

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 30일 (30.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/105036 A1

- (51) 국제특허분류:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013949
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 18일 (18.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0186320 2014년 12월 22일 (22.12.2014) KR
10-2015-0181623 2015년 12월 18일 (18.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태형 (KIM, Tae Hyung); 13611 경기도 성남시 분당구 내정로 55 326 동 1201 호, Gyeonggi-do (KR).
백영미 (BEAK, Youngmi); 16848 경기도 용인시 수지구 성북2로 76 번길 31 105 동 1104 호, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한벗 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 03737 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 발명의 명칭 : 유기 전계 발광 소자

(57) Abstract: The present invention provides an organic electroluminescent element comprising: a positive electrode; a negative electrode; and one or more organic layers interposed between the positive electrode and the negative electrode, wherein at least one of the one or more organic layers comprises a first host, a second host, and a dopant.

(57) 요약서: 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하며, 상기 1층 이상의 유기물층 중 적어도 하나는 제 1 호스트, 제 2 호스트 및 도펀트를 포함하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.



WO 2016/105036 A1

명세서

발명의 명칭: 유기 전계 발광 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 전계 발광 소자의 발광 효율을 높이기 위해서는 색순도 증가와 에너지 전이가 필요한데, 이는 유기 전계 발광 소자에 포함되는 유기물층에 호스트 물질과 도펀트 물질이 혼합된 발광층을 적용함으로써 달성할 수 있다.
- [3] 상기 도펀트 물질은 유기 물질을 사용하는 형광 도펀트와 인광 도펀트로 나눌 수 있다. 이때, 인광 물질은 이론적으로 형광 물질에 비해 4배까지 발광 효율을 향상시킬 수 있기 때문에 인광 도펀트 뿐만 아니라 인광 호스트에 대한 연구도 다양하게 진행되고 있다.
- [4] 현재 발광층에 적용되는 인광 도펀트 물질로는 Firpic, Ir(ppy)₃, (acac)Ir(btp)₂ 등과 같은 Ir을 포함하는 금속 착체 화합물이 알려져 있으며, 인광 호스트 물질로는 CBP, mCP가 알려져 있다. 구체적으로, 상기 Firpic을 청색 인광 도펀트로 적용하면서 상기 mCP를 청색 인광 호스트로 적용하거나, 상기 Ir(ppy)₃을 녹색 인광 도펀트로 적용하면서 상기 CBP를 녹색 인광 호스트로 적용하는 것이 알려진 바 있다.
- [5] 그런데, 인광 도펀트 및 인광 호스트가 적용된 발광층은 삼중항 에너지를 이용하여 발광하기 때문에 밴드 갭이 크고, 전하 캐리어 주입/수송이 용이하면서 엑시톤의 구속력이 큰 인광 물질을 적용하지 않는 한 고효율의 유기 전계 발광 소자를 얻는데 한계가 있다. 따라서, 밴드 갭이 크고 전하 캐리어 주입/수송이 용이하면서 엑시톤의 구속력이 큰 인광 물질이 적용된 발광층을 포함하는 유기 전계 발광 소자의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 구동 전압, 발광 효율 및 수명 등의 특성이 향상되어 고효율을 나타내는 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 상기 발광층은 제1 호스트, 제2 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 제1 호스트, 상기 제2 호스트 및 상기 도펀트의 에너지 준위는 하기 관계식을

만족하는 유기 전계 발광 소자를 제공한다.

- [8] $\text{HOMO}_D > \text{HOMO}_{1\text{host}} > \text{HOMO}_{2\text{host}}$
- [9] $\text{LUMO}_D < \text{LUMO}_{2\text{host}} < \text{LUMO}_{1\text{host}}$
- [10] 상기 식에서 각각이 의미하는 바는 다음과 같다.
- [11] HOMO_D : 도펀트의 HOMO 에너지 준위
- [12] $\text{HOMO}_{1\text{host}}$: 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위
- [13] $\text{HOMO}_{2\text{host}}$: 제2 호스트의 HOMO 에너지 준위
- [14] LUMO_D : 도펀트의 LUMO 에너지 준위
- [15] $\text{LUMO}_{1\text{host}}$: 제1 호스트의 LUMO 에너지 준위
- [16] $\text{LUMO}_{2\text{host}}$: 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위

발명의 효과

- [17] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 발광층에 전자 전달성(electron dominant) 제1 호스트, 정공 전달성(hole dominant) 제2 호스트 및 도펀트를 포함하기 때문에, 1종의 호스트가 적용된 발광층을 포함하는 종래의 유기 전계 발광 소자에 비해 구동 전압, 발광 효율 및 수명 등의 특성이 더 향상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 고효율을 나타낼 수 있으며, 이러한 유기 전계 발광 소자로 디스플레이 패널을 제조할 경우, 성능 및 수명이 향상된 디스플레이 패널을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 이하, 본 발명에 대해 설명한다.
- [19]
- [20] 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극(anode), 음극(cathode), 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 1층 이상의 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로 이루어진 군에서 선택된 1층 이상을 포함하며, 상기 발광층은 제1 호스트, 제2 호스트 및 도펀트를 포함하는 것으로, 이에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [21] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 양극은 정공을 유기물층으로 주입하는 역할을 한다. 이러한 양극에 적용되는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금; 아연산화물, 인듐산화물, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO)과 같은 금속 산화물; ZnO:Al 또는 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 와 같은 금속과 산화물의 조합; 폴리티오펜, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](PEDT), 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 전도성 고분자; 및 카본블랙 등을 들 수 있다. 또한, 양극을 제조하는 방법도 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 실리콘 웨이퍼, 석영, 유리판, 금속판, 플라스틱 필름 등의 재질로 이루어진 기판 상에 양극 물질을 코팅하는 방법을 들 수 있다.
- [22] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 음극은 전자를 유기물층으로

주입하는 역할을 한다. 이러한 음극에 적용되는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 또는 납과 같은 금속 또는 이들의 합금; 및 LiF/Al 또는 LiO_2/Al 과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있다. 또한, 음극을 제조하는 방법도 당업계에 공지된 방법이라면 특별히 한정되지 않는다.

