



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2013년11월07일  
 (11) 등록번호 10-1326668  
 (24) 등록일자 2013년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/06 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2008-0128026  
 (22) 출원일자 2008년12월16일  
 심사청구일자 2011년11월04일  
 (65) 공개번호 10-2010-0069360  
 (43) 공개일자 2010년06월24일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02008038607 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**엘지디스플레이 주식회사**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)  
 (72) 발명자  
**정현철**  
 경상남도 하동군 양보면 감당리 1002  
**유동희**  
 서울특별시 마포구 창전동 444번지 쌍용예가 110동 102동  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인네이트**

전체 청구항 수 : 총 7 항

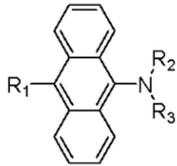
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **전자 수송-주입 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자**

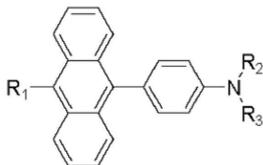
**(57) 요약**

본 발명의 전자 수송-주입 물질은 하기 화학식1 또는 화학식2와 같이 안트라센의 양측으로 서로 다른 치환기가 도입되는 비대칭적 구조를 가져, 발광효율 및 발광 수명 등을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

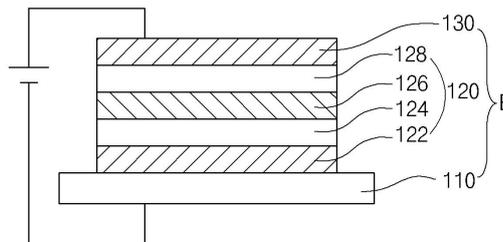
화학식1



화학식2



**대표도** - 도2



(72) 발명자

**박중현**

서울특별시 송파구 풍납2동 극동아파트 391번지 극  
동아파트 1동 1502

**박대한**

서울특별시 구로구 고척로41길 24 (고척동)

**이경훈**

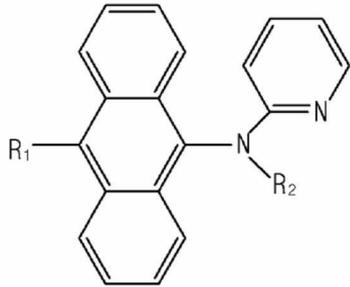
경기도 고양시 일산서구 강성로 62, 907동 401호  
(주엽동, 강선마을)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식1로 표시되는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질.

화학식1



(상기 화학식1에서, 상기 R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이형고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택된다.)

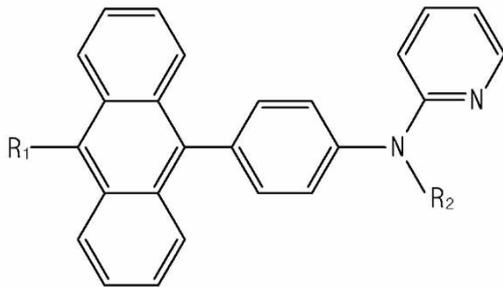
**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

하기 화학식1로 표시되는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질.

화학식1



(상기 화학식1에서, 상기 R1 및 R2 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이형고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택된다.)

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1 항 및 제 3 항 중 어느 한항에 있어서,

상기 방향족 그룹은 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페난트레닐(phenanthrenyl), 터페닐(terphenyl)을 포함하고, 상기 이형고리 그룹은 피리딜(pyridyl), 바이피리딜(bipyridyl), 페닐피리딜(phenylpyridyl), 피리딜페닐

(pyridylphenyl), 터피리딜(terpyridyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 아이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페녹살리닐(phenoxalanyl),

퀴녹살리닐(quinoxalanyl)을 포함하며, 상기 지방족 그룹은 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 아이소프로필(isopropyl), 부틸(butyl), tert-부틸(tert-butyl)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자

용 전자 수송-주입 물질.

**청구항 6**

제 1 항 및 제 3 항 중 어느 한항에 있어서,

상기 R1, R2 각각의 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 알릴아미노(allylamino), 알킬아미노(alkylamino), 아미노(amino), 할로겐(halogen), 시아노(cyano) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 R1, R2 각각의 치환기는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(isopropyl), 부틸(t-butyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 불소, 염소 중 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 1 전극과;

상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과;

상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하며, 순차 적층된 정공 주입층, 정공 수송층, 발광물질층 및 전자 수송-주입층을 포함하는 유기발광층을 포함하고,

상기 전자 수송-주입층은 제 1항 또는 제 3항 중 어느 하나의 전자 수송-주입 물질 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 전자 수송-주입층과 상기 제 2 전극 사이에 전자 주입층을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전자수송-주입 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하는 유기전계발광소자에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전자전달효율 및 수명이 향상된 전자수송-주입 물질 및 이를 이용하는 유기발광층을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 적은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 이러한 평면표시소자 중 하나로서 유기발광다이오드(organic light emitting diode: OLED)라고도 불리는 유기전계발광소자의 기술이 빠른 속도로 발전하고 있으며, 이미 여러 시제품들이 발표된 바 있다.

[0003] 유기 전계 발광 소자는 전자 주입 전극(음극) 과 정공 주입 전극(양극) 사이에 형성된 발광물질층에 전하를 주입하면 전자와 정공이 쌍을 이룬 후 소멸하면서 빛을 내는 소자이다. 플라스틱 같은 휘 수 있는(flexible) 투명 기판 위에도 소자를 형성할 수 있을 뿐 아니라, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)이나 무기 전

계발광(EL) 디스플레이에 비해 낮은 전압에서 (10V이하) 구동이 가능하고, 또한 전력 소모가 비교적 적으며, 색감이 뛰어나다는 장점이 있다. 또한 유기 전계 발광(EL) 소자는 녹색, 청색, 적색의 3가지 색을 나타낼 수가 있어 차세대 풍부한 색 디스플레이 소자로 많은 사람들의 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여기서 유기전계발광소자를 제작하는 과정을 간단히 살펴보면,

- [0004] (1) 먼저, 투명기판 위에 인듐-틴-옥사이드(indium tin oxide; ITO)와 같은 물질을 증착하여 양극(anode)을 형성한다.
- [0005] (2) 상기 양극 상에 정공주입층(HIL:hole injecting layer)을 형성한다. 정공주입층은 주로 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine(CuPc))을 10nm 내지 30nm 두께로 증착하여 형성된다.
- [0006] (3) 다음, 상기 정공주입층 상에 정공수송층(HTL: hole transport layer)을 형성한다. 이러한 정공수송층은 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl (NPB)을 30nm 내지 60nm 정도 증착하여 형성된다.
- [0007] (4) 다음, 상기 정공수송층 상에 발광물질층 (EML: emitting material layer)을 형성한다. 이때 필요에 따라 도펀트(dopant)를 첨가한다.
- [0008] 발광물질층은 적색 발광층 및 녹색 발광층, 청색 발광층이 하나의 픽셀을 구성하여 여러가지 계조(gray scale)을 표현하게 되며, 예를 들어, 녹색(green) 발광층은, 흔히 트리스(8-하이드록시 퀴놀레이트알루미늄)(tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum) (Alq3)을 두께 30~60nm 정도 증착하며 불순물(dopant)로는 MQD(N-메틸퀴나크리돈)(N-Methylquinacridone)를 많이 사용한다.
- [0009] (5) 다음, 상기 발광물질층 상에 전자수송층(ETL:electron transport layer) 및 전자주입층(EIL: electron injecting layer)을 연속적으로 형성하거나, 전자주입층을 형성한다. 예를 들어, 전자수송층은 tris(8-hydroxy-quinolate)aluminum (Alq3)으로 이루어진다.
- [0010] (6) 다음, 상기 전자주입층 상에 음극(cathode)을 형성하고, 마지막으로 상기 음극 상에 보호막을 형성한다.
- [0011] 상기와 같은 구조에 있어 발광물질층은 청색, 녹색, 적색을 구현하여, 풀컬러의 화상을 구현하게 된다.
- [0012] 상술한 바와 같이, 유기전계발광소자는 양극, 정공주입층, 정공수송층, 발광층(호스트+도펀트), 전자수송층, 전자주입층 및 음극을 순서대로 적층한 것을 포함한다. 전자수송층으로 이용되는 메탈컴플렉스 구조의 Alq3와 같은 물질은 비교적 높은 구동전압과 낮은 효율을 나타낸다. 따라서 고휘도, 고효율의 유기 전계발광소자를 구현하기 위한 새로운 구조의 전자수송 물질의 개발이 요구되어지고 있다.
- [0013] 그리고 높은 전류발광효율(Cd/A)을 얻기 위해서는 내부양자효율이 우수하여야 되나, 특히 높은 순도의 청색(CIE 색자표 Y값이 작아질수록)의 경우 도1에서와 같이 시감도(상대 민감도)가 떨어지는 문제가 있어 같은 내부양자효율로는 높은 전류발광효율을 얻기 어려운 문제가 있다.
- [0014] 따라서, 전류발광효율을 극대화할 수 있는 전자수송물질의 개발이 필요하다.

**발명의 내용**

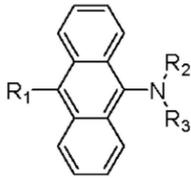
**해결 하고자하는 과제**

- [0015] 본 발명은 전류발광효율 및 발광수명을 향상시킬 수 있는 유기전계발광소자용 전자수송-주입 물질을 제공하고자 한다.
- [0016] 또한, 상기 전자수송-주입 물질을 이용하여 고휘도의 영상을 구현할 수 있고 또한 저전력구동이 가능하며 제품 수명이 향상된 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

**과제 해결수단**

- [0017] 상기한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질을 제공하고자 한다.

[0018] 화학식1

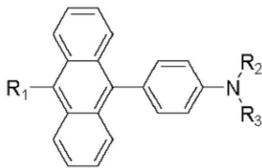


[0019]

[0020] 여기서, 상기 R1 내지 R3 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택되고, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹에서 선택된다.

[0021] 또한, 본 발명은 하기 화학식2로 표시되는 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질을 제공하고자 한다.

[0022] 화학식2



[0023]

[0024] 여기서, 상기 R1 내지 R3 각각은 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택되고, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹에서 선택된다.

[0025] 또한, 본 발명은 제 1 전극과; 상기 제 1 전극과 마주보는 제 2 전극과; 상기 제 1 및 제 2 전극 사이에 위치하며, 순차 적층된 정공 주입층, 정공 수송층, 발광물질층 및 전자 수송-주입층을 포함하는 유기발광층을 포함하고, 상기 전자 수송-주입층은 상기 화학식1 또는 상기 화학식2 중 어느 하나의 전자 수송-주입 물질 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기전계발광소자를 제공하고자 한다.

**효과**

[0026] 본 발명의 전자수송-주입 물질은 발광효율 및 발광수명이 향상되는 효과를 갖는다.

[0027] 또한, 상기 전자수송-주입 물질을 이용하는 유기발광층을 포함하는 유기전계발광소자는 고휘도의 영상을 구현할 수 있고 또한 저전력구동이 가능하여 소비전력이 줄어드는 효과를 갖는다. 또한, 제품 수명이 향상되는 효과를 갖는다.

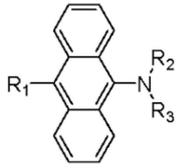
**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0028] 이하, 본 발명에 따른 전자 수송-주입 물질의 구조 및 그 합성예와, 이를 이용한 유기전계발광소자에 대해 설명한다.

[0029] -제 1 실시예-

[0030] 본 발명의 제 1 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질은 안트라센의 일 측에 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹으로 치환된 암모늄기가 도입되고, 타 측에는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹이 도입되는 비대칭적 구조를 가져, 발광효율 및 발광 수명 등을 향상시키는 것을 특징으로 하며, 하기 화학식1로 표시된다.

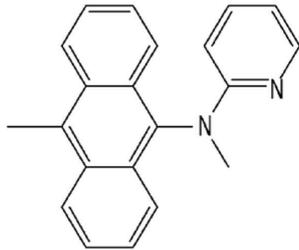
[0031] 화학식1



[0032]

[0033] 여기서, 상기 R1 내지 R3는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택되고, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹에서 선택된다.

[0034] 또한, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나인 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹은 피리딜이며 아래와 같이 결합된다.



[0035]

[0036] 이와 같이 N=C=N의 구조를 갖도록 치환된 피리딜에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 강해지며, 이에 의해 본 발명에 의한 전자 수송-주입 물질은 전자 수송 및 주입 특성이 향상되어 발광효율이 향상되는 것이 특징이다.

[0037] 또한, 비대칭적 구조를 가지기 때문에, 결정화가 잘 이루어지지 않게 되고, 이러한 비정질(amorphous)적 특성에 의해 양호한 막 형성 특성을 갖는다.

[0038] 상기 방향족 그룹은 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페니스렌닐(phenanthrenyl), 터페닐(terphenyl)을 포함하고, 상기 이헥고리 그룹은 피리딜(pyridyl), 바이피리딜(bipyridyl), 페닐피리딜(phenylpyridyl), 피리딜페닐

[0039] (pyridylphenyl), 터피리딜(terpyridyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 아이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페녹살리닐(phenoxaliny),

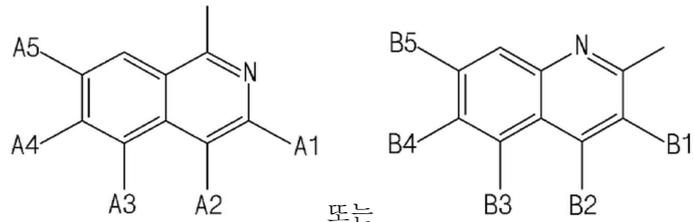
[0040] 퀴녹살리닐(quinoxaliny)을 포함하며, 상기 지방족 그룹은 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 아이소프로필(isopropyl), 부틸(butyl), tert-부틸

[0041] (tert-butyl)을 포함한다.

[0042] 상기 R1, R2, R3가 치환된 경우, R1, R2, R3의 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 알릴아미노(allylamino),

[0043] 알킬아미노(alkylamino), 아미노(amino), 할로겐(halogen), 시아노(cyano) 중 적어도 어느 하나에서 선택될 수 있다.

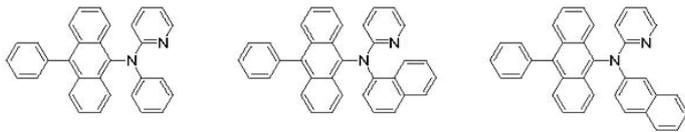
[0044] 예를 들어, R1, R2, R3 각각의 치환기는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(isopropyl), 부틸(t-butyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 불소, 염소 중적어도 어느 하나에서 선택된다.



[0045] 또한, 상기 R1, R2, R3 각각이 또는 같이 치환된 나프틸인 경우, A1 내지 A5 중 적어도 어느 하나와, B1 내지 B5 중 적어도 어느 하나는 메틸(methyl)기에서 선택된다. 이와 같이 적어도 하나의 메틸기가 치환된 나프틸을 포함함으로써, 발광효율 및 발광수명이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 화학식1로 표시된 본 발명의 제 1 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질은 하기 화학식2에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다. 설명의 편의를 위해, 각 물질에 A-01 부터 A-216의 번호를 부여하였다.

