



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0044822
 (43) 공개일자 2018년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01L 51/0072 (2013.01)
H01L 27/32 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0137279
 (22) 출원일자 2017년10월23일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 16195374.0 2016년10월24일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
노발레드 게엠베하
 독일 드레스덴 타츠베르크 49 (우: 01307)
삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
로데 카르스텐
 독일 01326 드레스덴 필니처 란드슈트라세 184
파비츨 도마고이
 독일 01279 드레스덴 살츠부르거 스트라세 11
 (뒤틀면에 계속)
 (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **전기적 N-도판트 및 전자 수송 매트릭스를 포함하는 유기 반도체성 물질, 및 이러한 반도체성 물질을 포함하는 전자 장치**

(57) 요약

본 발명은 유기 반도체성 물질, 및 이러한 반도체성 물질을 포함하는 전자 장치, 특히 전계발광 장치, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)에 관한 것이며, 여기서, 반도체성 물질은 제1 전자 수송 매트릭스 화합물 및 전기적 n-도판트를 포함하고; 본 발명은 또한, 전기 장치 및/또는 전계발광 장치를 포함하는 장치, 특히 디스플레이 장치, 특히 OLED를 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/5072 (2013.01)

(72) 발명자

가니에 제롬

독일 01097 드레스덴 퀴닝스트라쎄 3

얀커스 뷔진타스

독일 01099 드레스덴 퀴닝스브루커 스트라쎄 63

김형선

대한민국 16678 수원시 영통구 삼성로 130 씨/오
삼성에스디아이 주식회사

김병구

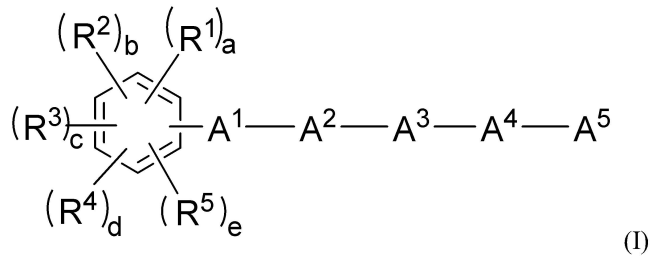
대한민국 16678 수원시 영통구 삼성로 130 씨/오
삼성에스디아이 주식회사

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 전자 수송 매트릭스 및 하나 이상의 전기적 n-도판트를 포함하는 유기 반도체성 물질로서, 상기 전자 수송 매트릭스는 화학식 I에 따른 하나 이상의 제1 매트릭스 화합물을 포함하고:



상기 화학식 I에서,

A^1 , A^2 , A^3 및 A^4 는 독립적으로, 단일 결합, 비치환된 또는 치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴렌 및 비치환된 또는 치환된 C_1 내지 C_{30} 헤테로아릴렌으로부터 선택되며;

A^5 는 비치환된 또는 치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴기 및/또는 비치환된 또는 치환된 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기로부터 선택되며;

R^1 내지 R^5 는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기이고;

a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$ 이며;

식 (I)에서, 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는

(i) 중수소,

(ii) 할로젠,

(iii) C_2 내지 C_{60} 3차 아미노기, 여기서, 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C_2 내지 C_{60} 3차 아미노기의 질소 원자는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,

(iv) C_2 내지 C_{60} 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로젠화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C_1 내지 C_{30} 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,

(v) C_1 내지 C_{22} 실릴기,

(vi) C_1 내지 C_{30} 알킬기,

(vii) C_1 내지 C_{10} 알킬실릴기,

(viii) C_6 내지 C_{22} 아릴실릴기,

(ix) C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기,

(x) C_2 내지 C_{30} 헤테로사이클로알킬기,

- (xi) C₆ 내지 C₃₀ 아릴기,
 - (xii) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기,
 - (xiii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,
 - (xiv) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,
 - (xv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는
 - (xvi) 시아노기
- 로 대체되는, 유기 반도체성 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

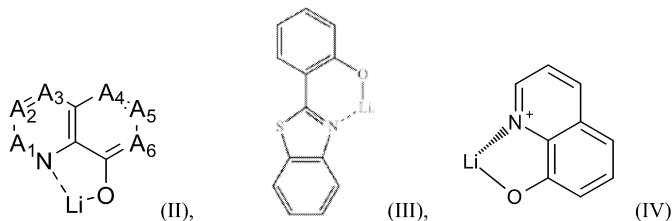
상기 전기적 n-도판트가 원소 금속, 금속염, 금속 착화합물 및 유기 라디칼로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전기적 n-도판트가 알칼리 금속염 및 알칼리 금속 착화합물; 바람직하게는 리튬염 및 리튬 유기 착화합물; 보다 바람직하게는 리튬 할라이드 및 리튬 유기 킬레이트; 보다 더 바람직하게는 리튬 플루오라이드, 리튬 퀴놀리놀레이트, 리튬 보레이트, 리튬 페놀레이트, 리튬 피리디놀레이트 또는 시프 염기 리간드(Schiff base ligand)와의 리튬 착화합물로부터 선택되며; 가장 바람직하게는,

- 리튬 퀴놀리놀레이트 착화합물이 식 II, 식 III 또는 식 IV를 가지며;



식 II, 식 III 또는 식 IV에서,

A₁ 내지 A₆은 동일하거나, 또는 독립적으로 CH, CR, N, O로부터 선택되며;

R은 동일하거나, 또는 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고; 보다 바람직하게는 A₁ 내지 A₆은 CH임;

- 보레이트-기반 유기 리간드가 테트라(1H-피라졸-1-일)보레이트이며;
- 페놀레이트가 2-(피리딘-2-일)페놀레이트, 2-(다이페닐포스포릴)페놀레이트, 이미다졸 페놀레이트, 2-(피리딘-2-일)페놀레이트 또는 2-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페놀레이트이며;
- 피리디놀레이트가 2-(다이페닐포스포릴)피리딘-3-올레이트이고,
- 리튬 시프 염기가 구조 100, 구조 101, 구조 102 또는 구조 103을 가지는 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질;

a 내지 e가 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$ 이며;

L이 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아릴렌기, 또는 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴렌기이고;

ET가 비치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아릴 또는 C₅ 내지 C₄₀ 헤테로아릴기; 또는 치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아릴 또는 C₅ 내지 C₄₀ 헤테로아릴기이며,

식 (Ia)에서, 치환된 기에서, 하나 이상의 수소가

(i) 중수소,

(ii) 할로겐,

(iii) C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기, 여기서, C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,

(iv) C₂ 내지 C₆₀ 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로겐화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C₁ 내지 C₃₀ 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,

(v) C₁ 내지 C₂₂ 실릴기,

(vi) C₁ 내지 C₃₀ 알킬기,

(vii) C₁ 내지 C₁₀ 알킬실릴기,

(viii) C₆ 내지 C₂₂ 아릴실릴기,

(ix) C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기,

(x) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로사이클로알킬기,

(xi) C₆ 내지 C₃₀ 아릴기,

(xii) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기,

(xiii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,

(xiv) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,

(xv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는

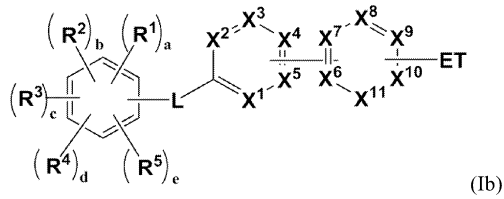
(xvi) 시아노기

로 대체되는 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 매트릭스 화합물이 화학식 (Ib)에 따른 화합물이며:



상기 화학식 (Ib)에서:

X^1 내지 X^{11} 이 독립적으로, N, C 또는 CR^a 이며;

R^a 가 독립적으로, 수소, 중수소, C_1 내지 C_{30} 알킬기, C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기, C_6 내지 C_{30} 아릴기, C_6 내지 C_{30} 다이아릴아민기, C_1 내지 C_{30} 알콕시기, C_3 내지 C_{21} 실릴기, C_3 내지 C_{21} 실릴옥시기, C_1 내지 C_{30} 알킬티올기, C_6 내지 C_{30} 아릴티올기, 할로젠, C_1 내지 C_{30} 할로젠화된 하이드로카르빌기, 시아노기이며;

R^1 내지 R^5 가 독립적으로 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기이며;

a 내지 e가 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$ 이며,

L이 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴렌기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴렌기 이고,

ET가 비치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기, 또는 치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기이며;

식 (Ib)에서, 치환된 기에서, 하나 이상의 수소가

- (i) 중수소,
- (ii) 할로젠,
- (iii) C_1 내지 C_{60} 3차 아미노기, 여기서, C_2 내지 C_{60} 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함; C_2 내지 C_{60} 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로젠화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C_1 내지 C_{30} 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,
- (iv) C_1 내지 C_{22} 실릴기,
- (v) C_1 내지 C_{30} 알킬기,
- (vi) C_1 내지 C_{10} 알킬실릴기,
- (vii) C_6 내지 C_{22} 아릴실릴기,
- (viii) C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기,
- (ix) C_2 내지 C_{30} 헤테로사이클로알킬기,
- (x) C_6 내지 C_{30} 아릴기,
- (xi) C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기,

- (xii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,
 - (xiii) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,
 - (xiv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는
 - (xv) 시아노기
- 로 대체되는 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
ET 기가 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기인 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
ET 기가 하나 이상의 N을 포함하되, 단, 상기 ET 기가 카르바졸릴기가 아닌 것을 특징으로 하는, 유기 반도체성 물질.

청구항 12

제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 유기 반도체성 물질의 층을 포함하는 전자 장치.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 반도체성 물질의 층이 전하 주입층, 전하 수송층 또는 전하 발생층인 것을 특징으로 하는, 전자 장치.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,
상기 전자 장치가 전계발광 장치, 바람직하게는 유기 발광 다이오드인 것을 특징으로 하는, 전자 장치.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 전자 장치를 포함하는 디스플레이 장치로서,
바람직하게는 상기 디스플레이 장치가 제14항에 따른 유기 발광 다이오드를 포함하는, 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 반도체성 물질, 및 이러한 반도체성 물질을 포함하는 전자 장치, 특히 전계발광 장치, 특히 유기 발광 다이오드(OLED)에 관한 것이며, 여기서, 반도체성 물질은 제1 전자 수송 매트릭스 화합물 및 전기적 n-도판트를 포함하고; 본 발명은 또한, 전기 장치 및/또는 전계발광 장치를 포함하는 장치, 특히 디스플레이 장치, 특히 OLED를 포함하는 디스플레이 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 자발광 소자(self-emitting device)로서, 넓은 시야각, 우수한 콘트라스트, 빠른 응답, 높은 밝기(brightness), 우수한 구동 전압 특성 및 색 재현성을 가진다. 일반적인 OLED는 기판 상에 순차적으로 적층된 애노드, 정공 수송층 HTL, 발광층 EML, 전자 수송층 ETL 및 캐소드를 포함한다. 이와 관련하여, HTL, EML 및 ETL은 유기 화합물로 형성된 박막이다.

[0003] 애노드 및 캐소드에 전압이 인가되면, 애노드로부터 주입되는 정공이 HTL을 통해 EML로 이동하고 캐소드로부터 주입되는 전자는 ETL을 거쳐 EML로 이동한다. 정공과 전자는 EML에서 재결합하여 엑시톤을 생성한다. 엑시톤이 여기 상태에서 기저 상태로 떨어질 때, 빛이 방출된다. 밝기/휘도가 높은 한편 작동 전압이 가능한 한 낮고, 정공 및 전자의 주입 및 흐름이 균형을 이루어, 상술한 구조를 갖는 OLED가 우수한 효율 및/또는 긴 수명을 갖는 목적을 가진, 개선된 물질의 개발이 계속해서 요망되고 있다.

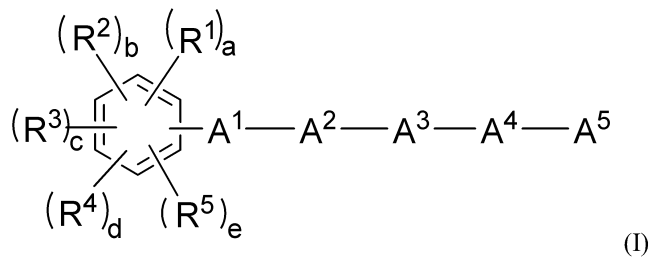
[0004] 낮은 작동 전압 및 높은 전류 밀도/휘도를 달성하기 위한 잘 구축된 방법들 중 하나는 전하 주입/전하 수송층에서의 전기적 p-도핑 및/또는 n-도핑이고, 특히 높은 전하 운반체(charge carrier) 농도를 가진 도핑된 층을 발생시키는 산화환원 도핑이다. 이전의 출원 PCT-KR2015-012551에서, 본 출원의 저자들 중 일부는, 벌키(bulky) 방향족 기를 적절하게 디자인된 전자 수송 단위와 조합하는 새로운 전자 수송 매트릭스 화합물을 개발하였으며, OLED 장치의 전기적으로 비도핑된(undoped) 층에서 해당 발명의 전자 수송 매트릭스 화합물을 성공적으로 입증하였다. 장치의 성능을 더 증가시킬 수 있기 위해, 본 발명은 산화환원-도핑된 반도체성 물질에서 해당 발명의 전자 수송 화합물을 실시하고, 예를 들어 OLED에서의 전자 수송층으로서 전자 장치에서 해당 발명의 반도체성 물질을 추가로 실시한다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 양태는 특히 상부 및/또는 하부 방출 유기 발광 다이오드(OLED)에서, 효율, 예컨대 외부 양자 효율 EQE를 증가시키며 낮은 작동 전압 및 긴 수명을 달성하기 위한, 발광층 및 2개 이상의 전극들을 포함하는 전자 장치, 특히 발광 장치용 유기 반도체성 물질을 제공한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 양태는 반도체성 물질을 포함하는 전자 장치, 특히 전계발광 장치를 제공한다. 본 발명의 보다 다른 양태는 전계발광 장치를 포함하는 디스플레이 장치를 제공한다.

