



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월24일  
(11) 등록번호 10-2773018  
(24) 등록일자 2025년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10K 99/00 (2023.01) C07F 3/06 (2006.01)  
H10K 50/00 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
H10K 85/381 (2023.02)  
C07F 3/06 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7020766  
(22) 출원일자(국제) 2018년12월20일  
심사청구일자 2021년11월29일  
(85) 번역문제출일자 2020년07월16일  
(65) 공개번호 10-2020-0100747  
(43) 공개일자 2020년08월26일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/086085  
(87) 국제공개번호 WO 2019/122071  
국제공개일자 2019년06월27일  
(30) 우선권주장  
17209023.5 2017년12월20일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2000144125 A\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자  
노발레드 게이메바  
독일 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9 (우:01099)  
(72) 발명자  
휴메르트, 마르크스  
독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9  
노발레드 게이메바 (내)  
헤게만, 올리히  
독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9  
노발레드 게이메바 (내)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

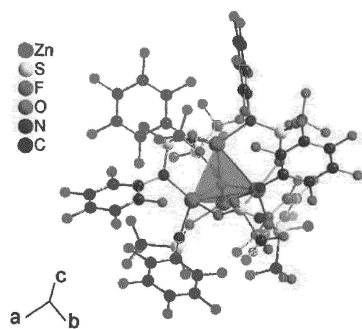
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 배위 착물 및 이를 포함하는 전자 장치

(57) 요약

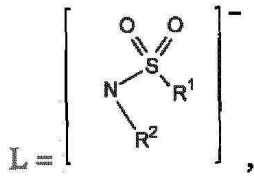
본 발명은 정공 주입 층 및/또는 정공 수송 층 및/또는 정공 발생 층을 포함하는 전자 장치에 관한 것이며, 여기 (뒷면에 계속)

대표도 - 도4



화합물 E3

서 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 정공 발생 층 중 적어도 하나는 앨런에 따른 전기음성도 값이 2.4 미만인 적어도 하나의 전기양성 원자 M 및 하기 구조를 갖는 적어도 하나의 리간드 L을 포함하는 배위 착물을 포함한다:



상기 식에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>30</sub> 하이드로카르빌 기 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>30</sub> 헤테로사이클릭 기로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>는 임의로 CN, F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나로 치환될 수 있다.

(52) CPC특허분류

**H10K 50/15** (2023.02)

(72) 발명자

**로제노브, 토마스**

독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라쎬 9

노발레드 게엠베하 (내)

**쉴리에베, 올리케**

독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라쎬 9

노발레드 게엠베하 (내)

(56) 선행기술조사문헌

EP03133664 A1\*

KR1020090036083 A

KR1020100093076 A

EP03133663 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

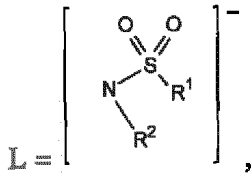
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

정공 주입 층 및/또는 정공 수송 층 및/또는 정공 발생 층을 포함하는 전자 장치로서,

여기서 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 정공 발생 층 중 적어도 하나가 앨런(Allen)에 따른 전기음성도 값이 2.4 미만인 적어도 하나의 전기양성 원자 M 및 하기 구조를 갖는 적어도 하나의 리간드 L을 포함하는 배위 착물을 포함하고:



[상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 퍼플루오로화된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 하이드로카르빌 기이고; 및

R<sup>2</sup>는 C<sub>6</sub> 방향족기 또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>5</sub> 헤테로방향족기이고, 여기서 R<sup>2</sup>는 적어도 하나의 F 또는 CF<sub>3</sub>로 치환된다.];

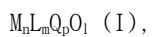
여기서 배위 착물이

- (i) 공유 클러스터를 형성하는 하나의 원자 또는 복수의 원자로 구성된 코어; 및
- (ii) 적어도 4개의 전기양성 원자 M으로 구성된 제1 배위 구체를 포함하는 역 배위 착물이고,

여기서 모든 코어 원자는 제1 배위 구체에서 임의의 전기양성 원자 M보다 더 높은 앨런에 따른 전기음성도를 가지며, 적어도 하나의 리간드 L은 제1 배위 구체의 적어도 하나의 원자에 배위되는 전자 장치.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 배위 착물이 하기 일반식 (I)을 갖는 전자 장치:



상기 식에서, Q는 L과 다른 리간드이고;

n은 4이고;

m은 1 내지 6이고;

p는 0 내지 6이고;

l은 0 또는 1이다.

**청구항 3**

제1항에 있어서, M이 2가 및/또는 3가 양이온을 형성하는 금속으로부터 선택되는 전자 장치.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제2항에 있어서, m이 2 내지 4인 전자 장치.

**청구항 6**

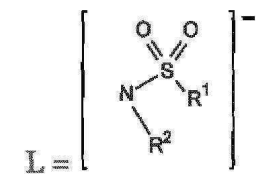
삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

- (i) 공유 클러스터를 형성하는 하나의 원자 또는 복수의 원자로 구성된 코어;
- (ii) 적어도 4개의 전기양성 원자 M으로 구성된 제1 배위 구체; 및
- (iii) 복수의 리간드를 포함하는 제2 배위 구체를 포함하는 배위 착물로서,  
여기서 제1 배위 구체는 제2 배위 구체보다 코어에 더 가깝고,  
모든 코어 원자는 제1 배위 구체에 포함된 임의의 전기양성 원자보다 더 높은 엘런에 따른 전기음성도를 갖고,  
제2 배위 구체의 리간드는 제1 배위 구체의 전기양성 원자에 배위되고,  
제2 배위 구체의 복수의 리간드 중 적어도 하나의 리간드 L은 하기 구조를 갖는, 배위 착물:



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 퍼플루오로화된 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 하이드로카르빌 기이고; 및

R<sup>2</sup>는 C<sub>6</sub> 방향족기 또는 C<sub>4</sub> 내지 C<sub>5</sub> 헤테로방향족기이고, 여기서 R<sup>2</sup>는 적어도 하나의 F 또는 CF<sub>3</sub>로 치환된다.

**청구항 9**

제8항에 따른 배위 착물을 제조하는 방법으로서, 상기 방법이  
일반식 ML<sub>2</sub>를 갖는 착물을 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 10**

제1항에 따른 전자 장치를 제조하는 방법으로서, 배위 착물을 가열하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

- (ii) 일반식 (I)에 따른 배위 착물을 기화시키는 단계; 및
- (iii) 배위 착물의 증기를 고체 지지체 상에 증착시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 기화 및 증착이 각각 배위 착물과 매트릭스 물질의 공-증발 및 공-증착을 포함하는 방법.

**청구항 13**

제10항에 따른 방법에 의해 수득 가능한 전자 장치.

**청구항 14**

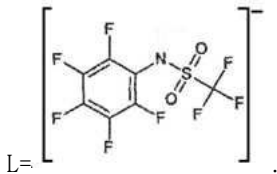
정공 수송 매트릭스 물질 및 제1항에 정의된 배위 착물인 p-도펀트를 포함하는 반도체 물질.

**청구항 15**

화학식  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 을 갖는 화합물로 구성된 고체 결정상으로서,

여기서 화합물은 4개의 Zn 양이온으로 사면체로 배위되고, 중심  $Zn_4$  사면체의 각 가장자리에서, 하나의 L이 N 및 O 원자를 통해 둘 모두의 Zn 양이온에 각각 결합되는 방식으로 6개의 단음이온성 리간드 L과 브릿징된 중심 옥사이드 이음이온으로 구성되어, 둘 모두의 Zn 양이온 및 중심 옥사이드 이음이온과 함께 6원  $-Zn-O-Zn-N-S-O-$  고리를 형성하는 역 배위 착물이고,

상기 리간드 L은 하기 구조를 가지는, 고체 결정상:



**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 배위 착물을 포함하는 전자 장치, 각각의 배위 착물, 이를 제조하는 방법, 배위 착물을 포함하는 반도체 물질 및 배위 착물로 구성된 고체 결정상에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 배경 기술

[0003] 자체-발광 소자인 유기발광다이오드(OLED)는 넓은 시야각, 양호한 콘트라스트, 빠른 반응, 높은 휘도, 양호한 구동 전압 특성, 및 색 재현성을 갖는다. 전형적인 OLED는 기관 위에 순차적으로 적층된 애노드, 정공 수송 층(HTL), 방출 층(EML), 전자 수송 층(ETL), 및 캐소드를 포함한다. 이와 관련하여, HTL, EML, 및 ETL은 유기 및/또는 유기금속 화합물로부터 형성된 박막이다.

[0004] 전압이 애노드 및 캐소드에 가해지면, 애노드 전극으로부터 주입된 정공은 HTL을 통해 EML로 이동하고, 캐소드 전극으로부터 주입된 전자는 ETL을 통해 EML로 이동한다. 정공 및 전자는 EML에서 재결합하여 엑시톤을 생성한다. 엑시톤이 여기된 상태에서 기저 상태로 떨어지면, 빛이 방출된다. 정공 및 전자의 주입과 흐름은 균형을 이루어 전술한 구조를 갖는 OLED가 우수한 효율을 갖도록 해야 한다.

[0005] 트리플루오로메탄설폰이미드(TFSI) 금속 착물을 포함하는 유기 전자 장치는 당 분야에 알려져 있다. 또한, 예를 들어, US 6,528,137 B1호는 유기발광다이오드의 방출 층 또는 전자 수송 층에 사용하기 위한 설포닐아미드 착물을 개시하고 있다.

[0006] 그러나, 여전히 전자 장치의 성능을 개선할 필요가 있으며, 특히 각각의 전자 장치의 성능을 개선시키는데 도움이 되는 유기 정공 수송 층, 유기 정공 주입 층 또는 정공 발생 물질에 포함되는 적합한 재료를 선택해야 한다.

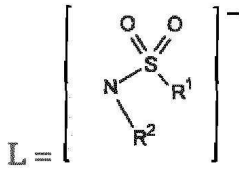
[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 단점을 극복한 전자 장치 및 이를 제조하는 방법을 제공하고, 특히 유기 정공 수송 물질, 유기 정공 주입 물질 또는 정공 발생 물질을 포함하는 전자 장치를 제공하며, 상기 전자 장치는 특히 OLED에서 개선된 성능, 특히 감소된 동작 전압 및/또는 개선된 효율을 갖는다.

**발명의 내용**

[0008] 발명의 개요

[0009] 상기 목적은 정공 주입 층 및/또는 정공 수송 층 및/또는 정공 발생 층을 포함하는 전자 장치에 의해 달성되며, 여기서 정공 주입 층, 정공 수송 층 및 정공 발생 층 중 적어도 하나는 앨런(Allen)에 따른 전기음성도 값이

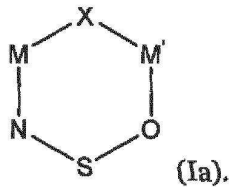
2.4 미만인 적어도 하나의 전기양성 원자 M 및 하기 구조를 갖는 적어도 하나의 리간드 L을 포함하는 배위 착물을 포함한다:



- [0010]
- [0011] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 독립적으로 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>30</sub> 하이드로카르빌 기 및 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>30</sub> 헤테로사이클릭 기로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>는 임의로 CN, F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나로 치환될 수 있다.
- [0012] 놀랍게도, 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에 상기 정의된 바와 같은 배위 착물을 포함하는 전자 장치는 특히 동작 전압 및 양자 효율과 관련하여 종래 기술의 장치보다 우수한 특성을 나타내는 것이 본 발명에 의해 밝혀졌다. 추가 장점은 본원에 제시된 특정 예로부터 명백하다.
- [0013] 본 발명의 전자 장치에서, 배위 착물은 하기 일반식 (I)을 가질 수 있다:
- [0014] M<sub>n</sub>L<sub>m</sub>Q<sub>p</sub>O<sub>l</sub> (I),
- [0015] 상기 식에서, Q는 L과 다른 리간드이고; n은 1 내지 4이고; m은 1 내지 6이고; p는 0 내지 6이고; l은 0 또는 1이다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0016] 전자 장치에서, M은 2가 및/또는 3가 양이온을 형성하는 금속으로부터 선택될 수 있다. 이와 관련하여, 용어 "2가 및/또는 3가 양이온 형성"은 표준 조건 하에서 안정한 양이온의 형성을 지칭한다.
- [0017] 보다 구체적으로, 2가 양이온을 형성하는 금속은 엘런에 따른 전기음성도가 2.4 미만인 원소인 것으로 이해되며, 이는 제조될 수 있고 원소에 대한 산화 상태(+II)가 입증될 수 있을만큼 25°C의 온도에서 열역학적으로 및/또는 동역학적으로 안정한 적어도 하나의 화합물에서 산화 상태(+II)로 발생하는 것으로 알려져 있다. 유사하게, 3가 양이온을 형성하는 금속은 엘런에 따른 전기음성도가 2.4 미만인 원소인 것으로 이해되며, 이는 제조될 수 있고 원소에 대한 산화 상태(+III)가 입증될 수 있을만큼 25°C의 온도에서 열역학적으로 및/또는 동역학적으로 안정한 적어도 하나의 화합물에서 산화 상태(+III)로 발생하는 것으로 알려져 있다. 2가 양이온을 형성하는 전형적인 원소로서 주기율표 제2 및 제12 그룹의 원소, 전이 금속, Sn 및 Pb가 고려될 수 있다. 3가 양이온을 형성하는 전형적인 원소로서 주기율표 제3 및 제13 그룹의 원소, 내부 전이 금속, Sb 및 Bi가 고려될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0018] M은 2가 양이온을 형성하는 금속으로부터 선택될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0019] M은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, 및 Cu로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0020] M은 Mn, Fe, Co, Ni, 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0021] 본 발명의 전자 장치에서 R<sup>1</sup> 및/또는 R<sup>2</sup>는 CN, F, Cl, Br, 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있고, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup> 중 적어도 하나에서 치환기:수소의 개수 비율은 ≥ 1; 대안적으로 ≥ 2, 대안적으로 ≥ 3; 대안적으로 ≥ 4; 대안적으로 ≥ 9이다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

