



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월14일
(11) 등록번호 10-1757888
(24) 등록일자 2017년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5088 (2013.01)
C09B 57/008 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7002902(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년03월31일
심사청구일자 2017년02월02일
(85) 번역문제출일자 2017년02월01일
(65) 공개번호 10-2017-0015573
(43) 공개일자 2017년02월08일
(62) 원출원 특허 10-2012-7028505
원출원일자(국제) 2011년03월31일
심사청구일자 2015년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/001645
(87) 국제공개번호 WO 2011/120709
국제공개일자 2011년10월06일
(30) 우선권주장
10 2010 013 495.3 2010년03월31일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US20090035675 A1*
WO2003022008 A1
WO2011033023 A1
DE102008051737 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
오스람 오엘이디 게엠베하
독일 레겐스부르크 베르너베르크슈트라세 2 (우:
93049)
(72) 발명자
하르트만, 다비드
독일 91056 에를랑엔 헤어플레켄슈트라세 40
헤르더, 사비네
독일 91462 닥스마흐 베스트링 31베
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정명주

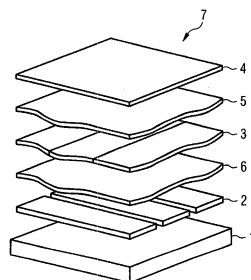
(54) 발명의 명칭 유기 반도체 부품용 정공 도체 층을 위한 도펀트, 그리고 이와 같은 도펀트의 용도

(57) 요약

본 발명은 유기 전자 부품에서, 특히 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지(OLEEC) 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 태양 전지 또는 유기 광 검출기와 같은 발광 부품에서 사용되는 정공 주입 층을 위한 새로운 금속-유기 물질과 관련이 있다. 특히 유기 발광 다이오드(도 1)와 같은 유기 전자 부품의 루미네선

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



스(cd/m^2), 효율(cd/A) 및 수명(h)은 발광 층 내부에서의 여기자 두께 및 전하 운반체 주입의 품질에 강하게 의존하며, 그리고 다른 무엇보다도 또한 상기와 같은 여기자 두께 및 전하 운반체 주입의 품질에 의해서 제한된다. 본 발명은 또한 예를 들어 구리 2+ 착물과 같이 정공 전도성 매트릭스 안에 매립되는 2차-평면 단핵 전이 금속 착물(quadratic planar mononuclear transition metal complex)로 이루어진 정공 주입 층과도 관련이 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/002 (2013.01)
H01L 51/0091 (2013.01)
H01L 51/0092 (2013.01)
H01L 51/506 (2013.01)
C09K 2211/1007 (2013.01)
C09K 2211/1011 (2013.01)
C09K 2211/1014 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

카니츠, 안드레아스

독일 91315 회흐슈타트 나켄도르프 27

말텐베르거, 안나

독일 91359 로이텐바흐 암 쇠펠 21

사르페르트, 뱌케

독일 91074 헤르초겐아우라흐 베르크슈트라쎄 38아

슈미트, 귄터

독일 91334 험호펜 랑에 슈트라쎄 13

렘켄, 얀 하우케

독일 90459 뉘른베르크 리터-폰-슈호 -플라츠 17

명세서

청구범위

청구항 1

유기 전자 부품용 정공 도체 층에 있어서, 단핵 2차-평면 전이 금속 착물을 함유하는 도펀트가 정공 도체 매트릭스 안에 주입되고, 상기 2차-평면 전이 금속 착물은 중앙 원자 및 리간드를 포함하며, 상기 리간드가 아세틸아세토네이트, 트리플루오로아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 6,6,7,7,8,8,8-헵타플루오로-2,2-디메틸-3,5-옥탄디오네이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트의 그룹으로부터 선택되는, 유기 전자 부품용 정공 도체 층.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중앙 원자가 Cu, Co, Ni, Pd, Pt의 전이 금속 그룹 중에서 선택되는, 유기 전자 부품용 정공 도체 층.

청구항 3

도핑된 정공 도체 층을 갖는 유기 전자 부품에 있어서, 도펀트가 단핵 2차-평면 전이 금속 착물을 포함하고, 상기 2차-평면 전이 금속 착물은 중앙 원자 및 리간드를 포함하며, 상기 리간드가 아세틸아세토네이트, 트리플루오로아세틸아세토네이트, 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 6,6,7,7,8,8,8-헵타플루오로-2,2-디메틸-3,5-옥탄디오네이트 및 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트의 그룹으로부터 선택되는, 유기 전자 부품.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 유기 전자 부품이 자체 방출 작용을 하는 부품인, 유기 전자 부품.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전자 부품에서, 특히 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 유기 발광 전기화학 전지(OLEEC) 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 또는 유기 태양 전지(sollar cell) 또는 유기 광 검출기와 같은 발광 부품에서 사용되는 정공 주입 층을 위한 새로운 금속-유기 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정공 도체 층의 전도성을 높이기 위해 전자 억셉터로 유기 물질을 도핑하기 위한 다양한 예들이 문헌에 명시되어 있다(예를 들어 G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, Journal of Applied Physics 95, 5773 - 5777 (2004)).

[0003] 도핑에 의해서는 물질의 전도성이 10의 수 승만큼 상승 될 수 있다.

[0004] 다른 무엇보다도 정공 수송 층을 위한 추가의 경제적인 도펀트에 대한 근본적인 요구가 존재한다.