[23] 본 발명의 유기 전계 발광 소자에 포함되는 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는데, 유기 전계 발광 소자의 특성을 고려할 때, 상기 층들을 모두 포함하는 것이 바람직하다.

[24] 본 발명의 유기물층에 포함되는 정공 주입층과 정공 수송층은 양극에서 주입된 정공을 발광층으로 이동시키는 역할을 한다. 상기 정공 주입층에 적용되는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 낮은 전압에서 양극으로부터 정공을 원활히 받을 수 있는 물질로서, HOMO(highest occupied molecular orbital) 값이 양극에 적용되는 물질의 일함수와 주변 유기물층(특히, 발광층)에 적용되는 HOMO 값의 사이인 것이 바람직하다. 구체적으로, 정공 주입층에 적용되는 물질의 비제한적인 예로는 금속 포피린(porphyrine), 올리고티오펜, 아릴아민 계열의 유기물, 헥사니트릴헥사아자트리페닐렌 계열의 유기물, 퀴나크리돈(quinacridone) 계열의 유기물, 페릴렌(perylene) 계열의 유기물, 안트라퀴논 및 폴리아닐린과 폴리티오펜 계열의 전도성 고분자 등을 들 수 있다.

[25] 또한, 상기 정공 수송층에 적용되는 물질도 특별히 한정되지 않으나, 양극이나 정공 주입층으로부터 정공을 수송 받아 발광층으로 이동시킬 수 있는 물질로, 정공의 이동성이 큰 물질인 것이 바람직하다. 구체적으로, 정공 수송층에 적용되는 물질의 비제한적인 예로는 아릴아민 계열의 유기물, 전도성 고분자, 및 공액 부분과 비공액 부분이 함께 있는 블록 공중합체 등을 들 수 있다.

[26] 본 발명의 유기물층에 포함되는 발광층은 정공과 전자가 만나 엑시톤(exciton)이 형성되는 층이다. 구체적으로, 발광층으로 주입된 정공은 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위를 이용하고, 발광층으로 주입된 전자는 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위를 이용하여 엑시톤을 형성한다. 이러한 본 발명의 발광층은 전자 전달성 제1 호스트, 정공 전달성 제2 호스트 및 도펀트를 포함하며, 상기 제1 호스트, 상기 제2 호스트 및 상기 도펀트는 하기 식을 만족한다.

[27] $\text{HOMO}_D > \text{HOMO}_{1\text{host}} > \text{HOMO}_{2\text{host}}$

[28] $\text{LUMO}_D < \text{LUMO}_{2\text{host}} < \text{LUMO}_{1\text{host}}$

[29] 상기 식에서 각각이 의미하는 바는 다음과 같다.

[30] HOMO_D : 도펀트의 HOMO 에너지 준위

[31] $\text{HOMO}_{1\text{host}}$: 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위