[0047] 화학식2

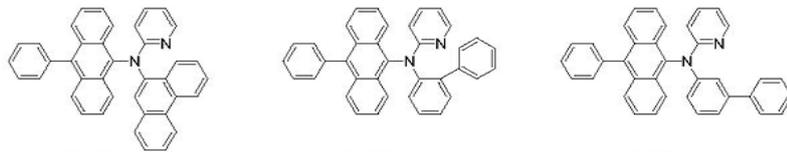


A-01

A-02

A-03

[0048]

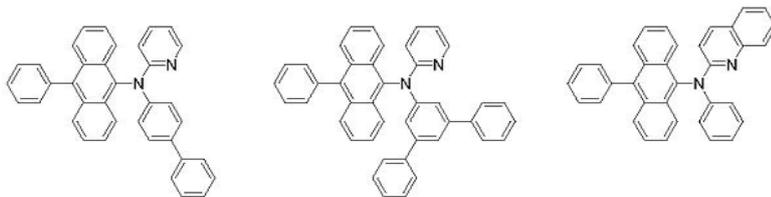


A-04

A-05

A-06

[0049]

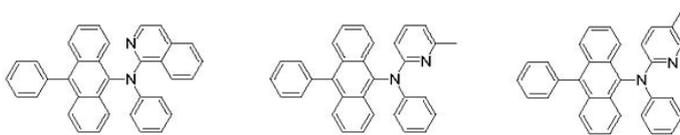


A-07

A-08

A-09

[0050]

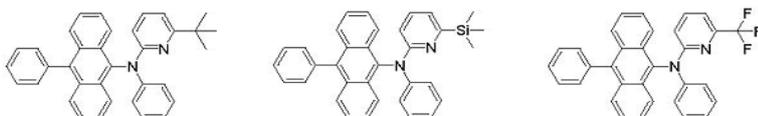


A-10

A-11

A-12

[0051]

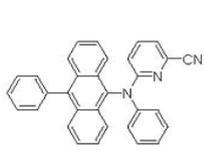


A-13

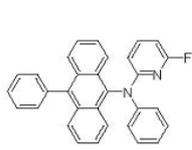
A-14

A-15

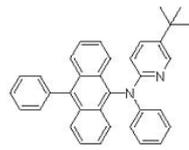
[0052]



A-16

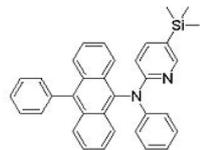


A-17

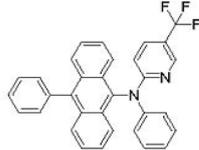


A-18

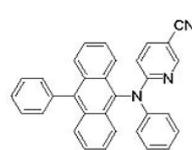
[0053]



A-19

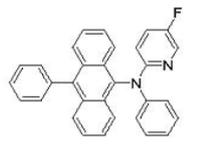


A-20

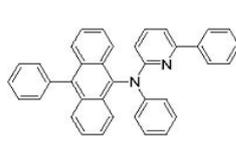


A-21

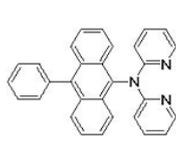
[0054]



A-22

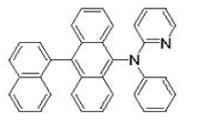


A-23

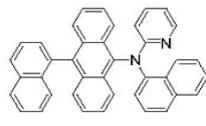


A-24

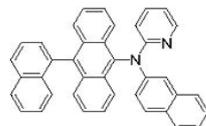
[0055]



A-25

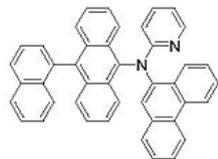


A-26

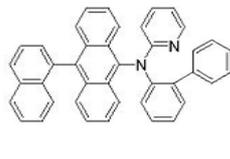


A-27

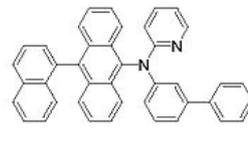
[0056]



A-28

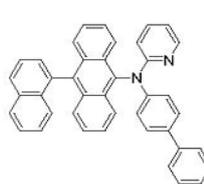


A-29

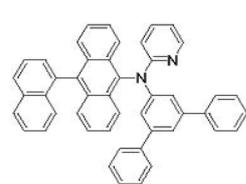


A-30

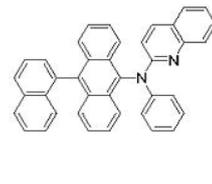
[0057]



A-31

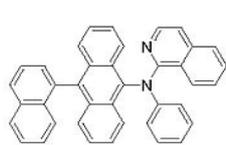


A-32

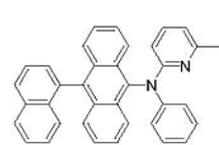


A-33

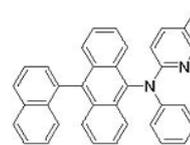
[0058]



A-34

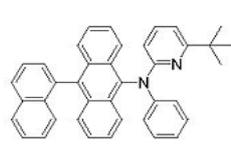


A-35

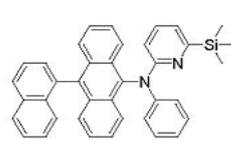


A-36

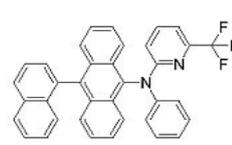
[0059]



A-37

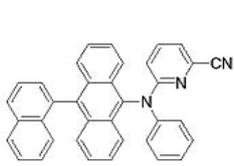


A-38

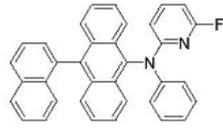


A-39

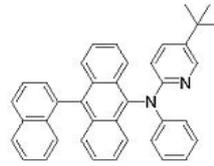
[0060]



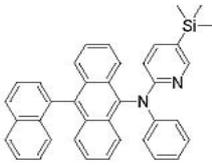
A-40



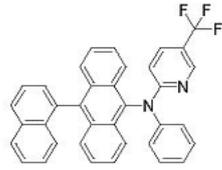
A-41



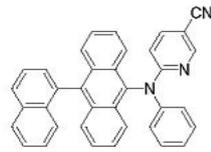
A-42



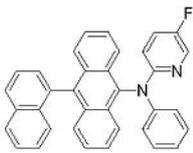
A-43



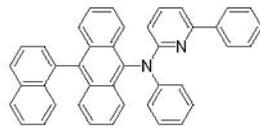
A-44



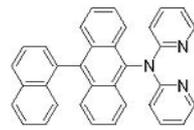
A-45



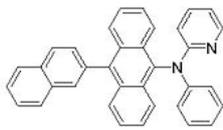
A-46



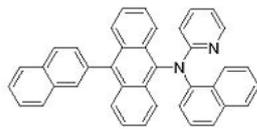
A-47



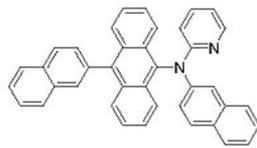
A-48



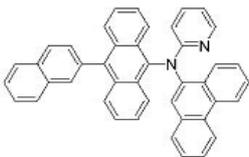
A-49



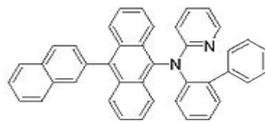
A-50



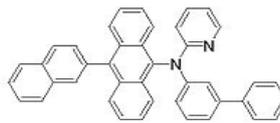
A-51



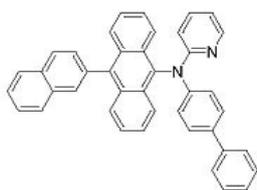
A-52



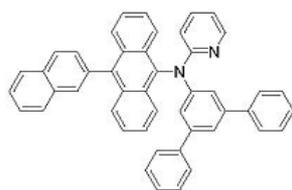
A-53



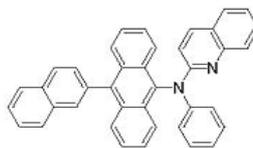
A-54



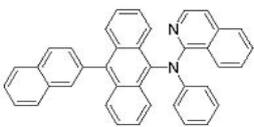
A-55



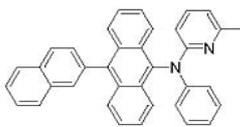
A-56



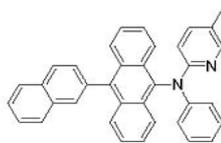
A-57



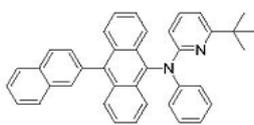
A-58



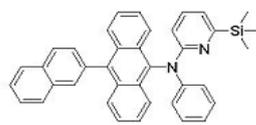
A-59



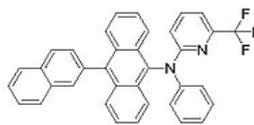
A-60



A-61



A-62



A-63

[0061]

[0062]

[0063]

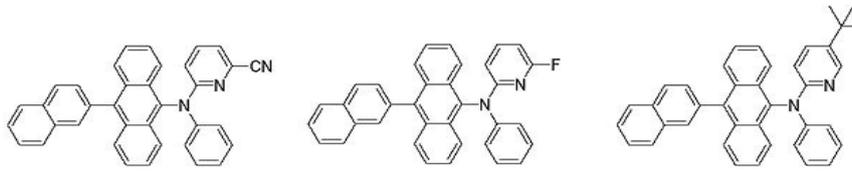
[0064]

[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

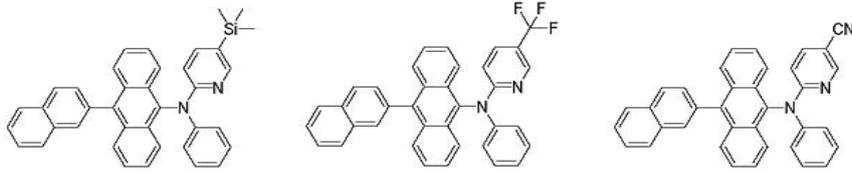


[0069]

A-64

A-65

A-66

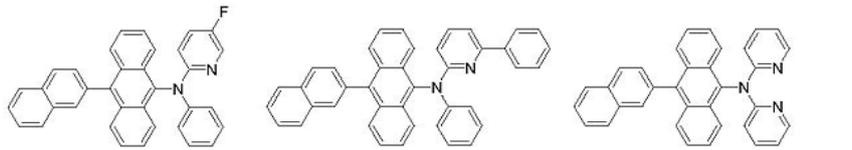


[0070]

A-67

A-68

A-69

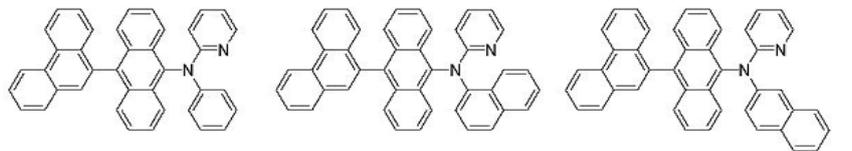


[0071]

A-70

A-71

A-72

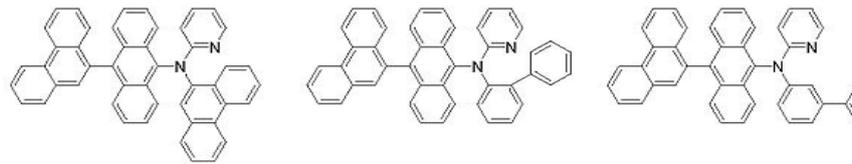


[0072]

A-73

A-74

A-75

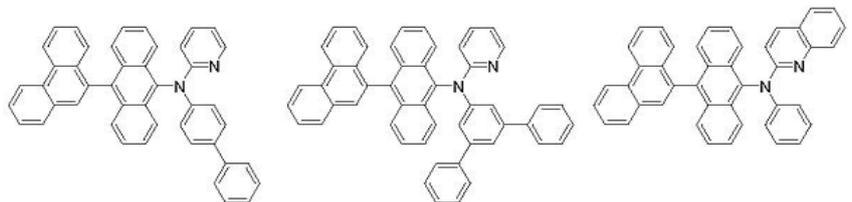


[0073]

A-76

A-77

A-78

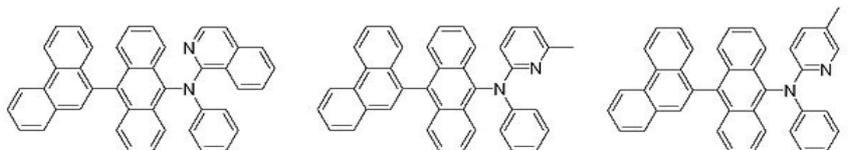


[0074]

A-79

A-80

A-81

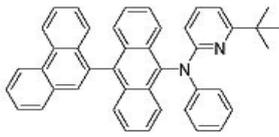


[0075]

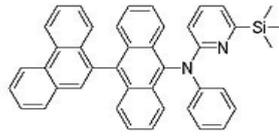
A-82

A-83

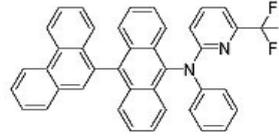
A-84



A-85

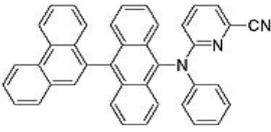


A-86

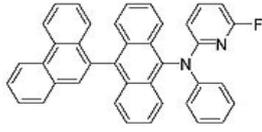


A-87

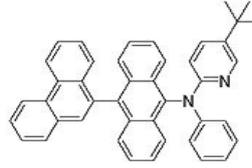
[0076]



A-88

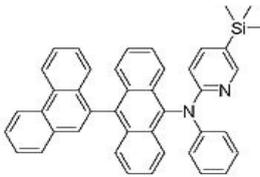


A-89

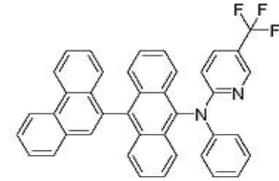


A-90

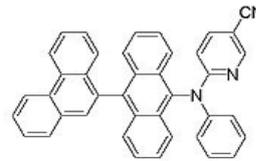
[0077]



A-91

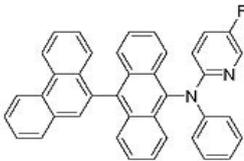


A-92

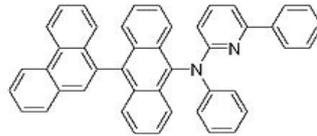


A-93

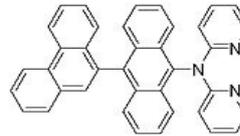
[0078]



A-94

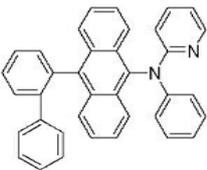


A-95

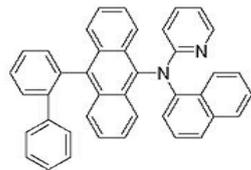


A-96

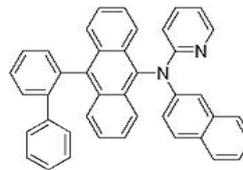
[0079]



A-97

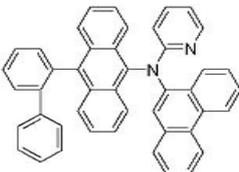


A-98

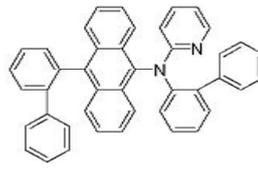


A-99

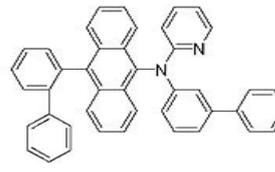
[0080]



A-100

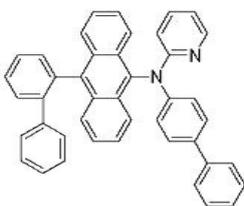


A-101

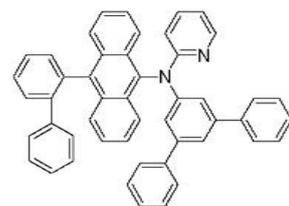


A-102

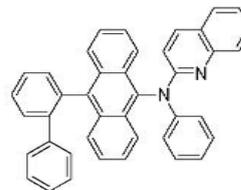
[0081]



A-103

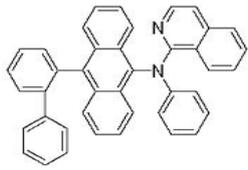


A-104

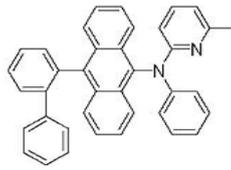


A-105

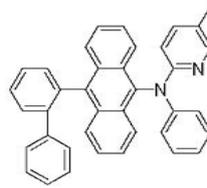
[0082]



