



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월14일
(11) 등록번호 10-2339316
(24) 등록일자 2021년12월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C07F 9/53 (2006.01)
C07F 9/572 (2006.01) C07F 9/64 (2006.01)
C07F 9/655 (2006.01) C07F 9/6558 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 51/5076 (2013.01)
C07F 9/5329 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7020171
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월23일
심사청구일자 2019년12월04일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월22일
- (65) 공개번호 10-2016-0102529
- (43) 공개일자 2016년08월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/079191
- (87) 국제공개번호 WO 2015/097232
국제공개일자 2015년07월02일
- (30) 우선권주장
13199413.9 2013년12월23일
유럽특허청(EPO)(EP)
14171326.3 2014년06월05일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2006073581 A*
KR1020130116003 A*
WO2013026515 A1*
WO2013079678 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
노발레드 게엠베하
독일 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9 (우:01099)
- (72) 발명자
죄르너, 미케
독일 01217 드레스덴 신켈슈트라세 8
베르너, 안스가
독일 01277 드레스덴 마이슈트라세 32
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 38 항

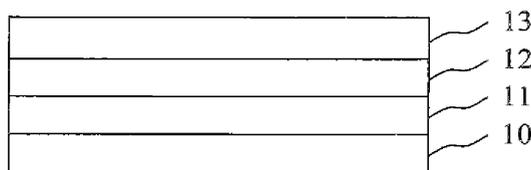
심사관 : 박광목

(54) 발명의 명칭 포스핀 옥사이드 매트릭스 및 금속 도펀트를 포함하는 n-도핑된 반도체성 물질

(57) 요약

본 발명의 n-도펀트로서 적어도 하나의 금속성 원소, 및 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 적어도 하나의 전자 수송 매트릭스 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질, 이의 제조 방법, 및 전기적으로 도핑된 반도체성 물질을 포함하는 전자 디바이스에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07F 9/5728 (2013.01)

C07F 9/64 (2013.01)

C07F 9/65522 (2013.01)

C07F 9/65527 (2013.01)

C07F 9/65583 (2013.01)

H01L 51/002 (2013.01)

H01L 51/005 (2013.01)

(72) 발명자

로제노프, 토마스

독일 01069 드레스덴 프란크룬슈트라쎄 9베

로더, 카르스텐

독일 01326 드레스덴 필니체르 란트슈트라쎄 184

비른스토크, 얀

독일 01187 드레스덴 바이로이트 슈트라쎄 21

칸즈너, 토비아스

독일 01099 드레스덴 치타우 슈트라쎄 34

덴케르, 올리히

독일 01307 드레스덴 포텐하우저슈트라쎄 111

파텔, 음라네

독일 01099 드레스덴 알라운슈트라쎄 104

브롬, 프란시스코

네덜란드 엔엘-5642 케이제트 에인트호번 피에테르
콰스트베크 3

카리스, 토마스

독일 01307 드레스덴 호프가르텐슈트라쎄 14

기르게, 카이

독일 01099 드레스덴 암 브라우하우즈 10아

양거만, 옌스

독일 오티 파프리츠 01328 드레스덴 바호비츠너 회
헨베크 1

명세서

청구범위

청구항 1

n-도펀트로서 하나 이상의 금속성 원소, 및 하나 이상의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 하나 이상의 전자 수송 매트릭스 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질(electrically doped semiconducting material)로서,

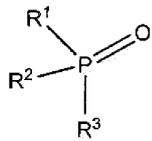
금속성 원소가 Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu 및 Mn으로부터 선택되며, 전자 수송 매트릭스 화합물이, 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정되는 경우에, 트리스(2-벤조[d]티아졸-2-일)페녹시알루미늄 보다 낮은, 그리고, N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-옥타페닐-9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 보다 높은 환원 전위를 갖는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속성 원소가 원소 형태로 포함되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 전자 수송 매트릭스 화합물이 하기 화학식 (I)에 따른 화합물인, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질:



화학식 (I),

상기 화학식 (I)에서, R¹, R² 및 R³은 독립적으로 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₃₀-사이클로알킬, C₂-C₃₀-헤테로알킬, C₆-C₃₀-아릴, C₂-C₃₀-헤테로아릴, C₁-C₃₀-알콕시, C₃-C₃₀-사이클로알킬옥시, C₆-C₃₀-아릴옥시로부터 선택되며, 여기서, 헤테로원자는 O, S 및 N 중 하나 이상으로부터 선택되고, 각 치환체 R¹, R² 및 R³은 추가 포스핀 옥사이드 기를 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 치환체 R¹, R² 및 R³ 중 하나 이상은 10개 이상의 비편재화된 전자(delocalized electron)의 컨주게이션된 시스템(conjugated system)을 포함한다.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속성 원소의 제1 이온화 전위 및 제2 이온화 전위의 총합이 25 eV 미만인, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 5

제3항에 있어서, 10개 이상의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템이 포스핀 옥사이드 기에 직접적으로 부착되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 6

제3항에 있어서, 10개 이상의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템이 스페이서 기(spacer group) A에 의해 포스핀 옥사이드 기로부터 분리되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 7

제6항에 있어서, 스페이서 기 A가 이가 6원 방향족 카보시클릭 또는 헤테로시클릭 기이고, 여기서 헤테로원자는 O, S 및 N 중 하나 이상으로부터 선택되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 8

제7항에 있어서, 스페이서 A가 페닐렌, 아진-2,4-디일, 아진-2,5-디일, 아진-2,6-디일, 1,3-디아진-2,4-디일 및 1,3-디아진-2,5-디일로부터 선택되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 9

제3항에 있어서, 10개 이상의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템이 C₁₄-C₅₀-아릴 또는 C₈-C₅₀ 헤테로아릴이고, 여기서 헤테로원자는 O, S 및 N 중 하나 이상으로부터 선택되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 10

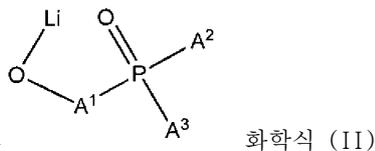
제1항에 있어서, 하나 이상의 금속 양이온 및 하나 이상의 음이온으로 이루어진 금속염 첨가제를 추가로 포함하는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 11

제10항에 있어서, 금속 양이온이 Li⁺ 또는 Mg²⁺ 인, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 12

제10항에 있어서, 금속염 첨가제가 금속 양이온에 부착된 질소 원자 및 산소 원자를 함유하는 5원, 6원, 또는 7원 고리를 포함하는 금속 착물, 및 하기 화학식 (II)에 따른 구조를 갖는 착물로부터 선택되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질:



상기 화학식 (II)에서, A¹은 방향족 고리로서 C₆-C₃₀ 아릴렌 또는 O, S 및 N으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌이며, A² 및 A³ 각각은 독립적으로 방향족 고리로서 C₆-C₃₀ 아릴 및 O, S 및 N으로부터 선택된 하나 이상의 원자를 포함하는 C₂-C₃₀ 헤테로아릴로부터 선택된다.

청구항 13

제10항에 있어서, 음이온이 포스핀 옥사이드 기로 치환된 페놀레이트, 8-하이드록시퀴놀리놀레이트 및 피라졸릴 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 14

하나 이상의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 전자 수송 매트릭스 화합물, 및 Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu 및 Mn 으로부터 선택된 금속성 원소를 감압 하에서 동시증발시키고 동시증착시키는 단계를 포함하며,

전자 수송 매트릭스 화합물이, 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정되는 경우에, 트리스(2-벤조 [d]티아졸-2-일)페녹시알루미늄 보다 낮은, 그리고, N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-옥타페닐-9,9'-스피로바이 [플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 보다 높은 환원 전위를 갖는, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 반도체 성 물질을 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 금속성 원소가 3000℃ 미만의 표준 비등점(normal boiling point)을 갖는, 반도체성 물질을 제조하는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 금속성 원소의 제1 이온화 전위 및 제2 이온화 전위의 총합이 16 eV 보다 높은, 반도체성 물질을 제조하는 방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 금속성 원소가 공기 안정한, 반도체성 물질을 제조하는 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 금속성 원소가 선형 증발 소스(linear evaporation source)로부터 증발되는, 반도체성 물질을 제조하는 방법.

청구항 19

제14항에 따른 반도체성 물질을 제조하는 방법에 의해 제조 가능한 전기적으로 도핑된 반도체성 물질.

청구항 20

캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이의 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전기적으로 도핑된 반도체성 물질을 포함하는, 전자 디바이스.

청구항 21

제20항에 있어서, 캐소드와 애노드 사이의 발광층을 추가로 포함하는, 전자 디바이스.

청구항 22

제20항에 있어서, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질이 전하 발생층, 전자 수송층, 또는 전자 주입층에 포함되는, 전자 디바이스.

청구항 23

제22항에 있어서, 전하 발생층, 전자 수송층 또는 전자 주입층이 5 nm 보다 두꺼운, 전자 디바이스.

청구항 24

제22항에 있어서, 전자 수송층이 발광층에 더욱 가까운 제1 구역, 및 캐소드에 더욱 가까운 제2 구역을 포함하며, 제1 구역 및 제2 구역의 조성이 상이한, 전자 디바이스.

청구항 25

제24항에 있어서, 제1 구역이 제1 전자 수송 매트릭스로 이루어진, 전자 디바이스.

청구항 26

제24항에 있어서, 제1 구역이 제1 전자 수송 매트릭스, 및 하나 이상의 금속 양이온 및 하나 이상의 음이온으로 이루어진 금속염 첨가제를 포함하는, 전자 디바이스.

청구항 27

제26항에 있어서, 제1 구역이 제1 전자 수송 매트릭스 및 금속염 첨가제로 이루어지며, 제2 구역이 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전기적으로 도핑된 반도체성 물질로 이루어진, 전자 디바이스.

청구항 28

제27항에 있어서, 제2 구역이 제2 전자 수송 매트릭스 및 금속성 원소로 이루어진, 전자 디바이스.

청구항 29

제25항에 있어서, 제1 구역이 50 nm 보다 얇은, 전자 디바이스.

청구항 30

제22항에 있어서, 전자 수송층 또는 전자 주입층이, 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정되는 경우에, 인접한 전자 수송층 또는 전자 주입층의 전자 수송 매트릭스 화합물에 비해 더욱 네가티브(negative)인 환원 전위를 갖는 화합물로 이루어진 발광층에 인접하여 있는, 전자 디바이스.

청구항 31

제22항에 있어서, 전자 수송층 또는 전자 주입층이 반도체성 금속 옥사이드로 이루어진 캐소드에 인접하여 있는, 전자 디바이스.

청구항 32

제31항에 있어서, 반도체성 금속 옥사이드가 인듐 주석 옥사이드인, 전자 디바이스.

청구항 33

제31항에 있어서, 캐소드가 스퍼터링(sputtering)에 의해 제조되는, 전자 디바이스.

청구항 34

제21항에 있어서, 발광층이 청색광 또는 백색광을 방출하는, 전자 디바이스.

청구항 35

제21항에 있어서, 발광층이 하나 이상의 폴리머를 포함하는, 전자 디바이스.

청구항 36

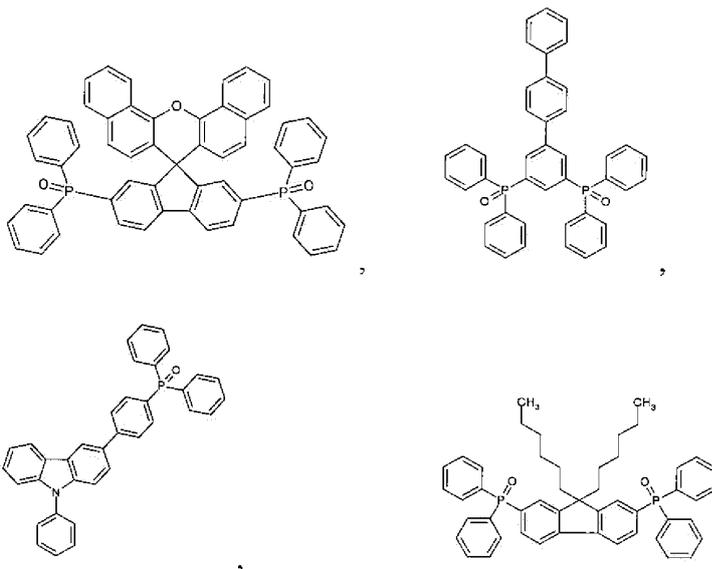
제35항에 있어서, 폴리머가 청색 발광 폴리머인, 전자 디바이스.

청구항 37

제20항에 있어서, 텐덤(tandem) OLED인, 전자 디바이스.

청구항 38

하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물:



청구항 39

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 개선된 전기적 성질을 갖는 유기 반도체성 물질(organic semiconducting material), 이의 제조 방법, 본 발명의 반도체성 물질의 개선된 전기적 성질을 이용하는 전자 디바이스, 특히, 전자 수송 및/또는 전자 주입층에 이러한 유기 반도체성 물질을 포함하는 디바이스, 및 본 발명의 반도체성 물질에서 적용 가능한 전자 수송 매트릭스 화합물에 관한 것이다.

배경기술

I. 본 발명의 배경

[0003] 유기 화학에 의해 제공된 물질을 기반으로 한 적어도 일부분을 포함하는 전자 디바이스들 중에서, 유기 발광 다이오드(OLED)가 중요한 지위를 갖는다. 문헌[C.W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)]에 의해 효율적인 OLED이 입증된 후에, OLED는 주요한 후보물질로부터 고가의 상업적 디스플레이로 발전하였다. OLED는 실질적으로 유기 물질로 제조된 일련의 얇은 층들을 포함한다. 이러한 층들은 통상적으로, 1 nm 내지 5 μm 범위의 두께를 갖는다. 이러한 층들은 대개 진공 증착에 의해 또는 용액으로부터, 예를 들어, 스핀 코팅 또는 제트 프린팅에 의해 형성된다.

[0004] OLED는 전하 운반체의 주입 후에 광(light)을 캐소드로부터 전자 형태로 그리고 애노드로부터 이들 사이에 배열된 유기층으로 정공 형태로 방출시킨다. 전하 운반체 주입은 인가된 외부 전압, 발광 구역에서 여기자(exciton)의 후속 형성, 및 이러한 여기자들의 방사성 재조합(radiative recombination)을 기초로 하여 달성된다. 전극들 중 적어도 하나는 투명하거나 반투명하며, 대부분의 경우에, 투명한 옥사이드, 예를 들어, 인듐 주석 옥사이드(ITO), 또는 얇은 금속 층의 형태를 갖는다.

[0005] OLED 발광층(LEL) 또는 전자 수송층(ETL)에서 사용되는 매트릭스 화합물들 중에서, 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 화합물이 중요한 위치를 갖는다. 포스핀 옥사이드 기가 종종 반도체성 물질의 전자 주입 및/또는 전자 수송 성질을 현저하게 개선시키는 이유는 아직 충분히 이해되지 않고 있다. 포스핀 옥사이드 기의 높은 쌍극자 모멘트가 어느정도 긍정적인 역할을 하는 것으로 사료된다. 특히, 이러한 사용을 위해 포스핀 옥사이드 기에 직접적으로 부착된 적어도 하나의 축합된 방향족 또는 헤테로방향족 기를 포함하는 트리아릴 포스핀 옥사이드가 제안되었다[예를 들어, JP 4 876 333 B2호 참조].

[0006] 전기적 성질, 특히, 전도도를 개선시키기 위한 전자 수송 반도체성 물질의 전기적 도핑은 20세기의 90년대 이후에, 예를 들어, US 5 093 698 A호로부터 알려졌다. 예를 들어, 디스플레이의 산업적 제조에서, 현재 가장 흔히 사용되고 있는 표준 방법인, 열 진공 증착(thermal vacuum deposition)에 의해 제조된 ETL에서 n-도핑을 위한 특히 단순한 방법은 하나의 증발 소스로부터의 매트릭스 화합물 및 다른 증발 소스로부터의 고도로 전기적 양성의 금속의 증발, 및 고체 기판 상에 이들의 동시 증착이다. 트리아릴 포스핀 옥사이드 매트릭스 화합물에서의 유용한 n-도펀트로서, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속이 JP 4 725 056 B2호에서 제안되었으며, 제공된 실시예에서 도펀트로서 세슘이 성공적으로 사용되었다. 실제로, 가장 전기적 양성의 금속으로서 세슘은 매트릭스 물질의 가장 넓은 선택의 자유를 제공하는데, 이는 인용 문헌에서 n-도핑 금속으로 세슘을 선택한 유일한 이유로 예상된다.