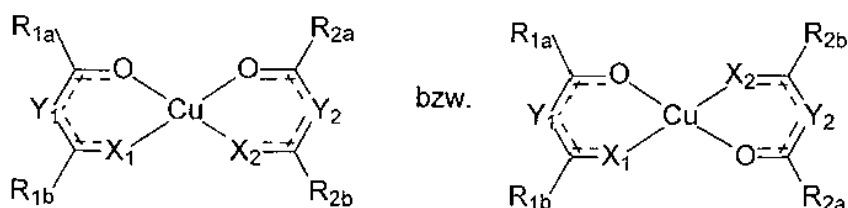
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 과제는 정공 도체 물질에 사용하기 위한 추가의 도펀트를 제시하는 것이다.
- [0006] 따라서, 본 발명의 과제에 대한 해결책 및 본 발명의 대상은 적어도 하나의 정공 전도성 매트릭스 및 2차-평면 단핵 전이 금속 착물을 도펀트로서 포함하고 유기 전자 부품에 사용하기 위한 도핑된 정공 도체 층을 제조하는 것이다. 본 발명의 또 다른 과제는 상기와 같은 정공 도체 층의 용도를 제시하는 것 그리고 마지막으로 유기 전자 부품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 한 가지 실시예에 따르면, 도펀트는 구리, 팔라듐, 백금, 코발트 또는 니켈 원자를 중앙 원자로서 포함하는 2차-평면 단핵 전이 금속 착물이다.
- [0008] 본 발명에서 2차-평면으로서 결정 구조 검사에 따른 4면체 착물 구성으로부터 통상적인 측정 정확도 이상만큼 벗어나는 모든 착물 형태가 언급된다. 어떤 경우에도 중앙 원자 주변에 배열된 리간드의 평면적인 배열 상태에 한정되지 않는다.
- [0009] 정공 전도성 매트릭스에 대하여 상대적으로 낮은 LUMO를 갖는 리간드가 바람직한데, 그 이유는 상기 화합물이 매트릭스 내에서는 상대적으로 더 높은 루이스-산도(Lewis-Acidity)를 특징적으로 나타내기 때문이다. 따라서, 매트릭스 내에서는 도핑 효과가 특히 두드러진다.
- [0010] 상기 착물들은 2차-평면 특성으로 인해 동일한 실험실에서 시스형(cis-form) 또는 트랜스형(trans-form)으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 특히 크기가 작은 치환체 R의 경우에는 두 가지 이성질체(isomer)가 동일하게 우수한 정도로 도핑된다. 이하에서는 두 가지 이성질체에 대한 대표적인 이성질체로서 단지 트랜스-이소머만 논의될 것이다.
- [0011] 예를 들어 2차-평면 전이 금속 착물의 전체 부류(class)에 대해서는 구리 2+를 중앙 원자로서 포함하는 단핵 착물 부류가 언급되었다.
- [0012] 화합물의 2차-평면 특성을 안정화하기 위해서는 예를 들어 아세틸 아세토네이트와 같은 브리징된 또는 "두 자리(bidentate)" 리간드가 바람직하다. 구리를 중앙 원자로서 포함하는 경우는 예를 들어 팔라듐을 중앙 원자로서 포함하는 경우보다 당연히 더 중요한데, 그 이유는 구리가 말하자면 2차-평면 금속 착물을 형성하는 경향을 보이기 때문이다.



- [0013]
- [0014] 일반적인 구조식 I
- [0015] 상기 구조식 I 은 본 발명에 따른 2차-평면 구리(II) 착물에 대한 한 가지 예를 보여주고 있다. 동일한 실험식에서는 상기 착물이 시스형 또는 트랜스형으로 존재할 수 있다.
- [0016] 상기 구조식 I 에서는 브리지 Y₁ 또는 Y₂가 상호 독립적으로 N 또는 C-R로 이루어질 수 있으며, 이 경우 R은 이하에서 R_{1a}, R_{1b}, R_{2a} 및 R_{2b}에 대하여 논의되는 바와 같은 임의의 지방족 또는 방향족 치환체일 수 있다.
- [0017] 특히 바람직한 것은 브리지 C-H이다. 상기 브리지는 모든 실시예에서 사용된다.
- [0018] X₁ 및 X₂는 상호 독립적인 O 또는 N-R일 수 있으며, 이 경우 R은 추후에 예를 들어 R_{1a}, R_{1b}, R_{2a} 및 R_{2b}에 대하여 논의되는 바와 같은 임의의 지방족 또는 방향족 치환체일 수 있다. 특히 바람직한 경우는 X₁, X₂ = O인 경우이다

다. 이 경우 $Y_i = C-R$ ($i = 1$ 및/또는 2)에 의해서는 아세톤일아세토네이트-착물이 형성된다. 특히 상기 부류에 속한 전자가 없는 대표자들은 본 출원서에 개시된 정공 도체 물질을 위한 도펀트 안에서 한 가지 바람직한 부류를 형성한다. $X_i = N-R$ ($i = 1$ 및/또는 2)에 의해서는 시프-염기(Schiff base)-착물이 형성된다.

[0019]

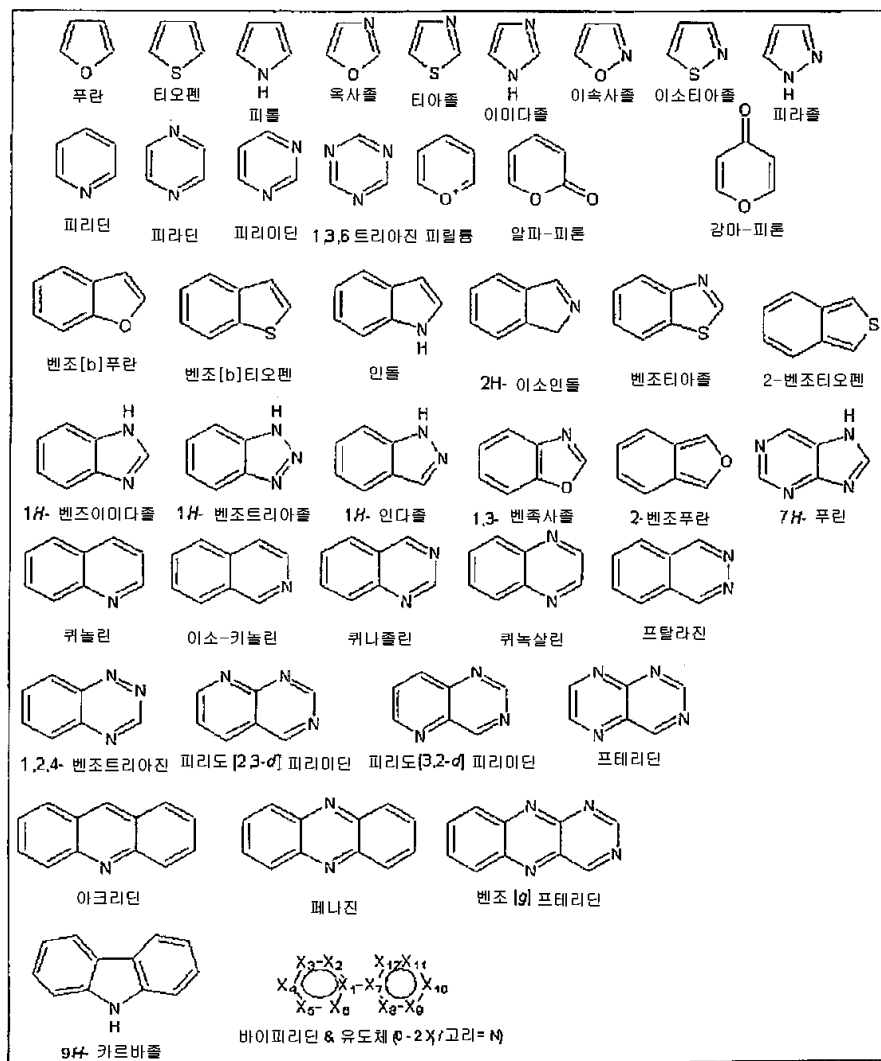
상기 치환체 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 는 상호 독립적인 -수소 또는 -뉴테륨, 메틸-, 에틸-, 일반적으로 분지되지 않은, 분지된, 축합된 (데카하이드로나프틸-), 고리 모양의 (시클로헥실-) 또는 전체적으로 또는 부분적으로 치환된 알킬 잔기($C_1 - C_{20}$)일 수 있다. 상기 알킬 잔기는 에테르 기(에톡시-, 메톡시-, 등), 에스테르-, 아미드-, 카보네이트 기 등을 함유할 수 있거나 할로젠, 특히 F도 함유할 수 있다. 본 발명의 틀 안에는 시클로헥실과 같은 치환되거나 치환되지 않은 지방족 고리 또는 고리계(system)도 포함된다.

