

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 11월 2일 (02.11.2023)



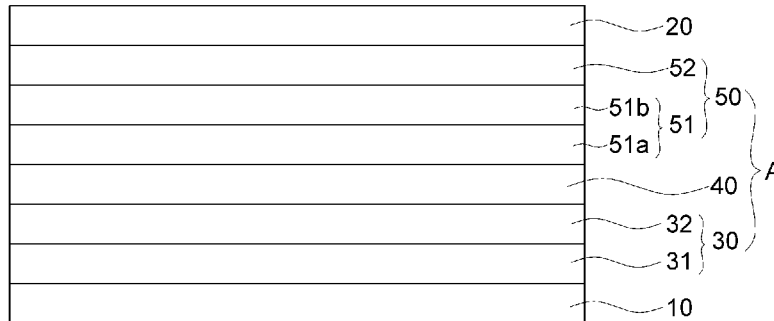
(10) 국제공개번호
WO 2023/211162 A1

- (51) 국제특허분류: *H10K 50/16* (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
H10K 50/11 (2023.01) *H10K 85/40* (2023.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/005722
 - (22) 국제출원일: 2023년 4월 27일 (27.04.2023)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2022-0053128 2022년 4월 28일 (28.04.2022) KR
 - (71) 출원인: 솔루스첨단소재 주식회사 (SOLUS ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [KR/KR]; 54584 전라북도 익산시 서동로 627, Jeollabuk-do (KR).
 - (72) 발명자: 한송이 (HAN, Songie); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 김태형 (KIM, Taehyung); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 심재의 (SIM, Jaeyi); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 이용환 (LEE, Yonghwan); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 박우재 (PARK, Woojae); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 김진웅 (KIM, Jinwoong); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 문중훈 (MOON, Jonghun); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 김영모 (KIM, Youngmo); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR). 김근형 (KIM, Geunhyeong); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 위더피플 (WETHEPEOPLE IP & LAW FIRM); 03752 서울특별시 서대문구 경기대로 47 진양빌딩 6층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 발명의 명칭: 유기 전계 발광 소자

100



(57) Abstract: The present invention may provide an organic electroluminescent element that exhibits low driving voltage and high luminous efficiency at the same time by comprising: a first layer, which is at least two electron transport layers, adjacent to a light-emitting layer and composed of a single compound; and a second layer adjacent to a negative electrode and composed of at least two organic compounds.

(57) 요약서: 본 발명은 적어도 2 개층의 전자수송층으로서, 발광층에 인접 배치되고 단일 화합물로 구성된 제1 층; 및 음극에 인접 배치되고 적어도 2 종의 유기 화합물로 구성된 제2 층; 을 구비하여, 낮은 구동전압 및 높은 발광효율을 동시에 발휘하는 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.

WO 2023/211162 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 전계 발광 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 적어도 2개층의 전자수송층으로서, 발광층에 인접 배치되고 단일 화합물로 구성된 제1층, 음극에 인접 배치되고 적어도 2종의 유기 화합물로 구성된 제2층을 구비하여 낮은 구동전압, 높은 발광효율 등의 특성이 향상된 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 1965년 안트라센 단결정을 이용한 청색 전기발광으로 이어진 유기 전계발광 (electroluminescent, EL) 소자 (이하, 간단히 '유기 EL 소자'로 칭함)에 대한 연구가 이어져 오다가, 1987년 탕(Tang)에 의하여 정공층(NPB)과 발광층(Alq₃)으로 구성된 2층 적층 구조의 유기 EL 소자가 제안되었다. 이후 유기 EL 소자는 상용화를 위해 필요한 고효율, 장수명 특성을 구현하기 위해 소자 내에 정공주입 및 수송을 담당하는 유기층과 전자주입 및 수송을 담당하는 유기층, 정공과 전자의 결합에 의해 전계 발광이 일어나도록 유도하는 유기층 등과 같이 각각의 특징적이고, 세분화된 기능을 부여한 다층 적층 구조의 형태가 제안되었다. 다층 적층 구조의 도입은 유기 EL 소자의 성능을 상용화 특성까지 향상시켜, 1997년 차량용 라디오 디스플레이 제품을 시작으로 휴대용 정보표시기기 및 TV용 디스플레이 소자로까지 그 적용 범위를 확대시키려 하고 있다.
- [4] 디스플레이의 대형화, 고해상도화의 요구는 유기 EL 소자의 고효율화, 장수명화의 과제를 부여하고 있다. 특히, 같은 면적에서 더 많은 화소 형성을 통해 구현되는 고해상도화의 경우 유기 EL 화소의 발광면적을 감소시키는 결과를 초래하여 수명을 감소시킬 수 밖에 없으며, 유기 EL 소자가 극복해야 할 가장 중요한 기술적 과제가 되었다.
- [5] 유기 EL 소자는 두 전극에 전류, 또는 전압을 인가하면 양극에서는 정공이 유기물층으로 주입되고, 음극에서는 전자가 유기물층으로 주입된다. 주입된 정공과 전자가 만났을 때 엑시톤(exciton)이 형성되며, 이 엑시톤이 바닥상태로 떨어져 빛을 내게 된다. 이때, 유기 EL 소자는 형성된 엑시톤의 전자 스핀 종류에 따라 일중항 엑시톤이 발광에 기여하는 형광 EL 소자와 삼중항 엑시톤이 발광에 기여하는 인광 EL 소자로 구분될 수 있다.
- [6] 전자와 정공의 재결합에 의해 형성되는 엑시톤의 전자 스핀은 일중항 엑시톤과 삼중항 엑시톤이 25%, 75%의 비율로 생성된다. 일중항 엑시톤에 의해 발광이 이루어지는 형광 EL 소자는 생성 비율에 따라 이론적으로 내부 양자 효율이 25%를 넘을 수 없으며, 외부 양자 효율은 5%가 한계로 받아들여 지고 있다. 삼중항 엑시톤에 의해 발광이 이루어지는 인광 EL 소자는 Ir, Pt와 같은 전이금속 중원자

(heavy atoms)가 포함된 금속 착체 화합물을 인광 도판트로 사용했을 경우, 형광에 비해 최고 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

- [7] 한편 종래 유기 EL 소자는 음극으로부터 전자의 주입이 용이하도록 리튬 화합물이 도핑된 전자수송층을 사용하였다. 이러한 전자수송층은 금속을 함유하기 때문에 근본적으로 산화되기 쉽고, 이로 인해 유기 전계 발광 소자의 수명 저하를 초래할 수 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 유기 화합물로만 구성된 적어도 2개층의 전자수송층을 구성하되, 발광층과 인접한 전자수송층의 일 영역에 단일 화합물로 구성된 제1층; 음극과 인접한 전자수송층의 일 영역에 적어도 2종의 유기 화합물의 혼합물로 구성된 제2층을 구비하여 고효율, 저전압 및 장수명을 동시에 발휘하는 유기 EL 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기 발명의 상세한 설명 및 청구범위에 의해 보다 명확하게 설명될 수 있다.

[11]

과제 해결 수단

- [12] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 양극; 상기 양극과 대향 배치되는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 발광층; 및 상기 발광층과 상기 음극 사이에 배치되는 전자수송층;을 포함하고, 상기 전자수송층은 제1층 및 제2층을 포함하는 적어도 2개층을 구비하며, 상기 적어도 2개층 중 상기 발광층과 접하는 제1층은 제1 화합물로 구성되고, 상기 적어도 2개층 중 상기 음극에 인접 배치되는 제2층은, 제2 화합물과 제3 화합물을 포함하는 적어도 2종의 유기 혼합물로 구성되며, 상기 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나는 상기 제1 화합물과 동일하거나 상이한 유기 전계 발광 소자를 제공한다.
- [13] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 적어도 2개층을 구비하는 전자수송층은, 금속을 비(非)포함하고 유기물로 이루어질 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1층의 HOMO 에너지 준위는 5.4 eV 이상일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1층의 밴드갭 에너지는 2.7 eV 이상일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1층의 삼중항 에너지는 1.5 eV 이상일 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1층의 일중항 에너지는 2.5 eV 이상일 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2층의 HOMO 에너지 준위는 5.6 eV 이상일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2층의 밴드갭 에너지는 2.5 eV 이상일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2층의 삼중항 에너지는 1.7 eV 이상일 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1층과 제2층의 결합 모멘트 벡터의 합(D)은 각각 $3.336 \times 10^{-31} \text{C}\cdot\text{m}$ 이상일 수 있다.
- [22] (상기 결합 모멘트 벡터의 합(D)은 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G*를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로부터 얻어짐)
- [23] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2층은 서로 상이한 제2 화합물과 제3 화합물이 공증착(co-deposition)된 것일 수 있다.
- [24] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제1 화합물 내지 제3 화합물은 서로 상이한 물질일 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2층을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나의 결합 모멘트 벡터의 합(D₂)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D₁)보다 큰 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2 화합물과 상기 제3 화합물 중 어느 하나는 상기 제1 화합물과 동일한 물질이고, 다른 하나는 상기 제1 화합물과 상이한 물질일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2 화합물 및 제3 화합물 중 상기 제1 화합물과 상이한 물질의 결합 모멘트 벡터의 합(D₂)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D₁)보다 큰 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2 화합물 및 제3 화합물 중 상기 제1 화합물과 상이한 물질의 함량은 상기 제1 화합물과 동일한 물질의 함량보다 클 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 제2 화합물과 제3 화합물의 혼합 비율은, 당해 제2층의 전체 중량을 기준으로, 50 : 50 내지 90 : 10 중량비일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 양극과 상기 발광층 사이에 배치되는 정공 수송 영역을 포함하되, 상기 정공 수송 영역은 정공주입층 및 정공수송층 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시예를 들면, 상기 유기 전계 발광 소자는, 적어도 하나의 발광층을 포함하는 복수의 발광층 스택을 구비할 수 있다.

[32]

발명의 효과

- [33] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유기 화합물로만 구성된 적어도 2개층의 전자수송층을 구성하되, 상기 전자수송층 중 발광층과 인접한 일 영역에 단일 화합물로

구성된 제1층을 배치하고, 음극과 인접한 다른 일 영역에 적어도 2종의 유기 혼합물로 구성된 제2층을 배치함으로써, 금속 함유 전자수송층이 적용된 유기 전계 발광소자에 비해 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 발휘할 수 있다.

[34] 본 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 보다 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

[35]

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자의 구조를 나타낸 단면도이다.

[37] <부호의 설명>

[38] 100: 유기 전계 발광 소자

[39] A: 유기층

[40] 10: 양극

[41] 20: 음극

[42] 30: 정공 수송 영역

[43] 31: 정공주입층

[44] 32: 정공수송층

[45] 40: 발광층

[46] 50: 전자 수송 영역

[47] 51: 전자수송층

[48] 51a: 제1층

[49] 51b: 제2층

[50] 52: 전자주입층

[51]

발명의 실시를 위한 형태

[52] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 공정 단계들, 잘 알려진 소자 구조 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[53] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로

이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[54] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한, 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "위에" 또는 "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치하는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 위쪽에 위치하는 것을 의미하는 것은 아니다. 그리고, 본원 명세서에서 "제1", "제2" 등의 용어는 임의의 순서 또는 중요도를 나타내는 것이 아니라 구성요소들을 서로 구별하고자 사용된 것이다.

