



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124242
(43) 공개일자 2019년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/506 (2013.01)
H01L 27/3211 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7027314
(22) 출원일자(국제) 2018년02월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/053954
(87) 국제공개번호 WO 2018/150006
국제공개일자 2018년08월23일
(30) 우선권주장
17156902.3 2017년02월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
노발레드 게엠베하
독일 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9 (우:01099)
(72) 발명자
헤게만, 올리히
독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9
노발레드 게엠베하 (내)
휴메르트, 마르쿠스
독일 01099 드레스덴 엘리자베스-보어-슈트라세 9
노발레드 게엠베하 (내)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

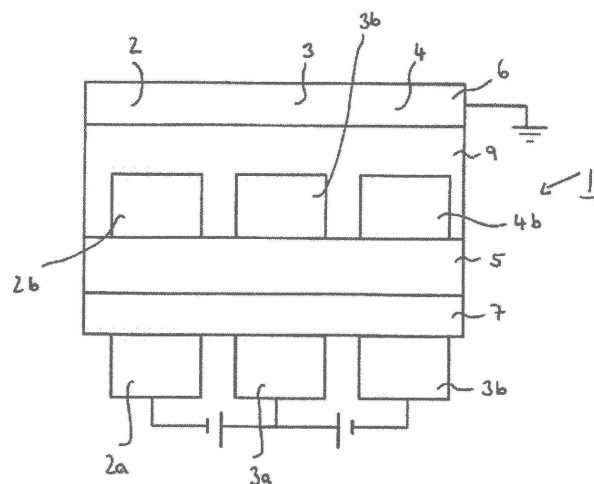
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 전자 반도체성 소자, 전자 반도체성 소자를 제조하기 위한 방법, 및 화합물

(57) 요약

본 발명은 제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 제1 반도체성 층을 포함하는, 전자 소자로서, 상기 제1 반도체성 층이 (i) 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 제1 정공 수송 매트릭스 화합물 및 (ii) 금속 보레이트 착물로부터 선택된 적어도 하나의 전기적 p-도펀트를 포함하고, 상기 금속 보레이트 착물이 적어도 하나의 붕소 원자를 포함하는 적어도 6개의 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 음이온성 리간드 및 적어도 하나의 금속 양이온으로 이루어지고, 상기 제1 반도체성 층이 정공 주입층, 전하 발생층의 정공-주입부 또는 정공 수송층인, 전자 소자; 이를 제조하기 위한 방법; 및 각각의 금속 보레이트 화합물에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01L 51/002 (2013.01)

H01L 51/008 (2013.01)

H01L 51/0092 (2013.01)

H01L 2251/308 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(30) 우선권주장

17156904.9 2017년02월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

17156906.4 2017년02월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 제1 반도체층을 포함하는, 전자 소자로서, 상기 제1 반도체층이

(i) 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 제1 정공 수송 매트릭스 화합물 및

(ii) 금속 보레이트 착물로부터 선택된 적어도 하나의 전기적 p-도펀트를 포함하고,

상기 금속 보레이트 착물이 적어도 하나의 붕소 원자를 포함하는 적어도 6개의 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 음이온성 리간드 및 적어도 하나의 금속 양이온으로 이루어지고,

상기 제1 반도체층이 정공 주입층, 전하 발생층의 정공-주입부 또는 정공 수송층인, 전자 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 광 방출층 또는 적어도 하나의 광 흡수층을 추가로 포함하고, 상기 제1 전극이 애노드이고, 상기 애노드와 상기 광 방출층 사이에, 또는 상기 애노드와 상기 광 흡수층 사이에 제1 반도체층이 배열되는, 전자 소자.

청구항 3

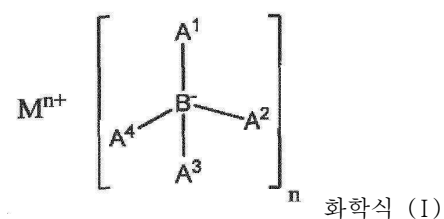
제2항에 있어서, 제1 반도체층이 애노드에 인접한, 전자 소자.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 리간드가 적어도 7개, 바람직하게는 적어도 8개, 더욱 바람직하게는 적어도 9개, 더욱 더 바람직하게는 적어도 10개, 더욱 더 바람직하게는 적어도 11개, 가장 바람직하게는 적어도 12개의 공유 결합된 원자로 이루어지는, 전자 소자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 보레이트 착물이 하기 화학식 (I)을 갖는, 전자 소자:



상기 식에서, M은 금속 이온이고, 각각의 A^1 내지 A^4 는 독립적으로

(i) H,

(ii) F,

(iii) CN,

(iv) C_6-C_{60} 아릴,

(v) C_7-C_{60} 아릴알킬,

(vi) C_1-C_{60} 알킬,

(vii) C_2-C_{60} 알케닐,

(viii) C_2-C_{60} 알킬닐,

(ix) C_3-C_{60} 사이클로알킬 및

(x) C_2-C_{60} 헤테로아틸로부터 선택되고,

여기서, 단, 탄소-함유 기 중 탄소 원자의 총 개수가 60개를 초과하지 않을 것이고, (iv), (v), (vi), (vii), (viii), (ix) 및 (x)로부터 선택된 임의의 탄소 함유 기 중 임의의 수소 원자가 F, Cl, Br, I, CN, 비치환되거나 할로겐화된 알킬, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아틸, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아틸알킬, 비치환되거나 할로겐화된 알킬설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아틸설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아틸알킬설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 붕소-함유 하이드로카빌, 비치환되거나 할로겐화된 규소-함유 하이드로카빌로부터 독립적으로 선택된 치환체로 치환될 수 있음을 단서로 하고;

n은 금속 이온의 원자이고;

A^1 내지 A^4 중 적어도 하나는 F, CN, 또는 전자-끌는 탄소 기이고,

여기서, 상기 전자-끌는 탄소 기는, 하이드로카빌, 붕소-함유 하이드로카빌, 규소-함유 하이드로카빌 및 헤테로아틸로부터 선택되고, 이의 수소 원자 중 적어도 절반이 F, Cl, Br, I 및/또는 CN으로 치환된 탄소 기이다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, M이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 은, Ag, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi를 제외한 전이 금속 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 1, 2 또는 3이고; 바람직하게는, M이 Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 1이고; 또한 바람직하게는, M이 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 2이고; 더욱 바람직하게는, M이 Li, Na, Cu, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 1이고; 또한 더욱 바람직하게는, M이 Mg, Ca, Mn, Zn, Cu 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 2이고; 가장 바람직하게는, M이 Li이고, n은 1이거나, M이 Mg, Mn, Zn 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n이 2인, 전자 소자.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 전기적 p-도펀트가, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출되고, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출된 공유 정공 수송 화합물의 최고 점유 궤도의 에너지 준위보다 적어도 0.5 eV, 바람직하게는 적어도 0.6 eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.8 eV, 더욱 더 바람직하게는 적어도 1.0 eV, 가장 바람직하게는 적어도 1.2 eV 덜 네가티브(negative)한 절대 진공 규모로 표현되는 이의 최저 비점유 분자 궤도의 에너지 준위를 갖는, 전자 소자.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물이, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출되고, -3.0 eV보다 더 네가티브한, 바람직하게는 -3.5 eV보다 더 네가티브한, 더욱 바람직하게는 -4.0 eV보다 더 네가티브한, 더욱 더 바람직하게는 -4.5 eV보다 더 네가티브한, 가장 바람직하게는 -5.0 eV보다 더 네가티브한 절대 진공 규모로 표현되는 이의 최고 점유 분자 궤도의 에너지 준위를 갖는, 전자 소자.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 반도체층에서, p-도펀트 및 제1 정공 수송 매트릭스 화합물이 두 개의 인접한 서브-층을 형성하는, 전자 소자.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물이 유기 화합물, 바람직하게는 적어도 6개, 더욱 바람직하게는 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨จู게이션된 시스템을 포함하는 유기 화합물; 또한 바람직하게는, 적어도 하나의 트리아릴 아민 구조적 모이어티, 더욱 바람직하게는 적어도 두 개의 트리아릴

아민 구조적 모이어티를 포함하는 유기 화합물인, 전자 소자.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및 제2 전극뿐만 아니라 마지막 유기 층의 맨 위에 증착된 전극 사이의 모든 층들이 1×10^{-3} Pa 미만의 압력, 바람직하게는 5×10^{-4} Pa 미만의 압력, 더욱 바람직하게는 1×10^{-4} Pa 미만의 압력에서 진공 증착에 의해 제조 가능한, 전자 소자.

청구항 12

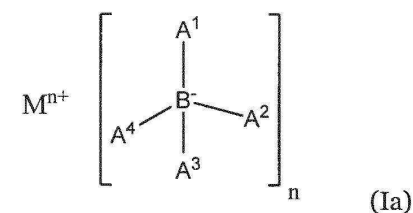
제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 전자 소자를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법이 정공 수송 매트릭스 화합물 및 전기적 p-도펀트를 50°C 초과 온도에서 상호 접촉하여 노출시키는 적어도 하나의 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, p-도펀트를 감압에서, 바람직하게는 1×10^{-2} Pa 미만의 압력에서 및 50°C 초과 온도에서, 더욱 바람직하게는 5×10^{-2} Pa 미만의 압력에서 및 80°C 초과 온도에서, 더욱 더 바람직하게는 1×10^{-3} Pa 미만의 압력에서 및 120°C 초과 온도에서, 가장 바람직하게는 5×10^{-4} Pa 미만의 압력에서 및 150°C 초과 온도에서 증발시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

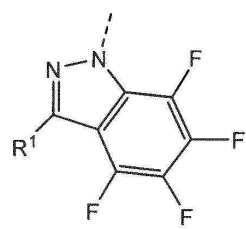
하기 화학식 (Ia)를 갖는 화합물:



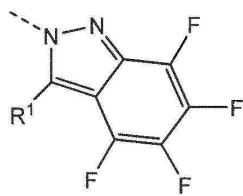
(상기 식에서, A^1 은 H이고, A^2 내지 A^4 는 독립적으로 하기 화학식 IIa 또는 IIb를 갖는 퍼플루오르화된 인다졸일로부터 선택되고,

M은 Li이고, n은 1이거나,

M은 이가 금속이고, n은 2임)



(IIa)



(IIb)

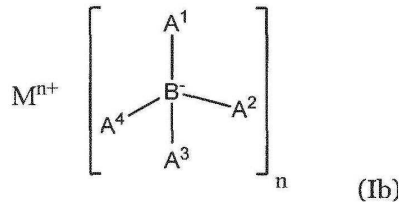
(상기 식에서, 대시 기호로 된 결합은 화학식 (Ia)에서 붕소 원자에 대한 부착을 나타내고, R^1 은 퍼플루오르화된 C_{1-20} 하이드로카빌 기임).