[32] $\text{HOMO}_{2\text{host}}$: 제2 호스트의 HOMO 에너지 준위

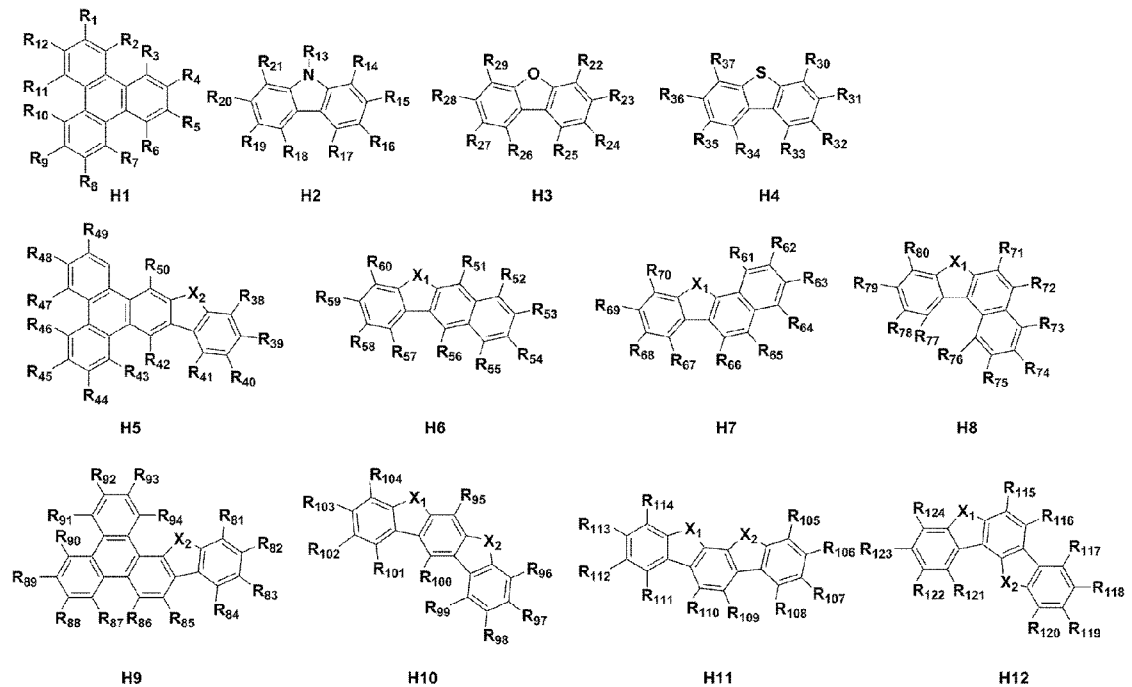
[33] LUMO_D : 도펀트의 LUMO 에너지 준위

- [34] LUMO_{1host}: 제1 호스트의 LUMO 에너지 준위
- [35] LUMO_{2host}: 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위
- [36] 상기 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위는 도펀트의 HOMO 에너지 준위보다 낮으면 특별히 한정되지 않으나, 5.0 내지 7.0 eV 인 것이 바람직하다. 또한, 제2 호스트의 HOMO 에너지 준위는 상기 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위 보다 낮으면 특별히 한정되지는 않는다. 바람직하게는 HOMO_{1host}와 HOMO_{2host}의 차이가 0.1 내지 0.5 eV 일 수 있다.
- [37] 상기 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위는 도펀트의 LUMO 에너지 준위보다 높으면 특별히 한정되지 않으나, 1.0 내지 3.0 eV 인 것이 바람직하다. 또한, 제1 호스트의 LUMO 에너지 준위는 상기 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위 보다 높으면 특별히 한정되지는 않는다. 바람직하게는 LUMO_{1host}와 LUMO_{2host}의 차이가 0.1 내지 0.5 eV 일 수 있다.
- [38] 상기 도펀트의 HOMO 에너지 준위는 제1 호스트 및 제2 호스트보다 높아, 발광층으로의 정공 주입 효율을 향상시킨다. 이와 같이 정공 주입 효율이 향상되면, 발광층에서의 엑시톤 형성이 원활해지기 때문에 높은 발광 효율을 나타낼 수 있다.
- [39] 한편, 상기 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지는 도펀트의 삼중항 에너지보다 크면 특별히 한정되지 않으나, 2.0 내지 3.5 eV 인 것이 바람직하다. 호스트에서 도펀트로의 에너지 전이가 용이하게 이루어지기 위해서 인광 발광층에 있는 제1 호스트 및 제2 호스트 물질은 단일항과 삼중항 에너지 레벨이 도펀트 물질의 단일항과 삼중항 에너지보다 높아야 한다. 이는 도펀트의 삼중항에 있는 엑시톤이 다시 호스트로 역전이 되는 현상을 막고, 유기 전계 발광 소자의 발광 효율, 구동 전압 및 수명 등을 더 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [40] 구체적으로, 발광층이 적색 인광일 경우 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지는 2.0 eV 이상인 것이 바람직하고, 발광층이 녹색 인광일 경우 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지는 2.3 eV 이상인 것이 바람직하며, 발광층이 청색 인광일 경우 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지는 2.5 eV 이상인 것이 바람직하다. 또한, 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지가 각각 3.5 eV를 초과할 경우, 구동 전압이 상승할 수 있으므로, 제1 호스트 및 제2 호스트의 삼중항 에너지는 각각 2.0 내지 3.5 eV 인 것이 바람직하다.
- [41] 여기서, 삼중항 에너지는 기저 상태와 삼중항 상태의 에너지 차이를 의미한다.
- [42] 상기 제1 호스트의 전자 이동도는 상온에서 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상이고, 상기 제2 호스트의 정공 이동도는 상온에서 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상인 것이 바람직하다. 제1 호스트의 전자 이동도와 제2 호스트의 정공 이동도가 상기 범위일 경우, 발광층으로 전자와 정공을 효과적으로 주입시킬 수 있기 때문이다.
- [43] 이러한 발광층에 포함되는 제1 호스트 및 제2 호스트는 각각 트리페닐렌계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조싸이오펜계 화합물, 아제핀계 화합물, 카바졸계 화합물, 포스핀 옥사이드(Phosphine oxide)계 화합물 및 합질소

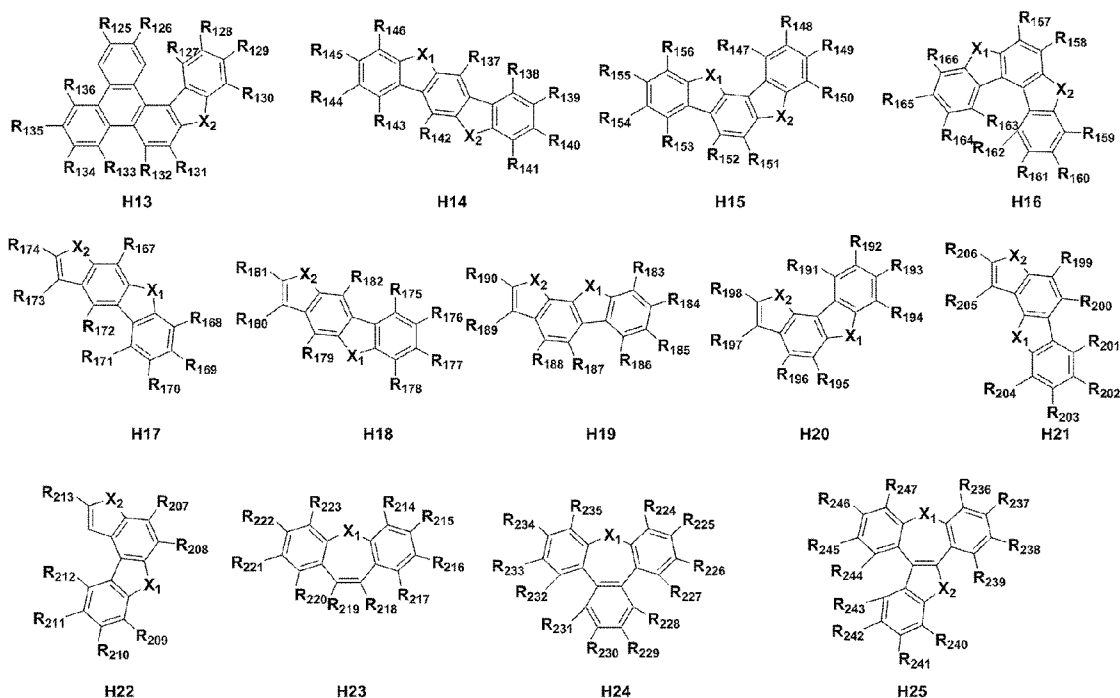
복소환계 화합물(예컨대, 피리미딘계 화합물)로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

- [44] 상기 트리페닐렌계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조싸이오펜계 화합물, 아제핀계 화합물 및 카바졸계 화합물은 각각 삼중항 에너지가 3.0 eV 이상이기 때문에, 적색 및 녹색 인광 호스트뿐만 아니라 청색 인광 호스트로도 적용될 수 있다. 또한, 열적 안정성이 매우 우수하여 소자의 안정성도 향상시킬 수 있다. 이러한 트리페닐렌계 화합물, 디벤조퓨란계 화합물, 디벤조싸이오펜계 화합물, 아제핀계 화합물 및 카바졸계 화합물의 구체적인 예로는 하기 H1 내지 H25로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[45]

