 <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0006134 <b>(43) 공개일자</b> 2014년01월16일
<b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b> <i>H01L 51/50</i> (2006.01) <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>H05B 33/10</i> (2006.01) <b>(21) 출원번호</b> 10-2012-0068201 <b>(22) 출원일자</b> 2012년06월25일 <b>심사청구일자</b> 없음	<b>(71) 출원인</b> <b>가톨릭대학교 산학협력단</b> 서울특별시 서초구 반포대로 222, 가톨릭대학교 성의교정내 (반포동) <b>(72) 발명자</b> <b>박중욱</b> 서울특별시 구로구 경인로 382, 103동 202호(개봉 동, 한마을아파트) <b>박영일</b> 전북 군산시 백토로 216, 102동 1002호(지곡동) (뒷면에 계속) <b>(74) 대리인</b> <b>유미특허법인</b>

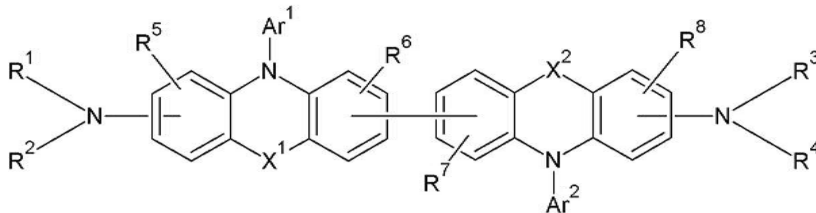
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자의 제조 방법 및 이에 따른 유기발광소자를 포함하는 표시장치

### (57) 요약

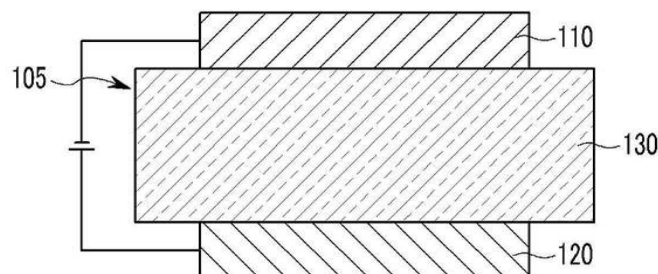
제1 전극을 준비하는 단계; 상기 제1 전극 상에 하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 재료를 포함하는 정공주입층을 용액 공정을 이용하여 증착하는 단계; 상기 정공주입층 상에 정공수송층을 증착하는 단계; 상기 정공수송층 상에 발광층을 증착하는 단계; 상기 발광층 상에 전자수송층을 증착하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 유기발광소자의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[화학식 A-1]



대표도 - 도1

100



(72) 발명자

**김범진**

경기도 부천시 소사구 경인로194번길 97, 신세계아  
트빌 제 가동 501호 (십곡본동)

**김승호**

경기도 부천시 원미구 역곡로 48-3, 3층 (역곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	K0006060
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	습식공정용 전하전달 유무기 복합소재 기술개발에 관한 연구
기 여 율	1/2
주관기관	가톨릭대학교 산학협력단
연구기간	2009.06.01 ~ 2013.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012001846
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업-도약연구지원사업
연구과제명	분자 정밀제어 융합기술을 이용한 미래형 파이프전자 재료시스템 연구
기 여 율	1/2
주관기관	가톨릭대학교 산학협력단
연구기간	2012.05.01 ~ 2015.04.30

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

제1 전극을 준비하는 단계;

상기 제1 전극 상에 하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 재료를 포함하는 정공주입층을 용액 공정을 이용하여 증착하는 단계;

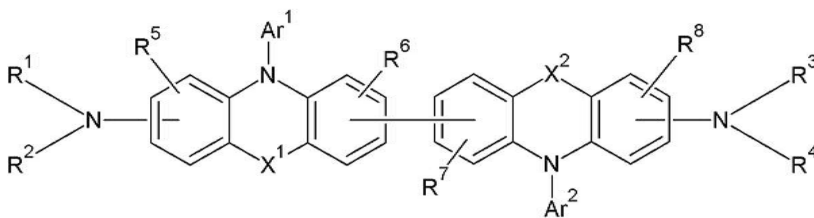
상기 정공주입층 상에 정공수송층을 증착하는 단계;

상기 정공수송층 상에 발광층을 증착하는 단계;

상기 발광층 상에 전자 수송층을 증착하는 단계; 및

상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 유기발광소자의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

$R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

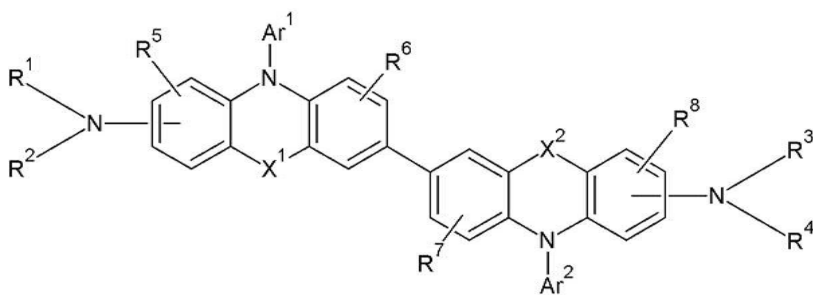
$R^5$  내지  $R^8$ 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 유기발광소자의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

$X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

$R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

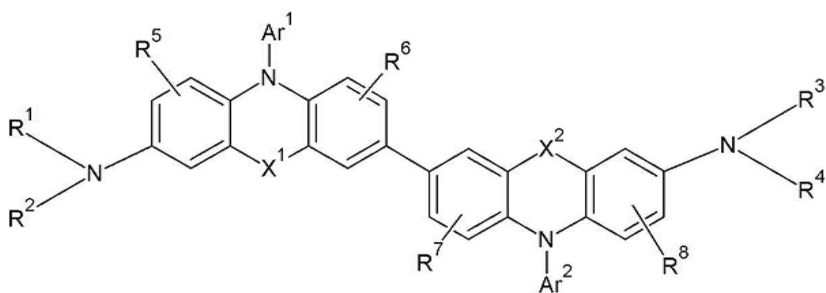
$R^5$  내지  $R^8$ 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 유기발광소자의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

$X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,

$Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,

$R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

$R^5$  내지  $R^8$ 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

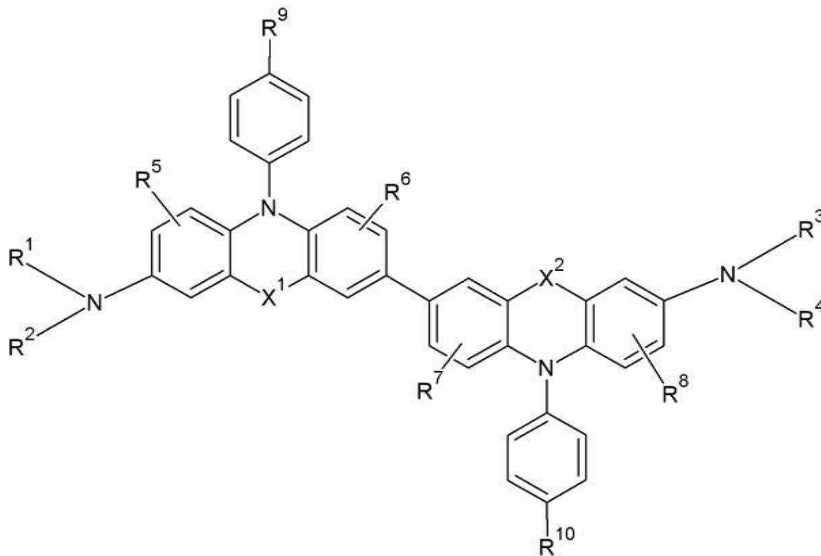
C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인 유기발광소자의 제조 방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

$X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,

$R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

$R^5$  내지  $R^8$ 는 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,

$R^9$  및  $R^{10}$ 는 독립적으로 수소, 중수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기다.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -S-인 것인 유기발광소자의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

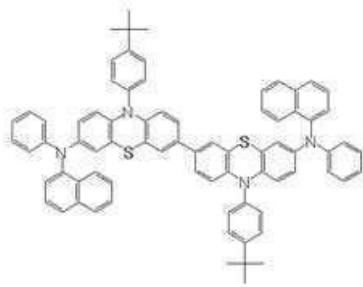
상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -O-인 것인 유기발광소자의 제조 방법.

### 청구항 7

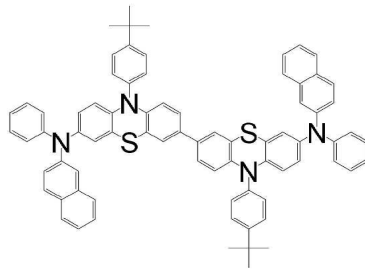
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-6 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기발광소자의 제조 방법.

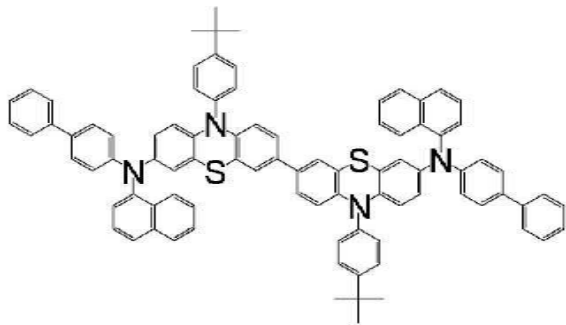
[화학식 A-1]



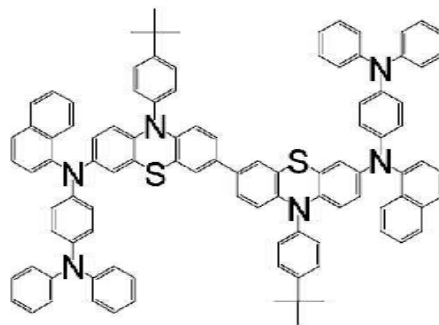
[화학식 A-2]



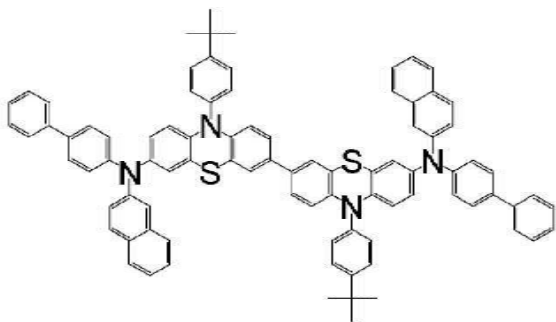
[화학식 A-3]



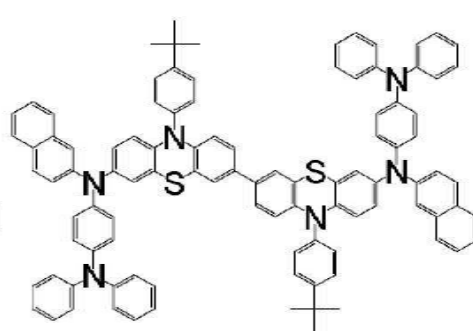
[화학식 A-4]



[화학식 A-5]



[화학식 A-6]



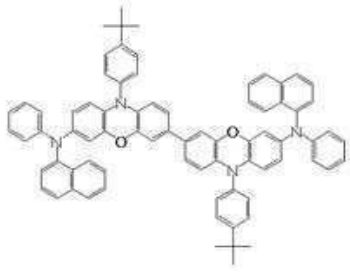
### 청구항 8

제1항에 있어서,

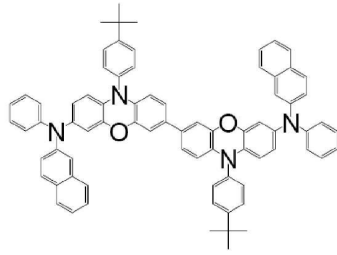
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-6 중 어느 하나로 표시되는 것인 유기발광소자의 제조 방법.

[화학식 B-1]

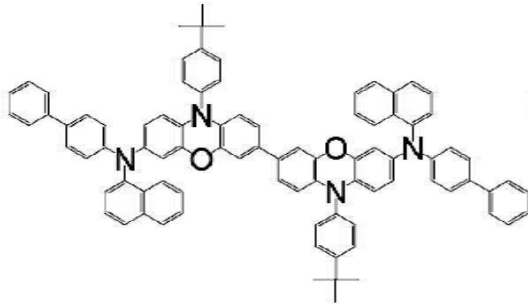
[화학식 B-2]



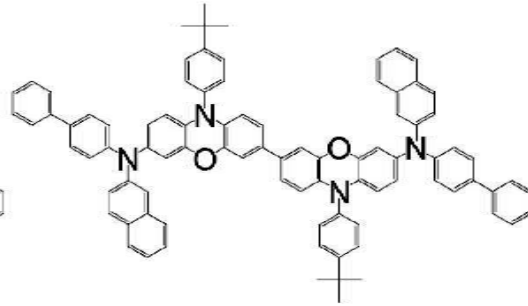
[화학식 B-3]



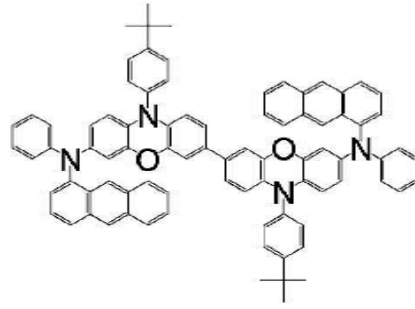
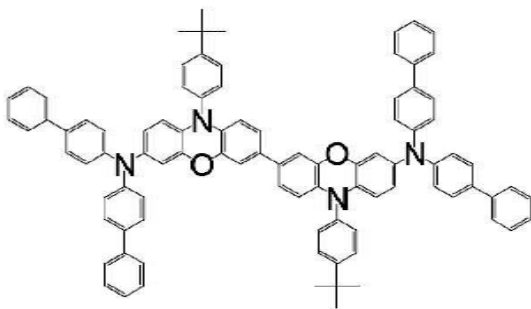
[화학식 B-4]



[화학식 B-5]



[화학식 B-6]



## 청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 제1 전극은 투명 전극인 것인 유기발광소자의 제조 방법.

## 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 따라 제조된 유기발광소자를 포함하는 표시장치.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 수명, 효율, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기광전자소자를 제공할 수 있는 유기발광소자의 제조 방법 및 이에 따른 유기발광소자를 포함하는 표시장치에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 유기광전자소자(organic optoelectric device)라 함은 정공 또는 전자를 이용한 전극과 유기물 사이에서의 전하

교류를 필요로 하는 소자를 의미한다.