청구항 15

제14항에 있어서, 이가 금속 M이 Mg, Mn 및 Zn으로부터 선택되고, n이 2인 화합물.

청구항 16

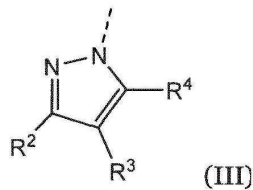
화학식 (Ib)을 갖는 화합물:



(상기 식에서, A^1 은 H이고, A^2 내지 A^4 는 독립적으로 하기 화학식 III을 갖는 플루오르화된 피라졸일로부터 선택되고,

M은 Li이고, n은 1이거나,

M은 이가 금속이고, n은 2임)



(상기 식에서, 대시 기호로 된 결합은 화학식 (Ib)에서 붕소 원자에 대한 부착을 나타내고, R^2 및 R^4 는 독립적으로 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기로부터 선택되고, R^3 은 H, F, CN으로부터 및 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기로부터 선택됨)

청구항 17

제16항에 있어서, R^2 및/또는 R^4 가 트리플루오르메틸인 화합물.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, M이 Mg, Mn 및 Zn으로부터 선택되고, n이 2인 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 정공 주입 및/또는 정공 수송층에서 비-산화성 p-도펀트를 포함하는 전자 반도체성 소자, 전자 반도체성 소자를 제조하는 방법, 및 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체성 물질을 이미 사용한 최신 전자 소자의 광범위 스펙트럼은 흔히 외견상 유사한 소자에서 유사한 기능, 예를 들어, 정공 주입 및/또는 정공 수송을 수행해야 하는 특정 부류의 물질에 대하여 매우 상이한 요건을 설정한다. 보다 구체적인 예로서, 정공 수송층에 적합한 물질의 정의는, 예를 들어, OLED가 조명용 단일의 비구조화된 OLED로서, 또는 복수의 OLED 픽셀을 포함하는 복합 디스플레이 소자에서 하나의 픽셀로서 작용해야 하는 경우에 상당히 상이할 수 있다. 화학적 관점으로 볼 때, 이는 한 가지 구조 부류의 물질로 그러한 다양한 요건을 충족시키기는 매우 어려울 수 있다. 이러한 사실은 다수의 구조적으로 상이한 물질 부류와 병행하여 연구하고 개발할 필요성을 가져오고; 상업적 성공은 그러한 상황에서 경제적으로뿐만 아니라 기술적으로 및 과학적으로 난해한 과제이다. 이에 따라서, 다양한 특정 적용의 광범위 스펙트럼에서 높은 다양성을 보유한 임의의 물질 부류가 귀중한 자산이 될 수 있다.

[0003] 일부 경우에, 특정 기능을 갖는 물질에 부여되는 모순되는 요건이 하나의 및 동일한 소자에 포함되는 물질에 대해서도 나타날 수 있다. 전형적인 예는 활성 매트릭스 OLED 디스플레이(active matrix OLED display: AMOLED)일 수 있다. 공동 정공 수송층을 공유하는 복수의 OLED 픽셀을 포함하는 활성 OLED 디스플레이에서, 난해한 요

건이 애노드와 방출층 사이에 배열되고 복수의 픽셀에 의해 공유된 층에서 사용되는 반도체성 물질에 부여된다. 한 편으로, 물질은 가능한 낮은 동작 전압에서 개별 픽셀의 개별 구동을 가능하게 해야 한다. 다른 한 편으로, 이웃 픽셀들 간의 소위 전기적 크로스토크(electrical crosstalk)는 방지되어야 한다. 본원에 참조로 포함되는 출원 WO2016/050834호에는 이러한 모순되는 요건이 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 내지 $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 가장 유리하게는 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 범위의 전기 전도도를 갖는 p-도핑된 층에 의해 충족될 수 있음이 교시되어 있다. 그러한 낮은 전도도의 p-도핑된 정공 수송층은 이들의 깊은 HOMO 수준과 관련하여 거의 도핑 가능하지 않은 매트릭스에서 강한 전자 받는 라디알렌 화합물과 같은 일반적인 최신티 레독스 도펀트의 사용에 의해 달성 가능하다. 그러나, 이러한 기준을 충족시키고, 다른 파라미터에서, 예를 들어, 가공성 및 소자 안정성의 관점에서 개선된 p-도펀트에 대한 지속적인 요구가 있다.

[0004] WO 2013/052096 A1호에는 OLED와 같은 유기 전자 소자에서 정공 주입 및 수송층을 위한 도핑 방법 및 이의 용도가 개시되어 있다.

[0005] 문헌[Nuria et al. *Dalton Transactions*, 2014, 43, 10114-10119]에는 고도 플루오르화된 하이드로트리스(인다졸일)보레이트 칼슘 착물이 개시되어 있고, 이의 구조 및 반응성이 보고되어 있다.

발명의 내용

[0006] 개요

[0007] 한 가지 넓은 부류의 p-도펀트를 기반으로 한 전기적으로 p-도핑된 정공 주입 및/또는 정공 수송 층을 포함하는 광범위하게 다양한 최신티 전자 소자를 제공하는 것이 목적이다.

[0008] 또 다른 목적은, 넓은 부류의 p-도펀트 내에서, 소자에서 이들의 용도의 높은 다양성을 갖는 특정 화합물을 제공하는 것이다. 다양한 소자는 단순 소자뿐만 아니라 개선된 활성 OLED 디스플레이를 포함해야 한다. 한 가지 양태에서, 신규한 p-도펀트를 포함하는 단순 소자의 성능은 최신티 p-도펀트, 또는 보다 우수한 p-도펀트를 포함하는 유사한 단순 소자와 매우 비슷해야 한다. 또 다른 양태에서, 신규한 p-도펀트는 AMOLED 디스플레이와 같은 복합 소자에서 최신티 도펀트의 일부 단점을 극복해야 한다. 한 가지 양태에서, 활성 OLED 디스플레이의 이웃 픽셀들 간의 전기적 크로스토크는 감소되어야 한다. 또 다른 양태에서, 단순 소자에서뿐만 아니라 복합 디스플레이 소자의 개별 OLED 픽셀에서 높은 성능이 가능해야 한다. 또 다른 양태에서, 개선된 물질이, 예를 들어, 상승된 온도에서 소자 또는 이의 특정 층의 처리를 포함하는 임의의 가공 단계 동안 개선된 소자 안정성의 면에서, 견고한 소자 제작을 가능하게 해야 한다.

[0009] 목적은 제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 제1 정공 수송층을 포함하는 전자 소자로서, 제1 정공 수송층이

[0010] (i) 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 제1 정공 수송 매트릭스 화합물 및

[0011] (ii) 금속 보레이트 착물로부터 선택된 적어도 하나의 전기적 p-도펀트를 포함하고,

[0012] 금속 보레이트 착물이 적어도 하나의 붕소 원자를 포함하는 적어도 6개의 공유 결합된 원자로 이루어진 적어도 하나의 음이온성 리간드 및 적어도 하나의 금속 양이온으로 이루어지고,

[0013] 제1 반도체성 층이 정공 주입층, 전하 발생층의 정공-주입부 또는 정공 수송층인, 전자 소자를 통해 달성된다.

[0014] 한 가지 구체예에서, 금속 보레이트 착물에서의 경우, 금속이 은(Ag)인 것은 배제될 수 있다.

[0015] 한 가지 구체예에서, 전자 소자는 추가로 제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 광 방출층 또는 적어도 하나의 광 흡수층을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 전극은 애노드이고, 제1 반도체성 층은 애노드와 광 방출층 사이에, 또는 애노드와 광 흡수층 사이에 배열된다.

[0016] 한 가지 구체예에서, 제1 반도체성 층은 애노드에 인접한다.

[0017] 한 가지 구체예에서, 음이온성 리간드는 적어도 7개, 바람직하게는 적어도 8개, 더욱 바람직하게는 적어도 9개, 더욱 더 바람직하게는 적어도 10개, 더욱 더 바람직하게는 적어도 11개, 가장 바람직하게는 적어도 12개의 공유 결합된 원자로 이루어진다.

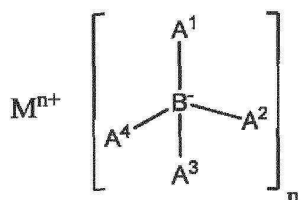
[0018] 공유 결합은 두 개의 평가되는 원자 사이에 공유하는 전자 밀도를 포함하는 임의의 결합 상호작용으로 이해되어야 하고, 여기서 결합은 반데르 발스 분산 상호작용(van der Waals dispersive interaction)보다 강하고; 간단

히 생각하면, 결합 에너지 10 kJ/mol이 임의의 하한치인 것으로 여겨질 수 있다. 이러한 의미에서, 이 용어는 또한 배위 결합 또는 수소 결합을 포함한다. 그러나, 수소 결합을 포함하는 음이온 및/또는 음이온성 리간드가 특히 바람직한 것은 아니다.