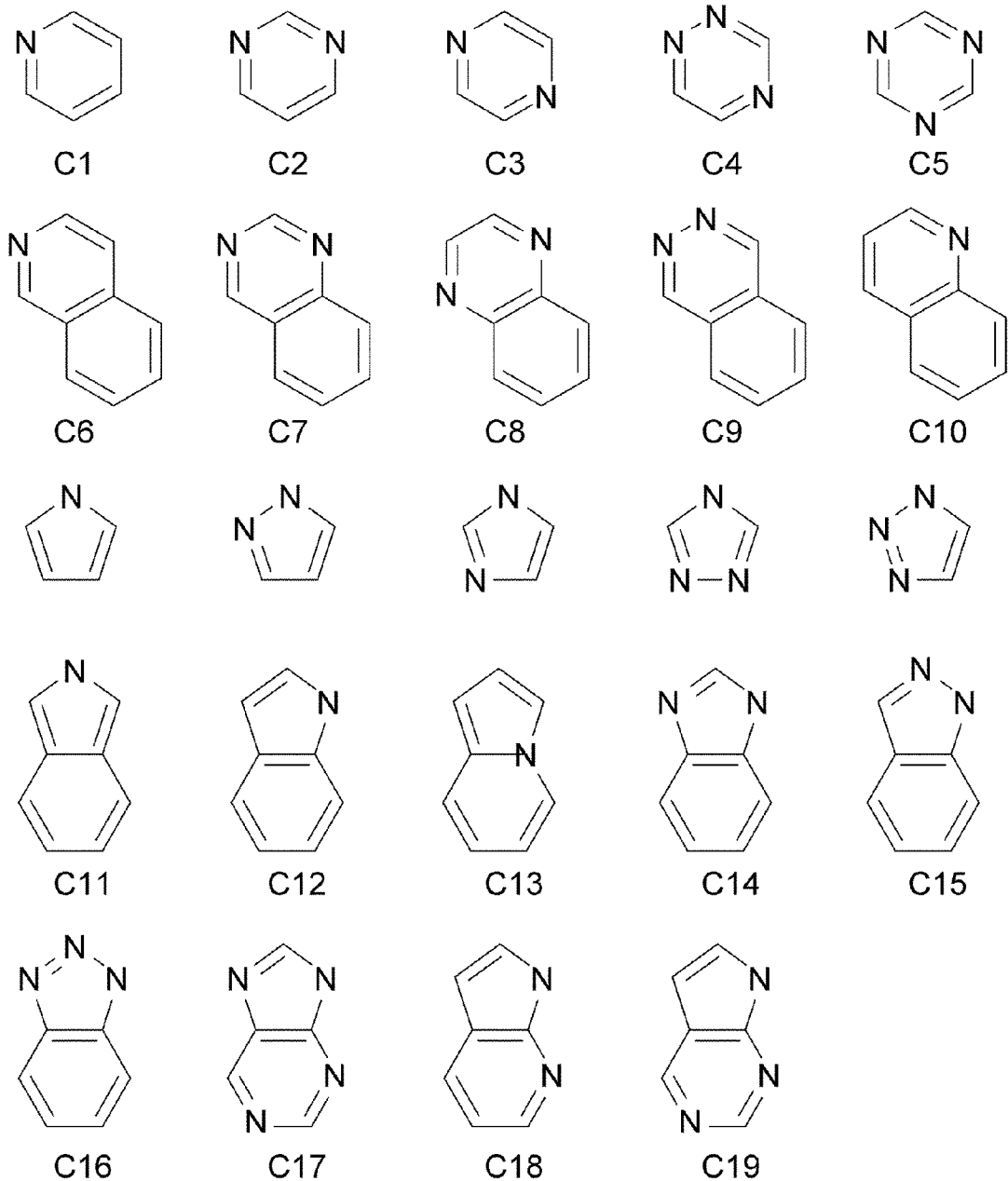


[46]



- [47] 상기 H1 내지 H25에서
- [48] X₁은 NAr₁, O, 또는 S이며,
- [49] X₂는 NAr₂, O, S, 또는 CR₂₄₈R₂₄₉이며,
- [50] 상기 X₁ 및 X₂는 동일하거나 상이하며, 하나 이상은 NAr₁이고,
- [51] 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 각각 독립적으로 C₆ 내지 C₄₀의 아릴기, 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기이며,
- [52] R₁ 내지 R₂₄₉는 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₄₀의 알킬기, C₆ 내지 C₄₀의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기이거나, 인접한 기와 결합하여 축합 고리(구체적으로, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로방향족 고리)를 형성하고,
- [53] 상기 Ar₁, Ar₂의 아릴기, 헤테로아릴기 및 상기 R₁ 내지 R₂₄₉의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₆ 내지 C₄₀의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된다.
- [54] 한편, 상기 포스핀 옥사이드(Phosphine oxide)계 화합물도 포스핀 옥사이드기로 인해 π - π conjugation 방해를 받아 밴드 갭이 크고, 삼중항 에너지가 3.0 eV 이상이기 때문에 녹색/적색/청색 인광 호스트로 적용할 수 있다. 또한, 전자 수송 특성이 우수하기 때문에 유기 전계 발광 소자의 효율 및 안정성도 향상시킬 수 있다.
- [55] 또한, 상기 함질소 복소환계 화합물(삼중항 에너지 2.8 eV 이상)은 HOMO-LUMO 밴드 갭과 전자 흡수성이 커 전자 수송 특성이 우수하기 때문에 유기 전계 발광 소자의 효율 및 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 함질소 복소환계 화합물의 구체적인 예로는 하기 C1 내지 C19로 표시되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[56]



[57] 또한, 발광층에 포함되는 도펀트는 적용되는 물질이 특별히 한정되지 않으나, 금속; 금속 산화물; 및 금속 착체 화합물 등을 들 수 있는데, 이 중에서도 금속 착체 화합물을 적용하는 것이 바람직하다.