[55]

[56] <유기 전계 발광 소자>

[57] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 유기 전계 발광 소자(100)의 구조를 개략적으로 나타내는 단면도이다.

[58] 상기 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명에 따른 일 실시형태의 유기 전계 발광 소자(100)는, 양극(10); 음극(20); 상기 양극(10)과 음극(20) 사이에 위치한 발광층(40); 상기 양극(10)과 상기 발광층(40) 사이에 위치한 정공 수송 영역(30); 및 상기 발광층(40)과 상기 음극(20) 사이에 위치한 전자 수송 영역(50)을 포함하고, 상기 전자 수송 영역(50)은 적어도 2개층의 전자수송층(51)을 포함하되, 상기 발광층(40)과 접하는 전자수송층(51)의 일 영역에 제1 화합물로 구성된 제1층(51a)을 배치하고, 상기 음극(20)과 인접 배치된 전자수송층(51)의 다른 일 영역에 적어도 2종의 유기 혼합물로 구성된 제2층(51b)이 배치된 구조를 갖는다.

[59] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자의 바람직한 실시형태를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 설명되는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[60] 양극

[61] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 양극(10)은 정공을 유기물층(A)으로 주입하는 역할을 한다.

[62] 상기 양극(10)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 것을 사용할 수 있다. 이의 비제한적인 예로는, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금 등의 금속; 이들의 합금; 아연 산화물, 인듐 산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO) 등의 금속 산화물; ZnO:Al, SnO₂:Sb 등의 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 전도성 고분자; 및 카본블랙 등이 있다.

[63] 상기 양극(10)을 제조하는 방법도 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금

속판 또는 플라스틱 필름으로 이루어진 기판 상에 양극 물질을 코팅하는 방법을 들 수 있다.

[64] 음극

[65] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 음극(20)은 전자를 유기물층(A)으로 주입하는 역할을 한다.

[66] 상기 음극(20)을 이루는 물질은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 것을 사용할 수 있다. 이의 비제한적인 예로, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납 등의 금속; 이들의 합금; 및 LiF/Al, LiO₂/Al 등의 다층 구조 물질을 들 수 있다.

[67] 또한 상기 음극(20)을 제조하는 방법 역시 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[68] 유기물층

[69] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자에 포함되는 유기물층(A)은 기존 유기 EL 소자의 유기물층으로 사용되는 통상적인 구성을 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 정공 수송 영역(30), 발광층(40), 전자 수송 영역(50)으로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 전술한 유기물 층들을 모두 포함하는 것이 바람직하다.

[70] 정공 수송 영역

[71] 본 발명의 유기물층(A)에 포함되는 정공 수송 영역(30)은, 양극(10)에서 주입된 정공을 발광층(40)으로 이동시키는 역할을 한다. 이러한 정공 수송 영역(30)은, 정공주입층(31), 및 정공수송층(32)로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 이때 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 전술한 정공주입층(31)과 정공수송층(32)을 모두 포함하는 것이 바람직하다.

[72] 전술한 정공주입층(31)과 정공수송층(32)을 이루는 물질은, 정공 주입 장벽이 낮고 정공 이동도가 큰 물질이라면 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 사용되는 정공 주입층/수송층 물질을 제한없이 사용할 수 있다. 이때 상기 정공주입층(31)과 정공수송층(32)을 이루는 물질은 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

[73] 상기 정공 주입 물질은 당 분야에 공지된 정공 주입 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 정공 주입 물질의 비제한적인 예로는 구리프탈로시아닌(copper phthalocyanine) 등의 프탈로시아닌(phthalocyanine) 화합물; DNTPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis-[4-(phenyl-m-tolyl-amino)-phenyl]-biphenyl-4,4'-diamine), m-MTDATA(4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine), TDATA (4,4',4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine), 2TNATA (4,4',4''-tris{N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino}-triphenylamine), PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)), PANI/DBSA (Polyaniline/Dodecylbenzenesulfonic acid), PANI/CSA (Polyaniline/Camphor sulfonic acid), PANI/PSS ((Polyaniline)/Poly(4-styrenesulfonate)) 등이 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나, 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.

- [74] 또한 상기 정공 수송 물질은 당 분야에 공지된 정공 수송 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 정공 수송 물질의 비제한적인 예로는, 페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸계 유도체, 플루오렌(fluorene)계 유도체, TPD (N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-[1,1-biphenyl]-4,4'-diamine), TCTA (4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenylamine) 등과 같은 트리페닐아민계 유도체, NPB(N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidine), TAPC(4,4'-Cyclohexylidene bis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]) 등이 있다. 이들을 단독으로 사용되거나, 또는 2종 이상 혼용할 수 있다.
- [75] 상기 정공 수송 영역(30)은 당해 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [76] 발광층
- [77] 본 발명의 유기물층(A)에 포함되는 발광층(40)은, 정공과 전자가 만나 엑시톤(exciton)이 형성되는 층으로, 발광층(40)을 이루는 물질에 따라 유기 전계 발광 소자가 내는 빛의 색이 달라질 수 있다.
- [78] 이러한 발광층(40)은 호스트와 도펀트를 포함할 수 있는데, 이의 혼합 비율은 당 분야에 공지된 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다. 일례로, 발광층(40)은 당해 발광층(40)의 전체 중량을 기준으로 70 내지 99.9 중량부의 호스트와 0.1 내지 30 중량부의 도펀트를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 발광층(40)이 청색 형광, 녹색 형광 또는 적색 형광일 경우, 80 내지 99.9 중량부의 호스트와 0.1 내지 20 중량부의 도펀트를 포함할 수 있다. 또한 상기 발광층(40)이 청색 형광, 녹색 형광 또는 적색 인광일 경우, 70 내지 99 중량부의 호스트와 1 내지 30 중량부의 도펀트를 포함할 수 있다.
- [79] 본 발명의 발광층(40)에 포함되는 호스트는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 이의 비제한적인 예로는, 알칼리 금속 착화합물; 알칼리토금속 착화합물; 또는 축합 방향족환 유도체 등이 있다.
- [80] 보다 구체적으로, 호스트 재료로는 유기 전계 발광 소자의 발광효율 및 수명을 높일 수 있는 알루미늄 착화합물, 베릴륨 착화합물, 안트라센 유도체, 파이렌 유도체, 트리페닐렌 유도체, 카바졸 유도체, 디벤조퓨란 유도체, 디벤조싸이오펜 유도체, 또는 이들의 1종 이상의 조합을 사용하는 것이 바람직하다.
- [81] 또한 본 발명의 발광층(40)에 포함되는 도펀트는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 이의 비제한적인 예로는, 안트라센 유도체, 파이렌 유도체, 아릴아민 유도체, 이리듐(Ir) 또는 백금(Pt)을 포함하는 금속 착체 화합물 등을 들 수 있다.
- [82] 상기 도펀트는 적색 도펀트, 녹색 도펀트 및 청색 도펀트로 분류될 수 있는데, 당해 기술 분야에 통상적으로 공지된 적색 도펀트, 녹색 도펀트 및 청색 도펀트는 특별히 제한 없이 사용될 수 있다.

- [83] 구체적으로, 적색 도펀트의 비제한적인 예로는 PtOEP(Pt(II) octaethylporphine: Pt(II) 옥타에틸포르핀), Ir(piq)₃ (tris(2-phenylisoquinoline)iridium: 트리스(2-페닐 이소퀴놀린)이리듐), Btp2Ir(acac) (bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate): 비스(2-(2'-벤조티에닐)-피리디나토-N,C3')이리듐(아세틸아세 토네이트)), 또는 이들의 2종 이상 혼합물 등이 있다.
- [84] 또한, 녹색 도펀트의 비제한적인 예로는 Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine) iridium: 트리스(2-페닐피리딘) 이리듐), Ir(ppy)₂(acac) (Bis(2-phenylpyridine) (Acetylacetonato)iridium(III): 비스(2-페닐피리딘)(아세틸아세토) 이리듐 (III)), Ir(mppy)₃ (tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium: 트리스(2-(4-톨일)페닐 피리딘) 이리듐), C545T (10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetra hydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano [6,7,8-ij]-quinolizin-11-one: 10-(2-벤조티아졸 일)-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H,11H-[1]벤조피라노 [6,7,8-ij]-퀴놀리진-11-온), 또는 이들의 2종 이상 혼합물 등이 있다.
- [85] 또한, 청색 도펀트의 비제한적인 예로는 F2Irpic (Bis[3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl](picolinato)iridium(III): 비스[3,5-디플루오로-2-(2-피리딜)페닐(피콜리 나토) 이리듐(III)], (F2ppy)₂Ir(tmd), Ir(dfppz)₃, DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphenylethen -1-yl)biphenyl: 4,4'-비스(2,2'-디페닐에텐-1-일)비페닐), DPAVBi (4,4'-Bis[4-(diphenylamino)styryl]biphenyl: 4,4'-비스(4-디페닐아미노스티릴)비페닐), TBPe (2,5,8,11-tetra-tert-butyl perylene: 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페릴렌), 또는 이들의 2종 이상 혼합물 등이 있다.
- [86] 본 발명에 따른 발광층(40)은 적색 인광 재료를 포함하는 적색 발광층; 녹색 인 광 재료를 포함하는 녹색 발광층; 또는 청색 인광 재료 또는 청색 형광 물질을 포 함하는 청색 발광층일 수 있다. 바람직하게는 청색 형광 재료를 포함하는 발광층 일 수 있다.
- [87] 전술한 발광층(40)은 1종의 물질로 이루어진 단일층, 서로 다른 복수의 물질로 이루어진 단일층, 또는 각 층이 서로 다른 물질로 이루어진 2층 이상의 복수층으 로 이루어질 수 있다. 여기서 발광층(40)이 복수 개의 층일 경우, 유기 전계 발광 소자는 다양한 색의 빛을 낼 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 이종(異種) 재료로 이루어진 발광층을 직렬로 복수 개 구비하여 혼합색을 띠는 유기 전계 발광 소자 를 제공할 수 있다. 또한 복수 개의 발광층을 포함할 경우 소자의 구동전압은 커 지는 반면, 유기 전계 발광 소자 내의 전류값은 일정하게 되어 발광층의 수만큼 발광 효율이 향상된 유기 전계 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [88] 도면 상에 도시되지 않았으나, 상기 유기 전계 발광 소자(100)는 적어도 하나의 발광층을 포함하는 복수의 발광 스택(미도시)을 구비할 수 있다.
- [89] 이러한 발광 스택에 포함된 복수의 발광층은 각각 서로 다른 색상의 광을 발광 하는 발광층이거나 또는 동일한 색상의 광을 발광하는 발광층일 수 있다. 즉, 발 광층을 구성하는 물질에 따라 발광 색이 달라질 수 있다. 일례로, 복수의 발광 스택은 청색, 녹색, 적색, 황색, 백색 등을 발광하는 물질을 포함할 수 있으며, 인광

또는 형광물질을 이용하여 형성될 수 있다. 이때 각 발광층이 나타내는 색상은 서로 보색관계에 있을 수 있다. 이외에도, 백색을 발광할 수 있는 색의 조합으로서 색상이 선택될 수 있다. 이러한 각 발광층은 선택된 색상에 대응하는 인광 도펀트들 또는 형광 도펀트들을 각각 포함할 수 있다.