[0019] 한 가지 구체예에서, 음이온성 리간드는 할로겐화된 알킬, 할로겐화된 (헤테로)아릴, 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬, 할로겐화된 알킬설폰닐, 할로겐화된 (헤테로)아릴설폰닐, 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬설폰닐, 시아노로부터 선택된 적어도 하나의 전자 끄는 기를 포함한다. 간결성을 위해, 할로겐화된 (헤테로)아릴은 "할로겐화된 아릴 또는 할로겐화된 헤테로아릴"을 의미하고, 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬은 "할로겐화된 헤테로아릴알킬 또는 할로겐화된 아릴알킬"을 의미하고, 할로겐화된 (헤테로)아릴설폰닐은 "할로겐화된 헤테로아릴설폰닐 또는 할로겐화된 아릴설폰닐"을 의미하고, 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬설폰닐은 "할로겐화된 헤테로아릴알킬설폰닐 또는 할로겐화된 아릴알킬설폰닐"을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 한 가지 구체예에서, 전자 끄는 기는 퍼할로겐화된 기이다. 용어 "할로겐화된"은 주변 또는 내부 수소 원자를 포함하는 기의 적어도 하나의 수소 원자가 F, Cl, Br 및 I로부터 선택된 원자로 치환되는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 추가로, 퍼할로겐화된 기에서, 비치환된 기에 포함된 모든 수소 원자는 F, Cl, Br 및 I로부터 독립적으로 선택된 원자로 치환되는 것으로 이해된다. 이에 따라서, 퍼플루오르화된 기는 수소 원자를 치환하는 모든 할로겐 원자가 불소 원자인 퍼할로겐화된 기인 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 한 가지 구체예에서, 전자 소자에 포함되는 금속 보레이트 착물은 하기 화학식 (I)을 갖는다:



[0022] 화학식 (I)

[0023] 상기 식에서, M은 금속 이온이고, 각각의 A^1 내지 A^4 는 독립적으로

[0024] (i) H,

[0025] (ii) F,

[0026] (iii) CN,

[0027] (iv) C_6-C_{60} 아릴,

[0028] (v) C_7-C_{60} 아릴알킬,

[0029] (vi) C_1-C_{60} 알킬,

[0030] (vii) C_2-C_{60} 알케닐,

[0031] (viii) C_2-C_{60} 알킬닐,

[0032] (ix) C_3-C_{60} 사이클로알킬 및

[0033] (x) C_2-C_{60} 헤테로아릴로부터 선택되고,

[0034] 여기서, 단, 탄소-함유 기 중 탄소 원자의 총 개수가 60개를 초과하지 않을 것이고, (iv), (v), (vi), (vii), (viii), (ix) 및 (x)로부터 선택된 임의의 탄소 함유 기 중 임의의 수소 원자가 F, Cl, Br, I, CN, 비치환되거나 할로겐화된 알킬, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아릴, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬, 비치환되거나 할로겐화된 알킬설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아릴설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 (헤테로)아릴알킬설폰닐, 비치환되거나 할로겐화된 붕소-함유 하이드로카빌, 비치환되거나 할로겐화된 규소-함유 하이드로카빌로부터 독립적으로 선택된 치환체로 치환될 수 있음을 단서로 하고;

[0035] n은 금속 이온의 원자이고;

- [0036] A^1 내지 A^4 중 적어도 하나는 F, CN, 또는 전자-π는 탄소 기이고,
- [0037] 여기서, 전자-π는 탄소 기는, 하이드로카빌, 붕소-함유 하이드로카빌, 규소-함유 하이드로카빌 및 헤테로아틸로부터 선택되고, 이의 수소 원자 중 적어도 절반이 F, Cl, Br, I 및/또는 CN으로부터 독립적으로 선택된 치환체로 치환된 탄소 기이다.
- [0038] 한 가지 구체예에서, M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 전이 금속, 대안적으로 Ag, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi을 제외한 전이 금속 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 1, 2 또는 3이고; 바람직하게는, M은 Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 1이고; 또한 바람직하게는, M은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 2이고; 더욱 바람직하게는, M은 Li, Na, Cu, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 1이고; 또한 더욱 바람직하게는, M은 Mg, Ca, Mn, Zn, Cu 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 2이고; 가장 바람직하게는, M은 Li이고, n은 1이거나, M은 Mg, Mn, Zn 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, n은 2이다.
- [0039] 한 가지 구체예에서, p-도펀트 분자에서, 금속 양이온과 가장 가까운 음이온 및/또는 음이온성 리간드의 원자는 C 또는 N 원자이다.
- [0040] 한 가지 구체예에서, 1,2-디클로로에탄에서 하나 이상의 양성자의 부가에 의해 음이온 및/또는 음이온성 리간드로부터 형성된 전기적으로 중성인 컨쥬게이션된 산의 산도는 HCl의 산도보다 높고, 바람직하게는 HBr의 산도보다 높고, 더욱 바람직하게는 HI의 산도보다 높고, 더욱 더 바람직하게는 플루오로황산의 산도보다 높고, 가장 바람직하게는 과염소산의 산도보다 높다.
- [0041] 한 가지 구체예에서, 전기적 p-도펀트는, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출되고, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출된 공유 정공 수송 화합물의 최고 점유 궤도의 에너지 준위보다 적어도 0.5 eV, 바람직하게는 적어도 0.6 eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.8 eV, 더욱 더 바람직하게는 적어도 1.0 eV, 가장 바람직하게는 적어도 1.2 eV 높은 절대 진공 규모로 표현되는 이의 최고 비점유 분자 궤도의 에너지 준위를 갖는다.
- [0042] 표준 양자 화학 방법은 기준 세트 def2-TZVP를 갖는 DFT 기능성 B3LYP를 사용하는 소프트웨어 패키지 TURBOMOLE일 수 있다.
- [0043] 한 가지 구체예에서, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물은, 표준 양자 화학 방법에 의해 산출되고, -3.0 eV보다 더 네가티브(negative)한, 바람직하게는 -3.5 eV보다 더 네가티브한, 더욱 바람직하게는 -4.0 eV보다 더 네가티브한, 더욱 더 바람직하게는 -4.5 eV보다 더 네가티브한, 가장 바람직하게는 -5.0 eV보다 더 네가티브한 절대 진공 규모로 표현되는 이의 최고 점유 분자 궤도의 에너지 준위를 갖는다.
- [0044] 한 가지 구체예에서, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물은 유기 화합물, 바람직하게는 적어도 6개, 더욱 바람직하게는 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨쥬게이션된 시스템을 포함하는 유기 화합물이고; 또한 바람직하게는, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물은 적어도 하나의 트리아릴 아민 구조적 모이어티를 포함하고, 더욱 바람직하게는, 제1 정공 수송 매트릭스 화합물은 적어도 두 개의 트리아릴 아민 구조적 모이어티를 포함한다.
- [0045] 한 가지 구체예에서, p-도펀트 및 제1 정공 수송 매트릭스 화합물은 제1 반도체층 중에서 두 개의 인접한 서브층을 형성한다.
- [0046] 한 가지 구체예에서, 제1 및 제2 전극뿐만 아니라 마지막 유기 층의 맨 위에 증착된 전극 사이의 모든 층들은 1×10^{-3} Pa 미만의 압력, 바람직하게는 5×10^{-4} Pa 미만의 압력, 더욱 바람직하게는 1×10^{-4} Pa 미만의 압력에서 진공 증착에 의해 제조 가능하다.
- [0047] 목적은 추가로 임의의 전술된 구체예에 따른 디스플레이 소자를 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법이 정공 수송 매트릭스 화합물 및 전기적 p-도펀트를 50°C 초과 온도에서 상호 접촉하여 노출시키는 적어도 하나의 단계를 포함하는 방법에 의해 달성된다.
- [0048] "상호 접촉"은 응축상에서 둘 모두의 구성요소의 존재, 또는 공동 상 계면을 공유하는 두 개의 응축상에서의 이들의 존재를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 한 가지 구체예에서, 방법은
- [0050] (i) p-도펀트 및 제1 정공 수송 매트릭스 화합물을 용매에 분산시키는 단계,

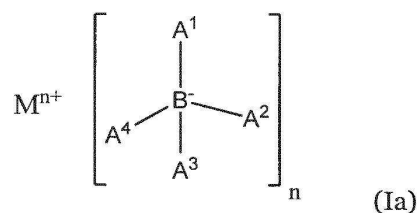
- [0051] (ii) 분산물을 기판 상에 증착하는 단계; 및
- [0052] (iii) 용매를 상승된 온도에서 증발시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0053] 방법은 추가로 p-도펀트를 감압, 바람직하게는 1×10^{-2} Pa 미만의 압력 및 50°C 초과와 온도, 더욱 바람직하게는 5×10^{-2} Pa 미만의 압력 및 80°C 초과와 온도, 더욱 더 바람직하게는 1×10^{-3} Pa 미만의 압력 및 120°C 초과와 온도, 가장 바람직하게는 5×10^{-4} Pa 미만의 압력 및 150°C 초과와 온도에서 증발시키는 적어도 하나의 단계를 포함할 수 있다.

[0054] 한 가지 구체예에서, p-도펀트는 고체 수화물의 형태로 사용될 수 있다.

[0055] 또 다른 구체예에서, p-도펀트는 0.10 wt% 미만의 물, 바람직하게는 0.05 wt% 미만의 물을 포함하는 무수 고형 물로서 사용될 수 있다.

[0056] 목적은 추가로 하기 화학식 (Ia)을 갖는 화합물에 의해 달성된다:

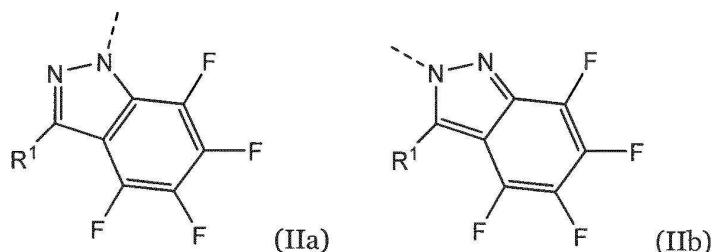


[0057]

[0058] 상기 식에서, A^1 은 H이고, A^2 내지 A^4 는 독립적으로 하기 화학식 IIa 또는 IIb를 갖는 퍼플루오르화된 인다졸일로부터 선택되고,

[0059] M은 Li이고, n은 1이거나,

[0060] M은 이가 금속이고, n은 2이다:



[0061]

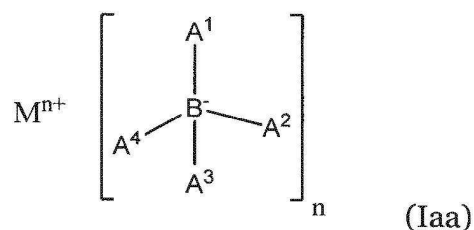
[0062] 상기 식에서, 대시 기호로 된 결합은 화학식 (Ia)에서 붕소 원자에 대한 부착을 나타내고, R^1 은 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기이다.

[0063] 한 가지 구체예에서, 화학식 (Ia)을 갖는 화합물을 고체 화합물이다.

[0064] 한 가지 구체예에서, M이 칼슘이고, R^1 이 트리플루오르메틸인 화합물은 배제될 수 있다.

[0065] 한 가지 구체예에서, 화학식 (Ia)에서 이가 금속 M은 Mg, Mn 및 Zn으로부터 선택되고, n은 2이다.

