



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

(45) 공고일자 2017년01월09일  
 (11) 등록번호 10-1691780  
 (24) 등록일자 2016년12월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 51/00* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01L 51/002* (2013.01)  
*H01L 51/0084* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018569(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2008년06월18일  
 심사청구일자 2016년07월11일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월11일
- (65) 공개번호 10-2016-0088940
- (43) 공개일자 2016년07월26일
- (62) 원출원 특허 10-2010-7001189  
 원출원일자(국제) 2008년06월18일  
 심사청구일자 2013년05월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/DE2008/001033
- (87) 국제공개번호 WO 2008/154914  
 국제공개일자 2008년12월24일
- (30) 우선권주장  
 10 2007 028 238.0 2007년06월20일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌  
 Inorg.Chem. 1999,38,4877-4881  
 US20040241492 A1  
 JP1991208689 A  
 EP1289030 A

- (73) 특허권자  
 오스람 오엘이디 게엠베하  
 독일 레겐스부르크 베르너베르크슈트라쎄 2 (우:  
 93049)
- (72) 발명자  
 슈미드, 귄터  
 독일, 91334 헴호펜, 란게 슈트라쎄 13  
 크라우세, 랄프  
 독일, 1/313,01217 드레스덴, 액커만슈트라쎄.
- (74) 대리인  
 김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 9 항

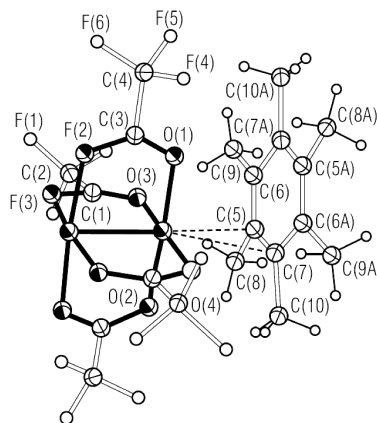
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 매트릭스 물질을 위한 P형 도펀트로서 금속 착물의 이용, 유기 반도체 물질 및 유기 발광 다이오드

**(57) 요약**

본 발명은 유기 반도체 매트릭스 물질을 위한 P형 도펀트로서 다이로듐 금속 착물의 이용, 유기 반도체 물질 및 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 본 발명은 루이스산으로서 역할하는 금속 착물을 유기 매트릭스 물질에서 P형 도펀트로 이용하는 것을 개시한다.

**대표도** - 도4



(52) CPC특허분류  
*H01L 51/5052* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

루이스산 특성을 가진 금속 착물로서,

상기 금속 착물은 전자 구인성(electron-withdrawing) 치환기들을 갖는 카르본산 음이온 또는 카르본산으로부터 선택된 적어도 하나의 리간드를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 착물은 다핵성 금속 착물인 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 착물의 중심 원자는 중성이거나 대전된 전이 금속 원자인 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 하나의 중심 원자는 제6아족 내지 제9아족으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

적어도 하나의 중심 원자는 로튬인 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 착물은 다핵성 금속 착물이고, 상기 다핵성 금속 착물에서 적어도 하나의 리간드는 2개의 중심 원자들을 배위적으로 결합시키는 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 하나의 중심 원자는 사각형 평면에서 리간드에 의해 둘러싸이는 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속 착물은 다핵성이며 대칭 구조인 것을 특징으로 하는 금속 착물.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

적어도 하나의 금속 착물은 외륜 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 금속 착물.

### 발명의 설명

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 유기 반도체 매트릭스 물질을 위한 P형 도펀트로서 금속 착물의 이용, 유기 반도체 물질 및 유기 발광 다이오드에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 예를 들면 WO 2005/086251에는 유기 매트릭스 물질에서 전도도를 증가시키기 위해 전자 수용체들을 이용한 유기 반도체 물질의 도핑이 공지되어 있다. 상기 문헌에서, 금속 착물, 특히 소위 외륜(paddle-wheel) 착물과 같은 다핵성 금속 착물은 공여체 특성이 강하므로 전자 주입을 위한 n형 도펀트로서 기술되었다.

[0003] 그러나, 정공 주입층의 도핑을 위한 p형 도펀트를 제공할 필요가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명의 과제는 정공 안내 매트릭스를 위한 p형 도펀트를 제공하고, 복사 방출 장치, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)에서 상기와 같은 도핑된 정공 안내 매트릭스 물질들의 이용을 개시하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 상기 과제는 독립 청구항들의 특징들을 통해 해결되며, 상세하게는, 정공 안내 유기 매트릭스 물질에서 p형 도펀트로서 루이스산 특성을 가진 중성 금속 착물의 이용으로 해결된다. 또한, 상기 과제는 p형 도펀트로서 루이스산 특성을 가진 이러한 금속 착화합물을 포함한 유기 반도체 물질이 제공됨으로써 해결된다. 마지막으로, 상기 과제는 본 발명에 따른 유기 매트릭스 물질의 적어도 하나의 층을 포함한 OLED가 제공됨으로써 해결된다.

[0006] 본 발명의 주제는 유기 반도체 매트릭스 물질의 p형 도펀트로서 루이스산 특성을 가진 중성의 금속 착물을 이용하는 것이다. 또한, 본 발명의 주제는 p형 도펀트로서 0.1 내지 50의 비율(층 두께%)을 가진 금속 착물을 포함하는 정공 안내 유기 매트릭스 물질로 구성된 정공 안내층이기도 하다. 마지막으로, 본 발명의 주제는 p형 도펀트로서의 금속 착물을 함유하는 도핑된 정공 안내 물질의 적어도 하나의 층을 포함하는 OLED이기도 하다.

[0007] 루이스산은 전자쌍 수용체로 작용하는 화합물이다. 그에 대응하여, 루이스 염기는 전자쌍을 방출할 수 있는 전자쌍 공여체이다. 특히, 금속 착물의 루이스산 특성은 정공 안내 유기 매트릭스 물질에 관련하는 것으로 가정할 수 있고, 이후, 상기 유기 매트릭스 물질은 그에 대응된 루이스 염기를 나타낸다(또는 함유한다).

[0008] 금속 착물은 금속 원자 내지 금속 이온이 하나 이상의 리간드에 의해 배위된 화합물이다. 일반적으로, 금속 착물은 금속 유기 화합물인데, 즉 리간드의 적어도 일부가 탄소를 함유하는 착물이며, 또한 탄화 수소를 함유하는 경우도 많다.

[0009] 유리하게는, 금속 착물은 다핵성 착물, 특히 적어도 하나의 금속-금속 결합을 포함한 착물을 가리킨다.

[0010] 유리한 실시예에 따르면, 금속 착물의 적어도 하나의 중심 원자는 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금이란 원소를 포함하는 백금 금속군으로부터 선택된다. 특히, 로듐 착물이 바람직하다.