[58] 상기 금속 착체 화합물은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 백금 함유 금속 착체 화합물, 아연 함유 금속 착체 화합물, 이리듐 함유 금속 착체 화합물 등을 들 수 있으며, 이 중에서도 이리듐(Ir) 함유 금속 착체 화합물을 적용하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 이리듐 함유 금속 착체 화합물의 비제한적인 예로는, Firpic , Ir(ppy)_3 , $(\text{acac})\text{Ir(btp)}_2$ 등을 들 수 있다.

[59] 한편, 본 발명의 발광층 제조시 제1 호스트 및 제2 호스트의 혼합 비율은 특별히

한정되지 않으나, 제1 호스트:제2 호스트가 1:99 내지 99:1의 중량비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 또한, 제1 호스트 및 제2 호스트에 대한 도펀트의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 제1 호스트 및 제2 호스트:도펀트가 99:1 내지 70:30의 중량비율로 혼합되는 것이 바람직하다.

- [60] 이러한 본 발명의 발광층을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로 공증착법, 진공 증착법, 용액 도포법 등을 들 수 있다. 이 중 상기 공증착법은 제1 호스트 및 제2 호스트를 각각 제1 및 제2 열원에 배치하고, 제3 열원에 도펀트를 위치시켜 동시에 열을 가해 공증착시키는 과정으로 발광층을 제조한다.
- [61] 구체적으로, 1×10^{-6} torr 이하의 진공도에서, 전자 이동도(Electron mobility)가 높고 전자 주입효율이 좋은 제1 호스트를 제1 열원에 배치하고, 정공 이동도(Hole mobility)가 높고 정공 주입효율이 좋은 제2 호스트를 제2 열원에 배치하며, 제3 열원에 도펀트를 배치한 다음, 각 물질의 초당 증발속도를 동시에 조절하여 적정비율로 공증착시키는 방법이다. 이때, 공증착되는 호스트의 개수는 발광층의 특성에 따라 2개 이상이 될 수 있다.
- [62] 이외에, 호스트 중 증착 온도가 유사한 호스트를 적정비율로 혼합하여 하나의 열원에 배치하고 열을 가해 공증착시키는 과정으로 발광층을 제조할 수도 있다. 구체적으로, 1×10^{-6} torr 이하의 진공도에서 제1 열원에 혼합된 호스트(예를 들어, 제1 호스트 + 제2 호스트)를 배치하고, 제2 열원에 도펀트를 배치한 다음, 각 물질의 초당 증발속도를 동시에 조절하여 발광층을 제조한다.
- [63] 이와 같이, 제1 열원에 혼합된 호스트를 배치하여 발광층을 제조할 경우, 1종 이상의 호스트 혼합 비율의 오차를 줄일 수 있고, 적은 수의 열원을 사용하여 발광층을 형성할 수 있다. 구체적으로 제1 호스트 및 제2 호스트의 증착 온도가 $\pm 10^\circ\text{C}$ 일 경우 혼합하여 하나의 열원에 위치시킬 수 있다.
- [64] 본 발명의 유기물층에 포함되는 전자 수송층은 음극에서 주입된 전자를 발광층으로 이동시키는 역할을 한다. 이러한 전자 수송층에 적용되는 물질은 특별히 한정되지 않으나, 음극으로부터 전자를 잘 주입받아 발광층으로 옮겨줄 수 있는 물질로 전자에 대한 이동성이 큰 물질인 것이 바람직하다. 구체적으로, 전자 수송층에 적용되는 물질의 비제한적인 예로는 8-히드록시퀴놀린의 Al 착물; Alq_3 를 포함한 착물; 유기 라디칼 화합물; 히드록시플라본-금속 착물 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [65] 한편, 본 발명의 유기물층은 전자 수송층 상에 전자 주입층이 더 구비될 수도 있다.
- [66] 본 발명의 발광층을 제외한 유기물층을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 비제한적인 예로, 진공 증착법, 용액 도포법 등을 들 수 있다. 상기 용액 도포법의 예로는 스핀 코팅, 딥코팅, 닥터 블레이딩, 잉크젯 프린팅, 열 전사법 등을 들 수 있다.
- [67] 이상에서 설명한 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 양극, 유기물층 및 음극이

순차적으로 적층된 구조를 가지되, 양극과 유기물층 사이 또는 음극과 유기물층 사이에 절연층 또는 접착층이 더 포함된 구조를 가질 수도 있다.

[68] 이와 같은 본 발명의 유기 전계 발광 소자는 발광층을 제외하고는, 당 기술 분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 유기물층 및 전극을 형성하여 제조될 수 있다.

[69]

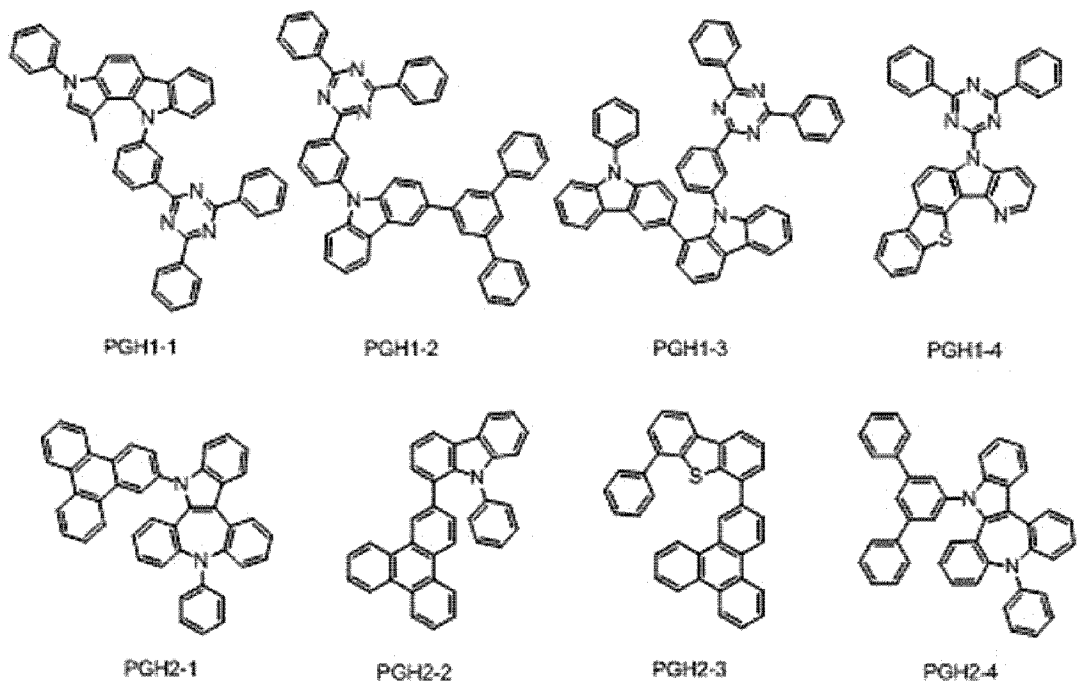
[70] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[71]

