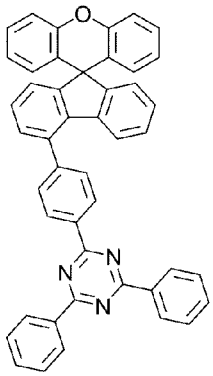
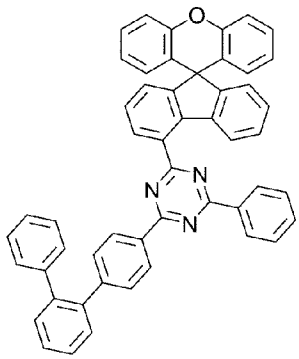
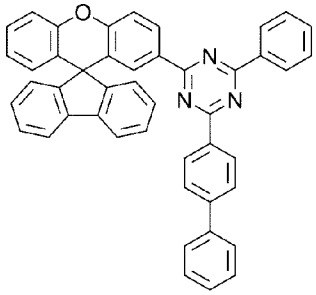
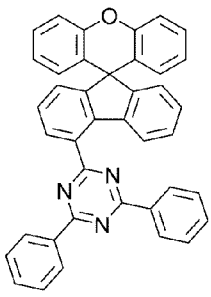
상기에서,

R_2는 수소, 또는 시아노이다.

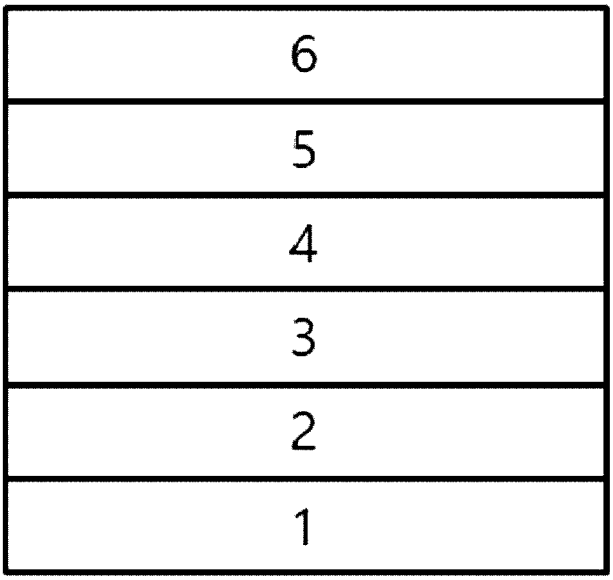
[청구항 18] 제2항에 있어서,

상기 정공차단물질은 하기로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나인,

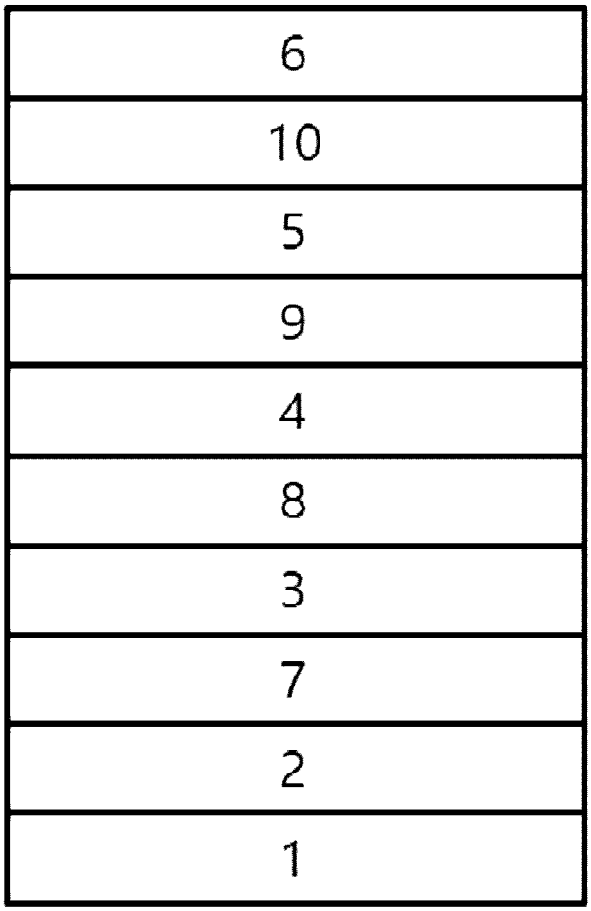
유기 발광 소자:

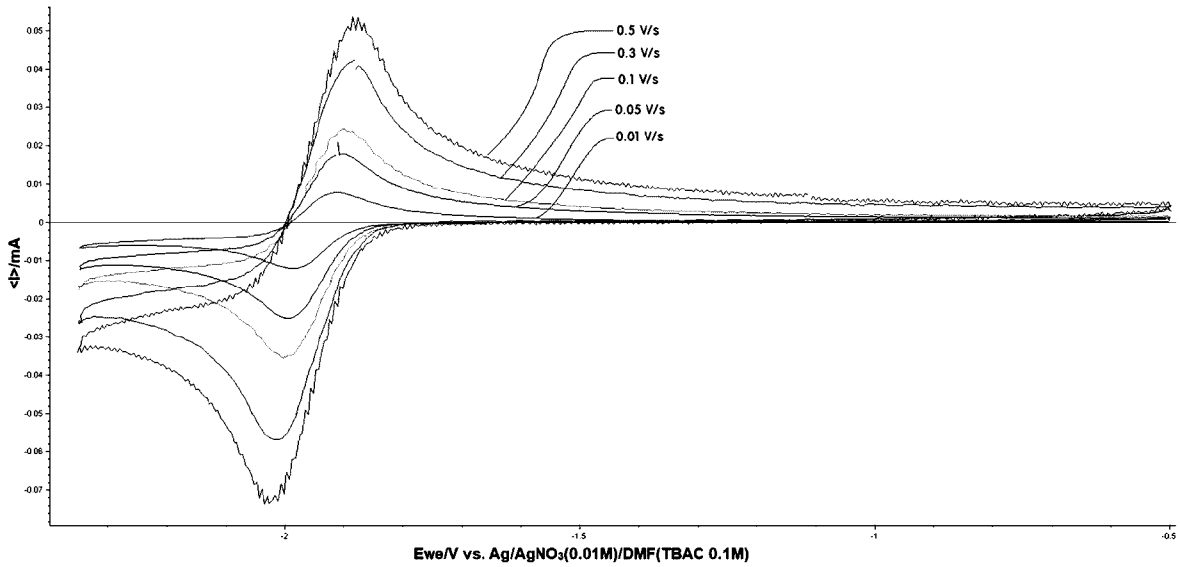
[도1]



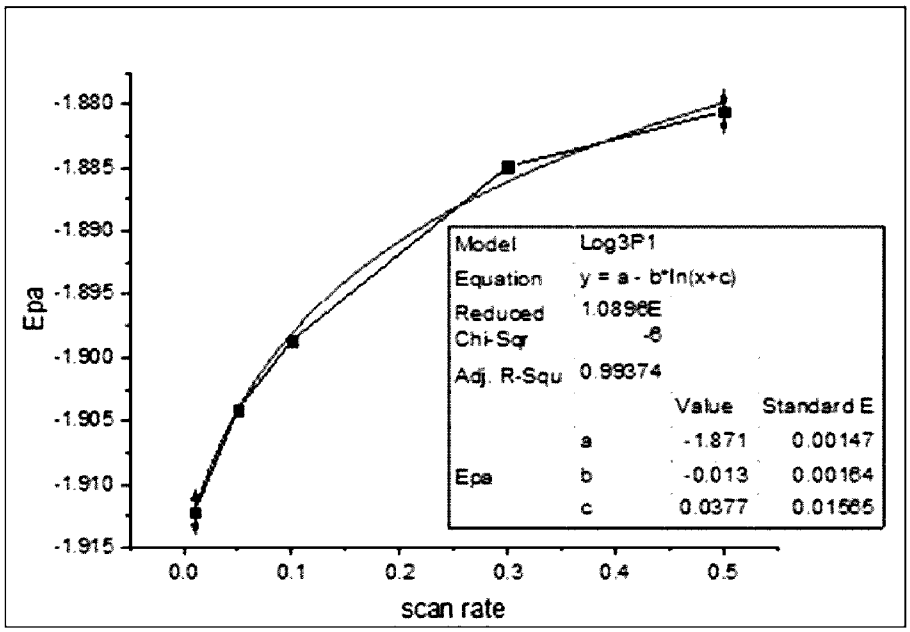
[도2]