A-106

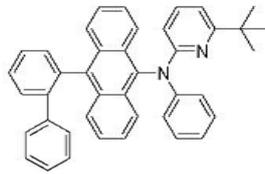


A-107

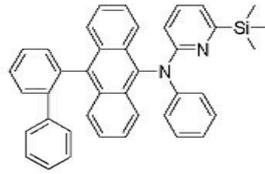


A-108

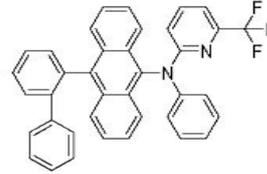
[0083]



A-109

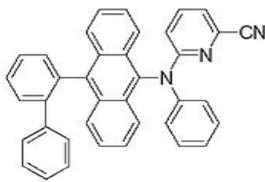


A-110

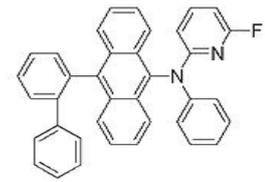


A-111

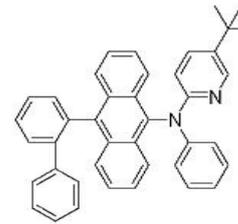
[0084]



A-112

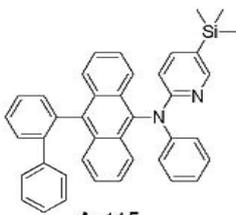


A-113

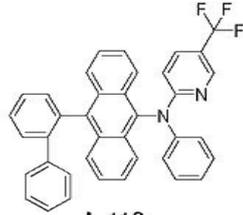


A-114

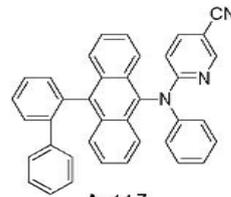
[0085]



A-115

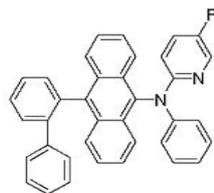


A-116

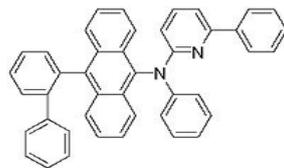


A-117

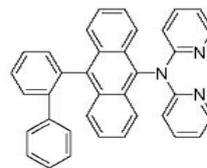
[0086]



A-118

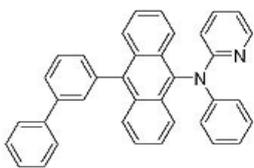


A-119

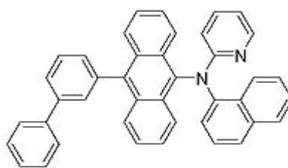


A-120

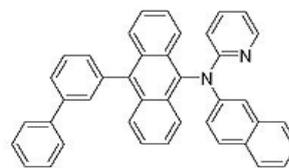
[0087]



A-121

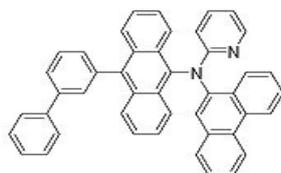


A-122

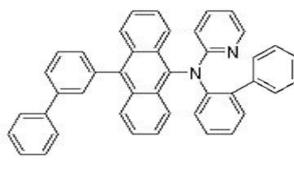


A-123

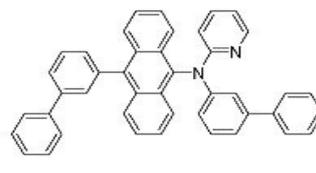
[0088]



A-124

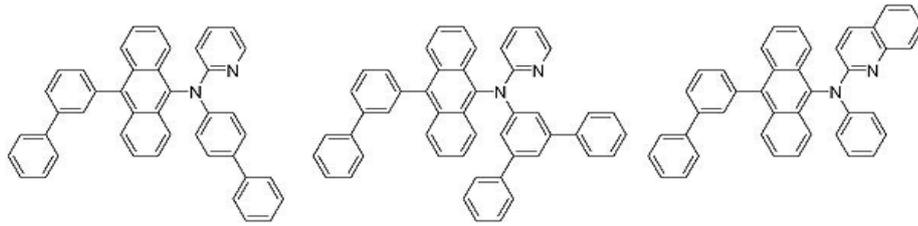


A-125

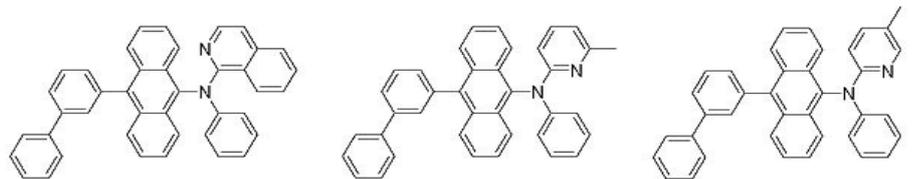


A-126

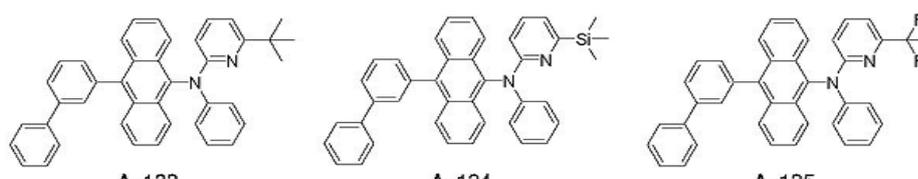
[0089]



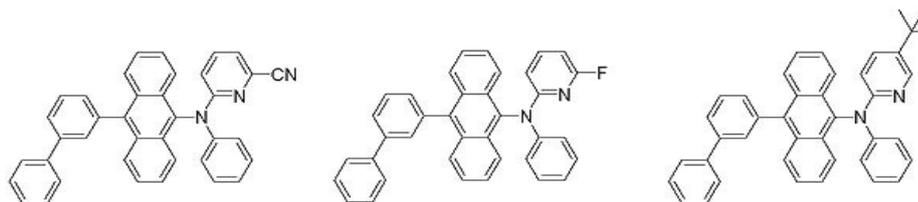
[0090] A-127 A-128 A-129



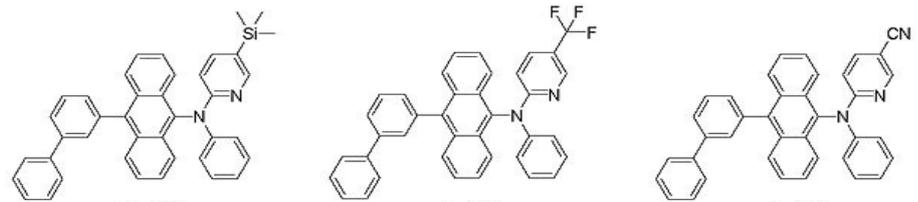
[0091] A-130 A-131 A-132



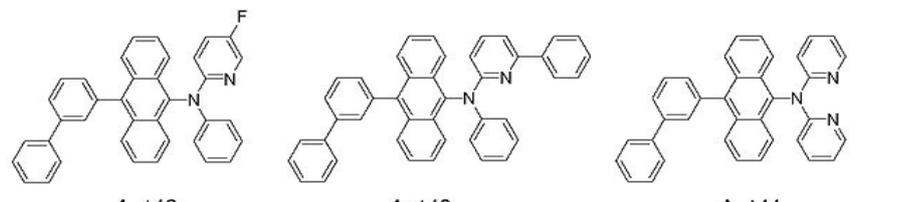
[0092] A-133 A-134 A-135



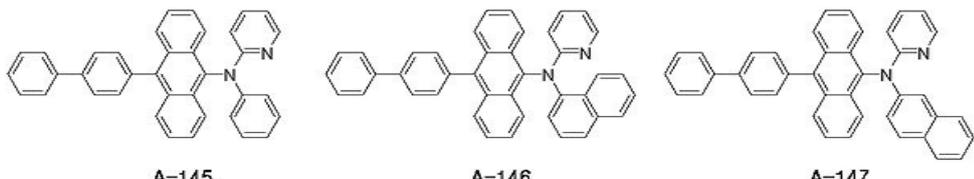
[0093] A-136 A-137 A-138



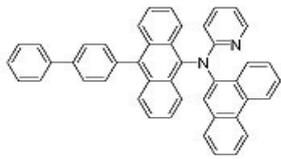
[0094] A-139 A-140 A-141



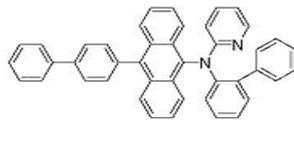
[0095] A-142 A-143 A-144



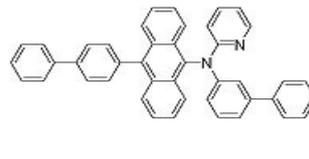
[0096] A-145 A-146 A-147



A-148

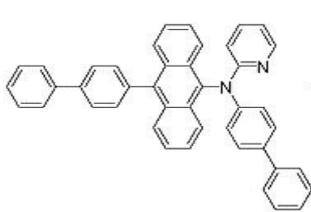


A-149

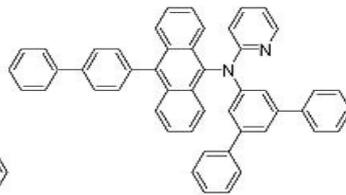


A-150

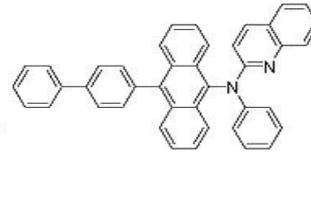
[0097]



A-151

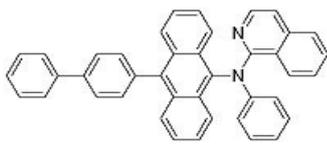


A-152

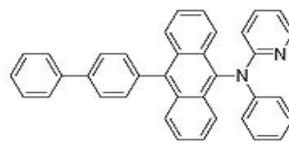


A-153

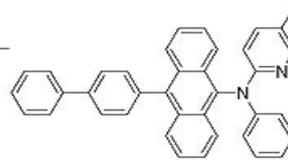
[0098]



A-154

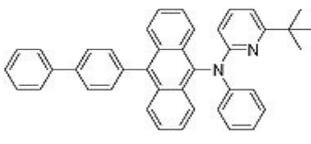


A-155

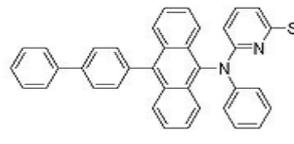


A-156

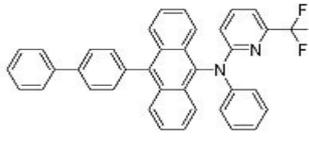
[0099]



A-157

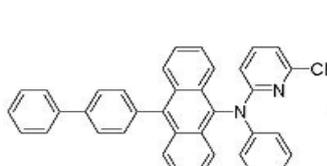


A-158

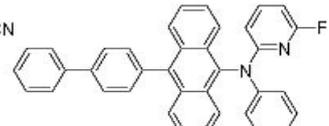


A-159

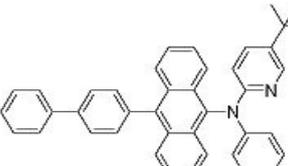
[0100]



A-160

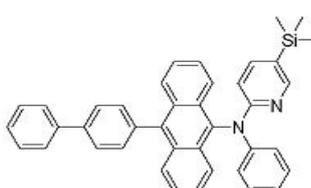


A-161

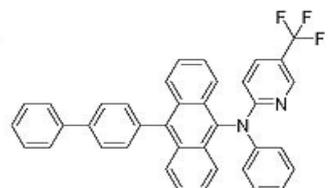


A-162

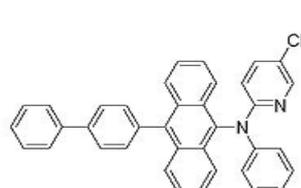
[0101]



A-163

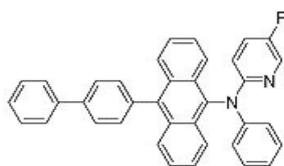


A-164

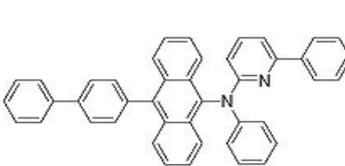


A-165

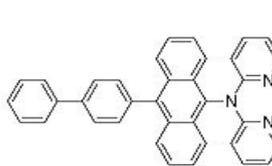
[0102]



A-166

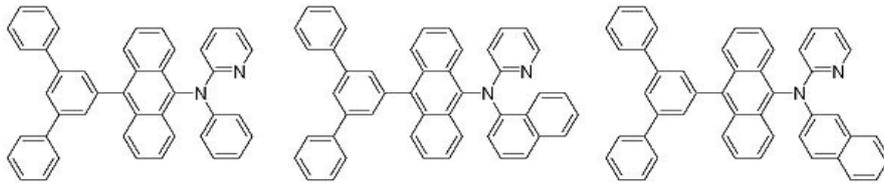


A-167



A-168

[0103]

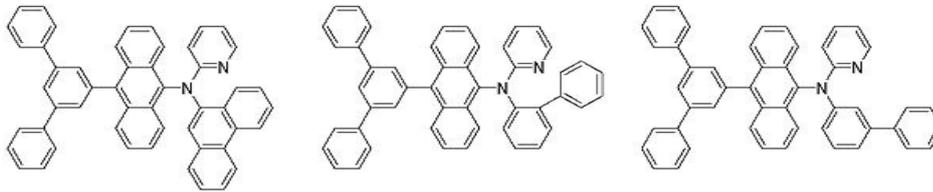


[0104]

A-169

A-170

A-171

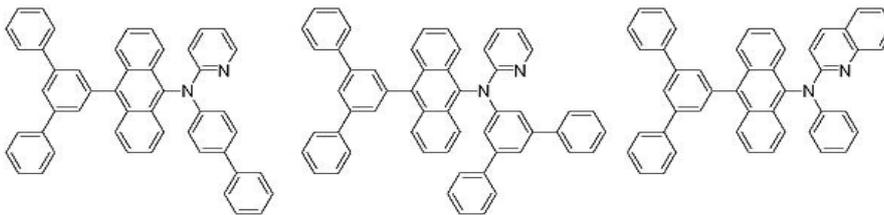


[0105]

A-172

A-173

A-174

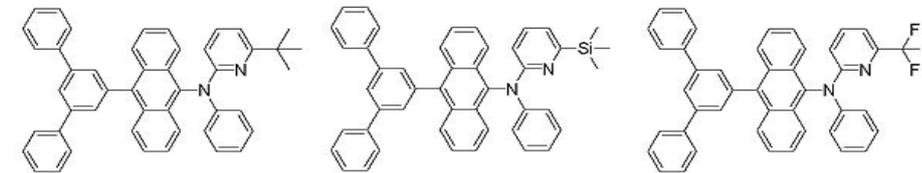


[0106]

A-175

A-176

A-177

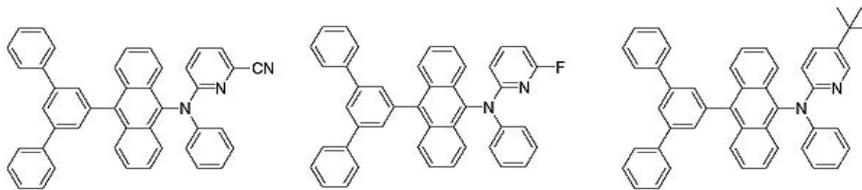


[0107]

A-181

A-182

A-183

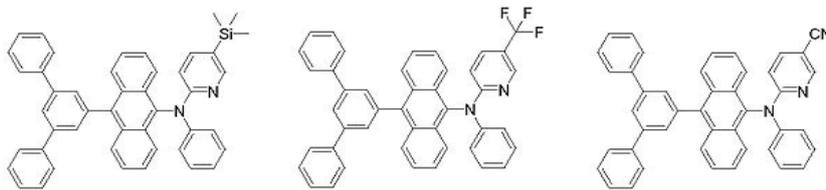


[0108]