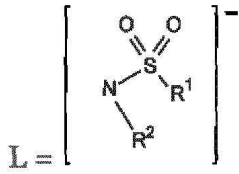
- [0022] 본 발명의 전자 장치에서  $R^1$  및/또는  $R^2$  둘 모두는 CN, F, Cl, Br, 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 치환기로 치환될 수 있고,  $R^1$  및  $R^2$ 의 각각에서 치환기:수소의 개수 비율은  $\geq 1$ ; 대안적으로  $\geq 2$ , 대안적으로  $\geq 3$ ; 대안적으로  $\geq 4$ ; 대안적으로  $\geq 9$ 이다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0023] 본 발명의 전자 장치에서  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 CN, F, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 치환기로 완전히 치환될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0024] 본 발명의 전자 장치에서  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 퍼할로겐화될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0025] 본 발명의 전자 장치에서  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 퍼플루오르화될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0026] 본 발명의 전자 장치에서  $R^1$ 은 포화된 하이드로카르빌 기; 대안적으로 할로겐화된 알킬기 또는 할로겐화된 사이클로알킬기; 대안적으로 퍼할로겐화된 알킬기 또는 퍼할로겐화된 사이클로알킬기; 대안적으로 퍼플루오르화된 알킬기 또는 퍼플루오르화된 사이클로알킬기로부터 선택될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0027] 본 발명의 전자 장치에서,  $R^2$ 는  $C_6$  내지  $C_{30}$  방향족기 및  $C_2$  내지  $C_{30}$  헤테로방향족기로 구성된 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서  $R^2$ 는 임의로 하나 이상의 할로겐 원자로 치환될 수 있고; 대안적으로  $R^2$ 는 퍼할로겐화된  $C_6$  내지  $C_{30}$  방향족기 또는 퍼할로겐화된  $C_2$  내지  $C_{30}$  헤테로방향족기로부터 선택되고, 대안적으로  $R^2$ 는 퍼플루오르화된  $C_6$  내지  $C_{30}$  방향족기 또는  $C_2$  내지  $C_{30}$  헤테로방향족기로부터 선택된다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0028] 본 발명의 전자 장치에서  $m$ 은 2일 수 있으며; 대안적으로  $n$ 은 3이고; 대안적으로  $n$ 은 4이다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0029] 본 발명의 전자 장치에서 배위 착물은 (i) 공유 클러스터를 형성하는 하나의 원자 또는 복수의 원자로 구성된 코어; 및 (ii) 적어도 4개의 전기양성 원자 M으로 구성된 제1 배위 구체를 포함하는 역 배위 착물일 수 있고, 여기서 모든 코어 원자는 제1 배위 구체에서 임의의 전기양성 원자 M보다 더 높은 알런에 따른 전기음성도를 가지며, 적어도 하나의 리간드 L은 제1 배위 구체의 적어도 하나의 원자에 배위된다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.
- [0030] 3가지 특징 (i) 내지 (iii)을 갖는 이러한 배위 착물 및 상기 기술된 구조는 본원에서 "역 배위 착물"로 지칭된다. 상호작용하는 원자들 사이의 평형 거리에 의해 전형적으로 반영되는 원자간 상호작용과 관련하여, 역 배위 착물에서 코어와 제1 배위 구체 사이의 관계는 노말 배위 착물에서와 같다. 다시 말해, 커플의 제1 원자는 코어에 속하고 커플의 제2 원자는 제1 배위 구체에 속하는 전체 착물의 가장 가까운 원자의 커플에서, 제1 및 제2 원자 사이의 거리는 제1 및 제2 원자의 반 테르 발스 반경의 합보다 짧거나 같다. 용어 "역"은 노말 착물에서 전기양성 중심 원자가 각각의 리간드의 더 많은 전기음성 원자에 의해 둘러싸여 있는 반면, 역 배위 착물에서는, 코어의 전기음성 원자가 제1 배위 구체의 더 많은 전기양성 원자에 의해 둘러싸여 있는 상황을 포함한다.
- [0031] 역 배위 착물은 전기적으로 중성일 수 있다.

- [0032] 역 배위 착물에서, 전기양성 원자는 2.4 미만, 대안적으로 2.3 미만, 대안적으로 2.2 미만, 대안적으로 2.1 미만, 대안적으로 2.0 미만, 대안적으로 1.9 미만의 엘런에 따른 전기음성도를 갖는 원소로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0033] 전기양성 원자는 산화 상태(II)의 금속 원자, 대안적으로 산화 상태(II)의 원소 주기율표 제4 주기의 전이 금속, 대안적으로 산화 상태(II)의 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, 및 Co, 대안적으로 산화 상태(II)의 각각 Mn, Fe, Co, Ni, Zn으로부터 독립적으로 선택될 수 있고, 대안적으로 Zn(II)이다.
- [0034] 역 배위 착물에서 코어는 1.7 초과, 대안적으로 1.8 초과, 대안적으로 1.9 초과, 대안적으로 2.0 초과, 대안적으로 2.1 초과, 대안적으로 2.2 초과, 대안적으로 2.3 초과 및 대안적으로 2.4 초과의 엘런에 따른 전기음성도를 갖는 원자로 구성될 수 있다.
- [0035] 역 배위 착물에서, 코어는 음성 산화 상태의 하나의 원자, 대안적으로 산화 상태(-II)의 칼코겐 원자, 대안적으로 산화 상태(-II)의 O, S, Se 및 Te로부터 선택될 수 있는 칼코겐 원자, 대안적으로 O(-II) 및 S(-II)로 구성될 수 있고, 대안적으로 코어는 단일 O(-II) 원자이다.
- [0036] 역 배위 착물에서, 제1 배위 구체는 코어에 사면체로 배워진 산화 상태(II)의 4개의 금속 원자로 구성될 수 있다.
- [0037] 역 배위 착물에서, 제2 배위 구체는 구조 L을 갖는 복수의 리간드로 구성될 수 있다.
- [0038] 역 배위 착물에서, 제2 배위 구체의 적어도 하나의 리간드 L은 제1 배위 구체의 2개의 상이한 금속 원자에 배워질 수 있다.
- [0039] 역 배위 착물에서, 코어는 산화 상태(-II)의 O, S, Se 및 Te로부터 선택되는 하나의 칼코겐 원자로 구성될 수 있고, 제1 산화 구체는 코어에 사면체로 배워진 산화 상태(II)의 4개의 금속 원자로 구성될 수 있고 제2 배위 구체는 구조 L을 갖는 6개의 리간드로 구성될 수 있다.
- [0040] 역 배위 착물에서, 각각의 리간드 L은 제1 배위 구체의 2개의 상이한 금속 원자에 배워질 수 있다.
- [0041] 역 배위 착물에서, 각각의 리간드 L의 설폰닐아미드 기의 N-원자, S-원자 및 O-원자들 중 하나는 제1 배위 구체의 2개의 금속 원자 M 및 M' 및 하나의 코어 원자 X와 하기 화학식 (Ia)를 갖는 6원 고리를 형성할 수 있다:



- [0042]
- [0043] 역 배위 착물에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 상기 정의된 바와 같을 수 있다.
- [0044] 역 배위 착물과 관련하여 전술한 모든 구체예에서, 각각의 개개 선택은 유기 전자 장치의 유기 반도체 층들에서의 유용성을 개선시키기 위해 역 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정에 도움이 될 수 있다.
- [0045] 상기 목적은 일반식(ML<sub>2</sub>)을 갖는 착물을 가열하는 단계를 포함하는 본 발명의 역 배위 착물을 제조하는 방법에 의해 추가로 달성된다.
- [0046] 본 발명의 배위 착물을 제조하는 본 발명의 방법은 감압 하에서 착물을 증발시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 방법은 증발된 착물을 고체 지지체 상에 증착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 목적은 하기 일반식 (I)을 갖는 배위 착물에 의해 추가로 달성된다

[0049]  $M_nL_m(I)$



[0050]

[0051] 상기 식에서, n은 1이고 m은 2 또는 3이고;

[0052]  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로  $C_1$  내지  $C_{30}$  하이드로카르빌 기 및  $C_2$  내지  $C_{30}$  헤테로사이클릭 기로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서  $R^1$  및  $R^2$ 는 각각 CN, F, Cl, Br 및 I로 구성된 군으로부터 선택된 치환기로 치환되고  $R^1$  및  $R^2$  각각에서 치환기:수소의 비율은  $\geq 1$ 이다.

[0053] 놀랍게도, 각각의 배위 착물이 전자 장치에 사용될 때, 특히 이의 정공 수송/정공 주입 또는 정공 발생 부분에 사용될 때, 전자 장치의 성능을 개선시키기에 적합하다는 것이 본 발명자에 의해 발견되었다.

[0054] 본 발명의 배위 착물에서,  $R^1$  및  $R^2$  각각에서 치환기:수소의 비율은  $\geq 2$ ; 대안적으로  $\geq 3$ ; 대안적으로  $\geq 4$ ; 대안적으로  $\geq 9$ 일 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0055] 본 발명의 배위 착물에서,  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 CN, F, Cl, Br 및/또는 I로부터 독립적으로 선택된 치환기로 완전히 치환될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0056] 본 발명의 배위 착물에서,  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 퍼할로겐화될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0057] 본 발명의 배위 착물에서,  $R^1$  및/또는  $R^2$ 는 퍼플루오르화될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0058] 본 발명의 배위 착물에서, m은 2일 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0059] 본 발명의 배위 착물에서, M은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, 및 Cu로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0060] 본 발명의 배위 착물에서, M은 Mn, Fe, Co, Ni, 및 Zn로 구성된 군으로부터 선택될 수 있고; 대안적으로 M은 Zn일 수 있다. 각각의 선택은 전자 장치의 정공 주입 층, 정공 수송 층 또는 정공 발생 층에서의 유용성을 개선시키기 위해 본 발명의 배위 착물의 전자 구조의 미세 조정을 허용한다.

[0061] 상기 목적은 상기 정의된 바와 같이 배위 착물을 가열하는 단계를 포함하는 본 발명의 전자 장치를 제조하는 방법에 의해 추가로 달성된다.

[0062] 전자 장치를 제조하는 방법은

[0063] (ii) 배위 착물을 기화시키는 단계; 및

[0064] (iii) 배위 착물의 증기를 고체 지지체 상에 증착시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

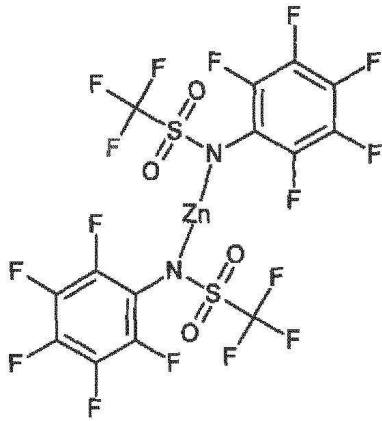
[0065] 또한, 기화 및 증착은 각각 배위 착물과 매트릭스 물질의 공-증발 및 공-증착을 포함할 수 있다.

[0066] 상기 목적은 전자 장치를 제조하는 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 전자 장치에 의해 추가로 달성된다. 본 발명의 이러한 구체예는 적어도 하나의 설포닐아미드 리간드 L을 포함하는 배위 착물의 조성 및/또는 구조가

화합물 E2 및 E3의 예에서 하기에 입증된 바와 같이, 착물의 가열 동안 및 특히 이의 기화 동안 변화될 수 있다는 사실을 반영한다.

- [0067] 또한, 상기 목적은 정공 수송 매트릭스 물질 및 상기 정의된 배위 착물 또는 상기 정의된 역 배위 착물인 p-도펀트를 포함하는 반도체 물질에 의해 달성된다.
- [0068] 또한, 상기 목적은 화학식  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 갖는 화합물 E3으로 구성된 고체 결정상에 의해 달성된다.
- [0069] 고체 결정상은 공간 그룹 P 1 21 1에 속하는 단사정 결정 격자를 가질 수 있다.
- [0070] 온도 296.15 K에서, 고체 결정상은 하기 단위 셀 치수를 가질 수 있다:
- [0071]  $a = 14.1358 (5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ;  $b = 16.0291 (6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113.2920 (10)$ ;  $c = 15.9888 (6) \text{ \AA}$ ;
- [0072]  $\gamma = 90^\circ$ .
- [0073] 고체 결정상에서, 화학식  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 가지며 결정 격자의 단위 셀에 포함되는 분자의 수는  $Z = 2$ 일 수 있다.
- [0074] 고체 결정상에서, 온도 296.15 K에서의 단위 셀 부피는  $3327.6 (2) \text{ \AA}^3$ 일 수 있고 계산된 밀도는  $2.158 \text{ g/cm}^3$ 일 수 있다.
- [0075] 마지막으로, 상기 목적은 화학식  $C_{54}H_{18}F_{54}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 갖는 화합물 E5로 구성된 고체 결정상에 의해 달성된다.
- [0076] 고체 결정상은 공간 그룹 P 21/c에 속하는 단사정 결정 격자를 가질 수 있다.
- [0077] 온도 170 K에서, 고체 결정상은 하기 단위 셀 치수를 가질 수 있다:
- [0078]  $a = 15.5665 (3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ;  $b = 18.1036 (4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.610 (1)$ ;  $c = 29.0763 (6) \text{ \AA}$ ;
- [0079]  $\gamma = 90^\circ$ .
- [0080] 고체 결정상에서, 화학식  $C_{54}H_{18}F_{54}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 가지며 결정 격자의 단위 셀에 포함되는 분자의 수는  $Z = 4$ 일 수 있다.
- [0081] 고체 결정상에서, 온도 170 K에서의 단위 셀 부피는  $8053.9 (3) \text{ \AA}^3$ 일 수 있고 계산된 밀도는  $2.011 \text{ g/cm}^3$ 일 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따르면, 조성  $ML_n$ 을 갖고, 이 때  $n$ 은 1, 2 또는 3이고, L은 상기 구조 L을 갖는 리간드이고,  $R^2$ 는 N, P 및 As로부터 선택되는 3가 헤테로 원자 또는 O, S, Se 또는 Te로부터 선택되는 2가 헤테로 원자를 포함하는 헤테로사이클릭 기인 배위 착물은 본 발명의 범위에서 제외되는 것으로 제공될 수 있다.
- [0083] 대안적으로, 금속 착물이 조성  $ML_n$ 을 갖고, 여기서  $n$ 은 1, 2 또는 3이고, L은 상기 구조 L을 갖는 리간드이며, 이 때  $R^2$ 는 헤테로원자가 착물의 M 원자에 배위되어 5, 6 또는 7원 킬레이트 고리를 형성하는 그러한 위치에 3가 또는 2가 헤테로원자를 포함하는 헤테로사이클릭 기인 금속 착물은 본 발명에서 제외될 수 있다. 대안적으로,  $n = 2$ 인 상기 금속 착물은 본 발명의 범위에서 제외될 수 있다. 대안적으로, M이 Zn인 상기 금속 착물은 제외될 수 있다. 대안적으로, L이 치환되거나 비치환된 퀴놀린-8-일인 상기 금속 착물은 제외될 수 있다. 대안적으로, L이 퀴놀린-8-일인 상기 금속 착물은 제외될 수 있다. 이하에서, 본 발명은 한 특정 구체예를 참조하여 보다 상세하게 설명될 것이다.
- [0084] 발명의 상세한 설명
- [0085] 퍼플루오로페닐기가 질소에 결합된 전자 끌기 리간드 L을 갖는, 조성  $ML_2$  및 추정 구조 E2를 갖는 아연 착물이 제조되었다. 그러나, E2에 대한 추가의 상세한 연구에 따르면, 승화 착물의 구조 및 조성이 출발 물질과 다르기 때문에 승화가 실제로 화학적 변화를 수반한다는 것이 밝혀졌다. 보다 구체적으로, 승화 물질은 X-선 회절(XRD)에 적합한 크기 및 품질의 단결정을 부분적으로 형성하였고; 본원에서 E3으로 지정된 이 물질의 구조 및 조성은 이 방법에 의해 완전히 분석되었다.

[0086] XRD는 승화 물질이 예상치 못한 조성  $Zn_4O_{L_6}$  및 도 4에 도시된 클러스터 구조 E3을 갖는다고 밝혀 내었다.

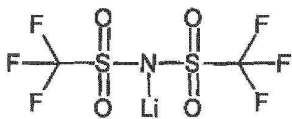


[0087] 화합물 E2

[0088] 요약식  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 갖는 이 분자 E3의 복잡성으로 인해, 구조는 다음 단락에서 가이드의 형태로 설명되어야 한다:

[0089] 분자는 4개의 Zn 이양이온으로 사면체로 배위되고, 중심  $Zn_4$  사면체의 각 가장자리에서, 하나의 L이 둘 모두의 Zn 양이온에 이의 N 및 O 원자를 통해 각각 결합되는 방식으로 6개의 단음이온성 리간드 L(그 자체가 화학식 E2에서와 구조적으로 동일함)과 브릿징된 중심 옥사이드 이음이온으로 구성되어, 둘 모두의 Zn 양이온 및 중심 옥사이드 이음이온과 함께 6원  $-Zn-O-Zn-N-S-O-$  고리를 형성한다.