[0007] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하나 이상의 전자 수송 매트릭스 및 하나 이상의 전기적 n-도판트를 포함하는 유기 반도체성 물질을 제공하며, 여기서, 상기 전자 수송 매트릭스는 화학식 I에 따른 하나 이상의 제1 매트릭스 화합물을 포함한다:



[0008]
[0009] 상기 식 (I)에서,

[0010] A¹, A², A³ 및 A⁴는 독립적으로, 단일 결합, 비치환된 또는 치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아릴렌 및 비치환된 또는 치환된 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로아릴렌으로부터 선택되며;

[0011] A⁵는 비치환된 또는 치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아릴기 및/또는 비치환된 또는 치환된 C₂ 내지 C₄₀ 헤테로아릴기로부터 선택되며;

[0012] R¹ 내지 R⁵는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기로부터 선택되고;

[0013] a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, 4 ≤ a+b+c+d+e ≤ 5이고;

[0014] 식 (I)에서, 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는

- [0015] (i) 중수소,
- [0016] (ii) 할로젠,

[0017] (iii) C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기, 여기서, 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C₁ 내지 C₃₀ 하

이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,

[0018] (iv) C₂ 내지 C₆₀ 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로겐화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C₁ 내지 C₃₀ 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,

[0019] (v) C₁ 내지 C₂₂ 실릴기,

[0020] (vi) C₁ 내지 C₃₀ 알킬기,

[0021] (vii) C₁ 내지 C₁₀ 알킬실릴기,

[0022] (viii) C₆ 내지 C₂₂ 아릴실릴기,

[0023] (ix) C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기,

[0024] (x) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로사이클로알킬기,

[0025] (xi) C₆ 내지 C₃₀ 아릴기,

[0026] (xii) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기,

[0027] (xiii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,

[0028] (xiv) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,

[0029] (xv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는

[0030] (xvi) 시아노기

[0031] 로 대체된다.

[0032] 본 명세서에서, "A¹, A², A³ 및 A⁴는 독립적으로 단일 결합으로부터 선택된다"는 것은, "A¹, A², A³ 및 A⁴"가 단일 결합인 것으로 선택되는 경우, "A¹, A², A³ 및 A⁴"가 함께 하나의 단일 결합을 형성함을 의미한다.

[0033] 본 명세서에서 "A¹, A², A³ 및 A⁴는 독립적으로 단일 결합으로부터 선택된다"는 것은, 이의 2개 이상의 직접적으로 연결된 구성원들, 예를 들어 "A¹, A²"가 단일 결합인 것으로 선택되는 경우, 이들 연결된 구성원들이 함께 하나의 단일 결합을 형성함을 의미한다.

[0034] 본 명세서에서 "A¹, A², A³ 및 A⁴는 독립적으로 단일 결합으로부터 선택된다"는 것은, 이의 3개 이상의 직접적으로 연결된 구성원들, 예를 들어 "A², A³, A⁴"가 단일 결합인 것으로 선택되는 경우, 이들 직접적으로 연결된 구성원들이 함께 하나의 단일 결합을 형성함을 의미한다.

[0035] 본 명세서에서 용어 "여기서, 치환된 기에서, 하나 이상의 수소가 ~로 대체된다"는 것은, 다르게 언급되지 않는 한, A¹, A², A³, A³ 및 A⁵; R¹ 내지 R⁵; Ar¹; L; 및 ET에 관한 것이다.

[0036] 본 명세서에서, 정의가 다르게 제공되지 않는 경우, "치환된"은 중수소, C₁ 내지 C₁₂ 알킬 및 C₁ 내지 C₁₂ 알콕시로 치환된 것을 지칭한다.

[0037] 본 명세서에서, 정의가 다르게 제공되지 않는 경우, "알킬기"는 포화된 지방족 탄화수소 기를 지칭한다. 알킬기는 C₁ 내지 C₁₂ 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로는, 알킬기는 C₁ 내지 C₁₀ 알킬기 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬기일 수 있다. 예를 들어, C₁ 내지 C₄ 알킬기는 알킬 사슬에 1개 내지 4개의 탄소를 포함하고, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 및 t-부틸로부터 선택될 수 있다.

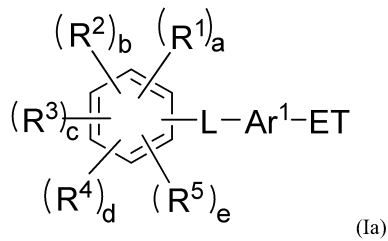
[0038] 알킬기의 구체적인 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥

실기 동일 수 있다.

- [0039] 용어 "사이클로알킬"은 상응하는 사이클로알칸에 포함된 고리 원자로부터 1개의 수소 원자의 형식적인 제거(formal abstraction)에 의해 사이클로알칸으로부터 유래되는 포화된 하이드로카르빌기를 지칭한다. 사이클로알킬기의 예는 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 메틸사이클로헥실기, 아다만틸기 동일 수 있다.
- [0040] 본 명세서에서, "아릴기"는 상응하는 방향족 탄화수소에서 방향족 고리로부터 하나의 수소 원자를 형식적으로 제거함으로써 형성될 수 있는 하이드로카르빌기를 지칭한다. 방향족 탄화수소는, 하나 이상의 방향족 고리 또는 방향족 고리 시스템을 함유하는 탄화수소를 지칭한다. 방향족 고리 또는 방향족 고리 시스템은 공유 결합된 탄소 원자의 평면형 고리(planar ring) 또는 고리 시스템을 지칭하며, 여기서, 상기 평면형 고리 또는 고리 시스템은 휘켈 규칙(Huckel's rule)을 충족시키는 비편재화된 전자의 컨주게이트된 시스템을 포함한다. 아릴기의 예로는, 모노사이클릭기, 예컨대 페닐 또는 톨릴, 단일 결합에 의해 연결된 더 많은 방향족 고리를 포함하는 폴리사이클릭기, 예컨대 비페닐릴, 및 융합된 고리를 포함하는 폴리사이클릭기, 예컨대 나트필 또는 플루오렌-2-일 등이 있다.
- [0041] 유사하게는, 헤테로아릴 하에, 이는, 하나 이상의 이러한 고리를 포함하는 화합물에서 헤테로사이클릭 방향족 고리로부터 하나의 고리 수소의 형식적인 제거에 의해 유래된 기인 것으로 이해된다.
- [0042] 헤테로사이클로알킬 하에, 이는 하나 이상의 이러한 고리를 포함하는 화합물에서 포화된 헤테로사이클릭 고리로부터 1개의 고리 수소의 형식적인 제거에 의해 유래된 기인 것으로 이해된다.
- [0043] 용어 "헤테로"는, 공유 결합된 탄소 원자에 의해 형성될 수 있는 구조에서 하나 이상의 탄소 원자가 또 다른 다가가 원자로 대체되는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 헤테로원자는 B, Si, N, P, O, S; 보다 바람직하게는 N, P, O, S로부터 선택된다.
- [0044] 본 명세서에서, 단일 결합은 직접 결합을 지칭한다.
- [0045] 본 발명의 맥락에서, "상이한"은, 화합물들이 동일한 화학 구조를 갖지 않음을 의미한다.
- [0046] 용어 "~이 없는", "함유하지 않는다", "포함하지 않는다"는, 증착 전에 화합물에 존재할 수 있는 불순물을 배제하지 않는다. 불순물은 본 발명에 의해 달성되는 목적에 관하여 기술적 효과를 갖지 않는다.
- [0047] 용어 "개재되어 접촉하는"은, 중간에 있는 층이 2개의 인접한 층들과 직접 접촉해 있는 3개 층들의 배치를 지칭한다.
- [0048] 명세서에서, 정공 특징은, 전기장이 적용되는 경우 전자를 공여하여 정공을 형성하는 능력을 지칭하고, 애노드에서 형성된 정공은 발광층 내에 쉽게 주입되고 최고 점유 분자 오비탈(HOMO; highest occupied molecular orbital) 수준에 따라 전도성 특징으로 인해 발광층에서 수송될 수 있다.
- [0049] 또한, 전자 특징은, 전기장이 적용되는 경우 전자를 수용하는 능력을 지칭하고, 캐소드에 형성된 전자는 발광층 내에 쉽게 주입되고 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO) 수준에 따라 전도성 특징으로 인해 발광층에서 수송될 수 있다.
- [0050] **유리한 효과**
- [0051] 놀랍게도, 본 발명에 따른 반도체성 물질은 다양한 양태들에서, 특히 전압 및/또는 효율의 측면에서 당업계에 알려진 유기 전계발광 장치를 능가하여 우수한 장치를 가능하게 함으로써 본 발명의 기저를 이루는 문제점을 해결하는 것으로 확인되었다. 이들 파라미터는 모바일 장치, 예를 들어 모바일 디스플레이 장치의 고효율, 및 이로써 증가된 배터리 수명에 중요하다.
- [0052] 본 발명자들은 놀랍게도, 특히 양호한 성능이, 본 발명에 따른 유기 반도체성 물질을 형광 청색 장치에서 전자 수송층으로서 사용하는 경우 달성될 수 있음을 확인하였다.
- [0053] 본원에서 바람직한 것으로 언급된 특정한 배치가 특히 유리한 것으로 확인되었다.
- [0054] 나아가, 고효율 및/또는 긴 수명을 가진 유기 전계발광 장치가 실현될 수 있다.
- [0055] 이하, 유기 반도체성 물질, 및 이를 포함하는 장치가 기재되어 있다.
- [0056] 제1 전자 수송 매트릭스 화합물

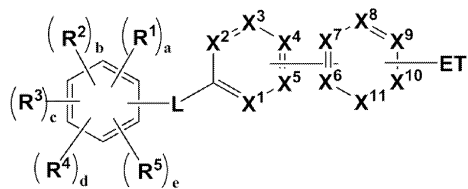
[0057] 방출층 외부에서 본 발명의 장치에 포함된 다른 화합물과 유사하게, 제1 전자 수송 매트릭스 화합물은 전계발광 장치, 예를 들어 OLED의 작동 조건 하에 광을 방출할 수 없다.

[0058] 추가의 구현예에 따르면, 제1 매트릭스 화합물은 식 (Ia)에 따른 화합물이다:



- [0059] 상기 식 (Ia)에서,
- [0060] Ar¹은 C₆ 내지 C₁₂ 아릴렌 및 C₁ 내지 C₁₁ 헤테로아릴렌으로부터 선택되며;
- [0062] R¹ 내지 R⁵는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기이며;
- [0063] a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, 4 ≤ a+b+c+d+e ≤ 5이며;
- [0064] L은 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아릴렌기, 또는 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴렌기이고;
- [0065] ET는 비치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아릴, 비치환된 C₅ 내지 C₄₀ 헤테로아릴기, 치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아릴 또는 치환된 C₅ 내지 C₄₀ 헤테로아릴기이고;
- [0066] 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는
- [0067] (i) 중수소,
- [0068] (ii) 할로겐,
- [0069] (iii) C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기, 여기서, C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,
- [0070] (iv) C₂ 내지 C₆₀ 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로겐화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C₁ 내지 C₃₀ 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,
- [0071] (v) C₁ 내지 C₂₂ 실릴기,
- [0072] (vi) C₁ 내지 C₃₀ 알킬기,
- [0073] (vii) C₁ 내지 C₁₀ 알킬실릴기,
- [0074] (viii) C₆ 내지 C₂₂ 아릴실릴기,
- [0075] (ix) C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기,
- [0076] (x) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로사이클로알킬기,
- [0077] (xi) C₆ 내지 C₃₀ 아릴기,
- [0078] (xii) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기,

- [0079] (xiii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,
- [0080] (xiv) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,
- [0081] (xv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는
- [0082] (xvi) 시아노기
- [0083] 로 대체된다.
- [0084] 일 구현예에서, ET 기는 카르바졸릴기가 아니다.
- [0085] 식 (Ia)는 식 I의 정의에 속하며, 여기서, A¹ 및 A²는 단일 결합이며; A³ = L; A⁴ = Ar¹ 및 A⁵ = ET이다.
- [0086] 추가의 구현예에 따르면, 식 (Ia)에서:
- [0087] R¹ 내지 R⁵는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C₅ 내지 C₉ 헤테로아릴기이며;
- [0088] a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, 4 ≤ a+b+c+d+e ≤ 5이며;
- [0089] L은 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₂ 아릴렌기, 또는 치환된 또는 비치환된 C₅ 내지 C₉ 헤테로아릴렌기이며;
- [0090] ET는 비치환된 C₆ 내지 C₁₈ 아릴 또는 비치환된 C₅ 내지 C₂₀ 헤테로아릴기 또는 치환된 C₆ 내지 C₁₈ 아릴 또는 치환된 C₅ 내지 C₂₀ 헤테로아릴기이고;
- [0091] 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는
- [0092] (i) 중수소,
- [0093] (ii) C₁ 내지 C₁₂ 알킬기,
- [0094] (iii) C₆ 내지 C₁₂ 아릴기,
- [0095] (iv) C₅ 내지 C₉ 헤테로아릴기, 또는
- [0096] (v) C₁ 내지 C₁₂ 알콕시기
- [0097] 로 대체된다.
- [0098] 일 구현예에서, ET 기는 카르바졸릴기가 아니다.
- [0099] 추가의 구현예에 따르면, Ar¹은 페닐 또는 비페닐릴이고, L은 단일 결합이다.
- [0100] 추가의 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층 화합물은 식 (Ib)에 따른 화합물이다:

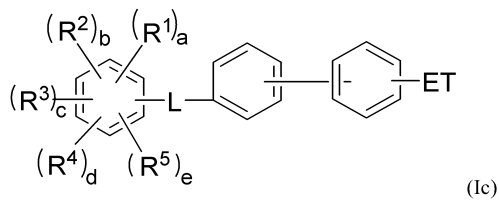


- [0101] 상기 식 Ib에서:
- [0102] X¹ 내지 X¹¹은 독립적으로, N, C, 또는 CR^a이며;
- [0103] R^a는 독립적으로, 수소, 중수소, C₁ 내지 C₃₀ 알킬기, C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기, C₆ 내지 C₃₀ 아릴기, C₆ 내지 C₃₀ 다이아릴아민기, C₁ 내지 C₃₀ 알콕시기, C₃ 내지 C₂₁ 실릴기, C₃ 내지 C₂₁ 실릴옥시기, C₁ 내지 C₃₀ 알킬티올기,

C₆ 내지 C₃₀ 아틸티올기, 할로젠, C₁ 내지 C₃₀ 할로젠화된 하이드로카르빌기, 시아노기이며;

- [0105] R¹ 내지 R⁵는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아틸기, 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아틸기이며;
- [0106] a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, 4 ≤ a+b+c+d+e ≤ 5이며;
- [0107] L은 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₃₀ 아틸렌기, 치환된 또는 비치환된 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아틸렌기이고;
- [0108] ET는 비치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아틸 또는 비치환된 C₂ 내지 C₄₀ 헤테로아틸기, 또는 치환된 C₆ 내지 C₄₀ 아틸 또는 치환된 C₂ 내지 C₄₀ 헤테로아틸기이고;
- [0109] 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는
- [0110] (i) 중수소,
- [0111] (ii) 할로젠,
- [0112] (iii) C₁ 내지 C₆₀ 3차 아미노기, 여기서, C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,
- [0113] (iv) C₂ 내지 C₆₀ 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로젠화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C₁ 내지 C₃₀ 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,
- [0114] (v) C₁ 내지 C₂₂ 실릴기,
- [0115] (vi) C₁ 내지 C₃₀ 알킬기,
- [0116] (vii) C₁ 내지 C₁₀ 알킬실릴기,
- [0117] (viii) C₆ 내지 C₂₂ 아틸실릴기,
- [0118] (ix) C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기,
- [0119] (x) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로사이클로알킬기,
- [0120] (xi) C₆ 내지 C₃₀ 아틸기,
- [0121] (xii) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아틸기,
- [0122] (xiii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,
- [0123] (xiv) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,
- [0124] (xv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는
- [0125] (xvi) 시아노기
- [0126] 로 대체된다.
- [0127] 바람직하게는, R^a는 독립적으로, 수소, 중수소, C₁ 내지 C₃₀ 알킬기, C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기, C₆ 내지 C₃₀ 아틸기 또는 C₁ 내지 C₃₀ 알콕시기로부터 선택된다. 일 구현예에서, ET 기는 카르바졸릴기가 아니다.