A-184

A-185

A-186

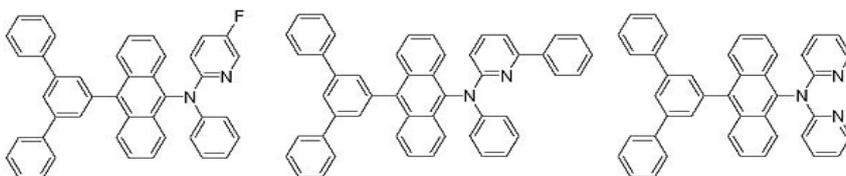


[0109]

A-187

A-188

A-189

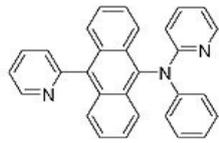


[0110]

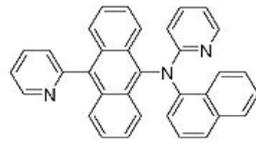
A-190

A-191

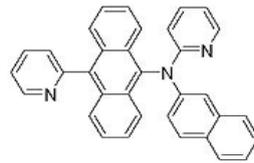
A-192



A-193

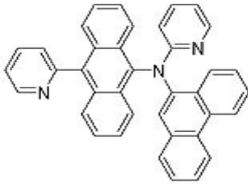


A-194

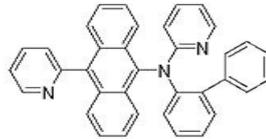


A-195

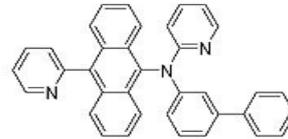
[0111]



A-196

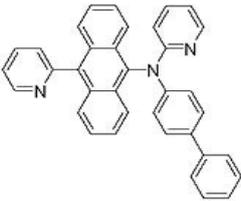


A-197

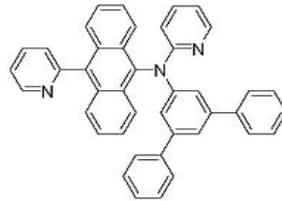


A-198

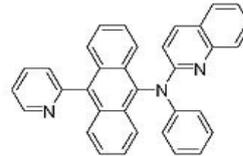
[0112]



A-199

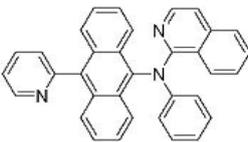


A-200

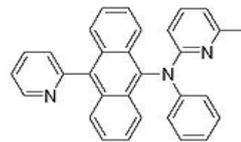


A-201

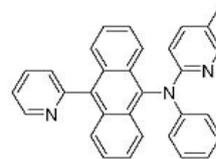
[0113]



A-202

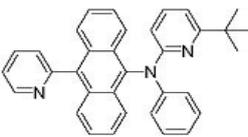


A-203

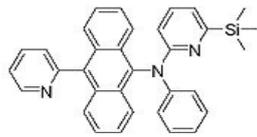


A-204

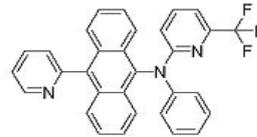
[0114]



A-205

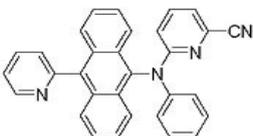


A-206

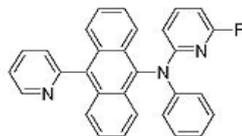


A-207

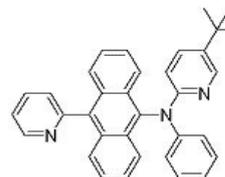
[0115]



A-208

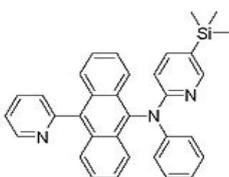


A-209

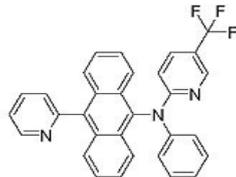


A-210

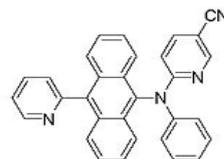
[0116]



A-211

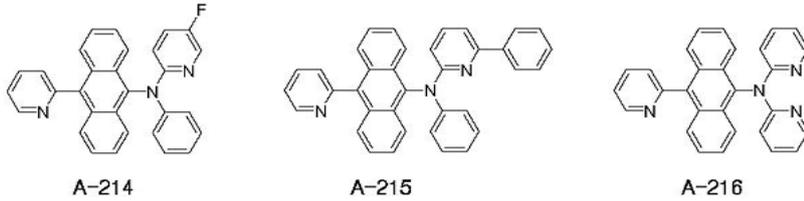


A-212



A-213

[0117]



[0118]

[0119]

상술한 바와 같이, 상기 화학식1의 전자 수송-주입 물질은 안트라센의 일 측에 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹으로 치환된 암모늄기가 도입되고, 타 측에는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹이 도입되는 비대칭적 구조를 가져, 발광효율 및 발광 수명 등을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

[0120]

또한, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나인 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹은 피리딜이며,  $N \equiv C \equiv N$  구조를 갖도록 치환된 피리딜에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 강해지며, 이에 의해 본 발명에 의한 전자 수송-주입 물질은 전자 수송 및 주입 특성이 향상되어 발광효율이 더욱 향상되는 것이 특징이다.

[0121]

이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질 중, 상기 화학식2에서 A-25로 표시된 물질인 9-나프틸-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센 (9-naphthyl-10-(phenyl-2-pyridyl)amineanthracene)을 예를 들어, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질의 합성예를 설명한다.

[0122]

합성예

[0123]

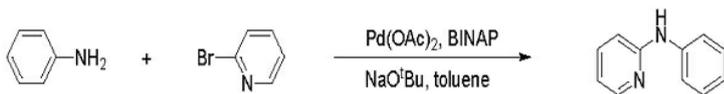
(1) 페닐-2-피리딜아민 (phenyl-2-pyridylamine)의 합성

[0124]

상기 페닐-2-피리딜아민은 아래와 같은 반응식1에 의해 합성된다.

[0125]

반응식1



[0126]

[0127]

구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 아닐린 (aniline) (5g, 0.05mol), 2-브로모피리딘 (2-bromopyridine) (8.5g, 0.05mol), 팔라듐 아세테이트 (palladium acetate) (0.04g, 0.16mmol), BINAP (2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, [2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]) (0.13g, 0.21mmol), NaOtBu (7.6g, 0.08mol)를 80 mL의 톨루엔(toluene)에 녹인 후 12시간 환류(reflux)시킨다. 반응 종결 후, 실온으로 냉각시키고 톨루엔을 증발(evaporating)시킨다. 30 mL의 메탄올(methanol)을 첨가시켜 생성된 결정을 여과한다. 다음, 메틸렌클로라이드(Methylene chloride)와 메탄올을 사용하여 재결정시켜 페닐-2-피리딜아민 (6.3g, yield:70%)을 얻었다.

[0128]

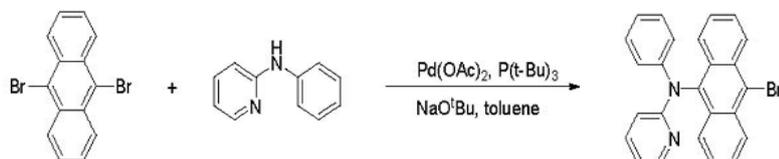
(2) 9-브로모-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센 (9-bromo-10-(phenyl-2-pyridyl)amineanthracene)의 합성

[0129]

상기 9-브로모-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센은 아래와 같은 반응식2에 의해 제조된다.

[0130]

반응식2



[0131]

[0132]

구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 9,10-디브로모안트라센 (9,10-dibromoanthracene) (2g, 5.9mmol), 2-브

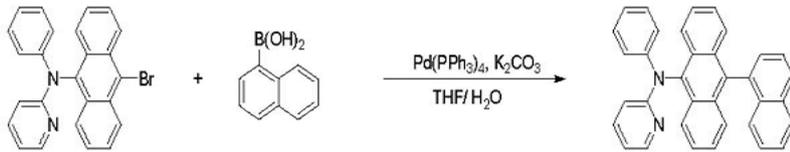
로모피리딘 (1.0g, 5.9mmol),

[0133] 팔라듐아세테이트 (0.04g, 0.16mmol), tert-부틸포스핀(tert-butylphosphine) (0.03g, 0.21mmol), NaO<sup>t</sup>Bu (1.7g, 17.9mmol)를 40 mL의 톨루엔에 녹인 후 12시간 환류시킨다. 반응 종결 후, 실온으로 냉각시키고 톨루엔을 증발시킨다. 20 mL의 메탄올을 첨가시켜 생성된 결정을 여과한다. 다음, 메틸렌클로라이드와 메탄올을 사용하여 재결정시켜 9-브로모-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센(1.8g, yield:70%)을 얻었다.

[0134] (3) 9-나프틸-10-(페닐-2피리딜)아민안트라센의 합성

[0135] 상기 9-나프틸-10-(페닐-2피리딜)아민안트라센은 하기 반응식3에 의해 제조된다.

[0136] 반응식3



[0137]

[0138] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 9-브로모-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센 (2.0g, 4.7mmol), 1-나프틸-브로산 (1-naphthyl-boronic acid) (1g, 5.2mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (0.1g, 0.9mmol), 80mL의 2M-탄산칼슘 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)/ 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran, THF) (1:1)을 넣고 12시간 동안 환류시킨다. 실온으로 냉각한 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 추출하고, 용매를 증발시킨 후, 실리카겔 여과(silica gel column)를 통해 정제하여 상기 화학식2에서 A-25로 표시된 물질인 9-나프틸-10-(페닐-2-피리딜)아민안트라센(1.5g, yield :70%)을 얻었다.

[0139] 이하, 상기한 본 발명의 제 1 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예1 내지 실험예4와, 종래의 전자 수송층을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 비교예1을 통해, 본 발명에 제 1 실시예에 의한 전자 수송-주입 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0140] 아래 실험예1 내지 실험예4에서는 불화리튬(LiF)를 이용하여 별도의 전자 주입층을 형성하였으나, 이와 달리 본 발명의 전자 수송-주입층을 이용하여 전자수송층과 전자주입층의 역할을 겸할 수 있다.

[0141] 실험예1

[0142] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10<sup>-6</sup> torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD (4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]-biphenyl)를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식2에서 A-01로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, 알루미늄(Al)을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0143] 실험결과, 0.9mA에서 779cd/m<sup>2</sup>(5.4V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.136, y = 0.189를 나타내었다.

[0144] 실험예2

[0145] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10<sup>-6</sup> torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD 를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식2에서 A-10으로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0146] 실험결과, 0.9mA에서 765cd/m<sup>2</sup>(5.5V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.132, y = 0.180를 나타내었다.

[0147] 실험예3

[0148] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10<sup>-6</sup> torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD 를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식2에서 A-11으로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0149] 실험결과, 0.9mA에서 755cd/m<sup>2</sup>(5.4V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.135, y = 0.190를 나타내었다.

[0150] 실험예4

[0151] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10<sup>-6</sup> torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD 를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식2에서 A-15으로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

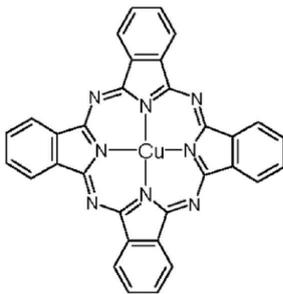
[0152] 실험결과, 0.9mA에서 730cd/m<sup>2</sup>(5.8V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.138, y = 0.200를 나타내었다.

[0153] 비교예1

[0154] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이 1X10<sup>-6</sup> torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD 를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식3-5로 표시된 Alq3를 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

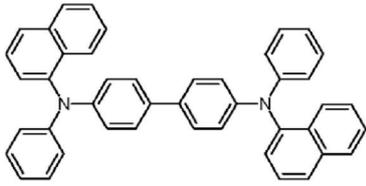
[0155] 실험결과, 0.9mA에서 655cd/m<sup>2</sup>(6.4V)를 나타내었으며 이때 CIE x = 0.136, y = 0.188를 나타내었다.

[0156] 화학식3-1



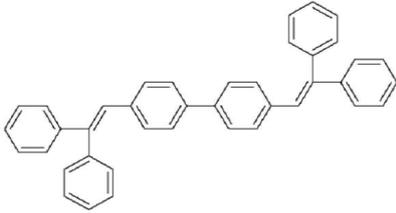
[0157]

[0158] 화학식3-2



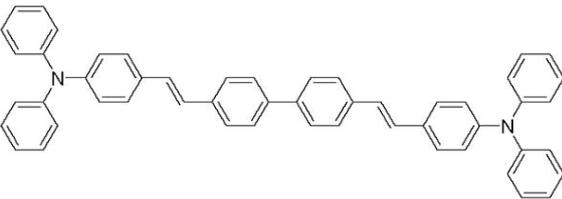
[0159]

[0160] 화학식3-3



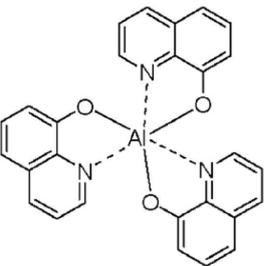
[0161]

[0162] 화학식3-4



[0163]

[0164] 화학식3-5



[0165]

[0166] 상술한 실험예1 내지 실험예4와 비교예1의 비교결과를 아래 표1에 나타내었다. 여기서 전압의 단위는 V, 전류의 단위는 mA, 휘도의 단위는  $\text{cd/m}^2$ , 전류효율의 단위는  $\text{cd/A}$ , 전력효율의 단위는  $\text{lm/W}$ 이다.

[0167] 표1

[0168]

	전압	전류	휘도	전류효율	전력효율	CIE(X)	CIE(Y)
실험예1	5.4	0.9	779	7.8	4.53	0.136	0.189
실험예2	5.5	0.9	765	7.6	4.34	0.132	0.180
실험예3	5.4	0.9	755	7.5	4.36	0.135	0.190
실험예4	5.8	0.9	730	7.3	3.95	0.138	0.200
비교예1	6.7	0.9	526	5.26	2.47	0.136	0.188

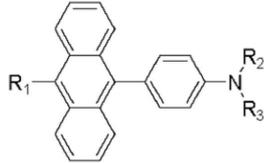
[0169]

표1에서 에 나타낸 실험예1 내지 실험예4의 실험결과에 의해 알 수 있는 바와같이, 본 발명의 제 1 실시예에 의한 전자 수송-주입 물질은 발광효율이 향상된다. 또한, 발광 수명 역시 향상된다. 따라서, 본 발명의 전자 수송-주입 물질을 유기전계발광다이오드의 전자수송층 및/또는 전자주입층으로 이용하면, 발광효율이 향상되어, 이를 이용한 유기전계발광소자는 저전력구동이 가능하므로 소비전력을 줄일 수 있다. 또한, 유기발광다이오드의 발광수명이 향상되어, 제품 수명이 연장된 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.

[0170] -제 2 실시예-

[0171] 본 발명의 제 2 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질은 안트라센의 일 측에 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹이 도입되고, 타측에는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹으로 치환된 암모늄기가 페닐기를 개재한 상태로 도입되는 비대칭적 구조를 가져, 발광효율 및 발광 수명 등을 향상시키는 것을 특징으로 하며, 하기 화학식4로 표시된다.

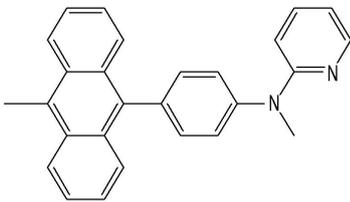
[0172] 화학식4



[0173]

[0174] 여기서, 상기 R1 내지 R3는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족에서 선택되고, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹에서 선택된다.