[0007] 산업적 사용을 위해, 도펀트로서 세슘은 여러 심각한 단점을 갖는다. 첫째로, 이는 매우 반응적이고 수분 및 고도로 공기 민감한 물질로서, 이는 임의로 조작하기 어렵고 이의 사용과 관련하여 불가피하게 높은 안전성 및 화재 위험을 경감시키기 위한 상당한 추가 비용을 초래하게 한다. 둘째로, 이의 매우 낮은 표준 비등점(678 °C)은 높은 진공 조건 하에서 고도로 휘발성일 수 있음을 지시한다. 실제로, 진공 열증발(VTE)을 위한 산업적 장비에서 사용되는 10⁻³ Pa 미만의 압력에서, 세슘 금속은 약간 상승된 온도에서 이미 상당히 증발된다. 10⁻³ Pa 미만의 압력에서 유기 반도체성 물질에서 사용되는 통상적인 매트릭스 화합물에 대한 증발 온도가 통상적으로 150 내지 400°C라는 것을 고려하여, 전체 장비의 냉각 부분(예를 들어, 유기 매트릭스 증발 소스로부터 열 복사에 대해 차단되는 부분)을 오염시키는 이의 요망되지 않는 증착을 야기시키는 비조절된 세슘 증발의 방지가 실제 까다로운 작업이다.

[0008] 이러한 단점들을 극복하고 유기 전자 디바이스에서 n-도핑을 위해 세슘을 적용 가능하게 하는 여러 방법들이 공개되었다. 안전한 조작을 위하여, 세슘은 바람직하게, 작동 온도로 가열하는 동안, 배기된 증기 소스 바로 내측에서 개방하는 기밀 셀에 공급될 수 있다. 이러한 기술적 해법은 예를 들어, WO 2007/065685호에 제공되었지만, 이는 세슘 고휘발성의 문제를 해결하지 못한다.

- [0009] US 7 507 694 B2호 및 EP 1 648 042 B1호는 저온에서 용융하고 순수한 금속과 비교하여 현저하게 감소된 세습 증기압을 나타내는 세습 합금 형태의 다른 해법을 제공한다. 10^{-4} Pa 수준의 압력 및 최대 약 450°C의 온도에서 세습 증기를 방출시키는 W02007/109815호의 비스무트 합금은 다른 대체물로서 나타낸다. 아직, 이러한 모든 합금들은 여전히 고도로 공기 및 수분 민감하다. 또한, 이러한 해법은 합금에 대한 증기압이 증발 동안 세습 농도가 감소함에 따라 변한다는 사실에서 추가 단점을 갖는다. 이는 예를 들어, 증발 소스의 온도를 프로그래밍 함으로써 적절한 증착율 조절의 새로운 문제점을 생성시킨다. 지금까지, 산업적 스케일의 이러한 공정의 견고성(robustness)에 관한 품질 보증(QA) 우려는 대량 생산 공정에서 이러한 기술적 해법의 보다 넓은 적용을 방해한다.
- [0010] Cs 도핑에 대한 가능한 대안은 세습과 비슷하게 낮은 이온화 전위 및 일반적인 유기 매트릭스의 휘발성과 유사한 휘발성을 갖는 $W_2(hpp)_4$ 와 같은 고도로 전기적 양성의 전이 금속 착물을 나타낸다. 실제로, 최초로 W02005/086251호에서 전기적 도펀트로서 기술된 이러한 착물은 일부 탄화수소 매트릭스를 제외하고 대부분의 전자 수송 매트릭스에 대해 매우 효율적이다. 이의 높은 공기 및 수분 민감성에도 불구하고, 이러한 금속 착물은 W0 2007/065685호에 따라 셀에 공급되는 경우에, 산업적 용도를 위한 만족스러운 n-도핑 해법을 제공한다. 이의 주요 단점은 포함된 리간드의 상대적 화학적 착화성(complexity) 및 최종 착물의 다단계 합성의 필요성에 의해 야기된 이의 높은 가격, 뿐만 아니라, 보호 셀 사용의 필요성에 의해 및/또는 셀 재활용 및 재충전과 관련된 QA 및 로지스틱(logistic) 문제에 의해 초래되는 추가적인 비용이다.
- [0011] 다른 대안은 예를 들어, 적절한 파장의 자외선(UV) 또는 가시광 형태로 공급되는 추가적인 에너지에 의해 비교적 안정한 전구체로부터의 도핑된 매트릭스에서 인시투로 생성되는 강력한 n-도펀트를 나타낸다. 이러한 해법에 대한 적절한 화합물은 예를 들어, W02007/107306 A1호에 제공된다. 그럼에도 불구하고, 최신 기술의 산업적 증발 소스는 증발될 물질이 로딩된 소스의 전체 작동 사이클 동안(예를 들어, 300°C에서 1주 동안) 임의의 분해 없이 증발 소스의 작동 온도까지 이의 가열을 가능하게 하는, 매우 높은 열적 안정성을 갖는 물질을 필요로 한다. 이러한 장기 열적 안정성을 갖는 유기 n-도펀트 또는 n-도펀트 전구체의 제공은 지금까지 실제적인 기술적 과제이다. 또한, 요망되는 도핑 수준을 (매트릭스에 증착된 도펀트 전구체의 인시투 활성화를 통해) 재현 가능하게 달성하기 위한 규정되고 재현 가능한 추가 에너지 공급을 보장해야 하는 생산 장비의 복잡한 배열은 추가적인 기술적 과제 및 대량 생산에서 추가적인 CA 문제의 잠재적인 소스를 나타낸다.
- [0012] 문헌[Yook et al (Advanced Functional Materials 2010, 20, 1797-1802)]에서는 실험실에서 공기-안정한 Cs 전구체로서 세습 아지드를 성공적으로 사용하였다. 이러한 화합물은 300°C 초과에서의 가열 하에서 세습 금속 및 원소 질소로 분해되는 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 공정은 보다 큰 스케일에서 이러한 분해 반응 조절의 어려움으로 인해, 현대의 산업적인 VTE 소스에서 거의 적용 가능하지 않다. 또한, 이러한 반응에서 부산물로서 질소 가스의 방출은 특히 대량 생산에서 요망되는 보다 높은 증착률에서, 팽창 가스가 증발 소스로부터 고체 세습 아지드 입자를 배출시켜 이에 따라 도핑된 반도체성 물질의 증착된 층에서 높은 결함 카운트(defect count)를 야기시킨다는 높은 위험을 갖는다.
- [0013] 전자 수송 매트릭스에서 전기적 n-도핑에 대한 다른 대안적인 방법은 금속 염 또는 금속 착물로 도핑하는 것이다. 가장 흔히 사용되는 이러한 도펀트의 예는 리튬 8-하이드록시-퀴놀리논레이트(LiQ)이다. 이는 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 매트릭스에서 특히 유리하다[예를 들어, WO 2012/173370 A2호 참조]. 금속 염 도펀트의 주요 단점은 이러한 것이 단지 기본적으로 인접한 층에 대한 전자 주입을 개선시키고 도핑된 층의 전도도를 증가시키지 않는다는 것이다. 이에 따라, 전자 디바이스에서 작동 전압을 감소시키기 위한 이의 사용은 매우 얇은 전자 주입 또는 전자 수송층에 대해 제한적이고, 높은 전도도를 갖는 레독스(redox)-도핑된 ETL로 가능한, 대략 25 nm 보다 더욱 두꺼운 ETL을 사용함으로써 예를 들어, 광학적 공동 미세조정을 거의 가능하지 못하게 한다. 또한, 금속 염은 통상적으로, 도핑된 층에서의 새로운 전하 운반체의 생성이 예를 들어, 텐덤 OLED의 기능을 위해 필수적인 전하 발생층(CGL, 소위 또한 p-n 접합)에서 중요한 경우에 전기적 도펀트로서 부족하다.
- [0014] 상기 이유로, 그리고 특히, 대략 30 nm 보다 두꺼운 ETL에서 전기적 도핑을 위하여, 현 기술적 실무는 산업적 레독스 n-도펀트로서 리튬을 선호한다(예를 들어, US 6 013 384 B2호 참조). 이러한 금속은 비교적 저렴하고, 이의 다소 낮은 반응성에 의해, 및 특히, 350 내지 550°C의 온도에서 VTE 장비에서의 이의 증발을 가능하게 하는 이의 현저하게 낮은 휘발성(표준 비등점 약 1340°C)에 의해 다른 알칼리 금속과 다르다.
- [0015] 그럼에도 불구하고, Li가 대부분의 일반적인 타입의 전자 수송 매트릭스를 도핑할 수 있는, 이의 높은 n-도핑력에 따라, 이러한 금속은 또한, 높은 정도의 반응성을 지닌다. 이는 주변 온도 하에서, 심지어 건조 질소와 반응하고, 현대의 산업적 QA 표준을 따르는 고도로 재현 가능한 제작 공정에서 이의 사용을 위하여, 이는 오로지

고순도 희가스(noble gas) 하에서 저장되고 조작되어야 한다. 또한, Li가 150 내지 300℃ 범위의 증발 온도를 갖는 매트릭스 화합물과 동시-증발되는 경우에, 매트릭스 증발 온도와 비교하여 이의 현저하게 보다 높은 증발 온도는 VTE 장비에서 상호-오염 문제를 이미 야기시킨다.

[0016] 여러 문헌들에서는 대안적인 n-도펀트로서, 약한 환원성 및 고도의 휘발성 Zn, Cd, Hg, 약한 환원성 Al, Ga, In, Tl, Bi, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, 또는 심지어 Ru, Rh, Ir과 같은 귀금속 및/또는 Mo, W, Nb, Zr과 같은 가장 높은 공지된 비등점을 갖는 내화 금속을 포함하는 거의 임의의 공지된 금속성 원소가 제시되어 있다[예를 들어, JP 2009/076508호 또는 WO 2009/106068호 참조]. 불행하게도, 인용된 두 개의 문헌에서 실시예로서, 뿐만 아니라, 전체 과학적 문헌 및 특허 문헌 전반에 걸쳐, 이러한 제안들 중 일부가 실험적으로 시험되었다는 임의의 정보가 실제로 부족하다.

[0017] 보다 구체적으로 설명하기 위하여, 심지어 모든 고려 가능한 도펀트를 언급하고 있지 않고 실제로 가열된 노즐에서 가스상 전구체 화합물의 고온 분해를 통한 이의 주장된 적용 가능성으로 인해 유기 전자 디바이스에서 n-도펀트로서 모든 명명된 메탈로이드 원소를 청구하기 위해 노력하는 WO 2009/106068호는 주장된 바와 같이 제조된 도핑된 물질의 물리적 파라미터 및/또는 주장된 바와 같이 제조된 디바이스의 기술적 성능을 나타내는 임의 단일 수치를 나타내지 않는다.

[0018] 다른 한편으로는, WO 2009/106068호의 우선일 이전에 공개된 US2005/0042548호에는 문단 0069(즉, 7쪽 왼쪽 컬럼의 마지막 2 줄 및 오른쪽 컬럼의 첫 3 줄 참조)에서, 화합물이 일산화탄소 리간드를 분할시키는 UV 방사선에 의해 활성화되는 경우에, 철 펜타카보닐이 유기 전자 수송 매트릭스(electron transporting matrix; ETM)에서 n-도핑을 위해 사용될 수 있다는 것이 교시되어 있다. 이후에, 배위적으로 불포화된 철 화합물은 매트릭스와 반응하며, 이는 관찰된 도핑 효과를 야기시킨다. WO 2009/106068호의 주장된 실시예에서 사용된 금속 카보닐이, 추가 에너지의 공급에 의해 활성화되는 경우에, 유기 매트릭스에 공지된 n-도펀트라는 것을 나타내는 이러한 종래 기술을 고려하여, WO2009/106068호의 출원인이 실제로 백열로 전기적으로 가열된 세라믹 노즐을 통해 흐르는 철 펜타카보닐의 제트와 함께(인용된 출원의 12쪽의 독일어 문헌의 마지막 문단 참조), 타겟 바토쿠프로인 층(target bathocuproin layer)에서 임의의 도핑 효과를 얻는다는 것이 아주 가능성이 있어 보이며, 이러한 효과는 이러한 것이 제시된 바와 같은 원소 철 보다 오히려 US2005/0042548호에서 UV 조사에 의해 형성된 바와 동일한 배위적으로 불포화된 철 카보닐 착물에 의해 야기되었다. 이러한 의혹(suspicion)은, 철 펜타카보닐의 스트림이 철 펜타카보닐 착물에서 CO 기의 흡수 주파수와 맞는 파장을 갖는 적외선 레이저로 조사되는 경우에, 동일한 결과가 냉각 노즐로 수득될 수 있다는 것을 교시하는 인용된 PCT 출원의 13쪽의 4번째 문단에 의해 추가로 지지된다. 여기서, 레이저 활성화가 네이키드(naked) 금속 원자 또는 금속 원자들의 클러스터를 야기시키지 않고, UV 광으로의 활성화에 의해 형성된 반응성 착물과 유사하게, 일부 카보닐 리간드를 여전히 지니는 반응성의 배위적으로 불포화된 철 착물을 야기시키는 것이 훨씬 더 가능성이 있다.

[0019] 알칼리 토금속 또는 란타늄족 원소와 같은 강력하게 네가티브의 표준 레독스 전위(redox potential)를 갖는 금속이 기본적으로 레독스 n-도핑을 다루는 각 문헌에서 대안적인 n-도펀트로서 알칼리 금속 이외에 기술됨에도 불구하고, 알칼리 금속과는 상이한 임의 금속을 갖는 입증된 n-도핑의 기록(record)은 매우 부족하다.

[0020] 마그네슘은 알칼리 금속과 비교하여 훨씬 덜 반응성을 나타낸다. 이는 심지어 상온에서 액체 물과 매우 느리게 반응하며, 공기 중에서, 이는 이의 금속성 광택을 유지하고, 여러 달 동안 중량을 증가시키지 않는다. 이에 따라, 이는 실제적으로 공기-안정적인 것으로 고려될 수 있다. 또한, 이는 낮은 표준 비등점(약 1100℃)을 가지고, 유기 매트릭스와의 공동-증발을 위한 최적의 온도 범위에서 이의 VTE 가공을 위해 매우 유망하다.

[0021] 다른 한편으로, 본 출원의 저자는 Mg가 일반적인 ETM에 대한 충분한 도핑 강도를 지니지 않는 수십 개의 최신 기술의 ETM으로 수행된 스크리닝에서 확인하였다. 오로지 바람직한 결과는, EP 2 452 946 A1호에 나타난 바와 같이, 마그네슘으로 도핑된, 특정 부류의 트리아릴 포스핀 옥사이드 매트릭스(킬레이트화 금속을 위해 디자인된 특별한 트리스-피리딜 단위를 포함함)로 이루어진 얇은 전자 주입층을 포함하는 OLED에서 달성되었다. EP 2 452 946 A1호에서 마그네슘으로 시험된 예시적인 매트릭스의 구조적 특이성 및 매우 바람직한(절대 에너지 스케일에서 진공 수준 하에서 매우 깊은 이의 LUMO 수준의 측면에서) 도핑능력에도 불구하고, 이러한 n-도핑된 반도체 물질로 달성된 긍정적인 결과는 실질적으로 공기 안정한 금속으로의 n-도핑에 초점을 맞춘 추가 연구를 권장하였다.

[0022] 본 발명의 목적은 당해 분야의 단점을 극복하기 위한 것으로서, 특히, 페로세늄/페로센 기준물에 대해 약 -2.25V 보다 더욱 네가티브 수치를 갖는 전기화학적 레독스 전위(LUMO 수준과의 단순한 선형 관계를 가지고 LUMO 수준(그 자체) 보다 훨씬 더욱 용이하게 측정 가능함)를 갖는 ETM에 비해 진공 수준에 더욱 가까운 이의

최저준위 비점유 분자 오비탈(LUMO) 에너지 수준을 갖는 ETM에서, n-도펀트로서 실질적으로 공기 안정한 금속을 사용하는 n-도핑된 반도체성 물질을 효율적으로 제공하기 위한 것이다.

- [0023] 본 발명의 다른 목적은 실질적으로 공기 안정하고 전자 디바이스에서 사용하기 위한 전기적으로 도핑된 반도체성 물질에서 (바람직하게 표준 VTE 공정에 의해 그리고 현대의 증발 소스를 사용하여) 성공적으로 엠베딩될 수 있는 대안적인 금속성 원소를 제공하기 위한 것이다.
- [0024] 본 발명의 제3 목적은 n-도펀트로서 실질적으로 공기 안정한 금속을 사용하는 반도체성 물질을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0025] 본 발명의 제4 목적은 보다 양호한 특징, 특히, 낮은 전압을 갖는 디바이스, 및 보다 상세하게 낮은 전압 및 높은 효율을 갖는 OLED를 제공하기 위한 것이다.
- [0026] 본 발명의 제5 목적은 본 발명에 따른 반도체성 물질에서 적용 가능한 신규한 매트릭스 화합물을 제공하기 위한 것이다.

