

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 573**

51 Int. Cl.:

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2014 E 14171326 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2887416**

54 Título: **Material semiconductor con dopaje N que comprende una matriz de óxido de fosfina y un metal dopante**

30 Prioridad:

23.12.2013 EP 13199413

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.06.2018

73 Titular/es:

**NOVALED GMBH (100.0%)
Tatzberg 49
01307 Dresden, DE**

72 Inventor/es:

**FADHEL, OMRANE;
ROTHER, CARSTEN;
BIRNSTOCK, JAN;
WERNER, ANSGAR;
GILGE, KAI;
ANGERMANN, JENS;
ZÖLLNER, MIKE;
BLOOM, FRANCISCO;
ROSENOW, THOMAS;
CANZLER, TOBIAS;
KALISZ, TOMAS y
DENKER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 673 573 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material semiconductor con dopaje N que comprende una matriz de óxido de fosfina y un metal dopante.

La presente invención versa sobre un material semiconductor orgánico con propiedades eléctricas mejoradas, un procedimiento para su preparación y un dispositivo electrónico que utiliza las propiedades eléctricas mejoradas del material semiconductor de la invención, comprendiendo el dispositivo, en particular, este material semiconductor orgánico en una capa de transporte de electrones y/o de inyección de electrones y un compuesto matricial de transporte de electrones aplicable en el material semiconductor de la presente invención.

I. Antecedentes de la invención

Entre los dispositivos electrónicos que comprenden al menos una parte basada en materiales proporcionados por la química orgánica, los diodos orgánicos de emisión de luz (OLED) ocupan una posición prominente. Desde la demostración de OLED eficientes por parte de Tang y otros in 1987 (C. W. Tang y otros, *Appl. Phys. Lett.* 51 (12), 913 (1987)), los OLED, de ser candidatos promisorios, pasaron a convertirse en dispositivos comerciales de visualización de gama alta. Un OLED comprende una secuencia de capas delgadas fabricadas sustancialmente de materiales orgánicos. Normalmente, las capas tienen un grosor en el intervalo de 1 nm a 5 μm . Las capas suelen estar formadas ya sea mediante deposición al vacío o a partir de una solución, por ejemplo por medio de revestimiento por centrifugación o impresión por chorro de tinta.

Los OLED emiten luz después de la inyección de portadores de carga en forma de electrones desde el cátodo y en forma de huecos desde el ánodo en las capas orgánicas dispuestas entre los mismos. La inyección de portadores de carga se efectúa en función de una tensión externa aplicada, de la subsiguiente formación de excitones en una zona fotoemisora y de la recombinación radiativa de esos excitones. Al menos uno de los electrodos es transparente o semitransparente; en la mayoría de los casos, en forma de un óxido transparente, tal como óxido de indio y estaño (ITO), o una capa metálica delgada.

Entre los compuestos matriciales usados en las capas fotoemisoras (LEL) OLED o capas de transporte de electrones (ETL), ocupan una posición importante los compuestos que comprenden al menos un grupo de óxido de fosfina. Aún no se entiende plenamente la razón por la cual el grupo de óxido de fosfina a menudo mejora significativamente las propiedades de inyección de electrones y/o de transporte de electrones del material semiconductor. Se cree que el elevado momento dipolar del grupo de óxido de fosfina desempeña de alguna manera un papel positivo. Se recomiendan especialmente para este uso los óxidos triarílicos de fosfina que comprenden al menos un grupo aromático o heteroaromático condensado unido directamente al grupo de óxido de fosfina; véase, por ejemplo, el documento JP 4 876 333 B2.

El dopado eléctrico de materiales semiconductores de transporte de carga para la mejora de sus propiedades eléctricas, especialmente su conductividad, es conocido desde la década de 1990; por ejemplo, a partir del documento US 5 093 698 A. Un procedimiento especialmente simple para el dopaje n en ETL preparadas mediante deposición térmica al vacío, que actualmente es el procedimiento estándar usado con mayor frecuencia —por ejemplo, en la fabricación industrial de dispositivos de visualización— es la evaporación de un compuesto matricial a partir de una fuente de evaporación y de metal muy electropositivo a partir de otra fuente de evaporación y su codeposición sobre un sustrato sólido. Como dopantes n útiles en compuestos matriciales de óxido triarílico de fosfina, se recomendaron metales alcalinos y metales alcalino térreos en el documento JP 4 725 056 B2, con cesio como dopante usado con éxito en los ejemplos dados. De hecho, el cesio, como metal más electropositivo, ofrece la libertad de elección más amplia de un material matricial, y es probable que esa sea la razón por la que únicamente el cesio fue el metal de dopado n preferido en el citado documento.