[0128] 추가의 구현예에 따르면, 제1 전자 수송 화합물은 식 (Ic)에 따른 화합물이다:



[0129]

[0130] 상기 식 Ic에서:

[0131] R^1 내지 R^5 는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기이며;

[0132] a 내지 e는 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$ 이며,

[0133] L은 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴렌기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴렌기이고,

[0134] ET는 비치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 비치환된 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기, 또는 치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 치환된 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기이고;

[0135] 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는

[0136] (i) 중수소,

[0137] (ii) 할로젠,

[0138] (iii) C_1 내지 C_{60} 3차 아미노기, 여기서, C_2 내지 C_{60} 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,

[0139] (iv) C_2 내지 C_{60} 포스핀 옥사이드기, 여기서, 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 하이드로카르빌, 할로겐화된 하이드로카르빌 및 하이드로카르빌옥시로부터 독립적으로 선택된 2개의 C_1 내지 C_{30} 기로 치환되거나, 또는 포스핀 옥사이드기의 인 원자는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,

[0140] (v) C_1 내지 C_{22} 실릴기,

[0141] (vi) C_1 내지 C_{30} 알킬기,

[0142] (vii) C_1 내지 C_{10} 알킬실릴기,

[0143] (viii) C_6 내지 C_{22} 아릴실릴기,

[0144] (ix) C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기,

[0145] (x) C_2 내지 C_{30} 헤테로사이클로알킬기,

[0146] (xi) C_6 내지 C_{30} 아릴기,

[0147] (xii) C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기,

[0148] (xiii) C_1 내지 C_{20} 알콕시기,

[0149] (xiv) C_1 내지 C_{30} 퍼플루오로-하이드로카르빌기,

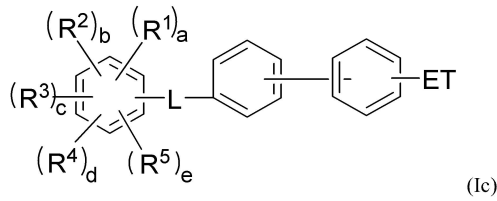
[0150] (xv) C_1 내지 C_{10} 트리플루오로알킬기, 또는

[0151] (xvi) 시아노기

[0152] 로 대체된다.

[0153] 일 구현예에서, ET 기는 카르바졸릴기가 아니다.

[0154] 추가의 구현예에 따르면, 식 (Ic)에서:



[0155]

[0156] R^1 내지 R^5 는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기이며;

[0157] a 내지 d는 1이며;

[0158] e는 0이고;

[0159] L은 단일 결합, 치환된 또는 비치환된 C_6 내지 C_{30} 아릴렌기, 치환된 또는 비치환된 C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴렌기이고,

[0160] ET는 비치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 비치환된 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기, 또는 치환된 C_6 내지 C_{40} 아릴 또는 치환된 C_2 내지 C_{40} 헤테로아릴기이며;

[0161] 치환된 기에서, 하나 이상의 수소는

[0162] (i) 중수소,

[0163] (ii) 할로겐,

[0164] (iii) C_1 내지 C_{60} 3차 아미노기, 여기서, C_2 내지 C_{60} 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C_1 내지 C_{30} 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C_1 내지 C_{30} 헤테로사이클릭기를 형성함,

[0165] (iv) C_1 내지 C_{22} 실릴기,

[0166] (v) C_1 내지 C_{30} 알킬기,

[0167] (vi) C_1 내지 C_{10} 알킬실릴기,

[0168] (vii) C_6 내지 C_{22} 아릴실릴기,

[0169] (viii) C_3 내지 C_{30} 사이클로알킬기,

[0170] (ix) C_2 내지 C_{30} 헤테로사이클로알킬기,

[0171] (x) C_6 내지 C_{30} 아릴기,

[0172] (xi) C_2 내지 C_{30} 헤테로아릴기,

[0173] (xii) C_1 내지 C_{20} 알콕시기,

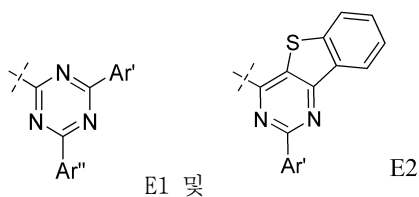
[0174] (xiii) C_1 내지 C_{30} 퍼플루오로-하이드로카르빌기,

[0175] (xiv) C_1 내지 C_{10} 트리플루오로알킬기, 또는

[0176] (xv) 시아노기

[0177] 로 대체된다.

- [0178] 추가의 구현예에 따르면, 치환된 기에서, 하나의 수소 원자는
- [0179] (i) 중수소,
- [0180] (ii) 할로겐,
- [0181] (iii) C₁ 내지 C₆₀ 3차 아미노기, 여기서, C₂ 내지 C₆₀ 3차 아미노기의 질소 원자는 2개의 독립적으로 선택된 C₁ 내지 C₃₀ 하이드로카르빌기로 치환되거나, 또는 C₁ 내지 C₃₀ 헤테로사이클릭기를 형성함,
- [0182] (iv) C₁ 내지 C₂₂ 실릴기,
- [0183] (v) C₁ 내지 C₃₀ 알킬기,
- [0184] (vi) C₁ 내지 C₁₀ 알킬실릴기,
- [0185] (vii) C₆ 내지 C₂₂ 아릴실릴기,
- [0186] (viii) C₃ 내지 C₃₀ 사이클로알킬기,
- [0187] (ix) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로사이클로알킬기,
- [0188] (x) C₆ 내지 C₃₀ 아릴기,
- [0189] (xi) C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기,
- [0190] (xii) C₁ 내지 C₂₀ 알콕시기,
- [0191] (xiii) C₁ 내지 C₃₀ 퍼플루오로-하이드로카르빌기,
- [0192] (xiv) C₁ 내지 C₁₀ 트리플루오로알킬기, 또는
- [0193] (xv) 시아노기
- [0194] 로 대체된다.
- [0195] 바람직하게는, R¹ 내지 R⁵는 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₈ 아릴기 또는 C₅ 내지 C₁₈ 헤테로아릴기, 보다 바람직하게는 치환된 또는 비치환된 C₆ 내지 C₁₈ 아릴기로부터 선택된다. 바람직하게는, R¹ 내지 R⁵는 비치환된다. 일 구현예에서, ET 기는 카르바졸릴기가 아니다.
- [0196] 특히 양호한 성능은, 식 I의 화합물이 이러한 범위에서 선택되는 경우, 특히 진공 내에서 증착된 층에서 달성될 수 있다.
- [0197] 하나 이상의 치환기는 C₄ 내지 C₁₂ 알킬 또는 C₄ 내지 C₁₂ 알콕시로부터 선택될 수 있다.
- [0198] 식 I의 화합물이 이러한 범위에서 선택되는 경우, 용액 가공된 층에서 특히 양호한 특성이 획득될 수 있다.
- [0199] 바람직하게는, L은 단일 결합 또는 비치환된 페닐로부터 선택된다.
- [0200] 추가의 구현예에 따르면, ET 기는 C₂ 내지 C₃₀ 헤테로아릴기이며, 바람직하게는 ET는 식 E1 또는 식 E2로부터 선택된다:



- [0201]
- [0202] 상기 식 E1 또는 식 E2에서,

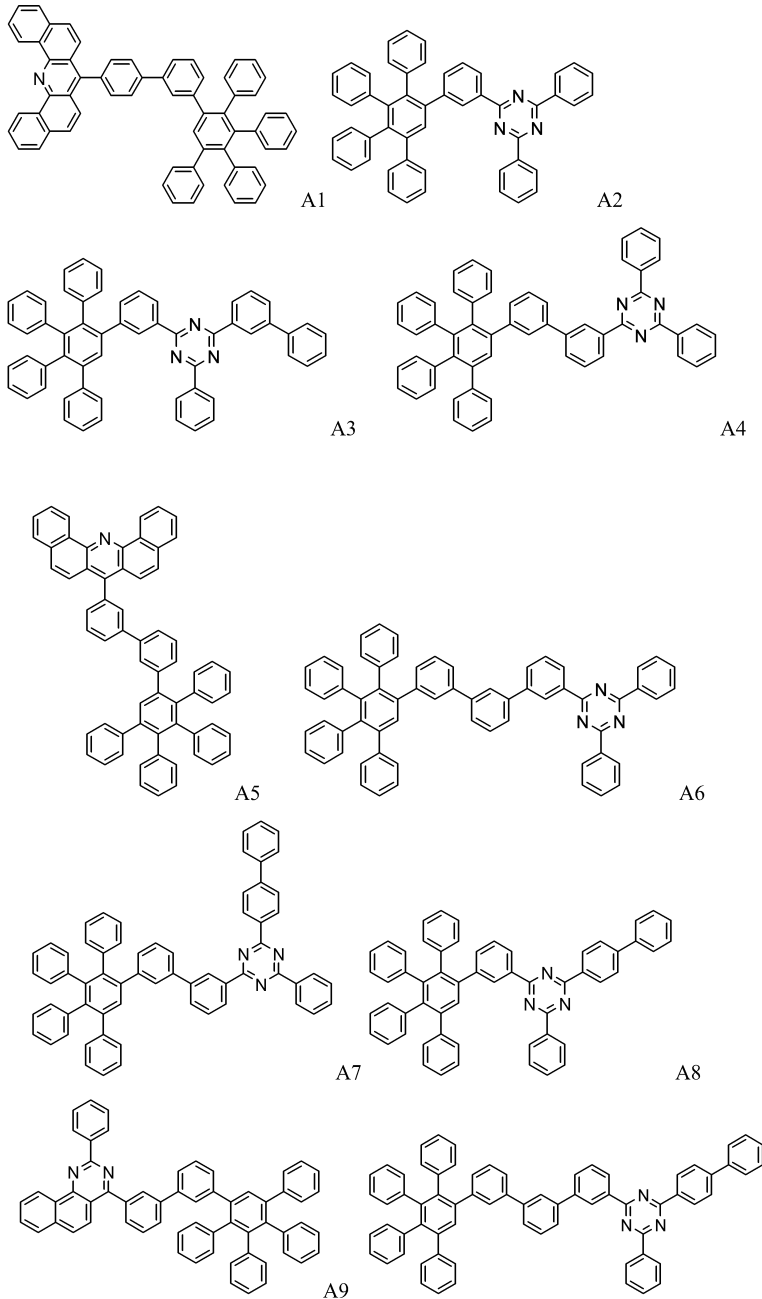
- [0203] Ar' 및 Ar''는 독립적으로 C₆ 내지 C₁₈ 아릴, 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₂ 아릴로부터 선택된다.
- [0204] 바람직하게는, ET는 식 E1로부터 선택된다.
- [0205] 바람직하게는, 식 1의 화합물은 본질적으로 비-발광성이다.
- [0206] 본 명세서의 맥락에서, 용어 "본질적으로 비-발광성"은, 장치로부터의 발광 스펙트럼에의 화합물 또는 층의 기여도가 상기 가시 발광 스펙트럼을 기준으로 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만임을 의미한다. 가시 발광 스펙트럼은 파장이 약 ≥ 380 nm 내지 약 ≤ 780 nm인 발광 스펙트럼이다.
- [0207] 본 발명의 일 양태에 따르면, 식 (1)에 따른 화합물은 페로센/페로세늄 산화환원 커플에 대하여 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry)에 의해 측정 시, 약 -0.5 V 내지 약 -3.1 V 범위의 환원 전위를 가질 수 있다.
- [0208] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 제1 전자 수송 매트릭스 화합물의 환원 전위는, 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 동일한 조건 하에 측정 시, 트리페닐포스핀 옥사이드에 대해 수득된 값보다 덜 음성이고 테트라키스(퀴녹살린-5-일옥시)지르코늄에 대해 수득된 값보다 더 음성인 값을 가질 수 있다.
- [0209] 이들 조건 하에, 트리페닐포스핀 옥사이드의 환원 전위는 약 -3.06 V이고, 테트라키스(퀴녹살린-5-일옥시)지르코늄의 환원 전위는 약 -1.78 V이다.
- [0210] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 제1 전자 수송 매트릭스 화합물의 환원 전위는, 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 동일한 조건 하에 측정된다면, 트리페닐포스핀 옥사이드에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 바람직하게는 비스(4-(9H-카르바졸-9-일)페닐)-(페닐)포스핀 옥사이드에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 보다 바람직하게는 3-([1,1'-비페닐]-4-일)-5-(4-(tert-부틸)페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 보다 더 바람직하게는 피렌에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 가장 바람직하게는 2,7-다이-피레닐-9,9-스피로비플루오렌에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 또는 바람직하게는 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 또한 바람직하게는 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 또한 바람직하게는 7-([1,1'-비페닐]-4-일)다이벤조[c,h]아크리딘에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 또한 바람직하게는 2,4,6-트리페닐트리아진에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값, 및 보다 바람직하게는 2,4,6-트리(비페닐-4-일)-1,3,5-트리아진에 대해 수득된 각각의 값보다 덜 음성인 값을 가질 수 있다.
- [0211] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 제1 전자 수송 매트릭스 화합물의 환원 전위는, 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 동일한 조건 하에 측정된다면, 테트라키스(퀴녹살린-5-일옥시)지르코늄에 대해 수득된 각각의 값보다 더 음성인 값, 바람직하게는 4,4'-비스(4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진-2-일)-1,1'-비페닐에 대해 수득된 각각의 값보다 더 음성인 값, 가장 바람직하게는 2,4,6-트리(비페닐-4-일)-1,3,5-트리아진에 대해 수득된 각각의 값보다 더 음성인 값을 가질 수 있다.
- [0212] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 제1 전자 매트릭스 화합물의 환원 전위는 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대해 측정 시, -2.35 V보다 덜 음성이고 -2.14 V보다 더 음성, 바람직하게는 -2.3 V보다 덜 음성이고 -2.16 V보다 더 음성, 보다 바람직하게는 -2.25 V보다 덜 음성이고 -2.16 V보다 더 음성이도록 선택될 수 있다.
- [0213] 환원 전위는 실온에서 정전위(potentiostatic) 장치 Metrohm PGSTAT30 및 소프트웨어 Metrohm Autolab GPES를 이용하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 확인될 수 있다. 특정 화합물에서 주어진 환원 전위는, 은 클로라이드에 의해 피복되고 측정 용액에 직접 침지된 은 와이어로 구성된 Ag/AgCl 슈도-표준 전극(Metrohm 은 막대 전극)과 백금 작업 전극들 사이에서 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 지지 전해질과 함께, 아르곤 분위기 하에, 시험 성분의 아르곤 탈기된, 건조 0.1 M THF 용액에서, 100 mV/s의 스캔 속도로 측정하였다. 제1 진행을 작업 전극 상에 설정된 가장 넓은 전위 범위에서 수행하였으며, 그런 다음 상기 범위를 후속적인 진행 내에서 적절하게 조정하였다. 최종 3회의 진행을 페로센(0.1 M 농도)을 표준으로서 첨가하여 수행하였다. 표준 Fc⁺/Fc 산화환원 커플에 대해 관찰된 캐소드 전위 및 애노드 전위의 평균을 제한 후, 연구된 화합물의 캐소드 피크 및 애노드 피크에 상응하는 전위의 평균은 최종적으로, 상기 보고된 값들을 제공하였다. 모든 연구된 화합물뿐만 아니라 보고된 비교 화합물들은 잘-정의된 가역 전기화학 거동을 보여주었다.
- [0214] 일 구현예에서, 제1 매트릭스 화합물의 쌍극자 모멘트는 ≥ 0 내지 ≤ 2.3 Debye, 바람직하게는 ≥ 0.8 내지 \leq