[0090] 본 출원에서, 종래 기술의 유기발광다이오드, 특히 이의 정공 주입 물질에 또는 p-도펀트로서 사용하기 위해 공지된 종래 기술의 화합물 B2



**B2, (LiTFSI), CAS 90076-65-6**

[0091] 는 본 발명의 물질의 우수성을 나타내기 위해 참조 물질로서 사용되었다.

[0092] 추가 층

[0093] 본 발명에 따르면, 전자 장치는 상기 이미 언급된 층 외에 추가 층을 포함할 수 있다. 각 층의 예시적인 구체예는 다음에 기술된다:

[0094] 기관

[0095] 기관은 유기발광다이오드와 같은 전자 장치의 제조에 일반적으로 사용되는 임의의 기관일 수 있다. 광이 기관을 통해 방출된다면, 기관은 투명 또는 반투명 재료, 예를 들어, 유리 기관 또는 투명 플라스틱 기관이어야 한다. 광이 상부 표면을 통해 방출된다면, 기관은 투명 및 불투명 재료 둘 모두, 예를 들어, 유리 기관, 플라스틱 기관, 금속 기관 또는 규소 기관일 수 있다.

[0096] 애노드 전극

[0097] 제1 전극 또는 제2 전극은 애노드 전극일 수 있다. 애노드 전극은 애노드 전극을 형성하는데 사용되는 물질을 증착 또는 스퍼터링함으로써 형성될 수 있다. 애노드 전극을 형성하는데 사용되는 물질은 정공 주입을 용이하게 하기 위해, 높은 일-함수 물질일 수 있다. 애노드 물질은 또한 낮은 일 함수 물질(즉, 알루미늄)로부터 선택될 수 있다. 애노드 전극은 투명 또는 반사 전극일 수 있다. 투명한 전도성 산화물, 예를 들어, 인듐 주석 옥사이드(ITO), 인듐 아연 옥사이드(IZO), 주석-디옥사이드( $SnO_2$ ), 알루미늄 아연 옥사이드(AIZO) 및 아연 옥사이드( $ZnO$ )는 애노드 전극을 형성하는데 사용될 수 있다. 애노드 전극은 또한 금속, 전형적으로 은(Ag), 금(Au), 또는 금속 합금을 사용하여 형성될 수 있다.

[0098] 정공 주입 층

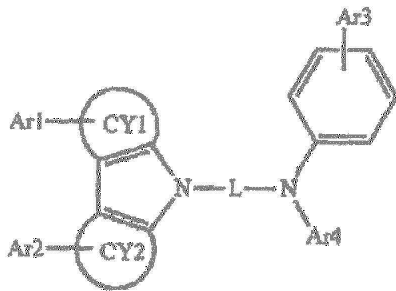
- [0099] 본 발명에 따르면, 정공 주입 층은 상기에 매우 상세하게 상술된 바와 같은 배위 착물(각각 역 배위 착물)을 포함하거나 이로 구성될 수 있다. 정공 주입 층(HIL)은 진공 증착, 스핀 코팅, 인쇄, 캐스팅, 슬롯-다이 코팅, 랭뮤어-블로켓(LB) 증착 등에 의해 애노드 전극 위에 형성될 수 있다. HIL이 진공 증착을 사용하여 형성될 때, 증착 조건은 HIL을 형성하는데 사용되는 화합물, 및 HIL의 요망되는 구조 및 열적 특성에 따라 달라질 수 있다. 그러나, 일반적으로, 진공 증착을 위한 조건은 100°C 내지 500°C의 증착 온도,  $10^{-8}$  내지  $10^{-3}$  Torr의 압력(1 Torr는 133.322 Pa와 동일함), 및 0.1 내지 10 nm/sec의 증착 속도를 포함할 수 있다.
- [0100] HIL이 스핀 코팅 또는 인쇄를 사용하여 형성될 때, 코팅 조건은 HIL을 형성하는데 사용되는 화합물, 및 HIL의 요망되는 구조 및 열적 특성에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 코팅 조건은 약 2000 rpm 내지 약 5000 rpm의 코팅 속도, 및 약 80°C 내지 약 200°C의 열 처리 온도를 포함할 수 있다. 열 처리는 코팅이 수행된 후 용매를 제거한다.
- [0101] HIL은 - 전자 장치가 정공 주입 층 및/또는 정공 발생 층을 포함할 뿐만 아니라 정공 수송 층 및/또는 정공 발생 층이 (역) 배위 착물을 포함하는 경우 - HIL을 형성하는데 일반적으로 사용되는 임의의 화합물로 형성될 수 있다. HIL을 형성하는데 사용될 수 있는 화합물의 예는 프탈로시아닌 화합물, 예를 들어, 구리 프탈로시아닌(CuPc), 4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), TDATA, 2T-NATA, 폴리아닐린/도데실벤젠설포산(Pani/DBSA), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(4-스티렌설포네이트)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/캄포르설포산(Pani/CSA), 및 폴리아닐린/폴리(4-스티렌설포네이트)(PANI/PSS)를 포함한다.
- [0102] 그러한 경우에, HIL은 p-도펀트의 순수한 층일 수 있거나 p-도펀트가 도핑된 정공-수송 매트릭스 화합물로부터 선택될 수 있다. 공지된 산화환원 도핑된 정공 수송 물질의 전형적인 예는 LUMO 수준이 약 -5.2 eV인 테트라플루오로-테트라시아노퀴논디메탄(F4TCNQ)으로 도핑된 HOMO 수준이 약 -5.2 eV인 구리 프탈로시아닌(CuPc); F4TCNQ로 도핑된 아연 프탈로시아닌(ZnPc)(HOMO = -5.2 eV); F4TCNQ로 도핑된  $\alpha$ -NPD(N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘)이다. 2,2'-(퍼플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(PD1)로 도핑된  $\alpha$ -NPD. 2,2',2"-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리덴)트리스(2-(p-시아노테트라플루오로페닐)아세토니트릴)(PD2)로 도핑된  $\alpha$ -NPD. 도펀트 농도는 1 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 3 중량% 내지 10 중량%로부터 선택될 수 있다.
- [0103] HIL의 두께는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 및 예를 들어, 약 1 nm 내지 약 25 nm의 범위일 수 있다. HIL의 두께가 이 범위 내에 있을 때, HIL은 구동 전압에서의 실질적인 페널티 없이 양호한 정공 주입 특성을 가질 수 있다.
- [0104] 정공 수송 층
- [0105] 본 발명에 따르면, 정공 수송 층은 상기에 상세하게 설명한 바와 같은 배위 착물, 각각 역 배위 착물을 포함하거나 이로 구성될 수 있다.
- [0106] 정공 수송 층(HTL)은 진공 증착, 스핀 코팅, 슬롯-다이 코팅, 인쇄, 캐스팅, 랭뮤어-블로켓(LB) 증착 등에 의해 HIL 위에 형성될 수 있다. HTL이 진공 증착 또는 스핀 코팅에 의해 형성될 때, 증착 및 코팅을 위한 조건은 HIL의 형성 조건과 유사할 수 있다. 그러나, 진공 또는 용액 증착을 위한 조건은 HTL을 형성하는데 사용되는 화합물에 따라 달라질 수 있다.
- [0107] HTL이 본 발명에 따른 (역) 배위 착물을 포함하지 않지만, (역) 배위 착물이 HIL 및/또는 CGL에 포함되는 경우, HTL은 HTL을 형성하는데 일반적으로 사용되는 임의의 화합물에 의해 형성될 수 있다. 적합하게 사용될 수 있는 화합물은, 예를 들어, 문헌[Yasuhiko Shirota and Hiroshi Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010]에 기재되어 있고 이는 참조로서 포함된다. HTL을 형성하는데 사용될 수 있는 화합물의 예는 카르바졸 유도체, 예를 들어, N-페닐카르바졸 또는 폴리비닐카르바졸; 벤지딘 유도체, 예를 들어, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1-바이페닐]-4,4'-디아민(TPD), 또는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(알파-NPD); 및 트리페닐아민-기반 화합물, 예를 들어 4,4',4"-트리스(N-카르바졸릴)트리페닐아민(TCTA)이다. 이들 화합물 중에서, TCTA는 정공을 수송하고 엑시톤이 EML로 확산되는 것을 억제할 수 있다.
- [0108] HTL의 두께는 약 5 nm 내지 약 250 nm, 바람직하게는, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 추가로 약 20 nm 내지 약 190 nm, 추가로 약 40 nm 내지 약 180 nm, 추가로 약 60 nm 내지 약 170 nm, 추가로 약 80 nm 내지 약 160 nm, 추가로 약 100 nm 내지 약 160 nm, 추가로 약 120 nm 내지 약 140 nm의 범위일 수 있다. HTL의 바람직한 두께는 170 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [0109] HIL의 두께가 이 범위 내에 있을 때, HIL은 구동 전압에서의 실질적인 페널티 없이 양호한 정공 수송 특성을 가

질 수 있다.

[0110] 전자 차단 층

[0111] 전자 차단 층(EBL)의 기능은 전자가 방출 층으로부터 정공 수송 층으로 전달되는 것을 방지하여 전자를 방출 층에 국한시키는 것이다. 이에 의해, 효율, 동작 전압 및/또는 수명이 개선된다. 전형적으로, 전자 차단 층은 트리아릴아민 화합물을 포함한다. 트리아릴아민 화합물은 정공 수송 층의 LUMO 수준보다 진공 수준에 더 가까운 LUMO 수준을 가질 수 있다. 전자 차단 층은 정공 수송 층의 HOMO 수준과 비교하여 진공 수준으로부터 더 먼 HOMO 수준을 가질 수 있다. 전자 차단 층의 두께는 2 내지 20 nm에서 선택될 수 있다.

[0112] 전자 차단 층은 하기 (Z)의 화학식 Z의 화합물을 포함할 수 있다.



(Z).

[0113] 식 Z에서, CY1 및 CY2는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 벤젠 사이클 또는 나프탈렌 사이클을 나타내며, Ar1 내지 Ar3은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 6 내지 30개 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 아릴 기; 및 5 내지 30개 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되며, Ar4는 치환되거나 비치환된 페닐 기, 치환되거나 비치환된 바이페닐 기, 치환되거나 비치환된 터페닐 기, 치환되거나 비치환된 트리페닐렌 기, 및 5 내지 30개 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 헤테로아릴 기로 구성된 군으로부터 선택되고, L은 6 내지 30개 탄소 원자를 갖는 치환되거나 비치환된 아릴렌 기이다.

[0115] 전자 차단 층이 높은 트리플렛 수준을 갖는 경우, 이는 또한 트리플렛 제어 층으로서 기술될 수 있다.

[0116] 트리플렛 제어 층의 기능은 인광 녹색 또는 청색 방출 층이 사용되는 경우 트리플렛의 퀸칭을 감소시키는 것이다. 이에 의해, 인광 방출 층으로부터 보다 높은 발광 효율을 달성할 수 있다. 트리플렛 제어 층은 인접한 방출 층에서 인광 이미터의 트리플렛 수준 이상의 트리플렛 수준을 갖는 트리아릴아민 화합물로부터 선택된다. 트리플렛 제어 층에 적합한 화합물, 특히 트리아릴아민 화합물은 EP 2 722 908 A1호에 기재되어 있다.

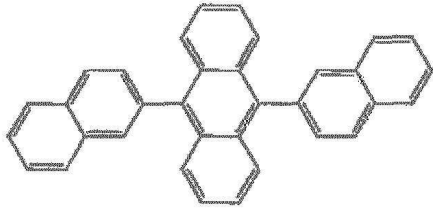
[0117] 방출 층(EML)

[0118] EML은 진공 증착, 스핀 코팅, 슬롯-다이 코팅, 인쇄, 캐스팅, LB 증착 등에 의해 HTL 위에 형성될 수 있다. EML이 진공 증착 또는 스핀 코팅을 사용하여 형성될 때, 증착 및 코팅을 위한 조건은 HIL의 형성 조건과 유사할 수 있다. 그러나, 증착 및 코팅을 위한 조건은 EML을 형성하는데 사용되는 화합물에 따라 달라질 수 있다.

[0119] 방출 층(EML)은 호스트와 이미터 도펀트의 조합으로 형성될 수 있다. 호스트의 예는 Alq3, 4,4'-N,N'-디카르바졸-바이페닐(CBP), 폴리(n-비닐카르바졸)(PVK), 9,10-디(나프탈렌-2-일)안트라센(ADN), 4,4',4"-트리스(카르바졸-9-일)-트리페닐아민(TCTA), 1,3,5-트리스(N-페닐벤즈이미다졸-2-일)벤젠(TPBI), 3-3차-부틸-9,10-디-2-나프틸안트라센(TBADN), 디스티릴아릴렌(DSA), 비스(2-(2-하이드록시페닐)벤조-티아졸레이트)아연(Zn(BTZ)<sub>2</sub>), 하기 G3, AND, 하기 화합물 1, 및 하기 화합물 2이다.

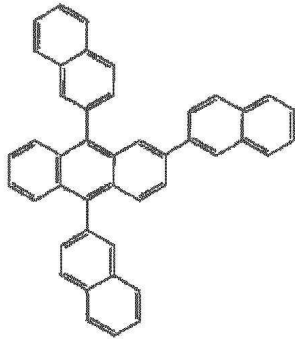


[0120]  
[0121] G3



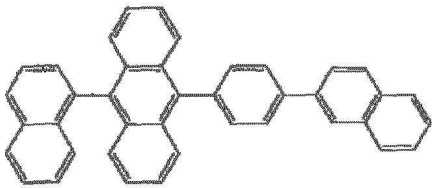
[0122]

[0123] AND



[0124]

[0125] 화합물 1

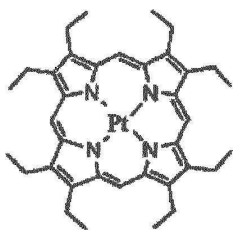


[0126]

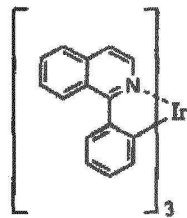
[0127] 화합물 2

[0128] 이미터 도펀트는 인광 또는 형광 이미터일 수 있다. 인광 이미터 및 열적으로 활성화된 지연 형광(TADF) 메커니즘을 통해 발광하는 이미터는 이들의 더 높은 효율로 인해 바람직할 수 있다. 상기 이미터는 소분자 또는 중합체일 수 있다.

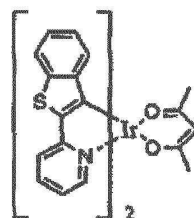
[0129] 적색 이미터 도펀트의 예는 PtOEP, Ir(piq)<sub>3</sub>, 및 Btp<sub>2</sub>Ir(acac)이지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이들 화합물은 인광 이미터이지만, 형광 적색 이미터 도펀트도 사용될 수 있었다.