[0020]

R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 는 포화된 계에 한정되지 않으며, 오히려 페닐, 디페닐, 나프틸, 페난트릴 등 또는 벤질 등과 같은 치환되거나 치환되지 않은 방향족 화합물도 포함한다. 치환체로서 논의되고 있는 헤테로 고리 화합물(cyclic compound)에 대한 요약은 표 1에 도시되어 있다. 단순화를 위해서 단지 방향족 화합물의 기본 몸체만 도시되어 있다. 원칙적으로 상기 기본 몸체는 본 출원서에서 규정된 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 로부터 유사하게 유도될 수 있는 추가의 잔기 R로 치환될 수 있다.

[0021]

표 1:

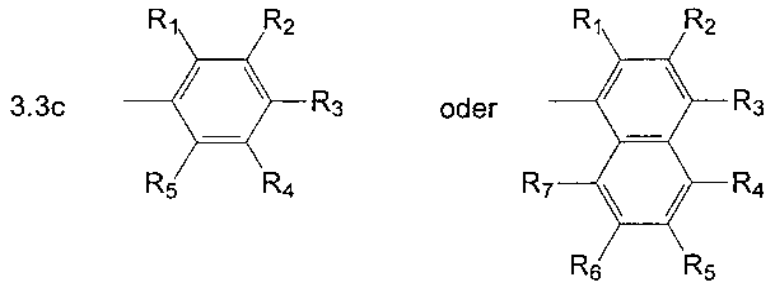
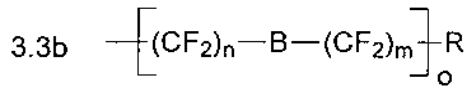
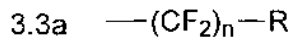


[0022]

[0023]

상기 표 1은 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 로서 상호 독립적으로 논의되고 있는 치환되거나 치환되지 않은 헤테로 고리 화합물의 한 가지 선택을 보여주고 있다. 단순화를 위해서 단지 기본 단위체만 도시되어 있다. 리간드에 대한 결합은 상기 기본 몸체의 결합 가능한 각각의 장소에서 이루어질 수 있다. 치환체 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 가

결합 탄소에서 직접 전자를 끌어당기는 플루오르 치환체를 갖도록 형성된 전자가 없는 변형 예가 아주 특히 바람직하다.



일반식 III은 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 를 위한 다양한 타입의 특히 바람직한 치환체들을 보여주고 있다.

상기 일반식 3.3a에서 $n = 1$ 내지 20일 수 있고, 특히 바람직하게 $n = 2$ 일 수 있으며, 이때 $R = F$ 이다. 그렇지 않은 경우에 R 은 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 와 같이 선택될 수 있다. 본 경우에는 지방족 사슬 및/또는 방향족 화합물이 특히 바람직하다.

상기 일반식 3.3b에서 n , m , o 는 독립적으로 0 내지 20일 수 있지만, 특히 바람직하게 $n = m = 2$ 이고, o 는 1 내지 5의 범위 안에 있으며, 이때 $R = F$ 이고, $B = O$ 이다. 그렇지 않은 경우에 R 은 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 와 같이 선택될 수 있다. 본 경우에는 지방족 사슬 및/또는 방향족 화합물이 특히 바람직하다.

상기 일반식 3.3c에서는 R_1 내지 R_7 이 상호 독립적으로 잔기 R_{1a} , R_{1b} , R_{2a} 및 R_{2b} 와 같이 선택될 수 있다. 하지만, 특히 바람직하게 R_1 내지 R_7 로 전체적으로 또는 부분적으로 플루오르 처리된 계들은 상호 독립적으로 H 또는 F이다.

착물의 합성에 대해서는 상세하게 논의되지 않는데, 그 이유는 상기 착물이 매우 철저하게 검사되었기 때문이다. (인용문: Book "The Chemistry of Metal CVD", T. Kodas, M. Hampden Smith, VCH 1994, ISBN 3-527-29071-0, pages 178 - 192). 특히 상기 착물은 반도체 산업에서 구리-CVD(Chemical Vapor Deposition; 화학 기상 증착)를 위한 전구체(precursor)로 이용된다. 그렇기 때문에 휘발이 용이한 다수의 유도체는 상업적으로 구입할 수 있다.

정공 수송 층을 제조하기 위하여 본 발명에 따른 물질은 0.1 % 내지 50 %, 바람직하게는 5 % 내지 30 %의 농도로 정공 수송 물질 안으로 도핑된다. 상기 정공 수송 층의 증착은 기체 상태에서부터 이루어질 수 있을 뿐만 아니라 액체 상태에서부터도 이루어질 수 있다.