2.2 Debye, 또한 바람직하게는 ≥ 1 내지 ≤ 2.2 Debye, 또한 바람직하게는 ≥ 1.5 내지 ≤ 2.2 Debye이도록 선택될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 제1 매트릭스 화합물은 2.3 Debye보다 높은 쌍극자 모멘트를 가질 수 있다. 이는 원소 금속들로부터 선택되는 산화환원 도판트와 조합된 바람직한 구현예일 수 있다.

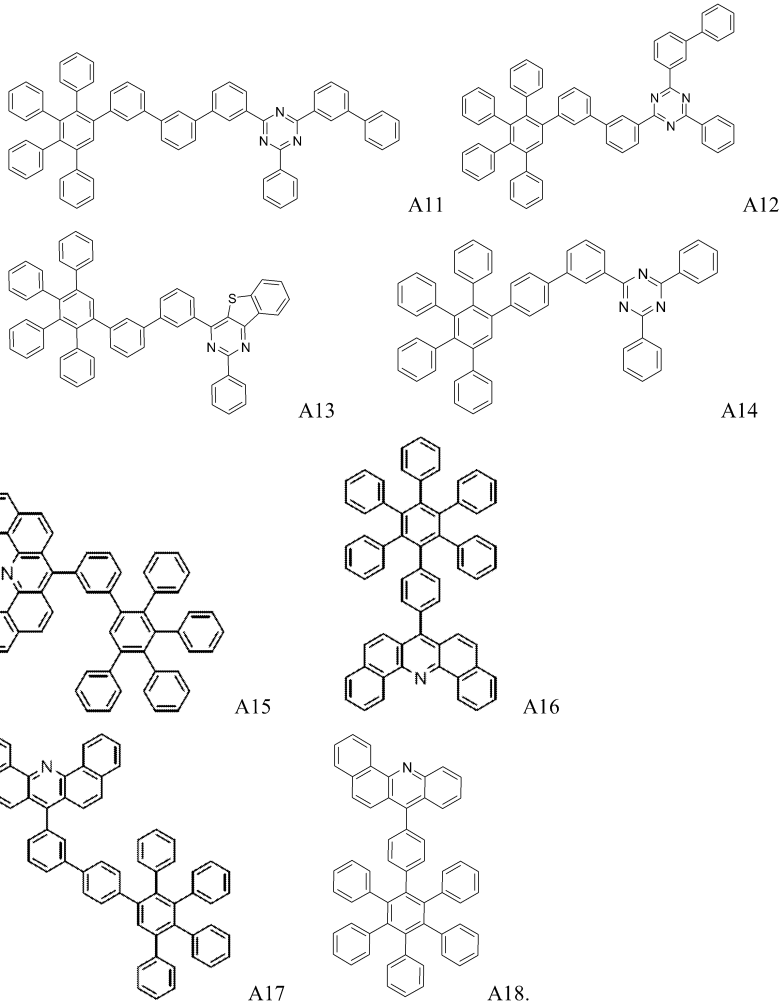
[0215] 또 다른 양태에 따르면, 식 I의 화합물은 $\leq 125^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 200^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $\leq 130^\circ\text{C}$ 내지 $\leq 180^\circ\text{C}$ 로부터 선택되는 유리 전이 온도(Tg)를 가질 수 있다.

[0216] 유리 전이 온도는 2010년 3월에 공개된 DIN EN ISO 11357에 기재된 바와 같이 Mettler Toledo DSC 822e 시차 주사 열량계에서 질소 하에, 10 K/min의 가열 속도를 사용하여 측정될 수 있다.

[0217] 하기 구조 A1 내지 A18을 가진 식 I의 화합물이 특히 바람직할 수 있다:



[0219]



[0220]

[0221] 전기적 n-도판트

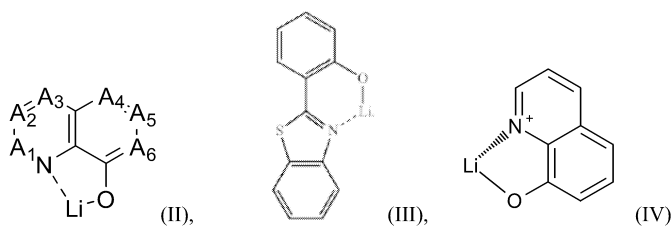
[0222] 전기적 n-도판트 하에, 이는, 전자 수송 매트릭스 내로 포매 시 동일한 물리적 조건 하에 순수한(neat) 매트릭스와 비교하여, 형성된 반도체성 물질의 전자적 특성을 특히 전자 주입 및/또는 전자 전도성의 측면에서 개선하는 화합물인 것으로 이해된다.

[0223] 본 발명의 맥락에서, "전자 수송 매트릭스 내로 포매된"은 전자 수송 매트릭스와 균질하게 혼합된 것을 의미한다.

[0224] 전기적 n-도판트는 원소 금속, 금속염, 금속 착화합물 및 유기 라디칼로부터 선택될 수 있다.

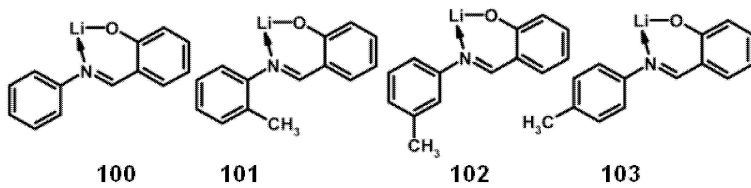
[0225] 일 구현예에서, 전기적 n-도판트는 알칼리 금속염 및 알칼리 금속 착화합물; 바람직하게는 리튬 염 및 리튬 유기 착화합물; 보다 바람직하게는 리튬 할라이드 및 리튬 유기 킬레이트; 보다 더 바람직하게는 리튬 플루오라이드, 리튬 퀴놀리놀레이트, 리튬 보레이트, 리튬 페놀레이트, 리튬 피리디놀레이트, 또는 시프 염기 리간드 (Schiff base ligand)와의 리튬 착화합물로부터 선택되며; 가장 바람직하게는,

[0226] - 리튬 퀴놀리놀레이트 착화합물은 식 II, III 또는 IV를 가지며:



[0227]

- [0228] 상기 식 (II), (III) 또는 (IV)에서,
- [0229] A1 내지 A6은 동일하거나, 또는 독립적으로 CH, CR, N, O로부터 선택되며;
- [0230] R은 동일하거나, 또는 독립적으로 수소, 할로젠, 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진 알킬 또는 아릴 또는 헤테로아릴로부터 선택되고; 보다 바람직하게는 A1 내지 A6은 CH임,
- [0231] - 보레이트-기반 유기 리간드는 테트라(1H-피라졸-1-일)보레이트이며,
- [0232] - 페놀레이트는 2-(피리딘-2-일)페놀레이트, 2-(다이페닐포스포릴)페놀레이트, 이미다졸 페놀레이트, 또는 2-(피리딘-2-일)페놀레이트 또는 2-(1-페닐-1H-벤조[d]이미다졸-2-일)페놀레이트이며,
- [0233] - 피리디놀레이트는 2-(다이페닐포스포릴)피리딘-3-올레이트이고;
- [0234] - 리튬 시프 염기는 구조 100, 101, 102 또는 103을 가진다:



- [0235] 또 다른 구현예에서, 전기 n-도판트는 산화환원 n-도판트이다.
- [0237] 산화환원 n-도판트
- [0238] 산화환원 n-도판트 하에, 이는, 전자 수송 매트릭스 내로 포매 시 동일한 물리적 조건 하에 순수한 매트릭스와 비교하여, 자유 전자의 농도를 증가시키는 화합물인 것으로 이해된다.
- [0239] 산화환원 n-도판트는 전계발광 장치, 예를 들어 OLED의 작동 조건 하에 광을 방출할 수 없다. 일 구현예에서, 산화환원 n-도판트는 원소 금속, 전기적으로 중성인 금속 착화합물 및/또는 전기적으로 중성인 유기 라디칼로부터 선택된다.
- [0240] n-도판트의 강도에 대한 가장 실용적인 벤치마크는 이의 산화환원 전위 값이다. 산화환원 전위의 값이 얼마나 음성일 수 있는지에 관해서는 특정한 제한이 없다.
- [0241] 유기 반도체에 사용되는 통상적인 전자 수송 매트릭스의 환원 전위가 페로센/페로세늄 참조 산화환원 커플에 대하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 측정 시, 대략 약 -0.8 V 내지 -3.1V의 범위이기 때문에; 이러한 매트릭스를 효과적으로 n-도핑할 수 있는 n-도판트에 대한 산화환원 전위의 실용적으로 적용 가능한 범위는 약 -0.5 V 내지 -3.3 V로 약간 더 넓은 범위에 존재한다.
- [0242] 산화환원 전위의 측정은 동일한 화합물의 환원된 형태 및 산화된 형태로 구성된 상응하는 산화환원 커플에 대해 실용적으로 수행된다.
- [0243] 산화환원 n-도판트가 전기적으로 중성인 금속 착화합물 및/또는 전기적으로 중성인 유기 라디칼인 경우, 이의 산화환원 전위의 측정은 사실상,
- [0244] (i) 전기적으로 중성인 금속 착화합물, 및 상기 전기적으로 중성인 금속 착화합물로부터 하나의 전자의 제거에 의해 형성된 이의 양이온 라디칼, 또는
- [0245] (ii) 전기적으로 중성인 유기 라디칼, 및 상기 전기적으로 중성인 유기 라디칼로부터 하나의 전자의 제거에 의해 형성된 이의 양이온
- [0246] 에 의해 형성된 산화환원 커플에 대해 수행된다.
- [0247] 바람직하게는, 전기적으로 중성인 금속 착화합물 및/또는 전기적으로 중성인 유기 라디칼의 산화환원 전위는,
- [0248] (i) 전기적으로 중성인 금속 착화합물, 및 상기 전기적으로 중성인 금속 착화합물로부터 하나의 전자의 제거에 의해 형성된 이의 양이온 라디칼, 또는
- [0249] (ii) 전기적으로 중성인 유기 라디칼, 및 상기 전기적으로 중성인 유기 라디칼로부터 하나의 전자의 제거에 의해 형성된 이의 양이온

- [0250] 으로 구성된 상응하는 산화환원 커플에 대한 페로센/페로세늄 참조 산화환원 커플에 대하여 사이클릭 볼타메트리에 의해 측정 시, -0.5 V보다 더 음성인 값, 바람직하게는 -1.2 V보다 더 음성인 값, 보다 바람직하게는 -1.7 V보다 더 음성인 값, 보다 더 바람직하게는 -2.1 V보다 더 음성인 값, 가장 바람직하게는 -2.5 V보다 더 음성인 값을 가질 수 있다.
- [0251] 바람직한 구현예에서, n-도판트의 산화환원 전위는 선택된 전자 수송 매트릭스의 환원 전위 값보다 약 0.5 V 더 양성인 값과 약 0.5 V 더 음성인 값 사이에 존재한다.
- [0252] 산화환원 n-도판트로서 적합한 전기적으로 중성인 금속 착화합물은 예를 들어, 낮은 산화 상태에서 일부 전이 금속들의 강하게 환원성인 착화합물일 수 있다. 특히 강한 산화환원 n-도판트는 Cr(II), Mo(II) 및/또는 W(II) 구아니디네이트 착화합물, 예컨대 W02005/086251에서 보다 상세히 기재된 $W_2(hpp)_4$ 로부터 선택될 수 있다.
- [0253] 산화환원 n-도판트로서 적합한 전기적으로 중성인 유기 라디칼은 예를 들어, EP 1 837 926 B1, W02007/107306 또는 W02007/107356에 보다 상세히 기재된 바와 같이, 이들의 안정한 이량체, 올리고머 또는 중합체로부터 부가적인 에너지의 공급에 의해 형성된 유기 라디칼일 수 있다. 원소 금속 하에, 이는 순수한 금속, 금속 합금, 상태 또는 자유 원소 또는 금속 클러스터 상태의 금속인 것으로 이해된다. 금속성 상, 예를 들어 순수한 벌크 금속으로부터 진공 열 증발에 의해 증착된 금속들은 이들의 원소 형태로 증발하는 것으로 이해된다.
- [0254] 나아가, 증발된 원소 금속이 공유 매트릭스와 함께 증착되는 경우, 금속 원자 및/또는 금속 클러스터는 상기 공유 매트릭스 내에 포매되는 것으로 이해된다. 즉, 진공 열 증발에 의해 제조된 임의의 금속 도핑된 공유 물질은 적어도 부분적으로 이의 원소 형태로 존재하는 금속을 함유하는 것으로 이해된다.
- [0255] 소비자 전자장치에 사용되기 위해, 안정한 핵종 또는 방사성 붕괴의 매우 긴 반감기를 가진 핵종을 함유하는 금속만이 적용 가능할 것이다. 핵 안정성의 허용 가능한 수준으로서, 천연 칼륨의 핵 안정성이 취해질 수 있다.
- [0256] 일 구현예에서, n-도판트는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속 및 제1 전이 금속족 Ti, V, Cr 및 Mn으로부터 선택되는 양전성 금속으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, n-도판트는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sm, Eu, Tm, Yb; 보다 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg 및 Yb, 보다 더 바람직하게는 Li, Na, Cs 및 Yb, 가장 바람직하게는 Li, Na 및 Yb로부터 선택될 수 있다.
- [0257] 산화환원 도판트는 필수적으로 비-발광성일 수 있다.
- [0258] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 제1 전극, 제2 전극, 및 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 배치된 본 발명에 따른 유기 반도체성 물질로 된 층을 포함하는 전자 장치를 제공한다. 본 발명에 따른 반도체성 물질의 층은 전하 주입층, 전하 수송층 또는 전하 발생층으로서 역할을 할 수 있다. 일 구현예에서, 전자 장치는 전계발광 장치이다. 바람직하게는, 전계발광 장치는 유기 발광 다이오드이다.
- [0259] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 출원 전체에 기재된 임의의 구현예에 따른 하나 이상의 전계발광 장치를 포함하는 전자 장치를 제공하며, 바람직하게는 상기 전자 장치는 본 출원 전체에 기재된 구현예들 중 하나의 구현예에서 유기 발광 다이오드를 포함한다. 보다 바람직하게는, 전자 장치는 디스플레이 장치이다.