- [0003] 유기광전소자는 동작 원리에 따라 하기와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 외부의 광원으로부터 소자로 유입된 광자에 의하여 유기물층에서 엑시톤(exciton)이 형성되고 이 엑시톤이 전자와 정공으로 분리되고, 이 전자와 정공이 각각 다른 전극으로 전달되어 전류원(전압원)으로 사용되는 형태의 전자소자이다.
- [0004] 둘째는 2 개 이상의 전극에 전압 또는 전류를 가하여 전극과 계면을 이루는 유기물 반도체에 정공 또는 전자를 주입하고, 주입된 전자와 정공에 의하여 동작하는 형태의 전자소자이다.
- [0005] 유기광전소자의 예로는 유기광전소자, 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체 드럼(organic photo conductor drum), 유기트랜지스터 등이 있으며, 이들은 모두 소자의 구동을 위하여 정공의 주입 또는 수송 물질, 전자의 주입 또는 수송 물질, 또는 발광 물질을 필요로 한다.
- [0006] 특히, 유기발광소자(organic light emitting diode, OLED)는 최근 평판 디스플레이(flat panel display)의 수요가 증가함에 따라 주목받고 있다. 일반적으로 유기 발광 현상이란 유기 물질을 이용하여 전기에너지를 빛에너지로 전환시켜주는 현상을 말한다.
- [0007] 이러한 유기발광소자는 유기발광재료에 전류를 가하여 전기에너지를 빛으로 전환시키는 소자로서 통상 양극(anode)과 음극(cathode) 사이에 기능성 유기물 층이 삽입된 구조로 이루어져 있다. 여기서 유기물층은 유기발광소자의 효율과 안정성을 높이기 위하여 각기 다른 물질로 구성된 다층의 구조로 이루어진 경우가 많으며, 예컨대 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층 등으로 이루어질 수 있다.
- [0008] 이러한 유기발광소자의 구조에서 두 전극 사이에 전압을 걸어주게 되면 양극에서는 정공(hole)이, 음극에서는 전자(electron)가 유기물층에 주입되게 되고, 주입된 정공과 전자가 만나 재결합(recombination)에 의해 에너지가 높은 여기자를 형성하게 된다. 이때 형성된 여기자가 다시 바닥상태(ground state)로 이동하면서 특정한 파장을 갖는 빛이 발생하게 된다.
- [0009] 최근에는, 형광 발광물질뿐 아니라 인광 발광물질도 유기발광소자의 발광물질로 사용될 수 있음이 알려졌으며, 이러한 인광 발광은 바닥상태(ground state)에서 여기상태(excited state)로 전자가 전이한 후, 계간 전이(intersystem crossing)를 통해 단일항 여기자가 삼중항 여기자로 비발광 전이된 다음, 삼중항 여기자가 바닥상태로 전이하면서 발광하는 메카니즘으로 이루어진다.
- [0010] 상기한 바와 같이 유기발광소자에서 유기물층으로 사용되는 재료는 기능에 따라, 발광 재료와 전하 수송 재료, 예컨대 정공주입 재료, 정공수송 재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [0011] 또한, 발광 재료는 발광색에 따라 청색, 녹색, 적색 발광재료와 보다 나은 천연색을 구현하기 위해 필요한 노란색 및 주황색 발광 재료로 구분될 수 있다.
- [0012] 한편, 발광 재료로서 하나의 물질만 사용하는 경우 분자간 상호 작용에 의하여 최대 발광 파장이 장파장으로 이동하고 색순도가 떨어지거나 발광 감쇄 효과로 소자의 효율이 감소되는 문제가 발생하므로, 색순도의 증가와 에너지 전이를 통한 발광 효율과 안정성을 증가시키기 위하여 발광 재료로서 호스트/도판트 계를 사용할 수 있다.
- [0013] 유기발광소자가 전술한 우수한 특징들을 충분히 발휘하기 위해서는 소자 내 유기물층을 이루는 물질, 예컨대 정공주입 물질, 정공수송 물질, 발광 물질, 전자수송 물질, 전자주입 물질, 발광 재료 중 호스트 및/또는 도판트 등이 안정하고 효율적인 재료에 의하여 뒷받침되는 것이 선행되어야 하며, 아직까지 안정하고 효율적인 유기발광소자용 유기물층 재료의 개발이 충분히 이루어지지 않은 상태이며, 따라서 새로운 재료의 개발이 계속 요구되고 있다. 이와 같은 재료 개발의 필요성은 전술한 다른 유기광전소자에서도 마찬가지이다.
- [0014] 또한, 저분자 유기발광소자는 진공 증착법에 의해 박막의 형태로 소자를 제조하므로 효율 및 수명성능이 좋으며, 고분자 유기 발광 소자는 잉크젯(Inkjet) 또는 스핀코팅(spin coating)법을 사용하여 초기 투자비가 적고 대면적화가 유리한 장점이 있다.
- [0015] 저분자 유기발광소자 및 고분자 유기발광소자는 모두 자체발광, 고속응답, 광시야각, 초박형, 고화질, 내구성, 넓은 구동온도범위 등의 장점을 가지고 있어 차세대 디스플레이로 주목을 받고 있다. 특히 기존의 LCD(liquid crystal display)와 비교하여 자체발광형으로서 어두운 곳이나 외부의 빛이 들어와도 시안성이 좋으며, 백라이트가 필요 없어 LCD의 1/3수준으로 두께 및 무게를 줄일 수 있다.
- [0016] 또한, 응답속도가 LCD에 비해 1000배 이상 빠른 마이크로 초 단위여서 잔상이 없는 완벽한 동영상 구현할 수 있다. 따라서, 최근 본격적인 멀티미디어 시대에 맞춰 최적의 디스플레이로 각광받을 것으로 기대되며, 이러한



장점을 바탕으로 1980년대 후반 최초 개발 이후 효율 80배, 수명 100배 이상에 이르는 급격한 기술발전을 이루어 왔고, 최근에는 40인치 유기발광소자 패널이 발표되는 등 대형화가 급속히 진행되고 있다.

[0017] 대형화를 위해서는 발광 효율의 증대 및 소자의 수명 향상이 수반되어야 한다. 이때, 소자의 발광 효율은 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 원활히 이루어져야 한다. 그러나, 일반적으로 유기물의 전자 이동도는 정공 이동도에 비해 느리므로, 발광층 내의 정공과 전자의 결합이 효율적으로 이루어지기 위해서는, 효율적인 전자 수송층을 사용하여 음극으로부터의 전자 주입 및 이동도를 높이는 동시에, 정공의 이동을 차단할 수 있어야 한다.

[0018] 또한, 수명 향상을 위해서는 소자의 구동시 발생하는 줄열(Joule heat)로 인해 재료가 결정화되는 것을 방지하여야 한다. 따라서, 전자의 주입 및 이동성이 우수하며, 전기화학적 안정성이 높은 유기 재료에 대한 개발이 필요하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

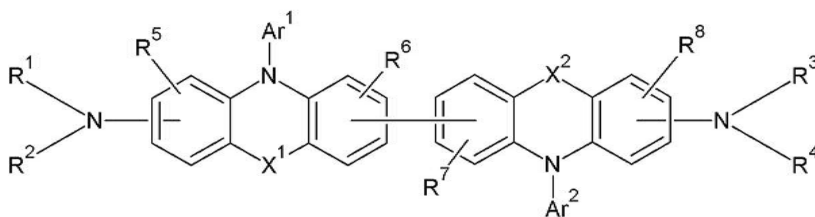
[0019] 정공 주입 및 수송 역할 또는 전자 주입 및 수송역할을 할 수 있고, 적절한 도펀트와 함께 발광 호스트로서의 역할을 할 수 있는 유기광전자소자용 재료를 제공한다.

[0020] 수명, 효율, 구동전압, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성이 우수한 유기발광소자 및 이를 포함하는 표시장치를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 일 구현예에서는, 제1 전극을 준비하는 단계; 상기 제1 전극 상에 하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 재료를 포함하는 정공주입층을 용액 공정을 이용하여 증착하는 단계; 상기 정공주입층 상에 정공수송층을 증착하는 단계; 상기 정공수송층 상에 발광층을 증착하는 단계; 상기 발광층 상에 전자 수송층을 증착하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 유기발광소자의 제조 방법을 제공한다.

[0022] [화학식 1]

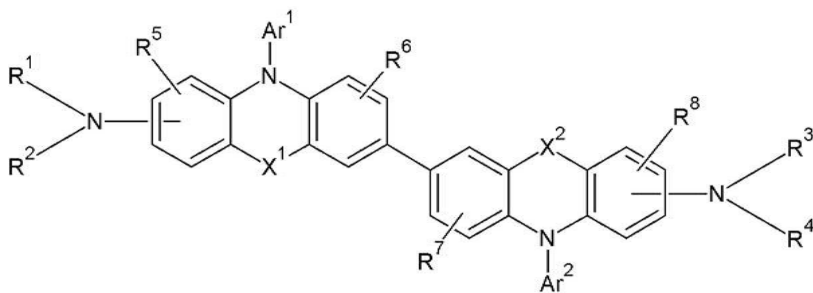


[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0025] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0026] [화학식 2]

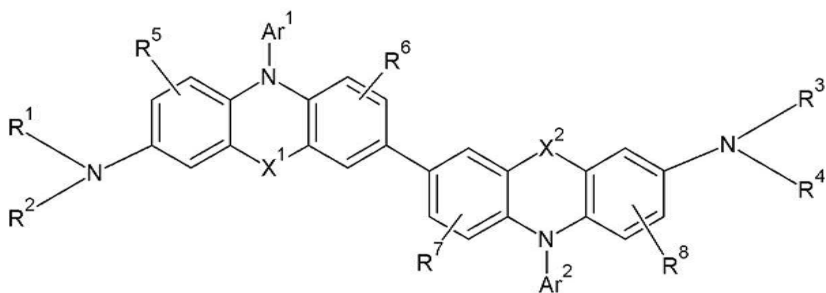


[0027]

[0028] 상기 화학식 2에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0029] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0030] [화학식 3]

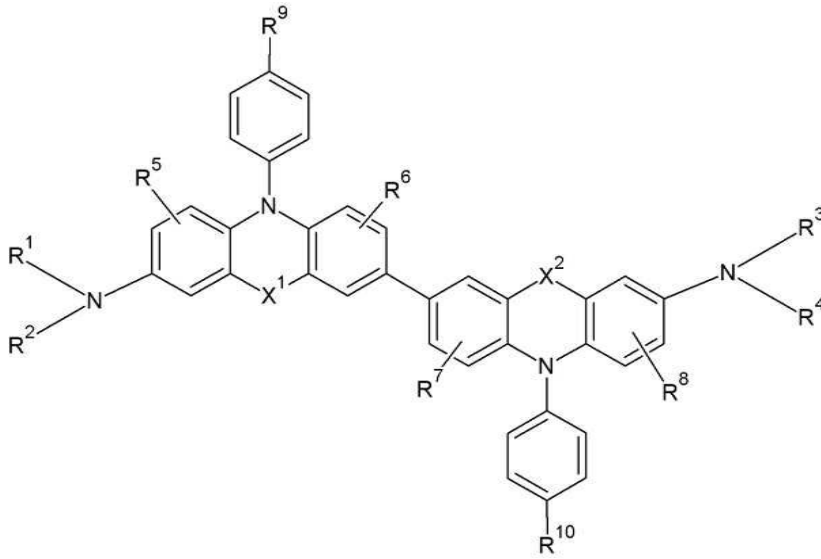


[0031]

[0032] 상기 화학식 3에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0033] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0034] [화학식 4]



[0035]

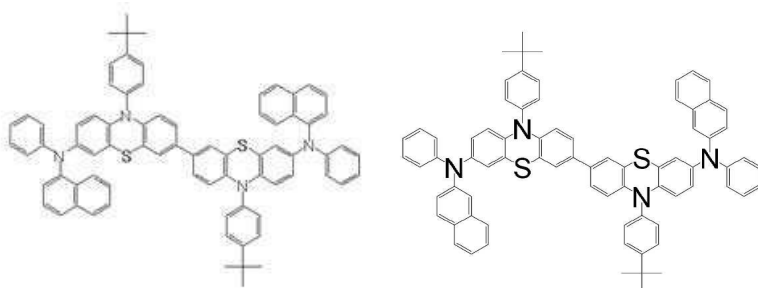
[0036] 상기 화학식 4에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^9$  및  $R^{10}$ 는 독립적으로 수소, 중수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기다.

[0037] 상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -S-일 수 있다.