[90] 도면 상에 도시되지 않았으나, 상기 유기 전계 발광 소자(100)는 복수의 발광 스택 중 인접하는 스택들 사이에 배치되어 이들을 연결하는 전하생성층(미도시)을 더 포함할 수 있다.

[91] 전하생성층(CGL)은 복수 개의 발광 스택을 구비하는 유기발광소자에서, 양 전극(예, 양극, 음극)과 직접적으로 접촉하지 않으면서, 인접하게 배치된 발광 스택들을 분리하는 층을 의미한다. 이러한 전하생성층은 서로 인접한 2개의 발광 스택들 사이에 배치되어 하나의 발광 스택에 대해서는 전자를 생성하여 캐소드(cathode) 역할을 하고, 다른 하나의 발광 스택에 대해서는 정공을 생성하여 애노드(anode) 역할을 한다. 이러한 전하생성층은 당 분야에 공지된 전하생성층(charge generation layer, CGL) 재료로 사용될 수 있는 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 또한 상기 전하생성층 용도의 물질에 당 분야에 공지된 통상의 n형 물질 및/또는 p형 물질이 도핑되어 형성될 수 있다.

[92] 전자 수송 영역

[93] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100)에 있어서, 유기물층(A)에 포함되는 전자 수송 영역(50)은 음극(20)에서 주입된 전자를 발광층(40)으로 이동시키는 역할을 한다.

[94] 이러한 전자 수송 영역(50)은 적어도 2개층 이상의 다층 전자수송층(51), 또는 상기 다층 전자수송층(51)과 전자주입층(52)을 포함할 수 있다. 필요에 따라 전자 수송 보조층(미도시)을 더 포함할 수 있다.

[95] 종래 전자수송층(51)의 전자 주입 특성을 향상시키기 위해서 Li, LiF, LiQ 등의 리튬 화합물을 전자수송층 물질과 같이 층을 형성하기도 한다. 이와 같이 리튬 화합물이 도핑된 전자수송층은 금속을 함유하므로 시간이 경과함에 따라 산화되기 쉽고, 이로 인해 유기 전계 발광 소자의 수명 저하가 근본적으로 초래될 가능성이 높다.

[96] 본 발명에서는 리튬 화합물을 대신하여 유기 화합물로만 구성되는 전자수송층을 구성하여 금속 함유 전자수송층의 문제점을 근본적으로 해결한다. 이와 동시에 전자주입능이 높은 유기물질을 채택하여 소정의 다층 구조를 갖는 전자수송층을 구성함으로써, 전술한 금속 함유 전자수송층이 적용된 유기 전계 발광소자보다 우수한 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 발휘하고자 한다.

[97] 구체적으로, 본 발명에서는 금속을 비(非)포함하는 적어도 2개층의 전자수송층(51)을 구성하되, 상기 전자수송층(51) 중 발광층(40)과 인접한 일 영역에 단일 화합물(예, 제1 화합물)로 구성되는 제1층(51a)을 배치하고, 음극(20)과 인접한 다른 일 영역에 적어도 2종의 유기 혼합물(예, 제2-3 화합물)로 구성되는 제2층(51b)을 배치한다.

- [98] 여기서, 제1층(51a)을 구성하는 단일 화합물(예, 제1 화합물)과, 제2층(51b)을 구성하는 유기 혼합물(예, 제2~3 화합물) 중 하나는 서로 동일하거나 또는 모두 상이할 수 있다.
- [99] 본 발명에 따른 전자수송층(51)에서, 제1층(51a)은 전자 이동시 안정되는 구조를 갖는 하나의 유기 화합물로 구성되는 단일층이다. 이러한 제1층(51a)은 발광층에서 넘어오는 정공을 막아 발광층의 엑시톤 밀도를 증가시켜 소자의 효율을 개선시킬 수 있다. 또한 제2층(51b)으로부터 전달된 전자가 발광층(40)으로 빠르게 전달될 수 있도록 모빌리티를 증가시키는 역할을 한다.
- [100] 상기 제1층(51a)은 소정의 단일 유기 화합물로 구성되어 상술한 소자의 성능 개선 효과를 발휘함과 동시에 낮은 구동전압과 고효율 특성을 나타내기 위해서, 하기에 기재된 물성 중 적어도 하나를 더 만족할 수 있다.
- [101] 일 구체예를 들면, 상기 제1층(51a)의 HOMO((Highest Occupied Molecular Orbital)) 에너지 준위는 5.4 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 5.4 내지 6.5 eV, 보다 구체적으로 5.4 내지 6.3 eV일 수 있다. 이러한 HOMO 에너지 값을 가지면, 발광층(40)으로 전달된 정공이 다른 전자수송 영역으로 확산되거나 넘어가는 현상을 차단할 수 있다. 이에 따라, 발광층(40) 내부에서 정공과 전자가 만날 재결합(recombination) 확률을 증가시켜 유기 전계 발광 소자의 발광효율을 보다 상승시킬 수 있다. 또한, 정공이 발광층(40)을 넘어 다른층으로 확산하거나 또는 이동할 경우 초래되는 산화에 의한 비가역적 분해반응 및 이로 인한 유기 전계 발광 소자의 수명 저하를 해결하여 소자의 수명 특성을 개선할 수 있다. 여기서, HOMO 에너지 준위는 HOMO의 절대값 크기를 의미할 수 있다.
- [102] 다른 일 구체예를 들면, 상기 제1층(51a)의 밴드갭 에너지(E_{bg})는 2.7 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 2.7 내지 4.0 eV, 보다 구체적으로 2.7 내지 3.8 eV일 수 있다. 상기 제1층(51a)이 전술한 밴드갭 에너지를 가질 경우 고효율 특성을 발휘할 수 있다.
- [103] 다른 일 구체예를 들면, 상기 제1층(51a)의 삼중항 에너지(T1)는 1.5 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 1.5 내지 3.3 eV, 보다 구체적으로 1.6 내지 3.3 eV일 수 있다. 이는 엑시톤이 다른 층으로 이동하는 것을 방지하므로 유기 전계 발광 소자의 효율이 유의적으로 증대되는 효과를 도모할 수 있다.
- [104] 다른 일 구체예를 들면, 상기 제1층(51a)의 일중항 에너지(S1)는 2.5 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 2.5 내지 3.5 eV, 보다 구체적으로 2.7 내지 3.5 eV일 수 있다. 일중항 엑시톤(exciton)이 인접한 계면(界面) 및/또는 다른 층으로 확산되거나 또는 계면에서 발광이 일어나는 현상을 저지하고, 일중항 엑시톤을 효율적으로 속박시키게 된다. 이에 따라, 엑시톤(exciton) 양이 증가하여 유기 전계 발광 소자의 발광효율을 개선할 수 있다. 이는 결과적으로 유기 전계 발광 소자의 스펙트럼 혼색을 방지하며 안정성을 향상시켜 유기 전계 발광 소자의 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다.

- [105] 본 발명에 따른 전자수송층(51)에서, 제2층(51b)은 금속, 예컨대 리튬 화합물을 대신하여 전자주입능이 높은 특정 유기물질(예, 제2-3 화합물)이 2종 이상 혼합하여 형성된 단일층이다. 특히 본 발명에서는 제2층(51b)을 구성하는 유기 혼합물의 재료로서, 수명 개선에 효과가 있는 유기 물질(예, 제2 화합물)과 효율 개선에 효과가 있는 유기 물질(예, 제3 화합물)을 소정의 혼합 비율로 구성함으로써 소자의 효율 및 수명을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [106] 상기 제2층(51b)은 서로 상이한 제2 화합물과 제3 화합물의 유기 혼합물을 포함한다. 이러한 유기 혼합물은 공증착(co-deposition)된 것일 수 있으며, 그 외 당 분야에 공지된 통상의 방법에 따라 형성된 것일 수 있다.
- [107] 본 발명에 따른 제2층(51b)에서, 제2 화합물과 제3 화합물의 혼합 비율은, 특별히 제한되지 않으며, 일례로 당해 제2층(51b)의 전체 중량을 기준으로, 50 : 50 내지 90 : 10 중량비일 수 있다. 상기 제2층(51b)에서, 제2 화합물과 제3 화합물 중에서 더 높은 함량을 갖는 물질은 음극(20)에서 주입된 전자를 발광층(40)으로 이동시키는 전자 수송 역할을 주로 수행하게 되며, 낮은 함량을 갖는 물질은 전자수송층의 보조 역할을 수행할 수 있다.
- [108] 소정의 유기 혼합물로 구성되는 제2층(51b)은 금속 사용을 배제함에 따라 소자의 성능 개선 효과를 발휘할 수 있으며, 더불어 소자의 저전압, 고효율 및 장수명 특성을 나타내기 위해서 후술되는 물성 중 적어도 하나를 더 만족하는 것이 바람직하다.
- [109] 일 구체예를 들면, 제2층(51b)의 HOMO 에너지 준위는 전술한 제1층(51a)의 HOMO 에너지 준위보다 큰 것일 수 있다. 일례로 5.6 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 5.6 내지 6.5 eV, 보다 구체적으로 5.6 내지 6.3 eV일 수 있다. 여기서, HOMO 에너지 준위는 HOMO의 절대값 크기를 의미할 수 있다.
- [110] 다른 일 구체예를 들면, 제2층(51b)의 밴드갭 에너지는 전술한 제1층(51a)의 밴드갭 에너지 보다 작은 것일 수 있다. 일례로, 2.5 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 2.5 내지 3.7 eV, 보다 구체적으로 2.5 내지 3.5 eV일 수 있다.
- [111] 다른 일 구체예를 들면, 제2층(51b)의 삼중항 에너지는 전술한 제1층(51a)의 삼중항 에너지 보다 큰 것일 수 있다. 일례로, 1.7 eV 이상일 수 있으며, 구체적으로 1.7 내지 3.3 eV, 보다 구체적으로 1.7 내지 3.1 eV일 수 있다.
- [112] 다른 일 구체예를 들면, 제1층(51a)과 제2층(51b)의 결합 모멘트 벡터의 합(D)은 각각 $3.336 \times 10^{-31} \text{ C}\cdot\text{m}$ 이상일 수 있다. 여기서, 결합 모멘트 벡터의 합(D)은 각 층(51a, 51b)을 구성하는 화합물에 대해서 밀도 함수 계산 B3LYP/6-31G*를 기초로 하는 구조 최적화 계산의 결과로부터 얻어지는 것을 의미할 수 있다.
- [113] 구체적으로, 발광층(40)을 기준으로 소정 거리를 두고 배치된 제2층(51b)의 결합 모멘트 벡터의 합(D₂)은, 발광층(40)에 인접 배치된 제1층(51a)의 결합 모멘트 벡터의 합(D₁) 보다 큰 것일 수 있다. 제1층(51a)과 제2층(51b)의 결합 모멘트 벡터의 합(D)이 상기와 같이 구성될 경우, 발광층(40)과 전자수송층(51) 계면에서