그러나 본 경우에 기체 상태에서부터 증착되는 정공 수송체로서는 아무런 제약 없이 논의가 이루어지고 있다:

[0032] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌

[0033] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌

[0034] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐플루오렌

[0035] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-2,2-디메틸벤지딘

[0036] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스파이로바이플루오렌

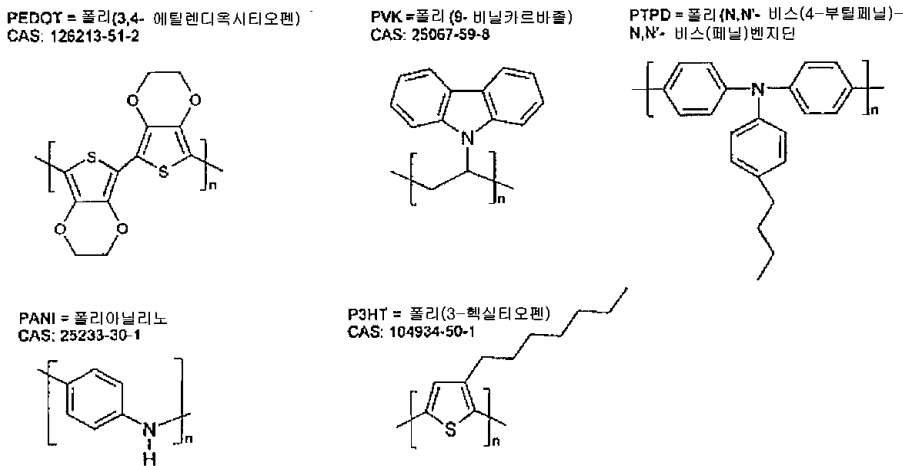
[0037] 2,2',7,7'-테트라키스(N,N'-디페닐아미노)-9,9'-스파이로바이플루오렌

[0038] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘

[0039] N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘

- [0040] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0041] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디메틸플루오렌
- [0042] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0043] 디-[4-(N,N'-디톨일-아미노)-페닐]시클로헥산
- [0044] 2,2',7,7'-테트라(N,N'-디-톨일)아미노-스파이로-바이플루오렌
- [0045] 9,9-비스[4-(N,N'-비스-바이페놀-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌
- [0046] 2,2',7,7'-테트라키스[N-나프탈렌일(페닐)-아미노]-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0047] 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스파이로-바이플루오렌-2-일)-아미노]-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0048] 2,2'-비스[N,N-비스(바이페닐-4-일)아미노]-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0049] N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘
- [0050] N,N,N',N'-테트라-나프탈렌-2-일-벤지딘
- [0051] 2,2'-비스(N,N'-디-페닐-아미노)-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0052] 9,9-비스[4-(N,N-비스-나프탈렌-2-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌
- [0053] 9,9-비스[4-(N,N-비스-나프탈렌-2-일-N,N'-비스-페닐-아미노)-페닐]-9H-플루오렌
- [0054] 티타늄 옥사이드 프탈로시아닌
- [0055] 구리 프탈로시아닌
- [0056] 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8,-테트라시아노-퀴노디메탄
- [0057] 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민
- [0058] 4,4',4"-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민
- [0059] 4,4',4"-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민
- [0060] 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐-아미노)트리페닐아민
- [0061] 피라니조[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴
- [0062] N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘
- [0063] 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0064] 2,2-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스파이로바이플루오렌
- [0065] N,N'-디(나프탈렌-2-일)-N,N'-디페닐벤진-1,4-디아민
- [0066] N,N'-디-페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디-톨일-아미노)페닐]벤지딘
- [0067] N,N'-디-페닐-N,N'-디-[4-(N,N-디-페닐-아미노)페닐]벤지딘
- [0068] 상기 단분자(monomolecular) 정공 수송 물질들은 또한 액체 상태에서부터 증착될 수 있거나 아래에 언급된 중합체 물질에 첨가 혼합될 수 있다. 저분자 물질과 중합체 물질이 혼합되면 막 형성 특성이 개선된다. 혼합 비율은 0 내지 100 %이다.
- [0069] 주로 액체 상태에서부터 증착되는 중합체 정공 수송체는 예를 들어 아래와 같지만 아래의 예에 한정되지 않는다: PEDOT, PVK, PTPD, P3HT 및 PANI (PVK = 폴리(9-비닐카르바졸), PTPD = 폴리(N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘), P3HT = 폴리(3-헥실테오펜) 그리고 PANI = 폴리아닐린) - 아래 참조:

[0070] 표 2



[0071] 도 1. 전형적인 정공-수송 폴리머

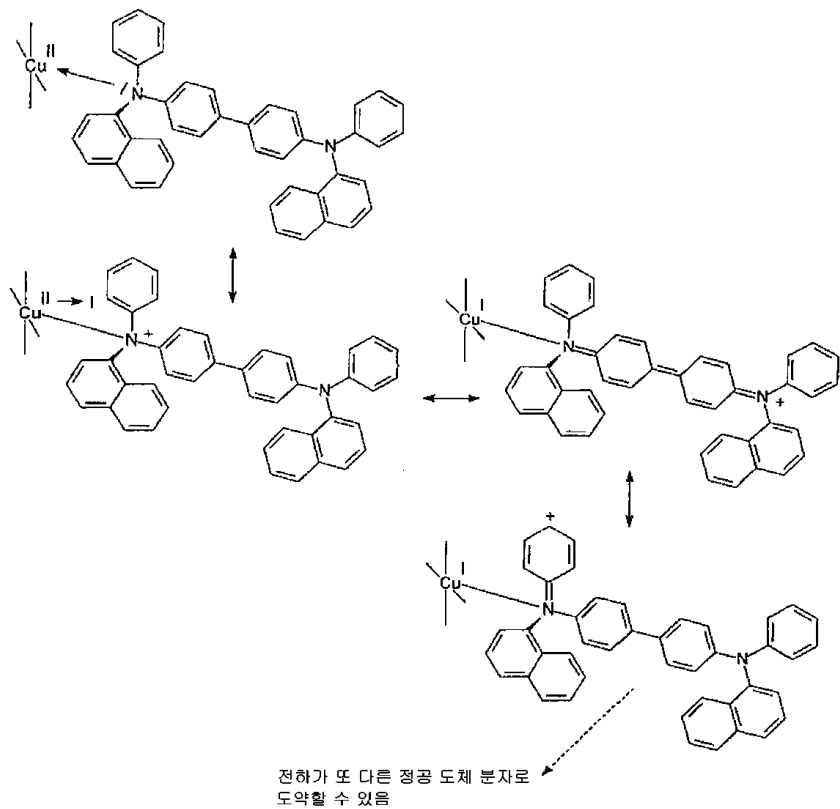
[0072] 상기 표 2는 바람직하게 액체 상태에서부터 증착되는 전형적인 정공 수송 폴리머를 보여주고 있다.