[0066] 목적은 추가로 하기 화학식 (Iaa)을 갖는 화합물에 의해 달성된다:

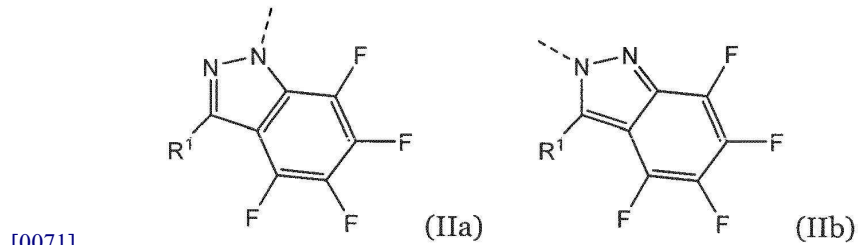


[0067]

[0068] 상기 식에서, A^1 은 H이고, A^2 내지 A^4 는 독립적으로 하기 화학식 IIa 또는 IIb를 갖는 퍼플루오르화된 인다졸일로부터 선택되고,

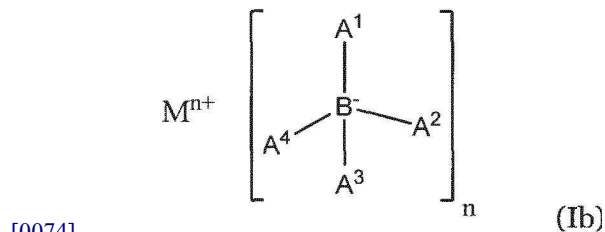
[0069] M은 Li이고, n은 1이거나,

[0070] M은 Mg, Mn 및 Zn으로부터 선택된 이가 금속이고, n은 2이다:



[0072] 상기 식에서, 대시 기호로 된 결합은 화학식 (Ia)에서 붕소 원자에 대한 부착을 나타내고, R^1 은 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기이다.

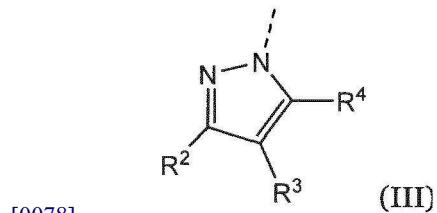
[0073] 목적은 추가로 하기 화학식 (Ib)을 갖는 화합물에 의해 달성된다:



[0075] 상기 식에서, A^1 은 H이고, A^2 내지 A^4 는 독립적으로 하기 화학식 III을 갖는 플루오르화된 피라졸일로부터 선택되고,

[0076] M은 Li이고, n은 1이거나,

[0077] M은 이가 금속이고, n은 2이다:



[0079] 상기 식에서, 대시 기호로 된 결합은 화학식 (Ib)에서 붕소 원자에 대한 부착을 나타내고, R^2 및 R^4 는 독립적으로 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기이고, R^3 은 H, F, CN으로부터 및 퍼플루오르화된 C_1 - C_{20} 하이드로카빌 기로부터 선택된다.

[0080] 한 가지 구체예에서, 화학식 (Ib)에서 R^2 및/또는 R^4 는 트리플루오르메틸이다.

[0081] 한 가지 구체예에서, 화학식 (Ib)에서 이가 금속 M은 Mg, Mn 및 Zn으로부터 선택되고, n은 2이다.

[0082] 발명의 효과

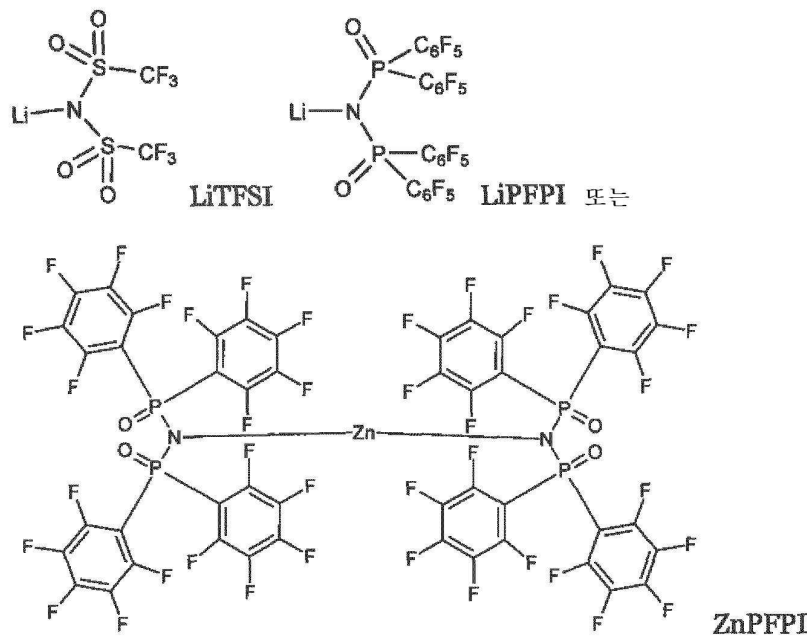
[0083] 유기 반도체 소자에 포함되는 물질들의 중요한 특성은 이들의 전도도이다. W02016/050834호에 기재된 바와 같이, 구조화된 애노드 및 적어도 하나의 정공 수송 및/또는 정공 주입층을 공유하는 적어도 두 개의 픽셀을 갖는 디스플레이 소자에서, 공유된 층의 제한된 전도도는 디스플레이에서 바람직하지 않은 전기적 크로스토크를 낮은 수준으로 달성하는 데 유리할 수 있다. 다른 한 편으로, 공유된 층의 매우 낮은 전도도는 디스플레이의 동작 전압을 증가시킬 수 있다. W02016/050834호에는 이러한 모순되는 요건들 간에 균형을 나타내는 전도도 범위가 교

시되어 있다.

[0084] 그러나, 본 출원의 저자는 놀랍게도 특정 금속염 및 금속 착물을 기반으로 한 전기적 p-도펀트가, 특정 조건하에서, 순수한 매트릭스에서 관찰되는 전도도에 상응하는 수준보다 큰 자유 전하 운반체의 농도를 실질적으로 증가시키지 않으면서, 최신 애노드에서부터 최신 정공 수송 매트릭스로의 안정한 정공 주입을 제공하는 p-도핑된 물질 및/또는 p-도핑된 층을 제조하는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.

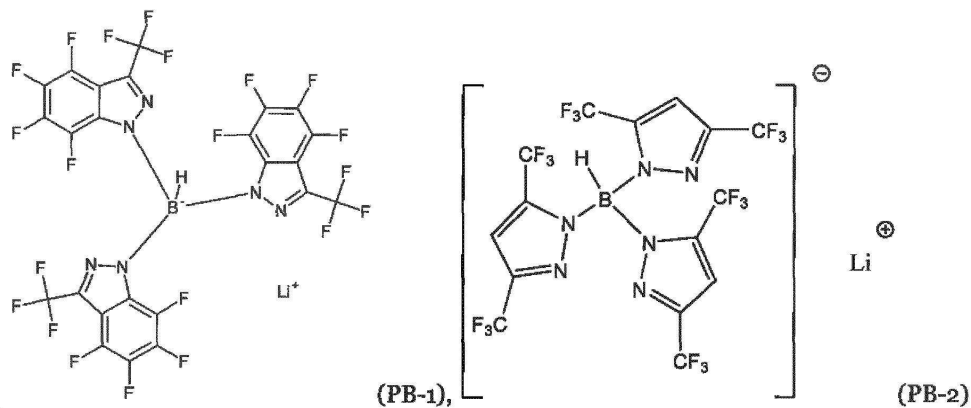
[0085] 이러한 놀라운 결과는, 다중 픽셀에 의해 공유된 정공 수송 및/또는 정공 주입층이 W02016/050834호에 개시된 바와 같이, $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 내지 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 의 최적의 범위보다 낮은 전도도를 갖는다 하더라도 매우 비슷한 전압에서 동작하는, W02016/050834호의 디스플레이를 구축하는 기회를 제공하였다. 본 출원의 도펀트는 이용 가능한 측정 절차의 검출 제한치에 가까운 또는 이보다 낮은 다중 픽셀에 의해 공유된 p-도핑된 층에서의 전기 전도도의 수준에서 W02016/050834호의 디스플레이 소자의 효율적인 동작을 가능하게 한다. 따라서, 본 출원의 도펀트는 OLED 디스플레이에서 추가로 전기적 크로스토크를 막는 것을 가능하게 하고, 매우 낮은 수준의 전기적 크로스토크를 나타내는 효율적인 OLED 디스플레이를 고안하는 데 새로운 기회를 제공한다. 저자에 의해 이루어진 이러한 관찰은 추가로 보다 상세하게 기술될 것이다.

[0086] 본 출원인에 의해 출원된 이전 출원 EP15181385호에서, 일부 저자들이 유기 전자 소자에서 정공 주입 물질로서 하기와 같은 일부 금속 아미드의 성공적인 용도를 기재하였다:



[0087]

[0088] 유사한 금속 아미드 화합물의 추가 연구와 병행하여, 저자들은 놀랍게도 또한 일부 구조적으로 매우 상이한 화합물, 즉, 하기와 같은 금속 보레이트 착물이 유사한 방식으로 사용 가능하다는 것을 발견하였다:



[0089]

[0090] 가장 놀랍게도, 저자들은, 모든 이러한 구조적으로 상이한 화합물들이 유사하게, 도핑된 물질 및/또는 층의 제

조 동안의 공정 조건에 좌우하여, 이들의 p-도핑 활성화에서 두 가지 상이한 모드를 나타낸다는 것을 발견하였다.