[0175] 또한, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나인 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹은 피리딜이며 아래와 같이 결합된다.



[0176]

[0177] 이와 같이 N=C=N의 구조를 갖도록 치환된 피리딜에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 강해지며, 이에 의해 본 발명에 의한 전자 수송-주입 물질은 전자 수송 및 주입 특성이 향상되어 발광효율이 향상되는 것이 특징이다.

[0178] 또한, 비대칭적 구조를 가지기 때문에, 결정화가 잘 이루어지지 않게 되고, 이러한 비정질(amorphous)적 특성에 의해 양호한 막 형성 특성을 갖는다.

[0179] 또한, 안트라센과 암모늄기 사이에 페닐기(벤젠고리)가 도입됨으로써, 이에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 더욱 향상되며 또한 입체장애 효과에 의해 수명이 향상되는 장점을 갖는다.

[0180] 그리고, 청색 발광패턴 발광특성은 전자수송물질층의 특성에 매우 민감하게 반응하는데, 벤젠고리의 도입에 의해 딥블루(deep blue) 색상 구현이 가능하다.

[0181] 상기 방향족 그룹은 페닐(phenyl), 바이페닐(biphenyl), 나프틸(naphthyl), 페니스렌닐(phenanthrenyl), 터페닐(terphenyl)을 포함하고, 상기 이헥고리 그룹은 피리딜(pyridyl), 바이피리딜(bipyridyl), 페닐피리딜(phenylpyridyl), 피리딜페닐

[0182] (pyridylphenyl), 터피리딜(terpyridyl), 퀴놀리닐(quinolinyl), 아이소퀴놀리닐(isoquinolinyl), 페녹살리닐(phenoxalanyl),

[0183] 퀴녹살리닐(quinoxalanyl)을 포함하며, 상기 지방족 그룹은 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 아이소프로필(isopropyl), 부틸(butyl), tert-부틸

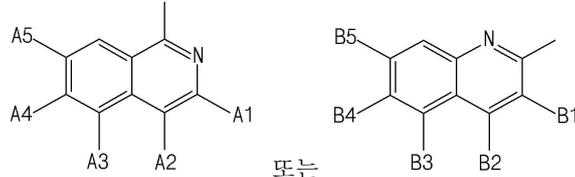
[0184] (tert-butyl)을 포함한다.

[0185] 상기 R1, R2, R3가 치환된 경우, R1, R2, R3의 치환기는 아릴(aryl), 알킬(alkyl), 알콕시(alkoxy), 알릴아미

노(allylamino),

[0186] 알킬아미노(alkylamino), 아미노(amino), 할로젠(halogen), 시아노(cyano) 중 적어도 어느 하나에서 선택될 수 있다.

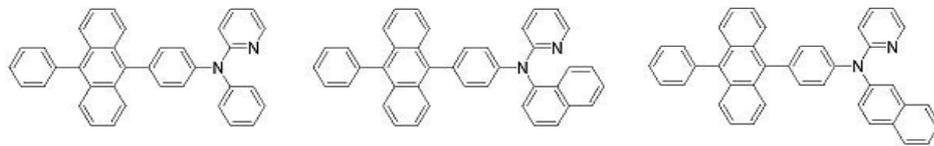
[0187] 예를 들어, R1, R2, R3 각각의 치환기는 메틸(methyl), 에틸(ethyl), 프로필(propyl), 이소프로필(isopropyl), 부틸(t-butyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 트리메틸실릴(trimethylsilyl), 불소, 염소 중 적어도 어느 하나에서 선택된다.



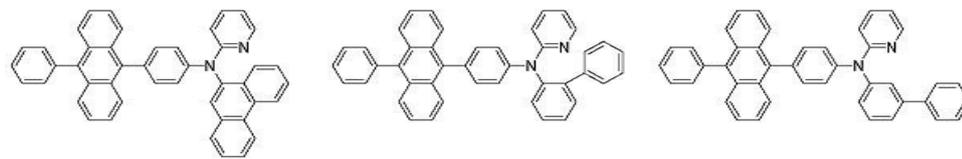
[0188] 또한, 상기 R1, R2, R3 각각이 또는 와 같이 치환된 나프틸인 경우, A1 내지 A5 중 적어도 어느 하나와, B1 내지 B5 중 적어도 어느 하나는 메틸(methyl)기에서 선택된다. 이와 같이 적어도 하나의 메틸기가 치환된 나프틸인 경우, 발광효율 및 발광수명이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0189] 예를 들어, 상기 화학식4로 표시된 본 발명의 제 2 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질은 하기 화학식5에 표시된 다수의 물질 중 어느 하나일 수 있다. 설명의 편의를 위해, 각 물질에 B-01 부터 B-216의 번호를 부여하였다.

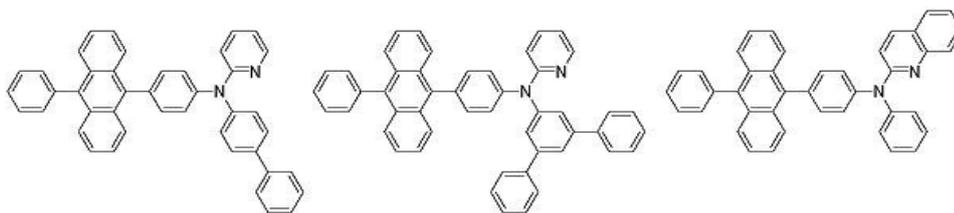
[0190] 화학식5



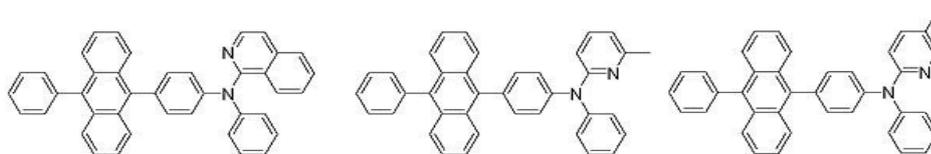
[0191]



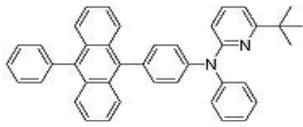
[0192]



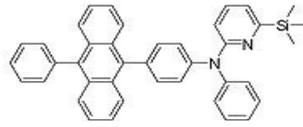
[0193]



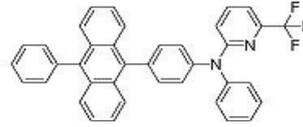
[0194]



B-13

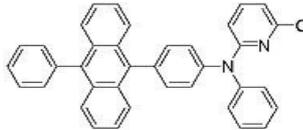


B-14

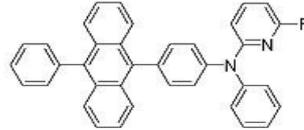


B-15

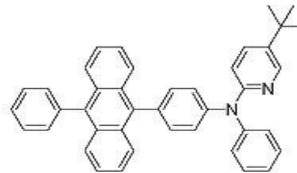
[0195]



B-16

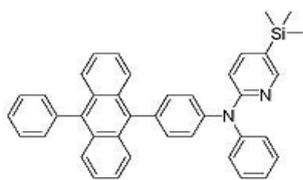


B-17

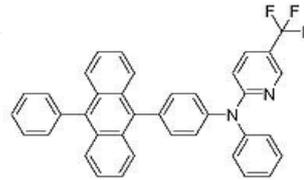


B-18

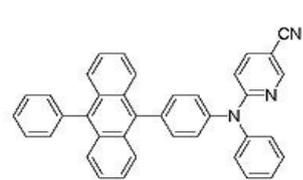
[0196]



B-19

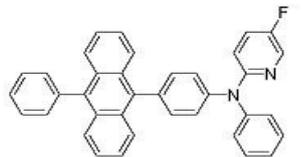


B-20

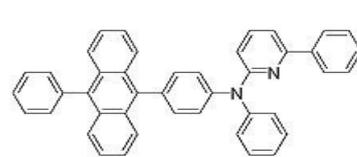


B-21

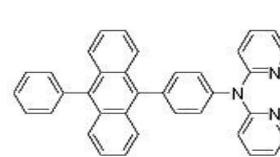
[0197]



B-22

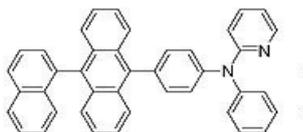


B-23

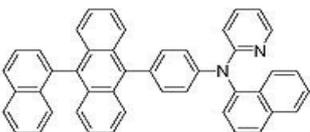


B-24

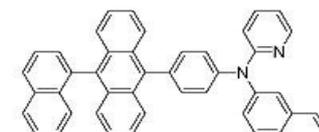
[0198]



B-25

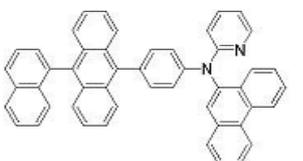


B-26

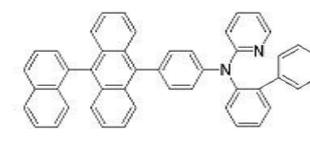


B-27

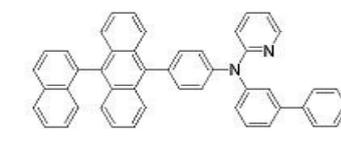
[0199]



B-28

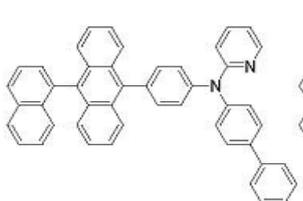


B-29

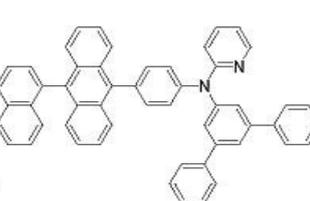


B-30

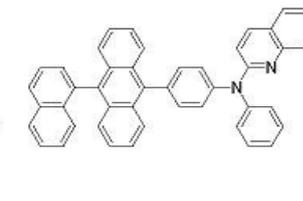
[0200]



B-31

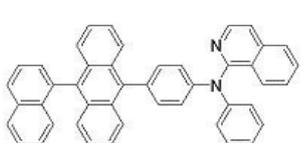


B-32

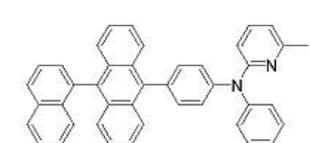


B-33

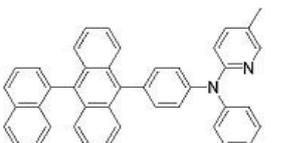
[0201]



B-34

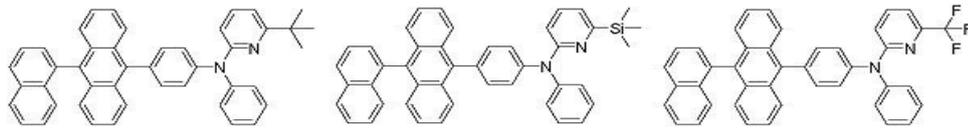


B-35



B-36

[0202]

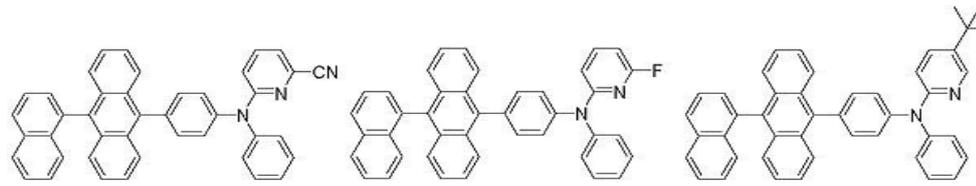


B-37

B-38

B-39

[0203]

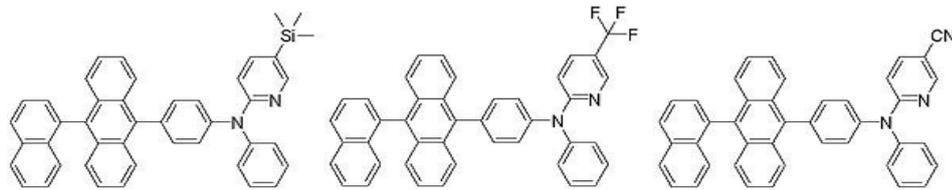


B-40

B-41

B-42

[0204]

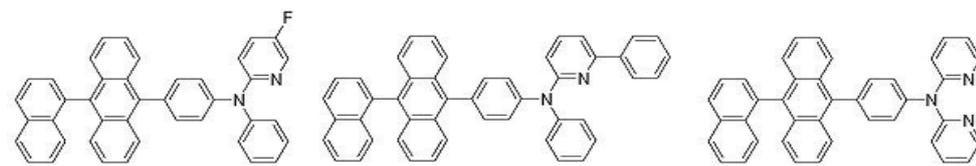


B-43

B-44

B-45

[0205]

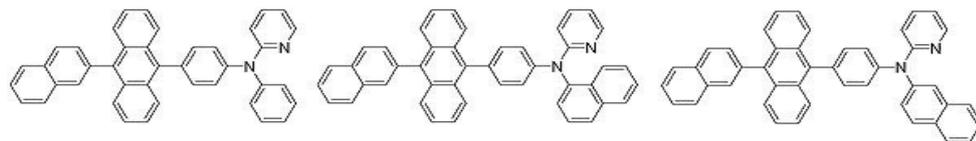


B-46

B-47

B-48

[0206]

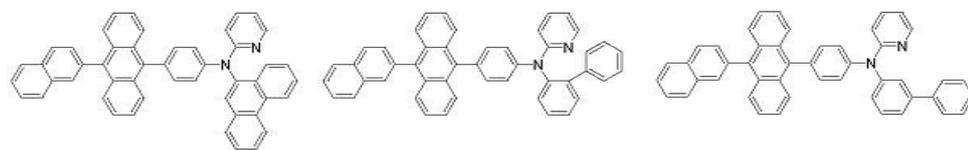


B-49

B-50

B-51

[0207]

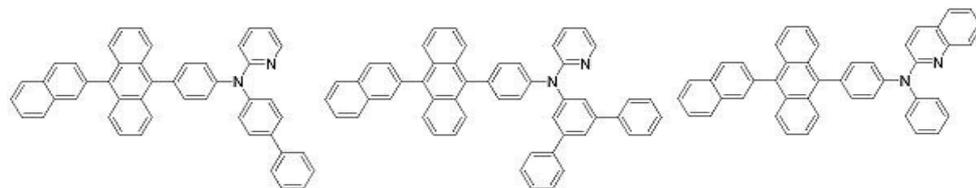


B-52

B-53

B-54

[0208]

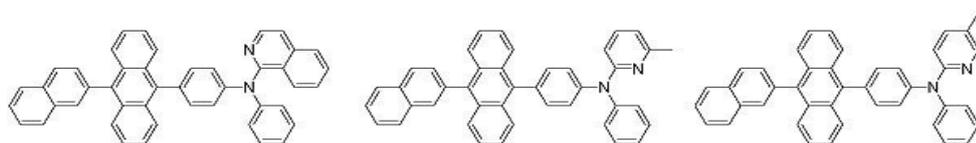


B-55

B-56

B-57

[0209]

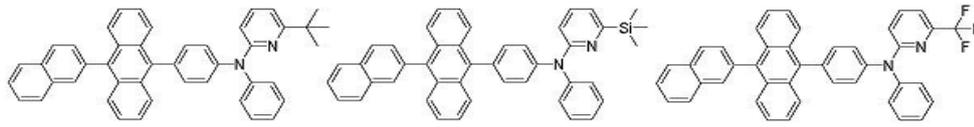


B-58

B-59

B-60

[0210]