[0011] 유리한 실시예에 따르면, 중심 원자는 중성이거나 대전된, 특히 양으로 대전된 전이 금속 원자이다.

[0012] 정공 안내체란, NPB(N,N'-디-1-나프틸-디페닐-벤지딘, HOMO = 5.5 eV; LUMO = 2.4 eV) 또는 나프다타(4,4',4''-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민; HOMO = 5.1 eV; LUMO = 2.3 eV)와 같이 OLED에서 정공을 안내하는 역할을 하는 통상적 물질을 의미한다. 이하, 도핑은 상대적 층 두께로 제공되며, 즉 x%란, 매트릭스의 증착률과 관련한 도펀트의 증착율이 x%임을 의미한다.

[0013] 유리하게는, 중성 금속 착물로서 소위 "외륜" 구조를 가진 착물이 사용되며, 이 때 더욱 바람직하게는, 적어도 하나의 금속-금속 결합을 포함한 2핵성 및 다핵성 금속 착물이 이용되는 것인데, 이는 예를 들면 "Cotton FA, Gruhn NE, Gu J, Huang P, Lichtenberger DL, Murillo Ca, Van Dorn LO and Wilkinson CC: "Closed Shell Molecules That Ionize More Readily Than Cesium" in Science, 2002, 298; 1971-1974에 공지된 바와 같다. 마찬가지로, 이러한 구조는 WO 2005/086251에도 기재되어 있다. 그러나, 상기 문헌에서는, 외륜 구조를 가진 다핵성 금속 착물이 n형 도펀트로서 역할한다는 관점으로부터 시작하고 있다. 하지만, 상기에서 알 수 있는 바

와 같이, 이러한 점은 모든 외륜 착물이나, 상기 문헌에 열거된 구조들에 해당되는 것은 아니다.

**도면의 간단한 설명**

- [0014] 도 1은 ITO(인듐-주석-산화물: 인듐 도핑된 산화 주석) 전극상에 열 기화를 이용하여 150 nm 두께의 전자 안내층 BCP(=2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)를 증착시켜 나타낸 결과의 특성선을 도시하고,
- 도 2는 동시 기화를 이용하여 PDW-2를 정공 안내체 NPB(=비스-N,N,N',N'-(나프틸-페닐)벤지딘)를 도핑하여 나타낸 특성선들을 도시하고,
- 도 3은 개별적 기능층들을 포함한 OLED의 구성을 도시하고,
- 도 4는 방향계 헥사메틸벤졸이 배워된  $Rh_2(CF_3COO)_4$ 의 구조를 도시하고,
- 도 5는 0%, 1%, 5%, 10% 도핑 및 100% PDW에 대한 결과를 나타내는 특성선들을 도시하고,
- 도 6은 도 5에 대해 상기에 기술된 예에 도시된 층들의 포토루미네스스 스펙트럼의 그래프를 도시하고,
- 도 7은 ITO(인듐 주석 산화물 = 인듐 도핑된 산화 주석) 전극상에 열 기화를 이용하여 층들을 차례로 증착시킨 유기 발광 다이오드의 효율을 나타내고,
- 도 8은 ITO(인듐 주석 산화물 = 인듐 도핑된 산화 주석) 전극상에 열 기화를 이용하여 층들을 차례로 증착시킨 유기 발광 다이오드의 효율을 나타내고,
- 도 9는 도 5에 대한 예와 유사한 구성을 가진 PDW-2를 나타내고,
- 도 10은 전하 캐리어 밀도가 PDW-2 도펀트에 의해 증가할 수 있다는 것을 나타내고,
- 도 11은 도 7에 대한 예와 유사하게 구성되며 정공 주입층에 NPB 대신 나프다타를 포함한 발광 다이오드의 효율을 나타내고,
- 도 12는 도 7에 대한 예와 유사하게 구성되며 정공 주입층에 NPB 대신 나프다타를 포함한 발광 다이오드의 효율을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] WO 2005/086251 A2에는 통상적 n형 도펀트로서 외륜 구조를 가진 착물이 소개되어 있다. 상기 문헌에서 p형 도펀트로서 청구된 다이로뮴-테트라-트리플루오로아세테이트(PDW-2), 즉 강한 루이스산 특성을 가진 금속 착물의 통상적 전형물(representative)을 n형 도펀트로서 이용할 수 있는가를 시험하기 위해, 이하의 실험을 수행하였다:
- [0016] ITO(인듐-주석-산화물: 인듐 도핑된 산화 주석) 전극상에 열 기화를 이용하여 150 nm 두께의 전자 안내층 BCP(=2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)를 증착시켰다. 층 전극으로는 150 nm 두께의 알루미늄층이 역할한다. 그 결과는 도 1에 도시되어 있으며, 이 때, 4 mm<sup>2</sup> 크기의 소자를 이용하여 측정하였으며, 사각형들로 표시된 통상적 특성선이 소자를 나타낸다(도 1 사각형).
- [0017] 제2실험에서, 동시 기화를 이용하여 BCP층에 10% PDW-2를 도핑한다. 도 1에서 원들로 표시된 특성선은 순수한 BCP의 특성선과 근소한 정도로만 차이가 있다. 그러므로, PDW-2는 일반적으로 n형 도펀트로서 삽입될 수 없으며, 특히 OLED 및, 상기 OLED에 사용되며 5.8 - 6.2 eV의 범위를 가진 통상적 HOMO 내지 3.0 - 2.4 eV의 범위를 가진 통상적 LUMO를 포함하는 통상적 전자 안내체에 삽입될 수 없다.
- [0018] 상기에 기술한 실험과 유사하게, 동시 기화를 이용하여 PDW-2를 정공 안내체 NPB(=비스-N,N,N',N'-(나프틸-페닐)벤지딘)를 도핑한다. 도 2에 도시된 특성선들은 0% 도핑(채워진 원), 1% 도핑(사각형), 5% 도핑(삼각형) 및 10% 도핑(빈 원)을 나타낸다.
- [0019] 이는, PDW-2에 의해 정공 안내 매트릭스 물질의 p형 도핑을 할 수 있다는 점을 분명히 시사한다. 놀랍게도, 알루미늄으로부터 어떠한 정공들도 주입되지 않을 수 있어서(x축의 음의 부분),  $3 \cdot 10^{-7}$ 이란 정류 인자(rectifying factor)가 도출된다. 효과적인 도핑을 위해, 약간의 상대적 층 두께(%)만으로도 충분하다(특히 0-50%, 더욱 바람직하게는 0-15%). NPB에서의 1-10% PDW-2 간의 특성선들은 거의 동일하다. 더욱이, 특성선들은 매우 급격하게 진행된다. 전압이 높을 때 특성선들이 포집함으로써, 전류 한정 거동이 야기된다.