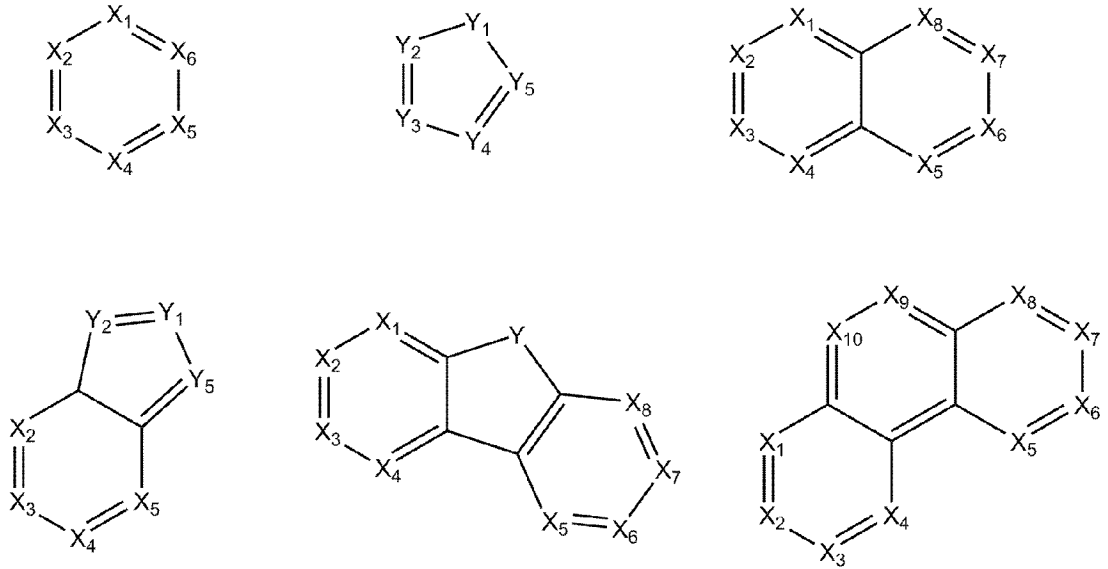
엑시톤이 손실되는 것을 방지하여 소자의 효율을 개선할 수 있다. 일례로, 제2층(51b)과 제1층(51a) 간의 결합 모멘트 벡터의 합의 차이($D_2 - D_1$)는 0 초과일 수 있다.

- [114] 또한, 제1층(51a)에 포함된 제1 화합물과 제2층(51b)에 포함된 제2 화합물과 제3 화합물은 유사한 모이어티를 가질수록 음극-전자수송층(제2층)-전자수송층(제1층)-발광층으로의 전자의 이동이 원활하게 이루어질 수 있다. 이에 따라, 제1층(51a)과 제2층(51b)에 포함된 물질들이 서로 유사한 모이어티를 가지면서 상술한 수치 범위의 결합 모멘트 벡터의 합(D)을 갖는 것이 필요하다. 상기 전자수송층(51)을 구성하는 제1 화합물 내지 제3 화합물이 갖는 모이어티에 대한 상세한 설명은 하기에 후술될 것이다.
- [115] 한편 본 발명에 따른 적어도 2개층의 전자수송층(51) 중에서, 제1층(51a)을 구성하는 제1 화합물과, 제2층(51b)을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나는 동일하거나, 또는 이들 모두가 서로 상이할 수 있다.
- [116] 일 실시예를 들면, 제1층(51a)을 구성하는 제1 화합물과, 제2층(51b)을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물이 모두 상이할 경우, 상기 제2층(51b)을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나의 결합 모멘트 벡터의 합(D_2)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D_1) 보다 큰 것일 수 있다. 그러나 이에 특별히 제한되지 않는다.
- [117] 다른 일 실시예를 들면, 제2층(51b)을 구성하는 제2 화합물과 상기 제3 화합물 중 어느 하나는 제1층(51a)에 포함된 제1 화합물과 동일한 물질이고, 다른 하나는 상기 제1 화합물과 상이한 물질일 수 있다.
- [118] 구체적인 일 실시예를 들면, 제2 화합물 및 제3 화합물 중 제1층(51a)의 제1 화합물과 상이한 물질의 결합 모멘트 벡터의 합(D_2)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D_1) 보다 큰 것일 수 있다. 또한 제2 화합물 및 제3 화합물 중 상기 제1 화합물과 상이한 물질의 함량은 제1 화합물과 동일한 물질의 함량 보다 큰 것일 수 있다.
- [119] 본 발명에 따른 전자수송층을 구성하는 제1층(51a)과 제2층(51b)은, 전술한 구성, 소정의 파라미터 및/또는 해당 수치 등을 만족한다면, 상기 전자수송층(51)을 구성하는 화합물의 상세 구성, 예컨대 해당 화합물에 포함된 모이어티의 종류(예, EDG기, EWG기) 및 이의 결합 위치, 링커의 도입 위치 등과 이의 조성 등에 특별히 제한되지 않는다.
- [120] 일 구체예를 들면, 상기 제1층(51a)을 구성하는 제1 화합물과, 제2층(51b)을 구성하는 제2 내지 제3 화합물은, 전자 흡수성이 큰 전자끌개기(EWG) 특성을 가지는 모이어티와 전자 공여성이 큰 전자주개기(EDG) 특성을 가지는 모이어티를 동시에 포함하는 양극성(bipolar) 화합물일 수 있다.

[121] 보다 구체적으로, 제1 화합물 내지 제3 화합물(재료)은, 후술되는 6원 모이어티; 5원 모이어티; 및 상기 6원 모이어티와 5원 모이어티가 축합된 다환 모이어티 중 적어도 하나의 전자끌개기(EWG) 모이어티를 포함할 수 있다.

[122] 일례로, 제1 화합물 내지 제3 화합물은 각각 하기 화학식으로 표시되는 제1 모이어티를 적어도 하나 이상 포함할 수 있다.

[123]



[124] 상기 화학식에서,

[125] X_1 내지 X_{10} 및 Y_1 내지 Y_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 C(R)이고, 다만 상기 단일환 또는 다환 모이어티는 적어도 하나의 N을 포함하며,

[126] 상기 C(R)이 복수 개인 경우 복수의 R은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들은 인접한 기와 결합하여 축합고리를 형성할 수 있으며,

[127] 상기 R의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기, 및 아릴아민기는, 각각 독립적으로 수소, 중수소(D), 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2 \sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6 \sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6 \sim C_{60}$

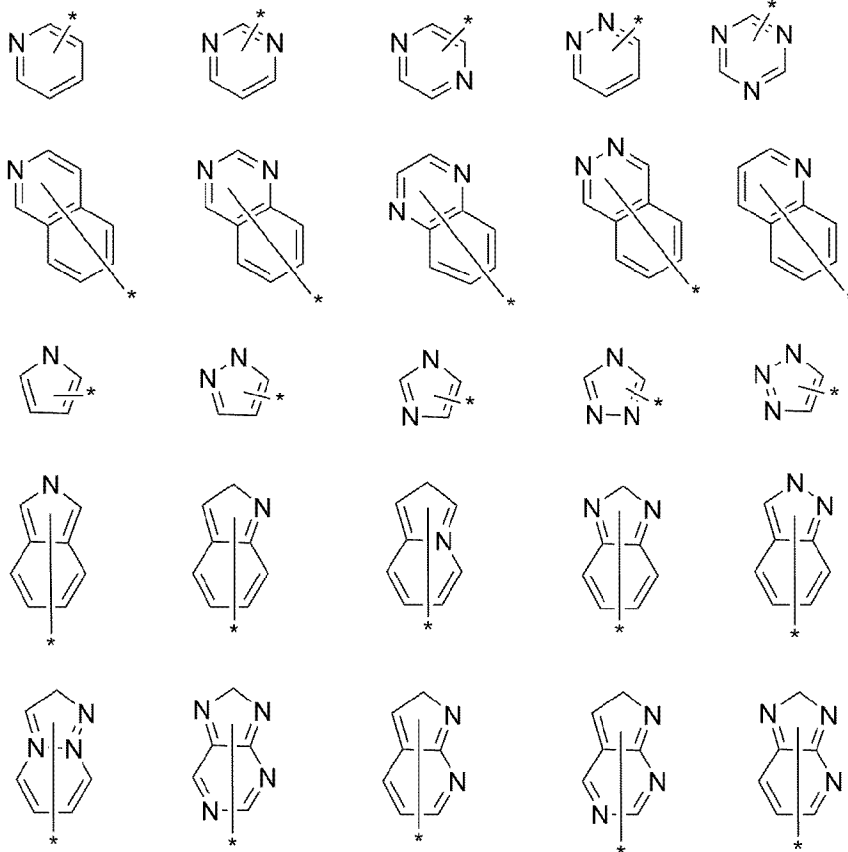
의 아릴포스핀옥사이드기 및 C₆~C₆₀의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[128] 상기 제1 화합물 내지 제3 화합물(재료)은, 분자 구조 내 적어도 하나의 질소(N)를 함유하는 함질소 헤테로방향족환, 즉 전자끄는기(EWG)를 하나 이상 포함함으로써 우수한 전자특성을 나타내게 된다. 이에 따라, 전술한 6원 모이어티, 5원 모이어티 또는 이들이 축합된 다환 모이어티를 갖는 화합물을 다층 전자수송층(51)의 재료로 적용시, 음극(20)으로부터 전자를 잘 수용할 수 있어 발광층(40)으로 전자를 원활히 전달할 수 있으며, 이에 따라 소자(100)의 구동전압을 낮추고 고효율 및 장수명을 유도할 수 있다.

[129] 또한 상기 전자수송층(51)의 재료는 높은 삼중항 에너지를 가질 뿐만 아니라, 모핵에 도입되는 다양한 치환체 종류 및 도입 위치 조절을 통해 화합물의 분자량이 유의적으로 증대되어, 향상된 유리전이온도와 높은 열적 안정성을 가질 수 있다. 그리고 유기물층의 결정화 억제에도 효과적이므로, 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자(100)는 내구성 및 수명 특성이 크게 향상될 수 있다.