[0038] 상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -O-일 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0040] [화학식 A-1] [화학식 A-2]

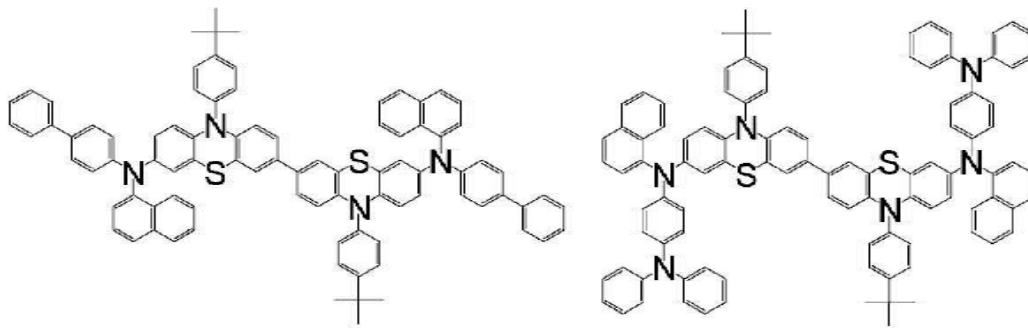


[0041]

[0042]

[화학식 A-3]

[화학식 A-4]

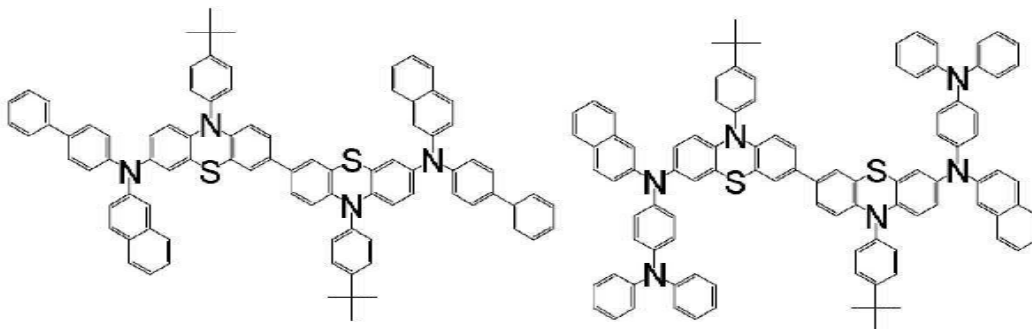


[0043]

[0044]

[화학식 A-5]

[화학식 A-6]



[0045]

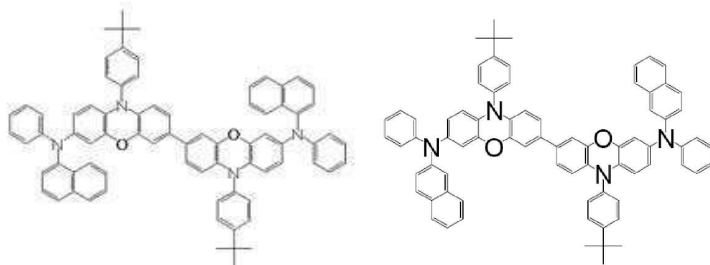
[0046]

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0047]

[화학식 B-1]

[화학식 B-2]

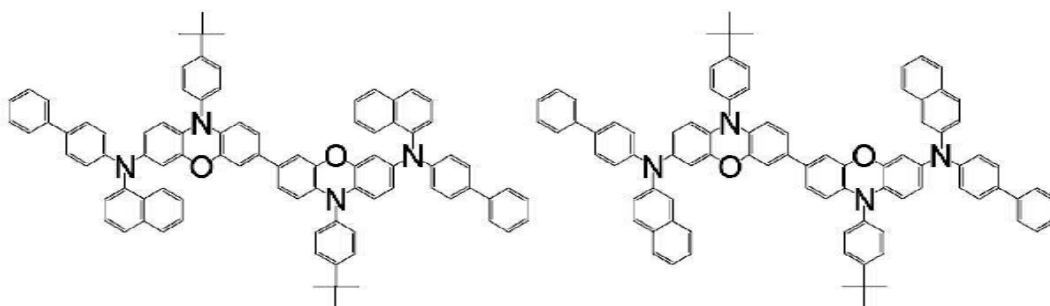


[0048]

[0049]

[화학식 B-3]

[화학식 B-4]

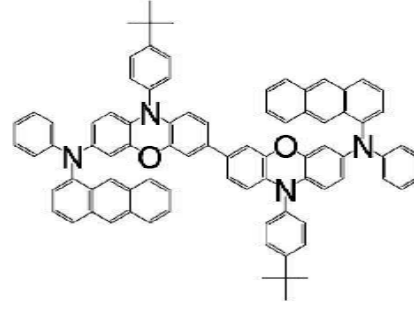
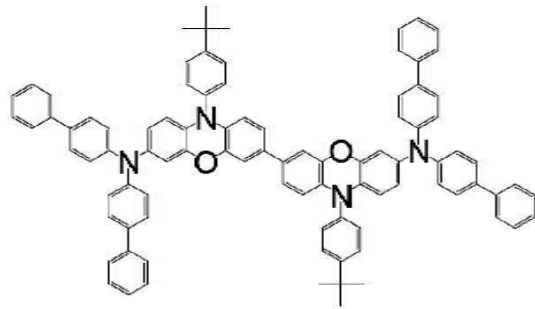


[0050]

[0051]

[화학식 B-5]

[화학식 B-6]



[0052]

[0053]

상기 제1 전극은 투명 전극일 수 있다.

[0054]

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 제보 방법에 의해 제조된 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

### 발명의 효과

[0055]

높은 정공 또는 전자 수송성, 막 안정성 열적 안정성 및 높은 3중항 여기에너지를 가지는 유기광전자소자용 재료를 제공할 수 있다.

[0056]

이러한 재료는 발광층의 정공 주입/수송 재료, 호스트 재료, 또는 전자 주입/수송 재료로 이용될 수 있다. 이를 이용한 유기광전자소자는 우수한 전기화학적 및 열적 안정성을 가지게 되어 수명 특성이 우수하고, 낮은 구동전압에서도 높은 발광효율을 가질 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0057]

도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 이용하여 제조될 수 있는 유기발광소자에 대한 다양한 구현예들을 나타내는 단면도이다.

도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 유기발광소자의 수명 측정 데이터이다.

도 7은 실시예 2, 3 및 비교예 1에 따른 유기발광소자의 수명 특성 평가 데이터이다.

도 8은 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 전기 광학 특성 평가 데이터이다.

도 9는 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 표면 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 10은 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 표면 원자전자현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 사진이다.

도 11는 상기 비교예 1에 따른 유기발광소자의 표면 주사전자현미경 사진이다.

도 12는 상기 비교예 1에 따른 유기발광소자의 표면 원자전자현미경 사진이다.

도 13은 실시예 1에 따른 유기발광소자 및 비교예 4에 따른 유기발광소자의 수명 특성 비교 데이터이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058]

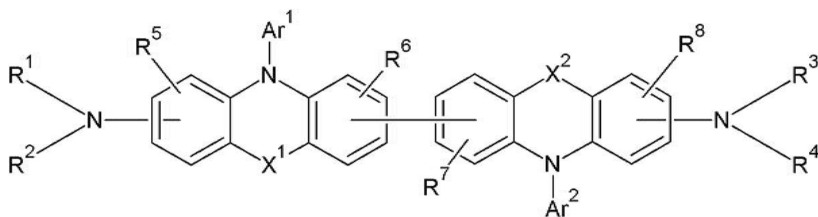
이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0059]

본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

- [0060] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.
- [0061] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0062] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0063] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 지방족 탄화수소기를 의미한다.
- [0064] "알케닐렌(alkenylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합으로 이루어진 작용기를 의미하며, "알키닐렌(alkynylene)기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합으로 이루어진 작용기를 의미한다. 포화이든 불포화이든 간에 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0065] 알킬기는 C1 내지 C20인 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로 알킬기는 C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C6 알킬기일 수도 있다.
- [0066] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0067] 구체적인 예를 들어 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 의미한다.
- [0068] "방향족기"는 고리 형태인 작용기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 작용기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기와 헤테로아릴기가 있다.
- [0069] "아릴(aryl)기"는 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.
- [0070] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.
- [0071] 본 명세서에서, 정공 특성이란, HOMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 양극에서 형성된 정공의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.
- [0072] 또한 전자 특성이란, LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.
- [0073] 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 재료는 적어도 하나의 페녹티아진(phenothiazine) 또는 페녹사진(phenoxazine)을 포함하는 코어에 아민기가 추가적으로 결합된 구조의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 제1 전극을 준비하는 단계; 상기 제1 전극 상에 하기 화학식 1로 표시되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 유기광전자소자용 재료를 포함하는 정공주입층을 용액 공정을 이용하여 증착하는 단계; 상기 정공주입층 상에 정공수송층을 증착하는 단계; 상기 정공수송층 상에 발광층을 증착하는 단계; 상기 발광층 상에 전자 수송층을 증착하는 단계; 및 상기 전자수송층 상에 제2 전극을 형성하는 단계;를 포함하는 유기발광소자의 제조 방법을 제공한다.

[0075] [화학식 1]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0078] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비교적 특성이 우수한 페녹티아진 (phenothiazine) 또는 페녹사진 (phenoxazine)을 포함하는 화합물이다.

[0079] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 정공 특성이 우수한 아민기가 상기 화합물의 양쪽 말단에 치환되어 있는 구조이기 때문에 유기광전자 소자의 정공 주입층 또는 정공 수송층에 적합하게 이용될 수 있다.

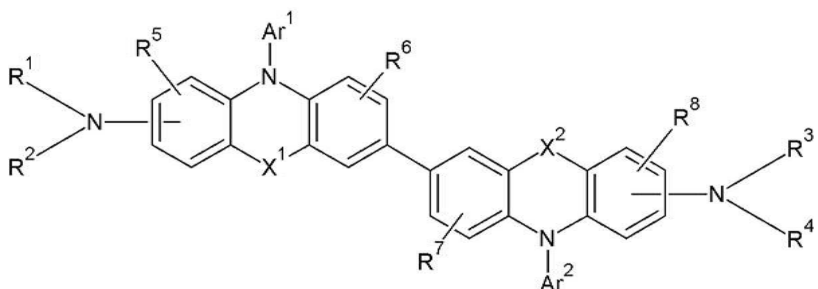
[0080] 상기 화합물은 코어 부분과 코어 부분에 치환된 치환기에 다양한 또 다른 치환기를 도입함으로써 다양한 에너지 밴드 갭을 갖는 화합물이 될 수 있다.

[0081] 치환기에 따라 적절한 에너지 준위를 가지는 화합물을 유기광전자소자에 사용함으로써, 효율 및 구동전압 면에서 우수한 효과를 가지고, 전기화학적 및 열적 안정성이 뛰어난 유기광전자소자를 제공할 수 있으며, 이러한 유기광전자소자는 구동시 수명 특성이 우수하다.

[0082] 또한 상기 치환기의 적절한 치환에 의해 발광; 정공 또는 전자 특성; 막 안정성; 열적 안정성; 또는 높은 3중항 여기에너지(T1)을 가지는 유기광전자소자용 재료를 제조할 수 있다.

[0083] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0084] [화학식 2]



[0085]

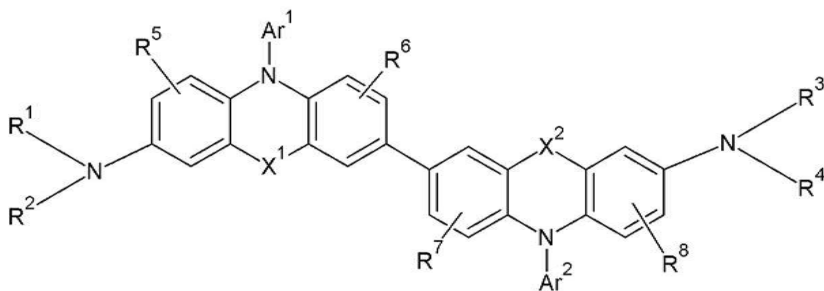
[0086] 상기 화학식 2에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0087] 상기 페녹티아진 (phenothiazine) 또는 페녹사진 (phenoxazine)에서 선택되는 두 개의 코어의 결합 위치가 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 같은 위치인 경우, 화합물의 합성이 용이하며, 화합물의 구조적 비틀림으로 인해 용매에 대한 용해도가 우수할 수 있다. 또한, 구조적 비틀림으로 인해 비결정질 구조를 가질 수 있다.



[0088] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0089] [화학식 3]



[0090]

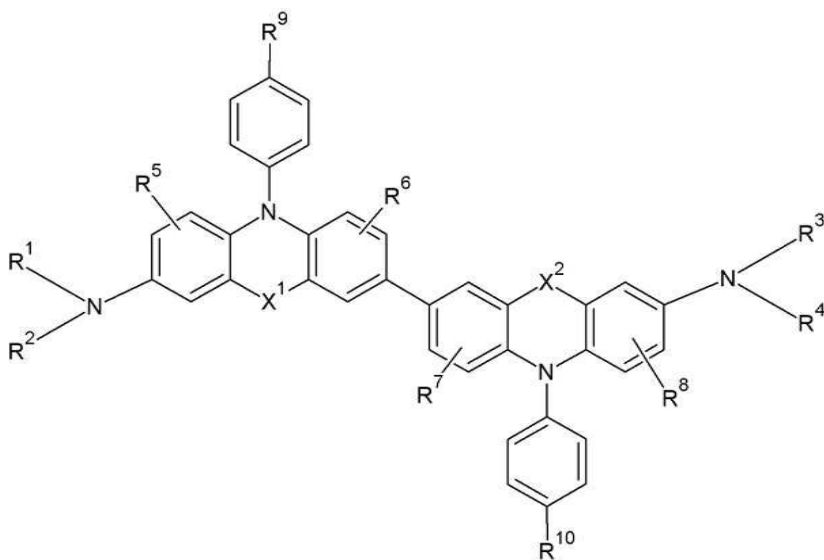
[0091] 상기 화학식 3에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $Ar^1$  및  $Ar^2$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이다.

[0092] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 경우, 전술한 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물에서 치환기인 아민의 결합 위치가 한정된 구조이다.

[0093] 상기 화학식 3의 경우, 화합물의 합성이 용이하며, 화합물의 구조적 비틀림으로 인해 용매에 대한 용해도가 우수할 수 있다. 또한, 구조적 비틀림으로 인해 비결정질 구조를 가질 수 있다.

[0094] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0095] [화학식 4]



[0096]

[0097] 상기 화학식 4에서,  $X^1$  및  $X^2$ 는 독립적으로 -O- 또는 -S- 이고,  $R^1$  내지  $R^4$ 는 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^5$  내지  $R^8$ 은 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C30 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기 또는 이들의 조합이고,  $R^9$  및  $R^{10}$ 는 독립적으로 수소, 중수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이다.