발명의 내용

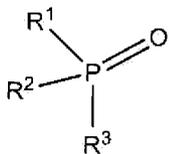
[0027] **II. 본 발명의 요약**

[0028] 이러한 목적은 n-도펀트로서 적어도 하나의 금속성 원소, 및 전자 수송 매트릭스로서 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질로서, 금속성 원소가 이의 산화수 II에서 하나 이상의 안정한 화합물을 형성하는 원소들로부터 선택되며, 전자 수송 매트릭스 화합물이 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정하는 경우에, 트리스(2-벤조[d]티아졸-2-일)페녹시알루미늄보다 낮은, 바람직하게 9,9',10,10'-테트라페닐-2,2'-바이안트라센 또는 2,9-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱 바람직하게 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱더 바람직하게 9,10-디(나프탈렌-2-일)-2-페닐안트라센 보다 낮은, 가장 바람직하게 2,9-비스(2-메톡시페닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱 바람직하게 9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,7-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드) 보다 낮은, 그리고, N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 보다 높은, 바람직하게 트리페닐렌 보다 높은, 더욱 바람직하게 N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 보다 높은, 더욱더 바람직하게 4,4'-디(9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 보다 높은, 가장 바람직하게 비스(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)(페닐)포스핀 옥사이드 보다 높은, 덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 3-([1,1'-바이페닐]-4-일)-5-(4-(3차-부틸)페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸 보다 높은 그리고 더욱 덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 피렌 보다 높은 환원 전위를 갖는, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질에 의해 달성된다.

[0029] 바람직하게, 금속성 원소는 이의 실질적으로 원소 형태로 존재하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질로 존재한다.

[0030] "안정한 화합물"은 표준 온도 25°C에서, 제조될 수 있고 금속성 원소에 대한 산화 상태 II가 입증될 수 있는, 열역학적으로 및/또는 동력학적으로 충분히 안정한 화합물로 이해될 것이다.

[0031] 전자 수송 매트릭스 화합물은 하기 화학식 (I)에 따른 화합물이 바람직하다:



화학식 (I)

[0033] 상기 식에서, R¹, R² 및 R³은 독립적으로 C₁-C₃₀-알킬, C₃-C₃₀ 사이클로알킬, C₂-C₃₀-헤테로알킬, C₆-C₃₀-아릴, C₂-C₃₀-헤테로아릴, C₁-C₃₀-알콕시, C₃-C₃₀-사이클로알킬옥시, C₆-C₃₀-아릴옥시로부터 선택되며, 각 치환체 R¹, R² 및 R³은 추가 포스핀 옥사이드 기를 임의적으로 포함하며, 치환체 R¹, R² 및 R³ 중 적어도 하나는 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템을 포함한다.

[0034] 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템의 예는 교대하는 pi- 및 시그마 결합의 시스템이다. 임의적으로, 이의

원자들 사이에 pi-결합을 갖는 하나 이상의 2-원자 구조 단위는 적어도 하나의 홀 전자 쌍을 지닌 원자에 의해, 통상적으로, O, S, Se, Te로부터 선택된 이가 원자에 의해, 또는 N, P, As, Sb, Bi로부터 선택된 삼가 원자에 의해 대체될 수 있다. 바람직하게, 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템은 휘켈 법칙을 따르는 적어도 하나의 방향족 고리를 포함한다. 더욱 바람직하게, 비편재화된 전자의 컨주게이션 시스템은 적어도 10개의 비편재화된 전자를 포함하는 축합된 방향족 골격, 예를 들어, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 퀴놀린, 인돌 또는 카바졸 골격을 포함한다. 또한, 바람직하게, 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템은 적어도 두 개의 직접적으로 부착된 방향족 고리로 이루어질 수 있으며, 이러한 시스템의 가장 단순한 예에는 바이페닐, 바이티에닐, 페닐티오펜, 페닐피리딘, 등이 있다.

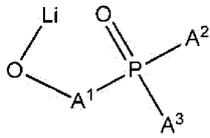
[0035] 또한, 바람직하게, 금속성 원소는 25 eV 보다 낮은, 더욱 바람직하게 24 eV 보다 낮은, 더욱더 바람직하게 23.5 eV 보다 낮은, 가장 바람직하게 23.1 eV 보다 낮은 이의 제1 및 제2 이온화 전위의 총합을 갖는다.

[0036] 바람직한 구체예들 중 하나에서, 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템은 포스핀 옥사이드 기에 직접적으로 부착된다.

[0037] 다른 바람직한 구체예에서, 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템은 스페이서 기 A에 의해 포스핀 옥사이드 기로부터 분리된다. 스페이서 기 A는 바람직하게, 이가 6원 방향족 카보시클릭 또는 헤테로시클릭 기이며, 더욱 바람직하게, 스페이서 기 A는 페닐렌, 아진-2,4-디일, 아진-2,5-디일, 아진-2,6-디일, 1,3-디아진-2,4-디일 및 1,3-디아진-2,5-디일로부터 선택된다.

[0038] 또한, 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨주게이션된 시스템이 C₁₄-C₅₀-아릴 또는 C₈-C₅₀ 헤테로아릴인 것이 바람직하다.

[0039] 바람직한 구체예들 중 하나에서, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질은 적어도 하나의 금속 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 금속염 첨가제를 추가로 포함한다. 바람직하게, 금속 양이온은 Li⁺ 또는 Mg²⁺이다. 또한, 바람직하게, 금속염 첨가제는 금속 양이온에 부착된 질소 원자 및 산소 원자를 함유하는 5원, 6원, 또는 7원 고리를 포함하는 금속 착물로부터, 및 하기 화학식 (II)에 따른 구조를 갖는 착물로부터 선택된다:



[0040] 화학식 (II)

[0041] 상기 식에서, A¹은 C₆-C₃₀ 아릴렌 또는 방향족 고리에서 O, S 및 N으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 포함하는 C₂-C₃₀ 헤테로아릴렌이며, 각 A² 및 A³은 독립적으로, C₆-C₃₀ 아릴 및 방향족 고리에서 O, S 및 N으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 포함하는 C₂-C₃₀ 헤테로아릴로부터 선택된다. 특히, 바람직하게, 음이온은 포스핀 옥사이드 기로 치환된 페놀레이트, 8-하이드록시퀴놀리놀레이트 및 피라졸릴보레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 금속염 첨가제는, 바람직하게, 제2 전기적 n-도펀트로서 작용하며, 더욱 바람직하게, 이는 상승적으로 원소 형태로 존재하는 금속성 원소와 작용하고 제1 전기적 n-도펀트로서 작용한다.

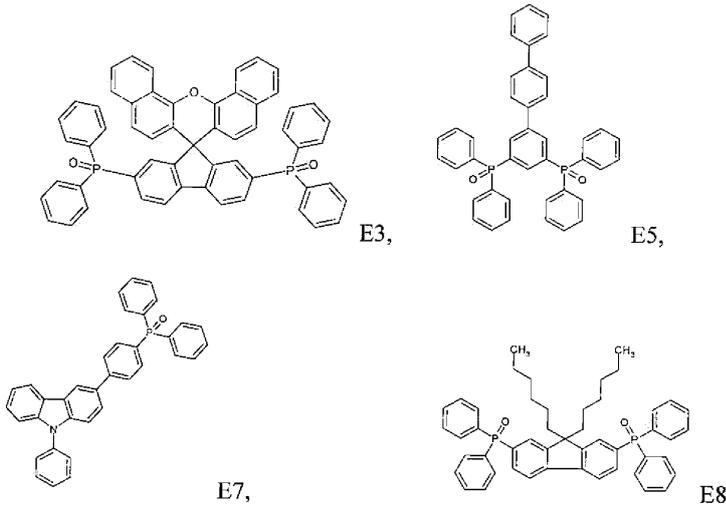
[0042] 본 발명의 제2 목적은 상기에 규정된 임의의 전기적으로 도핑된 반도체성 물질에서 전기적 n-도펀트로서 Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu 및 Mn으로부터 선택된 금속을 사용함으로써 달성된다.

[0043] 본 발명의 제3 목적은 산화수 II에서 적어도 하나의 안정한 화합물을 형성시키는 원소들로부터 선택된 금속성 원소 및 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 전자 수송 매트릭스 화합물을 감압 하에서 동시 증발시키고 동시 증착시키는 단계를 포함하는, 반도체성 물질을 제조하는 방법으로서, 전자 수송 매트릭스 화합물이 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정하는 경우에, 트리스(2-벤조[d]티아졸-2-일)페녹시알루미늄 보다 낮은, 바람직하게 9,9',10,10'-테트라페닐-2,2'-바이안트라센 또는 2,9-디(1,1'-바이페닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱 바람직하게 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱더 바람직하게 9,10-디(나프탈렌-2-일)-2-페닐안트라센 보다 낮은, 가장 바람직하게 2,9-비스(2-메톡시페닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 또한 바람직하게 9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,7-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드) 보다 낮은, 그리고, N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-옥타페닐-9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 보다 높은, 바람직하게 트리페닐렌 보다 높은, 더욱 바람직하게 4,4'-디(9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 보다 높은, 더욱더 바람직하게 비스(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)(페닐)포스핀 옥사이드 보다 높은, 가장 바람직하게

게 3-([1,1'-바이페닐]-4-일)-5-(4-(3차-부틸)페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸 보다 높은 환원 전위를 갖는, 방법에 의해 달성된다.

- [0044] 바람직하게, 금속성 원소는 3000°C 보다 낮은, 더욱 바람직하게 2200°C 보다 낮은, 더욱더 바람직하게 1800°C 보다 낮은, 가장 바람직하게 1500°C 보다 낮은 표준 비등점을 갖는다. 표준 비등점은 표준 대기압(101.325 kPa)에서의 비등점으로 이해될 것이다. 또한, 바람직하게, 금속성 원소는 16 eV 보다 높은, 조금 바람직하게 17 eV 보다 높은, 더욱 바람직하게 18 eV 보다 높은, 더욱더 바람직하게 20 eV 보다 높은, 가장 바람직하게 21 eV 보다 높은, 덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 22 eV 보다 높은, 및 더욱덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 23 eV 보다 높은 이의 제1 및 제2 이온화 전위의 총합을 갖는다. 금속성 원소가 실질적으로 공기 안정한 것이 바람직하다. 바람직하게, 금속성 원소는 Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu 및 Mn으로부터, 더욱 바람직하게 Mg 및 Yb로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 금속성 원소는 Mg이다. 또한, 바람직하게, 금속성 원소는 선형 증발 소스로부터 증발된다. 본 발명의 제1 목적은 또한, 본 발명에 따른 상술된 임의의 방법에 의해 제조 가능한 전기적으로 도핑된 반도체성 물질에 의해 달성된다.
- [0045] 본 발명의 제4 목적은 캐소드, 애노드, 및 캐소드와 애노드 사이에 상기에 기술된 방법에 의해 제조 가능한, n-도펀트로서 실질적으로 원소 형태의 적어도 하나의 금속성 원소 및 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 적어도 하나의 전자 수송 매트릭스 화합물을 포함하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질을 포함하는 전자 디바이스로서, 금속성 원소는 이의 산화수 II에서 적어도 하나의 안정한 화합물을 형성하는 원소들로부터 선택되며, 전자 수송 매트릭스 화합물은 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정하는 경우에, 9,9',10,10'-테트라페닐-2,2'-바이안트라센 또는 2,9-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 바람직하게 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 더욱 바람직하게 9,10-디(나프탈렌-2-일)-2-페닐안트라센 보다 낮은, 더욱더 바람직하게 2,9-비스(2-메톡시페닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 보다 낮은, 가장 바람직하게 9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,7-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드) 보다 낮은, 그리고, N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 보다 높은, 바람직하게 트리페닐렌 보다 높은, 더욱 바람직하게 N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 보다 높은, 더욱더 바람직하게 4,4'-디(9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 보다 높은, 가장 바람직하게 비스(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)(페닐)포스핀 옥사이드 보다 높은, 덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 3-([1,1'-바이페닐]-4-일)-5-(4-(3차-부틸)페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸 보다 높은, 및 더욱덜 바람직하지만 여전히 바람직하게 피렌 보다 높은 환원 전위를 갖는, 전자 디바이스에 의해 달성된다.
- [0046] 본 발명에 따른 전자 디바이스의 바람직한 구체예는 상기에 기술된 바와 같은 본 발명의 반도체성 물질의 바람직한 구체예를 포함한다. 더욱 바람직하게, 본 발명에 따른 전자 디바이스의 바람직한 구체예는 상기에서 특징되는 본 발명의 방법의 임의의 구체예에 의해 제조된 본 발명의 반도체성 물질을 포함한다.
- [0047] 바람직하게, 전기적으로 도핑된 반도체성 물질은 전자 수송층 또는 전자 주입층을 형성한다. 더욱 바람직하게, 전자 수송층 또는 전자 주입층은 동일한 조건 하에서 순환 전압전류법에 의해 측정하는 경우에, 인접한 전자 수송층 또는 전자 주입층의 전자 수송 매트릭스 화합물 보다 낮은 이의 환원 전위를 갖는 화합물들로 이루어진 발광층에 인접한다.
- [0048] 발광층이 청색 또는 백색 광을 방출시키는 것이 더욱 바람직하다. 바람직한 구체예들 중 하나에서, 발광층은 적어도 하나의 폴리머를 포함한다. 더욱 바람직하게, 폴리머는 청색 발광 폴리머이다.
- [0049] 또한, 바람직하게, 전자 수송층 또는 전자 주입층은 5 nm 보다 두껍고, 바람직하게 10 nm 보다 두껍고, 더욱 바람직하게 15 nm 보다 두껍고, 더욱더 바람직하게 20 nm 보다 두껍고, 가장 바람직하게 25 nm 보다 두껍다.
- [0050] 바람직한 구체예들 중 하나에서, 전자 수송층 또는 전자 주입층은 반도체성 금속 옥사이드로 이루어진 캐소드에 인접한다. 바람직하게, 반도체성 금속 옥사이드는 인듐 주석 옥사이드이다. 또한, 바람직하게, 캐소드는 스퍼터링에 의해 제조된다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 구체예는 상기 특정된 범위의 이의 레드스 전위를 갖는 포스핀 옥사이드 전자 수송 매트릭스 화합물 및 이가 금속을 포함하는 금속-도핑된 pn-접합을 포함하는 탠덤 OLED 스택(tandem OLED stack)이다.

[0052] 본 발명의 제5 목적은 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물에 의해 달성된다:



[0053]

도면의 간단한 설명

III. 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명이 도입될 수 있는 디바이스의 개략적 예시를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명이 도입될 수 있는 디바이스의 개략적 예시를 도시한 것이다.

도 3은 두 개의 n-도핑된 반도체성 물질의 흡광도 곡선을 도시한 것으로서, 원형은 강력한 환원 전위를 형성하는 10 중량%의 화합물 F1으로 도핑된 비교 매트릭스 화합물 C10에 대한 것이며, 삼각형은 5 중량% Mg로 도핑된 화합물 E10에 대한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

IV. 본 발명의 상세한 설명

디바이스 구조(Device Architecture)

도 1은 애노드(10), 발광층을 포함하는 유기 반도체성 층(11), 전자 수송층(ETL)(12), 및 캐소드(13)의 스택을 도시한 것이다. 다른 층들은 본원에서 설명되는 바와 같이, 도시된 것들 사이에 삽입될 수 있다.

도 2는 애노드(20), 정공 주입 및 수송층(21), 또한, 전자 차단 기능을 함할 수 있는 정공 수송층(22), 발광층(23), ETL(24), 및 캐소드(25)의 스택을 도시한 것이다. 다른 층들은 본원에서 설명되는 바와 같이, 도시된 것들 사이에 삽입될 수 있다.

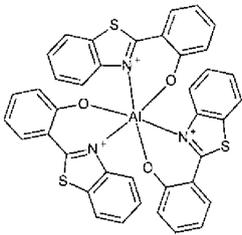
단어 "디바이스(device)"는 유기 발광 다이오드를 포함한다.