- [0091] 첫 번째 모드에서, 이러한 화합물(음이온성 리간드와의 금속염 및/또는 전기적으로 중성인 금속 착물로 총괄될 수 있음)로 도핑된 반도체성 물질 및/또는 층은, 전형적인 레독스 p-도펀트로 도핑된 물질 및/또는 층과 비교하여, 단지 약간 낮은 용이하게 측정 가능한 전기 전도도를 나타낸다. 이러한 모드는 도핑된 물질 및/또는 층이 단지 미량으로라도 산소에 노출되는 경우에 발생하는 것으로 보인다.
- [0092] 두 번째 모드에서, 음이온성 리간드를 포함하는 개시된 금속염 및/또는 전기적으로 중성인 금속 착물로 도핑된 반도체성 물질 및/또는 층은 거의 측정 가능하지 않은 전기 전도도를 나타낸다. 이러한 모드는 도핑된 물질 및/또는 층에 대한 산소 접근이 이의 가공 전반에 걸쳐 엄격히 방지되는 경우에 발생한다. 저자들은 두 번째 모드에서 도핑된 물질 및/또는 층의 매우 낮은 전도도에도 불구하고, 특히 정공 수송 또는 전공 주입층으로서 그러한 물질 및/또는 층을 포함하는 소자가 여전히 탁월한 정공 주입에 상응하는 전기적 거동을 나타낸다는 것을 발견하였다.
- [0093] p-도핑 활성화의 두 가지 상술된 모드의 존재는 유기 전자 소자에서, 및 특히 공동 정공 수송층을 공유하는 다중 픽셀로 구조화된 애노드를 포함하는 디스플레이에서의 이들의 용도에 있어서 독특한 다양성을 갖는 개시된 p-도펀트를 제공한다. 공동 p-도핑된 층의 전도도는 첫 번째 도핑 모드를 이용함으로써 W02016/050834호에 교시된 제한치로 설정되거나, 두 번째 도핑 모드를 이용하여 이러한 제한치보다 낮게 설정될 수 있다.
- [0094] 게다가, 저자들에 의해 이루어진 최근 연구에 의해서, 제시된 금속염 및/또는 금속 착물로 도핑된 물질 및/또는 층은, 특히 p-도핑 작용의 상술된 두 번째 모드에 따라 제공되는 물질에서, 유리한 열 안정성을 나타낼 수 있다는 암시가 제공되었다. 이러한 특성들은 다시 AMOLED 디스플레이에서 개시된 p-도펀트의 사용에 특히 적합할 수 있는데, 그 이유는 별개의 픽셀로 그러한 디스플레이를 구조화하는 필요성이 흔히 p-도핑된 층의 열 처리를 요구하거나, 이전에 증착된 p-도핑된 층의 불가피한 가열을 초래할 수 있는 또 다른 처리를 이용하는 것을 요구하기 때문이다.
- [0095] 본 발명의 특정 구체예에서, 저자는 특정 헤테로사이클릭 리간드를 포함하는 신규한 보레이트 화합물로서, 수소 원자의 적어도 절반이 할로젠 원자 또는 니트릴 기와 같은 전자 끄는 기로 치환되는 화합물을 제공하였다. EP15181385호의 금속염 및/또는 음이온성 금속 착물과 매우 비슷한 p-도핑 활성화 이외에, 보레이트 착물은 높은 공기 습도에서도 실질적으로 비-흡습성이고 고체로 유지되는 반면, LiTFSI 및 유사 TFSI 염은 액화되려는 경향을 갖는다.
- [0096] 상세한 설명
- [0097] 박층 샘플의 전기 전도도는, 예를 들어, 소위 2-점 방법에 의해 측정될 수 있다. 이때, 전압은 박층에 적용되고, 층을 통해 흐르는 전류가 측정된다. 저항, 각각 전기 전도도는 점점의 기하학적 구조 및 샘플 층의 두께를 고려함으로써 생성된다. 본 출원의 저자에 의해 이용된 전도도 측정을 위한 실험 설정은 p-도핑된 층의 증착뿐만 아니라 제어된 조건, 특히, 산소를 포함하는 분위기와 증착된 층의 접촉과 관련되는 제어된 조건하의 전도도 측정을 가능하게 한다. 이와 관련하여, 전체 증착-측정 순서는 용액 가공 기술을 이용하여, 제어된 분위기를 포함하는 글로브-박스에서 또는 챔버에서, 또는 이차 모드에서 도핑된 물질 및/또는 층이 필요한 경우에 특히 적합할 수 있는 선택 방법과 같은 진공 열 증발(vacuum thermal evaporation: VTE)을 이용하여 완전히 진공 챔버에서 수행될 수 있다.
- [0098] 한 가지 구체예에서, 전자 소자는 적어도 두 개의 픽셀을 포함하는 복수의 픽셀을 포함하는 AMOLED 디스플레이로서, p-도펀트를 포함하는 제1 정공 수송층이 구조화된 애노드와 구조화된 광 방출층 사이에 배열되는 AMOLED 디스플레이일 수 있다. 이러한 구체예에서, 제1 정공 수송층은 복수의 픽셀에 의해 공유되고, 이러한 경우에, 공유된 층의 전기 전도도가 가능한 낮은 상이한 전압에서 작동되는 개별 픽셀들 사이의 전기적 크로스토크를 제한하는 것이 유리할 수 있다.
- [0099] 이러한 경우에, 제1 정공 수송층의 전도도는 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 보다 낮을 수 있고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 보다 낮을 수 있고, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 보다 낮을 수 있다. 대안적으로, 이용되는 전도도 측정 방법의 검출 제한치가 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 보다 낮다면, 전자 소자의 이러한 구체예에서 제1 정공 수송층의 전도도는 검출 제한치보다 낮은 것이 바람직하다.
- [0100] AMOLED 디스플레이에서, 캐소드는 복수의 픽셀을 위한 공동 캐소드로서 형성될 수 있다. 공동 캐소드는 OLED 디스플레이에서 복수의 픽셀의 전 픽셀에 걸쳐 연장될 수 있다. 대조적으로, 모든 개별 픽셀들은 다른 개별 픽셀

들의 애노드를 접촉할 수 없는 이들만의 애노드를 가질 수 있다.

- [0101] 임의로, 복수의 OLED 픽셀 중 하나 이상의 경우, 유기층 다음에 정공 차단층, 전자 주입층, 및/또는 전자 차단층이 제공될 수 있다.
- [0102] 추가로, AMOLED 디스플레이는 OLED 디스플레이에 제공된 복수의 픽셀의 개별 픽셀들을 개별적으로 구동하도록 구성된 구동 회로를 갖는다. 한 가지 구체예에서, 개별적으로 구동하는 단계는 구동 전류가 적용되는 개별 픽셀들의 별개의 제어를 포함할 수 있다.
- [0103] 제1 HTL은 p-도펀트로 전기적으로 도핑된 정공 수송 매트릭스(HTM) 물질로 제조된다. 정공 수송 매트릭스 물질은 하나 초과 p-도펀트로 전기적으로 도핑될 수 있다. HTM 물질은 하나 이상의 HTM 화합물로 이루어질 수 있는 반면, 용어 정공 수송 물질은 적어도 하나의 정공 수송 매트릭스 화합물을 포함하는 모든 반도체성 물질에 대하여 본 출원 전반에 걸쳐 사용되는 더 폭넓은 용어인 것으로 이해되어야 한다. 정공 수송 매트릭스 물질은 특별히 제한되지 않는다. 일반적으로, 이는 p-도펀트를 엠베딩하는 것을 가능하게 하는 공유 결합된 원자로 이루어진 임의의 물질이다. 이러한 의미에서, 주로 규소 또는 게르마늄과 같은 공유 결합을 갖는 무한한 무기 결정, 또는 실리콘에이트 유리와 같은 매우 가교된 무기 유리는 정공 수송 매트릭스 물질의 정의의 범위에 속하지 않는다. 바람직하게는, 정공 수송 매트릭스 물질은 하나 이상의 유기 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0104] 전자 소자에서, 제1 정공 수송층은 150 nm 미만, 100 nm 미만, 50 nm 미만, 40 nm 미만, 30 nm 미만, 20 nm 미만, 또는 15 nm 미만의 두께를 가질 수 있다.
- [0105] 제1 정공 수송층은 3 nm 초과, 5 nm 초과, 8 nm 초과, 또는 10 nm 초과 두께를 가질 수 있다.
- [0106] 애노드는 인듐 주석 옥사이드(indium tin oxide: ITO) 또는 알루미늄 아연 옥사이드(aluminium zinc oxide: AZO)와 같은 투명한 전도성 옥사이드(transparent conductive oxide: TCO)로 제조될 수 있다. 대안적으로, 애노드는 하나 이상의 얇은 금속성 층으로 제조되어 반투명 애노드가 야기될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 애노드는 가시광에 투명하지 않은 두꺼운 금속성 층으로 제조될 수 있다.
- [0107] 전자 소자는 제1 정공 수송층과 광 방출층 사이에 제공되는 전자 차단층(EBL)을 포함할 수 있다. EBL은 제1 HTL 및 EML과 직접 접촉될 수 있다. 전자 차단층은 유기 정공 수송 매트릭스 물질로 제조된 전기적으로 비도핑된 층(다시 말해서, 이는 전기 도펀트를 함유하지 않을 수 있음)일 수 있다. 제1 정공 수송층의 유기 정공 수송 매트릭스 물질의 조성은 전자 차단층의 유기 정공 수송 매트릭스 물질의 조성으로 동일할 수 있다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 정공 수송 매트릭스 물질 둘 모두의 조성은 상이할 수 있다.
- [0108] EBL은 30 nm 초과, 50 nm 초과, 70 nm 초과, 100 nm 초과, 또는 110 nm 초과 두께를 가질 수 있다.
- [0109] EBL의 두께는 200 nm 미만, 170 nm 미만, 140 nm 미만, 또는 130 nm 미만일 수 있다. EBL에 비해, 공동 HTL은 대략 한 자리 수 더 얇을 수 있다.
- [0110] 전자 차단층을 형성하는 각각의 화합물은, 0(제로)인 진공 에너지 준위로 일컬어지는 절대 규모로 표시되는, 공동 정공 수송층의 정공 수송 매트릭스 물질을 형성하는 임의의 화합물의 HOMO 준위보다 높은 최고 점유 분자 궤도(HOMO) 에너지 준위를 가질 수 있다.
- [0111] 전자 차단층의 유기 매트릭스 물질은 정공 수송층의 매트릭스 물질의 정공 이동도보다 높거나 이와 같은 정공 이동도를 가질 수 있다.
- [0112] 공동 HTL 및/또는 EBL의 정공 수송 매트릭스(HTM) 물질은 비편재화된 전자의 컨쥬게이션된 시스템을 포함하는 화합물로부터 선택될 수 있고, 이러한 컨쥬게이션된 시스템은 적어도 두 개의 삼차 아민 질소 원자의 단독의 전자쌍을 포함한다.
- [0113] 도핑된 정공 수송층 및/또는 공동 정공 수송층의 정공 수송 매트릭스 물질에 적합한 화합물은 공지된 정공 수송 매트릭스(HTM)로부터, 예를 들어, 트리아릴 아민 화합물로부터 선택될 수 있다. 도핑된 정공 수송 물질을 위한 HTM은 비편재화된 전자의 컨쥬게이션된 시스템을 포함하는 화합물일 수 있고, 여기서 컨쥬게이션된 시스템은 적어도 두 개의 삼차 아민 질소 원자의 단독의 전자 쌍을 포함한다. 예로는 N4,N4'-디(나프탈렌-1-일)-N4,N4'-디페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-디아민 (HT1), 및 N4,N4,N4'',N4''-테트라([1,1'-바이페닐]-4-일)-[1,1':4',1''-터페닐]-4,4''-디아민 (HT4)이 있다. 터페닐디아민 HTM의 합성은, 예를 들어, WO 2011/134458 A1호, US 2012/223296 A1호 또는 WO 2013/135237 A1호에 기재되어 있으며; 1,3-페닐렌디아민 매트릭스는, 예를 들어, WO 2014/060526 A1호에 기재되어 있다. 이 문헌들은 본원에 참조로 포함된다. 다수의 트리아릴 아민 HTM

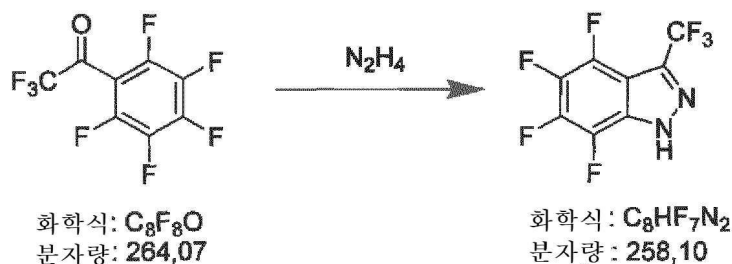
이 상업적으로 입수 가능하다.