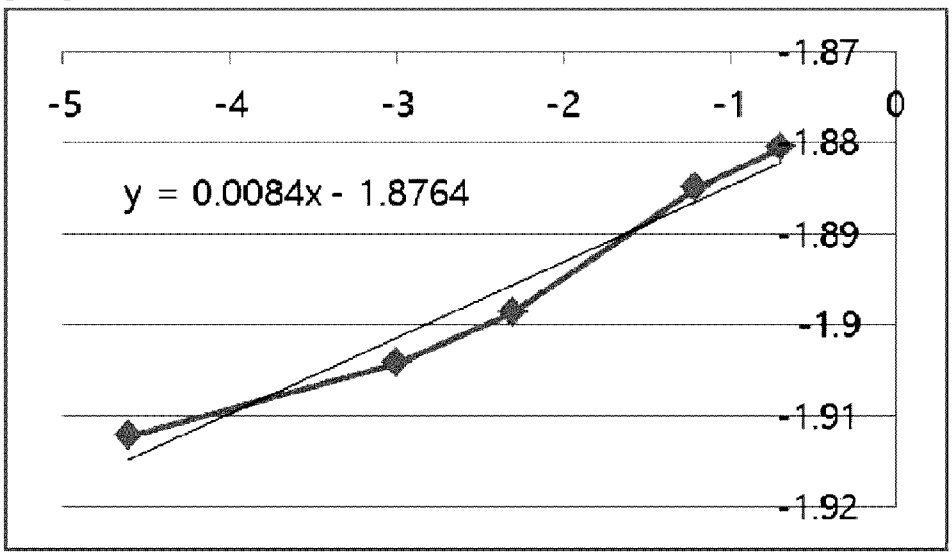
[도3]


0.5 V/s
0.3 V/s
0.1 V/s
0.05 V/s
0.01 V/s
<I>/mA
Ewe/V vs. Ag/AgNO3(0.01M)/DMF(TBAC 0.1M)

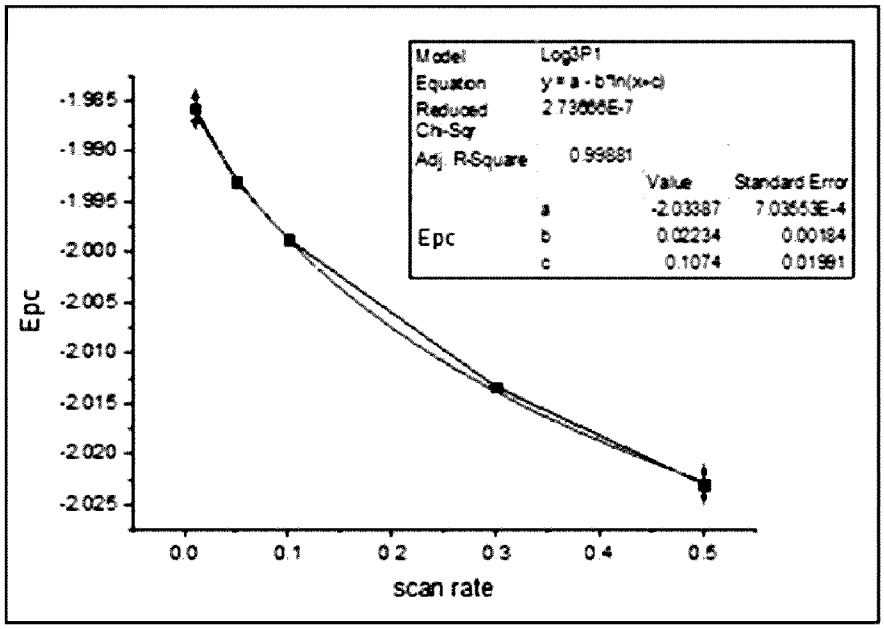
[도4]