Para un uso industrial, el cesio como dopante tiene varios inconvenientes graves. En primer lugar, es un material muy reactivo, sensible a la humedad y sumamente sensible al aire, lo que dificulta cualquier manipulación e incurre en costes adicionales significativos para paliar la alta seguridad y el riesgo de incendio inevitablemente ligado con su uso. En segundo lugar, su punto normal de fusión, bastante bajo (678°C), indica que puede ser sumamente volátil en condiciones de vacío elevado. De hecho, a presiones por debajo de los 10^{-3} Pa usados en equipos industriales para la evaporación térmica al vacío (VTE), el metal cesio se evapora significativamente ya a una temperatura ligeramente elevada. Teniendo en cuenta las temperaturas de evaporación para compuestos matriciales normales usadas en materiales semiconductores orgánicos a presiones por debajo de 10^{-3} Pa están normalmente entre 150-400°C, evitar una evaporación incontrolada del cesio, que da como resultado su deposición no deseada contaminando las partes más frías de todo el equipo (por ejemplo, las partes que están protegidas contra la radiación térmica a partir de la fuente de evaporación de la matriz orgánica) es una tarea que supone un auténtico reto.

Se han publicado varios procedimientos para superar estos inconvenientes y permitir una aplicabilidad industrial del cesio para el dopaje n en dispositivos electrónicos orgánicos. Para una manipulación segura, el cesio puede ser suministrado en armazones herméticos que se abren inmediatamente dentro de la fuente de evaporación vaciada, preferentemente durante el calentamiento hasta la temperatura operativa. Tal solución técnica fue proporcionada,

por ejemplo, en el documento WO 2007/065685; sin embargo, no soluciona el problema de la elevada volatilidad del cesio.

El documento US 7 507 694 B2 o EP 1 648 042 B1 ofrece otra solución en forma de aleaciones de cesio que se funden a baja temperatura y presentan una presión del vapor de cesio significativamente menor que la del metal puro. No obstante, estas aleaciones siguen siendo muy sensibles al aire y a la humedad. Además, esta solución tiene un inconveniente adicional en el hecho de que la presión del vapor sobre la aleación cambia con la concentración decreciente de cesio durante la evaporación. Eso crea el nuevo problema de un control apropiado de la tasa de deposición; por ejemplo, programando la temperatura de la fuente de evaporación. Hasta el momento, las inquietudes de garantía de calidad (QA) relativas a la robustez de tal procedimiento a escala industrial dificultan una aplicación más generalizada de esta solución técnica en procedimientos de producción en serie.

Una alternativa viable al dopaje con Cs representa complejos de metales de transición muy electropositivos, como $W_2(hpp)_4$, que tienen potenciales de ionización comparativamente bajos como el cesio y una volatilidad comparable con la volatilidad de las matrices orgánicas habituales. De hecho, estos complejos divulgados por vez primera como dopantes eléctricos en el documento WO2005/086251 son muy eficaces para la mayoría de las matrices de transporte de electrones, con la excepción de algunas matrices de hidrocarburos. A pesar de su gran sensibilidad al aire y la humedad, estos complejos metálicos proporcionan una solución satisfactoria de dopaje n para un uso industrial, si son suministrados en armazones según el documento WO 2007/065685. Su principal desventaja es su alto precio, causado por la relativa complejidad química de los ligandos comprendidos y la necesidad de una síntesis del complejo final en múltiples etapas, así como los costes adicionales en los que se incurre por la necesidad de usar armazones protectores y/o por los problemas de QA y logística relacionados con el reciclado y la recarga de los armazones.

Otra alternativa representa dopantes fuertes n creados *in situ* en la matriz dopada a partir de precursores relativamente estables mediante energía adicional suministrada, por ejemplo, en forma de luz ultravioleta (UV) o visible de una longitud de onda apropiada. Compuestos apropiados para esta solución fueron proporcionados, por ejemplo, en el documento WO2007/107306 A1. No obstante, las fuentes de evaporación industriales de última tecnología requieren materiales de muy alta estabilidad térmica, permitiendo su calentamiento hasta la temperatura operativa de la fuente de evaporación sin descomposición alguna durante todo el ciclo operativo (por ejemplo, durante una semana a 300°C) de la fuente cargada con el material que hay de ser evaporado. Proporcionar dopantes n o precursores de dopantes n orgánicos con tal estabilidad térmica a largo plazo ha sido hasta ahora un auténtico reto técnico. Además, la complicada disposición del equipo de producción que debe garantizar un suministro adicional de energía definido y reproducible para lograr de forma reproducible el nivel de dopado deseado (mediante la activación *in situ* del precursor del dopante depositado en la matriz) representa un reto técnico adicional y una fuente potencial de problemas adicionales de QA en la producción en serie.