- [0114] 전자 소자는, 예를 들어, 태양 전지에서 제1 전극과 제2 전극 사이에 배열된 광 흡수층을 추가로 포함할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 전자 소자는 제1 전극과 제2 전극 사이에 적어도 하나의 광 방출층을 포함하는 전계발광 소자일 수 있다.
- [0115] 전계발광 소자의 광 방출층은 연속적이거나, 구조화될 수 있다. 구조화된 광 방출층을 포함하는 전계발광 소자의 예는 복수의 서브-영역을 포함할 수 있는 AMOLED 디스플레이일 수 있으며, 이러한 서브-영역들 각각은 복수의 픽셀로부터의 픽셀 중 하나에 할당된다. 디스플레이의 방출층의 서브-영역에 상응하는 개별 픽셀의 광 방출층은 바람직하게는 이웃 픽셀의 광 방출층을 접촉하지 않는다. 디스플레이 제작 공정에서, 개별 픽셀의 EML을 포함하는 유기층은 상부 방출, 하부 방출 또는 하부 방출 마이크로 공동에서 공지된 방법, 예를 들어, 미세-금속 마스크(fine-metal masking: FMM), 레이저 유발 열 이미징(laser induced thermal imaging: LITI), 및/또는 잉크-젯 프린팅(ink-jet printing: IJP)에 의해 패턴화될 수 있다(예를 들어, 문헌[Chung et al. (2006), 70.1: Invited Paper: Large-Sized Full Color AMOLED TV: Advancements and Issues. SID Symposium Digest of Technical Papers, 37: 1958-1963. doi: 10.1889/1.2451418; Lee et al. (2009), 53.4: Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM. SID Symposium Digest of Technical Papers, 40: 802-804. doi: 10.1889/1.3256911] 참조). RGB 레이아웃이 제공될 수 있다.
- [0116] 복수의 OLED 픽셀의 경우, 공동 전자 수송층이 복수의 OLED 픽셀의 유기층의 스택에 제공된 전자 수송층에 의해 형성될 수 있다.
- [0117] 전자 소자의 전자 수송층은 유기 전자 수송 매트릭스(ETM) 물질을 포함할 수 있다. 추가로, 전자 수송층은 하나 이상의 n-도펀트를 포함할 수 있다. ETM에 적합한 화합물은 특별히 제한되지 않는다. 한 가지 구체예에서, 전자 수송 매트릭스 화합물은 공유 결합된 원자로 이루어진다. 바람직하게는, 전자 수송 매트릭스 화합물은 적어도 6 개, 더욱 바람직하게는 적어도 10개의 비편재화된 전자의 컨จู게이션된 시스템을 포함한다. 한 가지 구체예에서, 비편재화된 전자의 컨จู게이션된 시스템은, 예를 들어, 문헌 EP 1 970 371 A1호 또는 WO 2013/079217 A1호에 개시된 바와 같이, 방향족 또는 헤테로방향족 구조적 모이어티에 포함될 수 있다.
- [0118] 캐소드는 낮은 일 함수를 갖는 금속 또는 금속 합금으로 제조될 수 있다. TCO로 제조된 투명한 캐소드가 또한 당해 기술 분야에 잘 알려져 있다.
- [0119] 유기층의 스택은 2000g/mol 미만의 분자량을 갖는 유기 화합물로 제조될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 유기 화합물은 1000g/mol 미만의 분자량을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0120] 구체예의 설명
- [0121] 하기에서, 추가 구체예가 예로서 도면을 참조로 더 상세하게 기술될 것이다.
- [0122] 도 1은 활성 OLED 디스플레이의 개략도를 나타낸 것이고, 이러한 디스플레이는 복수의 OLED 픽셀을 갖는다.
- [0123] 도 1은 OLED 디스플레이(1)에 제공된 복수의 OLED 픽셀(2, 3, 4)을 갖는 활성 OLED 디스플레이(1)의 개략도를 나타낸 것이다. OLED 디스플레이(1)에서, 각각의 픽셀(2, 3, 4)에는 구동 회로(미도시)에 연결된 애노드(2a, 3a, 4a)가 제공되어 있다. 활성 매트릭스 디스플레이를 위한 구동 회로로서 작용할 수 있는 다양한 장비가 당해 기술 분야에 공지되어 있다. 한 가지 구체예에서, 애노드(2a, 3a, 4a)는 TCO, 예를 들어, ITO로 제조된다.
- [0124] 캐소드(6)는 전기적 도핑된 정공 수송층(HTL)(7), 전자 차단층(EBL)(5), 픽셀(2, 3, 4)에 할당되고 전자 수송층(ETL)(9)에 별개로 제공되는 서브-영역(2b, 3b, 4b)을 갖는 광 방출층(EML)을 포함하는 유기 스택의 맨 위에 제공된다. 예를 들어, 서브-영역(2b, 3b, 4b)은 색 표시(R - 적색, G - 녹색, B - 청색)에 대한 RGB 조합을 제공할 수 있다. 애노드(2a, 3a, 4a) 및 캐소드(6)를 통해 개별 구동 전류를 픽셀(2, 3, 4)에 인가함으로써, 디스플레이 픽셀(2, 3, 4)이 독립적으로 작동된다.
- [0125] 합성 실시예
- [0126] 리튬 트리(4,5,6,7-테트라플루오로-3-(트리플루오로메틸)-1H-인다졸-1-일)하이드로보레이트 (PB-1)

[0127] 단계 1: 4,5,6,7-테트라플루오로-3-(트리플루오로메틸)-1H-인다졸



[0128]

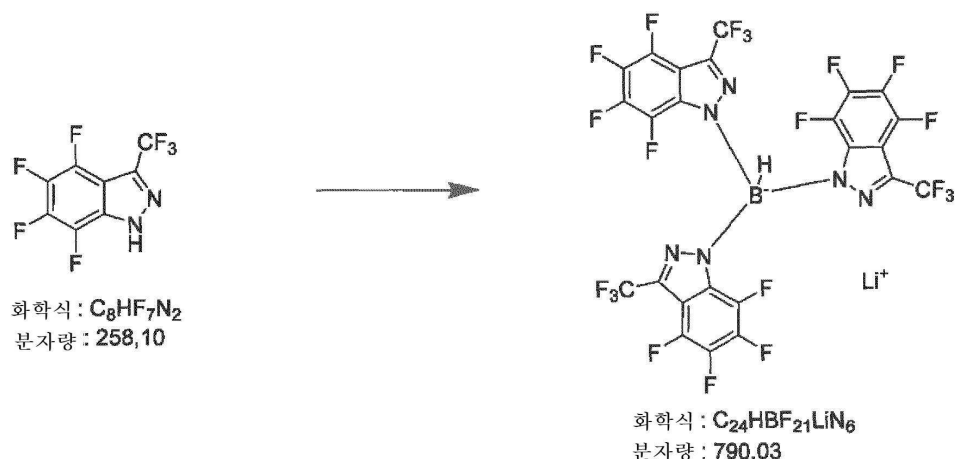
[0129] 11.09 g (45.1 mmol)의 퍼플루오로아세토펜을 100 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 용액을 아이스 배스로 냉각시키고, 2.3 mL (2.37 g, 47.3 mmol, 1.05 eq)의 하이드라진-단수화물을 적가하였다. 혼합물을 3일 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 100 mL의 소듐 하이드로젠 카보네이트 포화 수용액으로 2회 및 100 mL의 물로 2회 세척하고, 마그네슘 설페이트 상에서 건조시키고, 용매를 감압하에 제거하였다. 황색의 오일성 잔류물을 벌브 투 벌브(bulb to bulb)에서 약 140℃의 온도 및 약 12 Pa의 압력에서 증류시켰다. 미정제 생성물을 고온 헥산에 용해시키고, 용액을 -18℃에서 저장하였다. 침전된 고형물을 여과하고, 슬러리를 10 mL의 헥산에서 2회 세척하였다. 5.0 g (43 %)의 생성물을 얻은 황색 고형물로서 수득하였다.

[0130]

GCMS: 추정치 M/z (질량/전하) 비율 258로 확인.

[0131]

단계 2: 리튬 트리스(4,5,6,7-테트라플루오로-3-(트리플루오로메틸)-1H-인다졸-1-일)하이드로보레이트

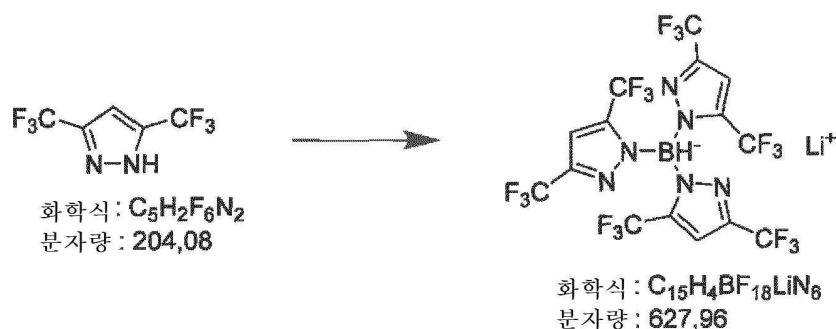


[0132]

[0133] 5.1 g (19.8 mmol)의 4,5,6,7-테트라플루오로-3-(트리플루오로메틸)-1H-인다졸을 아웃-베이크드 Schlenk 플라스크로 Ar 역류하에 첨가하고, 3 mL의 톨루엔으로 처리하였다. 갓 분쇄된 리튬 보로하이드라이드를 출발 물질로서 첨가하였다. 수소 형성이 중단될 때까지(약 4h), 혼합물을 100℃로 가열하였다. 약간 냉각시킨 후, 15 mL의 헥산을 첨가하고, 혼합물을 환류로 10 min 동안 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 침전된 고형물을 여과하고, 10 mL의 고온 헥산으로 세척하고, 고온 진공에서 건조시켰다. 2.55g (49 %)의 생성물을 오프-화이트색(off-white) 고형물로서 수득하였다.