[0073] 상기 물질들은 임의의 혼합물로서도 존재할 수 있다.

[0074] 용매로서는 통상적인 유기 용매가 논의되지만, 주로 클로르벤졸, 클로로포름, 벤졸, 아니졸, 톨루올, 크실올, THF, 메톡시프로필아세테이트, 펜톨, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, γ-부티롤락톤 등이 논의된다.

[0075] 형식적으로 볼 때 도핑은 1 내지 2개의 정공 도체 분자(본 경우에는 NPB)가 2차-평면 전이 금속-착물의 축 방향 위치에 배위 결합함으로써 실행될 수 있다.

[0076] 아래와 같은 구리 2+ 착물이 예로 제시되었다:



[0077]

[0078] 상기 처음에 도식된 2차-평면 전이 금속 착물의 형태로 형성된 도펀트에 의해서는 저렴하고도 구입이 용이한 화

합물들이 처음으로 상기와 같은 도펀트 첨가 기술에 도입될 수 있다.

[0079] 예를 들어 다수의 구리 2+ 화합물은 구입이 용이한데, 그 이유는 상기 화합물들이 반도체 산업에서 구리-CVD-방법에 이용되기 때문이다. 또한, 제조 방법도 우수하게 작업 완료되고, 도펀트는 유리하게 되는 경우가 많으며, 이와 같은 방법으로 제조되는 소자들은 스위치-오프된 상태에서 중립적인 외형을 가지며, 그리고 마지막으로 물질들은 도핑된 정공 도체를 기체 상태 또는 액체 상태에서부터 증착하기에 적합하다.

[0080] 본 발명은 다섯 가지 실시예 그리고 도 1 내지 도 7을 참조하여 이하에서 상세하게 설명된다.

도면의 간단한 설명

[0081] 도 1은 OLEEC의 구조를 도시한 개략도이고,
 도 2는 시험들을 그래픽으로 요약하여 보여주는 그래프이며,
 도 3은 NPB의 그리고 Cu(acac)₂로 도핑된 NPB의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이고,
 도 4는 PL-스펙트럼들을 비교 도시한 그래프이며,
 도 5는 NPB의 그리고 Cu(tcac)₂로 도핑된 NPB의 전류-전압 특성 곡선을 도시한 그래프이고,
 도 6은 두 가지 농도에서 NPB의 그리고 Cu(tfac)₂로 도핑된 NPB의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 그리고
 도 7은 NPB의 그리고 Cu(tfac)₂로 도핑된 NPB의 PL-스펙트럼을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 도 1은 OLEEC의 구조를 개략적으로 보여주고 있다.

[0083] OLED(7)는 대부분의 경우에 유기 층(3)을 두 개의 유기 보조 층, 하나의 전자 수송 층(5)과 하나의 정공 수송 층(6) 사이에 간단히 삽입함으로써 구성된다. 그 다음에 층(3, 5 및 6)을 포함하는 상기 OLED의 유기 활성 부분이 두 개의 전극(2와 4) 사이에 제공된다. 전압 인가 시에 광이 배출된다. OLED의 바람직하게 하나의 활성 방출 층(3)은 매트릭스로 이루어지며, 상기 매트릭스 안에는 방출 작용을 하는 종류가 매립되어 있다. 층(3)은 또한 예를 들어 적색, 녹색, 청색 이미터(emitter)를 위한 층 스택도 포함한다.

[0084] 투명한 기관(1) 상에는 투명한 하부 전극 층(2), 예를 들어 애노드(anode)가 존재한다. 그 다음에 정공 수송 층(6)이 적층되며, 상기 정공 수송 층의 도핑은 본 발명의 대상이다. 정공 도체 층에 마주 놓인 상기 유기 활성 층의 측에는 전자 주입 층(5)이 존재하며, 상기 전자 주입 층 상에는 상부 전극(4), 예를 들어 금속 전극이 놓인다.

[0085] 상기 OLED(7)는 일반적으로 캡슐화되었으며, 이와 같은 상황은 도면에는 도시되어 있지 않다.

[0087] 실시예 1

[0088] 앞에서 이미 언급된 정공 도체 층을 도핑하기 위한 다섯 가지 구리-아세틸아세토네이트를 정제(clean-up)의 목적으로 그리고 승화 설비 내에서 승화 점을 검사할 목적으로 1.0E 내지 5 mbar 미만의 기본 압력에서 승화시켰다. 이와 같은 승화 과정은 물질의 컬러 변경 및 승화 온도와 관련하여 아래의 표에 나열된 결과들을 나타냈다.

[0089] 표 4: 다섯 가지 구리-아세틸아세토네이트의 승화 점 및 컬러 특성

물질	출발 컬러	승화 범위	승화 후의 컬러
Cu(acac) ₂	청색-담자색	110-120 °C	청색-담자색
Cu(tfac) ₂	담자색	95-100 °C	담자색
Cu(hfac) ₂	암-녹색	70 °C @ 1E-2mbar	녹색-흑색
Cu(fod) ₂	녹색	60-70 °C	녹색
Cu(dpm) ₂	담자색	70-80 °C	담자색

[0090]
 [0092] 상기 시험이 보여주는 사실은, 두 가지 물질 Cu(acac)₂ 및 Cu(tfac)₂가 진공 프로세싱에 우수하게 적합하다는 것이다.