Yook y otros (*Advanced Functional Materials* 2010, 20, 1797-1802) usaron con éxito azida de cesio en el laboratorio como precursor de Cs estable en el aire. Se sabe que este compuesto se descompone al calentarse por encima de 300°C produciendo metal cesio y nitrógeno elemental. Sin embargo, este procedimiento es difícilmente aplicable en fuentes de VTE industrial contemporáneas, debido al difícil control de tal reacción de composición a mayor escala. Además, la liberación de gas nitrógeno como subproducto en esta reacción supone un gran riesgo de que, especialmente a tasas mayores de deposición deseadas en la producción en serie, el gas en expansión expulse de la fuente de evaporación partículas sólidas de azida de cesio, causando así recuentos elevados de defectos en las capas depositadas de materiales semiconductores dopados.

Otro planteamiento alternativo para el dopado eléctrico n en matrices de transporte de electrones es dopar con sales metálicas o complejos metálicos. El ejemplo usado con mayor frecuencia de tal dopante es 8-hidroxiquinolinolato de litio (LiQ). Es especialmente ventajoso en matrices que comprenden un grupo de óxido de fosfina; véase, por ejemplo, el documento WO 2012/173370 A2. La principal desventaja de dopantes de sales metálicas es que mejoran básicamente solo la inyección de electrones a las capas adyacentes y no aumentan la conductividad de las capas dopadas. Su utilización para la disminución de la tensión operativa en dispositivos electrónicos es, así, limitada en capas de inyección de electrones o de transporte de electrones muy delgadas y apenas permite, por ejemplo, una sintonización de cavidades ópticas usando ETL más gruesas que aproximadamente 25 nm, lo que es muy posible con ETL con dopaje redox que tengan gran conductividad.

Por las anteriores razones, y especialmente por el dopado eléctrico en ETL más gruesas que aproximadamente 30 nm, la actual práctica técnica prefiere el litio como dopante industrial n redox (véase, por ejemplo, el documento US 6 013 384 B2). Este metal es relativamente barato y difiere de otros metales alcalinos por su reactividad algo menor, y, especialmente, por su volatilidad significativamente menor (punto normal de fusión de aproximadamente 1340°C), permitiendo su evaporación en el equipo de VTE a temperaturas entre 350-550°C.

No obstante, muy en consonancia con su elevada potencia de dopaje n, que permite al Li dopar la mayoría de los tipos habituales de matrices de transporte de electrones, este metal también posee un grado elevado de reactividad. Reacciona a temperatura ambiente incluso con nitrógeno seco y, para su uso en un proceso de fabricación altamente reproducible que se atenga a los estándares contemporáneos de QA industrial, debe ser almacenado y

manipulado exclusivamente en gases nobles de gran pureza. Además, si el Li es coevaporado con compuestos matriciales que tengan temperaturas de evaporación en el intervalo de 150-300°C, su temperatura de evaporación significativamente mayor que la temperatura de evaporación de la matriz ya causa problemas de contaminación cruzada en el equipo de VTE.

5 Muchos documentos sugieren como dopantes *n* alternativos casi cualquier elemento metálico conocido, incluyendo Zn, Cd, Hg —débilmente reductores y muy volátiles—, Al, Ga, In, Tl, Bi, Sn, Pb, Fe, Co, Ni —débilmente reductores—, o incluso metales nobles como Ru, Rh, Ir y/o metales refractarios con los puntos de fusión más altos conocidos, como Mo, W, Nb, Zr (véase, por ejemplo, el documento JP 2009/076508 o el WO 2009/106068).
10 Desgraciadamente, no solo en estos dos documentos citados aquí como ejemplos, sino en toda la bibliografía científica y de patentes en su conjunto, Hay, de hecho, falta de evidencia alguna de que algunas de estas sugerencias hayan sido comprobadas experimentalmente alguna vez.