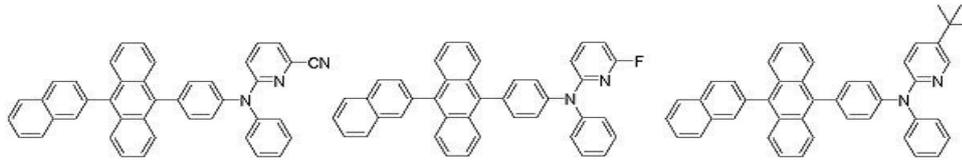


[0211]

B-61

B-62

B-63

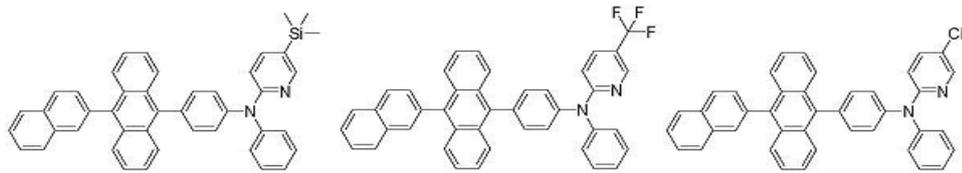


[0212]

B-64

B-65

B-66

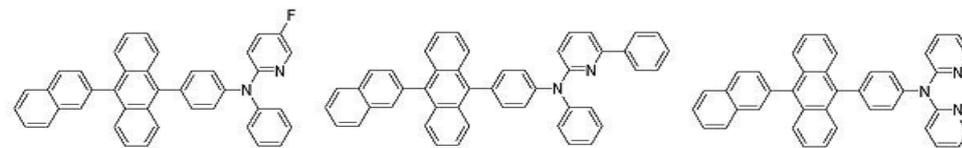


[0213]

B-67

B-68

B-69

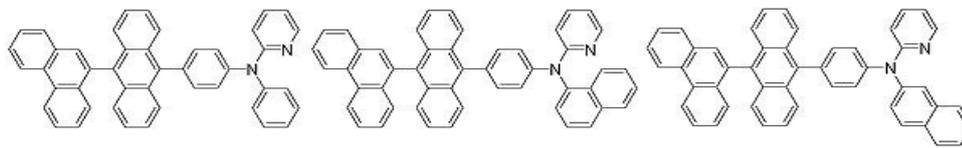


[0214]

B-70

B-71

B-72

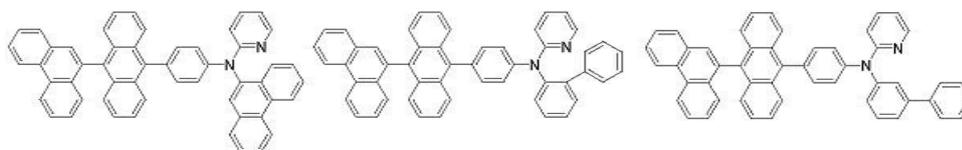


[0215]

B-73

B-74

B-75

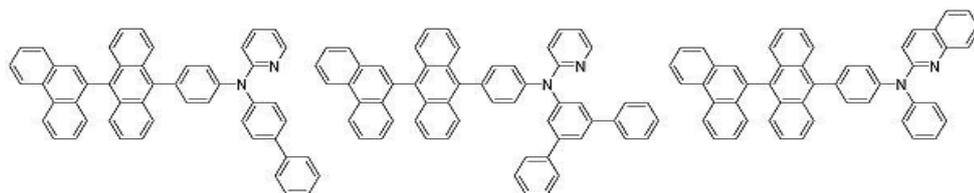


[0216]

B-76

B-77

B-78

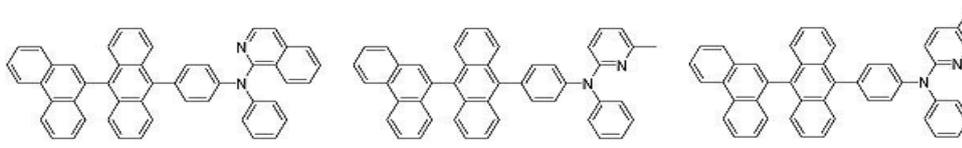


[0217]

B-79

B-80

B-81

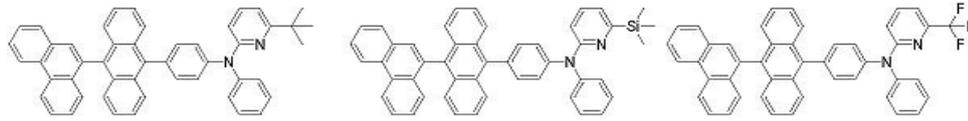


[0218]

B-82

B-83

B-84

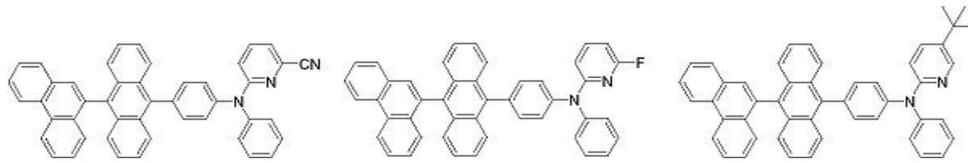


[0219]

B-85

B-86

B-87

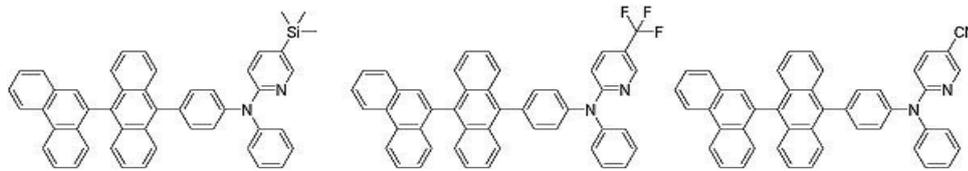


[0220]

B-88

B-89

B-90

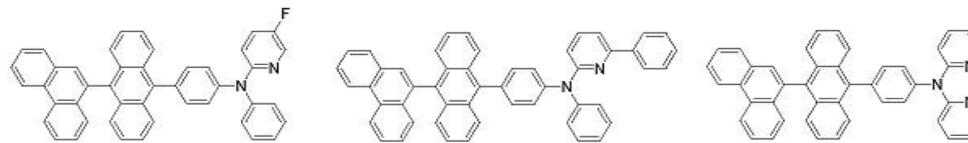


[0221]

B-91

B-92

B-93

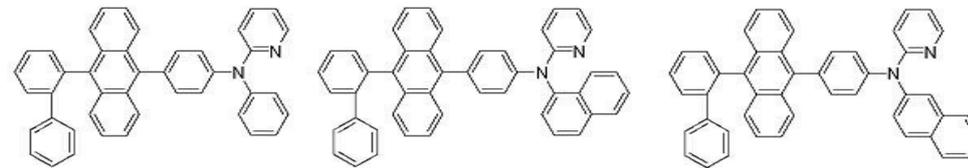


[0222]

B-94

B-95

B-96

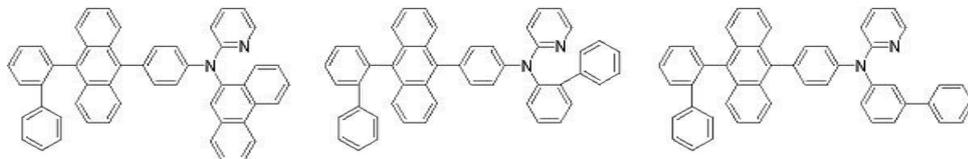


[0223]

B-97

B-98

B-99

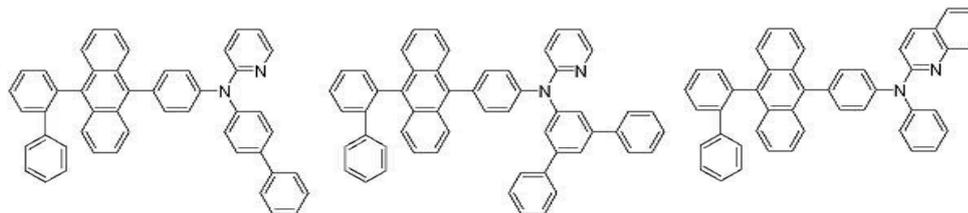


[0224]

B-100

B-101

B-102

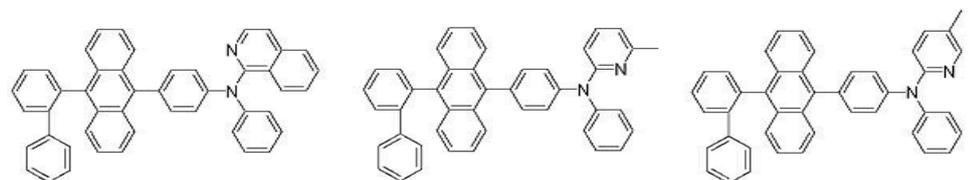


[0225]

B-103

B-104

B-105

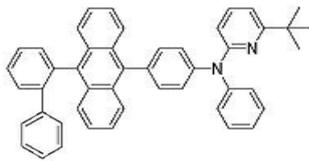


[0226]

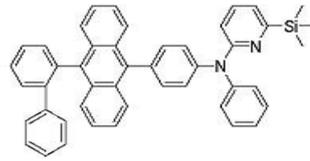
B-106

B-107

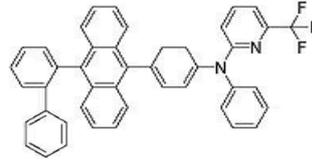
B-108



B-109

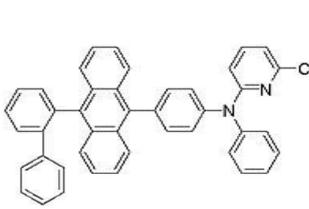


B-110

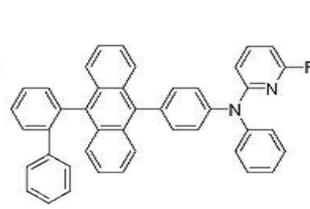


B-111

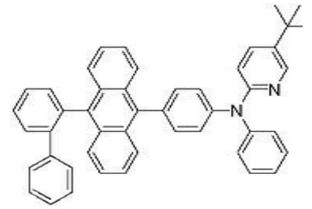
[0227]



B-112

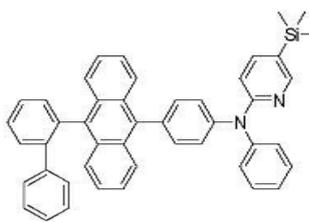


B-113

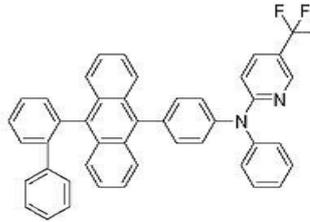


B-114

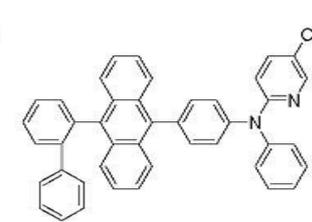
[0228]



B-115

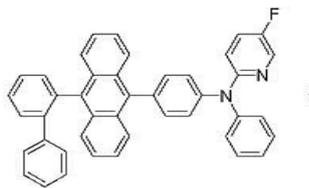


B-116

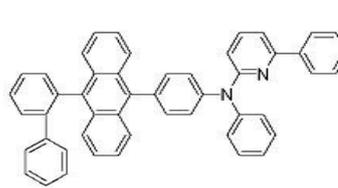


B-117

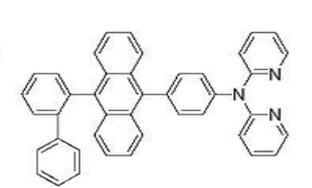
[0229]



B-118

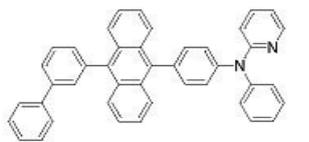


B-119

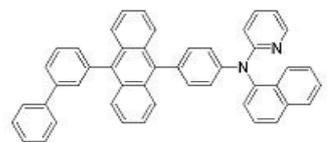


B-120

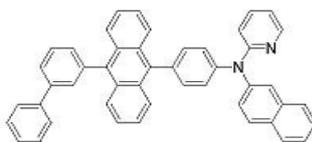
[0230]



B-121

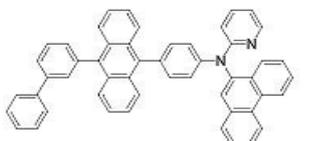


B-122

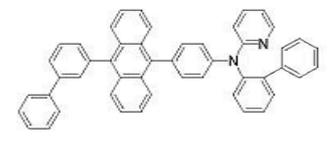


B-123

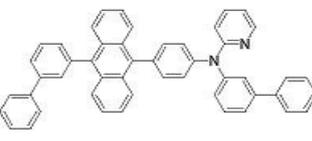
[0231]



B-124

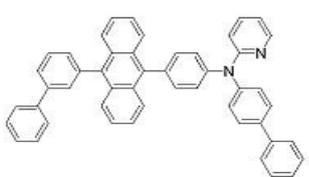


B-125

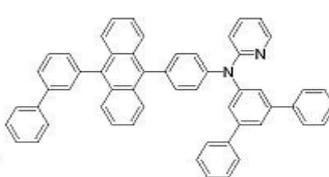


B-126

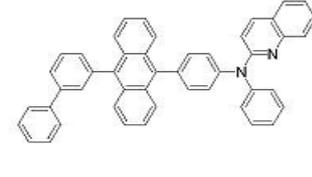
[0232]



B-127

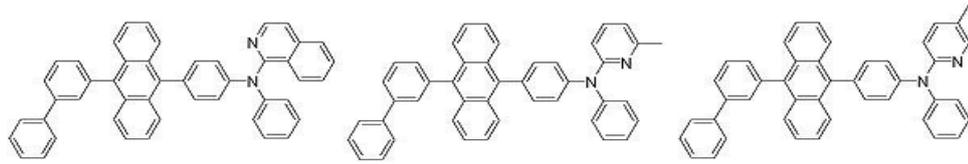


B-128



B-129

[0233]

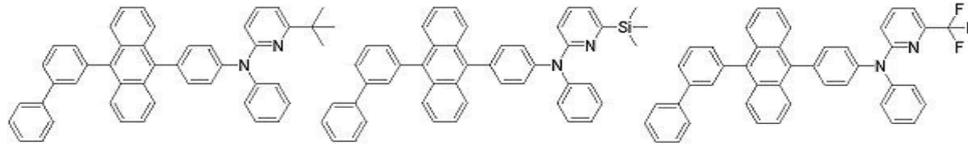


[0234]

B-130

B-131

B-132

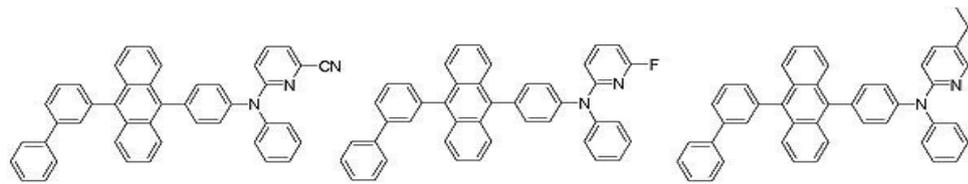


[0235]

B-133

B-134

B-135

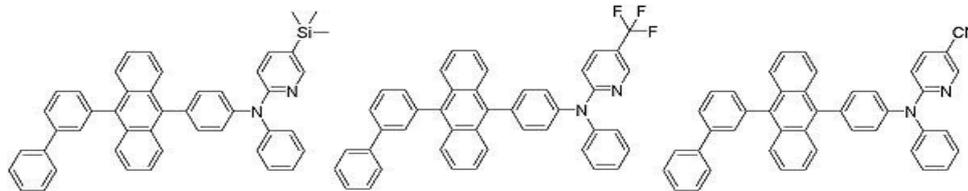


[0236]