[0098] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물과 같이 페녹티아진 (phenothiazine) 또는 페녹사진 (phenoxazine)의 질소에



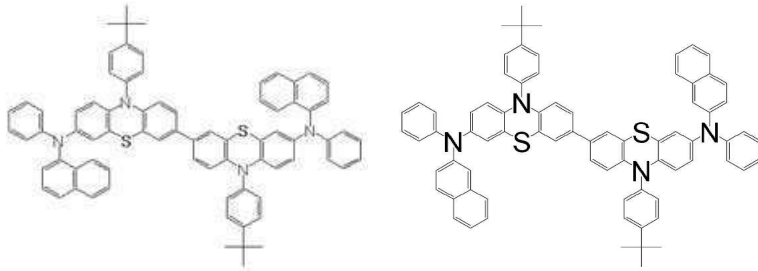
치환 또는 비치환된 페닐기가 결합된 경우, 화합물의 판상 구조를 깨뜨려 분자가 필름 상태에서 비결정질 특성을 가질 수 있다.

[0099] 상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -S-일 수 있다.

[0100] 상기  $X^1$  및  $X^2$ 는 -O-일 수 있다.

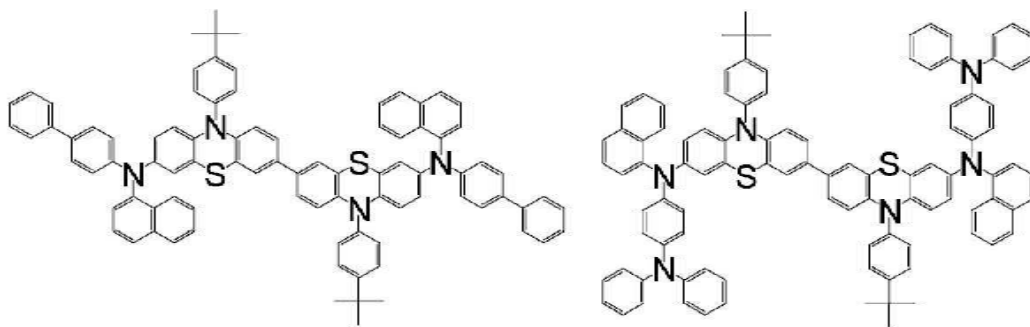
[0101] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 A-1 내지 A-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다. 다만, 이에 제한되지는 않는다.

[0102] [화학식 A-1] [화학식 A-2]



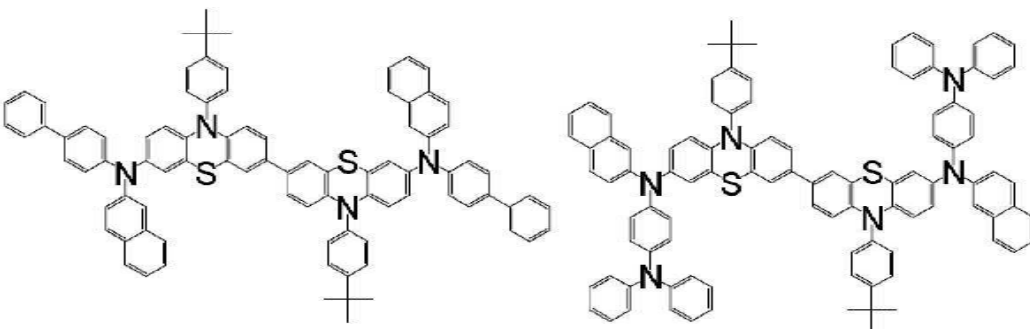
[0103]

[0104] [화학식 A-3] [화학식 A-4]



[0105]

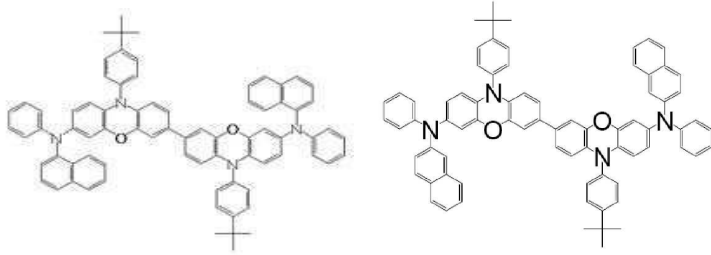
[0106] [화학식 A-5] [화학식 A-6]



[0107]

[0108] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 B-1 내지 B-6 중 어느 하나로 표시될 수 있다. 다만, 이에 제한되지는 않는다.

[0109] [화학식 B-1] [화학식 B-2]

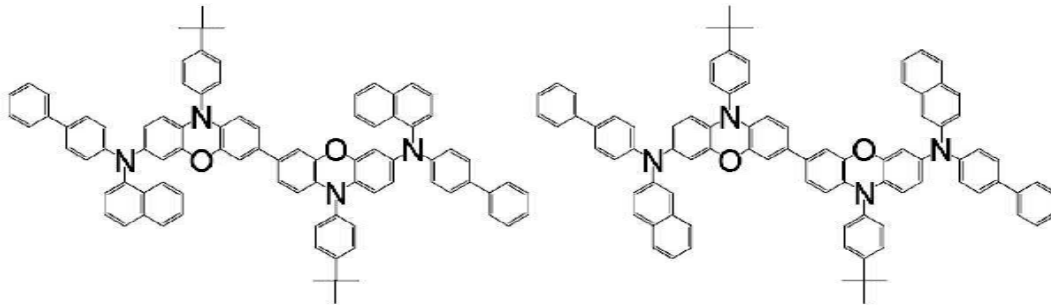


[0110]

[0111]

[화학식 B-3]

[화학식 B-4]

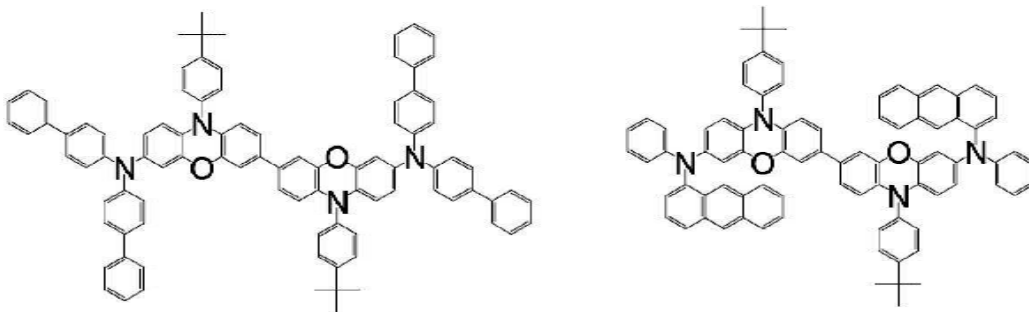


[0112]

[0113]

[화학식 B-5]

[화학식 B-6]



[0114]

[0115]

상기 유기광전자소자용 재료는 광활성 및 전기적인 활성을 갖고 있으므로, 비선형 광학소재, 전극 재료, 변색재료, 광 스위치, 센서, 모듈, 웨이브 가이드, 유기 트랜지스터, 레이저, 광 흡수체, 유전체 및 분리막(membrane) 등의 재료로도 매우 유용하게 적용될 수 있다.

[0116]

본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 재료는 유기박막층에 사용되어 유기광전자소자의 수명 특성, 효율 특성, 전기화학적 안정성 및 열적 안정성을 향상시키며, 구동전압을 낮출 수 있다.

[0117]

이에 따라 본 발명의 일 구현예는 상기 유기광전자소자용 재료를 포함하는 유기광전자소자를 제공한다. 이 때, 상기 유기광전자소자라 함은 유기광전소자, 유기발광소자, 유기 태양 전지, 유기 트랜지스터, 유기 감광체 드럼, 유기 메모리 소자 등을 의미한다. 특히, 유기 태양 전지의 경우에는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 재료가 전극이나 전극 버퍼층에 포함되어 양자 효율을 증가시키며, 유기 트랜지스터의 경우에는 게이트, 소스-드레인 전극 등에서 전극 물질로 사용될 수 있다.

[0118]

본 발명의 다른 일 구현예는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 적어도 한 층 이상의 유기박막층을 포함하는 유기발광소자에 있어서, 상기 유기박막층 중 적어도 어느 한 층은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 재료를 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

[0119]

상기 유기광전자소자용 재료를 포함할 수 있는 유기박막층으로는 발광층, 정공수송층, 정공주입층, 전자수송층, 전자주입층, 정공차단층 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 층을 포함할 수 있는 바, 이 중에서 적어도 어느 하나의 층은 본 발명에 따른 유기광전자소자용 재료를 포함한다. 특히, 정공수송층 또는 정공주입층에 본 발명의 일 구현예에 따른 유기광전자소자용 화합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유기광전자소자용 화합물이 발광층 내에 포함되는 경우 상기 유기광전자소자용 재료는 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있고,

특히, 형광 청색 도펀트 재료로서 포함될 수 있다.

- [0120] 도 1 내지 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자용 재료를 포함하는 유기발광소자의 단면도이다.
- [0121] 도 1 내지 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기발광소자(100, 200, 300, 400 및 500)는 양극(120), 음극(110) 및 이 양극과 음극 사이에 개재된 적어도 1층의 유기박막층(105)을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0122] 상기 양극(120, 제1 전극)은 양극 물질을 포함하며, 이 양극 물질로는 통상 유기박막층으로 정공주입이 원활할 수 있도록 일함수가 큰 물질이 바람직하다. 상기 양극 물질의 구체적인 예로는 니켈, 백금, 바나듐, 크롬, 구리, 아연, 금과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐주석산화물(ITO), 인듐아연산화물(IZO)과 같은 금속 산화물을 들 수 있고, ZnO와 Al 또는 SnO<sub>2</sub>와 Sb와 같은 금속과 산화물의 조합을 들 수 있고, 폴리(3-메틸티오펜), 폴리[3,4-(에틸렌-1,2-디옥시)티오펜](polyethylenedioxythiophene: PEDT), 폴리피롤 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 양극으로 ITO(indium tin oxide)를 포함하는 투명전극을 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 음극(110, 제2 전극)은 음극 물질을 포함하여, 이 음극 물질로는 통상 유기박막층으로 전자주입이 용이하도록 일함수가 작은 물질인 것이 바람직하다. 음극 물질의 구체적인 예로는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 타이타늄, 인듐, 이트륨, 리튬, 가돌리늄, 알루미늄, 은, 주석, 납, 세슘, 바륨 등과 같은 금속 또는 이들의 합금을 들 수 있고, LiF/Al, LiO<sub>2</sub>/Al, LiF/Ca, LiF/Al 및 BaF<sub>2</sub>/Ca과 같은 다층 구조 물질 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 음극으로 알루미늄 등과 같은 금속전극을 사용할 수 있다.
- [0124] 먼저 도 1을 참조하면, 도 1은 유기박막층(105)으로서 발광층(130)만이 존재하는 유기발광소자(100)를 나타낸 것으로, 상기 유기박막층(105)은 발광층(130)만으로 존재할 수 있다.
- [0125] 도 2를 참조하면, 도 2는 유기박막층(105)으로서 전자수송층을 포함하는 발광층(230)과 정공수송층(140)이 존재하는 2층형 유기발광소자(200)를 나타낸 것으로, 도 2에 나타난 바와 같이, 유기박막층(105)은 발광층(230) 및 정공수송층(140)을 포함하는 2층형일 수 있다. 이 경우 발광층(130)은 전자수송층의 기능을 하며, 정공수송층(140)은 ITO와 같은 투명전극과의 접합성 및 정공수송성을 향상시키는 기능을 한다.
- [0126] 도 3을 참조하면, 도 3은 유기박막층(105)으로서 전자수송층(150), 발광층(130) 및 정공수송층(140)이 존재하는 3층형 유기발광소자(300)로서, 상기 유기박막층(105)에서 발광층(130)은 독립된 형태로 되어 있고, 전자수송성이나 정공수송성이 우수한 막(전자수송층(150) 및 정공수송층(140))을 별도의 층으로 쌓은 형태를 나타내고 있다.
- [0127] 도 4를 참조하면, 도 4는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)이 존재하는 4층형 유기발광소자(400)로서, 상기 정공주입층(170)은 양극으로 사용되는 ITO와의 접합성을 향상시킬 수 있다.
- [0128] 도 5를 참조하면, 도 5는 유기박막층(105)으로서 전자주입층(160), 전자수송층(150), 발광층(130), 정공수송층(140) 및 정공주입층(170)과 같은 각기 다른 기능을 하는 5개의 층이 존재하는 5층형 유기발광소자(500)를 나타내고 있으며, 상기 유기발광소자(500)는 전자주입층(160)을 별도로 형성하여 저전압화에 효과적이다.
- [0129] 상기 도 1 내지 도 5에서 상기 유기박막층(105)을 이루는 전자수송층(150), 전자주입층(160), 발광층(130, 230), 정공수송층(140), 정공주입층(170) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나는 상기 유기발광소자용 화합물을 포함한다. 이 때 상기 유기발광소자용 화합물은 상기 전자수송층(150) 또는 전자주입층(160)을 포함하는 전자수송층(150)에 사용될 수 있으며, 그중에서도 전자수송층에 포함될 경우 정공 차단층(도시하지 않음)을 별도로 형성할 필요가 없어 보다 단순화된 구조의 유기발광소자를 제공할 수 있어 바람직하다.
- [0130] 또한, 상기 유기발광소자용 화합물이 발광층(130, 230) 내에 포함되는 경우 상기 유기발광소자용 재료는 인광 또는 형광호스트로서 포함될 수 있으며, 또는 형광 청색 도펀트로서 포함될 수 있다.
- [0131] 상기에서 설명한 유기발광소자는, 기판에 양극을 형성한 후, 스핀코팅(spin coating), 침지법(dipping), 유동코팅법(flow coating)과 같은 용액 공정(또는 습식성막법) 등으로 유기박막층을 형성한 후, 그 위에 음극을 형성하여 제조할 수 있다.
- [0132] 상기 유기박막층을 형성하는 다양한 방법에 있어서, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 2종의 화합물은 동시 또는 순차적으로 유기박막층으로 형성될 수 있다.

[0133] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 A-1로 표시되는 화합물 및 화학식 B-1로 표시되는 화합물을 혼합하여 혼합물을 제조한 후, 상기 혼합물을 전술한 유기박막층을 형성하는 방법을 이용하여 상기 양극 상에 증착할 수 있다.