Para ser más específicos, incluso el documento WO 2009/106068, que no se limita a mencionar todos los dopantes imaginables, sino que realmente se esfuerza por reivindicar todos los elementos metaloides nombrados como dopantes *n* en los dispositivos electrónicos orgánicos debido a su supuesta aplicabilidad mediante una descomposición a alta temperatura de un compuesto precursor gaseoso en una boquilla calentada, no aporta ni un solo valor numérico que documente los parámetros físicos de materiales dopados supuestamente preparados ni/o el rendimiento técnico de dispositivos supuestamente preparados.

Por otra parte, el documento US2005/0042548, publicado antes de la fecha de prioridad de WO 2009/106068, enseña en el párrafo 0069 (véanse, concretamente, las dos últimas líneas de la columna izquierda y las tres primeras líneas de la columna derecha en la página 7), que se puede usar pentacarbonilo de hierro para el dopaje *n* en ETM orgánicas si el compuesto es activado por radiación UV que rompe un ligando de monóxido de carbono. El compuesto de hierro insaturado coordinativamente reacciona entonces con la matriz, lo que da como resultado los efectos observados de dopado. A la luz de la técnica anterior, que muestra que los carbonilos metálicos que fueron usados en el supuesto ejemplo operativo del documento WO 2009/106068 son dopantes *n* conocidos en matrices orgánicas si son activados por un suministro de energía adicional, parece muy probable que, si los solicitantes de WO2009/106068 realmente obtuvieron con su chorro de pentacarbonilo de hierro que fluía a través de una boquilla cerámica calentada eléctricamente hasta una incandescencia blanca (véase el último párrafo del texto alemán de la página 12 de la citada solicitud PCT) cualquier efecto dopante en la capa diana de batocruproína, este efecto fue causado más bien por el mismo complejo de carbonilo de hierro insaturado coordinativamente producido por la irradiación UV del documento US2005/0042548, no por el hierro elemental, como ellos sugieren. Esta sospecha también está apoyada por el cuarto párrafo de la página 13 de la citada solicitud de PCT, que enseña que puede obtenerse el mismo resultado con una boquilla fría si el chorro de pentacarbonilo de hierro es irradiado con un láser infrarrojo que tenga una longitud de onda coincidente con la frecuencia de absorción de los grupos CO en el complejo de pentacarbonilo de hierro. Aquí, es aún más probable que la activación con láser diera lugar no a átomos metálicos desnudos o a grupos de átomos metálicos, sino a un a un complejo reactivo coordinativamente insaturado de hierro que aún tenía algunos ligandos carbonilo, de forma análoga al complejo reactivo formado mediante activación con luz UV.

A pesar de que, básicamente en cada documento que aborda el dopaje *n* redox, se enumera a metales con potenciales redox estándar fuertemente negativos como los metales alcalino térreos o los lantánidos como dopantes *n* alternativos además de los metales alcalinos, la documentación del dopaje *n* demostrado con cualquier metal diferente de los metales alcalinos es muy escasa.

El magnesio es, en comparación con los metales alcalinos, mucho menos reactivo. Reacciona incluso con agua líquida a temperatura ordinaria muy lentamente, y en el aire mantiene su lustre metálico y no aumenta de peso durante meses. Así, puede considerarse que es casi estable al aire. Además, tiene un punto de fusión normal bajo (aproximadamente 1100°C), muy promisorio para su procesamiento por VTE en un intervalo óptimo de temperaturas para su coevaporación con matrices orgánicas.

Por otro lado, los autores de la presente solicitud confirmaron en un estudio realizado con docenas de ETM de última tecnología que el Mg no posee una fuerza suficiente de dopado para las ETM habituales. El único resultado favorable se ha logrado en OLED que comprenden capas delgadas de inyección de electrones consistentes en un tipo específico de matriz de óxido triarílico de fosfina (que comprende una unidad especial de tris-piridilo diseñada para metales quelantes), dopado con magnesio, según se muestra en el documento EP 2 452 946 A1. A pesar de la especificidad estructural y de la muy favorable capacidad de dopado (en términos de su nivel LUMO, que es bastante profundo al nivel de vacío en la escala de energía absoluta) de la matriz ejemplar probada con magnesio en el documento EP 2 452 946 A1, los resultados positivos logrados con este material semiconductor de dopaje *n* alentaron investigación adicional centrada en el dopaje *n* con metales sustancialmente estables en el aire.

El documento US6013384 A da a conocer un dispositivo electroluminiscente orgánico que incluye al menos una capa luminiscente que tiene un compuesto orgánico dopado con un metal capaz de actuar como dopante donador, adyacente a un electrodo de cátodo.