물질 성질 - 에너지 수준

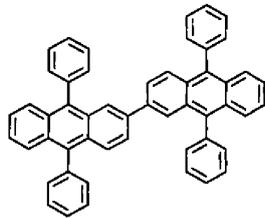
이온화 전위(ionization potential; IP)를 결정하는 방법은 자외선 분광법(ultraviolet photo spectroscopy; UPS)이다. 고체 상태 물질에 대한 이온화 전위를 측정하는 것이 일반적이다. 그러나, 또한, 가스상에서 IP를 측정하는 것이 가능하다. 두 가지 수치 모두는 이의 고체 상태 효과에 의해 구별되는데, 이는 예를 들어, 광자 이온화 공정 동안 생성되는 정공의 분극화 에너지(polarization energy)이다. 분극화 에너지에 대한 통상적인 수치는 대략 1 eV이지만, 그러한 수치들의 보다 큰 차이가 또한 일어날 수 있다. IP는 광전자의 큰 운동 에너지, 즉 가장 약하게 결합된 전자의 에너지의 영역에서 광발출 스펙트럼의 개시와 관련이 있다. UPS에 대한 관련된 방법, 역 광전자 분광법(IPES)은 전자 친화력(EA)을 결정하기 위해 사용될 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 덜 통상적이다. 용액 중의 전기화학적 측정은 고체 상태 산화(E_{ox}) 및 환원(E_{red}) 전위의 결정에 대한 대안이다. 적절한 방법에는 예를 들어, 순환 전압전류법이 있다. 혼동을 방지하기 위하여, 청구된 에너지 수준은 표준화된 절차에 의해 측정할 때, 순환 전압전류법에서 잘 규정된 레독스 전위를 갖는 기준 화합물과 비교하여 규정된다. 레독스 전위를 전자 친화력 및 이온화 전위로 전환시키기 위해 단순한 법칙이 매우 종종 사용된다: 각

각 IP (eV) = 4.8 eV + e*E_{ox} (여기서, E_{ox}는 페로세늄/페로센 (Fc⁺/Fc)에 대해 볼트로 제공됨) 및 EA (eV) = 4.8 eV + e*E_{red} (E_{red}는 Fc⁺/Fc에 대해 볼트로 제공됨)(문헌[B.W. D'Andrade, Org. Electron. 6, 11-20 (2005)] 참조), e*는 원소 전하로서, 다른 기준 전극 또는 다른 기준 레드스 쌍이 알려져 있는 경우에 전기화학적 전위의 재계산에 대한 전환 인자이다[문헌[A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000] 참조]. 사용되는 용액의 영향에 대한 정보는 문헌[N.G. Connolly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)]에서 확인될 수 있다. 심지어 정확하게 보정되지 않는 경우에도, 용어 "HOMO의 에너지" E_(HOMO) 및 "LUMO의 에너지" E_(LUMO)는 각각 이온화 에너지 및 전자 친화력과 동의어로서 사용되는 것이 일반적이다(Koopmans Theorem). 이온화 전위 및 전자 친화력이 대개 보다 큰 수치가 각각 방출된 전자 또는 흡수된 전자의 보다 강력한 결합을 나타내는 방식으로 보고되는 것으로 고려될 것이다. 프론티어 분자 오비탈(frontier molecular orbital)의 에너지 스케일(HOMO, LUMO)은 이와는 반대이다. 이에 따라, 대략적인 근사치에서, 하기 방정식이 유효하다: IP = -E_(HOMO) 및 EA = E_(LUMO) (0 에너지는 진공으로 정해진다).

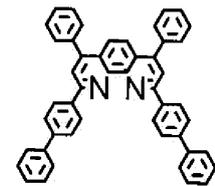
[0062] 선택된 참조 화합물에 대하여, 본 발명자들은 Fc⁺/Fc에 대한 테트라하이드로푸란(THF) 용액 중 표준화된 순환 전압전류법에 의한 환원 전위의 하기 수치를 얻었다:



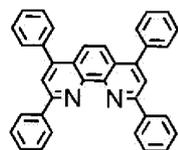
[0063] 트리스(2-벤조[d]티아졸-2-일)페녹시알루미늄, CAS 1269508-14-6, -2.21 V, B0;



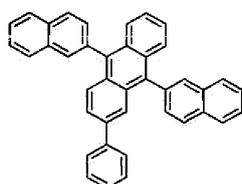
[0064] 9,9',10,10'-테트라페닐-2,2'-바이안트라센 (TPBA), CAS 172285-72-2, -2.28 V, B1;



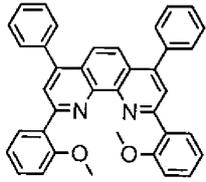
[0065] 2,9-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, CAS 338734-83-1, -2.29 V, B2;



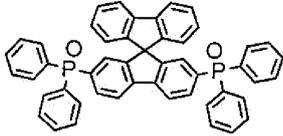
[0066] 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린, CAS 51786-73-3, -2.33 V, B3;



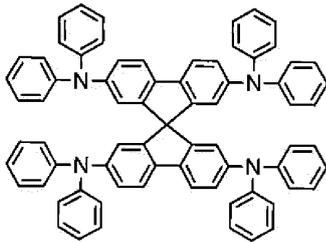
[0067] 9,10-디(나프탈렌-2-일)-2-페닐안트라센 (PADN), CAS 865435-20-7, -2.37 V, B4;



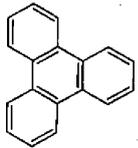
[0068] 2,9-비스(2-메톡시페닐)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린, CAS 553677-79-5, -2.40 V, B5;



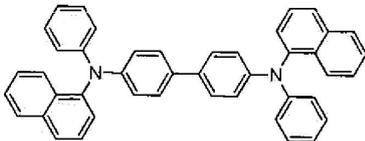
[0069] 9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,7-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드) (SPP013), CAS 1234510-13-4, -2.41 V, B6;



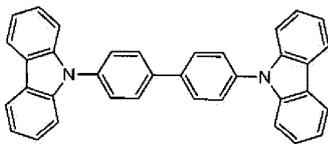
[0070] N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-옥타페닐-9,9'-스피로바이[플루오렌]-2,2',7,7'-테트라아민 (스피로 TAD), CAS 189363-47-1, -3.10 V, B7;



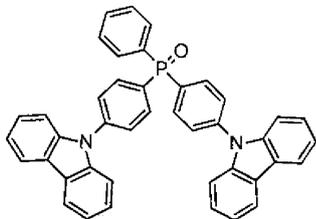
[0071] 트리페닐렌, CAS 217-59-4, -3.04 V, B8;



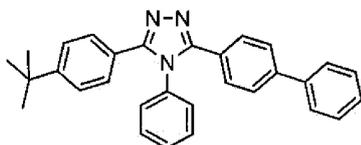
[0072] N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (알파-NPD), CAS 123847-85-8, -2.96 V, B9;



[0073] 4,4'-디(9H-카바졸-9-일)-1,1'-바이페닐 (CBP), CAS 58328-31-7, -2.91 V, B10;

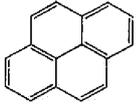


[0074] 비스(4-(9H-카바졸-9-일)페닐)(페닐)포스핀 옥사이드 (BCPO), CAS 1233407-28-7, -2.86, B11;



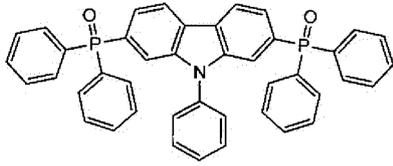
[0075] 3-([1,1'-바이페닐]-4-일)-5-(4-(3차-부틸)페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸

(TAZ), -2.76 V, B12;

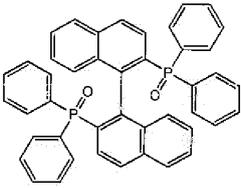


[0076] 피렌, CAS 129-00-0, -2.64 V, B13.

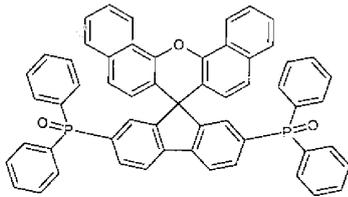
[0077] 본 발명의 전기적으로 도핑된 반도체성 물질에 대한 매트릭스 화합물의 예는 하기와 같다:



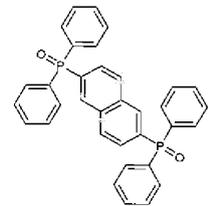
[0078] (9-페닐-9H-카바졸-2,7-디일)비스(디페닐포스핀 옥사이드) (PP027), CAS 1299463-56-1, -2.51 V, E1;



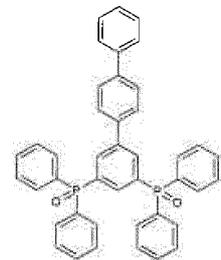
[0079] [1,1'-비나프탈렌]-2,2'-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드) (BINAPO), CAS 86632-33-9, -2.69 V, E2;



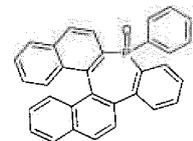
[0080] 스피로[디벤조[c,h]잔텐-7,9'-플루오렌]-2',7-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드), -2.36 V, E3;



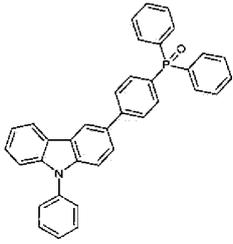
[0081] 나프탈렌-2,6-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드), -2.41 V, E4;



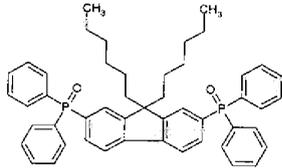
[0082] [1,1':4',1''-테르페닐]-3,5-디일비스(디페닐포스핀 옥사이드), -2.58 V, E5;



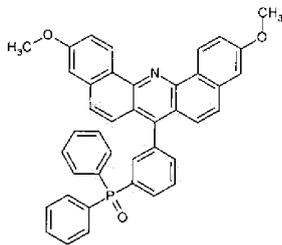
[0083] 3-페닐-3H-벤조[b]디나프토[2,1-d:1',2'-f]포스페핀-3-옥사이드, CAS 597578-38-6, -2.62 V, E6;



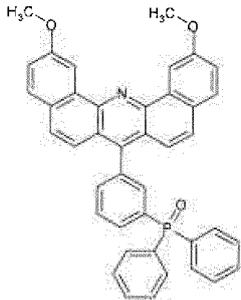
[0084] 디페닐(4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐)포스핀 옥사이드, -2.81 V, E7;



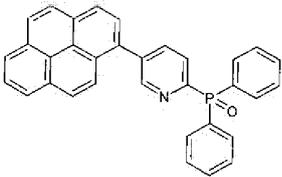
[0085] (9,9-디헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)비스(디페닐포스핀 옥사이드), -2.52 V, E8;



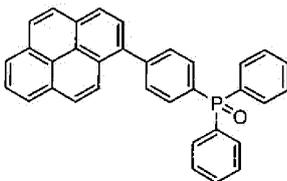
[0086] (3-(3,11-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (WO2013/079217 A1호에 기술됨), -2.29 V, E9;



[0087] (3-(2,12-디메톡시디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (WO2013/079217 A1호에 기술됨), -2.24 V, E10;



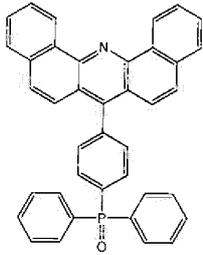
[0088] 디페닐(5-(피렌-1-일)피리딘-2-일)포스핀 옥사이드, WO2014/167020호에 기술됨, -2.34 V, E11;



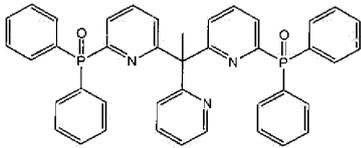
[0089] 디페닐(4-(피렌-1-일)페닐)포스핀 옥사이드, PCT/EP2014/071659호에 기술됨, -2.43 V, E12.

[0090] 본 발명의 반도체성 물질에 대한 바람직한 매트릭스 화합물은 화합물 E1, E2, E5, E6, E8이다.

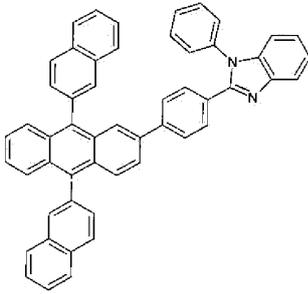
[0091] 비교 화합물로서, 하기 화합물이 사용되었다:



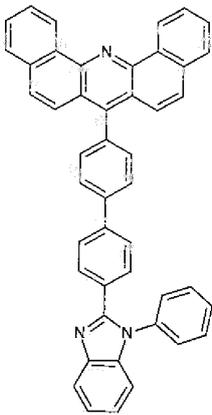
[0092] (4-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드 (W02011/154131 A1호에 기술됨), -2.20 V, C1;



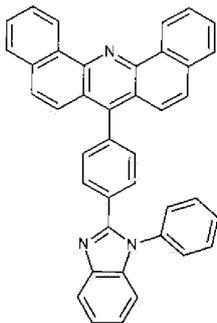
[0093] (6,6'-(1-(피리딘-2-일)에탄-1,1-디일)비스(피리딘-6,2-디일))비스(디페닐포스핀 옥사이드), EP 2 452 946호에 기술됨, -2.21 V, C2;



[0094] 2-(4-(9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)페닐)-1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸, CAS 561064-11-7, -2.32 V, C3;

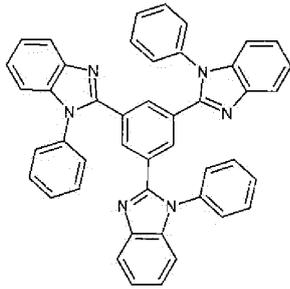


[0095] 7-(4'-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일-[1,1'-바이페닐]-4-일)디벤조[c,h]아크리딘 (W02011/154131 A1호에 기술됨), -2.24 V, C4;

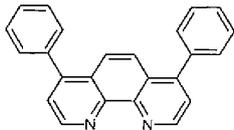


[0096] 7-(4'-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페닐)디벤조[c,h]아크리딘 (W02011/154131 A1

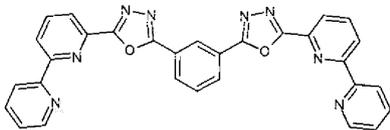
호에 기술됨), -2.22 V, C5;



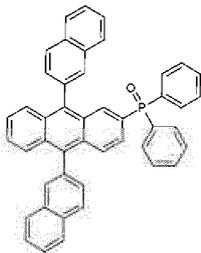
[0097] 1,3,5-트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸-2-일)벤젠 (TPBI) CAS 192198-85-9, -2.58 V, C6;



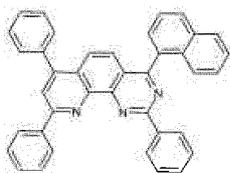
[0098] 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (Bphen) CAS 1662-01-7, -2.47 V, C7;



[0099] 1,3-비스[2-(2,2'-바이피리딘-6-일)-1,3,4-옥사디아졸-5-일]벤젠 (Bpy-oxd), -2.28 V, C8;



[0100] (9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센-2-일)디페닐포스핀 옥사이드, CAS 1416242-45-9, -2.19 V, C9;



[0101] 4-(나프탈렌-1-일)-2,7,9-트리페닐피리도[3,2-h]퀴나졸린, EP 1 971 371호에 따름, -2.18 V, C10.

[0102] 기관

[0103] 이는 가요성 또는 강성이거나, 투명하거나, 불투명하거나, 반사성이거나, 반투명할 수 있다. 기관은 OLED에 의해 발생된 광이 기관을 통해 전달되는 경우에(하부 방출(bottom emitting)) 투명하거나 반투명하여야 한다. 기관은 OLED에 의해 발생되는 광이 기관의 반대 방향으로 방출되는 경우에(소위, 상부-방출 타입) 불투명할 수 있다. OLED는 또한 투명할 수 있다. 기관은 캐소드 또는 애노드에 인접하게 배열될 수 있다.

[0104] 전극

[0105] 전극은 애노드 및 캐소드이며, 이러한 것들은 특정 양의 전도도를 제공해야 하며, 이는 바람직하게 전도체이다. 바람직하게, "제1 전극"은 캐소드이다. 전극들 중 적어도 하나는 디바이스의 외측으로 광 전달을 가능하게 하기 위해 반-투명하거나 투명하여야 한다. 통상적인 전극은 금속 및/또는 투명한 전도성 옥사이드를 포함하는 층들 또는 층의 스택이다. 다른 가능한 전극은 얇은 버스바(busbar)(예를 들어, 얇은 금속 그리드)로

제조되며, 여기서, 버스바들 간의 간격은 특정 전도성을 갖는 투명한 물질, 예를 들어, 그래펜, 카본 나노튜브, 도핑된 유기 반도체, 등으로 채워진다(코팅된다).