[72] [준비예] 화합물 PGH1-1 내지 PGH2-4, CBP 및 Ir(ppy)₃ 준비

[73] 본 발명의 제1 호스트로 하기 PGH1-1 내지 PGH1-4, 제2 호스트로 하기 PGH2-1 내지 PGH2-4로 표시되는 화합물을 준비하였다. 상기 화합물, CBP 및 Ir(ppy)₃의 HOMO, LUMO를 당업계에 공지된 방법으로 각각 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[74]



[75] [표1]

화합물	HOMO(eV)	LUMO(eV)
PGH1-1	-5.33	-1.93
PGH1-2	-5.59	-2.24
PGH1-3	-5.66	-2.28
PGH1-4	-5.52	-2.15
PGH2-1	-5.85	-2.58
PGH2-2	-5.88	-2.51
PGH2-3	-5.90	-2.53
PGH2-4	-5.79	-2.46
CBP	-5.90	-2.50
Ir(ppy) ₃	-5.30	-3.00

[76]

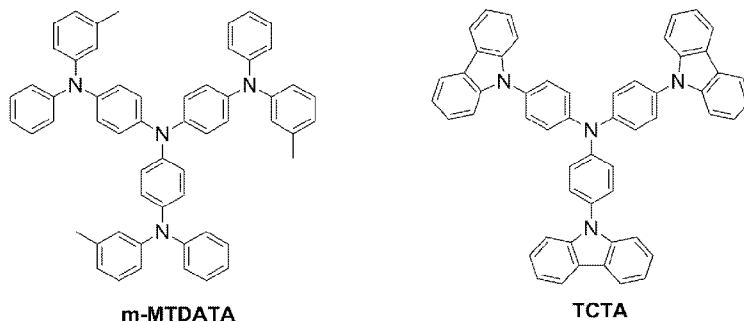
[77] [실시에 1 내지 9] 유기 전계 발광 소자의 제조

[78] ITO(Indium tin oxide)가 1500 Å 두께로 박막 코팅된 유리 기판을 증류수로 초음파 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.

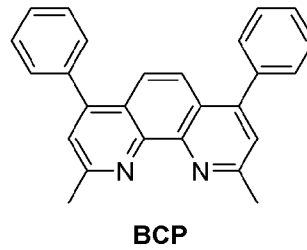
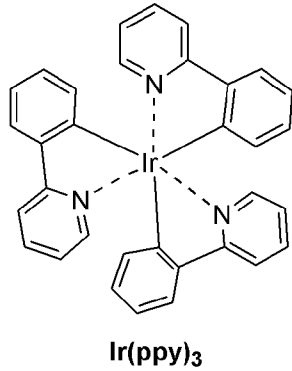
[79] 상기와 같이 준비된 ITO 투명 기판(전극) 위에, m-MTDATA(60 nm) / TCTA(80 nm) / 90 %의 하기 표 2의 인광 호스트(제1 호스트+제2 호스트) + 10 %의 Ir(ppy)₃ (30 nm) / BCP(10 nm) / Alq₃(30 nm) / LiF(1 nm) / Al(200 nm) 순으로 적층하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[80] 이때, 사용된 m-MTDATA, TCTA, Ir(ppy)₃ 및 BCP는 하기와 같다.

[81]



[82]

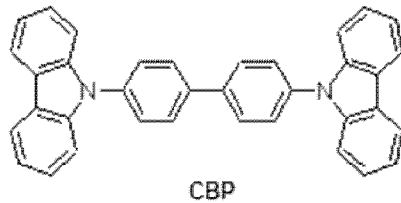


[83]

[84] [비교예 1] 유기 전계 발광 소자의 제조

[85] 발광층 형성 시 인광 호스트로 **CBP**를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다. 이때, 사용된 **CBP**는 하기와 같다.

[86]



[87] [비교예 2] 유기 전계 발광 소자의 제조

[88] 발광층 형성시 인광 호스트로 **PGH1-1**를 적용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 수행하여 유기 전계 발광 소자를 제조하였다.

[89]

[90] [실험예 1]

[91] 상기 실시예 1 내지 9 와 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 유기 전계 발광 소자에 대하여, 전류 밀도 10 mA/cm²에서 구동 전압, EL 피크 및 전류 효율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