도면의 간단한 설명

- [0260] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드를 보여주는 단면도이다.
- 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드의 유기층의 일부를 구체적으로 보여주는 단면도이다.
- 이하, 도면들은 실시예를 참조로 하여 보다 상세히 예시된다. 그러나, 본 개시내용은 하기 도면으로 제한되지 않는다.
- 도 1 내지 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드(100, 200, 300, 및 400)의 도식적인 단면도이다. 이하, 도 1을 참조로 하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드의 구조 및 이의 제조 방법은 하기와 같다. 유기 발광 다이오드(100)는, 애노드(110); 선택적인 정공 수송 영역을 포함하는 유기층들로 된 스택(105); 발광층(130); 및 캐소드(150)가 순차적으로 쌓이는 구조를 가진다.
- 기관은 애노드(110) 위에 또는 캐소드(150) 아래에 배치될 수 있다. 상기 기관은 일반적인 유기 발광 다이오드에 사용되는 통상적인 기관으로부터 선택될 수 있고, 유리 기관 또는 투명한 플라스틱 기관일 수 있다.

애노드(110)는 애노드 물질을 기판 상에 증착시키거나 또는 스퍼터링(sputtering)함으로써 형성될 수 있다. 애노드 물질은 정공 주입을 용이하게 만드는 높은 일함수(work function)를 가진 물질로부터 선택될 수 있다. 애노드(110)는 반사성 전극, 반투과성(transflective) 전극 또는 투과성 전극일 수 있다. 애노드 물질은 인듐 주석 옥사이드(ITO), 인듐 아연 옥사이드(IZO), 주석 옥사이드(SnO₂), 아연 옥사이드(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 또한, 애노드 물질은 금속, 예컨대 은(Ag), 금(Au) 또는 이들의 합금일 수 있다.

애노드(110)는 모노층 구조, 또는 2개 이상의 층으로 된 멀티층 구조를 가질 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드(100, 300 및 400)는 정공 수송 영역; 발광층(130); 및 식 I에 따른 화합물을 포함하는 제1 전자 수송층(31)을 포함할 수 있다.

도 2를 참조로 하여, 유기 층들로 된 스택의 정공 수송 영역(105)은 2개 이상의 층화된(layered) 정공 수송층을 포함할 수 있고, 이러한 경우 발광층(130)과 접촉하고 있는 정공 수송층은 제2 정공 수송층(135)으로서 한정(define)되고, 애노드(110)와 접촉하고 있는 정공 수송층은 제1 정공 수송층(34)으로서 한정된다. 유기층으로 된 스택(105)은 2개의 전자 수송층, 즉 제2 전자 수송층(33) 및 제1 전자 수송층(31)을 추가로 포함한다. 스택(105)의 정공 수송 영역은 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 차단층 및 완충층 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다.

스택(105)의 정공 수송 영역은 오로지 정공 주입층 또는 오로지 정공 수송층을 포함할 수 있다. 또는, 정공 수송 영역이, 정공 주입층(36)/정공 수송층(34) 또는 정공 주입층(36)/정공 수송층(34)/전자 차단층(135)이 애노드(110)로부터 순차적으로 쌓이는 구조를 가질 수 있다.

예를 들어, 정공 주입층(36) 및 전자 주입층(37)은 부가적으로 포함될 수 있어서, OLED가, 순차적으로 쌓인 애노드(110)/정공 주입층(36)/제1 정공 수송층(34)/전자 차단층(135)/발광층(130)/제2 전자 수송층(33)/제1 전자 수송층(31)/전자 주입층(37)/캐소드(150)를 포함할 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 유기 전계발광 장치(400)는 애노드(110), 정공 주입층(36), 제1 정공 수송층(34), 선택적인 전자 차단층(135), 발광층(130), 제2 전자 수송층(33), 제1 전자 수송층(31), 선택적인 전자 주입층(37), 캐소드(150)를 포함하고, 여기서 상기 층들은 해당 순서로 배치된다.

정공 주입층(36)은 애노드로서 ITO와 정공 수송층(34)에 사용되는 유기 물질 사이의 계면 특성을 개선할 수 있으며, 비-평면화된(non-planarized) ITO 상에 적용되고, 따라서 상기 ITO의 표면을 평면화시킨다. 예를 들어, 정공 주입층(36)은, 애노드로서의 ITO의 일함수와 제1 정공 수송층(34)의 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)의 에너지 수준 사이의 차이를 조정하기 위해, ITO의 일함수와 정공 수송층(34)의 HOMO의 에너지 수준 사이의 HOMO의 에너지 수준의 중앙값을 가진 물질을 포함할 수 있다.

정공 수송 영역이 정공 주입층(36)을 포함하는 경우, 상기 정공 주입층은 여러가지 방법들 중 임의의 방법, 예를 들어, 진공 증착, 스핀 코팅, 캐스팅, Langmuir-Blodgett(LB) 방법 등에 의해 애노드(110) 상에 형성될 수 있다.

정공 주입층이 진공 증착을 사용하여 형성되는 경우, 진공 증착 조건은, 정공 주입층을 형성하는 데 사용되는 물질, 및 형성되는 정공 주입층의 요망되는 구조 및 열적 특성에 따라 다양할 수 있고, 예를 들어 진공 증착은 약 100°C 내지 약 500°C의 온도, 약 10⁻⁶ Pa 내지 약 10⁻¹ Pa의 압력 및 약 0.1 내지 약 10 nm/sec의 증착 속도에서 수행될 수 있으나, 증착 조건은 이로 한정되지 않는다.

정공 주입층이 스핀 코팅을 사용하여 형성되는 경우, 코팅 조건은 정공 주입층을 형성하는 데 사용되는 물질, 및 형성되는 정공 주입층의 요망되는 구조 및 열적 특성에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 코팅 속도는 약 2000 rpm 내지 약 5000 rpm의 범위일 수 있고, 코팅 후 용매를 제거하기 위한 열 처리가 수행되는 온도는 약 80 °C 내지 약 200°C의 범위일 수 있으나, 코팅 조건은 이로 한정되지 않는다.

정공 수송층 및 전자 차단층의 형성 조건은 정공 주입층에 대한 상기 기재된 형성 조건을 기반으로 한정될 수 있다.

전하 수송 영역의 정공 수송 부분의 두께는 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 예를 들어 약 10 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 전하 수송 영역의 정공 수송 부분이 정공 주입층 및 정공 수송층을 포함하는 경우, 정공 주입층의 두께는 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 예를 들어 약 10 nm 내지 약 100 nm일 수 있고, 정공 수송층의 두께는 약 5 nm 내지 약 200 nm, 예를 들어 약 10 nm 내지 약 150 nm일 수 있다. 전하 수송 영역의 정공 수송 부분, HIL

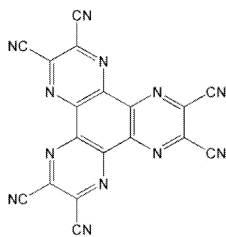
및 HTL의 두께가 이들 범위 내에 있는 경우, 구동 전압의 실질적인 증가 없이 만족할만한 정공 수송 특징이 수득될 수 있다.

정공 수송 영역에 사용되는 정공 수송 매트릭스 물질은 특별히 제한되지 않는다. 6개 이상의 비편재화된 전자로 된 컨จู게이트된 시스템을 포함하는 공유 화합물이 바람직하다. 용어 "공유 화합물"은 하기에서 제2 전자 수송 매트릭스에 관한 단락에서 보다 상세히 설명된다. 정공 수송층에 광범위하게 사용되는 정공 수송 매트릭스 물질의 전형적인 예로는, 폴리아사이클릭 방향족 탄화수소, 트리아릴 아민 화합물 및 헤테로사이클릭 방향족 화합물이 있다. 정공 수송 영역의 다양한 층에서 유용한 정공 수송 매트릭스의 프런티어 오비탈(frontier orbital) 에너지 수준의 적합한 범위는 잘 알려져 있다. 산화환원 커플 HTL 매트릭스/ HTL 매트릭스의 양이온 라디칼의 산화환원 전위의 측면에서, 바람직한 값(예를 들어, 참조로서 페로센/페로세늄 산화환원 커플에 대한 사이클릭 볼타메트리에 의해 측정 시)은 0.0 - 1.0 V, 보다 바람직하게는 0.2 - 0.7 V, 보다 더 바람직하게는 0.3 - 0.5 V의 범위일 수 있다.

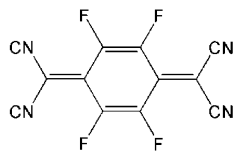
유기층으로 된 스택의 정공 수송 영역은 상기 기재된 바와 같은 물질 외에도, 전도성을 개선하기 위해 전하-발생 물질을 추가로 포함할 수 있다. 전하-발생 물질은 정공 수송 영역 내에 균질하게 또는 불균질하게 분산될 수 있다.

전하-발생 물질은 예를 들어 p-도판트일 수 있다. p-도판트는 퀴논 유도체, 금속 옥사이드 및 시아노기-함유 화합물 중 하나일 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. p-도판트의 비제한적인 예로는, 퀴논 유도체, 예컨대 테트라시아노퀴논다이메탄(TCNQ), 2,3,5,6-테트라플루오로-테트라시아노-1,4-벤조퀴논다이메탄(F4-TCNQ) 등; 금속 옥사이드, 예컨대 텅스텐 옥사이드, 몰리브덴 옥사이드 등; 및 시아노-함유 화합물, 예컨대 하기 화합물 HT-D1 등이 있다.

화합물 HT-D1



F4-TCNQ



전하 수송 영역의 정공 수송 부분은 완충층을 추가로 포함할 수 있다.

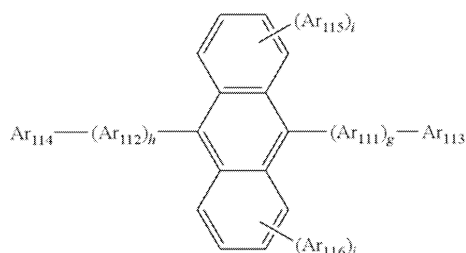
완충층은 EML로부터 방출된 광의 파장에 따라 광의 광학 공명 거리(optical resonance distance)를 보상할 수 있고, 따라서 효율을 증가시킬 수 있다.

발광층(EML)은 진공 증착, 스핀 코팅, 캐스팅, LB 방법 등을 사용함으로써 정공 수송 영역 상에 형성될 수 있다. 발광층이 진공 증착 또는 스핀 코팅을 사용하여 형성되는 경우, 증착 및 코팅의 조건은 발광층을 형성하는 데 사용되는 물질에 따라 다양할 수 있긴 하더라도, 상기 증착 및 코팅 조건은 정공 주입층의 형성을 위한 조건과 유사할 수 있다. 발광층은 이미터 호스트(EML 호스트) 및 이미터 도판트(추가된 유일한 이미터)를 포함할 수 있다.

이미터는 적색, 녹색 또는 청색 이미터일 수 있다.

일 구현예에서, 이미터 호스트는 하기 식 400으로 표시된 안트라센 매트릭스 화합물이다:

식 400

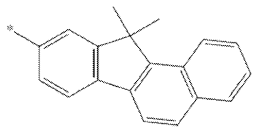


상기 식 400에서, Ar₁₁₁ 및 Ar₁₁₂는 각각 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴렌기일 수 있으며; Ar₁₁₃ 내지 Ar₁₁₆은 각각 독립적으로, 치환된 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C₆-C₆₀ 아릴기일 수 있고; g, h, i 및 j는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수일 수 있다. 일부 구현예에서, 식 400에서 Ar₁₁₁ 및 Ar₁₁₂는 각각 독립적으로, 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트레닐렌기 또는 피레닐렌기 중 하나일 수 있거나; 또는 각각이 페닐기, 나프틸기, 또는 안트릴기 중 하나 이상으로 치환된 페닐렌기, 나프틸렌기, 페난트레닐렌기, 플루오레닐기 또는 피레닐렌기 중 하나일 수 있다.

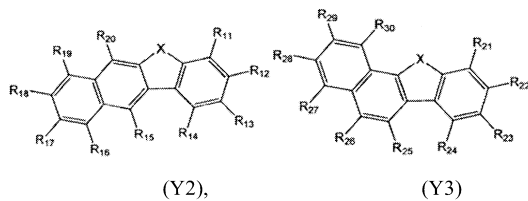
식 400에서, g, h, i 및 j는 각각 독립적으로 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있다.