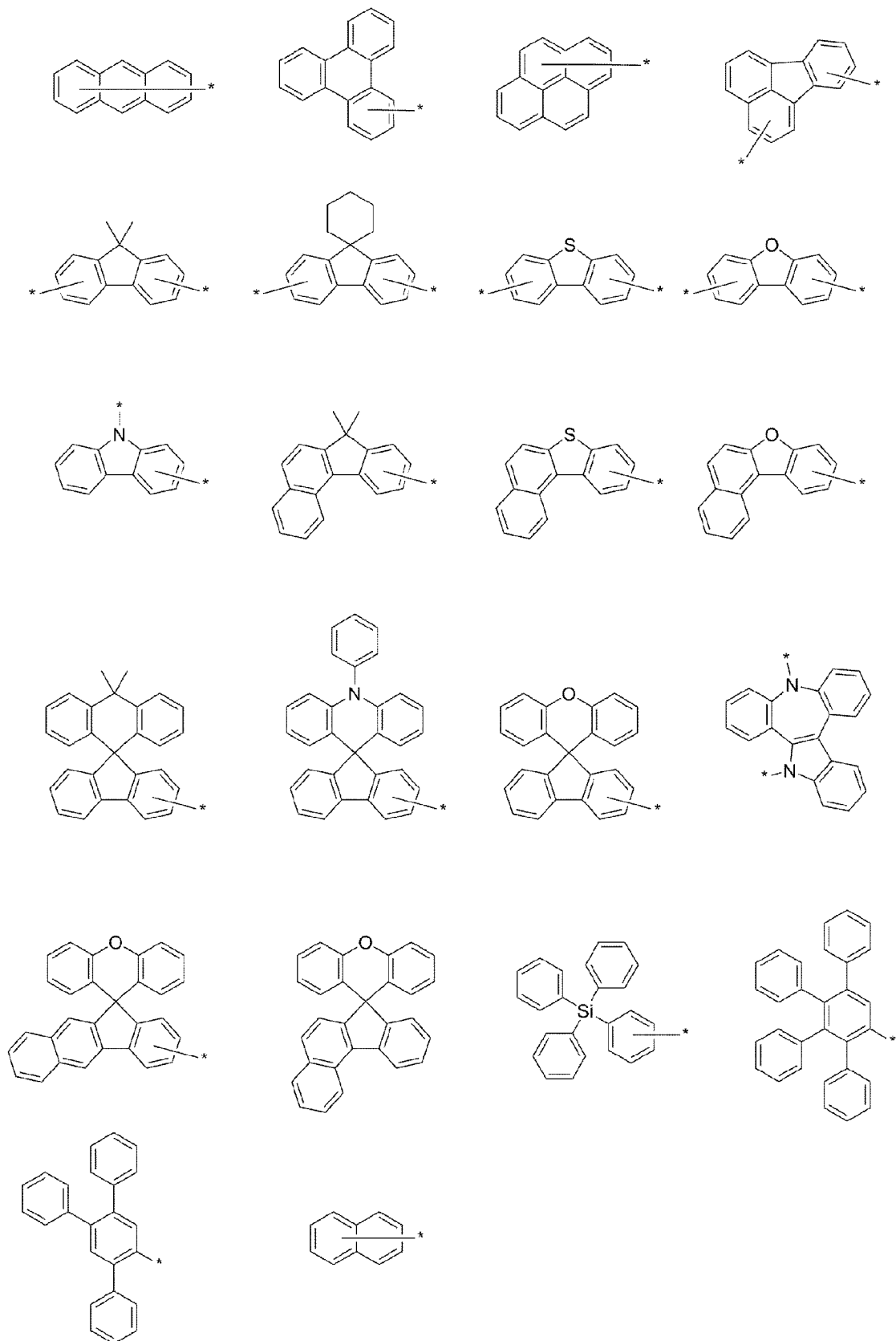
[130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전자수송층(51)을 구성하는 제1 화합물 내지 제3 화합물이 갖는 전자끄는기(EWG) 모이어티는 하기 구조식 군에서 선택되는 어느 하나로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[131]



- [132] 상기 식에서,
- [133] *는 제1 화합물 내지 제3 화합물 중 어느 하나와 결합이 이루어지는 부분을 의미한다.
- [134] 상기 구조식에서 구체적으로 표시되지 않았으나, 당 분야에 공지된 치환기(예컨대, R의 정의부와 동일)가 적어도 하나 이상 치환될 수 있다. 또한 상기 구조식에서 엑시톤 속박층을 구성하는 화합물과 연결되는 부분(*)은 하나만 표시하였으나, 2개가 포함된 경우도 본 발명의 범주에 속한다.
- [135] 본 발명에 따른 일 실시예를 들면, 적어도 2개층의 전자수송층(51)을 구성하는 제1 화합물 내지 제3 화합물은, 전술한 전자끄는기(EWG)와 상이하고, 상기 전자끄는기(EWG) 보다 전자공여성이 높은 당 분야에 공지된 통상의 전자주게기(EDG) 모이어티를 적어도 하나 포함할 수 있다.
- [136] 일례로, 상기 제1 화합물 내지 제3 화합물은 각각 하기 화학식으로 표시되는 제2 모이어티(예, EDG)를 적어도 하나 이상 포함할 수 있다.

[137]



[138] 상기 식에서,

- [139] *는 제1 화합물 내지 제3 화합물 중 어느 하나와 결합이 이루어지는 부분을 의미한다.
- [140] 상기 구조식에서 구체적으로 표시되지 않았으나, 당 분야에 공지된 치환기(예컨대, R의 정의부와 동일)가 적어도 하나 이상 치환될 수 있다. 또한 상기 구조식에서 제1 화합물 내지 제3 화합물 중 적어도 하나와 연결되는 부분(*)은 하나만 표시하였으나, 2개가 포함된 경우도 본 발명의 범주에 속한다.
- [141] 이상에서 설명한 본 발명의 전자수송층(51) 재료로 사용 가능한 화합물은 후술되는 예시 화합물들로 보다 구체화될 수 있다. 그러나 본 발명에 따른 제1 화합물 내지 제3 화합물이 하기 예시된 것들에 의해 한정되는 것은 아니다. 특히 전술한 전자수송층의 구성 및/또는 이의 물성을 만족한다면, 화합물에 포함된 모이어티의 종류(예, EDG기, EWG기) 및 이의 결합 위치, 링커의 도입 위치는 특별히 제한되지 않으며, 이의 화학 구조가 다양하게 변형된 화합물도 본 발명의 범주에 속한다.
- [142] 본 발명에 따른 전자수송층(51)은 당해 기술분야에서 알려진 바와 같이, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등에 의해 형성될 수 있으며, 이에 특별히 한정되지 않는다.
- [143] 본 발명에 따른 전자 수송 영역(50)에서, 전자주입층(52)은 전자 주입이 용이하고 전자 이동도가 큰 전자 주입 물질을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 전자 주입 물질의 비제한적인 예로, 상기 양극성 화합물, 안트라센 유도체, 헥테로방향족 화합물, 알칼리 금속 착화합물 등이 있다. 구체적으로, LiF, Li₂O, BaO, NaCl, CsF; Yb 등과 같은 란타넘족 금속; 또는 RbCl, RbI 등과 같은 할로젠화 금속 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [144] 본 발명에 따른 전자 수송 영역(50), 구체적으로 전자 주입층(52)은 음극으로부터 전자의 주입이 용이하도록 n형 도펀트와 공증착된 것을 사용할 수도 있다. 이때, n형 도펀트는 당 분야에 공지된 알칼리 금속 착화합물을 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속 등을 들 수 있다.
- [145] 상기 전자 수송 영역(50)은 당해 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있다. 예컨대, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [146] 발광보조층
- [147] 선택적으로, 본 발명의 유기 발광 소자(100)는 상기 정공 수송 영역(30)과 발광층(40) 사이에 배치된 발광보조층(미도시)을 더 포함할 수 있다.
- [148] 발광 보조층은 정공 수송 영역(30)으로부터 이동되는 정공을 발광층(40)으로 수송하는 역할을 하면서, 유기물층(A)의 두께를 조절하는 역할을 한다. 이러한 발광보조층은 높은 LUMO 값을 가져 전자가 정공 수송층(32)으로 이동하는 것을

막고, 높은 삼중항 에너지를 가져 발광층(40)의 엑시톤이 정공 수송층(32)으로 확산되는 것을 방지한다.

[149] 이러한 발광 보조층은 정공 수송 물질을 포함할 수 있고, 정공 수송 영역과 동일한 물질로 만들어질 수 있다. 또한 적색, 녹색 및 청색 유기 발광 소자의 발광 보조층은 서로 동일한 재료로 만들어질 수 있다.

[150] 발광보조층 재료로는 특별히 제한되지 않으며, 일례로 카바졸 유도체 또는 아릴아민 유도체 등을 들 수 있다. 사용 가능한 발광 보조층의 비제한적인 예로는 NPD(N, N-dinaphthyl-N, N'-diphenyl benzidine), TPD(N, N'-bis-(3-methylphenyl)-N, N'-bis(phenyl)- benzidine), s-TAD, MTDATA(4, 4', 4''-Tris(N-3-methylphenyl-Nphenyl-amino)- triphenylamine) 등이 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 또한, 상기 발광 보조층은 전술한 물질 이외에, p형 도펀트를 포함할 수 있다. 상기 p형 도펀트로는 당해 기술분야에서 사용되는 공지의 p형 도펀트가 사용될 수 있다.

[151] 캡핑층

[152] 선택적으로, 본 발명의 유기 전계 발광 소자(100)는 전술한 음극(20) 상에 배치되는 캡핑층(미도시)을 더 포함할 수 있다. 상기 캡핑층은 유기 발광 소자를 보호하면서, 유기물층에서 발생된 빛이 효율적으로 외부로 방출될 수 있도록 돕는 역할을 한다.

[153] 상기 캡핑층은 트리스-8-하이드록시퀴놀린알루미늄(Alq3), ZnSe, 2,5-bis(6'-(2',2''-bipyridyl))-1,1-dimethyl-3,4-diphenylsilole, 4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amion] biphenyl (α -NPD), N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl) -1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), 1,1'-bis(di-4-tolylaminophenyl) cyclohexane (TAPC) 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이러한 캡핑층을 형성하는 물질은 유기발광소자의 다른 층의 재료들에 비하여 저렴하다.

[154] 이러한 캡핑층은 단일층일 수도 있으나, 서로 다른 굴절률을 갖는 2 이상의 층을 포함하여, 상기 2 이상의 층을 통과하면서 점점 굴절률이 변화하도록 할 수 있다.

[155] 상기 캡핑층은 당 기술분야에서 알려진 통상적인 방법을 통해 제조될 수 있으며, 일례로 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법 또는 LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 다양한 방법을 이용할 수 있다.

[156] 전술한 구성을 포함하는 본 발명의 유기 발광 소자는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 기판 상에 양극 물질을 진공 증착한 다음, 상기 양극 상에 정공 수송 영역 물질, 발광층 물질, 전자 수송 영역 물질, 및 음극 물질의 재료를 순서로 진공 증착하여 유기 발광 소자를 제조할 수 있다.