[0134] 또한, 상기 화학식 A-1로 표시되는 화합물 및 화학식 B-1로 표시되는 화합물을 별도로 준비하여 동시 또는 순차적으로 상기 양극 상에 증착할 수 있다.

[0135] 상기 증착 방법은 목적하는 효과에 따라 선택될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

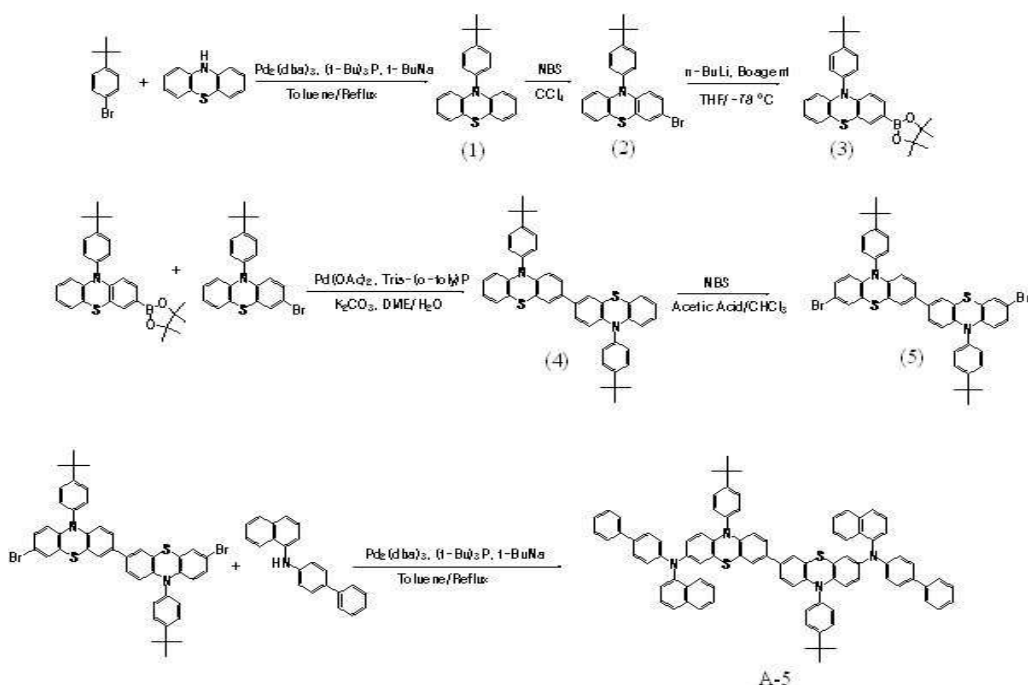
[0136] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 유기발광소자를 포함하는 표시장치를 제공한다.

[0137] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0138] (유기광전자소자용 화합물의 제조)

[0139] 합성에 1: 화합물 A-3의 제조

[0140] [반응식 1]



[0141]

[0142] 제1단계; 중간체 생성물(1)의 합성

[0143] 페노티아진(phenothiazine) 3 g (15 mmol), 소듐 터셔리부톡사이드(sodium tert-butoxide) 4.27 g (45mmol) 및 트리(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.255 g (0.3 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 150 ml에 현탁 시킨 후 트리-*t*-부틸포스핀(tri-*t*-butylphosphine) 1 ml 와 1-브로모-*t*-부틸-벤젠(1-bromo-*t*-butyl-benzen) 2.88 ml (16.5 mmol)을 넣고 110℃에서 1시간 환류 교반한다. 반응 종료 후 상기 반응액에 12 M HCl 3.7 ml 를 증류수 50 ml에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. 클로로폼과 메탄올을 이용해 재침전을 하고 솟컬럼하여 중간체 생성물 (1) 4.47g (수율: 90%)을 수득하였다.

[0144] 제2단계; 중간체 생성물(2)의 합성

[0145] 제 1단계에서 합성한 중간체 생성물 (1) 3 g (9 mmol)과 n-브로모석신이미드(n-bromosuccinimide) 1.4 g (8 mmol)을 사염화탄소 250 ml에 현탁하고 질소 분위기에서 0℃를 유지하면서 교반한다. 반응 종료 후 상기 반응액을 클로로폼 : 헥세인 = 19 : 1 (v/v) 으로 실리카겔 컬럼 하여 중간체 생성물 (2) 2.0g (수율 : 54%) 을 수득하였다.

[0146] 제3단계; 중간체 생성물(3)의 합성

[0147] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 3 g (7.3 mmol)을 질소 조건에서 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 250ml 에 현탁 시킨 후 -78℃에서 n-BuLi 9.2 ml (15 mmol) 을 천천히 넣는다. -78℃에서 30분 교반 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 3 ml (15 mmol) 을 첨가한다. 반응 종료 후 상기 반응액을 증류수와 디에틸에테르로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. 테트라하이드로퓨란 및 아세토니트릴(acetonitrile, AN)으로 재침전 한 후 고체를 다시 아세토니트릴로 2회 씻어내어 중간체 생성물 (3) 2.27g (수율: 68%) 을 수득하였다.

[0148] 제4단계; 중간체 생성물(4)의 합성

[0149] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 1.5 g (3.7 mmol), 제 3단계에서 합성한 중간체 생성물 (3) 1.12 g (2.7 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트(palladium(II)acetate) 0.18 g (0.82 mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀(tris(2-methylphenyl)phosphine) 0.25 g (0.8 mmol)을 질소 조건에서 첨가하고 1,2-디메톡시에텐(1,2-dimethoxyethene) 20 ml에 현탁한다. 그 후 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.70g (12.5 mmol) 을 증류수와 디메틸에테르 1 : 1 (20 ml : 20 ml) 혼합용액에 녹여 상기 반응액에 첨가하여 환류 교반한다. 반응 종료 후 증류수와 디에틸에테르 로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. 클로로폼과 아세토니트릴로 재침전 한 후 고체를 다시 아세토니트릴로 2회 씻어내어 중간체 생성물 (4) 1.55g (수율: 87%) 을 수득하였다.

[0150] 제5단계; 중간체 생성물(5)의 합성

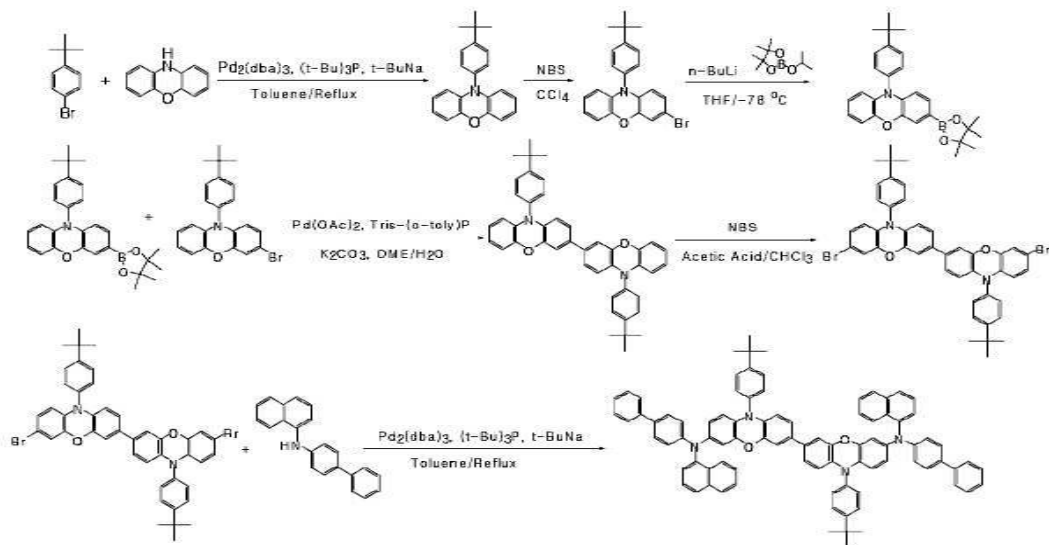
[0151] 제4단계에서 합성한 중간체 생성물 (4) 1 g (1.5 mmol)과 n-브로모석신이미드(n-bromosuccinimide) 0.32 g (1.8 mmol)을 사염화탄소 100 ml와 아세트산 10ml 에서 교반한다. 반응 종료 후 상기 반응액을 클로로폼 : 헥세인 = 19 : 1 (v/v) 으로 실리카겔 컬럼 하여 중간체 생성물 (5) 1.0g (수율: 84%) 을 수득하였다

[0152] 제6단계: 화학식 A-3의 화합물 합성

[0153] 제5단계에서 합성한 중간체 생성물 (5) 0.5 g (0.6 mmol), 바이펜-4-일-나프탈렌-1-일-아민(biphen-4-yl-naphthalen-1-yl-amine) 0.43g (1.4 mmol) 및 소듐 터셔리-부톡사이드(sodium tert-butoxide) 0.42 g (4.3 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.04 g (0.04 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 트리-t-부틸포스핀(tri-t-butylphosphine) 1 ml 를 넣고 질소조건에서 110℃를 유지하면서 4시간 환류 교반한다. 반응 종료 후 12M HCl 0.36 ml 를 증류수 30 ml 에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 에탄올로 재침전 한 후 고체를 벤젠으로 솟궂림하여 화학식 A-3의 화합물 0.46g (수율: 61%)을 수득하였다.

[0154] **합성예 2: 화합물 B-3의 제조**

[0155] [반응식 2]



[0156]

[0157] 제1단계: 중간체 생성물(1)의 합성

[0158] 페노옥사진(phenoxazine) 5 g (26 mmol), 소듐 터셔리-부톡사이드(sodium tert-butoxide) 7.86 g (79mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.73 g (0.8 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 250ml 에 현탁 시킨 후 트리-*t*-부틸포스핀(tri-*t*-butylphosphine) 5 ml 와 1-브로모-*t*-부틸-벤젠(1-bromo-*t*-butyl-benzene) 5 ml을 넣고 110℃에서 3시간 환류 교반한다.

[0159] 반응 종료 후 상기 반응액에 12 M HCl 6.8 ml 를 증류수 100 ml에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 메탄올을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (1) 7.71g (수율: 94%)을 수득하였다.

[0160] 제2단계: 중간체 생성물(2)의 합성

[0161] 제 1단계에서 합성한 중간체 생성물 (1) 3 g (9 mmol)과 *n*-브로모석신이미드(*n*-bromosuccinimide) 1.4 g (8 mmol)을 사염화탄소 200 ml에 현탁하고 질소 분위기에서 40℃ 내지 50℃를 유지하면서 환류 교반한다. 반응 종료 후 상기 반응액을 분리하여 *n*-브로모석신이미드(*n*-bromosuccinimide)를 제거한 후 디에틸에테르와 헥세인을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (2) 3.55g (수율: 73%) 을 수득하였다.

[0162] 제3단계: 중간체 생성물(3)의 합성

[0163] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 3 g (7.6 mmol)을 질소 조건에서 THF 150ml 에 현탁 시킨 후 -78℃에서 *n*-BuLi 9.5 ml (15 mmol) 을 천천히 넣는다. -78℃에서 30분 교반 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 3 ml (15 mmol) 을 첨가한다.

[0164] 반응 종료 후 상기 반응액을 증류수와 디에틸에테르로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. 헥세인으로 고체를 씻어내어 중간체 생성물 (3) 2.25g (수율: 67%)을 수득하였다.

[0165] 제4단계: 중간체 생성물(4)의 합성

[0166] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 1 g (2.5 mmol), 제 3단계에서 합성한 중간체 생성물 (3) 1.12 g (2.5 mmol) 및 팔라듐(II) 아세이트(palladium(II)acetate) 0.17 g (0.83 mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀(tris(2-methylphenyl)phosphine) 0.30 g (0.7 mmol)을 질소 조건에서 첨가하고 1,2-디메톡시에텐(1,2-dimethoxyethene) 20 ml에 현탁한다.



[0167] 그 후  $K_2CO_3$  1.70g (12.5 mmol) 을 증류수와 디메틸에테르 1 : 1 (20 ml : 20 ml) 혼합용액에 녹여 상기 반응액에 첨가하여 환류 교반한다. 반응 종료 후 증류수와 디에틸에테르로 추출하고,  $MgSO_4$ 에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 에탄올을 이용해 재침전 한 후 고체를 다시 에탄올로 2회 씻어내어 중간체 생성물 (4) 1.34g (수율: 85%) 을 수득하였다.

[0168] 제5단계: 중간체 생성물(5)의 합성

[0169] 제 4단계에서 합성한 중간체 생성물 (4) 4 g (6.36 mmol), NBS 2.5 g (6.99 mmol) 을 아세트산 100 ml 와 클로로폼 200 ml 에 현탁한 후 1시간 교반한다. 반응 종료 후 증류수와 클로로폼으로 추출하고,  $MgSO_4$ 에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 메탄올을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (5) 2.95g (수율: 59%)을 수득하였다

[0170] .