**PtOEP**



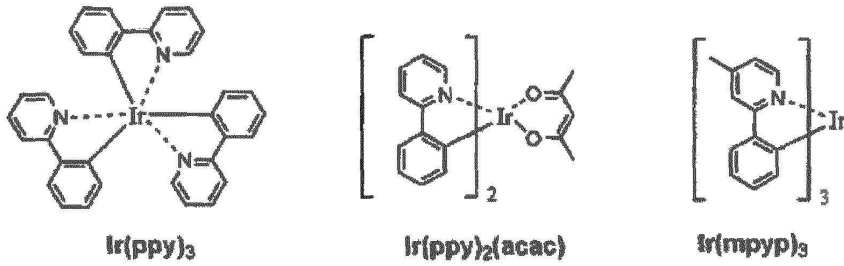
**Ir(piq)<sub>3</sub>**



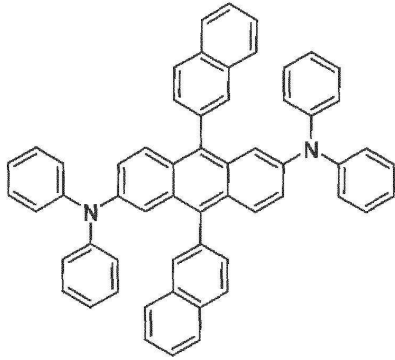
**Btp<sub>2</sub>Ir(acac)**

[0130]

[0131] 인광 녹색 이미터 도펀트의 예는 하기 제시된 Ir(ppy)<sub>3</sub>(ppy = 페닐피리딘), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), Ir(mpyp)<sub>3</sub>이다. 화합물 3은 형광 녹색 이미터의 예이고 그 구조는 하기에 도시되어 있다.



[0132]



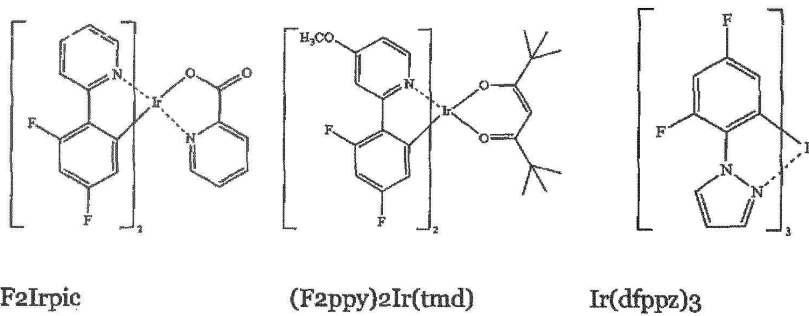
[0133]

[0134]

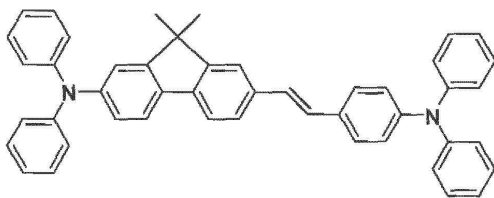
화합물 3

[0135]

인광 청색 이미터 도펀트의 예는 F<sub>2</sub>Irpic, (F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(tmd) 및 Ir(dfppz)<sub>3</sub>, 터-플루오렌이코, 그 구조는 하기에 도시되어 있다. 4,4'-비스(4-디페닐 아미오스티릴)바이페닐(DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-3차-부틸 페틸렌(TBPe), 및 하기 화합물 4는 형광 청색 이미터 도펀트의 예이다.



[0136]



[0137]

[0138]

화합물 4

[0139]

이미터 도펀트의 양은 호스트의 100 중량부를 기준으로, 약 0.01 내지 약 50 중량부의 범위일 수 있다. 대안적으로, 방출 층은 발광 중합체로 구성될 수 있다. EML은 약 10 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어, 약 20 nm 내지 약 60 nm의 두께를 가질 수 있다. EML의 두께가 이 범위 내에 있을 때, EML은 구동 전압에서의 실질적인 페널티 없이 양호한 발광을 가질 수 있다.

[0140]

정공 차단 층(HBL)

[0141]

정공이 ETL 내로 확산되는 것을 방지하기 위해, 정공 차단 층(HBL)은 진공 증착, 스퍼 코팅, 슬롯-다이 코팅,

인쇄, 캐스팅, LB 증착 등을 이용하여 EML 위에 형성될 수 있다. EML이 인광 도펀트를 포함할 때, HBL은 또한 트리플렛 여기 차단 기능을 가질 수 있다.

[0142] HBL이 진공 증착 또는 스퍼 코팅을 사용하여 형성될 때, 증착 및 코팅을 위한 조건은 HIL의 형성 조건과 유사할 수 있다. 그러나, 증착 및 코팅을 위한 조건은 HBL을 형성하는데 사용되는 화합물에 따라 달라질 수 있다. HBL을 형성하기 위해 일반적으로 사용되는 임의의 화합물이 사용될 수 있다. HBL을 형성하기 위한 화합물의 예는 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 및 페난트롤린 유도체를 포함한다.

[0143] HBL은 약 5 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 30 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. HBL의 두께가 이 범위 내에 있을 때, HBL은 구동 전압에서의 실질적인 페널티 없이 양호한 정공-차단 특성을 가질 수 있다.

[0144] 전자 수송 층(ETL)

[0145] 본 발명에 따른 OLED는 전자 수송 층(ETL)을 포함할 수 있다.

[0146] 다양한 구체예에 따르면, OLED는 전자 수송 층 또는 적어도 제1 전자 수송 층 및 적어도 제2 전자 수송 층을 포함하는 전자 수송 층 스택을 포함할 수 있다.

[0147] ETL의 특정 층의 에너지 수준을 적합하게 조정함으로써, 전자의 주입 및 수송이 제어될 수 있고, 정공이 효율적으로 차단될 수 있다. 따라서, OLED는 긴 수명을 가질 수 있다.

[0148] 전자 장치의 전자 수송 층은 유기 전자 수송 매트릭스(ETM) 물질을 포함할 수 있다. 또한, 전자 수송 층은 하나 이상의 n-도펀트를 포함할 수 있다. ETM에 적합한 화합물은 특별히 제한되지 않는다. 한 구체예에서, 전자 수송 매트릭스 화합물은 공유 결합된 원자들로 구성된다. 바람직하게는, 전자 수송 매트릭스 화합물은 적어도 6개, 더욱 바람직하게는 적어도 10개의 탈편재화된 전자의 공액 시스템을 포함한다. 한 구체예에서, 탈편재화된 전자의 공액 시스템은, 예를 들어, 문헌 EP 1 970 371 A1호 또는 WO 2013/079217 A1호에 개시된 바와 같이 방향족 또는 헤테로방향족 구조 모이어티에 포함될 수 있다.

[0149] 전자 주입 층(EIL)

[0150] 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 할 수 있는 선택적인 EIL은 ETL 위에, 바람직하게는 직접 전자 수송 층 위에 형성될 수 있다. EIL을 형성하기 위한 물질의 예는 당 분야에 공지된 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트(LiQ), LiF, NaCl, CsF, Li<sub>2</sub>O, BaO, Ca, Ba, Yb, Mg를 포함한다. EIL을 형성하기 위해 사용되는 물질에 따라 증착 및 코팅 조건이 달라질 수 있지만, EIL을 형성하기 위한 증착 및 코팅 조건은 HIL의 형성 조건과 유사하다.

[0151] EIL의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 10 nm의 범위, 예를 들어, 약 0.5 nm 내지 약 9 nm의 범위일 수 있다. EIL의 두께가 이 범위 내에 있을 때, EIL은 구동 전압에서의 실질적인 페널티 없이 만족스러운 전자-주입 특성을 가질 수 있다.

[0152] 캐소드 전극

[0153] 캐소드 전극은 존재하는 경우 EIL 위에 형성된다. 캐소드 전극은 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 또는 이들의 혼합물로 형성될 수 있다. 캐소드 전극은 낮은 일 함수를 가질 수 있다. 예를 들어, 캐소드 전극은 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄(Al)-리튬(Li), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 이터븀(Yb), 마그네슘(Mg)-인듐(In), 마그네슘(Mg)-은(Ag) 등으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 캐소드 전극은 ITO 또는 IZO와 같은 투명 전도성 산화물로 형성될 수 있다.

[0154] 캐소드 전극의 두께는 약 5 nm 내지 약 1000 nm의 범위, 예를 들어, 약 10 nm 내지 약 100 nm의 범위일 수 있다. 캐소드 전극의 두께가 약 5 nm 내지 약 50 nm의 범위에 있을 때, 캐소드 전극은 금속 또는 금속 합금으로 형성되더라도 투명하거나 반투명할 수 있다.

[0155] 캐소드 전극은 전자 주입 층 또는 전자 수송 층의 일부가 아님이 이해되어야 한다.

[0156] 전하 발생 층/정공 발생 층

[0157] 전하 발생 층(CGL)은 이중 층으로 구성될 수 있다.

[0158] 전형적으로, 전하 발생 층은 n-타입 전하 발생 층(전자 발생 층) 및 정공 발생 층을 연결하는 pn 접합부이다.

pn 접합부의 n-측은 전자를 발생시켜 이들을 애노드 방향으로 인접한 층에 주입한다. 유사하게, p-n 접합부의 p-측은 정공을 발생시켜 이들을 캐소드 방향으로 인접한 층에 주입한다.

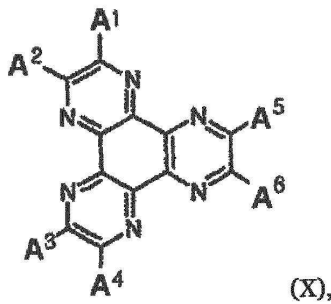
[0159] 전하 발생 층은 탠덤 장치, 예를 들어, 2개의 전극 사이에 2개 이상의 방출 층을 포함하는 탠덤 OLED에 사용된다. 2개의 방출 층을 포함하는 탠덤 OLED에서, n-타입 전하 발생 층은 애노드 근처에 배치된 제1 방출 층에 전자를 제공하고, 정공 발생 층은 제1 방출 층과 캐소드 사이에 배치된 제2 방출 층에 정공을 제공한다.

[0160] 본 발명에 따르면, 전자 장치는 정공 발생 층 뿐만 아니라 정공 주입 층을 포함하도록 제공될 수 있다. 정공 주입 층이 (역) 배위 착물을 포함하는 경우, 정공 발생 층도 (역) 배위 착물을 포함할 필요는 없다. 그러한 경우에, 정공 발생 층은 p-타입 도펀트로 도핑된 유기 매트릭스 물질로 구성될 수 있다. 정공 발생 층에 적합한 매트릭스 물질은 정공 주입 및/또는 정공 수송 매트릭스 물질로서 통상적으로 사용되는 물질일 수 있다. 또한, 정공 발생 층에 사용되는 p-타입 도펀트는 통상적인 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, p-타입 도펀트는 테트라플루오레-7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(F<sub>4</sub>-TCNQ), 테트라시아노퀴노디메탄의 유도체, 라디앨런 유도체, 요오드, FeCl<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, 및 SbCl<sub>5</sub>로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있다. 또한, 호스트는 N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐-벤지딘(NPB), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD) 및 N,N',N'-테트라나프틸-벤지딘(TNB)으로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0161] 바람직한 구체예에서, 정공 발생 층은 상기에 상세하게 정의된 바와 같은 배위 착물 또는 역 배위 착물로 구성된다.

[0162] n-타입 전하 발생 층은 순수한 n-도펀트, 예를 들어, 전기양성 금속의 층일 수 있거나, n-도펀트로 도핑된 유기 매트릭스 물질로 구성될 수 있다. 한 구체예에서, n-타입 도펀트는 알칼리 금속, 알칼리 금속 화합물, 알칼리 토금속, 또는 알칼리 토금속 화합물일 수 있다. 다른 구체예에서, 금속은 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Dy, 및 Yb로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있다. 보다 구체적으로, n-타입 도펀트는 Cs, K, Rb, Mg, Na, Ca, Sr, Eu 및 Yb로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있다. 전자 발생 층에 적합한 매트릭스 물질은 전자 주입 또는 전자 수송 층을 위한 매트릭스 물질로서 통상적으로 사용되는 물질일 수 있다. 매트릭스 물질은, 예를 들어, 오프트리아진 화합물, 하이드록시퀴놀린 유도체 유사 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄, 벤즈아졸 유도체, 및 실롤 유도체로 구성된 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

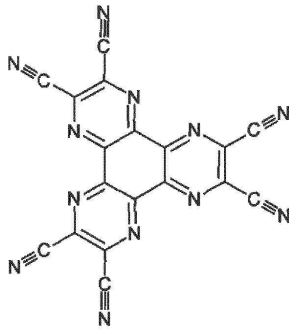
[0163] 한 구체예에서, n-타입 전하 발생 층은 하기 화학식 X의 화합물을 포함할 수 있다.



[0164]

[0165] 상기 식에서, A<sup>1</sup> 내지 A<sup>6</sup> 각각은 수소, 할로젠 원자, 니트릴(-CN), 니트로(-NO<sub>2</sub>), 설포닐(-SO<sub>2</sub>R), 설폭사이드(-SOR), 설포나미드(-SO<sub>2</sub>NR), 설포네이트(-SO<sub>3</sub>R), 트리플루오로메틸(-CF<sub>3</sub>), 에스테르(-COOR), 아마이드(-CONHR 또는 -CONRR'), 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시, 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 알케닐, 치환되거나 비치환된 방향족 또는 비방향족 헤테로고리, 치환되거나 비치환된 아릴, 치환되거나 비치환된 모노- 또는 디-아릴아민, 치환되거나 비치환된 아르알킬아민 등일 수 있다. 여기서, 상기 R 및 R' 각각은 치환되거나 비치환된 C<sub>1</sub>-C<sub>60</sub> 알킬, 치환되거나 비치환된 아릴, 또는 치환되거나 비치환된 5- 내지 7-원 헤테로고리 등일 수 있다.

[0166] 그러한 n-타입 전하 발생 층의 예는 CNHAT를 포함하는 층일 수 있다.



(CNHAT).

[0167]

[0168] 정공 발생 층은 n-타입 전하 발생 층의 상부에 배치된다.

[0169] 유기발광다이오드(OLED)

[0170] 본 발명의 한 양태에 따르면, 기판; 상기 기판 위에 형성된 애노드 전극; 정공 주입 층, 정공 수송 층, 방출 층, 및 캐소드 전극을 포함하는 유기발광다이오드(OLED)가 제공된다.

[0171] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 기판; 상기 기판 위에 형성된 애노드 전극; 정공 주입 층, 정공 수송 층, 전자 차단 층, 방출 층, 정공 차단 층 및 캐소드 전극을 포함하는 OLED가 제공된다.

[0172] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 기판; 상기 기판 위에 형성된 애노드 전극; 정공 주입 층, 정공 수송 층, 전자 차단 층, 방출 층, 정공 차단 층, 전자 수송 층, 및 캐소드 전극을 포함하는 OLED가 제공된다.

[0173] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 기판; 상기 기판 위에 형성된 애노드 전극; 정공 주입 층, 정공 수송 층, 전자 차단 층, 방출 층, 정공 차단 층, 전자 수송 층, 전자 주입 층, 및 캐소드 전극을 포함하는 OLED가 제공된다.

[0174] 본 발명의 다양한 구체예에 따르면, 상기 언급된 층들 사이, 기판 위 또는 상부 전극 위에 배치된 OLED 층들이 제공될 수 있다.

[0175] 한 양태에 따르면, OLED는 애노드 전극에 인접하게 배치된 기판의 층 구조를 포함할 수 있고, 상기 애노드 전극은 제1 정공 주입 층에 인접하게 배치되고, 상기 제1 정공 주입 층은 제1 정공 수송 층에 인접하게 배치되고, 상기 제1 정공 수송 층은 제1 전자 차단 층에 인접하게 배치되고, 상기 제1 전자 차단 층은 제1 방출 층에 인접하게 배치되고, 상기 제1 방출 층은 제1 전자 수송 층에 인접하게 배치되고, 상기 제1 전자 수송 층은 n-타입 전하 발생 층에 인접하게 배치되고, 상기 n-타입 전하 발생 층은 정공 발생 층에 인접하게 배치되고, 상기 정공 발생 층은 제2 정공 수송 층에 인접하게 배치되고, 상기 제2 정공 수송 층은 제2 전자 차단 층에 인접하게 배치되고, 상기 제2 전자 차단 층은 제2 방출 층에 인접하게 배치되고, 상기 제2 방출 층과 캐소드 전극 사이에 선택적 전자 수송 층 및/또는 선택적 주입 층이 배치된다.