- [0020] 유기 매트릭스 물질을 p형 도펀트로 도핑하는 것은 유기 발광 다이오드를 위해 매우 중요하다. 유기 발광 다이오드의 휘도(cd/m<sup>2</sup>), 효율(cd/A) 및 유효 수명(h)은 발광층에서의 엑시톤 밀도 및 전하 캐리어 주입의 질(quality)에 매우 의존하며, 특히 이러한 조건에 한정된다. 도핑된 수송층들의 이점은, 전체 구조체에 비해 상기 수송층들에서, 동작을 위해 필요한 전류의 일부만 감소한다는 것이다(<<30%). 더욱 바람직하게는, 상기 감소하는 전압은 십진수만큼 또는 그보다 더 작아서, 수송층들에서 전압 강하가 관찰되지 않는다.
- [0021] 도 3은 개별적 기능층들을 포함한 OLED의 구성을 도시한다. 최하부에 위치하며 그와 동시에 가장 두꺼운 층(1)을 확인할 수 있으며, 상기 층은 예를 들면 석영, 유리 또는 금속 필름이나 폴리머 필름으로 구성된 기판을 나타낸다. 그 위에 예를 들면 투명 전도성 산화물로 구성된 전극과 같은 투명 전극(2)이 위치한다. 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxides, 약어로 "TCO")은 투명한 전도성 물질들로, 일반적으로 산화 금속을 말하며, 예를 들면 산화 아연, 산화 주석, 산화 카드뮴, 산화 티타늄, 산화 인듐 또는 인듐 주석 산화물(ITO)이 있다. 예를 들면 ZnO, SnO<sub>2</sub> 또는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 2원 산화 금속 화합물외에 예를 들면 Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, CdSnO<sub>3</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, GaInO<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub>와 같은 3원 산화 금속 화합물 또는 서로 다른 투명 전도성 산화물의 혼합물들이 TCO군에 속한다. 또한, TCO는 화학량론적 조성에 반드시 부합할 필요는 없으며, p형 또는 n형 도핑될 수 있다. 탑이미터링 다이오드의 경우 전극(2)은 금속으로 된 (불투명)층일 수 있다. 이 경우, 기판은 예를 들면 불투명 금속 필름일 수 있다. 도 3에는 예를 들면 ITO 애노드가 도시되어 있다. 상기 하부 애노드상에 정공 안내층(3)이 위치하며, 상기 정공 안내층은 본 발명에 따라 유기 매트릭스 물질로 구성되고, 상기 유기 매트릭스 물질은 루이스산을 나타내는 금속 착물로 도핑된다.
- [0022] 정공 안내층(3)상에 OLED의 고유 활성층, 즉 발광층(4)이 위치한다. 그 위에 전자 수송층(5) 및 상대 전극(counter electrode)(6)이 위치한다. 방출층(4)은 예를 들면 유기 기능층으로, 예를 들면 폴리(p-페닐렌-비닐렌)(PPV)과 같은 폴리머계 또는 예를 들면 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)-알루미늄(Alq)과 같은 소위 저분자계("small molecules")일 수 있다. 또한, 예를 들면, 매트릭스 물질 비스-N,N'-(카르바조일비페닐(CPB)에 도핑된 트리(페닐피리디노)이리듐(III)과 같은 인광성 트리플렛 이미터(triplett emitter)를 가리킬 수 있다. 방출층은 많은 개별 방출층들로 구성될 수 있고, 이 때 예를 들면 적색, 녹색 또는 청색 광이 방출된다. 도시된 층들(1 내지 6)에 대해 부가적으로, 봉지부를 이용한 OLED의 보호가 적합하다.
- [0023] 전극들은 전기 라인(7)을 통해 전압원과 연결된다.
- [0024] 대면적 발광 부재인 경우, 전하 주입의 균일도가 중요한 역할을 한다. 입자들, 결정들 또는 피크들(peaks)은 전계 증대(field enhancement) 및 "다크 스팟(dark spots)"을 위한 잠재적 시발점을 야기하고, 이는 발광 부재의 불량을 유도할 수 있다. 예를 들면 2핵성 로듐아세테이트계 "외륜"-착물이 매립된 정공 주입층에 의해, 고유의(inherent) 전류 제한과 결부되어 예기치 않게 높은 전류 용량을 가지는 층이 생성될 수 있다.
- [0025] 바람직하게는, Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup> 핵 및 금속-금속 결합을 포함한 금속 착화합물과 같은 로듐 착물이 사용되며, 이는 루이스산 특성이 커서 p형 도펀트로서, 그리고 전자 수용체로서 역할한다.
- [0026] 더욱 바람직한 것은, 다이로듐테트라트리플루오르아세테이트(도 4)인데, 상기 물질은 유용한 승화 특성때문에 매우 적합하다. 화학 문헌 [F. A. Cotton, C. A. Murillo, R.A. Walton "Multiple Bonds between Metal Atoms" 3판, Springer Science and Business Media, Inc. 2005. 465-611]에서, 놀랍게도, 치환되지 않은 방향족이 축 위치에서 Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup>-핵을 위한 공여체로서 역할할 수 있다는 것을 결정학적으로 확인할 수 있었다. 상기에 기술한 실험에서, NPB 또는 나프다타(나프다타 = 4,4',4"-트리스((N-나프틸)-N-페닐-아미노)-트리페닐아민)을 PDW-2로 도핑함으로써, 이러한 과정이 p형 도핑을 야기할 수 있음을 실험을 통해 알 수 있었다.
- [0027] 도 4는 방향계 핵사메틸벤졸이 배워진 Rh<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>의 구조를 도시한다.
- [0028] Rh<sub>2</sub><sup>4+</sup>-착물에 대해 등전자적인 금속 착물은, 상기 구조, 특히 예를 들면 중심 원자로서 Rh<sub>2</sub><sup>2+</sup>-이온을 포함한 유사체와 유사한 크기를 가진 구조를 위해 p형 도펀트로서 마찬가지로 적합하다. 이는, 한편으로는 외륜 구조를, 다른 한편으로는 상기 착물의 매우 높은 루이스산 산도를 야기한다. 특히, p형 도펀트로서 맞는 중심 원자 내지 금속 착물이 적합하며, 상기 금속 착물은 예를 들면 대전되지 않은 방향계와 같은 방향계에 직접 배워질 수 있다. 중심 원자로서, 특히, 제6아족 내지 제9아족의 금속들이 고려된다.
- [0029] 외륜 착물의 경우, 적어도 2개의 금속 중심 원자들, 대부분의 경우 정확히 2개의 금속 중심 원자들, 특히 전이

금속 원자들은 1,2,3,4 또는 그 이상의 다좌(특히 2좌(bidentate)) 리간드들에 의해 가교된다. 상기 리간드들은 상기 적어도 2개의 금속 중심 원자들에 각각 하나의 리간드 원자를 결합한다. 금속 원자는 반경을 따라, 상기 열거한 리간드들과 적어도 4-배워진다. 도 4에 도시된 바와 같이, 외륜 착물의 루이스산 특성은, 특히, 적어도 금속 원자에 불포화되거나 빈 배위자리가 있고, 상기 배위 자리에서 예를 들면 방향환의 누적이 시작될 수 있음으로써 얻어진다. 금속 원자의 배위 주변에는, 금속-금속 결합뿐만 아니라 리간드에 대한 4 적도방향 결합(equatorial bond)이 위치하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 축 위치는 불포화 또는 빈 배위자리를 포함하고, 이를 통해 각 리간드 및 중심 원자에 따라 상기 착물은 루이스산이다.