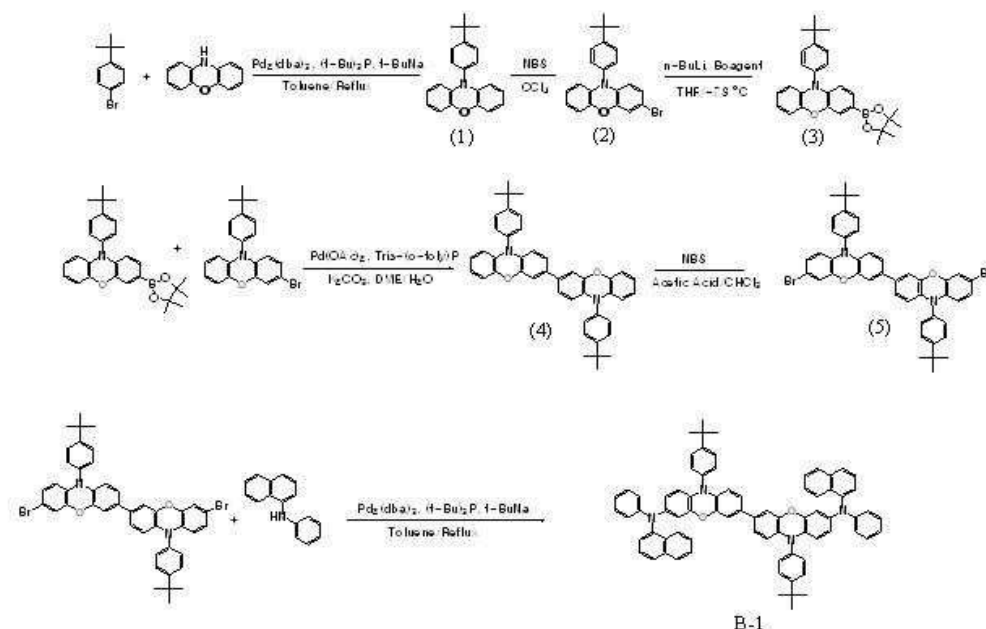
[0171] 제6단계: 화학식 B-3의 화합물 합성

[0172] 제 5단계에서 합성한 중간체 생성물 (5) 0.5 g (0.6 mmol), 바이펜-4-일-나프탈렌-1-일-아민(biphen-4-yl-naphthalen-1-yl-amine) 0.41g (1.4 mmol) 및 소듐 터셔리-부톡사이드(sodium tert-butoxide) 0.40 g (4.1 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.04 g (0.04 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 트리-t-부틸포스핀(tri-t-butylphosphine) 1 ml 를 넣고 질소조건에서 110℃를 유지하면서 4시간 환류 교반한다.

[0173] 반응 종료 후 12M HCl 0.34 ml 를 증류수 30 ml 에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고,  $MgSO_4$ 에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 에탄올로 재침전 한 후 다시 한 번 THF와 아세토니트릴로 재침전 한 후 벤젠 : 헥세인 = 2 : 3 (v/v) 으로 실리카겔 컬럼 하여 화학식 B-3의 화합물 0.31g (수율: 43%) 을 수득하였다.

[0174] **합성예 3: 화합물 B-1의 제조**

[0175] [반응식 3]



[0176]

[0177] 제1단계: 중간체 생성물(1)의 합성

[0178] 페노옥사진(phenoxazine) 5 g (26 mmol), 소듐 터셔리-부톡사이드(sodium tert-butoxide) 7.86 g (79mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.73 g (0.8 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 250ml 에 현탁 시킨 후 트리-t-부틸포스핀(tri-t-butylphosphine) 5 ml 와 1-브로모-

t-부틸-벤젠(1-bromo-t-butyl-benzene) 5 ml을 넣고 110℃에서 3시간 환류 교반한다.

[0179] 반응 종료 후 상기 반응액에 12 M HCl 6.8 ml 를 증류수 100 ml에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 메탄올을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (1) 7.71g (수율: 94%)을 수득하였다.

[0180] 제2단계; 중간체 생성물(2)의 합성

[0181] 제 1단계에서 합성한 중간체 생성물 (1) 3 g (9 mmol)과 n-브로모석신이미드(n-bromosuccinimide) 1.4 g (8 mmol)을 사염화탄소 200 ml에 현탁하고 질소 분위기에서 40℃ 내지 50℃를 유지하면서 환류 교반한다. 반응 종료 후 상기 반응액을 분리하여 n-브로모석신이미드(n-bromosuccinimide)를 제거한 후 디에틸에테르와 헥세인을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (2) 3.55g (수율: 73%) 을 수득하였다.

[0182] 제3단계; 중간체 생성물(3)의 합성

[0183] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 3 g (7.6 mmol)을 질소 조건에서 THF 150ml 에 현탁 시킨 후 -78℃에서 n-BuLi 9.5 ml (15 mmol) 을 천천히 넣는다. -78℃에서 30분 교반 후 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) 3 ml (15 mmol) 을 첨가한다.

[0184] 반응 종료 후 상기 반응액을 증류수와 디에틸에테르로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. 헥세인으로 고체를 씻어내어 중간체 생성물 (3) 2.25g (수율: 67%)을 수득하였다.

[0185] 제4단계; 중간체 생성물(4)의 합성

[0186] 제 2단계에서 합성한 중간체 생성물 (2) 1 g (2.5 mmol), 제 3단계에서 합성한 중간체 생성물 (3) 1.12 g (2.5 mmol) 및 팔라듐(II) 아세테이트(palladium(II)acetate) 0.17 g (0.83 mmol), 트리스(2-메틸페닐)포스핀(tris(2-methylphenyl)phosphine) 0.30 g (0.7 mmol)을 질소 조건에서 첨가하고 1,2-디메톡시에텐(1,2-dimethoxyethene) 20 ml에 현탁한다.

[0187] 그 후 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.70g (12.5 mmol) 을 증류수와 디메틸에테르 1 : 1 (20 ml : 20 ml) 혼합용액에 녹여 상기 반응액에 첨가하여 환류 교반한다. 반응 종료 후 증류수와 디에틸에테르로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 에탄올을 이용해 재침전 한 후 고체를 다시 에탄올로 2회 씻어내어 중간체 생성물 (4) 1.34g (수율: 85%) 을 수득하였다.

[0188] 제5단계; 중간체 생성물(5)의 합성

[0189] 제 4단계에서 합성한 중간체 생성물 (4) 4 g (6.36 mmol), NBS 2.5 g (6.99 mmol) 을 아세트산 100 ml 와 클로로폼 200 ml 에 현탁한 후 1시간 교반한다. 반응 종료 후 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 메탄올을 이용해 재침전하여 중간체 생성물 (5) 2.95g (수율: 59%)을 수득하였다

[0190] .

[0191] 제6단계; 화학식 B-3의 화합물 합성

[0192] 제 5단계에서 합성한 중간체 생성물 (5) 0.5 g (0.6 mmol), 나프탈렌-1-일-페닐-아민(Naphthalen-1-yl-phenyl-amine) 0.31g (1.4 mmol) 및 소듐 터셔리-부톡사이드(sodium tert-butoxide) 0.40 g (4.1 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤) 디팔라듐(tris(dibenzylideneacetone) dipalladium) 0.04 g (0.04 mmol) 을 질소 조건에서 첨가하고 톨루엔 100 ml 에 현탁 시킨 후 트리-t-부틸포스핀(tri-t-butylphosphine) 1 ml 를 넣고 질소조건에서 110℃를 유지하면서 4시간 환류 교반한다.

[0193] 반응 종료 후 12M HCl 0.34 ml 를 증류수 30 ml 에 희석하여 첨가하고, 증류수와 클로로폼으로 추출하고, MgSO<sub>4</sub>에 여과한 후 감압 농축한다. THF와 에탄올로 재침전 한 후 다시 한 번 THF와 아세토니트릴로 재침전 한 후 벤



젤 : 헥세인 = 2 : 3 (v/v) 으로 실리카겔 컬럼 하여 화학식 B-3의 화합물 0.40g (수율: 63%) 을 수득하였다.

[0194] (유기발광소자의 제조)

[0195] 실시예 1: 화합물 B-1을 정공 주입층 재료로 이용한 유기발광소자의 제조(용액법)

[0196] 유기발광소자 구조는 ITO/ 화합물 B-1 (60 nm) / NPB(15 nm) / Alq3 (70 nm)/ LiF (1 nm) / Al (200nm) 으로 제작하였다.

[0197] 세척된 ITO기판에 화합물 B-1을 공기 중에서 60nm 두께로 스핀 코팅 방식을 통하여 코팅하여 준다.

[0198] 코팅 한 뒤 공기 중에서 130℃ 오븐에서 5분간 예열한 뒤 글로브 박스(glove box)(N<sub>2</sub>)에서 200℃ 핫플레이트(hot plate)에 5분간 소성한다.

[0199] 정공수송층(hole transporting layer)(N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, NPB)과 발광층(emitting layer) / 전자수송층(Electron-transporting layer)(Tris(8-hydroxy-quinolino)aluminium, Alq3)는 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 각각 15 nm 와 70 nm 두께로 제작하였다. LiF(1 nm) 와 Al 은 차례로 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 전자수송층 상에 형성하였다.

[0200] 실시예 2: PEDOT:PSS 상에 화합물 B-1를 버퍼층으로 이용한 유기발광소자의 제조 (정공 주입층 내 화합물 B-1 1 중량% 포함, 용액법)

[0201] 유기발광소자 구조는 ITO/ PEDOT:PSS (40 nm) / 화합물 B-1 (60 nm) / NPB(15 nm) / Alq3 (70 nm)/ LiF (1 nm) / Al (200nm)으로 제작하였다.

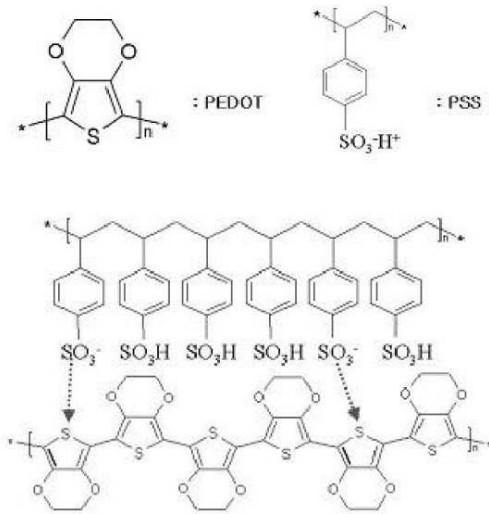
[0202] 세척된 ITO기판에 PEDOT:PSS(Baytron P VP CH8000, H. C. Starck GmbH)을 공기 중에서 40nm 두께로 스핀 코팅 방식을 통하여 코팅하여 준다. 코팅 한 뒤 공기 중에서 110℃ 오븐에서 5분간 예열한 뒤 글로브 박스(glove box)(N<sub>2</sub>)에서 200℃ 핫플레이트(hot plate)에 5분간 소성한다.

[0203] 화합물 B-1의 경우, 용매는 클로로벤젠 을 사용하였으며 스핀 코팅 방식으로 글로브 박스(glove box)(N<sub>2</sub>)에서 60 nm 두께로 제작하였고 130℃(hot plate)에서 30분간 소성하였다. 정공수송층(hole transporting layer)(N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, NPB)와 발광층(emitting layer) / 전자수송층(electron-transporting layer)(Tris(8-hydroxy-quinolino)aluminium, Alq3)는 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 각각 15 nm 와 70 nm 두께로 제작하였다. LiF(1 nm) 와 Al은 차례로 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 전자수송층 상에 형성하였다.

[0204] 이 때 상기 정공 주입층 내 화합물 B-1의 함량은 1중량%이다.

[0205] 또한 상기 PEDOT:PSS의 구조는 하기와 같다.

[0206] [PEDOT:PSS]



[0207]

[0208] **실시예 3: PEDOT:PSS 상에 화합물 B-1를 버퍼층으로 이용한 유기발광소자의 제조 (정공 주입층 내 화합물 B-1 0.5중량% 포함, 용액법)**

[0209] 유기발광소자 구조는 ITO/ PEDOT:PSS (40 nm) / 화합물 B-1 (40 nm) / NPB(15 nm) / Alq3 (70 nm)/ LiF (1 nm) / Al (200nm)으로 제작하였다.

[0210] 세척된 ITO기판에 PEDOT:PSS(Baytron P VP CH8000, H. C. Starck GmbH)을 공기 중에서 40nm 두께로 스핀 코팅 방식을 통하여 코팅하여 준다. 코팅 한 뒤 공기 중에서 110℃ 오븐에서 5분간 예열한 뒤 글로브 박스(glove box)(N<sub>2</sub>)에서 200℃ 핫플레이트(hot plate)에 5분간 소성한다.

[0211] 화합물 B-1의 경우, 용매는 클로로벤젠 을 사용하였으며 스핀 코팅 방식으로 글로브 박스(glove box)(N<sub>2</sub>)에서 40 nm 두께로 제작하였고 130℃(hot plate)에서 30분간 소성하였다. 정공수송층(hole transporting layer)(N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, NPB)와 발광층(emitting layer) / 전자수송층(electron-transporting layer)(Tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium, Alq3)는 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 각각 15 nm 와 70 nm 두께로 제작하였다. LiF(1 nm) 와 Al은 차례로 증착 방법(10-6Torr 이하의 압력)을 통하여 전자수송층 상에 형성하였다.

[0212] 이 때 상기 정공 주입층 내 화합물 B-1의 함량은 0.5중량%이다.

[0213] **비교예 1: PEDOT:PSS를 정공 주입층 재료로 이용한 유기발광소자의 제조**

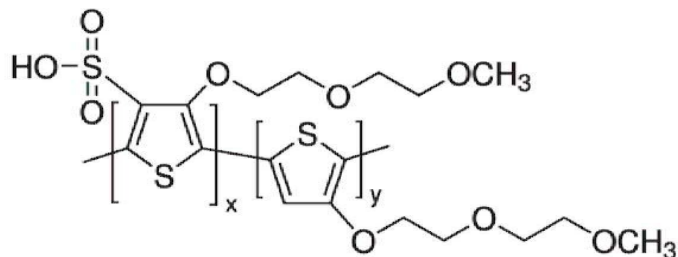
[0214] 상기 실시예 1에서, 정공 주입층의 재료로 이용한 화합물 B-1을 대신하여 PEDOT:PSS를 이용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0215] **비교예 2: Plexcore OC 1100 (ardrich)를 정공 주입층 재료로 이용한 유기발광소자의 제조**

[0216] 상기 실시예 1에서, 정공 주입층의 재료로 이용한 화합물 B-1을 대신하여 Plexcore OC 1100을 이용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0217] 상기 Plexcore OC 1100의 구조는 하기와 같다.

[0218] [Plexcore OC 1100]



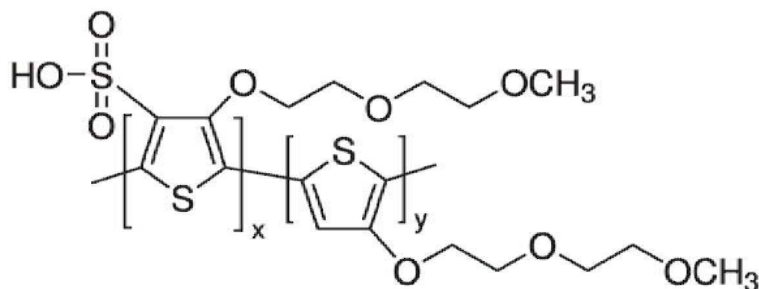
[0219]

[0220] **비교예 3: Plexcore OC 1200 (ardrich)를 정공 주입층 재료로 이용한 유기발광소자의 제조**

[0221] 상기 실시예 1에서, 정공 주입층의 재료로 이용한 화합물 B-1을 대신하여 Plexcore OC 1200을 이용한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다.