[157] 본 발명에 따른 유기 전계 발광 소자(100, 200)는 양극(10), 유기물층(A) 및 음극(20)이 순차적으로 적층된 구조를 가지되, 양극(10)과 유기물층(A) 사이 또는 음극(20)과 유기물층(A) 사이에 절연층 또는 접착층을 더 포함할 수도 있다. 이러한 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 전압, 전류, 또는 이들 모두를 인가하는 경우 최

대 발광효율을 유지하면서 초기 밝기의 반감시간(Life time)이 증가되기 때문에 수명 특성이 우수할 수 있다.

[158] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[159]

[160] **[준비예] 화합물 1 내지 30**

[161] 본 발명에 따른 화합물을 하기와 같이 준비하였으며, 이들의 결합 모멘트의 벡터 합, HOMO, 삼중항에너지, 일중항에너지를 당 업계에 공지된 방법으로 각각 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[162] HOMO이란, 전극 전위 값을 알고 있는 기준 전극에 대한, 상대적인 전위값으로부터 에너지 준위를 결정하는, CV(cyclic voltammetry) 법으로 측정된 에너지 레벨일 수 있다. 예를 들어, 산화 전위 값 및 환원 전위값을 아는 Ferrocene을 기준 전극으로 하여 측정하고자 하는 어떠한 물질의 HOMO 에너지 레벨을 측정할 수 있다.

[163] 결합 모멘트 벡터의 합, HOMO 에너지, 삼중항에너지 및 일중항에너지는 각각 Gaussian 사의 프로그램을 이용하여 계산식 B3LYP/6-31G* 로 계산을 구하였다.

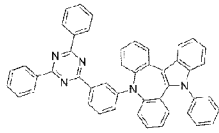
[164] **[표1]**

화합물	HOMO (eV)	Band Gap (eV)	결합 모멘트 벡터의 합 (C·m)	삼중항 에너지 (T ₁ , eV)	일중항 에너지 (S ₁ , eV)
1	5.42	2.80	3.27 x 10 ⁻³⁰	2.46	2.94
2	6.08	3.59	3.74 x 10 ⁻³⁰	2.34	3.10
3	6.23	3.78	1.93 x 10 ⁻³⁰	2.31	3.09
4	5.82	3.65	3.04 x 10 ⁻³⁰	2.54	2.90
5	6.02	3.60	2.54 x 10 ⁻³⁰	2.53	3.00
6	6.20	3.64	6.41 x 10 ⁻³⁰	2.35	2.93
7	5.73	3.50	3.90 x 10 ⁻³⁰	2.52	2.89
8	6.06	3.35	9.34 x 10 ⁻³⁰	2.46	3.01
9	5.93	3.70	7.11 x 10 ⁻³⁰	2.43	2.97
10	5.59	3.29	8.67 x 10 ⁻³⁰	2.39	3.09
11	5.57	3.60	7.11 x 10 ⁻³⁰	2.44	3.20
12	6.00	3.57	2.70 x 10 ⁻³⁰	2.53	3.15
13	6.29	3.71	3.04 x 10 ⁻³⁰	2.70	3.22

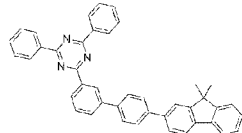
14	5.98	3.37	2.87×10^{-30}	2.39	3.21
15	5.88	3.21	6.27×10^{-30}	2.49	3.10
16	5.96	3.62	3.34×10^{-30}	2.41	3.21
17	6.12	3.57	9.94×10^{-30}	2.45	3.06
18	5.93	3.45	5.57×10^{-30}	2.31	3.27
19	6.25	3.60	7.01×10^{-30}	2.54	3.25
20	5.98	3.27	1.38×10^{-29}	2.49	3.11
21	6.46	3.70	1.17×10^{-29}	2.41	3.06
22	5.86	3.37	6.24×10^{-30}	2.31	3.14
23	5.90	3.75	4.10×10^{-30}	2.55	3.24
24	5.91	3.30	1.37×10^{-29}	2.49	3.29
25	6.01	3.27	4.74×10^{-30}	2.39	3.16
26	6.21	3.47	1.44×10^{-29}	2.31	3.11
27	6.05	3.20	3.37×10^{-30}	2.39	3.00
28	5.76	3.34	7.27×10^{-30}	2.63	2.06
29	5.74	3.03	3.17×10^{-30}	2.30	2.87
30	6.04	3.41	7.17×10^{-30}	2.33	3.06

[165] 상기 표 1에 사용된 각 화합물 1 내지 30의 구조는 하기와 같다.

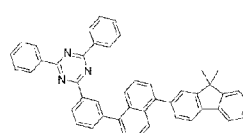
[166]



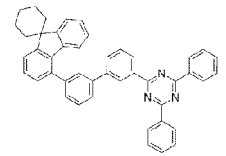
1



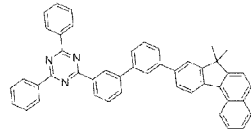
2



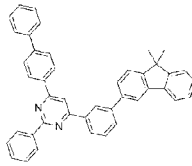
3



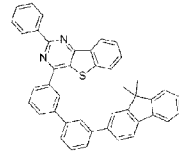
4



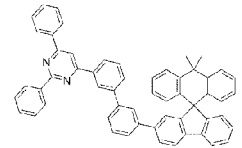
5



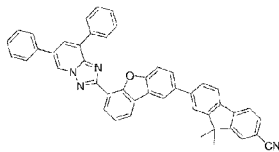
6



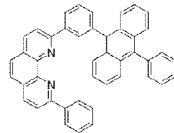
7



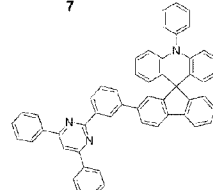
8



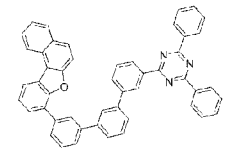
9



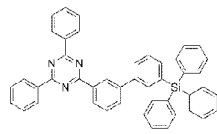
10



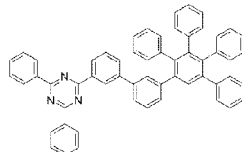
11



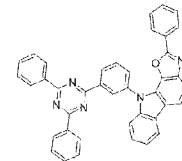
12



13

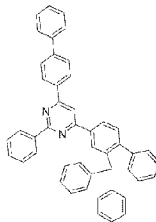


14

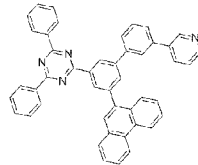


15

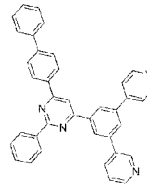
[167]



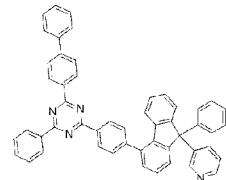
16



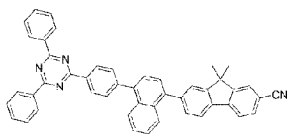
17



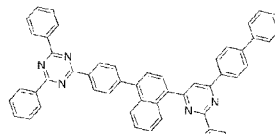
18



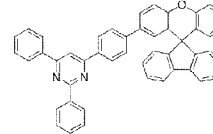
19



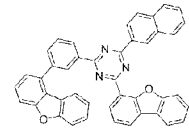
20



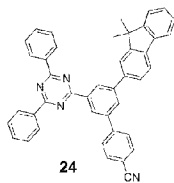
21



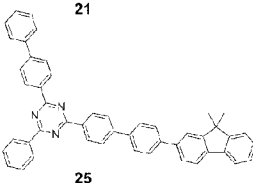
22



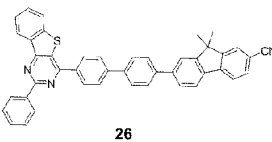
23



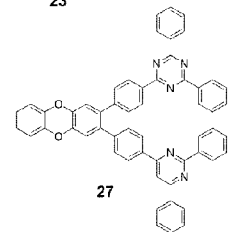
24



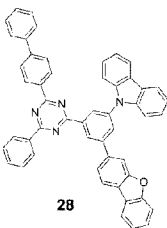
25



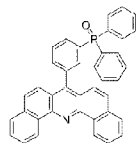
26



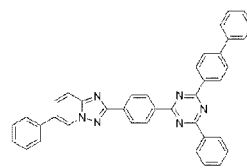
27



28



29



30

[168]

[169]

[실시예 1 ~ 15] 청색 유기 EL 소자의 제작

[170] 화합물 1 내지 15를 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후, 아래의 과정에 따라 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[171] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음, UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[172] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (㈜두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm)/하기 표 3의 화합물 (제1층: 5nm, 제2층: 25nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다(하기 표 2 참조).

[173] [표2]

	화합물	두께 (nm)
정공주입층	DS-205	80
정공수송층	NPB	15
발광층	ADN + 5% DS-405	30
전자수송층(제1층)	화합물 1~15	5
전자수송층(제2층)	화합물 16~30 + 화합물 16~30	25
전자주입층	LiF	1
음극	Al	200

[174]

[175] **[비교예 1] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[176] 제1 화합물과 제3 화합물을 사용하지 않고, 제2층을 구성하는 제2 화합물로서 Alq₃를 단독 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 1의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[177]

[178] **[비교예 2] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[179] 제1 화합물을 사용하지 않고, 제2층을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물로서 Alq₃와 LiQ를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 2의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[180]

[181] **[비교예 3] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[182] 제1 화합물을 사용하지 않고, 제2층을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물로서 화합물 16과 화합물 17을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 3의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[183]

[184] **[비교예 4] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[185] 제1 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 4의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[186]

[187] **[비교예 5] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[188] 제2층을 구성하는 제2 화합물로서 화합물 16 대신 Alq₃를 사용하고, 제3 화합물을 비포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 5의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[189]

[190] **[비교예 6] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[191] 제2층을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물로서 각각 Alq₃와 LiQ를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 비교예 6의 청색 유기 발광 소자를 제작하였다.