- [0030] 리간드로서, 특히, 모든 2좌- 또는 다좌 리간드가 적합하며, 바람직하게는 전자 구인성(electron-withdrawing) 리간드가 적합하다. 예를 들면, 전자 구인성 카르보산의 음이온들을 열거할 수 있는데, 예를 들면  $\text{CHal}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ , 특히  $\text{CF}_3\text{H}_{3-x}\text{COOH}$  및  $\text{CCl}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ (이 때  $x$ 는 0 내지 3의 정수이며, Hal은 할로젠 원소를 나타냄),  $(\text{CR}_1, \text{R}_2, \text{R}_3)\text{COOH}$ 이며, 이 때  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 은 각각 알킬, 더욱 바람직하게는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필,  $n$ -부틸,  $sec$ -부틸,  $tert$ -부틸 및 벤조산, 그리고 이들의 치환된 유사체( $o, p, m$ -플로오르벤조산,  $o, p, m$ -시아노벤조산, 니트로벤조산, 불화되거나 부분적으로 불화된 알킬기를 갖는 알킬벤조산, 경우에 따라서 1회 이상 치환되며 불화되거나 부분적으로 불화된 알킬기를 갖는 알킬벤조산, 피리딘카르보산 등)일 수 있다.
- [0031] 바람직하게는, 본 발명에 따라 사용된 금속 착물들은 서로 무관하게 기화될 수 있는 분자들을 나타낸다. 개별 금속 착물들은 각각 서로간에 결합되거나 매트릭스 물질과 같은 다른 성분과 결합될 수 있는 것을 의미한다.
- [0032] PDW-2의 원자가전자는 순수히 형식적으로 이하와 같이 산정될 수 있다:
- [0033] 1배 음으로 대전된 4개의 2좌 리간드들을 포함한 IX족에서 금속-금속에 대한 이하의 도식이 도출된다:
- [0034]  $4 \times 4e =$  리간드의 16개의 전자들
- [0035]  $1 \times 2e =$  Rh-Rh 사이의 1배 결합의 2개의 전자들
- [0036]  $2 \times 9e =$  로듐의 18개의 전자들
- [0037] 그 합은 36이며, 각각의 Rh는 희귀 가스 형태를 가지며, 즉 안정적이다. 또는, 상기 합 36은 리간드가 동일한 다른 금속의 경우에도 도출된다.
- [0038] 6족 금속: 금속-금속-4배 결합, 즉,  $\sigma, 2 \times \pi, 1 \times \delta$ -결합을 가짐
- [0039] 7족 금속: 금속-금속-3배 결합, 즉  $\sigma, 2 \times \pi, 1 \times \delta$ -결합,  $1 \times \delta^*$ 을 가짐
- [0040] 8족 금속: 금속-금속-2배 결합, 즉  $\sigma, 2 \times \pi, 1 \times \delta$ -결합,  $1 \times \delta^*, 1 \times \pi^*$ 을 가짐
- [0041] 9족 금속: 금속-금속-1배 결합, 즉  $\sigma, 2 \times \pi, 1 \times \delta$ -결합,  $1 \times \delta^*, 2 \times \pi^*$ 을 가짐
- [0042] 개별 금속 착물들은 각각 서로간에 또는 매트릭스 물질과 같은 다른 성분과 결합될 수 있음은 자명하다. 공여체-수용체 상호 작용의 결합물 형성 및 분자 크기에 의해 도펀트가 매트릭스에 고정된다.
- [0043] 유기 매트릭스 물질로는 모든 일반적 정공 안내체 매트릭스들이 적합한데, 예를 들면, NPB; 나프다타;
- [0044] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine);
- [0045] N,N'-비스(나프탈렌-2-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-Bis(naphthalen-2-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine);
- [0046] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine);
- [0047] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9'-스피로비플루오렌(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-spirobifluorene);
- [0048] N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9'-스피로비플루오렌(N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-spirobifluorene);
- [0049] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9'-디메틸플루오렌(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-dimethylfluorene);
- [0050] N,N'-비스(3-나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9'-디메틸-플루오렌(N,N'-Bis(3-naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9'-dimethylfluorene);

- [0051] N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐-플루오렌(N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluorene);
- [0052] N,N'-비스(3-나프탈렌-1-일)-N,N'-비스(페닐)-9,9-디페닐-플루오렌(N,N'-Bis(3-naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-diphenyl-fluorene);
- [0053] 2,2',7,7'-테트라키스(N,N-디페닐아미노)-9,9'-스피로비플루오렌(2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-diphenylamino)-9,9'-spirobifluorene);
- [0054] 9,9-비스[4-(N,N-비스-비페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌(9,9-Bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene);
- [0055] 9,9-비스[4-(N,N-비스-나프탈렌-2-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌(9,9-Bis[4-(N,N-bis-naphthalen-2-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene);
- [0056] 9,9-비스[4-(N,N'-비스-나프탈렌-2-일-N,N'-비스-페닐-아미노)-페닐]-9H-플루오렌(9,9-Bis[4-(N,N'-bis-naphthalen-2-yl-N,N'-bis-phenyl-amino)-phenyl]-9H-fluorene);
- [0057] 2,2',7,7'-테트라키스[(N-나프탈레닐(페닐)-아미노)-9,9-스피로비플루오렌(2,2',7,7'-Tetrakis[(N-naphthalenyl(phenyl)-amino)-9,9-spirobifluorene)];
- [0058] N,N'-비스(페난트렌-9-일)-N,N'-비스(페닐)-벤지딘(N,N'-bis(phenanthren-9-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine);
- [0059] 2,7-비스[N,N-비스(9,9-스피로-비플루오렌-2-일)-아미노]-9,9-스피로비플루오렌(2,7-Bis[N,N-bis(9,9-spiro-bifluorene-2-yl)-amino]-9,9-spirobifluorene);
- [0060] 2,2'-비스[N,N-비스(비페닐-4-일)아미노]-9,9-스피로비플루오렌(2,2'-Bis[N,N-bis(biphenyl-4-yl)amino]-9,9-spirobifluorene);
- [0061] 2,2'-비스(N,N-디-페닐-아미노)-9,9-스피로비플루오렌(2,2'-Bis(N,N-di-phenyl-amino)-9,9-spirobifluorene);
- [0062] 프탈로시아닌-구리 착물(Phthalocyanine-Copper complex);
- [0063] 4,4',4''-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4''-Tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino)triphenylamine);
- [0064] 4,4',4''-트리스(N-(2-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4''-Tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine);
- [0065] 4,4',4''-트리스(N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4''-Tris(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine);
- [0066] 4,4',4''-트리스(N,N-디페닐-아미노)트리페닐아민(4,4',4''-Tris(N,N-diphenyl-amino)triphenylamine); 티타늄 옥사이드 프탈로시아닌(Titanium oxide phthalocyanine);
- [0067] 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8,-테트라시아노-퀴노디메탄(2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8,-tetracyano-quinodimethane);
- [0068] 피라지노[2,3-f][1,10]페난트론-2,3-디카르보니트릴(Pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthrolone-2,3-dicarbonitrile);
- [0069] N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)벤지딘(N,N,N',N'-Tetrakis(4-methoxyphenyl)benzidine);
- [0070] 2,7-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌(2,7-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluorene);
- [0071] 2,2'-비스[N,N-비스(4-메톡시-페닐)아미노]-9,9-스피로비플루오렌(2,2'-Bis[N,N-bis(4-methoxy-phenyl)amino]-9,9-spirobifluorene);
- [0072] 1,3-비스(카르바졸-9-일)벤젠(1,3-Bis(carbazol-9-yl)benzene);
- [0073] 1,3,5-트리스(카르바졸-9-일)벤젠(1,3,5-Tris(carbazol-9-yl)benzene);
- [0074] \*4,4',4''-트리스(카르바졸-9-일)트리페닐아민(4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine);