식 400에서, Ar₁₁₃ 내지 Ar₁₁₆은 각각 독립적으로,

- 페닐기, 나프틸기 또는 안트릴기 중 하나 이상으로 치환된 C₁-C₁₀ 알킬기;
- 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피레닐기, 페난트레닐기 또는 플루오레닐기;
- 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피레닐기, 페난트레닐기, 또는
- 각각 중수소 원자, 할로겐 원자, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진기, 하이드라존기, 카르복실기 또는 이의 염 중 하나 이상으로 치환된 플루오레닐기,
- 설펜산기 또는 이의 염,
- 인산기 또는 이의 염,
- C₁-C₆₀ 알킬기, C₂-C₆₀ 알케닐기, C₂-C₆₀ 알키닐기, C₁-C₆₀ 알콕시기, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 피레닐기, 페난트레닐기, 또는
- 플루오레닐기; 또는



식 (Y2) 또는 (Y3):



중 하나일 수 있다.

식 (Y2) 및 (Y3)에서, X가 산소 원자 및 황 원자로부터 선택되지만, 본 발명의 실시형태들은 이들로 한정되는 것은 아니다.

식 (Y2)에서, R₁₁ 내지 R₁₄ 중 임의의 하나는 Ar₁₁₁에의 결합에 사용된다. Ar₁₁₁에의 결합에 사용되지 않는 R₁₁ 내지 R₁₄ 및 R₁₅ 내지 R₂₀은 R₁ 내지 R₈와 동일하다.

식 (Y3)에서, R₂₁ 내지 R₂₄ 중 임의의 하나는 Ar₁₁₁에의 결합에 사용된다. Ar₁₁₁에의 결합에 사용되지 않는 R₂₁ 내지 R₂₄ 및 R₂₅ 내지 R₃₀은 R₁ 내지 R₈와 동일하다.

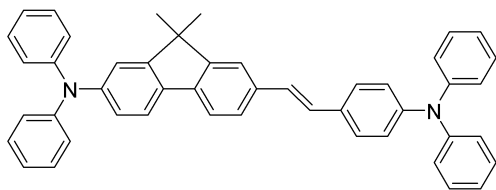
바람직하게는, EML 호스트는 N, O 또는 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1개 내지 3개의 헤테로원자를 포함한다. 보다 바람직하게는, EML 호스트는 S 또는 O로부터 선택되는 1개의 헤테로원자를 포함한다.

본 발명의 추가의 양태에 따르면, 이미터 호스트는 각각, 동일한 조건 하에 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대

해 사이클릭 볼타메트리에 의해 측정 시, 7-([1,1'-비페닐]-4-일)다이벤조[c,h]아크리딘에 대해 수득된 각각의 값보다 더 음성인 값, 바람직하게는 9,9',10,10'-테트라페닐-2,2'-비안트라센에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값, 보다 바람직하게는 2,9-다이([1,1'-비페닐]-4-일)-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값, 보다 더 바람직하게는 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값, 보다 더 바람직하게는 9,10-다이(나프탈렌-2-일)-2-페닐안트라센에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값, 보다 더 바람직하게는 2,9-비스(2-메톡시페닐)-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값, 가장 바람직하게는 9,9'-스피로비[플루오렌]-2,7-다이일비스(다이페닐포스핀 옥사이드)에 대한 각각의 값보다 더 음성인 값을 가진 환원 전위를 가진다.

이미터는 발광을 유발하기 위해 소량으로 혼합되며, 일반적으로 삼중항 이상으로의 다중 여기(multiple excitation)에 의해 발광하는 물질, 예컨대 금속 착화합물일 수 있다. 이미터는 예를 들어, 무기 화합물, 유기 화합물 또는 유기금속 화합물일 수 있고, 이들의 하나 이상의 종류가 사용될 수 있다.

이미터는 형광 이미터, 예를 들어 터-플루오렌일 수 있으며, 이의 구조는 하기에 나타나 있다. 4,4'-비스(4-다이페닐 아미오스티릴)비페닐(DPAVBi), 2,5,8,11-테트라-tert-부틸 페릴렌(TBPe) 및 하기 화합물 4는 형광 청색 이미터의 예이다.



화합물 4

또 다른 양태에 따르면, 식 I의 화합물을 포함하는 유기 반도체 층은 형광 청색 발광층과 캐소드 전극 사이에 배치된다.

이미터는 인광 이미터일 수 있고, 인광 이미터는 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, 또는 이들의 조합을 포함하는 유기금속 화합물일 수 있다. 인광 이미터는 예를 들어 식 Z로 표시된 화합물 일 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다:



식 Z에서, M은 금속이고, L 및 X는 동일하거나 또는 서로 다르고, M과 착화합물을 형성하는 리간드이다.

M은 예를 들어 Ir, Pt, Os, Ti, Zr, Hf, Eu, Tb, Tm, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd 또는 다핵 착화합물, 이들의 조합일 수 있고, L 및 X는 예를 들어 두자리(bidentate) 리간드일 수 있다.

발광층의 두께는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어 약 20 nm 내지 약 60 nm일 수 있다. 발광층의 두께가 이들 범위 내에 있는 경우, 상기 발광층은 구동 전압의 실질적인 증가 없이 개선된 발광 특징을 가질 수 있다.

다음, 유기층으로 된 스택(105)의 전자 수송 영역이 발광층 상에 증착된다.

유기층으로 된 스택의 전자 수송 영역은 적어도 제1 전자 수송층을 포함한다. 유기층으로 된 스택의 전자 수송 영역은 전자 주입층 및/또는 제2 전자 수송층을 추가로 포함할 수 있다. 적어도 제1 전자 수송층은 이의 다양한 구현예에 따른 n-도핑된 반도체성 물질을 포함한다.

예를 들어, 유기층으로 된 스택의 전자 수송 영역은 제1 전자 수송층/제2 전자 수송층/전자 주입층의 구조를 가질 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 발광 다이오드는 2개 이상의 전자 수송층을 유기층으로 된 스택(105)의 전자 수송 영역에 포함하고, 이러한 경우 발광층과 접촉하는 상기 전자 수송층은 제2 전자 수송층(33)으로서 정의된다.

전자 수송층은 2개 이상의 상이한 전자 수송 매트릭스 화합물들을 포함할 수 있다.

제2 전자 수송 매트릭스 화합물

본 발명에 따른 장치, 예를 들어 정공 차단층, 전자 주입층을 포함하는 장치에서 전자 수송 영역의 다양한 구현

예들은 제2 전자 수송 매트릭스 화합물을 포함할 수 있다.

제2 전자 수송 매트릭스 화합물은 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 장치에서 방출층 외부에 포함된 다른 물질과 유사하게, 제2 전자 수송 매트릭스 화합물은 광을 방출할 수 없다.

일 구현예에 따르면, 제2 전자 수송 매트릭스는 유기 화합물, 유기금속 화합물 또는 금속 착화합물일 수 있다.

일 구현예에 따르면, 제2 전자 수송 매트릭스는 6개 이상의 비편재화된 전자로 된 컨จู게이트된 시스템을 포함하는 공유 화합물일 수 있다. 가능한 한 가장 넓은 의미에서 공유 물질 하에, 이는, 모든 화학 결합들 중 50% 이상이 공유 결합인 물질인 것으로 이해될 것이며, 여기서, 배위 결합 또한 공유 결합으로서 간주된다. 본 출원에서, 상기 용어는 가장 넓은 의미에서, 주로 유기 화합물뿐만 아니라 예를 들어 탄소를 포함하지 않는 구조 모이어티를 포함하는 화합물, 예를 들어 치환된 2,4,6-트리보라-1,3,5 트리아진, 또는 금속 착화합물, 예를 들어 알루미늄 트리스(8-하이드록시퀴놀리놀레이트)로부터 선택되는 모든 통상적인 전자 수송 매트릭스를 포함한다.

분자성 공유 물질은 저분자량 화합물을 포함할 수 있으며, 이는 바람직하게는 진공 열 증발(VTE)에 의해 가공 가능할 정도로 충분히 안정할 수 있다. 대안적으로, 공유 물질은 중합체성 공유 화합물, 바람직하게는 용매에서 가용성이어서 용액 형태로 가공 가능한 화합물을 포함할 수 있다. 중합체성의 실질적으로 공유 물질은 가교되어, 무한한 비규칙적인 네트워크를 형성할 수 있는 것으로 이해되어야 하지만, 이러한 가교된 중합체성의 실질적으로 공유 매트릭스 화합물은 여전히 골격(skeletal) 원자뿐만 아니라 주변부(peripheral) 원자를 둘 다 포함하는 것으로 제시된다. 공유 화합물의 골격 원자는 2개 이상의 이웃 원자들에 공유 결합된다. 공유 화합물의 다른 원자들은 주변부 원자로서, 단일 이웃 원자와 공유 결합되어 있다. 부분적으로 공유 결합을 가지지만 실질적으로 주변부 원자, 예컨대 규소, 게르마늄, 갈륨 아르세나이드, 인듐 포스파이드, 아연 셀레나이드, 실리케이트 유리 등이 결합된 무기 무한정 결정 또는 전체적으로 가교된 네트워크는, 이러한 완전히 가교된 공유 물질이 이러한 물질에 의해 형성된 상(phase)의 표면 상에서만 주변부 원자를 포함하기 때문에 본 출원의 측면에서 공유 매트릭스로서 간주되지 않는다. 양이온 및 음이온을 포함하는 화합물은, 적어도 양이온 또는 적어도 음이온이 10개 이상의 공유 결합된 원자를 포함하는 경우, 여전히 공유로서 간주된다.

공유 제2 전자 수송 매트릭스 화합물의 바람직한 예로는, 공유 결합된 C, H, O, N, S로 주로 구성된 유기 화합물이 있으며, 이는 공유 결합된 B, P, As, Se를 또한 선택적으로 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 제2 전자 수송 매트릭스 화합물에는 금속 원자가 결합되어 있고, 이의 골격 원자들의 대부분은 C, O, S, N으로부터 선택된다.

또 다른 구현예에서, 제2 전자 수송 매트릭스 화합물은 6개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상, 보다 더 바람직하게는 14개 이상의 비편재화된 전자로 된 컨จู게이트된 시스템을 포함한다.

비편재화된 전자로 된 컨จู게이트된 시스템의 예로는, 교대하는 pi-결합 및 시그마 결합으로 구성된 시스템이 있다. 선택적으로, 이의 원자들 사이에 pi-결합을 가진 하나 이상의 2-원자 구조 단위는 하나 이상의 고립 전자쌍을 가진 원자에 의해, 전형적으로 O, S, Se, Te로부터 선택되는 2가 원자에 의해, 또는 N, P, As, Sb, Bi로부터 선택되는 3가 원자로 대체될 수 있다. 바람직하게는, 비편재화된 전자로 된 컨จู게이트된 시스템은 휘켈 규칙에 부합하는 방향족 고리 또는 헤테로방향족 고리를 하나 이상 포함한다. 또한 바람직하게는, 제2 전자 수송 매트릭스 화합물은, 공유 결합에 의해 연결되거나 또는 축합된 2개 이상의 방향족 고리 또는 헤테로방향족 고리를 포함할 수 있다.

구체적인 구현예들 중 하나의 구현예에서, 제2 전자 수송 매트릭스 화합물은 공유 결합된 원자들로 구성된 고리를 포함하고, 고리 내 하나 이상의 원자는 인이다.

보다 바람직한 구현예에서, 공유 결합된 원자로 구성된 인-함유 고리는 포스페핀 고리(phosphepine ring)이다.

또 다른 바람직한 구현예에서, 공유 매트릭스 화합물은 포스핀 옥사이드기를 포함한다. 또한 바람직하게는, 실질적으로 공유 매트릭스 화합물은 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 헤테로사이클릭 고리를 포함한다. 본 발명의 장치에 대해 제2 전자 수송 매트릭스 화합물로서 특히 유리한 질소-함유 헤테로사이클릭 화합물의 예로는, 피리딘 구조 모이어티, 다이아진 구조 모이어티, 트리아진 구조 모이어티, 퀴놀린 구조 모이어티, 벤조퀴놀린 구조 모이어티, 퀴나졸린 구조 모이어티, 아크리딘 구조 모이어티, 벤즈아크리딘 구조 모이어티, 다이벤즈아크리딘 구조 모이어티, 다이아졸 구조 모이어티 및 벤조다이아졸 구조 모이어티를 단독으로 또는 조합하여 포함하는 매트릭스가 있다.

제2 매트릭스 화합물은 ≥ 400 내지 ≤ 850 g / mol, 바람직하게는 ≥ 450 내지 ≤ 830 g / mol의 분자량(Mw)을 가질 수 있다. 분자량이 이 범위 내에서 선택되는 경우, 특히, 진공 내에서 양호한 장기간 안정성이 관찰되는 온도에서 재현 가능한 증발 및 증착이 달성될 수 있다.

바람직하게는, 제2 매트릭스 화합물은 필수적으로 비-발광성일 수 있다.

또 다른 양태에 따르면, 제2 전자 수송 화합물의 환원 전위는 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대하여 -2.2 V보다 더 음성이고 -2.35 V보다 덜 음성이도록, 바람직하게는 -2.25 V보다 더 음성이고 -2.3 V보다 덜 음성이도록 선택될 수 있다.

일 구현예에 따르면, 제1 매트릭스 화합물 및 제2 매트릭스 화합물은 서로 다르게 선택될 수 있고,

- 제2 전자 수송층은 제2 매트릭스 화합물로 구성되고;
- 제1 전자 수송층은 식 (I)의 제1 매트릭스 화합물, 및 전기적 n-도판트, 바람직하게는 알칼리 금속염 또는 알칼리 금속 유기 착화합물로 구성된다.

바람직하게는, 제1 전자 수송층 및 제2 전자 수송층은 필수적으로 비-발광성일 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제2 전자 수송층은 발광층과 직접 접촉할 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층은 제2 전자 수송층과 직접 접촉할 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제2 전자 수송층은 발광층과 제1 전자 수송층 사이에 개재되어 접촉해 있을 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층은 전자 주입층과 직접 접촉할 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층은 제2 전자 수송층과 전자 주입층 사이에 개재되어 접촉해 있을 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층은 캐소드 전극과 직접 접촉할 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제1 전자 수송층은 제2 전자 수송층과 캐소드 층 사이에 개재되어 접촉해 있을 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 제2 전자 수송층은 발광층과 제1 전자 수송층 사이에 개재되어 접촉해 있을 수 있고, 제1 전자 수송층은 제2 전자 수송층과 전자 주입층 사이에 개재되어 접촉해 있을 수 있다.

유기층으로 된 스택의 전자 수송 영역의 제1 전자 수송층(31), 제2 전자 수송층(33) 및 전자 주입층(37)의 형성 조건은 정공 주입층의 형성 조건을 지칭한다.

제1 전자 수송층의 두께는 약 2 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어 약 3 nm 내지 약 30 nm일 수 있다. 제1 전자 수송층의 두께가 이들 범위 내에 있는 경우, 제1 전자 수송층은 구동 전압의 실질적인 증가 없이 개선된 전자 수송 보조 능력을 가질 수 있다.