- [0106] 일 구체예에서, 애노드는 비-반전 구조라 불리워지는, 기관에 가장 가까운 전극이다. 다른 모드에서, 캐소드는 반전 구조라 불리워지는, 기관에 가장 가까운 전극이다.
- [0107] 애노드를 위한 통상적인 물질은 ITO 및 Ag이다. 캐소드를 위한 통상적인 물질은 Mg:Ag (10 부피%의 Mg), Ag, ITO, Al이다. 혼합물 및 다층이 또한 가능하다.
- [0108] 바람직하게, 캐소드는 Ag, Al, Mg, Ba, Ca, Yb, In, Zn, Sn, Sm, Bi, Eu, Li로부터, 더욱 바람직하게 Al, Mg, Ca, Ba로부터, 그리고 더욱더 바람직하게 Al 또는 Mg로부터 선택된 금속을 포함한다. 또한, Mg 및 Ag의 합금을 포함하는 캐소드가 또한 바람직하다.
- [0109] 본 발명의 장점들 중 하나는, 캐소드 물질의 넓은 선택을 가능하게 하는 것으로서, 낮은 일함수를 갖는 금속 이외에, 또한, 다른 금속 또는 전도성 금속 옥사이드가 캐소드 물질로서 사용될 수 있다는 것이다. 캐소드가 기관 상에 사전-형성되거나(이후에, 디바이스는 반전 디바이스(inverted device)임), 비-반전 디바이스에서의 캐소드가 금속의 진공 증착에 의해 또는 스퍼터링에 의해 형성된다는 것이 동일하게 매우 가능하다.
- [0110] 정공 수송층(Hole-Transporting Layer, HTL)
- [0111] HTL은 애노드로부터의 정공(hole) 또는 CGL로부터의 정공을 발광층(LEL)으로 수송할 수 있는 큰 갭 반도체 (large gap semiconductor)를 포함하는 층이다. HTL은 애노드와 LEL 사이에 또는 CGL의 정공 발생 측면과 LEL 사이에 포함된다. HTL은 다른 물질, 예를 들어, p-도펀트와 혼합될 수 있으며, 그러한 경우에, HTL이 p-도핑된다고 한다. HTL은 여러 층에 의해 이루어질 수 있으며, 이는 상이한 조성을 가질 수 있다. HTL의 p-도핑은 이의 저항률을 낮추고, 그렇지 않은 경우 도핑되지 않은 반도체의 높은 저항률로 인한 개개 전력 손실을 방지한다. 도핑된 HTL은 또한, 광학적 스페이서로서 사용될 수 있는데, 왜냐하면, 이러한 것이 저항률의 현저한 증가 없이 매우 두껍게, 최대 1000 nm 이상로 제조될 수 있기 때문이다.
- [0112] 적합한 정공 수송 매트릭스(HTM)는 예를 들어, 디아민 클래스로부터의 화합물일 수 있으며, 여기서, 질소 원자 상에 홀 전자 쌍으로 컨주게이션된 비원자화된 pi-전자 시스템은 적어도 디아민 분자의 두 개의 질소 원자들 사이에 제공된다. 예에는 N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (HTM1), N4,N4,N4",N4"-테트라([1,1'-바이페닐]-4-일)-[1,1':4',1"-테르페닐]-4,4"-디아민 (HTM2)이 있다. 디아민의 합성은 문헌에 잘 기술되어 있다. 다수의 디아민 HTM은 상업적으로 용이하게 입수 가능하다.
- [0113] 정공 주입층(Hole-Injecting Layer, HIL)
- [0114] HIL은 정공을 애노드로부터 또는 CGL의 정공 발생 측면으로부터 인접한 HTL로의 주입을 촉진시키는 층이다. 통상적으로, HIL은 매우 얇은 층(<10 nm)이다. 정공 주입층은 순 p-도펀트 층일 수 있고, 약 1 nm 두께일 수 있다. HTL이 도핑될 때, HIL이 필수적이지 않을 수 있는데, 왜냐하면, 주입 기능이 이미 HTL에 의해 제공되어 있기 때문이다.
- [0115] 발광층(Light-Emitting Layer, LEL)
- [0116] 발광층은 적어도 하나의 방출 물질을 포함하여야 하고, 임의적으로 추가 층을 포함할 수 있다. LEL이 둘 이상의 물질들의 혼합물을 포함하는 경우에, 전하 운반체 주입은 상이한 물질에서, 예를 들어, 에미터(emitter)가 아닌 물질에서 일어날 수 있거나, 전하 운반체 주입은 또한 에미터로 직접적으로 일어날 수 있다. 다수의 상이한 에너지 전달 공정들은 LEL 또는 상이한 타입의 방출을 야기시키는 인접한 LEL 내측에서 일어날 수 있다. 예를 들어, 여기자(exciton)는 호스트 물질에서 형성되고 이후에, 이후에 광을 방출하는 싱글렛 또는 트리플렛 에미터일 수 있는 에미터 물질로 싱글렛 또는 트리플렛 여기자로서 이동될 수 있다. 상이한 타입의 에미터의 혼합물은 보다 높은 효율을 위해 제공될 수 있다. 백색광은 에미터 호스트 및 에미터 도펀트로부터의 방출을 이용함으로써 실현될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예들 중 하나에서, 발광층은 적어도 하나의 폴리머를 포함한다.
- [0117] 차단층은 LEL에서 전하 운반체의 갇힘(confinement)을 개선시키기 위해 사용될 수 있으며, 이러한 차단층은 US 7,074,500 B2호에서 추가로 설명된다.
- [0118] 전자-수송 층(Electron-Transporting Layer, ETL)
- [0119] ETL은 캐소드로부터의 전자 또는 CGL 또는 EIL(하기 참조)로부터의 전자를 LEL로 수송시키기 위한 광 갭 반도체

를 포함하는 층이다. ETL은 캐소드와 LEL 사이에 또는 CGL의 전자 발생 측면과 LEL 사이에 포함된다. ETL은 전기적 n-도펀트와 혼합될 수 있으며, 그러한 경우에, ETL은 n-도핑되어 있다고 한다. ETL은 여러 층에 의해 포함될 수 있으며, 이는 상이한 조성을 가질 수 있다. ETL의 전기적 n-도핑은 이의 저항률을 감소시키고/거나, 전자를 인접한 층으로 주입하는 이의 능력을 개선시키고 달리 도핑되지 않은 반도체의 높은 저항률(및/또는 불량한 주입 능력)로 인해 개개 전력 손실을 방지한다. 사용된 전기적 도핑이 도핑되지 않은 ETM과 비교하여 도핑된 반도체성 물질의 전도도를 실질적으로 증가시키는 크기로 신규한 전하 운반체를 생성시키는 경우에, 도핑된 ETL은 또한, 광학적 스페이서로서 사용될 수 있는데, 왜냐하면, 이러한 것이 이러한 도핑된 ETL을 포함하는 디바이스의 작동 전압의 현저한 증가 없이 매우 두껍게, 최대 1000 nm 이상으로 제조될 수 있기 때문이다. 신규한 전하 운반체를 생성시키는 것으로 사료되는 전기적 도핑의 바람직한 모드는 소위 레독스 도핑이다. n-도핑의 경우에, 레독스 도핑은 도펀트에서 매트릭스 분자로의 전자의 수송에 해당한다.

[0120] 도펀트로서 이의 실질적으로 원소 형태로 사용되는 금속을 갖는 전기적 n-도핑의 경우에, 금속 원자에서 매트릭스 분자로의 전자 수송이 매트릭스 분자의 금속 양이온 및 음이온 라디칼을 야기시키는 것으로 예상된다. 음이온 라디칼에서 인접한 중성 매트릭스 분자로의 단일 전자의 호핑(hopping)은 레독스 n-도핑된 반도체에서 전자 수송의 현재 추정 메카니즘이다.

[0121] 그러나, 전기적 레독스 도핑에 관하여, 금속으로 n-도핑된 반도체 및 상세하게, 본 발명의 반도체성 물질의 모든 성질이 거의 이해되지 않는다. 이에 따라, 본 발명의 반도체성 물질이 유리하게 금속 원자 및/또는 이들의 클러스터와 ETM을 혼합하는 아직 알려지지 않은 바람직한 효과와 레독스 도핑을 조합하는 것으로 예상된다. 본 발명의 반도체성 물질이 상당한 부분의 이의 실질적으로 원소 형태의 첨가된 금속성 원소를 함유하는 것으로 예상된다. 용어 "실질적으로 원소인"은 전자 상태 및 이의 에너지에 관하여, 자유 원자의 상태 또는 금속 양이온의 상태에 비해 금속 원자의 클러스터의 상태, 또는 양으로 하전된 금속 원자의 클러스터의 상태에 더욱 가까운 형태로서 이해될 것이다.

[0122] 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 종래 기술의 n-도핑된 유기 반도체성 물질과 본 발명의 n-도핑된 반도체성 물질 간에 중요한 차이가 존재하는 것으로 예상될 수 있다. 종래 기술의 알칼리 금속 또는 $W_2(hpp)_4$ 와 같은 강력한 레독스 n-도펀트는 일반적인 유기 ETM에서(대략 Fc^+/Fc 에 대한 -2.0 내지 -3.0 V 범위의 환원 전위를 가짐) 첨가된 도펀트의 개개 원자 또는 분자의 수에 비례한 전하 운반체의 양을 생성시키는 것으로 예상되며, 실제로, 특정 수준 보다 높은 선택된 매트릭스 중의 이러한 강력한 도펀트의 양의 증가가 도핑된 물질의 전기적 성질의 임의의 실질적인 증가를 가져오지 않는다는 경험이 존재한다.

[0123] 다른 한편으로, 본 발명의 보다 약한 도펀트는 대략 -2.3 내지 -2.8 V 범위의 Fc^+/Fc 에 대한 환원 전위에 해당하는, 특히 절대 스케일에서 보다 낮은 LUMO 수준을 갖는 것에서, 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 매트릭스에서 매우 다르게 거동한다. 이러한 것은 부분적으로, 또한, 자유 전하 운반체의 양을 개선시키는 "전통적인" 레독스 메카니즘에 의해, 그러나, 도펀트 양으로 보다 덜 단단히 연결되는 방식으로 작용할 것으로 보인다.

[0124] 다시 말해서, 백색 또는 청색 OLED에 대해 특별히 적절한 보다 낮은 LUMO를 갖는 ETM에서, 대략 -2.3 내지 -2.8 V 범위의 Fc^+/Fc 에 대한 이의 환원 전위로 인해, n-도펀트로서 첨가된 금속 원소의 첨가된 원자의 단지 일부는 상응하는 금속 양이온의 형성 하에서 레독스 메카니즘에 의해 매트릭스 분자와 반응한다는 것이 예상된다. 또한, 심지어 높은 희석에서, 매트릭스의 양이 첨가된 금속성 원소 보다 실질적으로 높을 때, 금속성 원소의 실질적인 부분이 실질적으로 원소 형태로 존재한다는 것이 예상된다. 또한, 본 발명의 금속성 원소가 본 발명의 매트릭스와 유사한 양으로 혼합되는 경우에, 대부분의 첨가된 금속성 원소가 얻어진 도핑된 반도체성 물질에서 실질적으로 원소 형태로 존재한다는 것이 예상된다. 이러한 가설은 본 발명의 금속성 원소가 심지어 이러한 것이 보다 약한 도펀트이기 하지만, 종래 기술의 보다 강력한 도펀트에 비해 보다 현저하게 넓은 범위의 도핑된 매트릭스에 대한 비율로 효과적으로 사용될 수 있는 이유에 대한 적절한 설명을 제공할 것이다. 본 발명의 도핑된 반도체성 물질에서 금속성 원소의 적용 가능한 함량은 대략적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%의 범위, 바람직하게 1 내지 20 중량%의 범위, 더욱 바람직하게 2 내지 15 중량%의 범위, 가장 바람직하게 3 내지 10 중량%의 범위이다. 본 OLED에서 사용되는 얇은 층의 광학적 성질의 측정, 및 도핑에 의해 야기된이의 변화가 다수의 기술적 장애물을 갖는 어려운 과제임에도 불구하고, 저자에 의해 수행된 엘립소메트리 측정(ellipsometric measurement)은 상기에 제시된 가설을 지지하는 것으로 보인다. Li와 같은 강력하게 환원하는 알칼리 금속, $W_2(hpp)_4$ 와 같은 금속 착물로 도핑된 ETM, 또는 W02007/107306호의 인시투로 발생된 강력한 환원 라디칼과 비교하여, 본 발명의 반도체성 물질을 포함하는 도핑된 층은 특히, 높은 도펀트 양에서 낮은 광학적 흡수를 나타낸

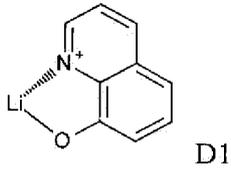
다. 상당히 놀랍게도, 이는 본 발명에서 이의 이온화 전위가 도펀트로서 유용한 금속성 원소와 유사함에도 불구하고, 적어도 하나의 포스핀 옥사이드 기를 포함하는 ETM에서 불량하게 수행되는 것으로 확인된 A1과 같은 통상적으로 3가 금속에 대해 적용할 것으로 보인다. 본 발명의 금속성 원소로 도핑된 포스핀 옥사이드 ETM에서 관찰된 바람직한 효과가 이가 금속과 포스핀 옥사이드 기의 아직 알려지지 않은 상호작용으로 지정될 것으로 보이며, 이는 산화 상태 II에서 안정한 화합물을 형성시키지 못하는 금속에서 불가능하거나 현저하게 더욱 약하다.

- [0125] 정공 차단층 및 전자 차단층은 일반적으로 사용될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 하나의 모드에서, ETL은 2개의 구역을 포함하는데, 제1 구역은 LEL에 더욱 가까우며, 제2 구역은 캐소드에 더욱 가깝다. 바람직한 구체예들 중 하나에서, 제1 구역은 제1 ETM을 포함하며, 제2 구역은 제2 ETM을 포함한다. 더욱 바람직하게, 제1 ETM의 LUMO 수준은 제2 ETM의 LUMO 수준과 비교하여, LEL의 기초를 형성하는 에미터 호스트의 LUMO 수준에 더욱 가깝다. 또한, 바람직하게, 제1 구역은 단지 ETM을 포함하고, 전기적으로 도핑되지 않는다. 다른 바람직한 구체예에서, 제2 구역은 제1의 전기적 도펀트로서 작용하는 금속성 원소 이외에, 또한 제2 전기적 도펀트를 포함한다. 더욱 바람직하게, 제2 전기적 도펀트는 적어도 하나의 음이온 및 적어도 하나의 양이온을 포함하는 금속 염이다. 다른 구체예에서, 금속 염은 제1 구역 및 제2 구역 둘 모두를 포함한다. 또 다른 구체예에서, 금속 염은 바람직하게 제1 구역에 포함되며, 금속성 원소는 바람직하게 제2 구역에 포함된다. 바람직한 구체예에서, 제1 구역 및 제2 구역은 서로 인접하여 있다. 또한, 바람직하게, 제1 구역은 LEL에 인접한다. 또한, 바람직하게, 제1 구역은 캐소드에 인접할 수 있다.
- [0127] 임의적으로, 제1 구역 및 제2 구역은 동일한 ETM을 포함한다. 대안적으로, 제1 구역 및 제2 구역은 상이한 조성을 가질 수 있다.
- [0128] 상이한 기능을 갖는 다른 층들이 포함될 수 있으며, 디바이스 구조는 당업자에 의해 알려진 바와 같이 구성될 수 있다. 예를 들어, 금속, 금속 착물 또는 금속 염으로 제조된 전자-주입 층(EIL)은 캐소드와 ETL 사이에 사용될 수 있다.
- [0129] 전하 발생 층(Charge generation layer; CGL)
- [0130] OLED는 역 접촉(inversion contact)으로서 또는 스택형 OLED에서 연결 유닛으로서 전극과 함께 사용될 수 있는 CGL을 포함할 수 있다. CGL은 가장 상이한 구성 및 명칭을 가질 수 있으며, 예로는 pn-접합, 연결 유닛, 터널 접합, 등이 있다. 최상의 예에는 US 2009/0045728 A1, US 2010/0288362 A1호에 기재된 바와 같은 pn-접합이 있다. 금속층 및/또는 절연층이 또한 사용될 수 있다.
- [0131] 적층형 OLED
- [0132] OLED가 CGL에 의해 분리된 둘 이상의 LEL을 포함할 때, OLED는 적층형 OLED로 명명되며, 달리, 이는 단일 유닛 OLED로 명명된다. 두 개의 가장 가까운 CGL들 사이 또는 전극들 중 하나와 가장 가까운 CGL 간의 층들의 그룹은 전자발광 유닛(electroluminescent unit; ELU)로 명명된다. 이에 따라, 적층형 OLED는 $ELU_1/\{CGL_x/ELU_{1+x}\}/\text{캐소드}$ 로서 기술될 수 있으며, 여기서, x는 양의 정수이며, 각 CGLx 또는 각 ELU1+x는 동일하거나 상이할 수 있다. CGL은 또한, US2009/0009072 A1호에 기재된 바와 같이 두 개의 ELU의 인접한 층에 의해 형성될 수 있다. 또한, 적층형 OLED는 예를 들어, US 2009/0045728 A1호, US 2010/0288362 A1호, 및 이러한 문헌의 참조문헌에서 기술된다.
- [0133] 유기층의 증착
- [0134] 본 발명의 디스플레이의 임의의 유기 반도체성 층은 공지된 기술, 예를 들어, 진공 열적 증발(vacuum thermal evaporation; VTE), 유기 증기상 증착, 레이저 유도 열 전달, 스핀 코팅, 블레이드 코팅, 슬롯 염료 코팅, 잉크젯 프린팅, 등에 의해 증착될 수 있다. 본 발명에 따른 OLED를 제조하는 바람직한 방법은 진공 열적 증발이다. 폴리머 물질은 바람직하게, 적절한 용매 중의 용액으로부터 코팅 기술에 의해 처리된다.
- [0135] 바람직하게, ETL은 증발에 의해 형성된다. ETL에서 추가 물질을 사용할 때, ETL이 전자 수송 매트릭스(electron transporting matrix; ETM) 및 추가 물질의 동시-증발에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 추가 물질은 ETL에 균질하게 혼합될 수 있다. 본 발명의 하나의 모드에서, 추가 물질은 ETL에서 농도 변이를 가지며, 여기서, 농도는 층들의 스택의 두께 방향으로 변한다. 또한, ETL이 하위 층에 구조화되는 것이 예측되며, 여기서, 이러한 하위층들 중 전부가 아닌 일부는 추가 물질을 포함한다.