- [0075] 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐(4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl);
- [0076] 4,4'-비스(9-카르바졸일)-2,2'-디메틸-비페닐(4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl);
- [0077] 2,7-비스(카르바졸-9-일)-9,9-디메틸플루오렌(2,7-Bis(carbazol-9-yl)-9,9-dimethylfluorene) 및
- [0078] 2,2',7,7'-테트라키스(카르바졸-9-일)-9,9'-스피로비플루오렌(2,2',7,7'-Tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9'-spirobifluorene)이 있다.
- [0079] 실험을 통해 발견한 전류 제한은, 이제까지 도핑을 위해 적합한 것으로 공지된 물질계 중 어느 것에서도 고찰되지 않았었다. 이러한 견지는 대면적 유기 발광 다이오드를 위해 매우 중요한데, 휘도의 균일화를 야기하기 때문이다. 기판 물질의 입자들 또는 피크들에서 전계 증대는 전류 제한 역할을 하는 층들에 의해 조정되는데, 최대 전류 흐름이 인가된 전계에 더 이상 의존하지 않기 때문이다.
- [0080] 이하, 본 발명은 일부 실험 결과에 의거하여 명확해진다:
- [0081] 도 5를 위한 예:
- [0082] 상기에 기술한 실험과 유사하게, 동시 기화를 통해 PDW-2를 정공 안내체 NPB(=비스-N,N,N',N'-(나프틸-페닐)벤지딘)에 도핑한다. 도 5에 도시된 특성선들은 0%, 1%, 5%, 10% 도핑 및 100% PDW2에 대한 결과이다.
- [0083] 부가적인 띠 그래프는, 550 - 600 nm의 범위를 가진 UV 스펙트럼에서 PDW2에 의한 NPB 도핑도를 도시한다.
- [0084] 도 6의 그래프는 도 5에 대해 상기에 기술된 예에 도시된 층들의 포토루미네스스 스펙트럼을 도시한다. 342 nm의 UV광에 의해 층이 여기되면, NPB층의 형광이 지속적으로 감소한다. 다른 도펀트와 완전히 일치하게, PDW2도 형광을 소거한다.
- [0085] 도 7에 대한 예:
- [0086] ITO(인듐 주석 산화물 = 인듐 도핑된 산화 주석) 전극상에 열 기화를 이용하여 이하의 층들을 차례로 증착시켜, 유기 발광 다이오드를 구성한다(Alq = 알루미늄트리스하이드록시퀴놀리네이트, Lif = 플루오르화리튬).
- [0087] a. 50 nm NPB; 40 nm NPB; 40 nm Alq; 0.7 nm LiF; 200 nm Al(채워진 원)
- [0088] b. 50 nm NPB: PDW-2 [10%]; 40 nm NPB; 40 nm Alq; 0.7 nm LiF; 200 nm Al(빈 원)
- [0089] 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 얻기 위해, 도핑된 정공 주입층을 사용함으로써, I-V-특성선에서 5.77 V의 전압은 5.03 V로 감소한다. 도 7에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 다이오드의 효율은 현저히 개선된다.
- [0090] 공급 전압의 감소로, 1000 cd/m<sup>2</sup>라는 휘도는, 도핑된 정공 주입층을 이용하면 이미 6.18 V일 때, 도핑되지 않은 정공 주입층을 이용하면 비로소 7.10 V일 때 달성된다(도 8).
- [0091] 도 9에 대한 예:
- [0092] 도 5에 대한 예와 유사한 구성을 가진 PDW-2는, 예를 들면 MoO<sub>3</sub> 또는 F<sub>4</sub>TCNQ과 같이 문헌에 공지된 다른 도펀트들이 본 명세서에 도시된 비교군과 마찬가지로 증명하는 바와 유사한 효과를 가진다.
- [0093] 도 10에 대한 예:
- [0094] 나프다타와 같은 다른 정공 안내체들에서 전하 캐리어 밀도는 PDW-2 도펀트에 의해 마찬가지로 증가할 수 있다.
- [0095] 과도적 압전 측정은, 나프다타에 10% PDW-2 도핑 시, 이동도가 거의 일정하게 유지된다는 것을 보여준다. 도 10에 대한 예가 시사하는 바와 같이, 유기 발광 다이오드를 위해 제공되는 전하 캐리어 밀도는 급격하게 상승하며, 이는 유기 발광 다이오드의 특성선에 매우 긍정적으로 작용한다( $\sigma$  = 전도도,  $\mu$  = 이동도,  $n$  = 전하 캐리어 수,  $e$  = 기본 전하(elementary charge)).
- [0096] 도 11에 대한 예:
- [0097] 도 7에 대한 예와 유사하게 구성되며 정공 주입층에 NPB 대신 나프다타를 포함한 발광 다이오드.
- [0098] a. 50 nm 나프다타; 40 nm NPB; 40 nm Alq; 0.7 nm LiF; 200 nm Al(채워진 원)
- [0099] b. 50 nm 나프다타: PDW-2 [10%]; 40 nm NPB; 40 nm Alq; 0.7 nm LiF; 200 nm Al(빈 원)
- [0100] 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 얻기 위해, 도핑된 정공 주입층을 사용함으로써, I-V 특성선에서 전압은 11.6 V에서

8.0 V로 감소한다. 그러므로 상기 다이오드의 효율은 현저히 개선된다(도 11).

[0101] 도 12에 대한 예:

[0102] 공급 전압의 감소에 의해, 1000 cd/m<sup>2</sup>라는 휘도는 도핑된 정공 주입층을 이용하면 이미 10.6 V에서, 도핑되지 않은 정공 주입층을 이용하면 비로소 13.9 V에서 달성된다(도 12).