- [0093] 또한, 상기 검사와 관련해서 가능한 용해 프로세싱을 설명하기 위하여 THF, 톨루올 및 클로르벤졸 속에서의 상기 다섯 가지 구리-아세틸아세토네이트의 용해 가능성을 검사하였다. 이때 드러난 사실은, 모든 물질이 전술된 용매 속에서 짧은 시간 안에 완전히 용해될 수 있다는 것 그리고 그로 인해 용해 프로세싱을 위해서도 사용된다는 것이다.
- [0094] 예를 들어 클로르벤졸로부터 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 의 용액을 도펀트로서 성공적으로, 다시 말해 탁월한 도핑 효과로 사용하였다. 그와 마찬가지로 클로르벤졸 속에 있는 용액으로부터 $\text{Cu}(\text{fod})_2$ 도 테스트하였으며, 이 경우에도 재차 탁월한 도핑 효과를 관찰할 수 있었다. 두 가지 경우의 용매 농도는 대략 1.5 %에 달했으며, 그리고 층의 두께는 90 내지 100 nm였다.
- [0096] 실시예 2
- [0097] ITO(Indium-Tin-Oxide = 주석 산화물로 도핑된 인듐 산화물) 전극(투명한 하부 전극(2)) 상에 열적인 증발에 의해서 200 nm 두께의 정공 도체 층(NPB)(= 비스-N,N,N',N'-(나프틸-페닐)벤지딘)을 증착하였다. 대응 전극으로서 150 nm 두께의 알루미늄 층(상부 전극(4))을 이용하였다. 4 mm^2 크기의 부품이 흑색 마름모꼴에 의해서 표시된 전류-전압-특성 곡선(IV-특성 곡선), 즉 도 2에 도시된 기준 선을 형성했다.
- [0098] 두 가지 추가 실험에서 도펀트 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 를 증발물에 대하여 상대적으로 5 % 및 10 %의 농도로 NPB 안으로 도핑하였다. 부품의 기판, 층 두께 및 크기는 제 1 실험에서 언급된 바와 같았다.
- [0099] 본 실시예에서 5 %의 농도를 갖는 부품은 정사각형으로 특징지어진 특성 곡선을 형성했으며, 그리고 10 %의 농도를 갖는 부품은 삼각형에 의해서 표시된 특성 곡선을 형성했다.
- [0100] 도 2는 시험들을 그래픽으로 요약하여 보여주고 있는데, 더 상세하게 말하자면 NPB(기준 선)의 그리고 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 로 도핑된 NPB의 전류-전압 특성 곡선들을 보여주고 있다.
- [0101] 상기 두 가지 농도에 대해서는 도핑이 IV-특성 곡선에 영향을 미친다는 사실이 드러날 수 있다.
- [0102] 5 % 특성 곡선(정사각형)의 음(-)의 전압에 대하여 약간 상승된 비대칭 특성은 도핑 과정이 부품 내에서 영향을 초래하기는 하지만 선택된 농도는 충분하지 않다는 사실을 보여주고 있다. 10 % 특성 곡선(삼각형)의 대칭 특성은 성공적인 도핑에 대한 전형적인 징후이지만, 특별히 양(+)의 전압에 대한 전류 밀도의 명백한 상승은 확인할 수 없었다.
- [0104] 실시예 3
- [0105] 실시예 2에 따른 실험들에서는 도핑되지 않은 NPB 및 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 로 도핑된 NPB 층들을 각각 석영 유리 디스크 상에서 추가로 증착하였다. 상기 샘플들은 전기 콘택을 구비하지 않고, 단지 개별 층들의 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼을 측정할 목적으로만 이용된다.
- [0106] 본 실시예에서 순수한 NPB 층(기준 선)은 도 3에 도시되어 있고 흑색 마름모꼴로 표시된 흡수- 또는 광-루미네선스-스펙트럼에 대한 특성 곡선들을 형성했다. 5 % 도핑된 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 를 갖는 샘플들은 정사각형으로 나타난 스펙트럼을 형성하였으며, 그리고 10 % 도핑된 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 를 갖는 샘플들은 삼각형으로 표시된 스펙트럼을 형성하였다.
- [0107] 도 3의 흡수 스펙트럼들과 비교해서 드러난 사실은, 순수한 NPB가 흡수율 최댓값(344 nm)에서는 3배만큼 더 높은 흡수율을 갖는다는 것이다. 그에 비해 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 로 도핑된 층들은 410 내지 440 nm 범위에서 순수한 NPB에 대하여 상승된 흡수율을 갖는다. 이와 같은 사실은 전하-이동-착물(charge-transfer-complex)의 형성 그리고 그와 더불어 도핑 효과에 대하여 암시를 해준다. 상기 흡수 스펙트럼에서 5 % 샘플은 10 % 샘플보다 약간 더 높은 흡수율을 갖지만, 전체적으로 볼 때에는 두 가지 샘플의 흡수율이 매우 가깝게 놓여 있고, 실시예 2에 전기 특성 곡선을 참조하여 도시된 도핑 효과를 갖는다.
- [0108] 도 3은 NPB의 그리고 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 로 도핑된 NPB의 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다.
- [0109] 도 4의 PL-스펙트럼들과 비교해서 드러난 사실은, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 로 도핑된 샘플들이 순수한 NPB보다 더 높은 방출률을 갖는다는 것이다. 그와 동시에 방출률이 상대적으로 더 낮은 파장 쪽으로 최소로 이동되었다는 사실도 관찰할 수 있다. 순수한 NPB는 444 nm에서 방출 작용을 하는 한편, 5 % 또는 10 %로 도핑된 층들은 440 nm 또는

438 nm에서 방출 작용을 한다. 도핑으로 인한 방출 작용의 이동은 재차 전하-이동-착물을 참조해서 설명될 수 있다. 하지만, 본 실시예에서 새로운 사실은, 방출 작용을 강화시키는 구리-아세틸아세토네이트의 효과이다. 이와 같은 방출 작용의 강화는 도펀트가 원래 방출 저해 요소(Quencher; 켄처)로서 공지되었다는 점에서 통상적이지 않은 사실이다.

[0111] 실시예 4

[0112] 실시예 2와 유사하게 두 가지 추가 실험에서 도펀트 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 를 증발물에 대하여 상대적으로 5 % 및 10 %의 농도로 NPB 안으로 도핑 하였다. 부품의 기판, 층 두께 및 크기는 실시예 1에서 언급된 바와 같았다.

[0113] 본 실시예에서 5 %의 농도를 갖는 부품은 정사각형으로 특징지어진 특성 곡선을 형성했으며, 그리고 10 %의 농도를 갖는 부품은 삼각형에 의해서 표시된 특성 곡선을 형성했다. 흑색 마름모꼴로 표시된 특성 곡선은 재차 순수한 NPB로 이루어진 기준 부품을 보여주고 있다.

[0114] 상기 두 가지 농도에 대해서는 전류 밀도의 상승 그리고 대칭과 유사한 특성을 확인할 수 있으며, 이와 같은 두 가지 현상은 도핑 효과가 존재한다는 것을 보여준다. 본 실시예에서 5 % 선의 수평 영역은 부품 측에서의 전류 제한이 아니라 오히려 측정 장치의 컴플라이언스(compliance)(측정 제한)이다. 10 % 샘플에 대하여 5 % 샘플이 상대적으로 더 높은 전류 밀도를 갖는다는 사실은 도펀트 농도의 최적 조건이 10 % 아래에 놓인다는 것을 보여준다. 그러나 최적의 농도는 반드시 5 % 내지 10 %일 필요는 없으며, 오히려 더 낮을 수도 있음으로써 더 큰 도핑 효과를 야기할 수 있다.