- [0136] 전기적 도핑(Electrical doping)
- [0137] 가장 신뢰성 있고, 동시에 효율적인 OLED는 전기적으로 도핑된 층을 포함하는 OLED이다. 일반적으로, 전기적 도핑은 전기적 성질, 특히, 도펀트를 지나지 않은 순수한 전하-수송 매트릭스와 비교하여 도핑된 층의 전도성 및/또는 주입 능력을 개선시키는 것을 의미한다. 대개 레독스 도핑 또는 전하 전달 도핑으로 불리워지는 보다 좁은 의미에서, 각각 정공 수송 층은 적합한 수용체 물질로 도핑되거나(p-도핑), 전자 수송 층은 도너 물질로 도핑된다(n-도핑). 레독스 도핑을 통해, 유기 고체에서의 전하 운반체의 밀도(및 이에 따라 전도성)는 실질적으로 증가될 수 있다. 다시 말해서, 레독스 도핑은 도핑되지 않은 매트릭스의 전하 운반체 밀도와 비교하여 반도체 매트릭스의 전하 운반체의 밀도를 증가시킨다. 유기 발광 다이오드에서 도핑된 전하-운반체 수송 층(수용체-유사 분자의 혼합물에 의한 정공 수송 층의 p-도핑, 도너-유사 분자의 혼합물에 의한 전자 수송 층의 n-도핑)의 사용은 예를 들어, US 2008/203406호 및 US 5,093,698호에 기술되어 있다.
- [0138] US 2008227979호에는 무기 도펀트 및 유기 도펀트로의 유기 수송 물질의 전하-전달 도핑이 상세히 기재되어 있다. 기본적으로, 효과적인 전자 전달은 도펀트에서 매트릭스로 일어나서, 매트릭스의 페르미 수준을 증가시킨다. p-도핑 경우에서 효율적인 전달을 위하여, 도펀트의 LUMO 에너지 수준은 바람직하게, 매트릭스의 HOMO 에너지 수준에 비해 더욱 네가티브하거나, 매트릭스의 HOMO 에너지 수준에 대해 약간 더욱 포지티브한, 바람직하게 적어도 약간 더욱 포지티브, 0.5 eV 이하이다. n-도핑 경우에 대하여, 도펀트의 HOMO 에너지 수준은 바람직하게 매트릭스의 LUMO 에너지 수준 보다 더욱 포지티브하거나 매트릭스의 LUMO 에너지 수준에 대해 적어도 약간 네가티브한, 바람직하게, 0.5 eV 이상이다. 또한, 도펀트로부터 매트릭스로의 에너지 전달에 대한 에너지 수준 차이가 + 0.3 eV 보다 작은 것이 더욱 요망된다.
- [0139] 공지된 레독스 도핑된 정공 수송 물질의 통상적인 예로는 LUMO 수준이 약 -5.2 eV인 테트라플루오로-테트라시아노퀴논디메탄(F4TCNQ)으로 도핑된 HOMO 수준이 대략 -5.2 eV인 구리프탈로시아닌(CuPc); F4TCNQ로 도핑된 아연프탈로시아닌(ZnPc)(HOMO = -5.2 eV); F4TCNQ로 도핑된 a-NPD (N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘), 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말론니트릴(PD1)로 도핑된 a-NPD, 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리덴)트리스(2-(p-시아노테트라플루오로페닐)아세토니트릴)(PD2)로 도핑된 a-NPD가 있다. 본 발명의 디바이스 예에서 모든 p-도핑은 3 mol% PD2로 도핑되었다.
- [0140] 공지된 레독스 도핑된 전자 수송 물질의 통상적인 예에는 아크리딘 오렌지 염기(AOB)로 도핑된 풀러렌 C60; 류코 결정 바이올렛으로 도핑된 페틸렌-3,4,9,10-테트라카복실-3,4,9,10-디언하이드라이드(PTCDA); 테트라키스(1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도[1,2-a]피리미디네이트)디텡스텐(II)(W₂(hpp)₄)로 도핑된 2,9-디(페난트렌-9-일)-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린; 3,6-비스-(디메틸 아미노)-아크릴딘으로 도핑된 나프탈렌 테트라카복실산 디-언하이드라이드(NTCDA); 비스(에틸렌-디티오)테트라티아폴발렌(BEDT-TTF)으로 도핑된 NTCDA가 있다.
- [0141] 본 발명에서, Fc⁺/Fc 표준에 대한 순환 전압전류법(CV)에 의해 측정된 고도로 네가티브인 레독스 전위로서 표현되는, 높은 환원 강도를 갖는 전통적인 레독스 도펀트가 유기 전자 수송 매트릭스에서 반드시 최상의 n-도펀트일 필요는 없다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 상세하게, 전기화학적 레독스 전위가 알칼리 금속 또는 착물, 예를 들어, W₂(hpp)₄와 비교하여 현저하게 덜 네가티브임에도 불구하고, 적어도 하나의 포스핀 옥사이드를 지닌 ETM에서, 이가 금속이 알칼리 금속 또는 유기 금속 착물, 예를 들어, W₂(hpp)₄ 위에 n-도펀트로서 우수하다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 더욱더 놀랍게도, 이가 금속의 장점이 Fc⁺/Fc에 대해 약 -2.25 V 보다 더욱 네가티브인 이의 레독스 전위를 갖는 ETM에서 더욱 현저하다는 것이 발견되었다.
- [0142] 레독스 도펀트 이외에, 특정 금속 염은 대안적으로, 금속 염 없이 동일한 디바이스와 비교하여 도핑된 층들을 포함하는 디바이스에서 작동 전압의 저하를 야기시키는 전기적 n-도핑을 위해 사용될 수 있다. 이러한 금속 염, 때때로 소위 "전기적 도핑 첨가제"가 전자 디바이스에서 전압의 저하에 어떻게 기여하는지에 관한 실제 메카니즘은 아직 알려져 있지 않았다. 작동 전압에 대한 이의 긍정적인 효과가 단지 이러한 첨가제로 도핑된 층들이 매우 얇은 경우에 달성되기 때문에, 이러한 것이 도핑된 층들의 전도도 보다 오히려 인접한 층들 사이의 계면 상에서 전위 배리어(potential barrier)를 변화시키는 것으로 사료된다. 대개, 전기적으로 도핑되지 않거나 첨가제 도핑된 층은 50 nm 보다 얇고, 바람직하게 40 nm 보다 얇고, 더욱 바람직하게 30 nm 보다 얇고, 더욱더 바람직하게 20 nm 보다 얇고, 가장 바람직하게 15 nm 보다 얇다. 제조 공정이 충분히 정밀한 경우에, 첨가제 도핑된 층들은 유리하게 10 nm 보다 얇게 또는 심지어 5 nm 보다 얇게 제조될 수 있다.
- [0143] 본 발명에서 제2 전기적 도펀트로서 효과적인 금속 염의 통상적인 예시는 하나 또는 두 개의 기본 전하

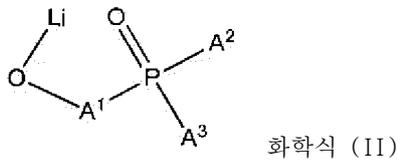
(elementary charge)를 지니는 금속 양이온을 포함하는 염이다. 바람직하게, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염이 사용된다. 염의 음이온은 바람직하게, 충분한 휘발성을 갖는 염을 제공하는 음이온으로서, 이는 고진공 조건 하에서, 특히 전자 수송 매트릭스의 증착을 위해 적합한 온도 및 압력 범위와 유사한 온도 및 압력 범위에서 이의 증착을 가능하게 한다.

[0144] 이러한 음이온의 예는 8-하이드록시퀴놀리놀레이트 음이온이다. 이의 금속 염, 예를 들어, 하기 화학식 D1에 의해 표현되는 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트(LiQ)는 전기적 도핑 첨가제로서 널리 알려져 있다:



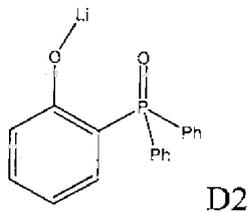
[0145]

[0146] 본 발명의 전자 수송 매트릭스에서 전기적 도펀트로서 유용한 다른 부류의 금속 염은 하기 일반식 (II)를 갖는 출원 PCT/EP2012/074127 (WO2013/079678)에 기술된 화합물을 나타낸다:



[0147]

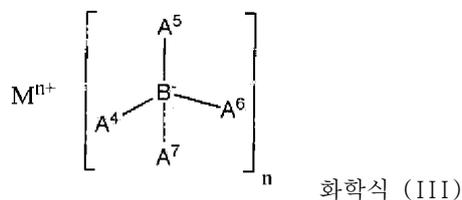
[0148] 상기 식에서, A1은 C₆-C₂₀ 아릴렌이며, A² 및 A³ 각각은 독립적으로 C₆-C₂₀ 아릴로부터 선택되며, 여기서, 아릴 또는 아릴렌은 비치환되거나 C 및 H를 포함하는 기로 또는 추가 LiO 기로 치환될 수 있으며, 단, 아릴 또는 아릴렌 기에서 제공된 C 갯수는 또한, 상기 기 상에 존재하는 모든 치환체를 포함한다. 용어 치환되거나 비치환된 아릴렌이 치환되거나 비치환된 아렌으로부터 유도된 이가 라디칼을 나타내는 것으로 이해되며, 여기서, 인접한 구조적 모이어티들 둘 모두(화학식 (I)에서, OLi 기 및 디아릴 프로스핀 옥사이드 기)는 아릴렌 기의 방향족 고리에 직접적으로 부착된다. 본 출원의 실시예에서, 이러한 부류의 도펀트는 하기 화합물 D2에 의해 표현된다:



[0149]

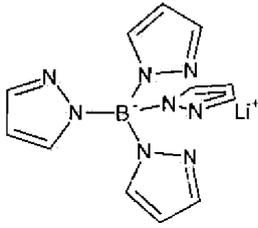
[0150] 상기 식에서, Ph는 페닐이다.

[0151] 본 발명의 전자 수송 매트릭스에서 전기적 도펀트로서 유용한 또 다른 부류의 금속 염은 하기 일반식 (III)을 갖는, 출원 PCT/EP2012/074125 (WO2013/079676)호에 기술된 화합물을 나타낸다:



[0152]

[0153] 상기 식에서, M은 금속 이온이며, 각 A⁴ 내지 A⁷은 독립적으로, H, 치환되거나 비치환된 C₆-C₂₀ 아릴 및 치환되거나 비치환된 C₂-C₂₀ 헤테로아릴로부터 선택되며, n은 금속 이온의 원자기이다. 본 출원의 실시예에서, 이러한 부류의 도펀트는 하기 화합물 D3에 의해 표현된다:



D3

[0154]

[0155]

V. 본 발명의 유익한 효과

[0156]

본 발명의 전기적으로 도핑된 반도체성 물질의 바람직한 효과는 전자 수송 매트릭스 및 도펀트의 본 발명의 조합을 대신하여 당해 분야에 공지된 매트릭스 및 도펀트의 다른 조합을 포함하는 비교 디바이스와 비교하여 나타내었다. 사용된 디바이스는 실시예에서 상세히 기술된다.

[0157]

제1 스크리닝 단계에서, 실시예 1의 디바이스에 시험된 도펀트로서 5 중량% Mg를 갖는 32개의 매트릭스 화합물이 존재한다. 포스핀 옥사이드 매트릭스를 포함하고 화합물 D0(사용된 표준화된 조건 하에서 -2.21 V) 보다 높은 $Fc^+/Fc(THF)$ 중 순환 전압전류법에 의해 측정됨)에 대한 이의 환원 전위에 관하여 표현된 이의 LUMO 수준을 갖는 전자 수송 매트릭스는, 디바이스의 작동 전압 및/또는 양자 효율에 관하여, C1 및 C2 보다 더욱 잘 수행되고, 이의 LUMO 수준과는 무관하게, 포스핀 옥사이드 기가 결합된 매트릭스 보다 현저하게 더욱 잘 수행되었다. 이러한 관찰은 또한, 여러 다른 이가 금속, 즉, Ca, Sr, Ba, Sm 및 Yb에 대해 확인되었다.

[0158]

그럼에도 불구하고, 분자의 LUMO 에너지 수준에 가장 상당히 기여하는 pi-전자의 컨주게이션된 시스템과 포스핀 옥사이드 기 사이의 스페이서로서 적어도 하나의 페닐렌 기를 포함하는 매트릭스 화합물에 대하여, 도핑 금속이 20 eV 보다 낮은 제1 및 제2 이온화 전위의 총합을 갖는 경우에, 순환 전압전류법에 의해 측정된 매트릭스 화합물의 레독스 전위가 동일한 조건 하에서 측정된 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린의 레독스 전위 보다 더욱 네가티브인 것이 유리하다.

[0159]

더욱 바람직하게, 20 eV 보다 낮은 제1 및 제2 이온화 전위의 총합을 갖는 도핑 금속에 대하여, 순환 전압전류법에 의해 측정된 매트릭스 화합물의 레독스 전위는 동일한 조건 하에서 측정된 9-페닐-9H-카바졸-2,7-디일)비스(디페닐포스핀 옥사이드(E1)의 레독스 전위 보다 더욱 네가티브를 나타낸다.

[0160]

결과는 표 1에 요약되어 있으며, 여기서, 전압 및 효율(둘 모두는 전류 밀도 10 mA/cm²에서 측정됨)의 상대적인 변화는 기준물질로서 취해진 종래 기술의 C2/Mg 시스템에 대해 계산되었다. 전체 소스는 효율의 상대적 변화로부터 상대적 전압 변화를 차감함으로써 계산된다.

[0161] 표 1a

ETL 매트릭스	ETL 도펀트	wt% 도펀트	U (V)	$(U-U_{ref})/U_{ref}$ (%)	EQE (%)	$(EQE-EQE_{ref})/EQE_{ref}$ (%)	스코어
E1	Mg	5	3.2	-40	5.15	-9	+31
E1	Ca	1	3.497	-35	5.415	-4	+31
E1	Ca	5	3.633	-32	5.235	-7	+25
E1	Ba	1	3.577	-33	6.090	+8	+41
E1	Ba	5	3.491	-35	5.560	-1	+34
E2	Mg	5	3.56	-34	5.33	-5	+29
E2	Ca	1	3.245	-39	5.750	+2	+41
E2	Ca	5	3.83	-29	5.83	+4	+33
E2	Ba	1	6.104	+13	6.245	+14	+1
E2	Ba	5	3.293	-39	6.055	+8	+47
E3	Mg	5	3.68	-31	4.68	-17	+14
E4	Mg	5	3.6	-33	3.9	-31	+2
E4	Ca	2	3.490	-35	5.900	+5	+40
E4	Ba	2	4.020	-25	6.150	+9	+34
E4	Sm	2	3.806	-29	5.600	0	+29
E4	Yb	2	3.844	-28	5.390	-4	+24
E5	Mg	5	3.29	-29	5.45	-3	+26
E6	Mg	5	3.53	-34	7.73	+38	+72
E6	Ca	2	3.350	-37	5.650	+0	+37
E6	Ba	2	3.710	-31	6.320	+12	+43
E6	Sm	2	3.429	-36	6.040	+7	+43
E6	Yb	2	3.427	-36	5.965	+6	+42
E7	Mg	5	5.2	-3	6.48	+15	+18
E8	Mg	5	3.36	-37	5.6	0	+37
E8	Ca	2	3.26	-39	5.24	-7	+32
E8	Ba	2	3.329	-38	5.990	+6	+44
E9	Mg	5	4.51	-16	7.5	+33	+49
E10	Mg	5	3.81	-29	4.7	-17	+12
E11	Mg	5	3.88	-28	4.53	-20	+8
E11	Sr	1	3.642	-32	5.500	-2	+30
E11	Sr	3	3.653	-32	5.075	-10	+22

[0162]

E11	Sm	2	4.113	-23	5.365	-5	+18
E11	Sm	5	4.067	-24	4.435	-21	+3
E11	Yb	2	3.693	-31	5.485	-3	+28
E11	Yb	5	3.796	-29	5.105	-9	+20

[0163]

[0164] 표 1b(표 1의 계속)

ETL 매트릭스	ETL 도펀트	wt% 도펀트	U (V)	(U-U _{ref})/U _{ref} (%)	EQE (%)	(EQE-EQE _{ref})/EQE _{ref} (%)	스코어
B6	Mg	5	3.44	-36	4.00	-29	+7
B2	Mg	5	5.67	+5	0.66	-89	-94
B4	Ca	2	7.549	+40	0.49	-92	-132
B4	Ba	2	9.784	+82	2.260	-60	-142
B4	Sm	2	7.993	+48	1.400	-75	-123
B4	Yb	2	8.689	+65	1.960	-65	-130
C1	Mg	5	4.2	-22	2.6	-54	-32
C2	Mg	5	5.4	0	5.6	0	0
C3	Mg	5	7.11	+32	0.85	-85	-117
C4	Mg	5	8.3	+54	2.32	-59	-114
C5	Mg	5	6.8	+26	2.9	-49	-75
C6	Mg	5	8.78	+63	3.78	-33	-96
C6	Ca	2	5.500	+2	4.045	-28	-30
C6	Ba	2	7.101	+32	3.865	-31	-63
C6	Sm	2	8.167	+52	2.355	-58	-110
C6	Yb	2	8.130	+51	3.075	-46	-97
C7	Mg	5	4.17	-22	0.9	-84	-62
C7	Sm	2	5.362	0	1.680	-70	-70
C7	Yb	2	5.866	+9	1.890	-67	-76
C8	Mg	5	4.17	-22	1.04	-82	-60
C9	Mg	5	4.2	-22	1	-83	-61
D1	Ca	2	6.731	+25	2.230	-61	-86
D1	Ba	2	8.515	+58	2.295	-60	-118
D1	Sm	2	7.972	+48	2.250	-60	-108
D1	Yb	2	8.006	+49	2.765	-51	-100

[0165]

[0166] 본 연구의 제2 단계에서, 다양한 금속을 디바이스 2에서 두 개의 상이한 ETL 두께 40 nm(U1 및 U3) 및 80 nm(U2 및 U4) 및 두 개의 상이한 도핑 농도 5 중량%(U1 및 U2) 및 25 중량%(U3 및 U4)를 갖는 매트릭스 E1, E2 및 C1에서 모두 전류 밀도 10 mA/cm²에 대해 시험하였다.