[0103] 실험을 통해 발견한 전류 제한은, 이제까지 도핑을 위해 적합한 것으로 공지된 물질계 중 어느 것에서도 고찰되지 않았었다. 이러한 견지는, 대면적 유기 발광 다이오드를 위해 매우 중요한데, 휘도의 균일화를 야기하기 때문이다. 기관 물질의 입자들 또는 피크들에서 전계 증대는 전류 제한 역할을 하는 층들에 의해 조정되며, 이는 최대 전류 흐름이 더 이상 인가된 전계에 의존하지 않기 때문이다.

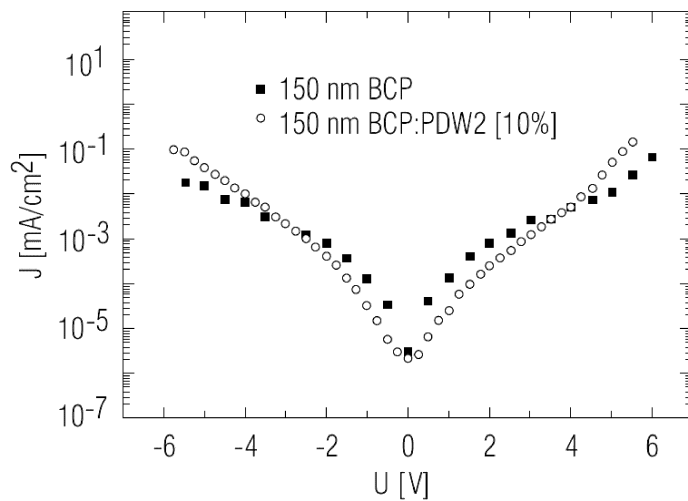
[0104] 본 발명은 사용된 물질이 OLED에 친화적이며 예를 들면 금속-금속 결합을 포함하는 바람직한 2핵성 금속 착물에서, 형식적으로, 분자에서의 전류 수송 시, 전하는 2개의 금속 원자들에 분포하며, 이러한 점이 전체층의 안정성에 기여한다는 것을 특징으로 한다.

[0105] 본 발명은 유기 반도체 매트릭스 물질을 위한 p형 도펀트로서 금속 착물의 이용, 유기 반도체 물질 및 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 본 발명은 루이스산으로 역할하는 금속 착물을 유기 매트릭스 물질에서 p형 도펀트로서 이용하는 것을 개시한다.

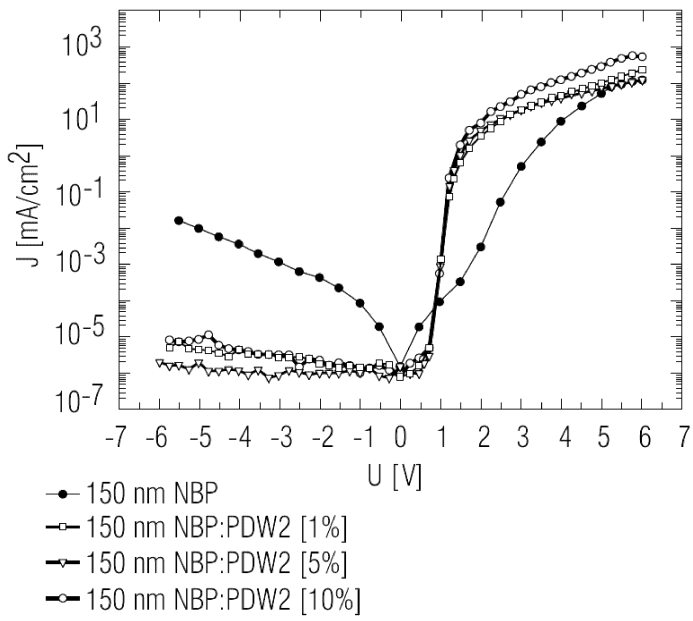
[0106] 본 발명은 실시예들에 의거한 기재에 한정되지 않는다. 오히려, 본 발명은 각각의 새로운 특성 및 특성들의 각각의 조합을 포함하며, 이는 특히 특허 청구 범위에서 특성들의 각 조합을 포괄하고, 비록 이러한 특징 또는 이러한 조합이 그 자체로 명백하게 특허 청구 범위 또는 실시예들에 제공되지 않더라도 그러하다.