[0115] $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 를 이용한 실시예 2와 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 를 이용한 본 실시예의 실험들을 비교하여 나타난 결과는, 착물 속에 있는 리간드의 플루오르화가 도핑 효과를 개선한다는 것이다. 그렇기 때문에 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 를 이용한 또 다른 개선도 가능하다고 생각할 수 있다. 하지만, 실시예 1에서 이미 언급된 바와 같이 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 는 진공 프로세싱을 위해서 논의되지 않고 오히려 단지 용해 프로세싱을 위해서만 논의된다(다음의 실시예들을 참조할 것).

[0116] 도 5는 NPB의 그리고 $\text{Cu}(\text{tcac})_2$ 로 도핑된 NPB의 전류-전압 특성 곡선을 보여준다.

[0118] 실시예 5

[0119] 실시예 4에 따른 실험들에서는 도핑되지 않은 NPB 및 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 로 도핑된 NPB 층들을 각각 석영 유리 디스크 상에서 추가로 증착하였다. 상기 샘플들은 전기 콘택을 구비하지 않고, 단지 개별 층들의 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼을 측정할 목적으로만 이용된다.

[0120] 본 실시예에서 순수한 NPB 기준-층은 흑색 마름모꼴로 표시된 흡수- 또는 광-루미네선스-스펙트럼에 대한 특성 곡선들을 형성했다. 5 % 도핑된 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 를 함유하는 샘플들은 정사각형으로 나타난 스펙트럼들을 형성했으며, 그리고 10 % 도핑된 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 를 함유하는 샘플들은 삼각형으로 표시된 스펙트럼들을 형성했다.

[0121] 도 6의 흡수 스펙트럼들과 비교해서 드러난 사실은, 순수한 NPB가 흡수율 최댓값(344 nm)에서는 3 내지 4배 만큼 더 높은 흡수율을 갖는다는 것이다. 그에 비해 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 로 도핑된 층들은 410 내지 440 nm 범위에서 순수한 NPB에 대하여 상승된 흡수율을 가지며, 추후에 450 내지 550 nm에서는 상기 흡수율이 재차 순수한 NPB보다 더 낮아진다. 이와 같은 사실은 전하-이동-착물의 형성 그리고 그와 더불어 도핑 효과에 대하여 암시를 해준다. 상기 흡수 스펙트럼에서 10 % 샘플은 5 % 샘플보다 약간 더 높은 흡수율을 갖지만, 전체적으로 볼 때에는 두 가지 샘플의 흡수율이 순수한 NPB보다 훨씬 낮게 놓여 있고, 실시예 4에 전기 특성 곡선을 참조하여 도된 도핑 효과를 갖는다. 실시예 4의 도핑 효과는 10 % 샘플에 대해서는 상대적으로 더 낮으며, 본 경우에도 이와 같은 상황은 5 % 샘플과 비교한 흡수율에서의 약간의 강화에 의해서 분명해진다.

[0122] 도 7의 PL-스펙트럼들과 비교해서 드러난 사실은, $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 로 도핑된 샘플들도 실시예 3에서와 마찬가지로 순수한 NPB 샘플보다 더 높은 방출율을 갖는다는 것이다. 그와 동시에 본 경우에도 방출물이 상대적으로 더 낮은 파장 쪽으로 이동되었다는 사실을 관찰할 수 있다. 순수한 NPB는 444 nm에서 방출 작용을 하는 한편, 5 % 또는 10 %로 도핑된 층들은 436 nm 또는 434 nm에서 방출 작용을 한다. 도핑으로 인한 방출 작용의 이동은 재차 전하-이동-착물을 참조해서 설명될 수 있다. 하지만, 본 실시예에서도 재차 새로운 사실은, 방출 작용을 강화시키는 구리-아세틸아세토네이트의 효과이다. 이와 같은 방출 작용의 강화는 이미 언급된 바와 같이 도펀트가 원래 방출 저해 요소(Quencher; 켄처)로서 공지되었다는 점에서 통상적이지 않은 사실이다.

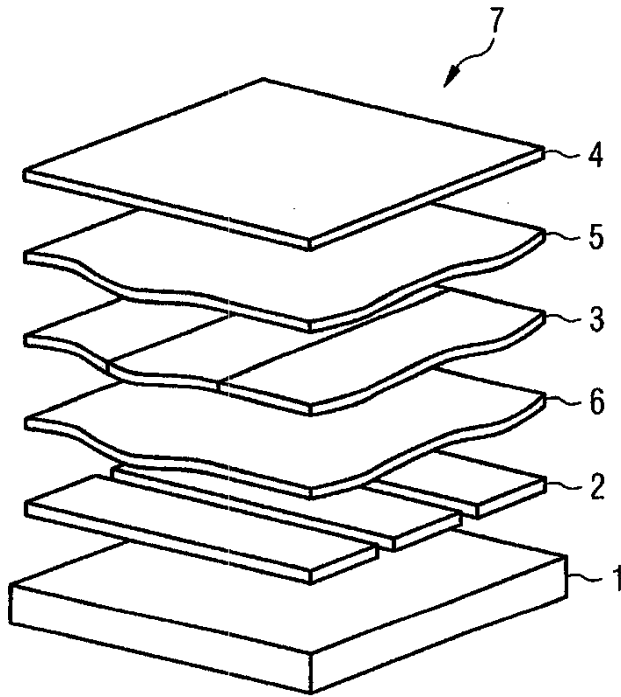
[0123] 도 6은 두 가지 농도에서 NPB의 그리고 Cu(tfac)₂로 도핑된 NPB의 흡수 스펙트럼을 보여준다.

[0124] 도 7은 마지막으로 NPB의 그리고 Cu(tfac)₂로 도핑된 NPB의 PL-스펙트럼을 보여준다.