[0134]

리튬 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)-1H-피라졸-1-일)하이드로보레이트 (PB-2)

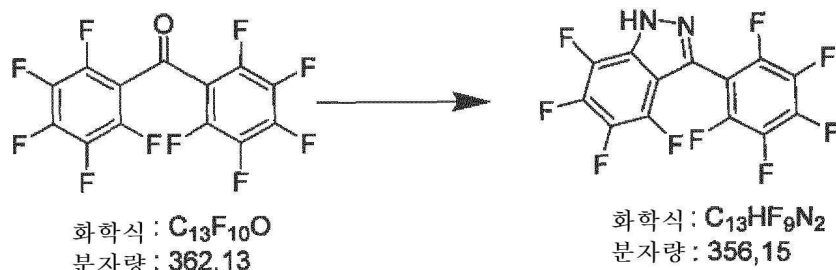


[0135]

[0136] 베이크드-아웃된 Schlenk 플라스크에서 2.0 g (9.8 mmol, 5 eq)의 3,5-비스(트리플루오로메틸)피라졸을 5 mL의 건조 톨루엔에 용해시켰다. 43 mg (1.96 mmol, 1 eq)의 갓 분쇄된 리튬 보로하이드라이드를 Ar 역류하에 첨가하고, 혼합물을 환류로 3일 동안 가열하였다. 용매 및 과량의 출발 물질을 감압하에서 증류에 의해 제거하고, 잔류물을 n-클로로헥산으로부터 결정화시켰다. 0.25 g (20 %)의 생성물을 백색 고형물로서 수득하였다.

[0137] **리튬 트리스(4,5,6,7-테트라플루오로-3-(퍼플루오로페닐)-1H-인다졸-1-일)하이드로보레이트 (PB-3)**

[0138] 단계 1: 4,5,6,7-테트라플루오로-3-(퍼플루오로페닐)-1H-인다졸

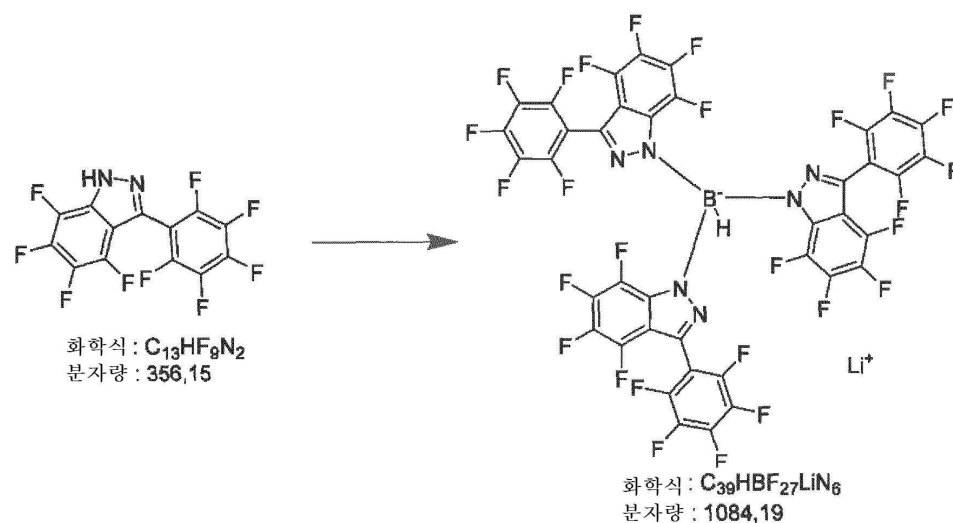


[0139]

[0140] 20.0 g (54.8 mmol)의 퍼플루오로벤조페논을 200 mL의 톨루엔에 용해시켰다. 4.0 mL (4.11 g, 82.1 mmol, 약 1.5 eq)의 하이드라진-단수화물을 얼음-냉각된 용액에 적가하였다. 40 g의 소듐 설페이트를 첨가하고, 혼합물을 환류로 2일 동안 가열하였다. 냉각시킨 후, 10 mL의 아세톤을 반응 혼합물에 첨가하고, 생성된 슬러리를 실온에서 1 h 동안 교반하였다. 고형물을 여과하고, 4×50 mL의 톨루엔으로 철저히 세척하고, 유기 분획을 합하고, 포화 수성 소듐 하이드로젠 카보네이트로 2회 세척하였다. 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 7.92 g (41 %)의 생성물을 얻은 황색 고형물로서 수득하였다.

[0141] GC-MS: 추정치 M/z (질량/전하) 비율 356으로 확인.

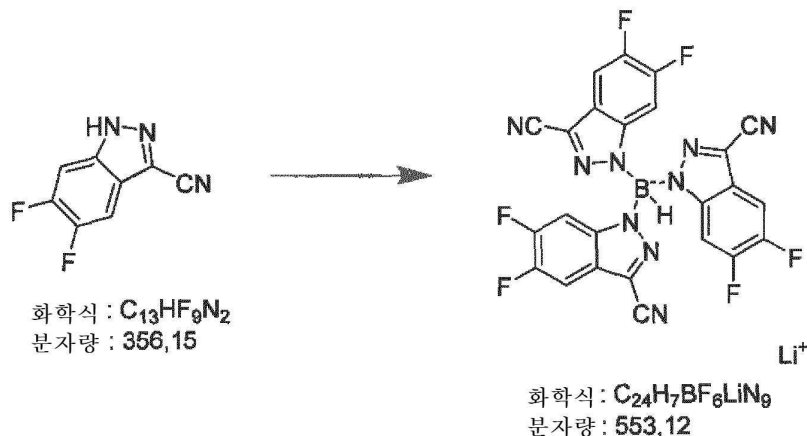
[0142] 단계 2: 리튬 트리스(4,5,6,7-테트라플루오로-3-(퍼플루오로페닐)-1H-인다졸-1-일)하이드로보레이트



[0143]

[0144] 1.02 g (2.86 mmol, 3.0 eq)의 4,5,6,7-테트라플루오로-3-(퍼플루오로페닐)-1H-인다졸을 베이크드-아웃된 Schlenk 플라스크에서 5 mL의 클로로벤젠에 용해시켰다. 갓 분쇄된 리튬 보로하이드라이드 (21 mg, 0.95 mmol, 1.0 eq)를 Ar 역류하에 첨가하였다. 혼합물을 150°C로 2일 동안 가열하고, 실온으로 냉각시켰다. 용매를 감압하에 제거하고, 잔류물을 고진공에서 건조시켰다. 미정제 물질을 추가로 벌브 투 벌브 장치에서 약 150°C의 온도 및 약 12 Pa의 압력에서 건조시킴으로써 정제하였다. 0.57 g (70 %)의 생성물을 오프 화이트색 고형물로서 수득하였다.

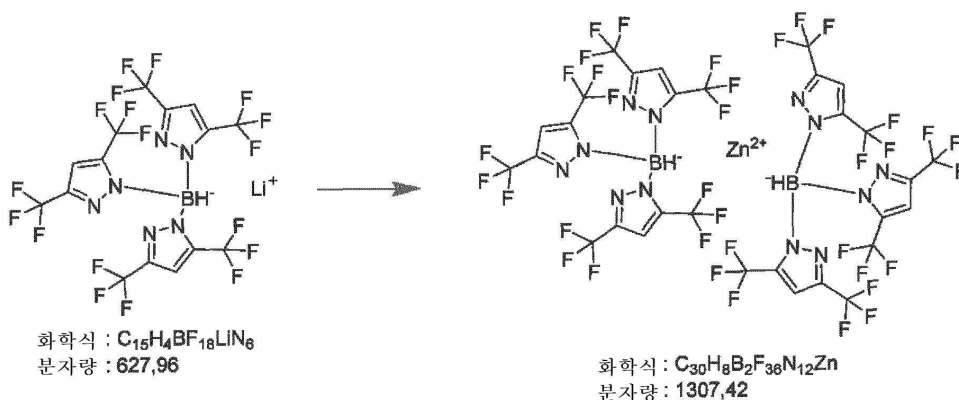
[0145] 리튬 트리스(3-시아노-5,6-디플루오로-1H-인다졸-1-일)하이드로보레이트 (PB-4)



[0146]

[0147] 갖 분쇄된 리튬 보로하이드라이드 (15 mg, 0.7 mmol, 1.0 eq)를 베이크드-아웃된 압력 튜브에 넣고, 0.5 g (2.79 mmol, 4.0 eq)의 5,6-디플루오로-1H-인다졸-3-카보니트릴을 Ar 역류하에 첨가하고, 1 mL의 톨루엔으로 세척하였다. 압력 튜브를 닫고, 약 160℃의 온도로 대략 21 h 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 초음파 배스에서 대략 30 min 동안 5 mL의 헥산으로 처리하였다. 침전된 고형물을 여과하고, 헥산(총 20 mL)으로 세척하였다. 건조시킨 후, 0.48 g의 누르스름한 고형물을 수득하였다.

[0148] 아연(II) 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)-1H-피라졸-1-일)하이드로보레이트 (PB-5)



[0149]

[0150] 0.57g (0.91 mmol)의 리튬 트리스(3,5-비스(트리플루오로메틸)-1H-피라졸-1-일)하이드로보레이트를 6 mL의 N,N-디메틸 포름아미드에 용해시켰다. 1 mL의 물 중 62 mg의 아연 디클로라이드의 수용액을 적가하였다. 20 mL의 물을 추가로 첨가하고, 혼합물을 초음파 배스에서 2 h 동안 처리하였다. 침전물을 여과하고, 고진공에서 건조시켰다. 0.485 g (82 %)의 생성물을 백색 고형물로서 수득하였다.

[0151] 소자 실시예

[0152] 실시예 1(탠덤 OLED, 하부 방출 백색 OLED 픽셀을 위한 모델)

[0153] 90 nm의 두께를 갖는 ITO 애노드가 제공된 유리 기판 위에, 이어서 8 wt%의 PD-2로 도핑된 F1로 제조된 10 nm의 정공 주입층; 순수한 F1으로 제조된 140 nm 두께의 비도핑된 정공 수송층; 3 wt%의 BD200으로 도핑된 ABH113으로 형성된 20 nm 두께의 제1 방출층(둘 모두 SFC(Korea)에 의해 공급됨); 순수한 F2로 제조된 25 nm 두께의 제1 전자 수송층; 5 wt%의 Yb로 도핑된 F3으로 제조된 전하-발생층(n-CGL)의 10 nm 두께의 전자-발생부; F4로 제조된 2 nm 두께의 중간층; PB-1로 제조된 전하-발생층(p-CGL)의 30 nm 두께의 정공-발생부; 순수한 F1로 제조된 10 nm 두께의 제2 정공 수송층; 제1 방출층과 동일한 두께 및 조성의 20 nm의 제2 방출층; 순수한 F2로 제조된 25 nm 두께의 제1 전자 수송층; 5 wt%의 Yb로 도핑된 F3으로 제조된 10 nm 두께의 전자 주입층(EIL); 100 nm의 Al 캐소드를 증착하였다.