## 도면

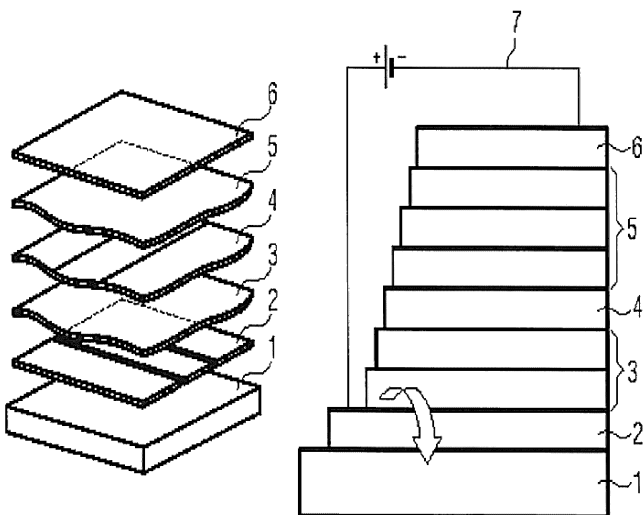
### 도면1



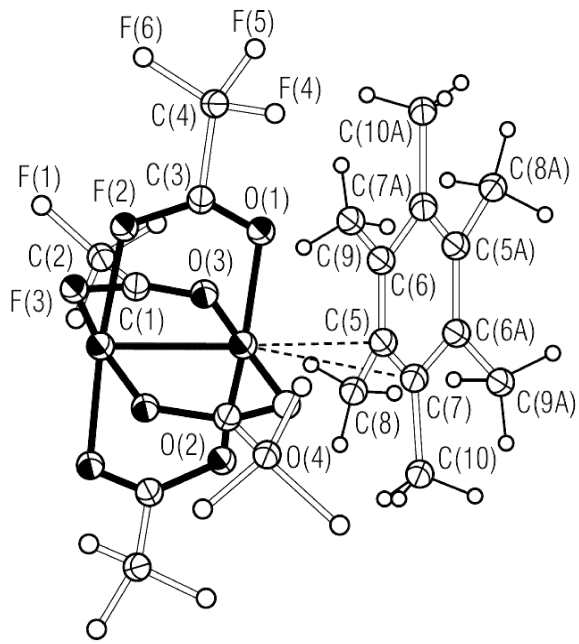
도면2



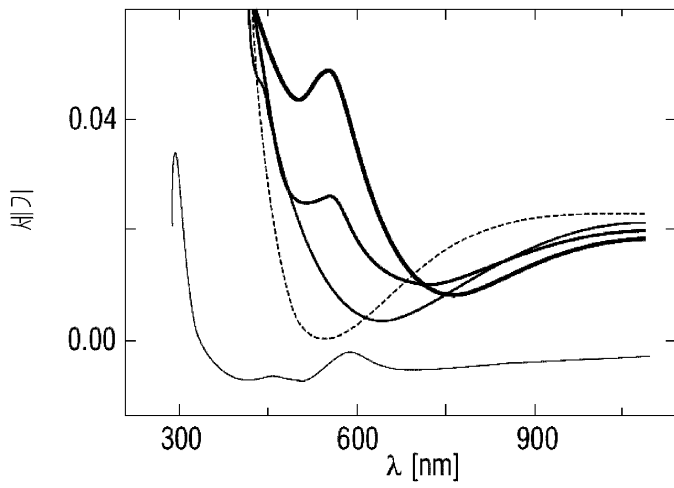
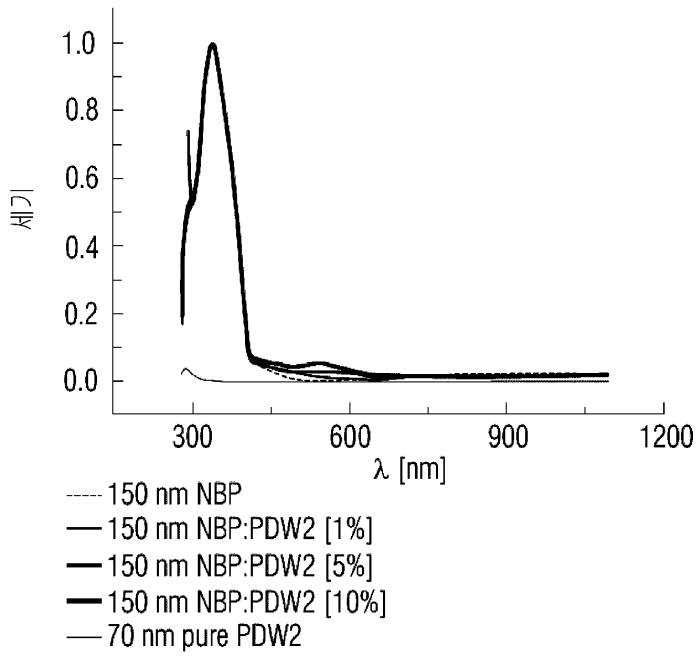
도면3