[0222] 상기 Plexcore OC 1200의 구조는 하기와 같다.

[0223] [Plexcore OC 1200]



[0224]

[0225] **비교예 4: 화합물 B-1을 정공 주입층 재료로 이용한 유기발광소자의 제조(기상 증착)**

[0226] 유기발광소자 구조는 IT0/ 화합물 B-1 (60 nm) / NPB(15 nm) / Alq3 (70 nm)/ LiF (1 nm) / Al (200nm) 으로 제작하였다.

[0227] 화합물 B-1을 정공주입층(hole injection layer) 사용하였다. 정공수송층(hole transporting layer)(N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine, NPB)과 발광층(emitting layer) / 전자수송층(Electron-transporting layer)(Tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminium, Alq3)는 증착 방법( $10^{-6}$  Torr 이하의 압력)을 통하여 각각 60nm, 15 nm 와 70 nm 두께로 제작하였다. LiF(1 nm) 와 Al은 차례로 증착 방법( $10^{-6}$  Torr 이하의 압력)을 통하여 전자수송층 상에 형성하였다.

[0228] **(유기발광소자의 성능 측정)**

[0229] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 각각의 유기발광소자에 대하여 전압에 따른 전류밀도 변화, 휘도 변화 및 발광효율을 측정하였다. 구체적인 측정방법은 하기와 같다

[0230] (1) 전압변화에 따른 전류밀도의 변화 측정

[0231] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 전류-전압계(Keithley 2400)를 이용하여 단위소자에 흐르는 전류값을 측정하고, 측정된 전류값을 면적으로 나누어 결과를 얻었다.

[0232] (2) 전압변화에 따른 휘도변화 측정

[0233] 제조된 유기발광소자에 대해, 전압을 0 V 부터 10 V까지 상승시키면서 휘도계(Minolta Cs-1000A)를 이용하여 그때의 휘도를 측정하여 결과를 얻었다.

[0234] (3) 발광효율 측정

[0235] 상기(1) 및 (2)로부터 측정된 휘도와 전류밀도 및 전압을 이용하여 동일 전류밀도( $10 \text{ mA/cm}^2$ )의 전류 효율 (cd/A) 을 계산하였다.

[0236] (4) 수명 특성 평가

[0237] 제조된 유기발광소자에 휘도 감소에 대한 수명을 Polaronix OLEDs Lifetime Test System of Mscscience company 를 통하여 측정하였다. 초기 휘도는 5000 nit 에서 측정되었으며 휘도가 50% 감소할 때까지의 시간을 측정하였다. 또한 1000nit 에서의 유기발광소자의 수명은가속 실험으로 측정하였다. 가속 조건은 하기 수학적 식 1과 같다.

[0238] [수학적 식 1]

$$\left( \frac{L_1}{L_2} \right)^n = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

[0239]

[0240]  $L1$ : 조건 1의 초기 휘도

[0241]  $L2$ : 조건 2의 초기 휘도

[0242]  $T1$ : 조건 1의 휘도 50% 감소 시간

[0243]  $T2$ : 조건 2의 휘도 50% 감소 시간

[0244]  $n$ : 가속 계수(acceleration factor)

[0245] 위 공식에 의해 유도되어진 실험실에서 사용되고 있는 Polaronix OLEDs Lifetime Test System of Mscscience company의 가속 계수는 1.68 임

[0246] 하기 표 1은 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 소자 평가 결과이다.

표 1

[0247] @ $10\text{mA/cm}^2$	터온 전압(turn on voltage, V)	구동 전압 (V)	전류효율 (Cd/A)	전력효율 (lm/W)	50% 수명시간(h) (5000nit)	50% 수명시간(h) (1000nit)
실시예 1	4.14	8.51	4.00	1.65	112.5	1680
비교예 1	2.71	5.65	4.18	2.42	1.5	22.9
비교예 2	2.88	6.11	3.49	1.97	15.9	237
비교예 3	2.98	6.50	3.49	1.86	22.3	330

[0248] 상기 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1에 따른 유기발광소자가 비교예 1 내지 3에 따른 유기발광소자에 비해 효율 및 수명특성 측면에서 우수한 것을 볼 수 있다.

[0249] 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에 따른 유기발광소자의 수명 측정 데이터이다.

[0250] 도 6을 참고하면, 상기 실시예 1의 유기발광소자의 경우 기존의 정공 주입 재료보다 약 75배 정도 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

- [0251] 도 7은 실시예 2, 3 및 비교예 1에 따른 유기발광소자의 수명 특성 평가 데이터이다.
- [0252] 도 7에서 알 수 있듯이, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 B-1을 포함하는 실시예 2 및 3의 유기발광소자의 수명 특성이 비교예 1보다 우수함을 알 수 있다.
- [0253] 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 화합물 B-1을 단독뿐만 아니라 기존 재료와의 혼합으로 유기발광소자의 재료로서 이용하는 경우, 소자의 특성을 개선시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [0254] 도 8은 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 전기 광학 특성 평가 데이터이다.
- [0255] 측정 조건은 다음과 같다.
- [0256] CV 측정은 AUTOLAB/PG-STAT128N 모델 시스템을 사용하여 측정하였으며 스캔 레이트(scan rate)는 100 mV/s로 측정하였다.
- [0257] 합성된 물질 샘플을 진한 농도로 용매에 녹인 후 세척된 ITO 기판의 ITO면에 용액을 떨어뜨려 후막을 제작하여 (면적 1cm\*1cm) 전해질(Working Electrolyte)로 사용한다. 용매는 아크릴로니트릴(acetonitrile, AN) 을 사용하였으며, 전해질은 0.1 M 농도의 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트(tetrabutylammonium perchlorate, TBAP)을 사용하였다.
- [0258] 기준전극(reference electrode)은 Ag/AgNO<sub>3</sub> 를 사용하였으며, 상대 전극(counter electrode)으로는 Pt 와이어(wire)를 사용하였다.
- [0259] 모든 전기적 특성은 ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc+) 를 기준으로 계산되었다.
- [0260] 도 8에서 알 수 있듯이, 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자는 전기 광학적으로 안정한 것을 볼 수 있다.
- [0261] 도 9는 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 표면 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이고, 도 10은 상기 실시예 1에 따른 유기발광소자의 표면 원자전자현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 사진이다.
- [0262] 도 11는 상기 비교예 1에 따른 유기발광소자의 표면 주사전자현미경 사진이고, 도 12는 상기 비교예 1에 따른 유기발광소자의 표면 원자전자현미경 사진이다.
- [0263] 또한, 상기 표면 특성 평가 결과는 하기 표 2와 같다.

**표 2**

[0264]	구분	표면 거칠기(Ra, nm)	평균 제곱 오차(RMS, nm)
	실시예 1	0.18	0.23
	비교예 1	0.32	0.4

- [0265] 상기 도 9 내지 12 및 상기 표 2의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예 1에서 사용한 정공 주입 재료는 스핀 코팅 공정에 의한 필름 제작 시 기존의 재료에 비해 뛰어난 박막 상태를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0266] 도 13은 용액 공정(스핀 코팅)을 이용한 실시예 1에 따른 유기발광소자 및 기상 증착을 이용한 비교예 4에 따른 유기발광소자의 수명 특성 비교 데이터이다.
- [0267] 도 13에서 알 수 있듯이, 용액 공정에 따른 실시예 1의 유기발광소자의 수명 특성이 비교예 4에 비해 우수함을 알 수 있다. 즉, 용액 공정을 이용한 본 발명의 실시예의 소자가 보다 안정적인 것으로 확인되었다. 이는 용액 공정의 경우, 표면의 분산 형태(morphology)가 매끄럽기 때문인 것으로 생각된다.
- [0268] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하

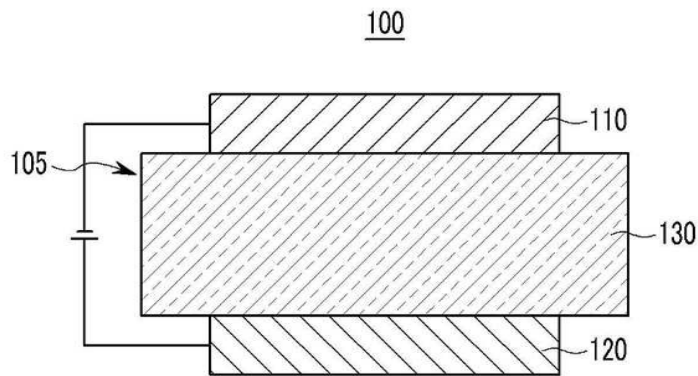
는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

### 부호의 설명

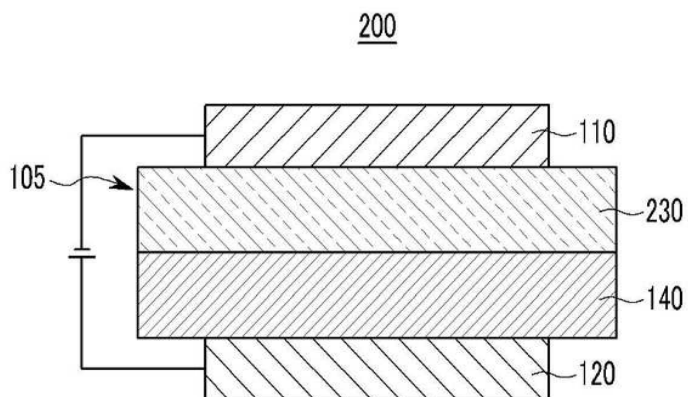
[0269]	100: 유기발광소자	110: 음극
	120: 양극	105: 유기박막층
	130: 발광층	140: 정공 수송층
	150: 전자수송층	160: 전자주입층
	170: 정공주입층	230: 발광층 + 전자수송층