B-136

B-137

B-138

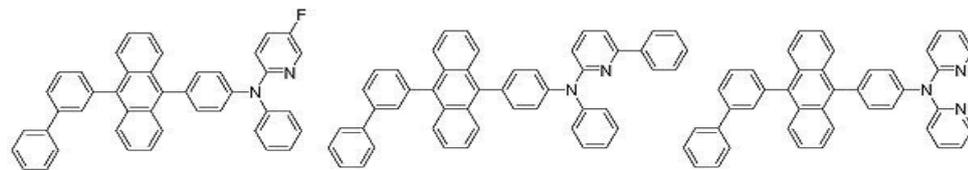


[0237]

B-139

B-140

B-141

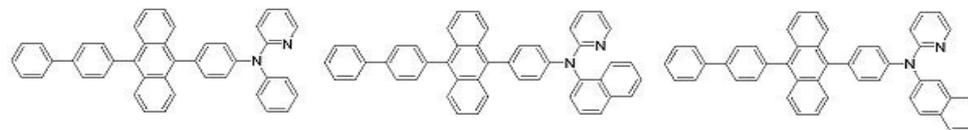


[0238]

B-142

B-143

B-144

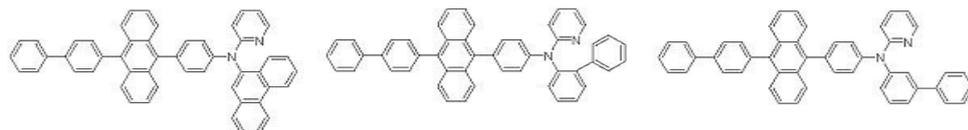


[0239]

B-145

B-146

B-147

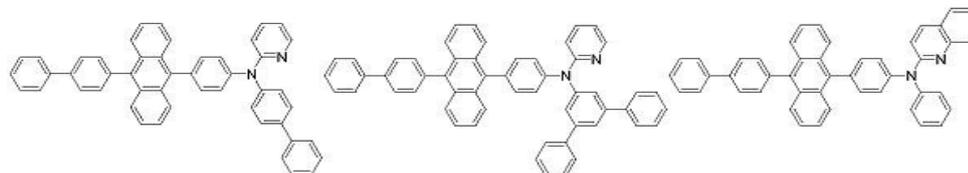


[0240]

B-148

B-149

B-150

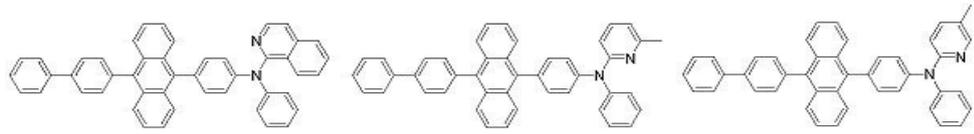


[0241]

B-151

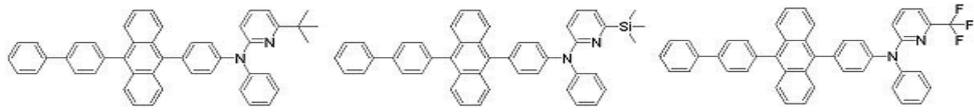
B-152

B-153



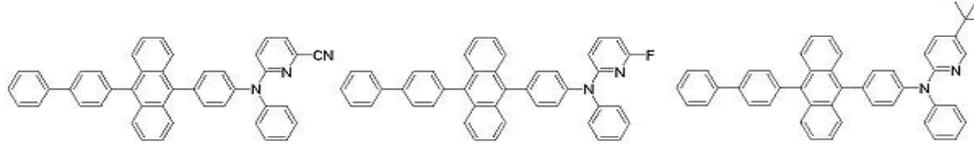
[0242]

B-154 B-155 B-156



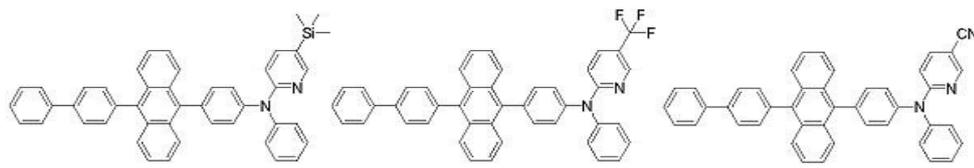
[0243]

B-157 B-158 B-159



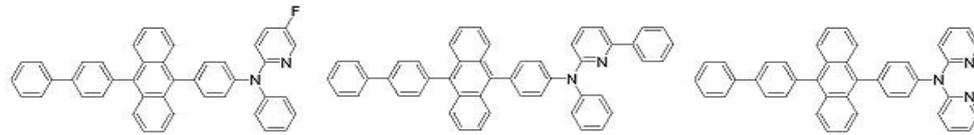
[0244]

B-160 B-161 B-162



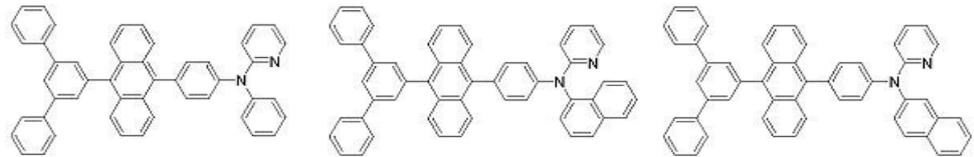
[0245]

B-163 B-164 B-165



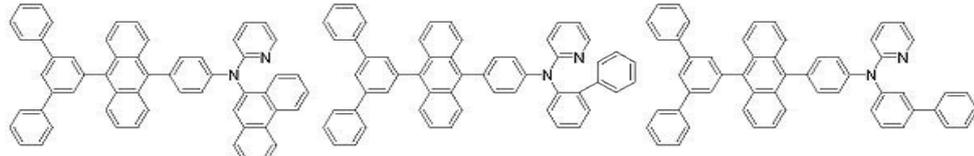
[0246]

B-166 B-167 B-168



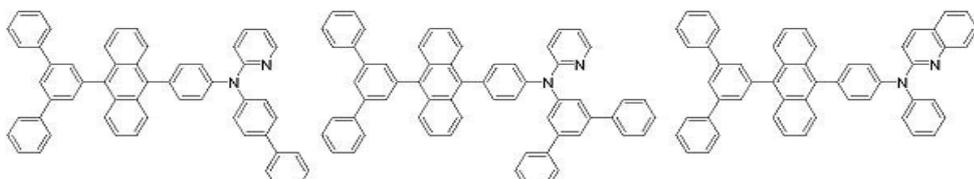
[0247]

B-169 B-170 B-171



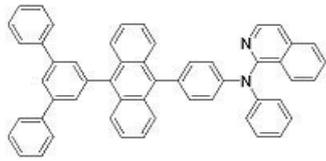
[0248]

B-172 B-173 B-174

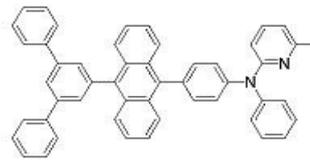


[0249]

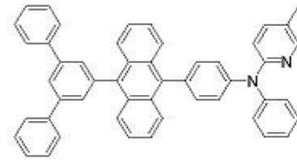
B-175 B-176 B-177



B-178

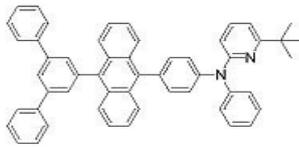


B-179

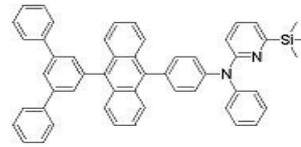


B-180

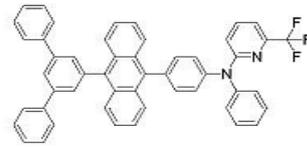
[0250]



B-181

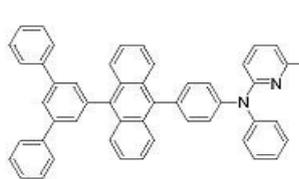


B-182

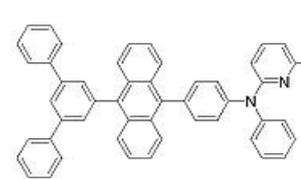


B-183

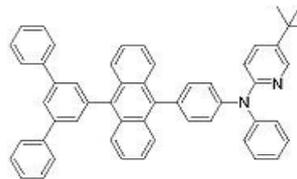
[0251]



B-184

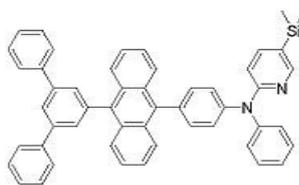


B-185

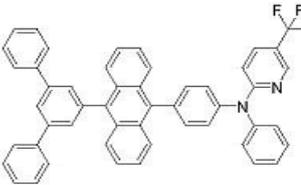


B-186

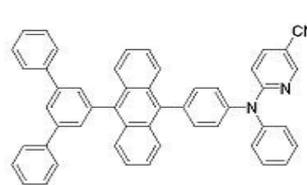
[0252]



B-187

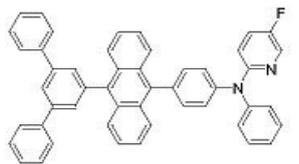


B-188

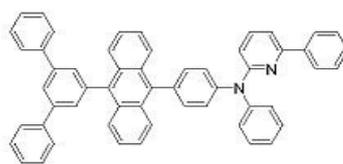


B-189

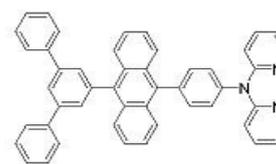
[0253]



B-190

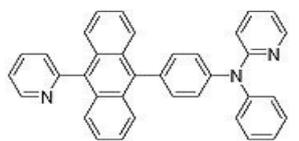


B-191

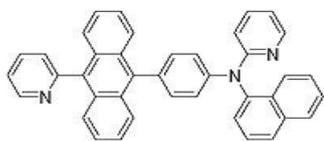


B-192

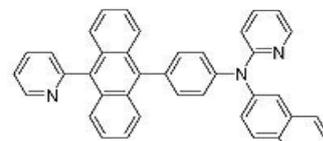
[0254]



B-193

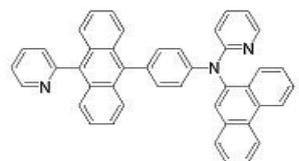


B-194

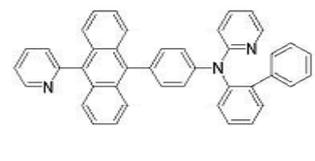


B-195

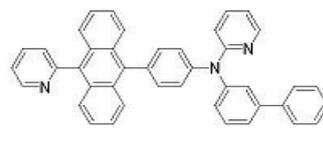
[0255]



B-196

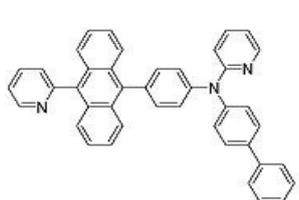


B-197

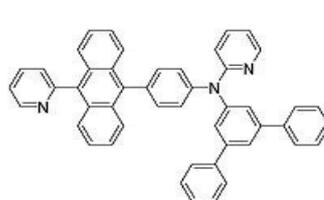


B-198

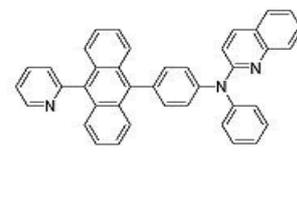
[0256]



B-199

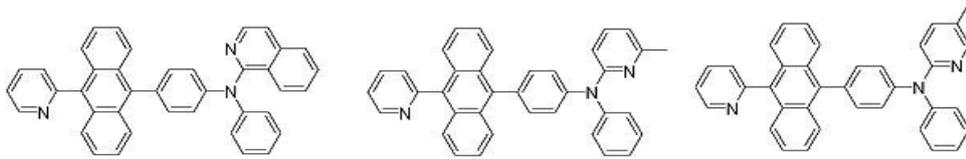


B-200

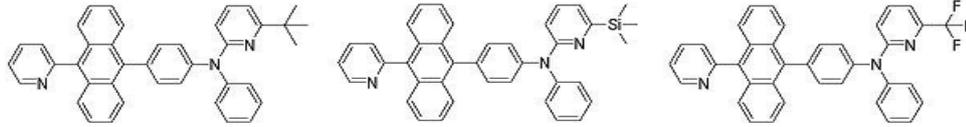


B-201

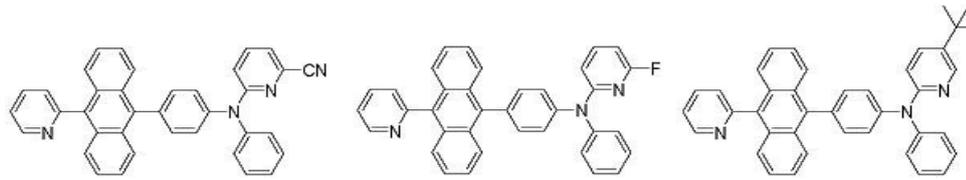
[0257]



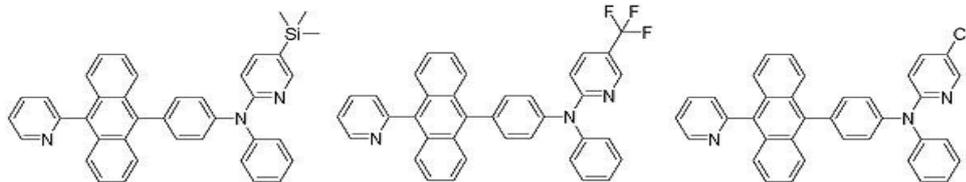
[0258] B-202 B-203 B-204



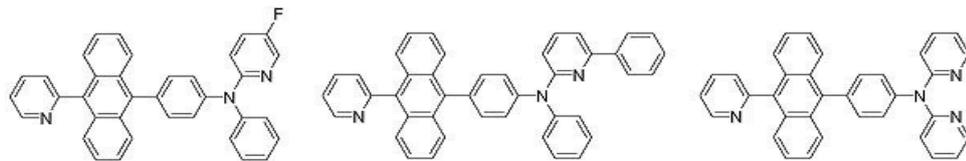
[0259] B-205 B-206 B-207



[0260] B-208 B-209 B-210



[0261] B-211 B-212 B-213



[0262] B-214 B-215 B-216

[0263] 상술한 바와 같이, 상기 화학식4의 전자 수송-주입 물질은 안트라센의 일 측에 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹이 도입되고, 타측에는 치환 또는 비치환된 방향족 그룹, 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹, 치환 또는 비치환된 지방족 그룹으로 치환된 암모늄기가 페닐기를 개재한 상태로 도입되는 비대칭적 구조를 가져, 발광효율 및 발광 수명 등을 향상시키는 것을 특징으로 한다.

[0264] 또한, 상기 R2 및 R3 중 적어도 어느 하나인 치환 또는 비치환된 이헥고리 그룹은 피리딜이며,  $N \equiv C \equiv N$ 의 구조를 갖도록 치환된 피리딜에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 강해지며, 이에 의해 본 발명에 의한 전자 수송-주입 물질은 전자 수송 및 주입 특성이 향상되어 발광효율이 더욱 향상되는 것이 특징이다.

[0265] 또한, 안트라센과 암모늄기 사이에 페닐기(벤젠고리)가 도입됨으로써, 이에 의해 전자를 끌어들이는 특성이 더욱 향상되며 또한 입체장애 효과에 의해 수명이 향상되는 장점을 갖는다. 그리고, 청색 발광패턴 발광특성은 전자수송물질층의 특성에 매우 민감하게 반응하는데, 벤젠고리의 도입에 의해 딥블루(deep blue) 색상 구현이 가능하다.