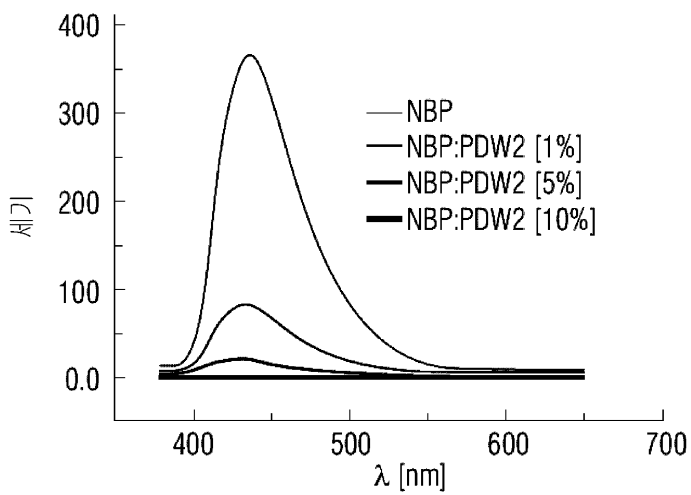
도면4



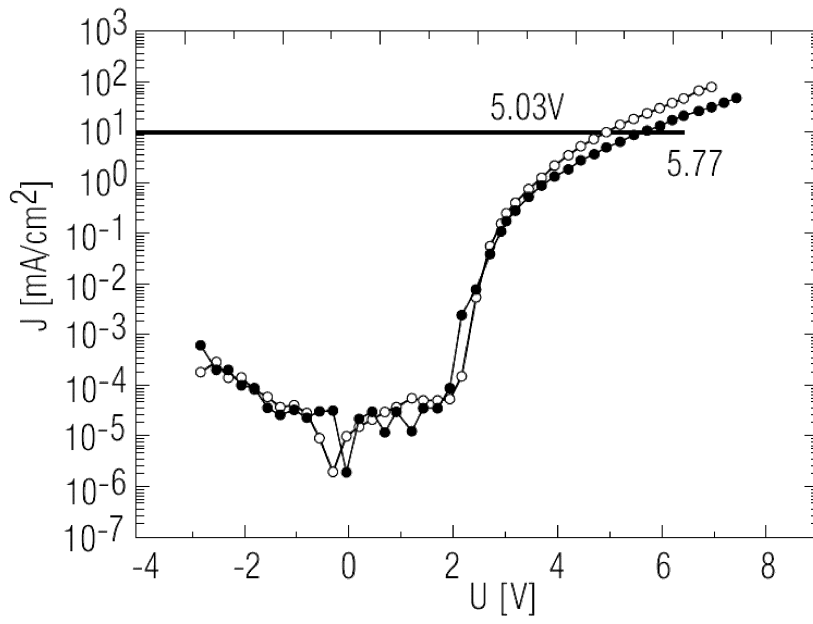
도면5



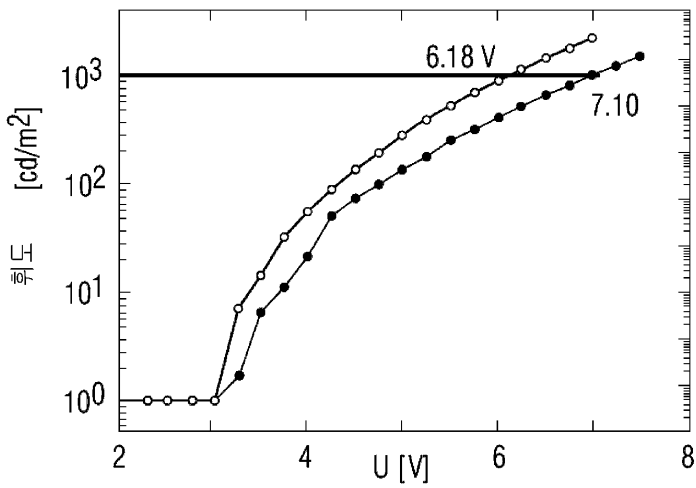
도면6



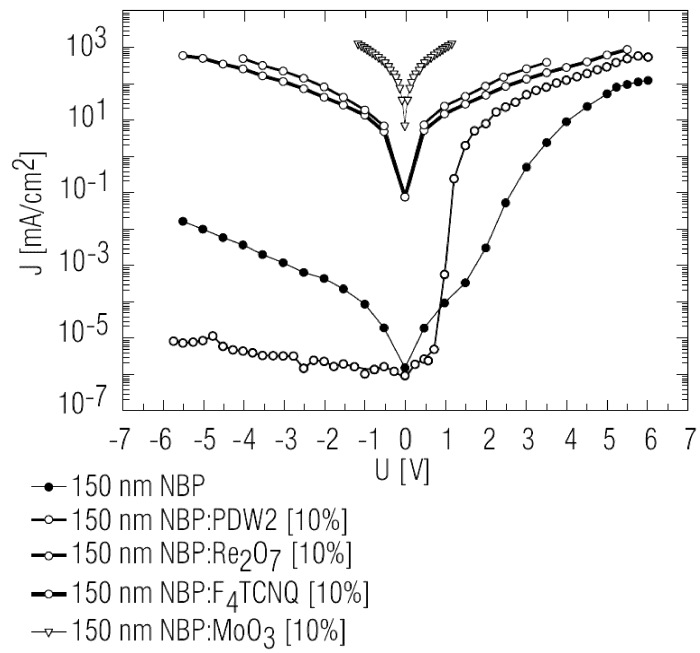
도면7



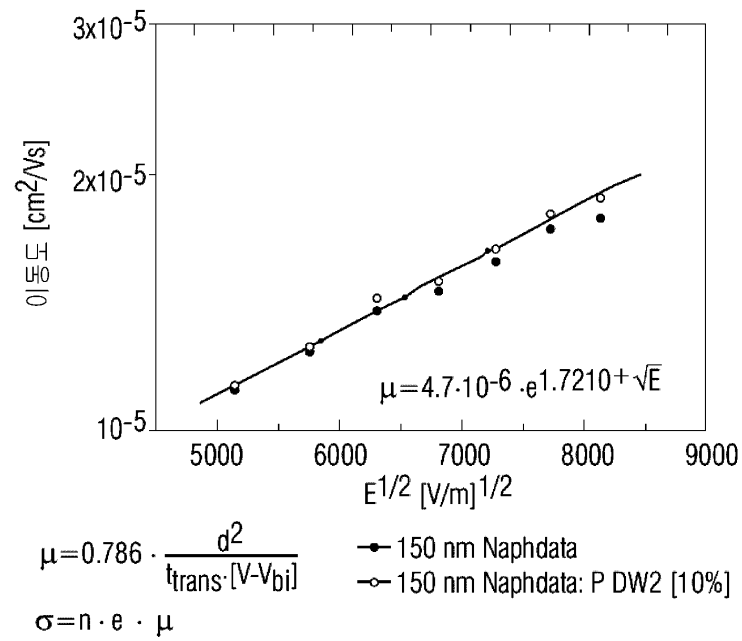
도면8



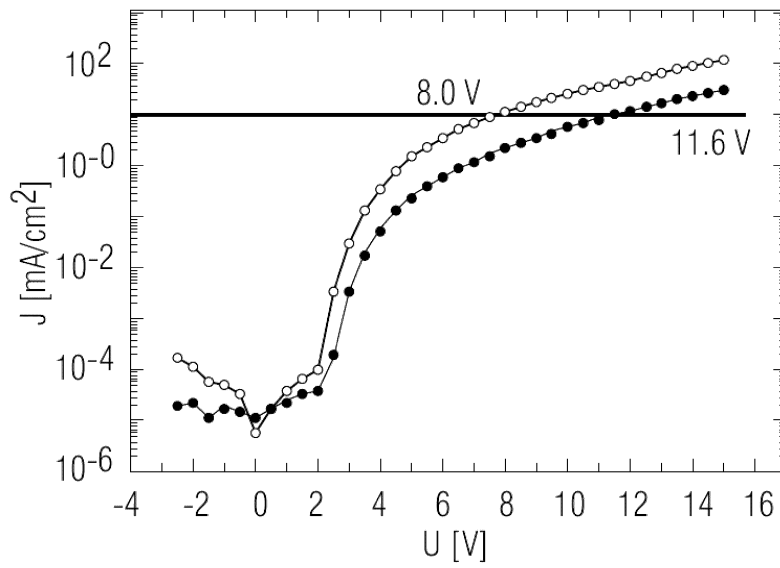
도면9



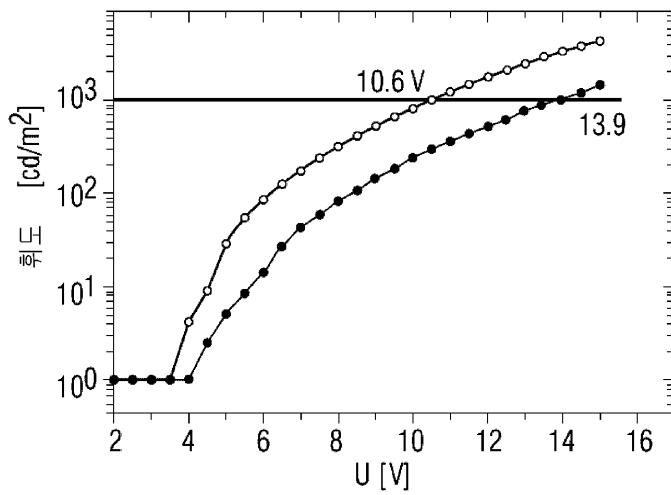
도면10



도면11



도면12



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 명세서

【보정세부항목】 식별번호 <17>

【변경전】

BCB

【변경후】

BCP

专利名称(译)	使用金属络合物作为P型掺杂剂用于有机半导体基质材料，有机半导体材料和有机发光二极管		
公开(公告)号	<a href="#">KR101691780B1</a>	公开(公告)日	2017-01-09
申请号	KR1020167018569	申请日	2008-06-18
[标]申请(专利权)人(译)	欧司朗OLED股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗LED geem 5 BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗LED geem 5 BEHA		
[标]发明人	SCHMID GUNTER 슈미드귄터 KRAUSE RALF 크라우세랄프		
发明人	슈미드,귄터 크라우세,랄프		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/002 H01L51/0084 H01L51/5052		
代理人(译)	Gimtaehong Gimjinhoe		
优先权	102007028238 2007-06-20 DE		
其他公开文献	KR1020160088940A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

本发明涉及二铈金属配合物作为P型掺杂剂用于有机半导体基质材料，有机半导体材料和有机发光二极管的用途。本发明公开了在有机基质材料中用作路易斯酸作为P型掺杂剂的金属配合物的用途。