### 도면

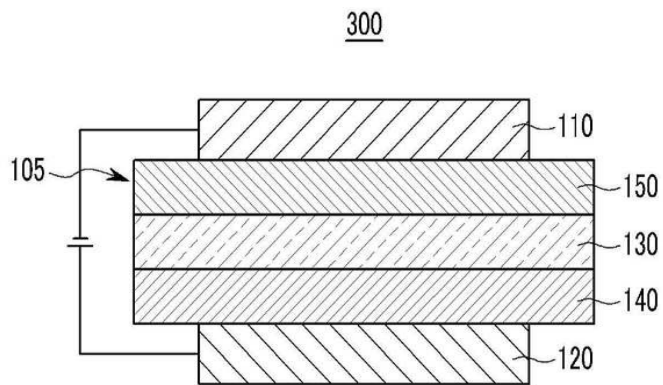
#### 도면1



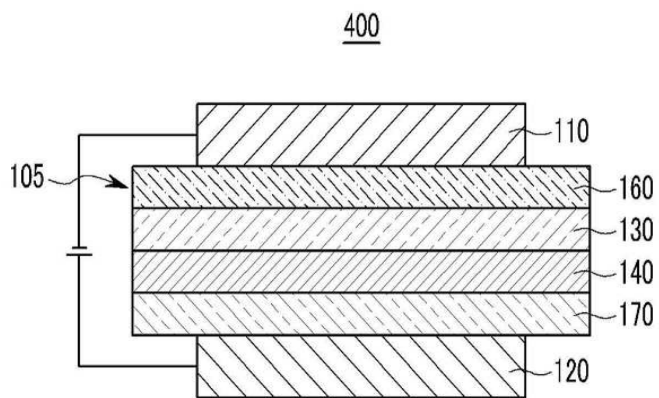
#### 도면2



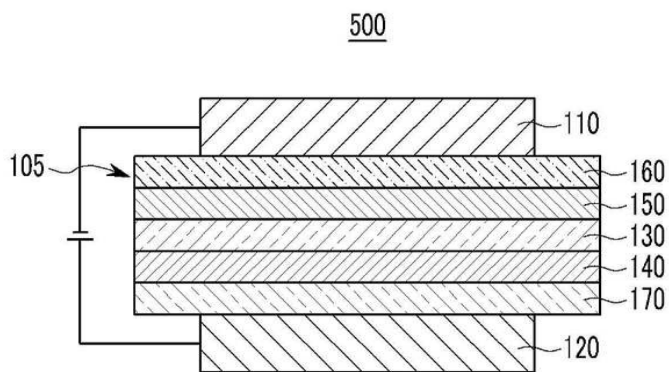
도면3



도면4

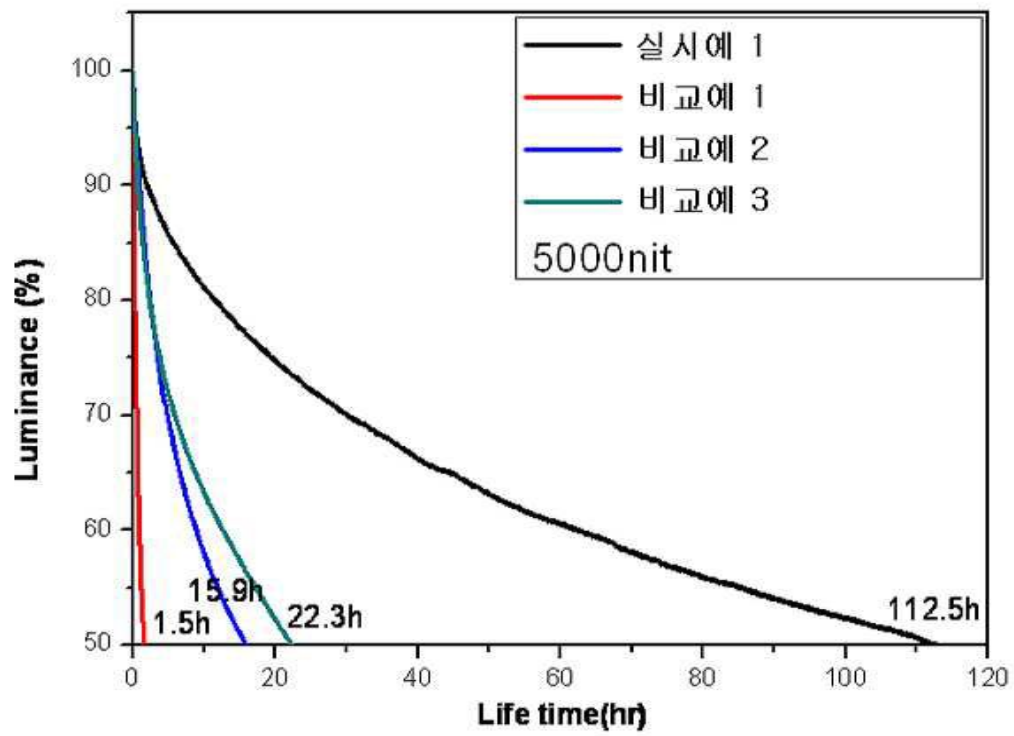


도면5

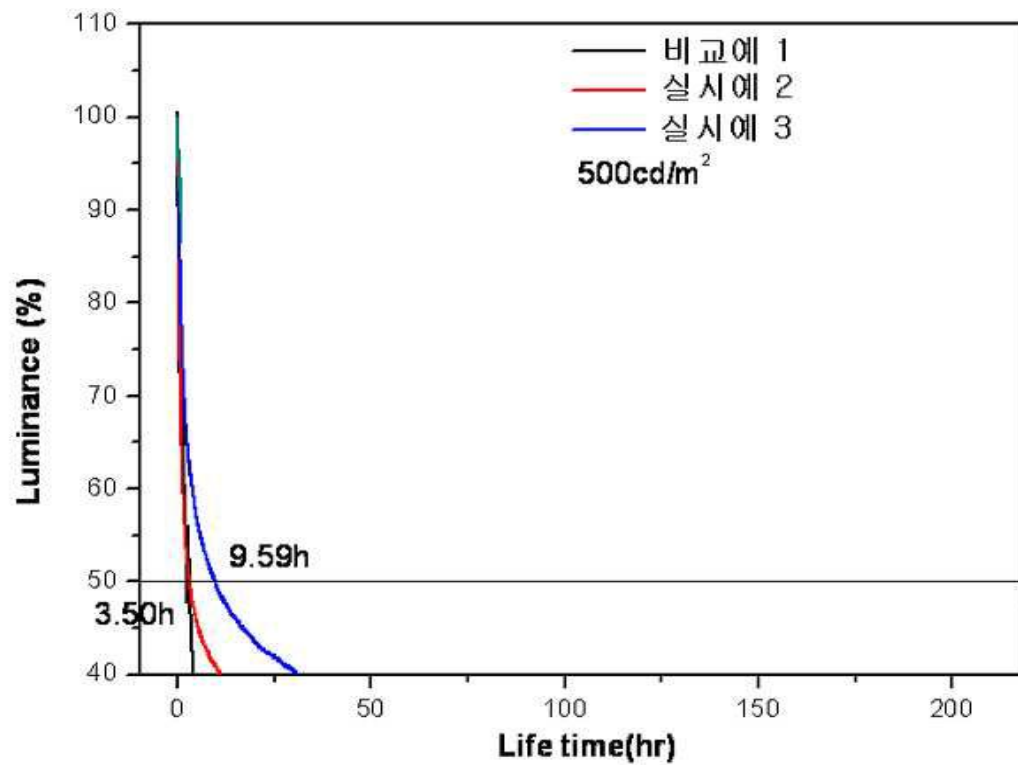




도면6

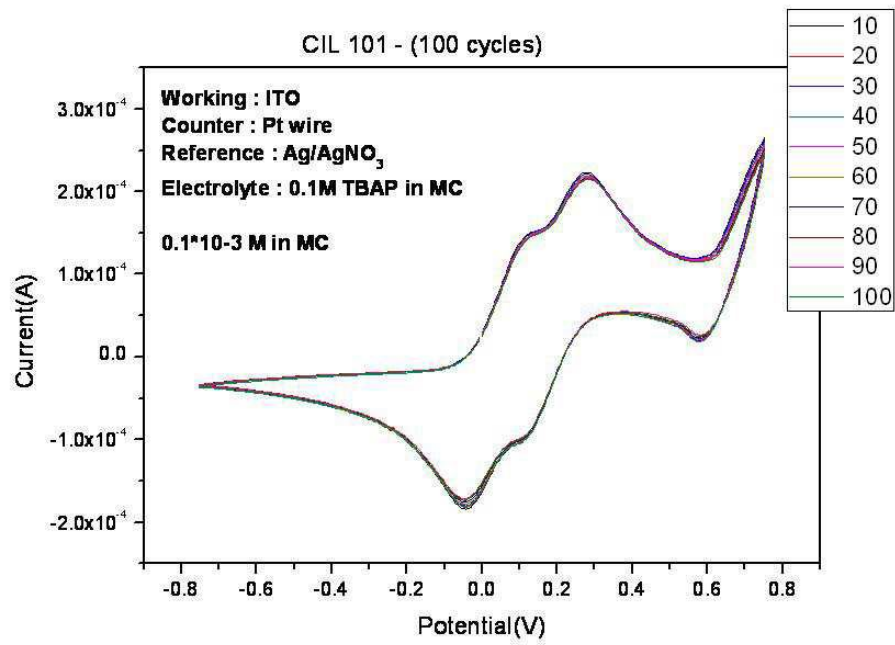


도면7

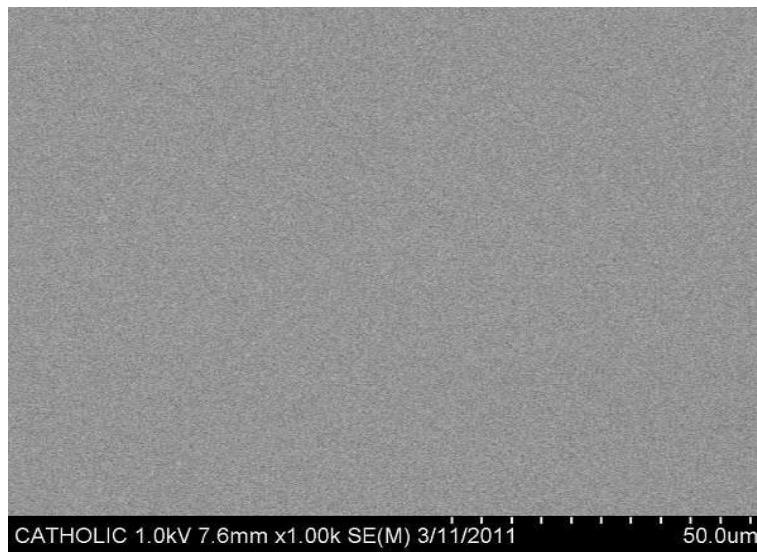




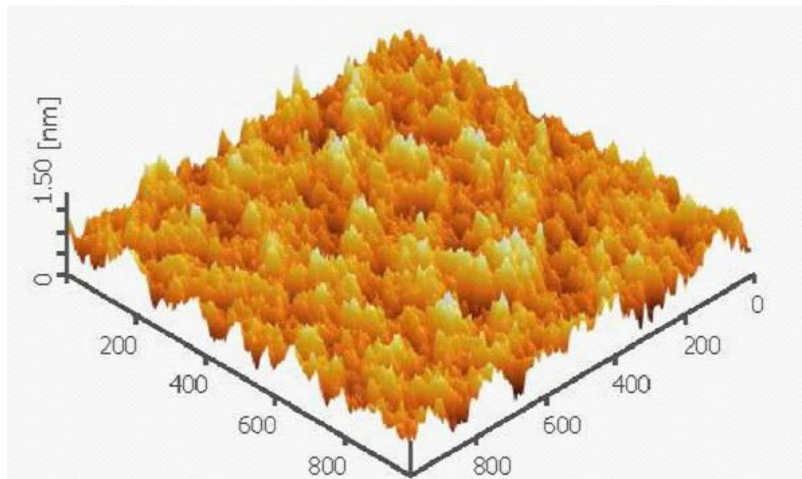
도면8



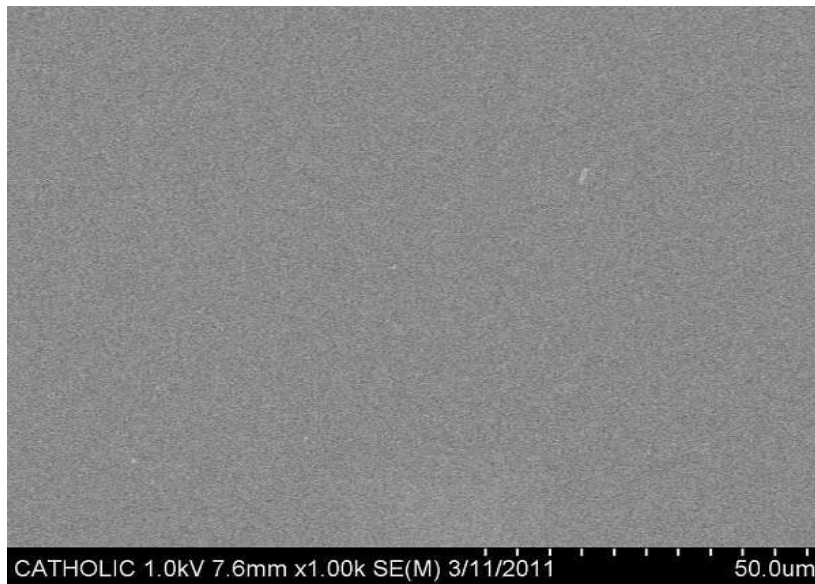
도면9



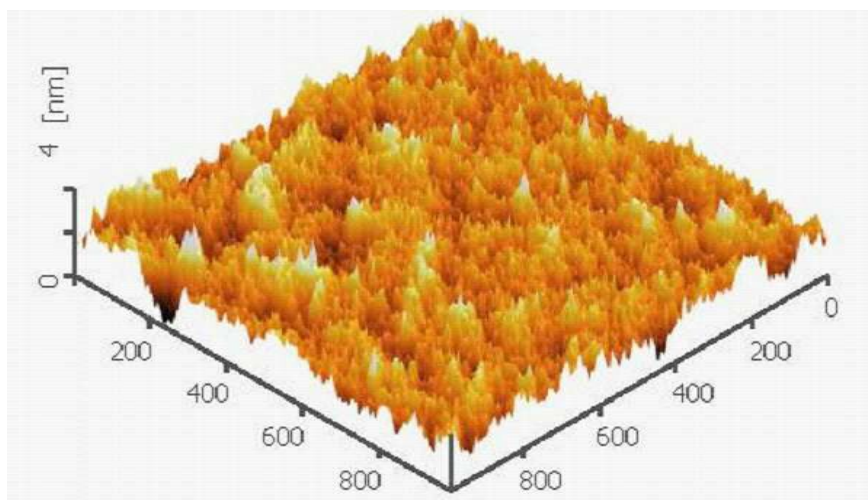
도면10



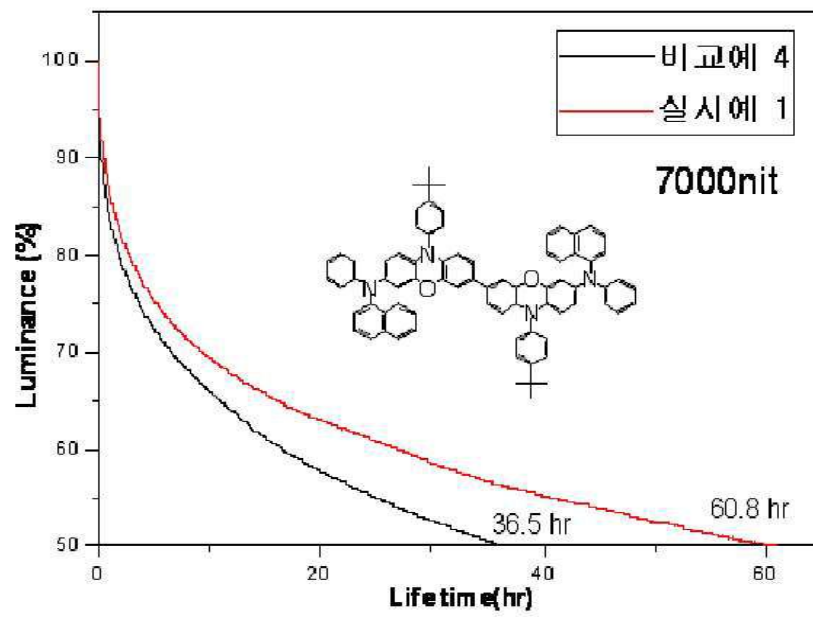
도면11



도면12



도면13



专利名称(译)	一种制造有机发光器件的方法和包括该有机发光器件的显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020140006134A</a>	公开(公告)日	2014-01-16
申请号	KR1020120068201	申请日	2012-06-25
[标]申请(专利权)人(译)	韩国IND学术合作天主教UNIV FOUND		
申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
当前申请(专利权)人(译)	天主教大学学术合作		
[标]发明人	PARK JONGWOOK 박종욱 PARK YOUNGIL 박영일 KIM BEOMJIN 김범진 KIM SUENGHO 김승호		
发明人	박종욱 박영일 김범진 김승호		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/5072 H01L51/442 H01L51/5056 H01L51/5088		
代理人(译)	您是我的专利和法律公司		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

用于制造有机发光元件的方法包括：制备第一电极的步骤；使用如下步骤沉积空穴注入层的步骤，所述空穴注入层包括用于有机光电子元件的材料，所述有机光电子元件包括显示在第一电极上的一种或多种化合物作为化学式1：在空穴注入层上沉积空穴传输层的步骤，在空穴传输层上沉积发光层的步骤，在发光层上沉积电子传输层的步骤，以及形成步骤电子传输层上的第二电极。[化学式A-1]。