[0266] 이하에서는, 본 발명에 따른 유기전계발광소자용 전자 수송-주입 물질 중, 상기 화학식5에서 B-25로 표시된 물

질인 [9-(1-나프틸)-10-페닐-(페닐-2-피리딜)아민]안트라센

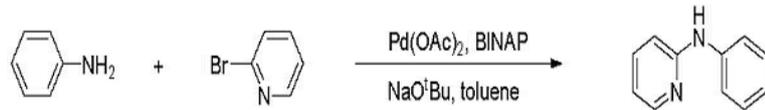
([9-(1-naphthyl)-10-phenyl-(phenyl-2-pyridyl)amin]anthracene)을 예로 들어, 본 발명의 제 2 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질의 합성예를 설명한다.

[0267] 합성예

[0268] (1) 페닐-2-피리딜아민 (phenyl-2-pyridylamine)의 합성

[0269] 상기 페닐-2-피리딜아민은 아래와 같은 반응식4에 의해 합성된다.

[0270] 반응식4



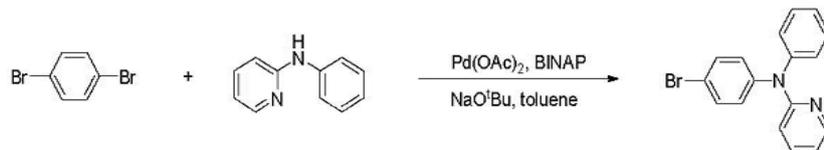
[0271]

[0272] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 아닐린 (aniline) (10g, 0.1mol), 2-브로모피리딘 (2-bromopyridine) (17g, 0.1mol), 팔라듐 아세테이트 (palladium acetate) (0.08g, 0.32mmol), BINAP (2,2'-비스(디페닐포스포노)-1,1'-바이나프틸, [2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]) (0.26g, 0.42mmol), NaOtBu (15.2g, 0.16mol)를 100 mL의 톨루엔(toluene)에 녹인 후 12시간 환류(reflux)시킨다. 반응 종결 후, 실온으로 냉각시키고 톨루엔을 증발(evaporating)시킨다. 30 mL의 메탄올(methanol)을 첨가시켜 생성된 결정을 여과한다. 다음, 메틸렌클로라이드(Methylene chloride)와 메탄올을 사용하여 재결정시켜 페닐-2-피리딜아민 (12.6g, yield:70%)을 얻었다.

[0273] (2) 4-브로모페닐(페닐-2-피리딜)아민 (4-bromophenyl(phenyl-2-pyridyl)amine)의 합성

[0274] 상기 4-브로모페닐(페닐-2-피리딜)아민은 아래와 같은 반응식5에 의해 제조된다.

[0275] 반응식5



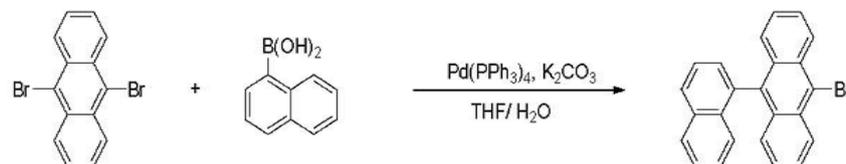
[0276]

[0277] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-브로모벤젠(1,4-dibromobenzene) (10g, 0.04mol), 페닐-2-피리딜아민(phenyl-2-pyridylamine) (7.2g, 0.04mol), 팔라듐아세테이트(palladium acetate) (0.18g, 0.8mmol), BINAP([2,2'-bis(diphenylphosphino)1,1'-binaphthyl]) (0.7g, 1.2mmol), NaOtBu(1.2g, 0.13mol)를 80 mL의 톨루엔에 녹인 후 12시간 환류시킨다.. 반응 종결 후, 실온으로 냉각시킨 후, 톨루엔을 증발시킨다. 다음, 20 mL의 메탄올을 첨가시켜 생성된 결정을 여과한 후, 메틸렌클로라이드와 메탄올을 사용하여 재결정시켜 4-브로모페닐(페닐-2-피리딜)아민 (9.6g, yield:70%)을 얻었다.

[0278] (3) 9-브로모-10-(1-나프틸)안트라센 (9-bromo-10-(1-naphthyl)anthracene) 의 합성

[0279] 상기 9-브로모-10-(1-나프틸)안트라센은 하기 반응식6에 의해 얻어진다.

[0280] 반응식6



[0281]

[0282] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 9,10-디브로모안트라센 (9,10-dibromoanthracene) (5.0g, 14.9mmol),

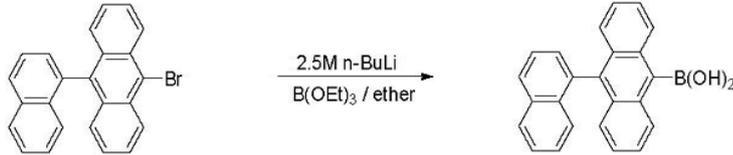
1-나프틸-브롬산 (2.6g, 14.9mmol),

[0283] Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.5g, 0.4mmol), 100mL의 2M-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/THF(1:1)를 넣고 12시간 동안 환류시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 추출하고 용매를 증발시킨 후, 실리카겔 여과를 통해 정제하여 9-브로모-10-(1-나프틸)안트라센 (4.0g, yield :70%)을 얻었다.

[0284] (4) 9-(1-나프틸)-10-안트라센브롬산 (9-(1-naphthyl)-10-anthraceneboronic acid)의 합성

[0285] 상기 9-(1-나프틸)-10-안트라센브롬산은 하기 반응식7에 의해 얻어진다.

[0286] 반응식7



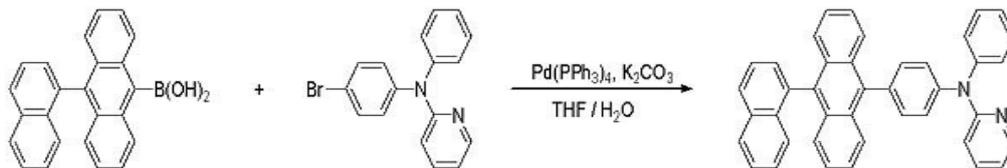
[0287]

[0288] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 9-브로모-10-(1-나프틸)안트라센 (4g, 0.01mol)과 80mL의 에테르(ether)를 넣고 교반(stirring)시킨다. 건조-아이스 배스(Dry-ice bath)를 이용하여 -78℃로 냉각시킨 다음, 2.5M n-BuLi(4.6mL, 0.01mol)를 천천히 떨어뜨리고, 상온에서 1시간 동안 교반시킨다. 다시 dry-ice bath를 이용하여 -78℃로 냉각시킨 다음, 트리에틸붕산염(triethylborate) (2.3g, 0.017mol)를 천천히 떨어뜨리고 상온에서 4시간 동안 교반시킨다. 이후, 100mL의 2N HCl를 넣고 급냉각(quenching)한 다음, 용매를 증발시킨다.. 생성된 결정을 여과하고, 증류수와 헥산으로 3-4회 세정하여 9-(1-나프틸)-10-안트라센브롬산 (2.5g, yield :70%)을 얻었다.

[0289] (5) 9-(1-나프틸)-10-(페닐-2-피리딜)안트라센의 합성

[0290] 상기 9-(1-나프틸)-10-(페닐-2-피리딜)안트라센은 하기 반응식8에 의해 얻어진다.

[0291] 반응식8



[0292]

[0293] 구체적으로, 2구 둥근 바닥 플라스크에 9-(1-나프틸)-10-안트라센브롬산

[0294] (2g, 5.7mmol), 4-브로모페닐(페닐-2-피리딜)아민 (1.9g, 5.7mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.2g, 0.17mmol), 80mL의 2M-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/THF(1:1)를 넣고

[0295] 12시간 동안 환류시킨다. 실온으로 냉각시킨 후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 추출하고 용매를 증발시킨 후, 실리카겔 여과를 통해 정제하여 9-(1-나프틸)-10-(페닐-2-피리딜)안트라센 (1.9g, yield :60%)을 얻었다.

[0296] 이하, 상기한 본 발명의 제 2 실시예에 따른 전자 수송-주입 물질을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 실험예5 내지 실험예8과, 종래의 전자 수송층을 이용하여 유기전계발광소자를 제작하는 비교예2을 통해, 본 발명에 제 2 실시예에 의한 전자 수송-주입 물질 및 이를 이용한 유기전계발광소자의 성능을 비교 설명한다.

[0297] 아래 실험예5 내지 실험예8에서는 불화리튬(LiF)를 이용하여 별도의 전자 주입층을 형성하였으나, 이와 달리 본 발명의 전자 수송-주입층을 이용하여 전자수송층과 전자주입층의 역할을 겸할 수 있다.

[0298] 실험예5

[0299] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기

관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이  $1 \times 10^{-6}$  torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식5에서 B-01로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, 알루미늄(Al)을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0300] 실험결과, 0.9mA에서  $730 \text{cd/m}^2$  (5.6V)를 나타내었으며 이때 CIE  $x = 0.136$ ,  $y = 0.190$ 을 나타내었다.

[0301] 실험예6

[0302] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이  $1 \times 10^{-6}$  torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식5에서 B-12로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0303] 실험결과, 0.9mA에서  $690 \text{cd/m}^2$  (5.8V)를 나타내었으며 이때 CIE  $x = 0.138$ ,  $y = 0.200$ 를 나타내었다.

[0304] 실험예7

[0305] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이  $1 \times 10^{-6}$  torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식5에서 B-13으로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0306] 실험결과,  $710 \text{cd/m}^2$  (5.7V)를 나타내었으며 이때 CIE  $x = 0.136$ ,  $y = 0.189$ 를 나타내었다.

[0307] 실험예8

[0308] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이  $1 \times 10^{-6}$  torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식5에서 B-14로 표시된 물질을 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0309] 실험결과, 0.9mA에서  $706 \text{cd/m}^2$  (5.7V)를 나타내었으며 이때 CIE  $x = 0.137$ ,  $y = 0.192$ 를 나타내었다.

[0310] 비교예2

[0311] 기관 상에 인듐-틴-옥사이드(ITO)층의 발광 면적이 3mm X 3mm 크기가 되도록 패터닝한 후 세정하였다. 상기 기관을 진공 챔버에 장착한 후 공정압력이  $1 \times 10^{-6}$  torr가 되도록하고 기관 상의 인듐-틴-옥사이드(ITO)층 상에 하기 화학식3-1로 표시된 CuPC를 약 650Å, 하기 화학식3-2로 표시된 NPD를 약 400Å, 하기 화학식3-3으로 표시된 DPBVi에 하기 화학식 3-4로 표시된 물질을 도펀트로 약 1% 첨가하여 약 200Å, 상기 화학식3-5로 표시된 Alq3를 약 350Å, LiF를 약 5Å, Al을 약 1000Å의 두께로 순차 적층하였다.

[0312] 실험결과, 0.9mA에서  $655 \text{cd/m}^2$  (6.4V)를 나타내었으며 이때 CIE  $x = 0.136$ ,  $y = 0.188$ 를 나타내었다.

[0313] 상술한 실험예5 내지 실험예8과 비교예2의 비교결과를 아래 표2에 나타내었다. 여기서 전압의 단위는 V, 전류

의 단위는 mA, 휘도의 단위는  $cd/m^2$ , 전류효율의 단위는  $cd/A$ , 전력효율의 단위는  $lm/W$ 이다.

[0314] 표2

[0315]

	전압	전류	휘도	전류효율	전력효율	CIE(X)	CIE(Y)
실험예5	5.6	0.9	721	7.2	4.03	0.136	0.190
실험예6	5.8	0.9	690	6.9	3.73	0.138	0.200
실험예7	5.7	0.9	710	7.1	3.91	0.136	0.189
실험예8	5.7	0.9	706	7.0	3.86	0.137	0.192
비교예2	6.7	0.9	526	5.26	2.47	0.136	0.188

[0316]

표2에서 에 나타난 실험예5 내지 실험예8의 실험결과에 의해 알 수 있는 바와같이, 본 발명의 제 2 실시예에 의한 전자 수송-주입 물질은 발광효율이 향상된다. 또한, 발광 수명 역시 향상된다. 따라서, 본 발명의 전자 수송-주입 물질을 유기전계발광다이오드의 전자수송층 및/또는 전자주입층으로 이용하면, 발광효율이 향상되어, 이를 이용한 유기전계발광소자는 저전력구동이 가능하므로 소비전력을 줄일 수 있다. 또한, 유기발광다이오드의 발광수명이 향상되어, 제품 수명이 연장된 유기전계발광소자를 제공할 수 있다.

[0317]

상기한 전자 수송-주입 물질을 포함하여 이루어지는 유기전계발광소자의 유기발광다이오드에 대한 일 실시예를 도 2에 도시하였다.

[0318]

도시한 바와 같이, 유기전계발광소자는 서로 마주보는 제 1 및 제 2 기판(미도시)과, 상기 제 1 및 제 2 기판(미도시) 사이에 형성되어 있는 유기발광다이오드(E)를 포함한다.

[0319]

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

[0320]

상기 제 1 전극(110)은 일함수 값이 비교적 높은 물질, 예를 들어, 인듐-틴-옥사이드(ITO)로 이루어지며, 상기 제 2 전극(130)은 일함수 값이 비교적 낮은 물질, 예를 들어, 알루미늄(Al) 또는 알루미늄 합금(AlNd)로 이루어진다. 또한, 상기 유기발광층(130)은 적색, 녹색, 청색은 유기발광패턴으로 이루어진다.

[0321]

상기 유기발광층(130)은 발광효율을 극대화하기 위해, 다중층 구조 즉, 제 1 전극(110)으로부터 순차적으로 정공수송층(hole transporting layer; HTL) (122), 정공주입층(hole injection layer; HIL) (124), 발광물질층(emitting material layer; EML) (126), 및 전자 수송-주입층(128)으로 이루어진다.

[0322]

여기서, 상기 전자 수송-주입층(128)은 상기 화학식2 및 화학식5에 표시되는 다수의 물질 중 어느 하나로 이루어진다.

[0323]

한편, 상기 전자 수송-주입층(128)과 상기 제 2 전극(130) 사이에는 별도의 전자주입층(미도시)이 형성될 수도 있다.

[0324]

상기 정공수송층(122)은 CuPC와 같은 물질로, 정공주입층(124)은 NPD와 같은 물질로 이루어지고, 상기 별도의 전자주입층(미도시)은 LiF로 이루어질 수 있다.

[0325]

이와 같은 구성에 의해, 본 발명의 유기전계발광소자는 고색순도, 고휘도의 영상을 구현할 수 있고, 또한 발광효율이 향상되어 저전력구동이 가능하여 소모전력이 감소되며, 수명이 향상되는 장점을 갖는다.

[0326]

상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0327]

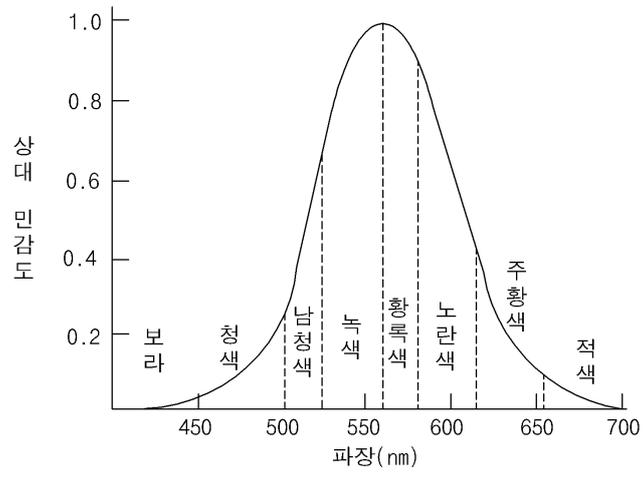
도 1은 유기전계발광소자의 색순도와 시감도(상대 민감도)의 관계를 보여주는 그래프이다.

[0328]

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 유기전계발광소자의 유기발광다이오드에 대한 개략적인 단면도이다.

도면

도면1



도면2