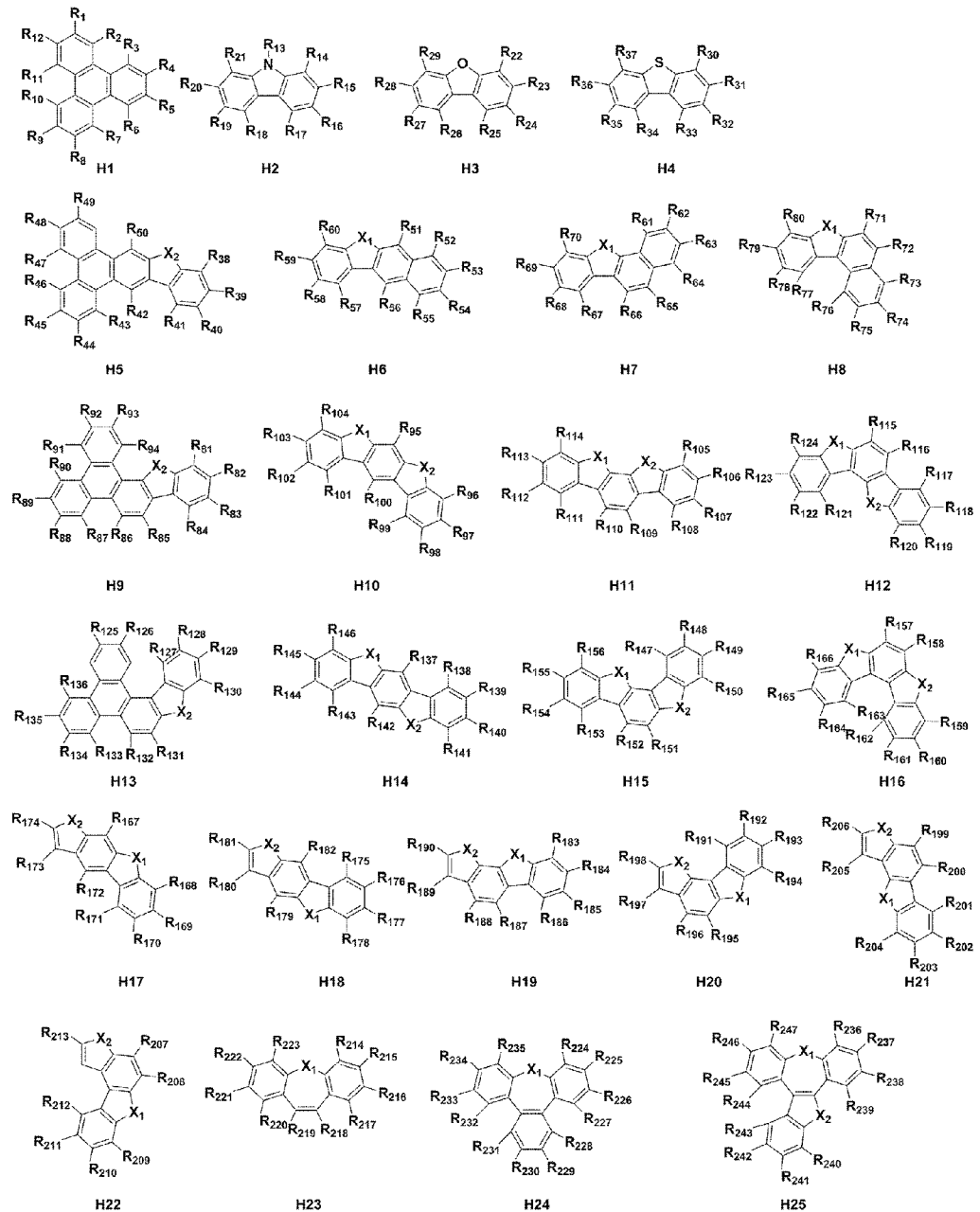
[92] [표2]

	호스트(혼합비)	구동전압(V)	EL피크(nm)	전류효율(cd/A)
실시예 1	PGH1-1 + PGH2-1 (5:5)	6.40	516	43.1
실시예 2	PGH1-1 + PGH2-2 (5:5)	6.45	516	43.2
실시예 3	PGH1-1 + PGH2-3 (5:5)	6.20	516	43.6
실시예 4	PGH1-1 + PGH2-4 (5:5)	6.40	516	42.8
실시예 5	PGH1-2 + PGH2-3 (5:5)	6.40	516	42.6
실시예 6	PGH1-3 + PGH2-3 (5:5)	6.45	516	43.1
실시예 7	PGH1-4 + PGH2-3 (5:5)	6.25	516	43.0
실시예 8	PGH1-1 + PGH2-3 (3:7)	6.45	516	43.2
실시예 9	PGH1-1 + PGH2-3 (7:3)	6.35	516	42.7
비교예 1	CBP	6.93	516	38.2
비교예 2	PGH1-1	6.50	516	40.9

[93] 상기 표 2를 살펴보면, 제1 호스트, 제2 호스트 및 도펀트를 포함하는 발광층을 적용한 본 발명의 유기 전계 발광 소자(실시예 1 내지 9)는 단독 호스트를 포함하는 발광층을 적용한 유기 전계 발광 소자(비교예 1 및 2)보다 전류 효율 및 구동 전압이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 유기물층을 포함하고, 상기 유기물층은 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층 및 전자 수송층으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며, 상기 발광층은 제1 호스트, 제2 호스트 및 도펀트를 포함하고, 상기 제1 호스트, 상기 제2 호스트 및 상기 도펀트의 에너지 준위는 하기 관계식을 만족하는 유기 전계 발광 소자.
- $$\text{HOMO}_D > \text{HOMO}_{1\text{host}} > \text{HOMO}_{2\text{host}}$$
- $$\text{LUMO}_D < \text{LUMO}_{2\text{host}} < \text{LUMO}_{1\text{host}}$$
- 상기 식에서 각각이 의미하는 바는 다음과 같다;
- HOMO_D : 도펀트의 HOMO 에너지 준위
- $\text{HOMO}_{1\text{host}}$: 제1 호스트의 HOMO 에너지 준위
- $\text{HOMO}_{2\text{host}}$: 제2 호스트의 HOMO 에너지 준위
- LUMO_D : 도펀트의 LUMO 에너지 준위
- $\text{LUMO}_{1\text{host}}$: 제1 호스트의 LUMO 에너지 준위
- $\text{LUMO}_{2\text{host}}$: 제2 호스트의 LUMO 에너지 준위
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 호스트 및 상기 제2 호스트의 삼중항 에너지는 각각 상기 도펀트의 삼중항 에너지보다 크고, 2.0 내지 3.5 eV 인 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 호스트의 전자 이동도는 상온에서 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상이고, 상기 제2 호스트의 정공 이동도는 상온에서 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상인 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 호스트 및 상기 제2 호스트는 각각 트리페닐렌계 화합물, 디벤조플루렌계 화합물, 디벤조싸이오펜계 화합물, 아제핀계 화합물, 카바졸계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물 및 함질소 복소환계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 유기 전계 발광 소자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
- 상기 제1 호스트 및 상기 제2 호스트는 각각 하기 H1 내지 H25로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 유기 전계 발광 소자.