[0176] 예를 들어, 도 2에 따른 OLED는 기판(110) 위에, 애노드(120), 정공 주입 층(130), 정공 수송 층(140), 전자 차단 층(145), 방출 층(150), 정공 차단 층(155), 전자 수송 층(160), 전자 주입 층(180) 및 캐소드 전극(190)이 후속하여 순서대로 형성되는 공정에 의해 형성될 수 있다.

[0177] 본 발명의 세부사항 및 정의

[0178] 본 발명은 전자 장치에 관한 것이다. 장치는 제1 전극 및 제2 전극을 포함한다. 제1 전극과 제2 전극 사이에, 적어도 하나의 정공 주입 층 및/또는 적어도 하나의 정공 수송 층 및/또는 적어도 하나의 정공 발생 층이 배치된다. 즉, 전자 장치는 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공 주입 층만을 포함할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 전자 장치는 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공 수송 층만을 포함할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 전자 장치는 제1 전극과 제2 전극 사이에 정공 발생 층만을 포함할 수 있다. 유사하게, 전자 장치는 제1 전극과 제2 전극 사이에 상기 정공 주입, 정공 수송 또는 정공 발생 층들 중 단지 2개 또는 3개 모듈을 포함할 수 있다. 전자 장치가 정공 주입 층(정공 발생 층은 아님)만을 포함하는 경우, 정공 주입 층은 (역) 배위 착물로 구성되도록 제공된다. 유사하게, 전자 장치가 정공 발생 층(정공 주입 층은 아님)만을 포함하는 경우, 정공 발생 층은 (역) 배위 착물로 구성되도록 제공된다. 전자 장치가 정공 주입 층 및 정공 발생 층 둘 모두를 포함하는 경우, 정공 주입 층만이 (역) 배위 착물로 구성되거나, 정공 발생 층만이 (역) 배위 착물로 구성되거나, 정공 주입 층 및

정공 발생 층 둘 모두가 (역) 배위 착물로 구성되도록 제공될 수 있다.

[0179]

본 발명의 상기 정의에서, 앨런에 따른 전기음성도 값이 언급된다. 앨런에 따르면, 원자의 전기음성도는 자유 원자 내의 원자가전자의 평균 에너지와 관련이 있다. 앨런에 따른 전기음성도 값은 다음과 같다. 란탄족 원소 La-Yb의 경우, 앨런 전기음성도는 1.15 미만인 것으로 추정되고, Th 및 U의 경우, 앨런의 전기음성도는 1.5 미만인 것으로 추정된다.

[0180]

앨런 스케일을 사용한 전기음성도

| 족 →  | 1          | 2           | 3           | 4          | 5          | 6          | 7          | 8          | 9          | 10         | 11         | 12         | 13          | 14          | 15          | 16          | 17          | 18          |             |
|------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ↓ 주기 |            |             |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |             |             |             |             |             |             |             |
| 1    | H<br>0.912 | Li<br>2.300 |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            |             |             |             |             |             | He<br>4.160 |             |
| 2    |            | Be<br>1.576 |             |            |            |            |            |            |            |            |            |            | B<br>2.051  | C<br>2.544  | N<br>3.066  | O<br>3.610  | F<br>4.193  | Ne<br>4.787 |             |
| 3    |            | Na<br>0.869 | Mg<br>1.293 |            |            |            |            |            |            |            |            |            | Al<br>1.613 | Si<br>1.916 | P<br>2.253  | S<br>2.589  | Cl<br>2.869 | Ar<br>3.242 |             |
| 4    |            | K<br>0.734  | Ca<br>1.034 | Sc<br>1.19 | Ti<br>1.38 | V<br>1.53  | Cr<br>1.65 | Mn<br>1.75 | Fe<br>1.80 | Co<br>1.84 | Ni<br>1.88 | Cu<br>1.85 | Zn<br>1.59  | Ga<br>1.756 | Ge<br>1.994 | As<br>2.211 | Se<br>2.424 | Br<br>2.685 | Kr<br>2.966 |
| 5    |            | Rb<br>0.706 | Sr<br>0.963 | Y<br>1.12  | Zr<br>1.32 | Nb<br>1.41 | Mo<br>1.47 | Tc<br>1.51 | Ru<br>1.54 | Rh<br>1.56 | Pd<br>1.58 | Ag<br>1.87 | Cd<br>1.52  | In<br>1.656 | Sb<br>1.824 | Te<br>2.158 | I<br>2.359  | Xe<br>2.582 |             |



의 추가 모이어티가 부착된 기를 지칭한다.

- [0186] 본원에서 사용되는 용어 "헤테로아릴"은 적어도 하나의 탄소 원자가 바람직하게는 N, O, S, B 또는 Si로부터 선택되는 헤테로원자로 치환된 아릴 기를 지칭한다.
- [0187] 용어 "할로겐화된"은 유기 화합물의 하나의 수소 원자가 할로겐 원자로 대체된 유기 화합물을 지칭한다. 용어 "퍼할로겐화된"은 유기 화합물의 모든 수소 원자가 할로겐 원자로 대체된 유기 화합물을 지칭한다. "플루오르화된" 및 "퍼플루오르화된"이라는 용어의 의미도 유사하게 이해되어야 한다.
- [0188] C<sub>n</sub>-헤테로아릴에서 아래첨자로 기입된 숫자 n은 헤테로원자의 수를 제외한 탄소 원자의 수만을 지칭한다. 이와 관련하여, C<sub>3</sub> 헤테로아릴렌 기는 3개의 탄소 원자를 포함하는 방향족 화합물, 예를 들어, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸 등임이 명백하다.
- [0189] 본 발명의 관점에서, 하나의 층이 2개의 다른 층 사이에 있는 것과 관련하여 "사이에"라는 표현은 하나의 층과 2개의 다른 층들 중 하나 사이에 배치될 수 있는 추가 층의 존재를 배제하지 않는다. 본 발명의 관점에서, 서로 직접 접촉하는 2개의 층과 관련하여 "직접 접촉하는"이라는 표현은 이들 2개 층 사이에 추가 층이 배치되지 않음을 의미한다. 다른 층의 상부에 증착된 하나의 층은 이 층과 직접 접촉하는 것으로 간주된다.
- [0190] 본 발명의 유기 반도체 층 및 본 발명의 화합물과 관련하여, 실험 부분에서 언급된 화합물이 가장 바람직하다.
- [0191] 본 발명의 전자 장치는 유기 전계발광 장치(OLED), 유기 광전지 장치(OPV) 또는 유기 전계-효과 트랜지스터(OFET)일 수 있다.
- [0192] 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 유기 전계발광 장치는 하나 초과와 방출 층, 바람직하게는 2개 또는 3개의 방출 층을 포함할 수 있다. 하나 초과와 방출 층을 포함하는 OLED는 탠덤 OLED 또는 적층형 OLED로도 기술된다.
- [0193] 유기 전계발광 장치(OLED)는 하부- 또는 상부-방출 장치일 수 있다.
- [0194] 다른 양태는 적어도 하나의 유기 전계발광 장치(OLED)를 포함하는 장치에 관한 것이다. 유기발광다이오드를 포함하는 장치는 예를 들어 디스플레이 또는 조명 패널이다.
- [0195] 본 발명에서, 하기 정의된 용어에서, 이러한 정의는 청구 범위 또는 본 명세서의 다른 곳에서 상이한 정의가 제공되지 않는 한 적용된다.
- [0196] 본 명세서의 맥락에서, 매트릭스 물질과 관련하여 용어 "상이한" 또는 "상이하다"는 매트릭스 물질이 그들의 구조식에 있어 상이하다는 것을 의미한다.
- [0197] HOMO로도 명명되는 최고 점유 분자 궤도, 및 LUMO로도 명명되는 최저 비점유 분자 궤도의 에너지 수준은 전자 볼트(eV)로 측정된다.
- [0198] 용어 "OLED" 및 "유기발광다이오드"는 동시에 사용되며 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "유기 전계발광 장치"는 유기발광다이오드 및 유기 발광 트랜지스터(OLET) 둘 모두를 포함할 수 있다.
- [0199] 본원에서 사용되는 "중량 퍼센트", "wt.-%", "중량에 의한 퍼센트", "중량%" 및 이들의 변형은 개개 전자 수송 층의 성분, 물질 또는 제제의 중량을 이의 개개 전자 수송 층의 총 중량으로 나누고 여기에 100을 곱한 것으로서의 그 조성물, 성분, 물질 또는 제제를 지칭한다. 개개 전자 수송 층 및 전자 주입 층의 모든 성분, 물질 및 제제의 총 중량 퍼센트 양은 100 wt.-%를 초과하지 않도록 선택되는 것으로 이해된다.
- [0200] 본원에서 사용되는 "부피 퍼센트", "vol.-%", "부피에 의한 퍼센트", "부피%" 및 이들의 변형은 개개 전자 수송 층의 성분, 물질 또는 제제의 부피를 이의 개개 전자 수송 층의 총 부피로 나누고 여기에 100을 곱한 것으로서의 그 조성물, 성분, 물질 또는 제제를 지칭한다. 캐소드 층의 모든 성분, 물질 및 제제의 총 부피 퍼센트 양은 100 vol.-%를 초과하지 않도록 선택되는 것으로 이해된다.
- [0201] 모든 숫자 값은 본원에서 분명히 지시되든 아니든 간에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 가정된다. 본원에서 사용되는 용어 "약"은 발생할 수 있는 수치적 양의 변동을 지칭한다. 용어 "약"에 의해 수식되든 아니든 간에 청구 범위는 그 양에 대한 등가물을 포함한다.
- [0202] 본 명세서 및 첨부된 청구 범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥에서 달리 명백히 지시하지 않는 한 복수의 대상물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0203] 용어 "이 없다", "함유하지 않는다", "포함하지 않는다"는 불순물을 배제하지 않는다. 불순물은 본 발명에 의해

달성된 목적과 관련하여 기술적 효과를 갖지 않는다.

**도면의 간단한 설명**

[0204]

도면의 간단한 설명

본 발명의 이들 및/또는 다른 양태 및 장점은 첨부 도면과 함께 취해져, 다음의 예시적인 구체예의 설명으로부터 명백해지고 보다 쉽게 이해될 것이다.

도 1은 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광다이오드(OLED)의 개략적인 단면도이다;

도 2는 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 OLED의 개략적인 단면도이다.

도 3은 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 전하 발생 층을 포함하는 탠덤 OLED의 개략적인 단면도이다.

도 4는 요약식  $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 갖는 본 발명의 역 배위 착물 E3의 결정 구조를 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0205]

본 발명의 장치의 구체예

[0206]

이제 본 발명의 예시적인 구체예를 상세하게 언급할 것이며, 이의 예는 첨부 도면에 예시되어 있고, 동일한 참조 번호는 전체에 걸쳐 유사한 요소를 지칭한다. 본 발명의 양태를 설명하기 위해, 도면을 참조하여, 예시적인 구체예가 하기에 기술된다.

[0207]

여기서, 제1 요소가 제2 요소 "위에" 형성되거나 배치되어 있다고 언급될 때, 제1 요소는 제2 요소 위에 직접 배치될 수 있거나, 하나 이상의 다른 요소가 그 사이에 배치될 수 있다. 제1 요소가 제2 요소 "위에 직접" 형성되거나 배치되어 있다고 언급될 때, 그 사이에 다른 요소는 배치되지 않는다.

[0208]

도 1은 본 발명의 예시적인 구체예에 따른 유기발광다이오드(OLED)(100)의 개략적인 단면도이다. OLED(100)는 기판(110), 애노드(120), 정공 주입 층(HIL)(130), 정공 수송 층(HTL)(140), 방출 층(EML)(150), 전자 수송 층(ETL)(160)을 포함한다. 전자 수송 층(ETL)(160)은 EML(150) 위에 직접 형성된다. 전자 수송 층(ETL)(160) 위에는 전자 주입 층(EIL)(180)이 배치된다. 캐소드(190)는 전자 주입 층(EIL)(180) 위에 직접 배치된다.

[0209]

단일 전자 수송 층(160) 대신에, 선택적으로 전자 수송 층 스택(ETL)이 사용될 수 있다.

[0210]

도 2는 본 발명의 다른 예시적인 구체예에 따른 OLED(100)의 개략적인 단면도이다. 도 2는 도 2의 OLED(100)가 전자 차단 층(EBL)(145) 및 정공 차단 층(HBL)(155)을 포함한다는 점에서 도 1과 상이하다.

[0211]

도 2를 참조하면, OLED(100)는 기판(110), 애노드(120), 정공 주입 층(HIL)(130), 정공 수송 층(HTL)(140), 전자 차단 층(EBL)(145), 방출 층(EML)(150), 정공 차단 층(HBL)(155), 전자 수송 층(ETL)(160), 전자 주입 층(EIL)(180) 및 캐소드 전극(190)을 포함한다.

[0212]

도 3은 본 발명의 다른 예시적인 구체예에 따른 탠덤 OLED(200)의 개략적인 단면도이다. 도 3은 도 3의 OLED(100)가 전하 발생 층 및 제2 방출 층을 추가로 포함한다는 점에서 도 2와 상이하다.

[0213]

도 3을 참조하면, OLED(200)는 기판(110), 애노드(120), 제1 정공 주입 층(HIL)(130), 제1 정공 수송 층(HTL)(140), 제1 전자 차단 층(EBL)(145), 제1 방출 층(EML)(150), 제1 정공 차단 층(HBL)(155), 제1 전자 수송 층(ETL)(160), n-타입 전하 발생 층(n-타입 CGL)(185), 정공 발생 층(p-타입 전하 발생 층; p-타입 GCL)(135), 제2 정공 수송 층(HTL)(141), 제2 전자 차단 층(EBL)(146), 제2 방출 층(EML)(151), 제2 정공 차단 층(EBL)(156), 제2 전자 수송 층(ETL)(161), 제2 전자 주입 층(EIL)(181) 및 캐소드(190)를 포함한다.

[0214]

도 1, 도 2 및 도 3에 도시되지 않았지만, OLED(100 및 200)를 밀봉하기 위해 밀봉 층이 캐소드 전극(190) 위에 추가로 형성될 수 있다. 또한, 다양한 다른 변형이 여기에 적용될 수 있다.

[0215]

이하, 하기 실시예를 참조하여, 본 발명의 하나 이상의 예시적인 구체예를 상세히 설명할 것이다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명의 하나 이상의 예시적인 구체예의 목적 및 범위를 제한하려는 것이 아니다.