[0167]

표 2에 요약된 결과는 산화 상태 II에서 안정한 화합물을 형성할 수 있는 금속이 최소 반응성인 알칼리 금속(Li)과 비교하여 이의 현저하게 낮은 반응성 및 보다 높은 공기 안정성에도 불구하고, 포스핀 옥사이드 매트릭스에서 n-도핑을 위해 특히 적절하다는 놀라운 발견에 이르렀다. 시험된 이가 금속으로부터, 단지 제1 이온화 전위 및 제2 이온화 전위의 매우 높은 총합을 갖는 아연이 n-도펀트로서 부족하였으며, 통상적인 산화 상태 III을 갖는 알루미늄은 도핑된 ETL에 실용적이지 않게 높은 광 흡수를 갖는 ETL을 제공하는 높은 25 중량% 농도로 존재하는 경우에만 적절하게 낮은 작동 전압을 제공한다. "광학 밀도"를 나타내는 "OD"로서 지정된 투과도는 보다 낮은 도핑 농도의 경우에서의 측정이 나쁜 재현성을 나타내는 바, 표 2에서 단지 25 중량% 도핑 농도에 대해 보고된다(층 두께 40 nm에 대해 OD₃, 및 층 두께 80 nm에 대해 OD₄).

[0168]

통상적으로 3가의 비스무트는 이의 이온화 전위가 예를 들어, 매우 놀랍게도, 적어도 E1에서 양호한 도핑 작용을 나타내는 망간과 매우 상이하지 않음에도 불구하고, n-도펀트로서 완전히 실패하였다.

[0169]

낮은 수치의 차이 U₁-U₂ 및 U₃-U₄는 높은 전도도를 갖는 도핑된 물질로 지정될 수 있다(디바이스의 전압은 도핑된 층의 두께에 단지 조금 의존적이다).

[0170] 표 2a

ETL 매트릭스	ETL 도펀트	U ₁ (V)	U ₂ (V)	U ₁ -U ₂ (V)	U ₃ (V)	U ₄ (V)	U ₃ -U ₄ (V)	OD ₃	OD ₄
E ₁	Li	9.042	>10	na	5.814	6.666	0.853	38	43
E ₁	Na	2.863	2.864	0.001	5.354	7.186	1.832	70	64
E ₁	Mg	2.954	2.970	0.016	2.965	2.960	0.005	62	33
E ₁	Ca	4.625	4.340	-0.286	5.590	9.081	3.491	63	52
E ₁	Sr	3.650	3.700	0.050	-	-	-	-	-
E ₁	Ba	4.085	4.023	-0.062	4.360	4.567	0.207	67	73
E ₁	Sm	3.138	3.136	-0.002	7.889	-	-	63	61
E ₁	Eu	-	-	-	4.090	4.119	0.029	-	-
E ₁	Yb	3.022	3.032	0.009	5.578	6.932	1.354	66	68
E ₁	Mn	3.38	3.40	0.017	-	-	-	-	-
E ₁	Zn	6.124	8.842	2.718	5.592	7.545	1.954	65	76
E ₁	Al	7.614	>10	na	3.321	3.301	-0.020	48	31
E ₁	Bi	6.129	8.768	2.640	5.430	7.275	1.845	56	54
E ₂	Li	6.333	8.362	2.029	3.307	3.324	0.017	51	32
E ₂	Na	3.735	4.533	0.798	>10	>10	na	65	38
E ₂	Mg	3.189	3.232	0.043	3.464	3.489	0.025	68	72
E ₂	Ca	4.426	4.503	0.078	3.911	4.501	0.590	64	50
E ₂	Sr	3.842	3.832	-0.010	-	-	-	-	-
E ₂	Ba	2.929	2.935	0.006	3.397	3.397	0.000	74	71
E ₂	Sm	3.610	3.894	0.284	6.053	7.939	1.887	72	63
E ₂	Eu	-	-	-	4.516	4.838	0.322	-	-
E ₂	Yb	2.932	2.933	0.001	5.442	6.625	1.183	73	65
E ₂	Mn	6.02	8.09	0.99	-	-	-	-	-
E ₂	Zn	7.898	>10	na	7.000	>10	na	66	71
E ₂	Al	8.650	>10	na	3.203	3.196	-0.007	39	27
E ₂	Bi	7.814	>10	na	7.173	>10	na	64	61

[0171]

[0172] 표 2b(표 2a의 계속)

ETL 매트릭스	ETL 도펀트	U ₁ (V)	U ₂ (V)	U ₁ -U ₂ (V)	U ₃ (V)	U ₄ (V)	U ₃ -U ₄ (V)	OD ₃	OD ₄
C1	Li	6.997	>10	na	6.209	8.314	2.105	72	48
C1	Na	-	-	-	4.417	4.455	0.037	56	31
C1	Mg	4.180	4.178	-0.002	4.174	4.167	-0.007	62	57
C1	Ca	4.031	4.104	0.074	3.619	3.616	-0.004	38	21
C1	Sr	4.033	4.071	0.0038	-	-	-	-	-
C1	Ba	3.916	3.909	-0.006	3.969	4.605	0.636	63	39
C1	Sm	4.208	4.207	0.000	4.106	4.104	-0.002	63	48
C1	Eu	3.972	3.984	0.012	-	-	-	-	-
C1	Yb	4.017	4.167	-0.003	4.148	4.173	0.025	33	29
C1	Mn	4.27	4.26	-0.01	-	-	-	-	-
C1	Zn	5.084	7.758	2.674	4.699	6.402	1.703	57	50
C1	Al	4.152	4.949	0.797	3.135	3.123	-0.011	45	26
C1	Bi	4.842	6.355	1.513	4.306	4.603	0.297	59	68

[0173]

[0174] C1과 같은 낮은 LUMO를 갖는 매트릭스에서, 작동 전압은 종종 놀랍게도, C1을 기반으로 한 여러 도핑된 반도체 물질의 양호한 전도도에도 불구하고, 본 발명에 따른 범위 내의 LUMO 수준을 갖는 매트릭스를 포함하는 디바이스에서 보다 더욱 높다. 명확하게, 반도체성 물질의 양호한 전도도는 이를 포함하는 디바이스의 낮은 작동 전압에 대한 충분한 조건이 아니다. 이러한 발견을 기초로 하여, 본 발명에 따른 도핑된 반도체성 물질이 적절한 전도도 이외에, 또한, 인접한 층에서 도핑된 층으로부터 효율적인 전하 주입을 가능하게 할 것으로

사료된다.

[0175] 제3 연구 단계에서, 관찰된 효과는 대안적인 에미터 시스템을 포함하는 실시예 3의 OLED에서 확인되었으며, 실시예 4 내지 실시예 7에 기술된 본 발명의 추가 구체예가 실행되었다. 표 3에 요약된 달성된 결과는 이러한 매트릭스가, 이의 보다 낮은 LUMO 및 금속 착화 단위를 포함하는 특정 구조로 인하여 Mg로 도핑될 수 있을 것으로 사료되는 종래 기술의 포스핀 옥사이드 매트릭스(C1과 같음)와 비교하여 본 발명에서 사용되는 비교적 약한 환원 금속으로 도핑하기에 더욱 어렵게 될 수 있음에도 불구하고, 보다 높은 LUMO 수준을 갖는 포스핀 옥사이드 ETL 매트릭스의 놀라운 우수성을 확인하였다.

[0176] 이러한 일련의 실험들은 또한, 다른 에미터와 함께, 본 발명의 E1 및 E2와 같은 바람직한 매트릭스 화합물이 본 발명의 요약에서 기술된 범위 내에 속하지 않는 다른 포스핀 옥사이드 매트릭스 화합물 보다 더욱 양호하게 그리고, 포스핀 옥사이드 기가 결여된 매트릭스와 비교하여 훨씬 더욱 양호하게 수행한다는 것을 확인하였다.

[0177] 이러한 결과는, 본 발명의 요약에서 규정된 매트릭스와 조합하는 경우에, 또한 양호한 증발능력과 같은 추가 기술적 유익한 특징을 지니는 심지어 실질적으로 공기 안정한 금속이 당해 분야에서 입수 가능한 디바이스와 동일하거나 심지어 더욱 우수하게 수행하는 전기적으로 도핑된 반도체성 물질 및 디바이스를 제공할 수 있다는 것을 나타내었다.

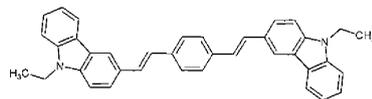
[0178] 표 3

LEL	ETL 매트릭스	ETL 도펀트	wt% 도펀트	U (V)	(U-U _{ref})/U _{ref} (%)	EQE (%)	(EQE-EQE _{ref})/EQE _{ref} (%)	스코어
ABH-112/ NUBD-369	E1	Mg	5	3.498	-35	6.640	+18	+53
	E2	Mg	5	3.751	-30	5.975	+6	+36
	C1	Mg	5	4.545	-15	3.905	-30	-15
	C10	Mg	5	-	-	0	no light	-
2-칼라 형광 백색*	E1	Mg	5	3.480	-35	7.660	+36	+71
	E2	Mg	5	3.83	-29	6.67	+19	+48
	C1	Mg	5	4.970	-8	4.470	-20	-12
	C10	Mg	5	6.950	+28	0.820	-85	-113
스피로- Pye/ BCzVB	E1	Mg	5	3.331	-38	6.19	+10	+48
	E1	Ca	5	3.311	-38	4.46	-20	+18
	E1	Ba	12	3.087	-42	3.44	-39	+3
	E1	Sm	5	3.318	-38	4.53	-19	+19
	E2	Mg	5	3.480	-35	6.08	+8	+43
	E2	Ca	5	3.497	-35	3.56	-37	+1
	E2	Ba	5	3.090	-42	3.59	-36	+6
	C7	Mg	5	3.679	-31	0.32	-94	-63
C7	Ca	5	3.647	-33	0.52	-90	-57	

* ABH-112/NUBD-369 + ABH-036/NRD129 (Sun Fine Chemicals)



Spiro-Pye

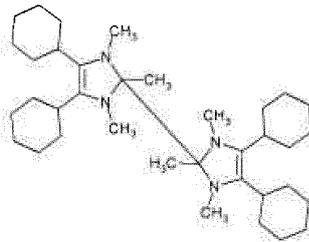


BCzVB

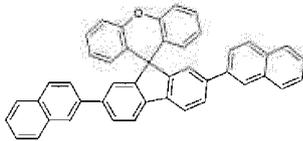
[0180]

[0181] I. 실시예

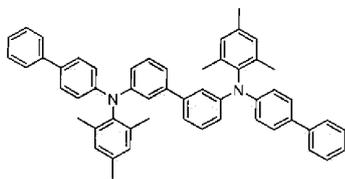
[0182] 보조 물질



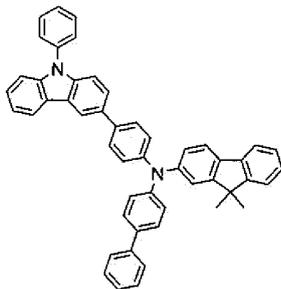
[0183] 4,4',5,5'-테트라사이클로헥실-1,1',2,2',3,3'-헥사메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-바이이미다졸, CAS 1253941-73-9, F1;



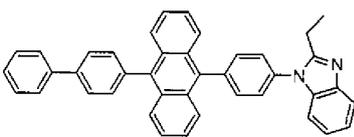
[0184] 2,7-디(나프탈렌-2-일)스피로[플루오렌-9,9'-잔텐], LUMO (CV vs. Fc^+/Fc) -2.63 V, WO2013/149958, F2;



[0185] N3,N3'-디([1,1'-바이페닐]-4-일)-N3,N3'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-3,3'-디아민, WO2014/060526, F3;



[0186] 바이페닐-4-일(9,9-디페닐-9H-플루오렌-2-일)-[4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐]-아민, CAS 1242056-42-3, F4;



[0187] 1-(4-(10-((1,1'-바이페닐)-4-일)안트라센-9-일)페닐)-2-에틸-1H-벤조[d]이미다졸, CAS 1254961-38-0, F5.

[0188] 보조 절차

[0189] 순환 전압전류법

[0190] 특정 화합물에 제공된 레독스 전위를 측정 용액에 직접적으로 함침되고 은 클로라이드에 의해 덮혀진 은 와이어로 이루어진, Ag/AgCl 유사-표준 전극과 백금 작업 전극 사이에서, 0.1M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 지지 전해질과 함께, 아르곤 대기 하의 시험 물질의 드라이 0.1M THF 용액, 탈기된 아르곤에서 스캔 속도 100 mV/s로 측정하였다. 제1 실행을 작업 전극 상에 설정된 가장 넓은 범위의 전위에서 수행하였으며, 이후에 이러한 범위를 후속 실행 내에서 적절하게 조정하였다. 표준물로서 페로센(0.1M 농도)을 첨가하면서 최종 3회의 실행을 수행하였다. 표준 Fc^+/Fc 레독스 커플에 대해 관찰된 캐소드 및 애노드 전위의 평균을 뺀 후에, 연구된 화합물의 캐소드 및 애노드 피크에 해당하는 전위의 평균이 최종적으로 상기에 보고된 수치를 제공한다. 모든 연구된 포스핀 옥사이드 화합물, 뿐만 아니라, 보고된 비교 화합물은 잘 규정된 가역적 전기화학적 거동을 나타내었다.

[0191] 합성예

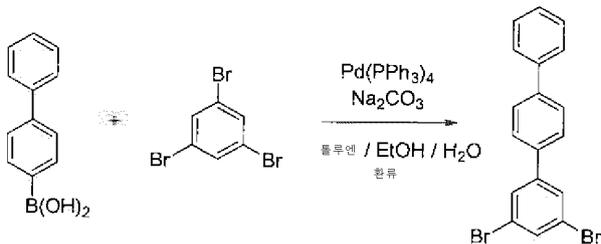
[0192] 포스핀 옥사이드 ETL 매트릭스 화합물의 합성은 상기에 나열된 특정 화합물에서 언급된 문헌 이외에 여러 문헌에 잘 기술되어 있으며, 이러한 화합물에 대해 사용되는 통상적인 다단계 절차를 기술하여, 화합물 E6을 문헌 [Bull. Chem. Soc. Jpn., 76, 1233-1244 (2003)]에 따라 보다 상세하게 화합물 E2의 음이온성 재배열에 의해 제조하였다.

[0193] 그러나, 신규한 화합물에 대하여, 화합물 E5 및 E8에 대해 하기에서 상세하게 예시되는 바와 같이, 통상적인 절차를 사용하였다. 모든 합성 단계를 아르곤 대기 하에서 수행하였다. 상업적 물질을 추가 정제 없이 사용하였다. 용매를 적절한 수단에 의해 건조시키고, 아르곤으로 포화시킴으로써 탈기시켰다.