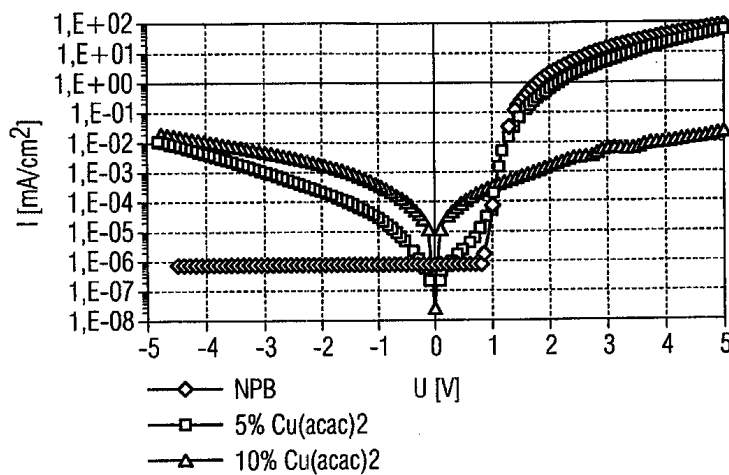
[0125] 특히 유기 발광 다이오드(도 1)와 같은 유기 전자 부품의 루미네선스(cd/m²), 효율(cd/A) 및 수명(h)은 발광 층 내부에서의 여기자 두께 및 전하 운반체 주입의 품질에 강하게 의존하며, 그리고 다른 무엇보다도 또한 상기와 같은 여기자 두께 및 전하 운반체 주입의 품질에 의해서 제한된다. 본 발명은 예를 들어 구리 2+ 착물과 같이 정공 전도성 매트릭스 안에 매립되는 2차-평면 단핵 전이 금속 착물로 이루어진 정공 주입 층을 기술한다.

도면

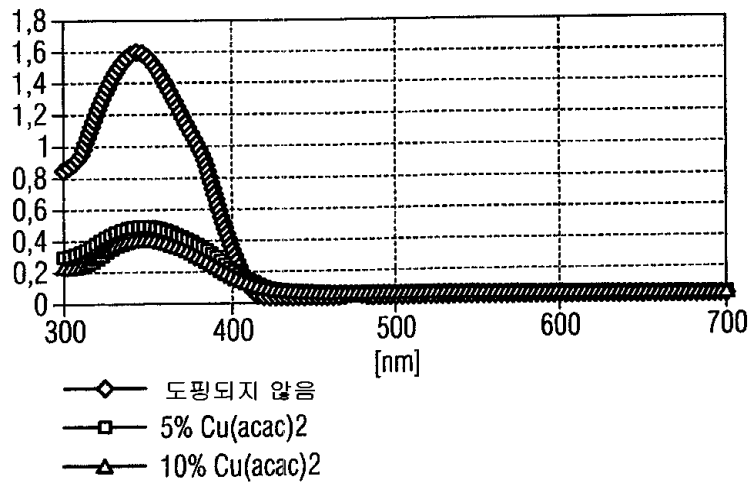
도면1



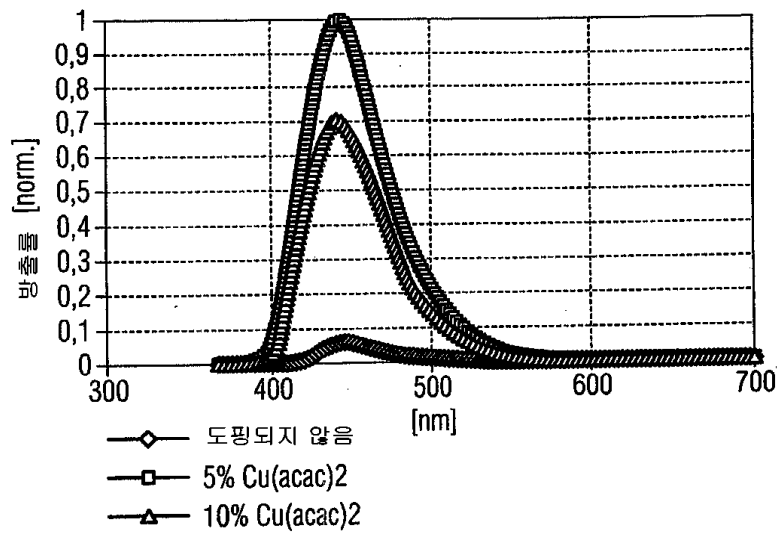
도면2



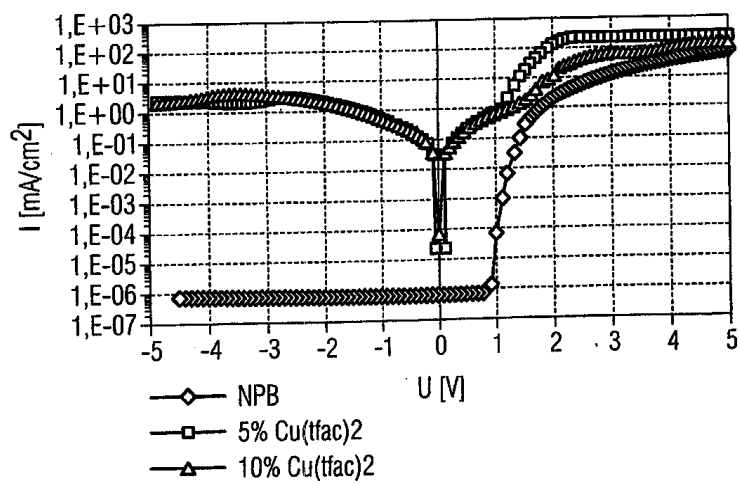
도면3



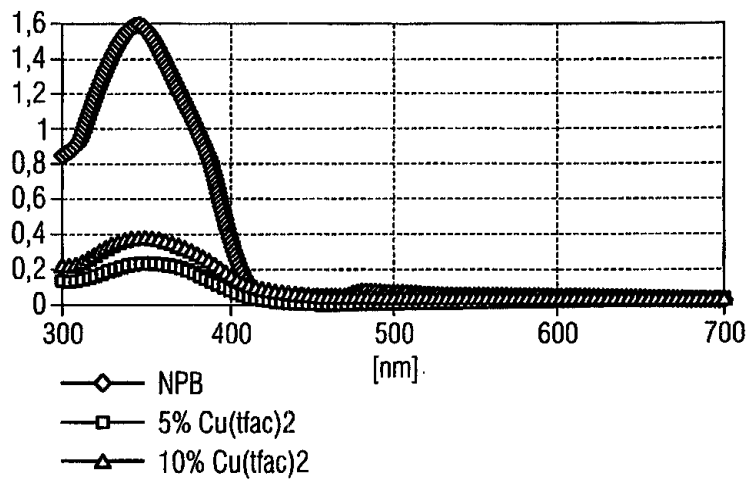
도면4



도면5



도면6



도면7