Epa
scan rate
Model Log3P1
Equation y = a - b*ln(x+c)
Reduced Chi-Sqr 1.08986E-6
Adj. R-Squ 0.99374
Value Standard E
a -1.871 0.00147
Epa b -0.013 0.00164
c 0.0377 0.01565

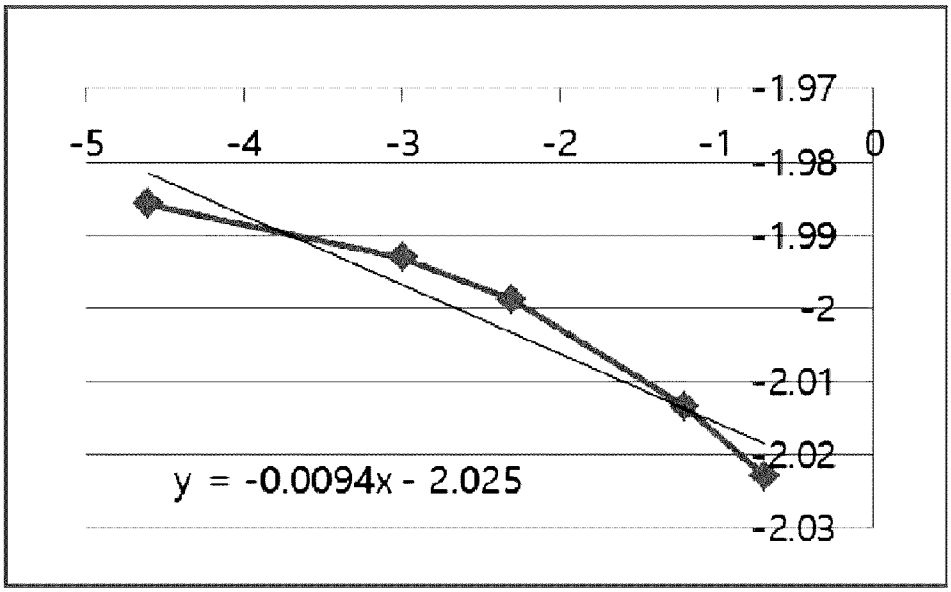
[도5]


y = 0.0084x - 1.8764

[도6]


Model Log3P1
Equation y = a - b*ln(x+c)
Reduced Chi-Sqr 2.73666E-7
Adj. R-Square 0.99881
Value Standard Error
Epc a -2.03387 7.03553E-4
Epc b 0.02234 0.00184
Epc c 0.1074 0.01991
Epc
scan rate
-1.985
-1.990
-1.995
-2.000
-2.005
-2.010
-2.015
-2.020
-2.025
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

[도7]