[0216]

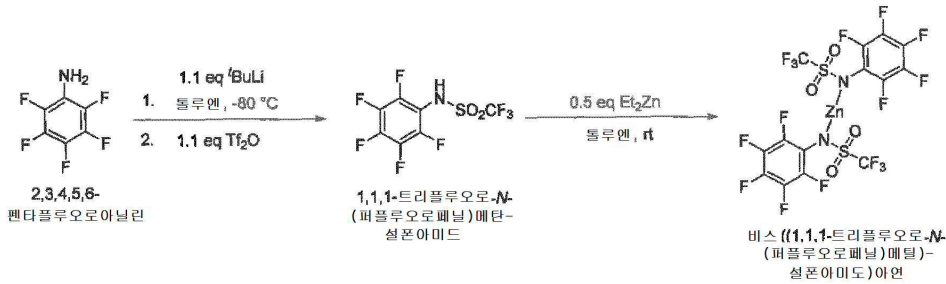
실험 부분

[0217]

본 발명의 금속 착물의 제조

[0218] 예시적인 화합물 E2

[0219] 화합물은 반응식 1에 따라 제조되었다



[0220]

[0221] 반응식 1: 비스((1,1,1-트리플루오로-N-(퍼플루오로페닐)메틸)-설폰아미도)아연의 합성

[0222] 1. 단계 1: 1,1,1-트리플루오로-N-(퍼플루오로페닐)메탄설폰아미드의 합성

[0223] 250 mL의 Schlenk 플라스크를 진공에서 가열하고 냉각 후 질소로 퍼징하였다. 퍼플루오로아닐린을 100mL 톨루엔에 용해시키고 용액을 -80°C로 냉각시켰다. 1.7M t-부틸리튬 용액을 10분에 걸쳐 주사기를 통해 적가하였다. 투명한 반응 용액이 흐리게 변화하였고 이를 -80°C에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 용액을 -60°C로 가온하고, 1.1 eq의 트리플루오로메탄설폰산 무수물을 용액에 적가하였다. 이후, 냉각 조를 제거하고 반응 혼합물을 주위 온도로 천천히 가온하여 밤새 교반하였고, 색이 연한 오렌지색으로 변화하였다. 또한, 백색 고체가 형성되었다. 침전된 부산물 리튬 트리플루오로메탄설폰네이트를 소결된 유리 필터 상에서 흡입 여과에 의해 여과 제거하고 2 x 30 mL 톨루엔 및 30 mL n-헥산으로 세척하였다. 오렌지색 여과액을 증발시키고 고진공에서 건조시켜 결정물 형성하였다. 이후, 미정제 생성물을 벌브-투-벌브 증류(135°C @ 1.2x10<sup>-1</sup> mbar)에 의해 정제시켜 결정질 무색 고체(주요 분획)를 생성하였다.

<sup>1</sup>H NMR [d<sup>6</sup>-DMSO, ppm] δ: 13.09 (s, 1 H, N-H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR [d<sup>6</sup>-DMSO, ppm] δ: 116.75 (m, C<sub>i</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 120.74 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 325 Hz, CF<sub>3</sub>), 136.39, 138.35 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 137.08, 139.06 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 247 Hz, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 142.98, 144.93 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 247, Hz o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

<sup>19</sup>F NMR [d<sup>6</sup>-DMSO, ppm] δ: -77.45 (m, CF<sub>3</sub>), -148.12 (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -160.79 (m, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -164.51 (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

ESI-MS: m/z-neg = 314 (M-H).

EI-MS: m/z = 315 (M), 182 (M-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 69 (CF<sub>3</sub>).

[0224]

[0225] 단계 2: 비스((1,1,1-트리플루오로-N-(퍼플루오로페닐)메틸)-설폰아미도)아연의 합성

[0226] 100 mL의 Schlenk 플라스크를 진공에서 가열하고 냉각 후 질소로 퍼징하였다. 1,1,1-트리플루오로-N-(퍼플루오로페닐)메탄설폰아미드를 10 mL 톨루엔에 용해시키고 헥산 중 0.5 eq의 디에틸아연을 주위 온도에서 주사기를 통해 용액에 적가하였다. 첨가하는 동안 안개가 형성되었고 반응 용액은 젤리가 되어 흐려졌다. 용액을 이 온도에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 그 후, 30 mL의 n-헥산을 첨가하여 백색 침전물이 형성되었고, 이를 불활성 대기 하에서 소결된 유리 필터(포어 4) 상에서 여과하였다. 필터 케익을 15 mL n-헥산으로 2회 세척하고 100°C에서 2시간 동안 고진공에서 건조시켰다.

[0227] 수율: 백색 고체로서 660 mg(0.95 mmol, 1,1,1-트리플루오로-N-퍼플루오로페닐)메탄설폰아미드에 기반하여 60%).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR [d<sup>6</sup>-DMSO, ppm] δ: 121.68 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 328 Hz, CF<sub>3</sub>), 123.56 (m, C<sub>q</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 133.98, 135.91 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 243 Hz, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 136.15, 138.13 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 249 Hz, m-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 142.33, 144.24 (2m, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 240, Hz o-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

<sup>19</sup>F NMR [d<sup>6</sup>-DMSO, ppm] δ: -77.52 (m, CF<sub>3</sub>), -150.43 (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -166.77 (m, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), -168.23 (m, p-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>).

ESI-MS: m/z-neg = 314 (M-Zn-L).

EI-MS: m/z = 692 (M), 559 (M-SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) 315 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NHSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 182 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NH), 69 (CF<sub>3</sub>).

[0228]

[0229]

예시적인 화합물 E3

[0230]

9.1 g E2를 온도 240°C 및 압력 10<sup>-3</sup> Pa에서 승화시켰다.

[0231]

수율 5.9 g (65 %).

[0232]

승화 물질은 무색 결정을 형성하였다. 적절한 모양 및 크기(0.094 x 0.052 x 0.043 mm<sup>3</sup>)의 한 결정을 유리 모세관에서 Ar 대기 하에 밀폐하고 몰리브덴 캐소드가 제공된 소스로부터 단색 X-선 방사선으로(λ = 71.073 pm) Kappa Apex II 회절계(Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany) 상에서 분석하였다. 전체 37362개의 반사가 세타 범위 1.881 내지 28.306° 내에서 수집되었다.

[0233]

구조는 직접 방법(SHELXS-97, Sheldrick, 2008)에 의해 분석되고 완전-행렬 최소-제곱법(SHELXL-2014/7, Olex2(Dolomanov, 2017))으로 세밀해졌다.

[0234]

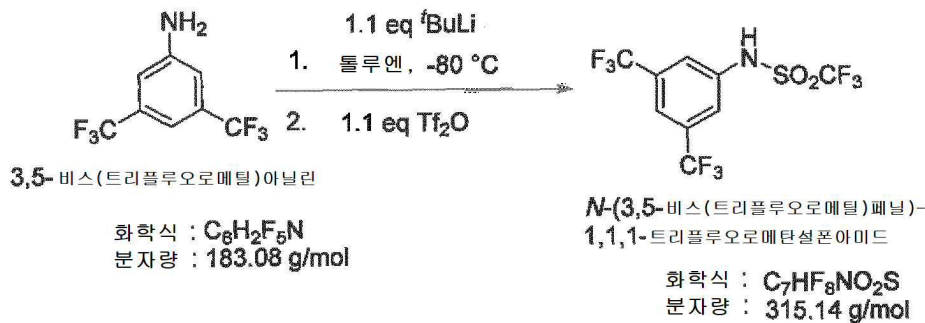
예시적인 화합물 E4

[0235]

단계 1: N-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,1,1-트리플루오로메탄설폰아미드의 합성

[0236]

반응식 2: 1,1,1-트리플루오로-N-(피플루오로페닐)메탄설폰아미드의 합성



[0237]

[0238]

100 mL의 Schlenk 플라스크를 진공에서 가열하고 냉각 후 질소로 퍼징하였다. 3,5-비스(트리플루오로메틸)아닐린을 40mL 톨루엔에 용해시키고 용액을 -80°C로 냉각시켰다. t-부틸리튬 용액을 15분에 걸쳐 주사기를 통해 적가하였다. 생성된 황색 용액을 -80°C에서 1.5시간 동안 교반하였다. 트리플루오로메탄설폰산 무수물을 -80°C에서 첨가하였다. 이후, 냉각 조를 제거하고 반응 혼합물을 주위 온도로 천천히 가온하여 밤새 교반하였다. 이후, 반응물을 빙조에서 <10°C로 냉각시키고 70ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-수용액을 천천히 첨가하였다. 수성상을 75mL 디에틸 에테르로 3회 추출하고 합친 유기상을 100mL 물로 세척하고, 소듐 설페이트 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에 제거하였다. 생성된 갈색을 띠는 오일을 120°C 및 2e-02 mbar에서 벌브에서 벌브로 증류시켰다.

[0239]

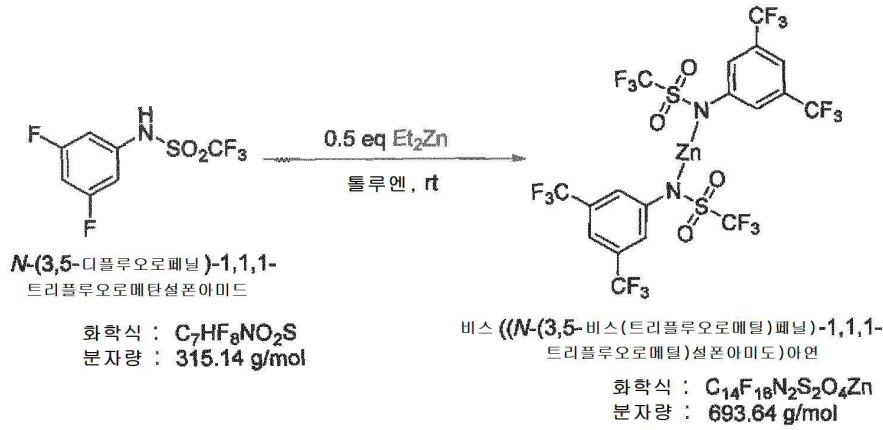
수율: 5.23 g (무수물에 기반하여 83%); 약간 황색 오일, 천천히 결정화

[0240]

단계 2: 비스((N-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,1,1-트리플루오로메틸)설폰아미도)아연의 합성

[0241]

반응식 3: 비스((N-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,1,1-트리플루오로메틸)설폰아미도)아연의 합성



[0242]

[0243]

N-(3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐)-1,1,1-트리플루오로메탄설폰아미드를 건조된 Schlenk 플라스크에서 톨루엔에 용해시켰다. 톨루엔 중 1 M 디에틸아연 용액을 적가하고 생성된 진한 현탁액을 밤새 교반하였다. 고체를 불활성 조건 하에서 여과 제거하고 20 ml 건조 헥산으로 세척하고 고진공 하에서 밤새 건조시켰다.

[0244]

수율: 1.12 g (69 %); 백색 고체

[0245]

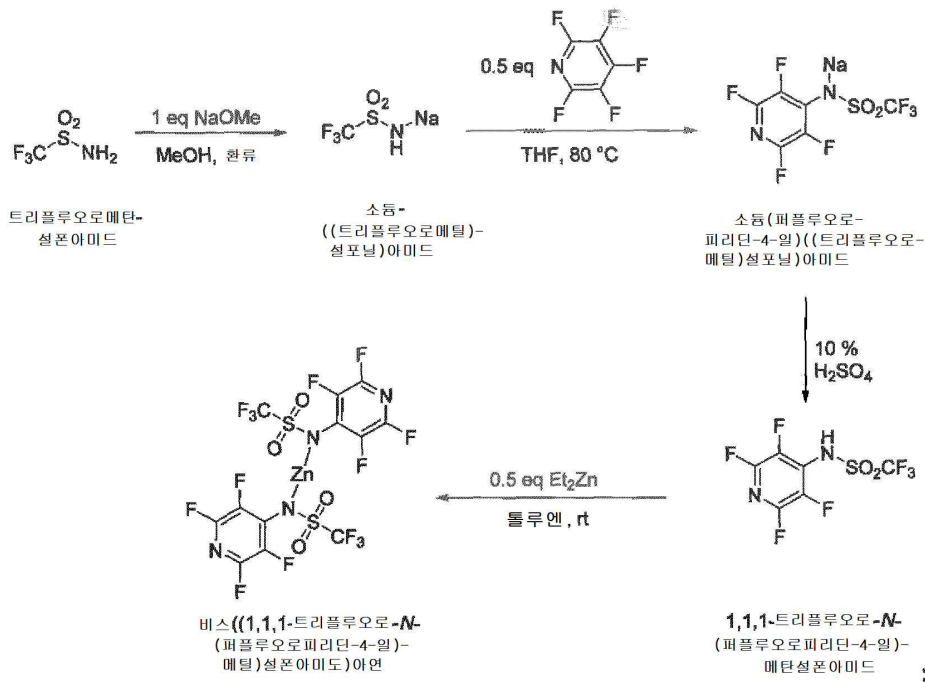
진공 승화에 의해, E4는 조성  $C_{54}H_{18}F_{54}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 를 갖고 상기 기재된 결정질 상을 형성하는 화합물 E5로 전환되었다.

[0246]

본 발명의 화합물의 추가의 예들은 유사하게 제조되었다:

[0247]

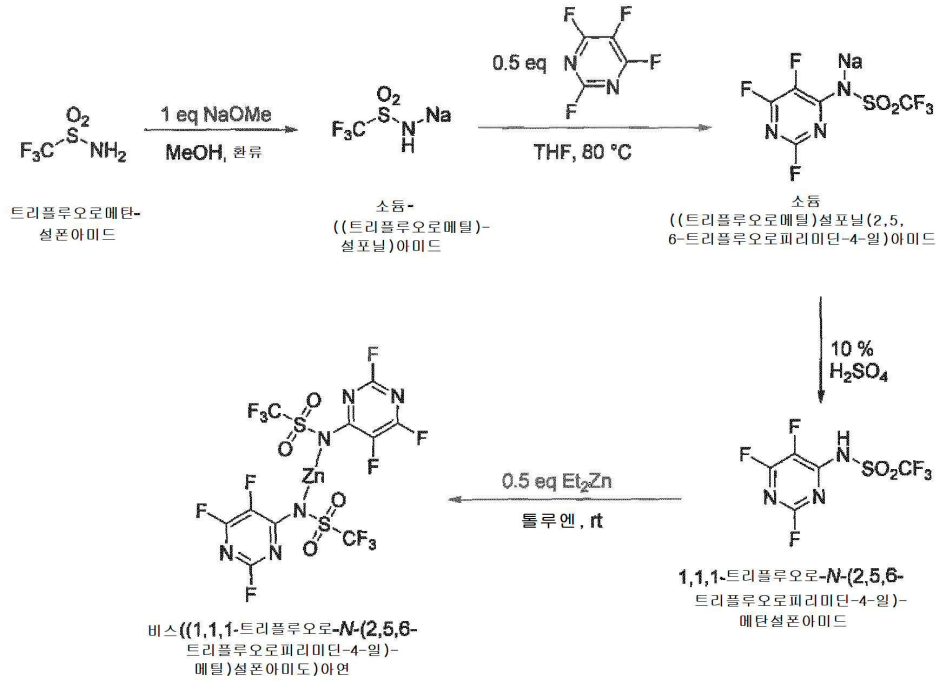
E6, 반응식 4에 따라 1,1,1-트리플루오로-N-(피플루오로피리딘-4-일)메탄설폰-아미드에 기반한 수율 99%



[0248]

[0249]