[0154] 모든 층들을 진공 열 증발(VTE)에 의해 증착하였다.

[0155] 10 mA/cm²의 전류 밀도에서, 8 V의 소자의 동작 전압 및 관찰된 휘도는 PB-1 대신에 상업적 최신 p-도펀트를 포

합하는 동일한 소자와 매우 비슷했다. 이러한 예비 실험 내에서 효율 평가에 필요한 정밀한 보정은 생략하였다.

[0156] 실시예 2(하부 방출 청색 OLED 픽셀)

[0157] 실시예 1에서와 같이 ITO 애노드가 제공된 동일한 유리 기판 위에, 이어서 다음 층들을 VTE에 의해 증착하였다: 화합물 PB-1로 제조된 10 nm의 정공 주입층; 순수한 F1로 제조된 120 nm 두께의 HTL; 3 wt%의 NUBD370로 도핑된 ABH113으로 제조된 20 nm의 EML(둘 모두 SFC(Korea)에 의해 공급됨), 50 wt%의 LiQ로 도핑된 F2로 제조된 36 nm의 EIL/ETL; 100 nm의 Al 캐소드.

[0158] 비교 소자는 PB-1 대신에 화합물 CN-HAT(CAS 105598-27-4)로 제조된 HIL을 포함하였다.

[0159] 본 발명의 소자는 5.2 V의 전압에서 15 mA/cm^2 의 전류 밀도 및 5.4 %의 EQE를 달성한 반면, 비교 소자는 4.9 %의 EQE로 5.4 V에서 작동하였다.

[0160] 실시예 3(보레이트 착물로 도핑된 정공 수송 매트릭스로 이루어진 균질한 주입층을 포함하는 디바이스)

[0161] 실시예 2에서와 같이 ITO 애노드가 제공된 동일한 유리 기판 위에, 이어서 다음 층들을 VTE에 의해 증착하였다: 8 중량%의 PB-1로 도핑된 매트릭스 화합물 F2로 제조된 10 nm의 정공 주입층; 순수한 F1로 제조된 120 nm 두께의 HTL; 3 wt%의 NUBD370로 도핑된 ABH113으로 제조된 20 nm의 EML(둘 모두 SFC(Korea)에 의해 공급됨), 50 wt%의 LiQ로 도핑된 F2로 제조된 36 nm의 EIL/ETL; 100 nm의 Al 캐소드.

[0162] 본 발명의 소자는 5.6 V의 전압에서 15 mA/cm^2 의 전류 밀도 및 5.6%의 EQE를 달성하였고, LT97(15 mA/cm^2 의 전류 밀도에서 이의 초기 값의 97%로의 휘도 감소에 필요한 작동 시간)은 135 시간이었다.

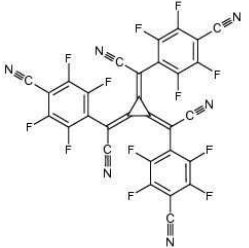
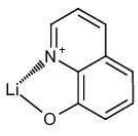
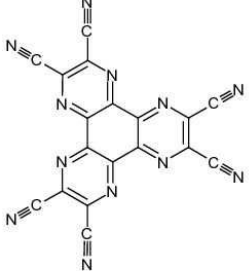
[0163] 실시예 4(보레이트 착물로 도핑된 정공 수송 매트릭스로 이루어진 균질한 전하 발생층을 포함하는 탠덤 디바이스)

[0164] 실시예 1에서와 같이 유사하게 제조된 소자에서, 순수한 PB-1 층을 35 중량%의 PB-1로 도핑된 F2로 이루어진 동일한 두께의 층으로 대체하였다.

[0165] 표 1 보조 물질

화합물	구조
F1 (CAS 1242056-42-3)	
F2 (CAS 1440545-225-1)	
F3 (CAS 597578-38-6)	
F4 (CAS 1207671-22-4)	

[0166]

PD2 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리텐)- 트리스[2-(4-시아노페플루오로페닐)- 아세토니트릴] (CAS1224447-88-4)	
LiQ 8-하이드록시퀴놀레이도 리튬 (CAS 850918-68-2)	
CN-HAT (CAS 105598-27-4)	

[0167]

[0168]

상기 설명에 그리고 종속항에 개시된 특징들은, 별도로 및 이들의 임의의 조합 둘 모두로, 독립항에서 이루어진 개시내용의 양태를 이의 다양한 형태로 실현하기 위한 물질일 수 있다.

부호의 설명

[0169]

본 출원 전반에 걸쳐 사용되는 주요 기호 및 약어:

CV 순환 전압전류법

DSC 시차주사열량법

EBL 전자 차단층

EIL 전자 주입층

EML 방출층

eq. 당량

ETL 전자 수송층

ETM 전자 수송 매트릭스

Fc 페로센

Fc⁺ 페리세늄

HBL 정공 차단층

HIL 정공 주입층

HOMO 최고 점유 분자 궤도

HPLC 고성능 액체 크로마토그래피

HTL 정공 수송층

p-HTL p-도핑된 정공 수송층

HTM 정공 수송 매트릭스

ITO 인듐 주석 옥사이드

LUMO 최저 비점유 분자 궤도

mol% 몰 퍼센트

NMR 핵자기공명

OLED 유기 발광 다이오드

OPV 유기 광전변환

QE 양자 효율

R_fTLC에서 지연 인자

RGB 적색-녹색-청색

TCO 투명 전도성 옥사이드

TFT 박막 트랜지스터

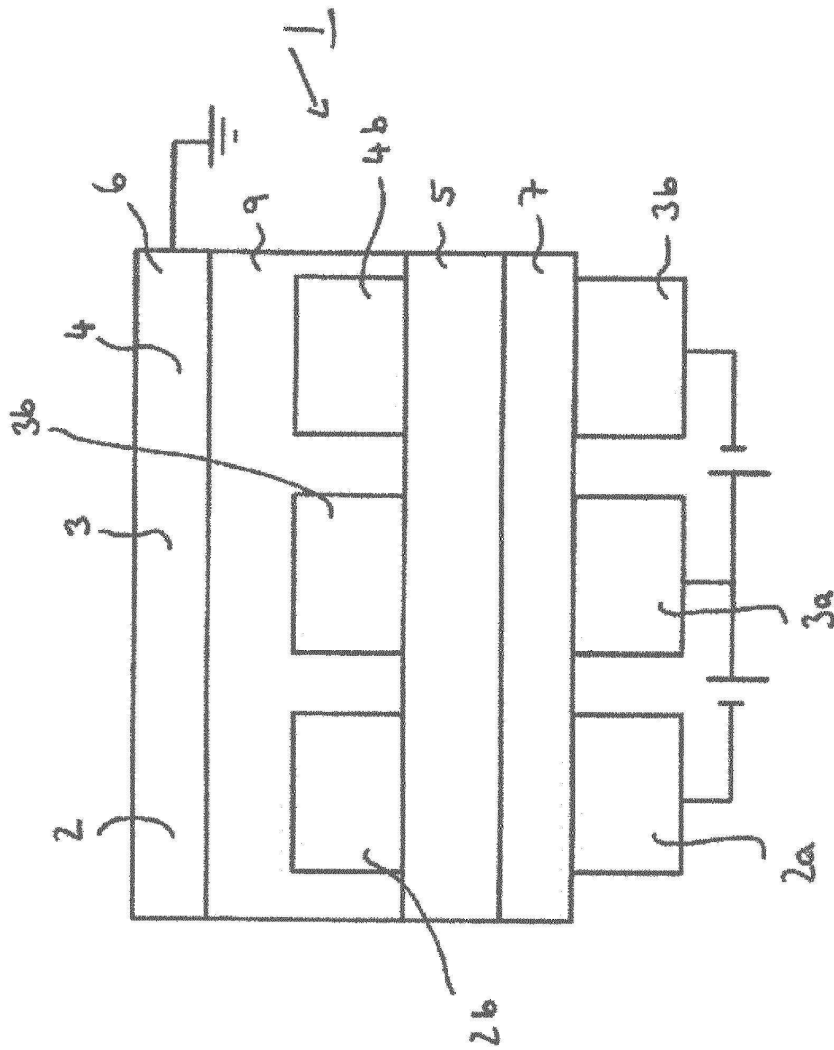
T_g유리전이온도

TLC 박층 크로마토그래피

wt% 중량 퍼센트

도면

도면1



专利名称(译)	电子半导体元件，电子半导体元件的制造方法以及化合物		
公开(公告)号	KR1020190124242A	公开(公告)日	2019-11-04
申请号	KR1020197027314	申请日	2018-02-16
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Nobal红geem BEHA		
发明人	헤게만, 올리히 휴메르트, 마르쿠스		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/506 H01L27/3211 H01L51/002 H01L51/008 H01L51/0092 H01L2251/308 Y02E10/549 H01L51/009 C07F3/02 C07F3/06 C07F5/022 C09K11/06 C09K2211/1018 H01L51/001 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0084 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/56		
优先权	2017156902 2017-02-20 EP 2017156904 2017-02-20 EP 2017156906 2017-02-20 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

显示装置技术领域本发明涉及一种显示装置，该显示装置包括-布置在之间的有机发光二极管，所述有机发光二极管包括至少两个有机发光二极管像素，所述有机发光二极管像素包括阳极，阴极和有机层堆叠，其中所述有机层堆叠。与阴极和阳极接触，并且-包括第一电子传输层，第一空穴传输层和设置在第一空穴传输层和第一电子传输层之间的第一发光层，以及-驱动电路，分别驱动多个OLED像素的像素，其中，对于多个OLED像素，在有机层的堆叠中提供第一空穴传输层作为由多个OLED像素共享的公共空穴传输层，并且第一空穴传输层包括(i)至少一种由共价键合的原子组成的第一空穴传输基质化合物和(ii)至少一种选自金属的p型掺杂剂盐和来自包含金属阳离子和至少一种由至少4个共价键合的原子组成的阴离子和/或至少一种阴离子配体的电中性金属络合物，其中电p型掺杂剂的金属阳离子选自碱金属；碱土金属，铅，锰，铁，钴，镍，锌，镉处于氧化态(II)或(III)的稀土金属；Al，Ga，In；并由氧化态(IV)以下的Sn，Ti，Zr，Hf，V，Nb，Ta，Cr，Mo和W制成显示装置的方法和用于其中的化合物。