[192]

[193] **[평가예 1]**

[194] 실시예 1 ~ 15 및 비교예 1~6에서 제작한 각각의 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[195] [표3]

샘플	제1층	제2층			구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류 효율 (cd/A)
	제1 화합물	제2 화합물	제3 화합물	혼합 비율			
실시예 1	1	16	17	5:5	3.9	457	8.0
실시예 2	2	17	28	5:5	4.1	455	8.0
실시예 3	3	18	23	5:5	4.2	455	7.8
실시예 4	4	19	29	5:5	4.1	457	8.1
실시예 5	5	20	26	5:5	4.2	456	7.9
실시예 6	6	21	19	6:4	3.9	457	8.0
실시예 7	7	22	28	6:4	4.0	456	7.8
실시예 8	8	23	28	3:7	4.1	456	8.1
실시예 9	9	24	23	3:7	4.0	456	7.9
실시예 10	10	25	16	1:9	4.2	458	8.1

실시예 11	11	26	24	1:9	4.0	454	7.9
실시예 12	12	27	18	9:1	3.9	454	8.1
실시예 13	13	28	20	9:1	4.3	455	7.8
실시예 14	14	29	30	4:6	4.0	455	8.0
실시예 15	15	30	17	4:6	4.2	457	8.1
비교예 1	-	Alq ₃	-		4.8	458	6.0
비교예 2	-	Alq ₃	LiQ	5:5	4.8	457	6.3
비교예 3	-	16	-		4.6	457	6.5
비교예 4	-	16	17	5:5	4.6	458	6.6
비교예 5	1	Alq ₃	-		4.6	458	6.9
비교예 6	1	Alq ₃	LiQ	5:5	4.5	457	7.2
비교예 7	1	16	-		4.7	457	6.4
비교예 8	1	16	Alq ₃	5:5	4.5	458	7.4

[196] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 적어도 2개층의 전자수송층으로서, 소정의 단일 화합물로 구성된 제1층(예, 화합물 1~15)과, 소정의 2종 화합물의 혼합물(예, 화합물 16~30)을 포함하는 제2층을 구비하는 본 발명의 청색 유기 발광 소자는, 이를 비포함하는 대조군에 비해, 소자의 구동전압 및 전류 효율 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로 제1층을 비(非)포함하는 비교예 1 내지 4에서, 전자수송층 재료로서 유기 화합물로 구성된 전자수송층을 구비하는 비교예 3~4는, 전자수송층 재료로 금속을 포함하는 비교예 1~2에 비해, 소자의 구동전압 및 효율 특성이 개선됨을 알 수 있었다.

[197] 또한 2개층의 전자수송층을 구비하는 비교예 5~6의 경우, 단일층의 전자수송층을 구비하는 비교예 1~2에 비해 소자의 구동전압 및 효율 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

[198] 또한 2개층의 전자수송층을 구비하되, 각각 1종의 유기물을 사용하는 제1층과 제2층을 구비하는 비교예 7과; 1종의 유기물로 구성된 제1층, 및 1종의 유기물과 금속을 포함하는 제2층을 구비하는 비교예 8의 경우, 소자의 구동전압 및 효율 특성 면에서 단일층의 전자수송층을 구비하는 비교예 1~2와 동등 이상의 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[199]

[200] **[실시예 16 ~ 30] 청색 유기 EL 소자의 제작**

[201] 화합물 1 내지 15를 통상적으로 알려진 방법으로 고순도 승화정제를 한 후 아래의 과정에 따라 청색 유기 EL 소자를 제작하였다.

[202] 먼저, ITO (Indium tin oxide)가 1500Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 UV OZONE 세정기 (Power sonic 405, 화신테크)로 이송시킨 다음 UV를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정하고 진공 증착기로 기판을 이송하였다.

[203] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 전극 위에, DS-205 (㈜두산전자, 80 nm)/NPB (15 nm)/ADN + 5 % DS-405 (㈜두산전자, 30nm)/하기 표 5의 화합물 (제1층 5nm, 제2층 25nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제작하였다(하기 표 4 참조).

[204] [표4]

	화합물	두께 (nm)
정공주입층	DS-205	80
정공수송층	NPB	15
발광층	ADN + 5% DS-405	30
전자수송층(제1층)	화합물 1~15	5
전자수송층(제2층)	화합물 16~30 + 화합물 1~15	25
전자주입층	LiF	1
음극	Al	200

[205]

[206] **[평가예 2]**[207] 실시예 16 ~ 30 및 비교예 7에서 제작한 각각의 청색 유기 EL 소자에 대하여 전류밀도 10 mA/cm²에서의 구동전압, 전류효율 및 발광 피크를 측정하고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[208] [표5]

샘플	제1층	제2층			구동 전압 (V)	EL 피크 (nm)	전류효율 (cd/A)
	제1 화합물	제2 화합물	제3 화합물	혼합 비율			
실시예 16	1	16	1	5:5	4.1	455	8.1
실시예 17	2	17	2	5:5	4.1	455	7.8
실시예 18	3	18	3	6:4	3.9	455	7.8

실시예 19	4	19	4	6:4	4.0	457	7.9
실시예 20	5	20	5	7:3	4.0	457	7.8
실시예 21	6	21	6	7:3	3.9	456	8.0
실시예 22	7	22	7	8:2	4.2	456	8.0
실시예 23	8	23	8	8:2	4.1	454	8.1
실시예 24	9	24	9	9:1	4.1	456	8.0
실시예 25	10	25	10	9:1	4.1	458	7.9
실시예 26	11	26	11	1:9	4.0	454	7.8
실시예 27	12	27	12	1:9	4.2	455	7.7
실시예 28	13	28	13	3:7	4.2	454	7.8
실시예 29	14	29	14	3:7	3.9	455	8.1
실시예 30	15	30	15	5:5	3.9	458	7.9
비교예 5	1	Alq ₃	-	-	4.6	458	6.9
비교예 9	1	30	-	-	4.7	456	6.5
비교예 10	1	30	Alq ₃	5:5	4.4	458	7.2

[209] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 적어도 2개층의 전자수송층으로서, 소정의 단일 화합물로 구성된 제1층(예, 화합물 1~15)과, 소정의 2종 화합물의 혼합물(예, 화합물 1~30)을 포함하는 제2층을 구비하는 본 발명의 청색 유기 발광 소자는, 이를 비포함하는 대조군에 비해, 소자의 구동전압 및 전류 효율 면에서 우수한 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 적어도 2개층의 전자수송층 중 제 1층의 단일 유기 재료를 제2층의 혼합물 성분으로 사용하는 경우에도, 소자의 구동전압, 전류효율 특성 면에서 우수한 성능을 발휘한다는 것을 알 수 있었다.

[210]

청구범위

- [청구항 1] 양극;
 상기 양극과 대향 배치되는 음극;
 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 발광층; 및
 상기 발광층과 상기 음극 사이에 배치되는 전자수송층;을 포함하고,
 상기 전자수송층은 제1층 및 제2층을 포함하는 적어도 2개층을 구비하며,
 상기 적어도 2개층 중 상기 발광층과 접하는 제1층은 제1 화합물로 구성
 되고,
 상기 적어도 2개층 중 상기 음극에 인접 배치되는 제2층은, 제2 화합물과
 제3 화합물을 포함하는 적어도 2종의 유기 혼합물로 구성되며,
 상기 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나는 상기 제1 화합물과 동일하
 거나 상이한 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 적어도 2개층을 구비하는 전자수송층은, 금속을 비(非)포함하는 유
 기 전계 발광 소자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 제1층의 HOMO 에너지 준위는 5.4 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 제1층의 밴드갭 에너지는 2.7 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 제1층의 삼중항 에너지는 1.5 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 제1층의 일중항 에너지는 2.5 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 제2층의 HOMO 에너지 준위는 5.6 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 제2층의 밴드갭 에너지는 2.5 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 제2층의 삼중항 에너지는 1.7 eV 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 제1층과 제2층의 결합 모멘트 벡터의 합(D)은 각각 $3.336 \times 10^{-31} \text{ C}\cdot\text{m}$
 이상인, 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 제2층은 제2 화합물과 제3 화합물이 공중착된 것이며,
 상기 제1 화합물 내지 제3 화합물은 서로 상이한 물질인, 유기 전계 발광
 소자.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,

상기 제2층을 구성하는 제2 화합물과 제3 화합물 중 어느 하나의 결합 모멘트 벡터의 합(D_2)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D_1) 보다 큰 것인, 유기 전계 발광 소자.

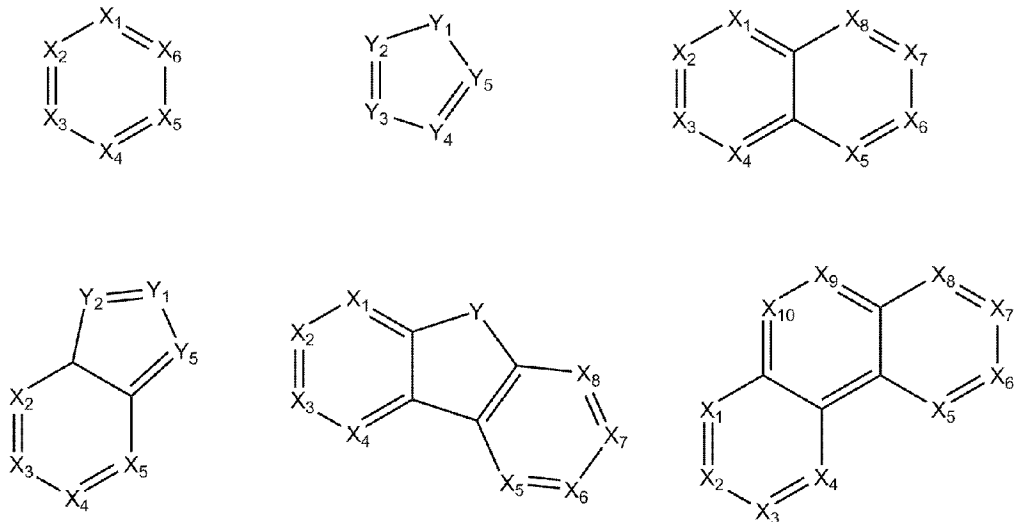
[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 제2층은 제2 화합물과 제3 화합물이 공중착된 것이며,
상기 제2 화합물과 상기 제3 화합물 중 어느 하나는 상기 제1 화합물과 동일한 물질이고, 다른 하나는 상기 제1 화합물과 상이한 물질인, 유기 전계 발광 소자.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 제2 화합물 및 제3 화합물 중 상기 제1 화합물과 상이한 물질의 결합 모멘트 벡터의 합(D_2)은, 상기 제1 화합물의 결합 모멘트 벡터의 합(D_1) 보다 큰 것인, 유기 전계 발광 소자.

[청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 제2 화합물 및 제3 화합물 중 상기 제1 화합물과 상이한 물질의 함량은, 상기 제1 화합물과 동일한 물질의 함량 보다 큰 것인, 유기 전계 발광 소자.

[청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 제2 화합물과 제3 화합물의 혼합 비율은, 당해 제2층의 전체 중량을 기준으로, 50 : 50 내지 90 : 10 중량비인, 유기 전계 발광 소자.

[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 제1층과 제2층을 구성하는 제1 화합물 내지 제3 화합물은 각각, 하기 화학식으로 표시되는 제1 모이어티를 적어도 하나 이상 포함하는 유기 전계 발광 소자.