제2 전자 수송층의 두께는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 예를 들어 약 15 nm 내지 약 50 nm일 수 있다. 전자 수송층의 두께가 이들 범위 내에 있는 경우, 전자 수송층은 구동 전압의 실질적인 증가 없이 만족할 만한 전자 수송 능력을 가질 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 유기 전계발광 장치는 제2 전자 수송층과 캐소드 사이에 전자 주입층을 추가로 포함한다.

전자 주입층(EIL)(37)은 캐소드(150)로부터의 전자의 주입을 촉진할 수 있다.

본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 전자 주입층(37)은

(i) 실질적으로 원소 형태의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속으로부터 선택되는 양전성 (electropositive) 금속, 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Eu 및 Yb, 보다 바람직하게는 Li, Na, Mg, Ca, Sr 및 Yb, 보다 더 바람직하게는 Li 및 Yb, 가장 바람직하게는 Yb로부터 선택되는 양전성 금속; 및 /또는

(ii) 제2 전자 수송층의 알칼리 금속 착화합물 및/또는 알칼리 금속염, 바람직하게는 Li 착화합물 및/또는 염, 보다 바람직하게는 Li 퀴놀리놀레이트, 보다 더 바람직하게는 리튬 8-하이드록시퀴놀리놀레이트, 가장 바람직하

게는 주입층의 알칼리 금속염 및/또는 착화합물과 동일한 알칼리 금속염 및/또는 착화합물을 포함한다.

전자 주입층은 LiF, NaCl, CsF, Li₂O 및 BaO로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

EIL의 두께는 약 0.1 nm 내지 약 10 nm, 또는 약 0.3 nm 내지 약 9 nm일 수 있다. 전자 주입층의 두께가 이들 범위 내에 있는 경우, 전자 주입층은 구동 전압의 실질적인 증가 없이 만족할 만한 전자 주입 능력을 가질 수 있다.

캐소드(150)용 물질은 낮은 일함수를 가진 금속, 합금 또는 전기 전도성 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다. 캐소드(150)용 물질의 구체적인 예는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등일 수 있다. 기관 상에 증착된 반사성 애노드(110)를 가진 상부 방출 발광 장치를 제조하기 위해, 캐소드(150)는 예를 들어, 인듐 주석 옥사이드(ITO) 또는 인듐 아연 옥사이드(IZO)로부터 투과성 전극(transmissive electrode)으로서 형성될 수 있다.

이하, 구현예는 실시예를 참조로 하여 보다 상세히 예시된다. 그러나, 본 개시내용은 하기 실시예에 제한되는 것이 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0261]

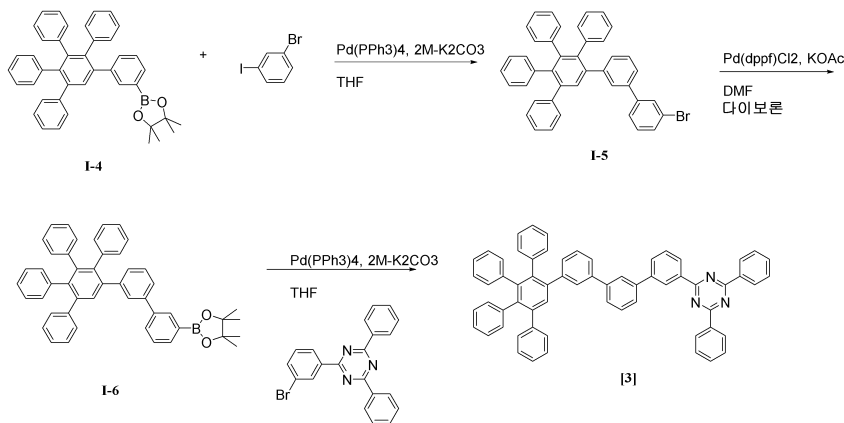
식 I의 화합물의 합성 및 물리적 특성

[0262]

식 I의 트리아진 화합물을 PCT-KR2015-012551에 기재된 방법에 따라 합성할 수 있다.

[0263]

합성예 1: 화합물 A6(반응식에서 화합물 [3]으로서 지칭됨)



[0264]

[0265]

제1 단계: 중간산물 I-5의 합성

[0266]

중간산물 I-5(61%) 13 g을, 질소 분위기 하에 중간산물 I-4(20.4 g, 34.92 mmol) 및 1-브로모-3-요오도벤젠(16.5 g, 52.39 mmol)을 사용함으로써 화합물 1의 합성 방법과 동일한 합성 방법에서 수득하였다.

[0267]

제2 단계: 중간산물 I-6의 합성

[0268]

중간산물 I-6(74%) 10 g을, 질소 분위기 하에 중간산물 I-5(12.6 g, 20.54 mmol)를 사용함으로써 중간산물 I-4의 합성 방법과 동일한 합성 방법에서 수득하였다.

[0269]

제3 단계: 화합물 A6의 합성

[0270]

화합물 A6(반응식에서 [3]으로서 지칭됨) 8.7 g을, 중간산물 I-6(10 g, 15.2 mmol) 및 2-(3-브로모페닐)-4,6-다이페닐-1,3,5-트리아진(7.9 g, 18.32 mmol)을 사용함으로써 68% 수율로 수득하였다. 이들 시약을 질소 분위기 하에 250 mL 테트라하이드로푸란에 용해시키고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.9 g, 0.75 mmol)을 거기에 첨가하고, 혼합물을 교반하였다. 그런 다음, 물에서 포화된 포타슘 카르보네이트(5.2 g, 37 mmol)를 거기에 첨가하고, 혼합물을 가열하고, 80°C에서 24시간 동안 환류시켰다. 반응이 완료되었을 때, 물을 반응 용액에 첨가하고, 다이클로로메탄을 사용하여 추출을 수행하고, 무수 MgSO₄를 사용하여 이로부터 수분을 제거한 다음, 이로부터의 생성물을 여과하고, 감압 하에 농축시켰다. 이러한 수득된 잔여물을 분리하고, 컬럼 크로마

토그래피에 의해 정제하였다.

[0271] LC 질량(이론적 값: 842.04 g/mol, 측정된 값: $M+H^+$ = 843.03 g/mol)

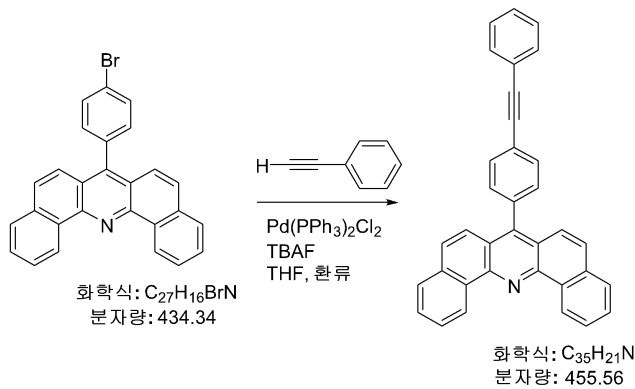
[0272] 벤조퀴나졸린 화합물 A9를 유사하게 제조하였다. 식 (I)의 시험된 화합물들의 물리적 특성은 표 1에 요약되어 있다.

[0273] 식 I의 다이벤조아크리딘 화합물은 W02011/154131A1에 기재된 방법에 따라 합성될 수 있다.

[0274] 또 다른 대안은 합성계 2에 언급되어 있다. 절차는 일반적으로, 헥사페닐벤젠 구조 모이어티를 포함하는 화합물의 합성에 적용 가능하다.

[0275] 합성예 2: 화합물 A16

[0276] 단계 1: 7-(4-(페닐에티닐)페닐)다이벤조[*c,h*]아크리딘의 합성

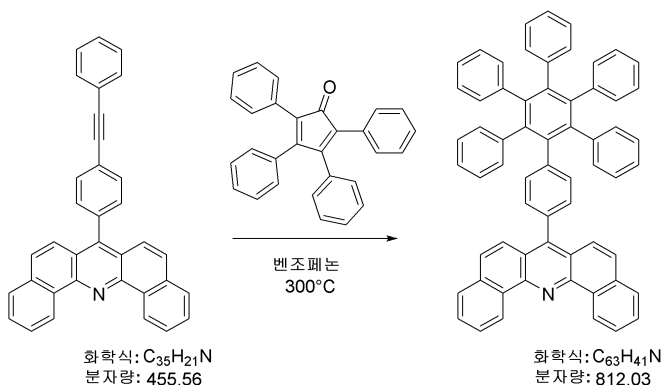


[0277]

[0278] 3목 250-mL 둥근 바닥 플라스크를 N_2 를 이용하여 퍼지하였다. N_2 의 일정한 흐름 하에, 7-(4-브로모페닐)다이벤조[*c,h*]아크리딘(10.0 g, 23.0 mmol), 페닐아세틸렌(4.70 g, 46.0 mmol, 2.0 eq.) 및 비스(트리페닐포스핀)-팔라듐 클로라이드(3.23 g, 4.6 mmol, 0.2 eq.)를 도입하고, 후속해서 THF(70 mL) 중 테트라부틸암모늄 플루오라이드의 1 M 용액을 도입하였다. 생성된 혼합물을 환류까지 가온시키고, 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후, MeOH(70 mL)를 첨가하고, 용액을 실온까지 냉각되도록 놔두었다. 냉각 시 형성된 침전물을 여과에 의해 수집하고, MeOH(2 x 50 mL), 그런 다음 헥산(3 x 50 mL)으로 세척한 다음, 마지막으로 40°C에서 진공 하에 건조하였다.

[0279] 수율: 약 7.0 g(약 67%, 황색 고체).

[0280] 단계 2: 7-(3',4',5',6'-테트라페닐-[1,1':2',1''-터페닐]-4-일)다이벤조[*c,h*]아크리딘의 합성



[0281]

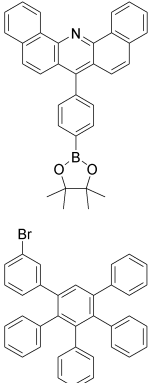
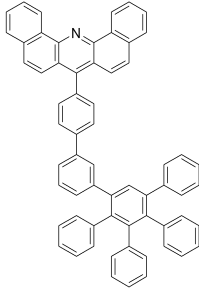
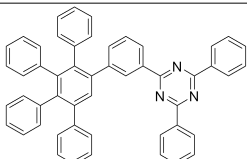
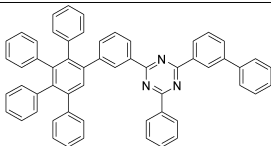
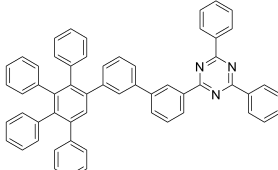
[0282] 3목 100-mL 둥근 바닥 플라스크에 7-(4-(페닐에티닐)페닐)다이벤조[*c,h*]아크리딘(6.8 g, 14.9 mmol), 2,3,4,5-테트라페닐사이클로펜타-2,4-다이에논(6.31 g, 16.4 mmol, 1.1 eq.) 및 벤조페논(용융된 용매로서 35 g)을 충전하였다. 고체를 N_2 를 이용하여 탈기시킨 후, 생성된 혼합물을 300°C까지 가온하였다. 300°C에서 1시간 동안 환류시킨 후, 기체 발생은 중단되었고, 따라서 혼합물을 약 80°C까지 냉각시켰다. 톨루엔(100 mL)을 첨가하고, 생성된 침전물을 여과하고, 톨루엔(2 x 40 mL)으로 세척한 다음, 헥산(2 x 40 mL)으로 세척하였다. 그런 다음,

고체를 핫 클로로벤젠(60 mL)에서 트리튜레이션에 의해 정제하고, 후속해서 핫 MeOH(60 mL)에서 트리튜레이션에 의해 정제하였다. 여과 및 120°C에서 진공 하에서의 건조 후, 요망된 물질을 황색 분말로서 수득하였다.

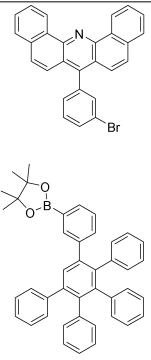
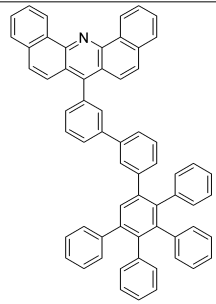
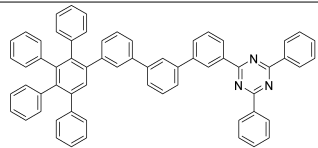
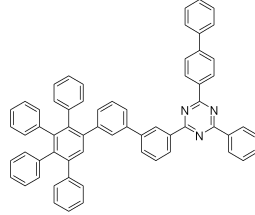
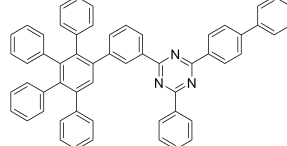
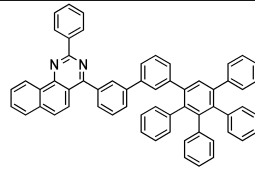
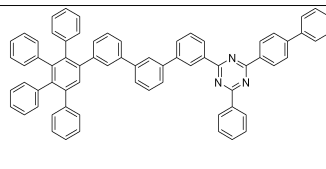
[0283] 수율: 약 6.8 g(약 56%, 황색 고체).

[0284] 벤조아크리딘 화합물 A18을 유사하게 제조하였다. 표 1에, 식 I의 다이벤조아크리딘 화합물들 및 이들의 출발 물질, 수율, m/z, 유리 전이 온도, 테트라하이드로푸란 중 Fc/Fc⁺에 대한 환원 전위가 요약되어 있다.