-5
-4
-3
-2
-1
0
-1.97
-1.98
-1.99
-2
-2.01
-2.02
-2.03
y = -0.0094x - 2.025

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/001459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 51/00; C07D 251/24; C07D 311/78; C07D 311/96; C07D 335/10; C07D 405/04; C07D 409/04; C09K 11/06; H01L 51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: heterogeneous electron transfer rate constant, hole transfer layer, electron transfer layer, electroluminescence device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0130329 A (LG CHEM, LTD.) 07 December 2018 See claims 1-2, 10-12; paragraphs [0410], [0554]-[0555], [0699].	1-18
A	KR 10-2018-0035554 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 06 April 2018 See claims 1, 6; paragraphs [0003], [0085]-[0086], [0150]; tables 1, 4; figure 1.	1-18
A	KR 10-1755986 B1 (LG CHEM, LTD.) 07 July 2017 See claims 1-8; paragraphs [0333]-[0340].	1-18
A	KR 10-2018-0124735 A (LG CHEM, LTD.) 21 November 2018 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2017-0071399 A (DOOSAN CORPORATION) 23 June 2017 See the entire document.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 MAY 2020 (07.05.2020)	**07 MAY 2020 (07.05.2020)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/001459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0130329 A	07/12/2018	CN 110622332 A	27/12/2019
		EP 3595025 A1	15/01/2020
		TW 201903123 A	16/01/2019
		TW I677559 B	21/11/2019
		WO 2018-221930 A1	06/12/2018
KR 10-2018-0035554 A	06/04/2018	CN 109690804 A	26/04/2019
		US 2019-0214572 A1	11/07/2019
		WO 2018-062778 A1	05/04/2018
KR 10-1755986 B1	07/07/2017	CN 108290854 A	17/07/2018
		EP 3366682 A1	29/08/2018
		JP 2019-500326 A	10/01/2019
		TW 201733997 A	01/10/2017
		TW I642659 B	01/12/2018
		US 2018-0337341 A1	22/11/2018
		WO 2017-146466 A1	31/08/2017
KR 10-2018-0124735 A	21/11/2018	CN 110036011 A	19/07/2019
		KR 10-2044429 B1	14/11/2019
		WO 2018-208064 A2	15/11/2018
		WO 2018-208064 A3	03/01/2019
KR 10-2017-0071399 A	23/06/2017	KR 10-1742436 B1	31/05/2017
		WO 2017-105041 A1	22/06/2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2020/001459

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/00(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/00; C07D 251/24; C07D 311/78; C07D 311/96; C07D 335/10; C07D 405/04; C07D 409/04; C09K 11/06; H01L 51/50

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), Google & 키워드: 불균일 전자전달속도상수(Heteroogeneous electron transfer rate constant; K), 정공수송층(hole transfer layer), 전자수송층(electron transfer layer), 유기발광소자(electroluminescence device)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0130329 A (주식회사 엘지화학) 2018.12.07 청구항 1-2, 10-12; 단락 [0410], [0554]-[0555], [0699]	1-18
A	KR 10-2018-0035554 A (롬엔드하스전자재료코리아유한회사) 2018.04.06 청구항 1, 6; 단락 [0003], [0085]-[0086], [0150]; 표 1, 4; 도 1	1-18
A	KR 10-1755986 B1 (주식회사 엘지화학) 2017.07.07 청구항 1-8; 단락 [0333]-[0340]	1-18
A	KR 10-2018-0124735 A (주식회사 엘지화학) 2018.11.21 전문	1-18
A	KR 10-2017-0071399 A (주식회사 두산) 2017.06.23 전문	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 05월 07일 (07.05.2020)	2020년 05월 07일 (07.05.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
한인호
전화번호 +82-42-481-3362

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/001459

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0130329 A	2018/12/07	CN 110622332 A	2019/12/27
		EP 3595025 A1	2020/01/15
		TW 201903123 A	2019/01/16
		TW I677559 B	2019/11/21
		WO 2018-221930 A1	2018/12/06
KR 10-2018-0035554 A	2018/04/06	CN 109690804 A	2019/04/26
		US 2019-0214572 A1	2019/07/11
		WO 2018-062778 A1	2018/04/05
KR 10-1755986 B1	2017/07/07	CN 108290854 A	2018/07/17
		EP 3366682 A1	2018/08/29
		JP 2019-500326 A	2019/01/10
		TW 201733997 A	2017/10/01
		TW I642659 B	2018/12/01
		US 2018-0337341 A1	2018/11/22
		WO 2017-146466 A1	2017/08/31
KR 10-2018-0124735 A	2018/11/21	CN 110036011 A	2019/07/19
		KR 10-2044429 B1	2019/11/14
		WO 2018-208064 A2	2018/11/15
		WO 2018-208064 A3	2019/01/03
KR 10-2017-0071399 A	2017/06/23	KR 10-1742436 B1	2017/05/31
		WO 2017-105041 A1	2017/06/22