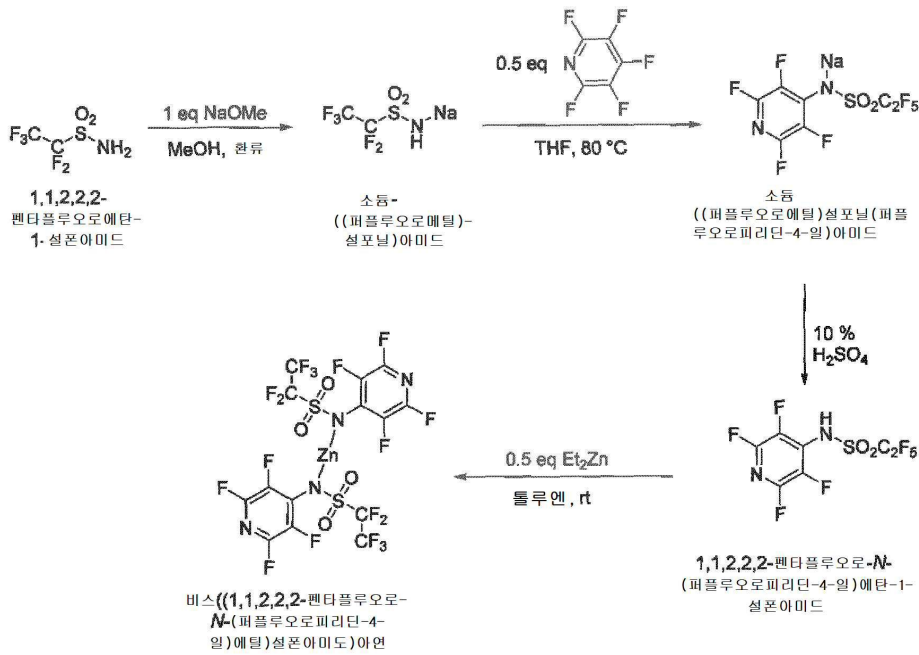
E8, 반응식 5에 따라 1,1,1-트리플루오로-N-(2,5,6-트리플루오로-피리미딘-4-일)메탄설폰아미드에 기반한 수율 81%



[0250]

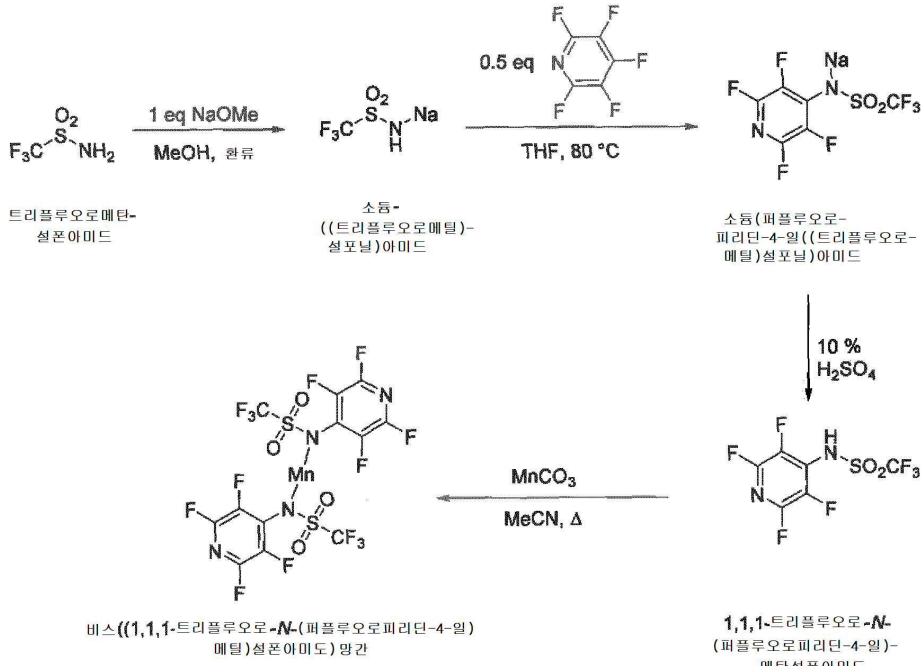
[0251]

E10, 반응식 6에 따라, 1,1,2,2,2-펜타플루오로-N-(피플루오로-피리딘-4-일)에탄-1-설폰아미드에 기반한 수율 92%



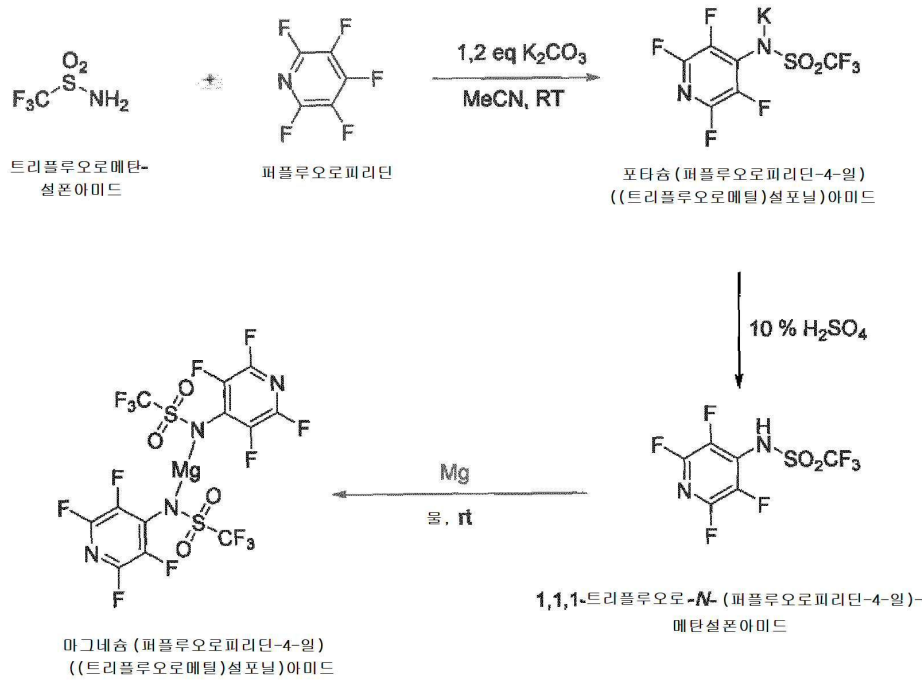
[0252]

[0253] E12, 반응식 7에 따라, 수율 80%



[0254]

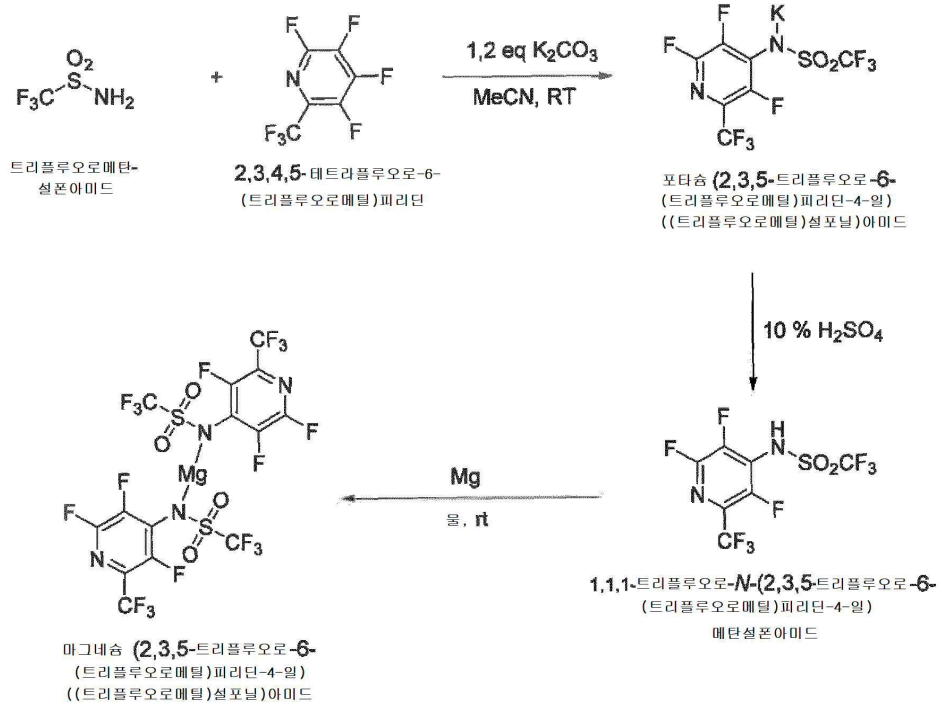
[0255] E14, 반응식 8에 따라, 수율 90%



[0256]

[0257]

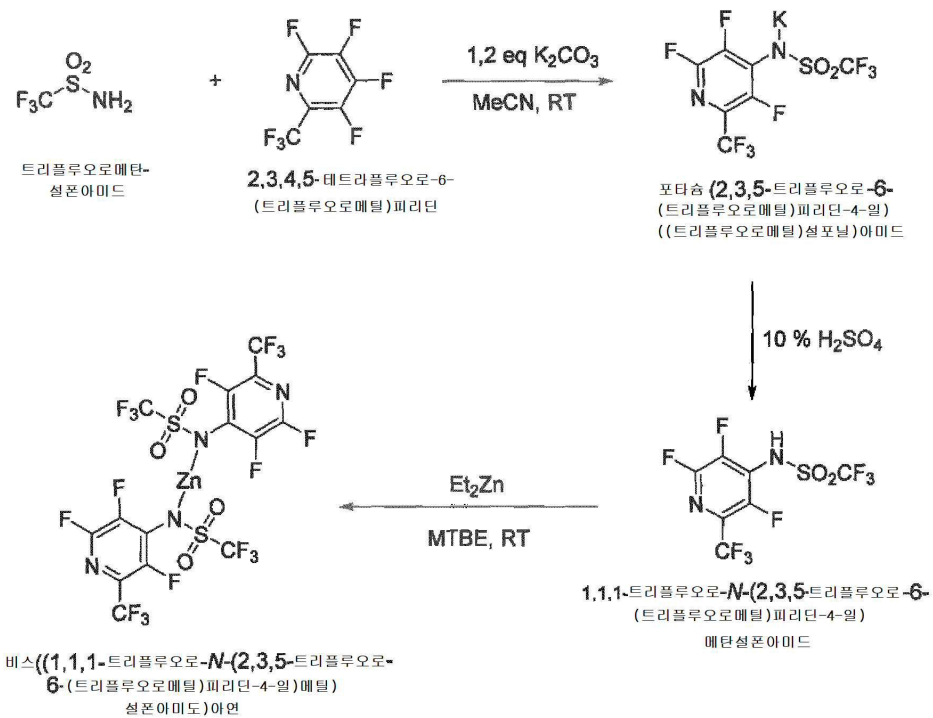
E16, 반응식 9에 따라, 수율 85%



[0258]

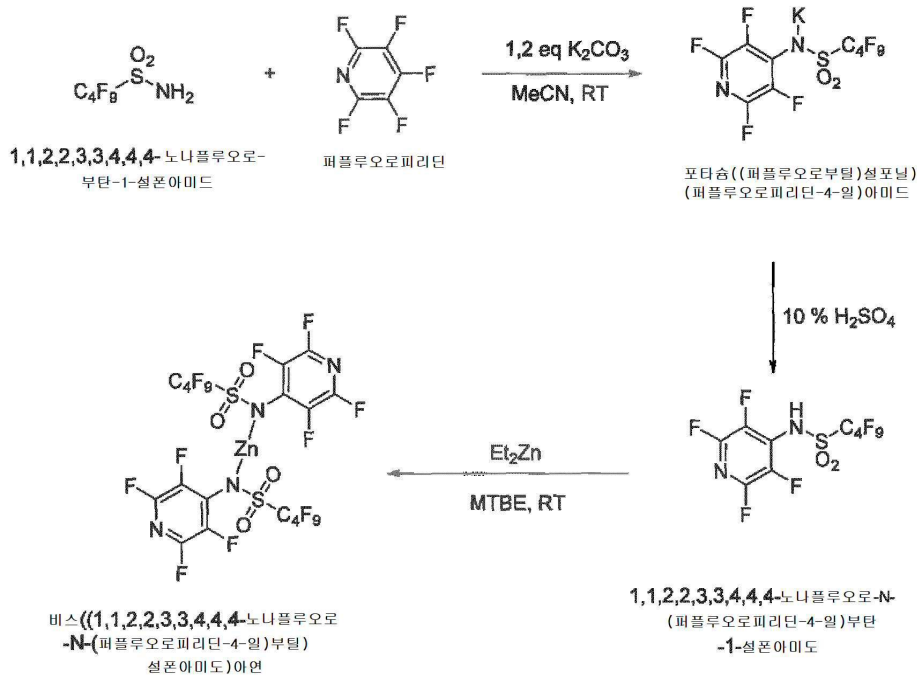
[0259]

E18, 반응식 10에 따라, 수율 76%



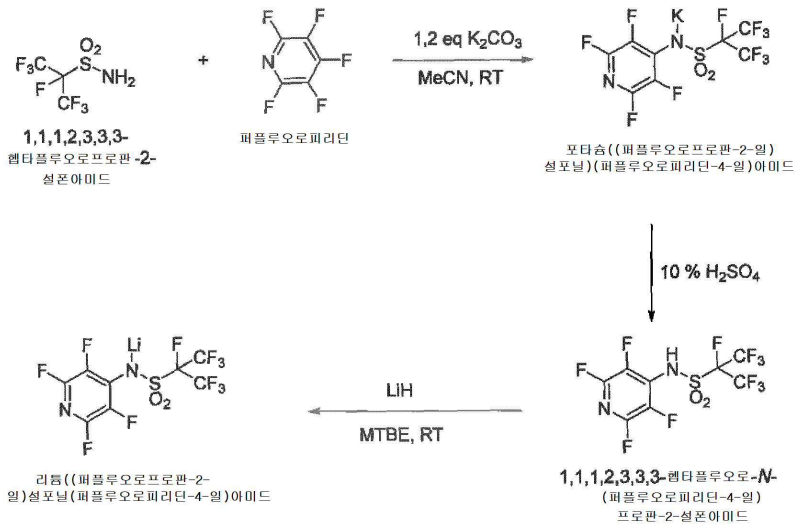
[0260]

[0261] E20, 반응식 11에 따라, 수율 82%



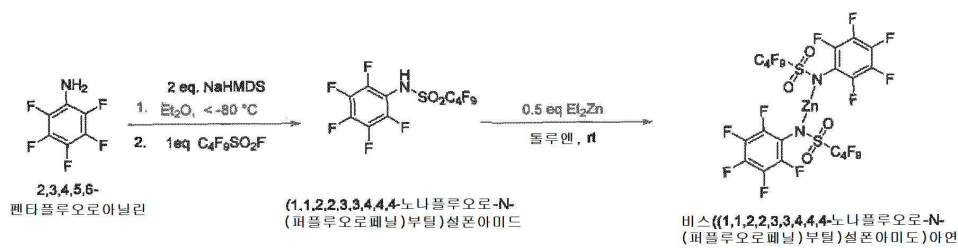
[0262]

[0263] E22, 반응식 12에 따라, 수율 68%



[0264]

[0265] E24, 반응식 13에 따라, 수율 67%



[0266]

[0267] 장치 실험

[0268] 일반적인 절차

[0269] 90 nm ITO를 갖는  $15\Omega/\text{cm}^2$  유리 기판(Corning Co.로부터 이용 가능함)을 150 mm x 150 mm x 0.7 mm의 크기로 절단하고, 5분 동안 이소프로필 알콜에 이어 5분 동안 순수한 물로 초음파 세정하고, UV 오존으로 30분 동안 다시 세정하여 제1 전극을 제조하였다.

[0270] 유기 층들을 ITO 층 위에  $10^{-5}$  Pa로 순차적으로 증착하며, 조성 및 층 두께는 표 1 및 2를 참조한다. 표 1 내지 3에서, c는 농도를 나타내고, d는 층 두께를 나타낸다.

[0271] 이후, 캐소드 전극 층은  $10^{-7}$  mbar의 초고진공에서 알루미늄을 증발시키고 알루미늄 층을 유기 반도체 층 위에 직접 증착시킴으로써 형성된다. 5 내지 1000 nm의 두께를 갖는 균질한 캐소드 전극을 생성하기 위해 하나 또는 여러 금속의 열적 단일 공-증발을 0,1 내지 10 nm/s(0.01 내지 1 Å/s)의 속도로 수행한다. 캐소드 전극 층의 두께는 100 nm이다.