상기 화학식 1 또는 2에서,

X_1 내지 X_{10} 및 Y_1 내지 Y_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R)$ 이고, 다만 상기 단일환 또는 다환 모이어티는 적어도 하나의 N 을 포함하며,

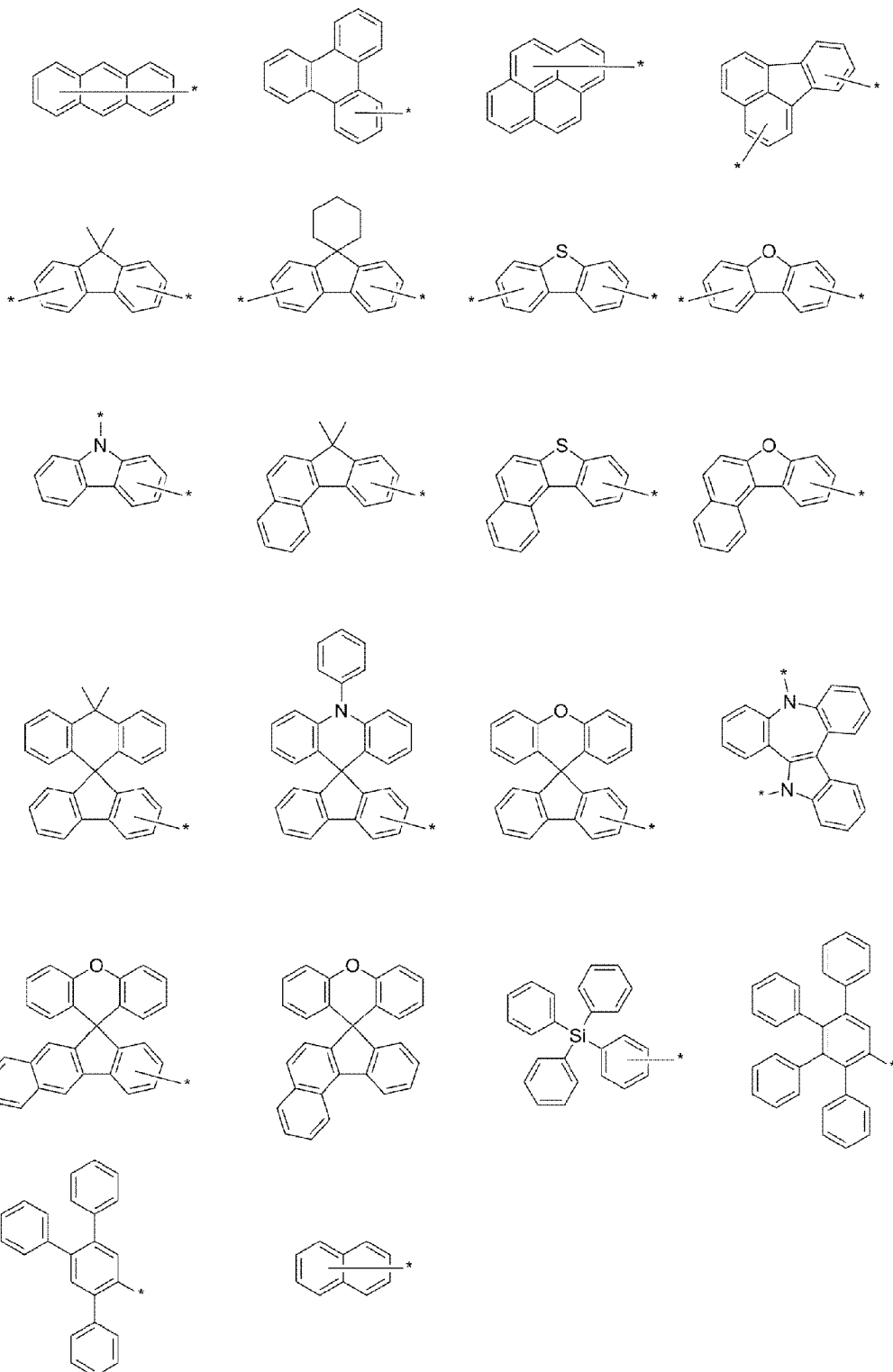
상기 $C(R)$ 이 복수 개인 경우 복수의 R 은 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택되거나, 또는 이들은 인접한 기와 결합하여 축합고리를 형성할 수 있으며,

상기 R 의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아릴기, 헤테로아릴기, 아릴옥시기, 알킬옥시기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 아릴아민기, 알킬실릴기, 알킬보론기, 아릴보론기, 아릴포스핀기, 아릴포스핀옥사이드기, 및 아릴아민기는, 각각 독립적으로 수소, 중수소(D), 할로젠, 시아노기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알키닐기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, 핵원자수 3 내지 40의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴기, 핵원자수 5 내지 60의 헤테로아릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬옥시기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴옥시기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬실릴기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴실릴기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴보론기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀기, $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴포스핀옥사이드기 및 $C_6\sim C_{60}$ 의 아릴아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 치환기로 치환될 수 있으며, 이때 상기 치환기가 복수인 경우, 이들은 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[청구항 18]

제1항에 있어서,

상기 제1층과 제2층을 구성하는 제1 화합물 내지 제3 화합물은 각각, 하기 화학식으로 표시되는 제2 모이어티를 적어도 하나 이상 포함하는, 유기 전계 발광 소자.



[청구항 19] 제1항에 있어서,
 상기 양극과 상기 발광층 사이에 배치되는 정공 수송 영역을 포함하되,
 상기 정공 수송 영역은 정공주입층 및 정공수송층 중 적어도 하나를 포함
 하는, 유기 전계 발광 소자.

[청구항 20] 제1항에 있어서,

상기 유기 전계 발광 소자는, 적어도 하나의 발광층을 포함하는 복수의 발광층 스택을 구비하는, 유기 전계 발광 소자.

[도 1]

100



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H10K 50/16(2023.01)i; H10K 50/11(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i; H10K 85/40(2023.01)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) H10K 50/16(2023.01); C07D 251/12(2006.01); C07D 251/24(2006.01); C07D 471/04(2006.01); C09K 11/06(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01)		
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) & keywords: 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device), 제1 전자수송층(first electron transporting layer), 제2 전자수송층(second electron transporting layer), 유기 혼합물(organic mixture), 비금속 화합물(non-metal compound), 트리아진(triazine), 피리미딘(pyrimidine), 피리딘(pyridine)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2021-0104787 A (NOVALED GMBH) 25 August 2021 (2021-08-25) See paragraphs [0058]-[0062], [0096]-[0112], [0119], [0121], [0144], [0156], [0219] and [0292]-[0294]; table 2; and figure 1.	1-6,11,16-20 7-10,12-15
A	KR 10-2022-0022014 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 23 February 2022 (2022-02-23) See entire document.	1-20
A	KR 10-2015-0000357 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 02 January 2015 (2015-01-02) See entire document.	1-20
A	KR 10-2344831 B1 (SOLUS ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) See entire document.	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 07 August 2023		Date of mailing of the international search report 07 August 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005722

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1965928 B1 (DOOSAN CORPORATION) 04 April 2019 (2019-04-04) See entire document.	1-20
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/005722

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0104787 A	25 August 2021	CN 113228326 A	06 August 2021
		EP 3667753 A2	17 June 2020
		EP 3667753 A3	23 December 2020
		EP 3895226 A2	20 October 2021
		US 2022-0029103 A1	27 January 2022
		WO 2020-120794 A2	18 June 2020
		WO 2020-120794 A3	17 December 2020
KR 10-2022-0022014 A	23 February 2022	CN 114079016 A	22 February 2022
		US 2022-0052276 A1	17 February 2022
KR 10-2015-0000357 A	02 January 2015	KR 10-2079254 B1	20 February 2020
		US 2014-0374713 A1	25 December 2014
		US 2016-0308157 A1	20 October 2016
		US 9385336 B2	05 July 2016
		US 9825244 B2	21 November 2017
KR 10-2344831 B1	30 December 2021	KR 10-2018-0072251 A	29 June 2018
		KR 10-2021-0005306 A	13 January 2021
		KR 10-2021-0005307 A	13 January 2021
		KR 10-2022-0000878 A	04 January 2022
		KR 10-2022-0002201 A	06 January 2022
		KR 10-2216993 B1	18 February 2021
		KR 10-2282799 B1	29 July 2021
KR 10-1965928 B1	04 April 2019	CN 106661024 A	10 May 2017
		CN 106661024 B	20 April 2021
		CN 110386934 A	29 October 2019
		KR 10-2017-0002209 A	06 January 2017
		WO 2017-003009 A1	05 January 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H10K 50/16(2023.01)i; H10K 50/11(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i; H10K 85/40(2023.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H10K 50/16(2023.01); C07D 251/12(2006.01); C07D 251/24(2006.01); C07D 471/04(2006.01); C09K 11/06(2006.01); H01L 51/00(2006.01); H01L 51/50(2006.01) 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) & 키워드: 유기 전계 발광 소자(organic electroluminescent device), 제1 전자수송층(first electron transporting layer), 제2 전자수송층(second electron transporting layer), 유기 혼합물(organic mixture), 비금속 화합물(non-metal compound), 트리아진(triazine), 피리미딘(pyrimidine), 피리딘(pyridine)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0104787 A (노발레드 게임베하) 2021.08.25 단락 [0058]-[0062], [0096]-[0112], [0119], [0121], [0144], [0156], [0219], [0292]-[0294]; 표 2; 도면 1	1-6,11,16-20
A		7-10,12-15
A	KR 10-2022-0022014 A (삼성디스플레이 주식회사) 2022.02.23 전문	1-20
A	KR 10-2015-0000357 A (삼성디스플레이 주식회사) 2015.01.02 전문	1-20
A	KR 10-2344831 B1 (솔루스첨단소재 주식회사) 2021.12.30 전문	1-20
A	KR 10-1965928 B1 (주식회사 두산) 2019.04.04 전문	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2023년08월07일(07.08.2023)	2023년08월07일(07.08.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0104787 A	2021/08/25	CN 113228326 A	2021/08/06
		EP 3667753 A2	2020/06/17
		EP 3667753 A3	2020/12/23
		EP 3895226 A2	2021/10/20
		US 2022-0029103 A1	2022/01/27
		WO 2020-120794 A2	2020/06/18
		WO 2020-120794 A3	2020/12/17
KR 10-2022-0022014 A	2022/02/23	CN 114079016 A	2022/02/22
		US 2022-0052276 A1	2022/02/17
KR 10-2015-0000357 A	2015/01/02	KR 10-2079254 B1	2020/02/20
		US 2014-0374713 A1	2014/12/25
		US 2016-0308157 A1	2016/10/20
		US 9385336 B2	2016/07/05
		US 9825244 B2	2017/11/21
KR 10-2344831 B1	2021/12/30	KR 10-2018-0072251 A	2018/06/29
		KR 10-2021-0005306 A	2021/01/13
		KR 10-2021-0005307 A	2021/01/13
		KR 10-2022-0000878 A	2022/01/04
		KR 10-2022-0002201 A	2022/01/06
		KR 10-2216993 B1	2021/02/18
		KR 10-2282799 B1	2021/07/29
KR 10-1965928 B1	2019/04/04	CN 106661024 A	2017/05/10
		CN 106661024 B	2021/04/20
		CN 110386934 A	2019/10/29
		KR 10-2017-0002209 A	2017/01/06
		WO 2017-003009 A1	2017/01/05