[0194] 합성예 1

[0195] [1,1':4',1"-테르페닐]-3,5-디일비스-디페닐포스핀 옥사이드 E5

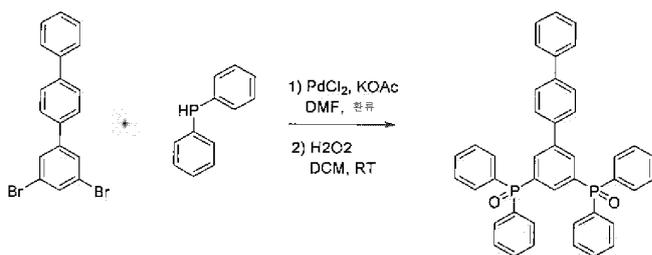
[0196] 단계 1: 3,5-디브로모-1,1':4',1"-테르페닐



[0197]

[0198] 모든 성분들(50 mL 물, 100 mL 에탄올 및 310 mL 톨루엔 중 10.00 g (1.0 eq, 50.50 mmol) [1,1'-바이페닐]-4-일-보론산, 23.85 g(1.5 eq, 75.75 mmol) 1,3,5-트리브로모벤젠, 1.17 g(2.0 mol%, 1.01 mmol) 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), 50 mL 물 중 10.70 g(2 eq, 101 mmol) 소듐 카보네이트)을 함께 혼합하고, 환류 하에 21시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 200 mL 톨루엔으로 희석시켰다(세 개의 층이 나타남). 수층을 100 mL 톨루엔으로 추출하고, 합한 유기층들을 200 mL 물로 세척하고, 건조시키고, 건조상태까지 증발시켰다. 미정제 물질을 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 헥산/DCM 4:1 v/v)를 통해 정제하였다. 합한 분획들을 증발시키고, 헥산 중에 현탁시키고, 여과하여, 9.4 g의 백색의 반짝이는 고형물(수율 48%, HPLC 순도 99.79 %)를 수득하였다.

[0199] 단계 2: [1,1':4',1"-테르페닐]-3,5-디일비스-디페닐포스핀 옥사이드



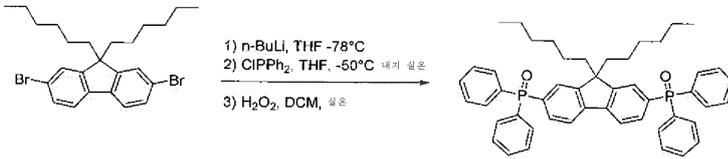
[0200]

[0201] 모든 성분들(5.00 g(1.0 eq, 12.9 mmol) 이전 단계로부터의 3,5-디브로모-1,1':4',1"-테르페닐, 12.0 g(5.0 eq, 64.4 mmol) 디페닐 포스핀, 114 mg(5 mol%, 6.44 x 10⁻⁴ mol) 팔라듐(II) 클로라이드, 3.79 g(3.0 eq, 38.6 mmol) 칼륨 아세테이트 및 100 mL N,N-디메틸포름아미드)을 함께 혼합하고, 환류 하에 21시간 동안 교반하였다. 이후에, 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 물을 첨가하고(100 mL), 혼합물을 30분 동안 교반하고, 이후에 여과하였다. 고형물을 DCM(100 mL)에 재용해시키고, H₂O₂(30 중량% 수용액)를 적가하고, 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 이후에, 유기층을 디켄팅하고, 물(100 mL)로 2회 세척하고, MgSO₄ 상에서 건조시키고, 건조상태까지 증발시켰다. 얻어진 오일을 고형물의 형성을 유도하는 고온의 MeOH(100 mL)로 분쇄시켰다. 고온 여과 후, 얻어진 고형물을 MeOH로 세정하고, 건조시켜 9.7 g의 미정제 생성물을 수득하였다. 미정제 물질을 DCM에 재용해시키고, 에틸 아세테이트로 용리하는, 짧은 실리카 컬럼 상에서 크로마토그래피하였다. 용리액을 건조상태까지 증발시킨 후에, 얻어진 고형물을 고온의 MeOH (100 mL)에서 분쇄시키고, 이후에 고온의 에틸 아세테

이트(50 mL)에서 분쇄하였다. 건조 후에, 요망되는 화합물을 70% 수율(5.71 g)로 수득하였다. 마지막으로, 생성물을 진공 승화(vacuum sublimation)를 이용하여 정제하였다. 순수한 승화된 화합물은 비정질이며, 이는 DSC 상에서 용융 피크가 검출되지 않으며, 86°C에서 유리전이가 개시되며, 490°C에서 분해하기 시작한다.

[0202] 합성예 2

[0203] (9,9-디헥실-9H-플루오렌-2,7-디일)bis-디페닐포스핀 옥사이드 E8



[0204]

[0205] 2,7-디브로모-9,9-디헥실플루오렌(5.00 g, 1.0 eq, 10.2 mmol)을 플라스크에 배치시키고, 아르곤으로 탈기시켰다. 이후에, 무수 THF(70 mL)를 첨가하였고, 혼합물을 -78°C까지 냉각시켰다. 9.7 mL(헥산 중 2.5M 용액, 2.4 eq, 24.4 mmol) n-부틸리튬을 이후에, 적가하였다. 얻어진 용액을 -78°C에서 1시간 동안 교반하고, 이후에, -50°C까지 점진적으로 가온시켰다. 순수한 클로로디페닐포스핀(4.0 mL, 2.2 eq, 22.4 mmol)을 서서히 첨가한 후, 혼합물을 실온에 이르기까지 밤새 교반하였다. MeOH(20 mL)를 첨가하여 반응을 퀸칭시키고, 용액을 건조상태까지 증발시켰다. 고형물을 DCM(50 mL)에 재용해시키고, H₂O₂(30 중량% 수용액, 15 mL)를 적가하고, 혼합물을 교반 하에 놓았다. 24시간 후에, 유기상을 분리하고, 후속하여 물 및 염수로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 건조상태까지 증발시켰다. 크로마토그래피(실리카, 헥산// EtOAc 1:1 v/v에서 순수한 EtOAc까지의 구배 용리)에 의해 정제하여 34%(2.51 g) 수율의 요망되는 화합물을 제공하였다. 물질을 이후에 진공 승화에 의해 추가로 정제하였다.

[0206] 순수한 승화된 화합물은 비정질로서, DSC 곡선 상에서 용융 피크가 검출되지 않고, 485°C에서 분해하였다.

[0207] 디바이스 실시예

[0208] 실시예 1 (청색 OLED)

[0209] ITO-유리 기판 상에 PD2(97:3 중량%의 매트릭스 대 도펀트 중량비)로 도핑된 40 nm HTM2 층을 증착시키고 이후에 90 nm의 HTM1의 비도핑된 층을 증착시킴으로써 제1 청색 방출 디바이스를 제조하였다. 후속하여, NUBD370(Sun Fine Chemicals)(97:3 중량%)으로 도핑된 ABH113(Sun Fine Chemicals)의 청색 형광 방출층을 20 nm의 두께로 증착하였다. 36 nm의 시험된 본 발명 또는 비교 화합물 층을 ETL로서 요망되는 양의 금속성 원소(대개, 5 중량% Mg를 가짐)와 함께 방출층 상에 증착시켰다. 후속하여, 100 nm의 두께를 갖는 알루미늄 층을 캐소드로서 증착하였다.

[0210] 전류 밀도 10 mA/cm²에서의 관찰된 전압 및 양자 효율을 표 1에 나타내었다.

[0211] 실시예 2(유기 다이오드)

[0212] 에미터를 생략하는 것을 제외하고, 유사한 디바이스를 실시예 1에서와 같이 생산하고, 각 조합 매트릭스-도펀트를 두 개의 상이한 두께의 ETL(40 및 80 nm) 및 두 개의 상이한 도펀트 농도(5 및 25 중량%)에서 시험하였다. 디바이스의 전류 밀도 10 mA/cm²에서의 관찰된 전압, 및 측정되는 경우에, 광학적 흡광도를 표 2에 나타내었다.

[0213] 실시예 3(청색 또는 백색 OLED)

[0214] ETL 중의 본 발명 및 비교 반도체성 물질의 다양한 조성과 다양한 에미터 시스템을 결합시키는 것을 제외하고, 유사한 디바이스를 실시예 1에서와 같이 생산하였다. 결과를 실시예 1에서와 같이 유사하게 평가하고, 표 3에서 요약하였다.

[0215] 실시예 4(청색 OLED)

[0216] 실시예 1의 디바이스에서, Al 캐소드를 Mg 또는 Ba 도핑된 ETL과 조합한 스퍼터링된 인듐 주석 옥사이드(ITO) 캐소드로 대체하였다. 결과는, 본 발명의 기술적 해법이 또한, 투명한 반도체성 옥사이드로 제조된 캐소드를 갖는 상부 방출 OLED에서 적용 가능함을 나타내었다.

[0217] 실시예 5(투명한 OLED)

[0218] 실시예 1에서와 같이 p-층면(ITO 애노드, HTL, EBL을 갖는 기관)을 지니고 실시예 4에서와 같이 스퍼터링된 100 nm 두께의 ITO 캐소드를 갖는 투명한 디바이스에서, 청색 방출 폴리머(Cambridge Display Technology에 의해 공급됨)를 포함하는 폴리머 방출층을 성공적으로 시험하였다. 표 4에 나타난 결과(모든 경우에 F2로 이루어진 20 nm 두께의 HBL 및 7:3 중량비로 E2 및 D3으로 이루어지고 표에서 제공된 두께를 갖는 ETL1을 포함하는, 디바이스의 n-층면 조성물과 함께)는 본 발명의 ETL이 약 -2.8 V(Fc^+/Fc 기준에 대한 이의 레독스 전위의 층면에서)의 매우 높은 LUMO 수준을 갖는 폴리머 LEL을 갖는 경우에도 적용 가능하다는 것을 나타낸다. 금속 도핑된 ETL 없이, 디바이스는 심지어, 순수한 금속으로 제조된 EIL이 ITO 전극 아래에 증착되었을 때에도, (전류 밀도 10 mA/cm^2 에서) 매우 높은 전압을 갖는다.

[0219] 표 4

ETL1 (nm)	ETL2 (30 nm)	EIL	U (V)	EQE (%)	CIE1931x	CIE1931y
20	E2/Mg 8:2	5 nm Mg-Ag (9:1)	4.2	1.6	0.16	0.11
10	E2/Mg 9:1	5 nm Ba	4.5	1.3	0.16	0.13
20	E2/Mg 8:2	5 nm Al	5.4	1.1	0.16	0.14
5	E2/Ba 8:2	-	4.6	1.3	0.16	0.18
20	-	5 nm Mg-Ag (9:1)	7.5	1.8	0.17	0.22
10	-	5 nm Ba	6.4	2.2	0.10	0.13

[0220]

[0221] 실시예 6(선형 증기화 소스를 이용한 금속 증착)

[0222] 선형 증발 소스에서 Mg의 증발 거동을 시험하였다. 이는 포인트 증발 소스가 동일한 증착 속도에서 Mg 입자를 상당히 스퍼터하는 반면, Mg가 선형 소스로부터 스퍼팅(spitting) 없이 1 nm/s 정도로 높은 속도로 증착될 수 있음을 입증하였다.

[0223] 실시예 7(동일한 ETL에서 금속 + 금속 염 전기적 도핑)

[0224] LiQ와 조합된 매트릭스 + Mg 또는 $W_2(hpp)_4$ 중 어느 하나의 조합된 2-성분 도핑 시스템을 포함하는 혼합된 ETL은 염 + 금속 조합의 우수성을 나타내었다.

[0225] 실시예 8 (텐덤 백색 OLED)

[0226] ITO 기관 상에서, 하기 층들을 진공 열증발에 의해 증착하였다:

[0227] 8 중량% PD2로 도핑된 92 중량% 보조 물질 F4로 이루어진 10 nm 두께의 HTL, 135 nm 두께의 순수한 F4 층, NUBD370(Sun Fine Chemicals)(97:3 중량%)로 도핑된 25 nm 두께의 청색 방출층 ABH113(Sun Fine Chemicals), 20 nm 두께의 층 ABH036(Sun Fine Chemicals), 5 중량% Mg로 도핑된 95 중량%의 본 발명의 화합물 E12로 이루어진 10 nm 두께의 CGL, 10 중량% PD2로 도핑된 90 중량% 보조 물질 F4로 이루어진 10 nm 두께의 HTL, 30 nm 두께의 순수한 F4 층, 15 nm 두께의 순수한 F3 층, 30 nm 두께의 특허등록 인광성 황색 방출층, 35 nm 두께의 보조 물질 F5의 ETL, 1 nm 두께의 LiF 층, 및 알루미늄 캐소드. 6.81 V에서 작동되는 다이오드는 EQE 24.4%를 갖는다.

[0228] 실시예 9(텐덤 백색 OLED)

[0229] 실시예 8을 Mg 대신에 CGL에서 Yb로 하여 반복하였다. 6.80 V에서 작동되는 다이오드는 EQE 23.9%를 갖는다.

[0230] 실시예 10(텐덤 백색 OLED)

[0231] 실시예 9를 CGL에서 E12 대신에 화합물 E6으로 하여 반복하였다. 6.71 V에서 작동되는 다이오드는 EQE 23.7%를 갖는다

[0232] 상기 설명, 청구범위, 및 첨부된 도면에 기술된 숫자는 별도로 및 임의로 조합하여 본 발명을 이의 다양한 형태로 실현시키기 위해 중요할 수 있다. 본 발명과 관련된 물리화학적 성질(제1 이온화 전위 및 제2 이온화 전위, 표준 비등점, 표준 레독스 전위)의 기준 수치는 표 5에 요약되어 있다.

[0233] 표 5

원소	I_p^I eV ²	I_p^{II} eV ²	$\sum_{ii} I_p^I$ eV ²	b.p. ^I ° C	E^0 V
Li	5.391	75.640	81.031	1330	-3.04
Na	5.139	47.286	52.425	890	-2.713
Mg	7.646	15.035	22.681	1110	-2.372
Al	5.986	18.829	24.815	2470	-1.676
Ca	6.113	11.872	17.985	1487	-2.84
Mn	7.434	15.640	23.074	2100	-1.18
Zn	9.394	17.964	27.358	907	-0.793
Sr	5.695	11.030	16.725	1380	-2.89
Ba	5.212	10.004	15.216	1637	-2.92
Sm	5.644	11.07	16.714	1900	**
Eu	5.670	11.241	16.911	1440	-1.99
Yb	6.254	12.176	18.430	1430	-2.22
Bi	7.286	16.69	23.976	1560	0.317

¹ Yiming Zhang, Julian R. G. Evans, Shoufeng Yang: Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. From: Journal of Chemical & Engineering Data. 56, 2011, p. 328-337; the values fit with values given in articles for individual elements in current German version of Wikipedia.

² http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_%28data_page%29

[0234]

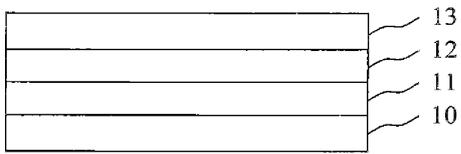
[0235] 사용되는 약어

- [0236] CGL 전하 발생층
- [0237] CV 순환 전압전류법
- [0238] DCM 디클로로메탄
- [0239] DSC 시차주사열량분석법
- [0240] EIL 전자 주입층
- [0241] EQE 전계발광의 외부 양자 효율
- [0242] ETL 전자 수송층
- [0243] ETM 전자 수송 매트릭스
- [0244] EtOAc 에틸 아세테이트
- [0245] Fc⁺/Fc 페로세늄/페로센 기준 시스템
- [0246] h 시간
- [0247] HIL 정공 주입층
- [0248] HOMO 최고준위 점유 분자 오비탈
- [0249] HTL 정공 수송층
- [0250] HTM 정공 수송 매트릭스
- [0251] ITO 인듐 주석 옥사이드
- [0252] LUMO 최저준위 비점유 분자 오비탈
- [0253] LEL 발광층
- [0254] LiQ 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트
- [0255] MeOH 메탄올
- [0256] mol% 몰%
- [0257] OLED 유기 발광 다이오드
- [0258] QA 품질 보증

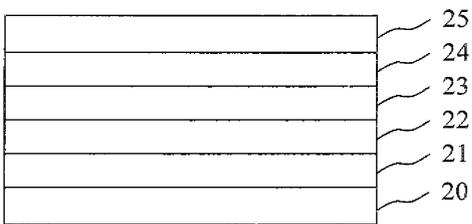
[0259]	RT	실온
[0260]	THF	테트라하이드로푸란
[0261]	UV	자외선(광)
[0262]	vol%	부피%
[0263]	v/v	부피/부피(비율)
[0264]	VTE	진공 열증발
[0265]	wt%	중량(질량)%

도면

도면1



도면2



도면3