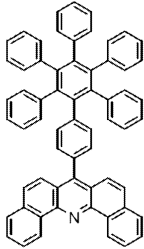
표 1

화합물 I:	출발 물질	화합물 I의 구조	수율 [%]	Tg [°C]	Fc/Fc ⁺ 에 대한 산화환원 전위 [V]
A1			62%	175	-2.25
A2				138	-2.20
A3				135	-2.20
A4				140	-2.22

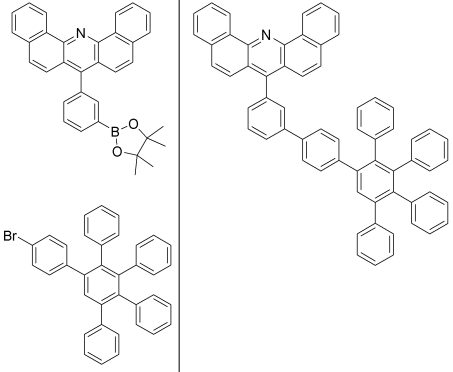
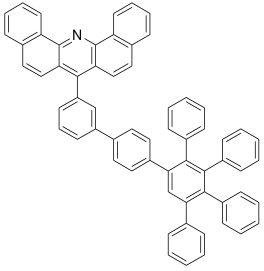
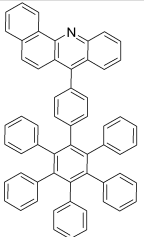
[0285]

A5			86%	165	-2.29
A6				139	-2.18
A7				147	-2.15
A8				147	-2.18
A9				144	-2.25
A10				149	-2.14

[0286]

A12				-	-2.18
A13				-	-2.23
A15			58%	159	-2.29
A16				관찰 되지 않음	-2.31

[0287]

A17			50%	175	-
A18				관찰 되지 않음	-2.25

[0288]

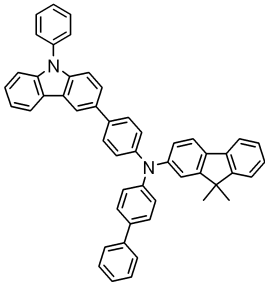
[0289]

OLED의 일반적인 제작 절차

[0290]

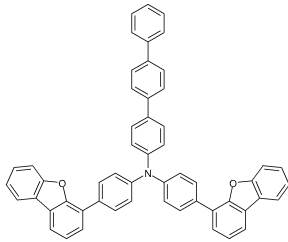
모델 상부 발광 청색 형광 OLED는 하기에 기재되어 있다.

[0291] 이를 보조 물질 F1, F2, F3, F4, F5, F6 및 PD-2를 사용하여 제조하였다:



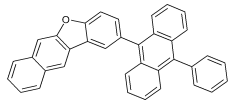
[0292]

[0293] 비페닐-4-일(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-[4-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)페닐]-아민, CAS 1242056-42-3, F1;



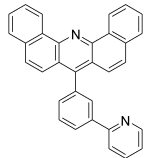
[0294]

[0295] N,N-비스(4-(다이벤조[b,d]푸란-4-일)페닐)-[1,1':4',1''-터페닐]-4-아민, CAS 1198399-61-9, F2;



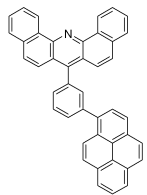
[0296]

[0297] 2-(10-페닐-9-안트라세닐)-벤조[b]나프토[2,3-d]푸란, CAS 1627916-48-6, F3;



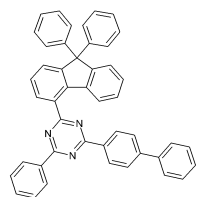
[0298]

[0299] 7-(3-(피리딘-2-일)페닐)다이벤조[c,h]아크리딘, F4



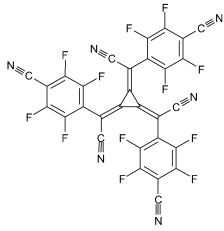
[0300]

[0301] 7-(3-(피렌-1-일)페닐)다이벤조[c,h]아크리딘, F5



[0302]

[0303] 2-([1,1'-비페닐]-4-일)-4-(9,9-다이페닐-9H-플루오렌-4-일)-6-페닐-1,3,5-트리아진, CAS 1801992-44-8, F6



[0304]

[0305] 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리덴)트리스(2-(p-시아노테트라플루오로페닐)아세트니트릴), CAS 1224447-88-4, PD-2.

[0306] 장치 실시예 1 (상부 발광 청색 OLED)

[0307] 유리 기판을 50 mm x 50 mm x 0.7 mm의 크기로 절단하고, 이소프로필 알코올을 이용하여 5분 동안, 그런 다음 순수한 물로 5분 동안 초음파 세척하고, 다시 UV 오존으로 30분 동안 세척하여, 제1 전극을 제조하였다. 100 nm Ag를 10^{-5} 내지 10^{-7} mbar의 압력에서 애노드로서 증착시켰다.

[0308] 그런 다음, F1 92 중량% 및 PD2 8 중량%를 ITO 전극 상에 진공 증착시켜, 두께가 10 nm인 HIL을 형성하였다. 그런 다음, 비도핑된 F1을 HIL 상에 진공 증착시켜, 두께가 122 nm인 HTL을 형성하였다.

[0309] 그런 다음, F2를 HTL 상에 진공 증착시켜, 두께가 5 nm인 전자 차단층(EBL)을 형성하였다.

[0310] 그런 다음, EML 호스트로서 F3 97 중량% 및 청색 도판트 NUBD370(Sun Fine Chemicals) 3 중량%를 EBL 상에 증착시켜, 두께가 20 nm인 청색 발광 EML을 형성하였다.

[0311] 그런 다음, 제2 전자 수송층(33)이 존재한다면, 이는 화합물 A6을 증착시킴으로써 5 nm의 두께로 형성되고, 제1 전자 수송층(31)은 발광층 상에 직접 형성되거나 또는 제2 전자 수송층 상에 마찬가지로 형성된다. 제1 전자 수송층이 발광층과 직접 접촉하는 경우, 두께는 36 nm이다. 제1 전자 수송층이 제2 전자 수송층의 상부 상에 증착되는 경우, 두께는 31 nm이다.

[0312] 제1 전자 수송층은 매트릭스 화합물 50 중량% 및 LiQ 50 중량%를 포함한다. 조성은 표 2에 나타나 있다.

[0313] 그런 다음, 전자 주입층(37)은 LiQ를 1.5 nm의 두께로 증착시키거나 또는 Yb를 2 nm의 두께로 증착시킴으로써 전자 수송층(31) 상에 형성된다.

[0314] 캐소드는 10^{-7} mbar의 초고진공에서 증착되었다(evaporated). 따라서, 5 내지 1000 nm의 두께를 갖는 균질한 캐소드를 생성하기 위해, 0.1 내지 10 nm/s (0.01 내지 1 Å/s)의 속도로 하나 또는 여러 개의 금속의 열적 단일 동시-증착(co-evaporation)이 수행되었다. 캐소드는 13 nm 마그네슘 은 합금(90:10 부피%) 또는 11 nm Ag로부터 형성되었다.

[0315] F1의 캡 층(cap layer)을 MgAg 캐소드의 경우 60 nm의 두께로, Ag 캐소드의 경우 75 nm의 두께로 캐소드 상에 형성하였다.

[0316] 장치 실험의 평가

[0317] 선행 기술과 비교하여, 본 발명의 실시예의 성능을 평가하기 위해, 전류 효율은 주위 조건(20°C) 하에서 측정된다. 작동 전압 측정은 상부 발광 장치의 경우 표준 전류 밀도 10 mA/cm^2 에서 Keithley 2400 소스 미터를 사용하여 수행되고, V로 기록된다. 하부 발광 장치의 경우, 표준 전류 밀도는 통상 15 mA/cm^2 이다. Instrument Systems사의 보정 분광계(calibrated spectrometer) CAS140이 칸델라의 CIE 좌표 및 밝기 측정을 위해 사용된다. 장치의 수명 LT는 Keithley 2400 소스 미터를 사용하여 주변 조건(20°C) 및 표준 전류 밀도 10 mA/cm^2 또는 15 mA/cm^2 에서 측정하고 몇 시간 후에 기록된다. 장치의 밝기는 보정된 포토다이오드를 사용하여 측정된다. 수명 LT는 장치의 밝기가 초기 값의 97%로 감소될 때까지의 시간으로 정의된다.

[0318] 외부 효율 EQE에서 광 출력(light output) 및 전력 효율 $P_{\text{eff}}(\text{lm/W})$ 을 상부 발광 장치에 대해 10 mA/cm^2 에서 확

인한다.

[0319] 효율 EQE를 %로 확인하기 위해, 장치의 광 출력을 보정된 포토다이오드를 사용하여 측정한다.

[0320] 전력 효율을 lm/W로 확인하기 위해, 제1 단계에서, 칸델라(candela)/제곱미터(cd/m²)로 표현되는 휘도를 Deutsche Akkreditierungsstelle(DAKKS)에 의해 보정되었던 Instrument Systems사의 어레이 분광계 CAS140 CT를 이용하여 측정한다. 그런 다음 제2 단계에서, 휘도를 π와 곱하고, 전압 및 전류로 나눈다.

[0321] 하부 발광 장치에서, 발광은 주로 람베르(Lambertian)이고, 외부 양자 효율(EQE)% 및 전력 효율 lm/W로 정량화된다.

[0322] 보조 화합물 F4 내지 F6은 당해 기술분야의 참조로서 역할을 하였으며; 작동 전압 U 및 전류 효율 C_{eff}의 측면에서의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0323] 표 2: 제2 ETL(33), 제1 ETL(34) 및 리튬 유기 착화합물, 및 EIL(37)을 포함하는 상부 발광 장치의 10 mA/cm²에서의 성능.

표 2

	제2 ETL	제1 ETL	EIL	캐소드	U (V)	C _{eff} (cd/A)
비교 장치 1	-	F4:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.39	7.2
장치 1	-	A15:LiQ	Yb	Ag	3.71	9.2
장치 2	-	A5:LiQ	Yb	Ag	3.56	9.2
비교 장치 2	A6	F5:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.41	6.5
장치 3	A6	A16:LiQ	Yb	Ag	3.77	9.2
장치 4	A6	A15:LiQ	Yb	Ag	3.78	9.1
비교 장치 3	F5	F6:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.34	6.8

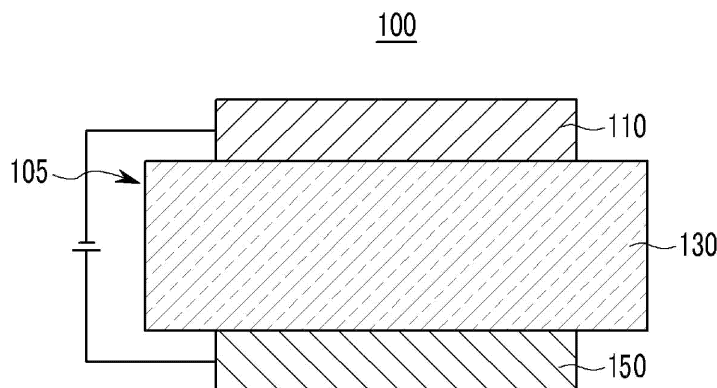
[0325] 본 발명의 기술적 효과

[0326] 표 2로부터 알 수 있듯이, LiQ로 도핑된 당해 기술분야의 반도체성 물질에서 실시된 식 (I)의 시험된 화합물은 참조로서 사용된 당해 기술분야의 매트릭스 화합물 F4, F5 및 F6보다 개선된 전류 효율의 측면에서 보다 양호한 결과(볼드체 글자로 표시되어 있음)를 보여주었다.

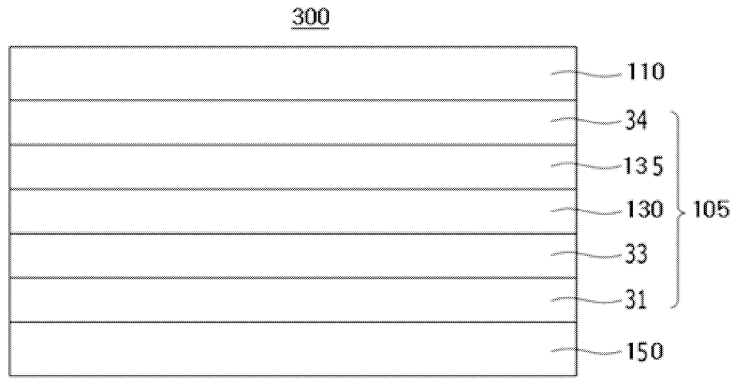
[0327] 본 발명이 현재 실용적인 예시적 구현예인 것과 함께 기재되어 있긴 하지만, 본 발명은 개시된 구현예에 제한되지 않으며, 이와는 대조적으로 첨부된 청구항의 사상 및 범위 내에 포함되는 다양한 변형 및 동등한 배치들을 망라하고자 하는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 상기 언급된 구현예는 예시적일 뿐 본 발명을 임의의 방식으로 제한하려는 것이 아님을 이해해야 한다.

도면

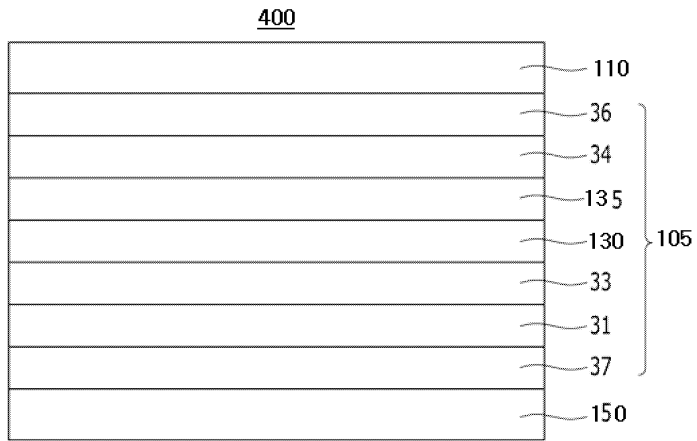
도면1



도면2



도면3



专利名称(译)	一种有机半导体材料，包括电N-掺杂剂和电子传输基质，以及包含这种半导体材料的电子器件		
公开(公告)号	KR1020180044822A	公开(公告)日	2018-05-03
申请号	KR1020170137279	申请日	2017-10-23
[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 三星SD眼有限公司		
[标]发明人	ROTHE CARSTEN 로테카르스텐 PAVICIC DOMAGOJ 파비척도마고이 GANIER JEROME 가니에제롬 JANKUS VYGINTAS 얀커스뷔진타스 KIM HYUNGSUN 김형선 KIM BYUNGKU 김병구		
发明人	로테카르스텐 파비척도마고이 가니에제롬 얀커스뷔진타스 김형선 김병구		
IPC分类号	H01L51/00 H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0067 H01L51/5072 H01L27/32 C07D221/18 C07D239/70 C07D251/24 C07D495/04 H01L51/0071 H01L51/5076 H01L51/508 H01L51/5092 H01L2251/554		
优先权	2016195374 2016-10-24 EP		

摘要(译)

本发明涉及有机半导体材料和包含这种半导体材料的电子器件，特别是电致发光器件，特别是有机发光二极管(OLED)，其中半导体材料包括第一电子传输基质化合物和电子-含有掺杂剂;本发明还涉及一种装置，包括电子装置和/或电致发光装置，特别是显示装置，特别是包括OLED的显示装置。