[0272] 유리 슬라이드로 장치를 캡슐화하여 주변 조건으로부터 장치를 보호한다. 이에 의해, 추가 보호를 위한 게터 물질을 포함하는 공동이 형성된다.

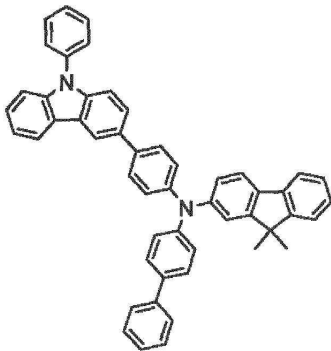
[0273] 전류 전압 측정은 Keithley 2400 소스 미터를 사용하여 온도 20°C에서 수행되며, V로 기록된다.

[0274] 실험 결과

[0275] 장치 실험에 사용되는 물질

[0276] 하기 둘 모두의 표에 언급된 지지 물질의 화학식은 다음과 같다:

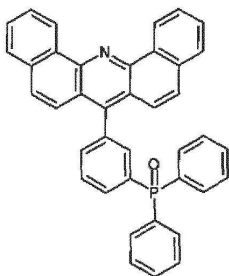
[0277] F1은



[0278]

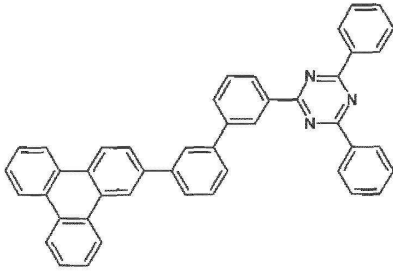
[0279] 바이페닐-4-일(9,9-디페닐-9H-플루오렌-2-일)-[4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐]-아민, CAS 1242056-42-3이고;

[0280] F2는



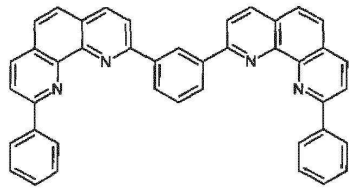
[0281] (3-(디벤조[c,h]아크리딘-7-일)페닐)디페닐포스핀 옥사이드, CAS 1440545-22-1이고;

[0282] F3은



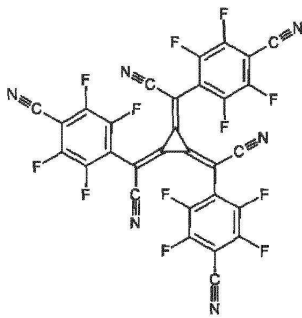
[0283] 2,4-디페닐-6-(3'-(트리페닐렌-2-일)-[1,1'-바이페닐]-3-일)-1,3,5-트리 아진, CAS 1638271-85-8이고;

[0284] F4는



[0285] 1,3-비스(9-페닐-1,10-페난트롤린-2-일)벤젠, CAS 721969-94-4이고;

[0286] PD-2는



[0287] 4,4',4''-((1E,1'E,1''E)-사이클로프로판-1,2,3-트리일리텐트리스(시아노메타닐릴리 텐))트리스(2,3,5,6-테트라플루오로벤조니트릴), CAS 1224447-88-4이다.

[0288] LiQ는 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트이고; ZnPc는 아연 프탈로시아닌이고;

[0289] ABH-113은 이미터 호스트이고 NUBD-370 및 DB-200은 모두 한국 SFC에서 시판되는 청색 형광 이미터 도펀트이다.

[0290] ITO는 인듐 주석 옥사이드이다.

[0291] 표준 절차

[0292] 전압 안정성:

[0293] OLED는 정전류 회로에 의해 구동된다. 이러한 회로는 주어진 전압 범위에서 정전류를 공급할 수 있다. 전압 범 위가 넓을수록 그러한 장치의 전력 손실이 더 넓다. 따라서, 구동시 구동 전압의 변화가 최소화될 필요가 있다.

[0294] OLED의 구동 전압은 온도에 따라 다르다. 따라서, 열적 평형 상태에서 전압 안정성을 판단해야 한다. 1시간 구 동 후 열적 평형에 도달한다.

[0295] 전압 안정성은 정전류 밀도에서 구동 50시간 후 및 1시간 후 구동 전압의 차이를 취함으로써 측정된다. 여기에 서, 30 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도가 사용된다. 측정은 실온에서 수행된다.

[0296] 
$$dU [V] = U(50 \text{ h}, 30 \text{ mA/cm}^2) - U(1 \text{ h}, 30 \text{ mA/cm}^2)$$

[0297] 실시예 1

[0298] 청색 OLED에서 순수한 정공 주입 층으로서 설포닐 아마이드 배위 착물의 사용

[0299] 표 1a는 모델 장치를 개략적으로 설명한다.

[0300] 표 1a

| 물질              | c     | d    |
|-----------------|-------|------|
|                 | [wt%] | [nm] |
| ITO             | 100   | 90   |
| <b>B2 또는 E3</b> | 100   | 3*   |
| F1              | 100   | 120  |
| ABH113: NUBD370 | 97:3  | 20   |
| F2: LiQ         | 50:50 | 36   |
| Al              | 100   | 100  |

[0301] \* E3 는 단지 1nm 의 얇은 층으로도 시험되었다.

[0302] 결과는 표 1b에 제공된다

[0303] 표 1b

| * j = 15 mA/cm <sup>2</sup>  | U*          | EQE*       | CIE-y*       | U(50 h)-U(1 h) ** |
|------------------------------|-------------|------------|--------------|-------------------|
| ** j = 30 mA/cm <sup>2</sup> | [V]         | [%]        |              | [V]               |
| 3 nm B2                      | <b>5.28</b> | <b>6.6</b> | <b>0.090</b> | <b>0.275</b>      |
| (참조)                         |             |            |              |                   |
| 3 nm E3                      | 5.38        | 5.7        | 0.094        | 0.246             |
| 1 nm E3                      | 5.11        | 5.4        | 0.096        | 0.040             |

[0304]

[0305] 순수한 E3 층은 더 나은 전압 안정성의 이점을 제공한다.

[0306] 실시예 2

[0307] 청색 OLED에 포함된 정공 주입 층에서 p-도펀트로서 설포닐 아미드 배위 착물의 사용

[0308] 표 2a는 모델 장치를 개략적으로 설명한다.

[0309] 표 2a

| 물질               | c       | d    |
|------------------|---------|------|
|                  | [wt%]   | [nm] |
| ITO              | 100     | 90   |
| <b>F1: p-도펀트</b> | 92:8    | 10   |
|                  | (mol%#) |      |
| F1               | 100     | 120  |
| ABH113: NUBD370  | 3       | 20   |
| F2: LiQ          | 50      | 36   |
| Al               | 100     | 100  |

# 금속 원자의 몰량에 기반함

[0310]

[0311] 결과는 표 2b에 제공된다

[0312] 표 2b

| * j = 15 mA/cm <sup>2</sup>  | U*          | EQE*       | CIE-y*       | U(50 h)-U(1 h) ** |
|------------------------------|-------------|------------|--------------|-------------------|
| ** j = 30 mA/cm <sup>2</sup> | [V]         | [%]        |              | [V]               |
| <b>B2</b>                    | <b>8.06</b> | <b>7.1</b> | <b>0.095</b> | <b>0.639</b>      |
| (참조)                         |             |            |              |                   |
| <b>E3</b>                    | 5.15        | 5.7        | 0.094        | -0.015            |

[0313]

[0314] 정공 수송 매트릭스를 포함하는 HIL용 p-도펀트인 착물 E3는 종래 기술의 화합물 B2보다 유리한 것으로 나타났다.

[0315] 구체적으로, E3로 p-도핑된 HIL은 보다 나은 전압 안정성의 이점을 제공한다. B2-도핑된 HIL에서 관찰되는 더 높은 효율은 그러한 장치의 비실용적으로 높은 동작 전압으로 인해 실질적으로 쓸모가 없다. 이와 관련하여, 상기 결과는 E3가 p-도펀트로도 잘 적용되는 반면, B2는 순수한 얇은 정공 주입 층에서만 사용될 수 있음을 보여 준다.

[0316] 실시예 3

[0317] 순수한 정공 발생 층으로서 설포닐 아미드 배위 착물을 포함하는 청색 탠덤 OLED

[0318] 표 3a는 모델 장치를 개략적으로 설명한다.

[0319] 표 3a

| 물질            | c     | d    |
|---------------|-------|------|
|               | [wt%] | [nm] |
| ITO           | 100   | 90   |
| F1: PD-2      | 92:8  | 10   |
| F1            | 100   | 145  |
| ABH113: BD200 | 97:3  | 20   |
| F3            | 100   | 25   |
| F4: Li        | 99:1  | 10   |
| ZnPc          | 100   | 2    |
| <b>p-도펀트</b>  | 100   | 1    |
| F1            | 100   | 30   |
| ABH113: BD200 | 97:3  | 20   |
| F3            | 100   | 26   |
| F4: Li        | 99:1  | 10   |
| Al            | 100   | 100  |

[0320]

[0321] 결과는 표 3b에 제공된다

[0322] 표 3b

| * j = 10 mA/cm <sup>2</sup>  | U*           | EQE*       | CIE-y*       |
|------------------------------|--------------|------------|--------------|
| ** j = 30 mA/cm <sup>2</sup> | [V]          | [%]        |              |
| <b>1 nm B2</b>               |              |            |              |
| (참조)                         | <b>10.65</b> | <b>6.3</b> | <b>0.066</b> |
| 1 nm E3                      | 7.52         | 13.5       | 0.083        |

[0323]

[0324] 결과는 E3가 순수한 CGL로 적합한 반면, 순수한 B2 CGL을 가진 장치는 열악하다는 것을 보여준다.

[0325] 실시예 4

[0326] 정공 발생 층에서 p-도펀트로서 설포닐 아미드 배위 착물을 포함하는 청색 탠덤 OLED

[0327] 표 4a는 모델 장치를 개략적으로 설명한다.

[0328] 표 4a

| 물질               | c                | d    |
|------------------|------------------|------|
|                  | [wt%]            | [nm] |
| ITO              | 100              | 90   |
| F1: PD-2         | 92:8             | 10   |
| F1               | 100              | 145  |
| ABH113: BD200    | 97:3             | 20   |
| F3               | 100              | 25   |
| F4: Li           | 99:1             | 10   |
| ZnPc             | 100              | 2    |
| <b>F1: p-도펀트</b> | 84:16<br>(mol%)# | 10   |
| F1               | 100              | 30   |
| ABH113: BD200    | 97:3             | 20   |
| F3               | 100              | 26   |
| F4: Li           | 99:1             | 10   |
| Al               | 100              | 100  |

# 금속 원자의 몰량에 기반함

[0329]

[0330] 결과는 표 4b에 제공된다

[0331] 표 4b

| * j = 10 mA/cm <sup>2</sup>  | U*          | EQE*        | CIE-y*       | U(50 h)-U(1 h) ** |
|------------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------------|
| ** j = 30 mA/cm <sup>2</sup> | [V]         | [%]         |              | [V]               |
| <b>B2</b>                    |             |             |              |                   |
| (참조)                         | <b>8.98</b> | <b>13.4</b> | <b>0.082</b> |                   |
| E3                           | 7.75        | 14.2        | 0.087        | 0.094             |

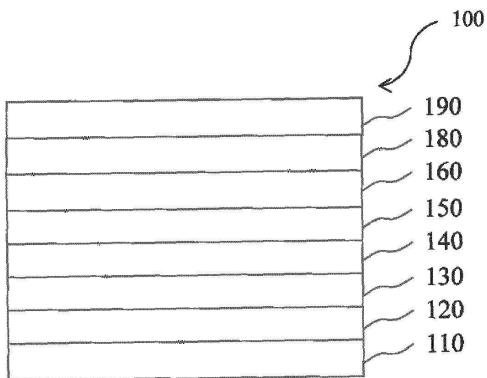
[0332]

[0333] 결과는 B2와 비교하여 E3의 성능이 p-도펀트로서 상당히 더 우수하다는 것을 보여주는 실시예 2에 부합된다.

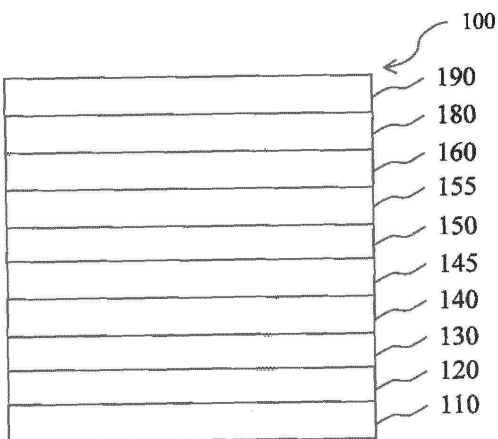
[0334] 전술한 상세한 설명 및 실시예로부터, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으며 본 발명의 조성물 및 방법에 대한 수정 및 변형이 이루어질 수 있음이 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으며 본 발명에 대해 이루어진 모든 수정은 첨부된 청구 범위의 범위 내에 있는 것으로 의도된다.

**도면**

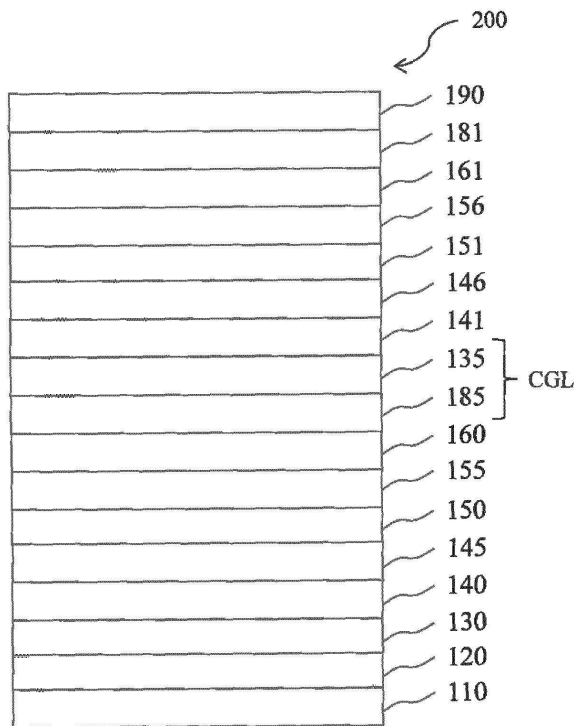
**도면1**



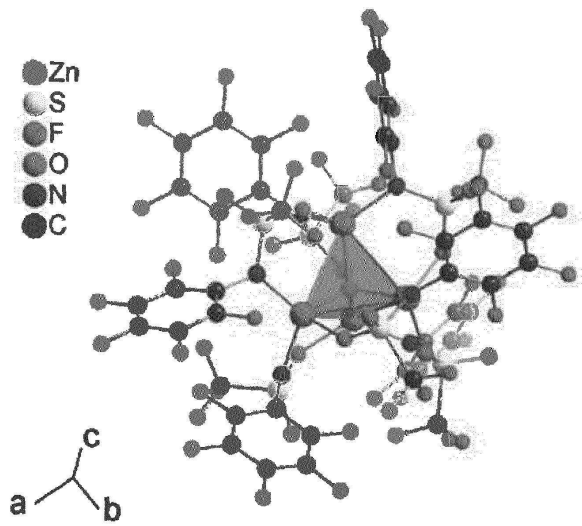
**도면2**



도면3



도면4



화합물 E3