상기 H1 내지 H25에서

X_1 은 NAr_1 , O, 또는 S이며,

X_2 는 NAr_2 , O, S, 또는 $\text{CR}_{248}\text{R}_{249}$ 이며,

상기 X_1 및 X_2 는 서로 동일하거나 상이하며, 하나 이상은 NAr_1 이고,

상기 Ar_1 및 Ar_2 는 각각 독립적으로 C_6 내지 C_{40} 의 아릴기, 또는 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기이며,

R_1 내지 R_{249} 는 각각 독립적으로 수소, C_1 내지 C_{40} 의 알킬기, C_6 내지 C_{40} 의 아릴기 및 핵원자수 5 내지 40의 헤테로아릴기이거나, 인접한 기와 결합하여 축합 고리를 형성하고,

상기 Ar_1 , Ar_2 의 아릴기, 헤테로아릴기 및 상기 R_1 내지 R_{249} 의 알킬기,

아릴기, 헤테로아릴기는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_6 내지 C_{40}

의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 핵원자수 5 내지 40의
헤테로아릴기로 치환 또는 비치환된다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 도펀트는 이리듐 함유 금속 착체 화합물인 유기 전계 발광 소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013949**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 51/50(2006.01)i, C09K 11/06(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 51/50; C07D 487/04; H01L 51/54; C09K 11/06; C07D 403/04; H05B 33/10

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: organic electroluminescence device, light emitting layer, host, dopant, HOMO, LUMO, energy level

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0004018 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 12 January 2012 See paragraphs [0033]-[0082], claims 1-5 and figure 1.	1,2,4,6
Y		3,5
Y	KR 10-2014-0105913 A (DOOSAN CORPORATION) 03 September 2014 See paragraphs [0057]-[0077] and claims 1-4.	3,5
A	JP 5433677 B2 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 05 March 2014 See paragraphs [0018]-[0045], claims 1-4 and figure 1.	1-6
A	KR 10-2013-0115161 A (SFC CO., LTD.) 21 October 2013 See paragraphs [0200]-[0204] and claims 1-7.	1-6
A	KR 10-2014-0011966 A (LG CHEM, LTD.) 29 January 2014 See paragraphs [0013]-[0028], claims 1-8 and figure 1.	1-6



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

29 APRIL 2016 (29.04.2016)

Date of mailing of the international search report

29 APRIL 2016 (29.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0004018 A	12/01/2012	WO 2012-005457 A2	12/01/2012
KR 10-2014-0105913 A	03/09/2014	KR 10-1556822 B1 WO 2014-129869 A1	01/10/2015 28/08/2014
JP 5433677 B2	05/03/2014	CN 102326273 A CN 102326273 B EP 2403028 A1 EP 2403028 A4 EP 2403028 B1 KR 10-1596906 B1 KR 10-2011-0134885 A TW 201100518 A TW 1471404 B US 2012-0001158 A1 US 8795852 B2 WO 2010-098246 A1	18/01/2012 12/03/2014 04/01/2012 20/03/2013 12/11/2014 07/03/2016 15/12/2011 01/01/2011 01/02/2015 05/01/2012 05/08/2014 02/09/2010
KR 10-2013-0115161 A	21/10/2013	NONE	
KR 10-2014-0011966 A	29/01/2014	CN 104471735 A EP 2750215 A1 JP 2015-526898 A TW 201417371 A US 2015-0194624 A1 WO 2014-014288 A1	25/03/2015 02/07/2014 10/09/2015 01/05/2014 09/07/2015 23/01/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01L 51/50(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01L 51/50; C07D 487/04; H01L 51/54; C09K 11/06; C07D 403/04; H05B 33/10

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: 유기전계발광소자, 발광층, 호스트, 도펀트, HOMO, LUMO, 에너지준위

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0004018 A (단국대학교 산학협력단) 2012.01.12 단락 [0033]-[0082], 청구항 1-5 및 도면 1 참조.	1,2,4,6
Y		3,5
Y	KR 10-2014-0105913 A (주식회사 두산) 2014.09.03 단락 [0057]-[0077] 및 청구항 1-4 참조.	3,5
A	JP 5433677 B2 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 2014.03.05 단락 [0018]-[0045], 청구항 1-4 및 도면 1 참조.	1-6
A	KR 10-2013-0115161 A (에스에프씨 주식회사) 2013.10.21 단락 [0200]-[0204] 및 청구항 1-7 참조.	1-6
A	KR 10-2014-0011966 A (주식회사 엘지화학) 2014.01.29 단락 [0013]-[0028], 청구항 1-8 및 도면 1 참조.	1-6

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 29일 (29.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 29일 (29.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김도원

전화번호 +82-42-481-5560



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0004018 A	2012/01/12	WO 2012-005457 A2	2012/01/12
KR 10-2014-0105913 A	2014/09/03	KR 10-1556822 B1 WO 2014-129869 A1	2015/10/01 2014/08/28
JP 5433677 B2	2014/03/05	CN 102326273 A CN 102326273 B EP 2403028 A1 EP 2403028 A4 EP 2403028 B1 KR 10-1596906 B1 KR 10-2011-0134885 A TW 201100518 A TW I471404 B US 2012-0001158 A1 US 8795852 B2 WO 2010-098246 A1	2012/01/18 2014/03/12 2012/01/04 2013/03/20 2014/11/12 2016/03/07 2011/12/15 2011/01/01 2015/02/01 2012/01/05 2014/08/05 2010/09/02
KR 10-2013-0115161 A	2013/10/21	없음	
KR 10-2014-0011966 A	2014/01/29	CN 104471735 A EP 2750215 A1 JP 2015-526898 A TW 201417371 A US 2015-0194624 A1 WO 2014-014288 A1	2015/03/25 2014/07/02 2015/09/10 2014/05/01 2015/07/09 2014/01/23