El documento JP2006073581 da a conocer un dispositivo emisor de luz y un material del mismo que contiene un compuesto de óxido de fosfina y un metal alcalino o un metal alcalino térreo.

5 Un objeto de la invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior y proporcionar materiales semiconductores con dopaje n efectivo que utilizan sustancialmente metales estables al aire como dopantes n, especialmente en ETM que tienen sus niveles orbitales moleculares no ocupados de más baja energía (LUMO) más cerca del nivel de vacío que, en términos de potenciales redox electroquímicos ciclovoltamétricos de más fácil medición, corresponde a valores más negativos que aproximadamente -2,25 V contra la referencia de ferrocenio/ferroceno.

10 Un objeto adicional de la invención es proporcionar elementos metálicos alternativos que son sustancialmente estables al aire y pueden ser incorporados con éxito (preferentemente mediante procesos estándar de VTE y usando fuentes de evaporación contemporáneas) en materiales semiconductores eléctricamente dopados para su uso en dispositivos electrónicos.

Un tercer objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación del material semiconductor utilizando metales sustancialmente estables al aire como dopantes n.

15 Un cuarto objeto de la invención es proporcionar dispositivos con mejores características, especialmente con baja tensión y, más específicamente, unos OLED con baja tensión y alta eficacia.

Un quinto objeto de la invención es proporcionar nuevos compuestos matriciales aplicables en materiales semiconductores según la invención.

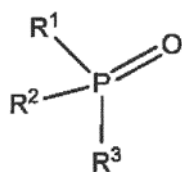
II. Sumario de la invención

20 Se logran los anteriores objetos según el contenido de las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes dan lugar a realizaciones preferentes.

Se logra el objeto mediante un material semiconductor eléctricamente dopado que comprende al menos un elemento metálico en su forma sustancialmente elemental como dopante n y, como una matriz de transporte de electrones, al menos un compuesto que comprende al menos un grupo de óxido de fosfina, en el que el elemento metálico es seleccionado de elementos que forman en su número de oxidación II al menos un compuesto estable y el compuesto matricial de transporte de electrones tiene un potencial de reducción, si es medido por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferior al del tris(2-benzo[d]tiazol-2-il)fenoxialuminio, preferentemente inferior al del 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno o al de la 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, preferentemente inferior al de la 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, aún más preferentemente inferior al del 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno, aún más preferentemente inferior al de la 2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, mucho más preferentemente inferior al del óxido de 9,9'-espirobi[fluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina), y superior al de la N2,N2',N2'',N2''',N7,N7',N7'',N7'''-octaifenil-9,9'-espirobi[fluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina, preferentemente superior al del trifenileno, más preferentemente superior al de la N4,N4'-di(naftalen-1-il)-N4,N4'-difenil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, aún más preferentemente superior al del 4,4'-di(9H-carbazol-9-il)-1,1'-bifenilo, mucho más preferentemente superior al del óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina, menos pero todavía preferentemente superior al del 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol y aún menos pero todavía preferentemente superior al del pireno.

40 Por "compuesto estable", ha de entenderse un compuesto que, a la temperatura normal 25°C, es lo bastante estable termodinámicamente y/o cinéticamente para que pueda ser preparado y que pueda demostrarse el estado II de oxidación para el elemento metálico.

Se prefiere que el compuesto matricial de transporte de electrones sea un compuesto según la fórmula (I):



Fórmula (I),

45 en la que R¹, R² y R³ son seleccionados independientemente entre alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₃₀, heteroalquilo C₂-C₃₀, arilo C₆-C₃₀, heteroarilo C₂-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₃₀, arilo C₆-C₃₀, en la que cada uno de los sustituyentes R¹, R² y R³ comprende opcionalmente grupos adicionales de óxido de fosfina y al menos uno de los sustituyentes R¹, R² y R³ comprende un sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados.

Ejemplos de sistemas conjugados de electrones deslocalizados son sistemas de enlaces alternantes pi y sigma. Opcionalmente, una o más unidades estructurales biatómicas que tienen el enlace pi entre sus átomos pueden ser sustituidos por un átomo que tiene al menos un par solitario de electrones, normalmente por un átomo divalente

seleccionado entre O, S, Se, Te o por un átomo trivalente seleccionado entre N, P, As, Sb, Bi. Preferentemente, el sistema conjugado de electrones deslocalizados comprende al menos un anillo aromático que se adhiere a la regla de Hückel. Más preferentemente, el sistema conjugado de electrones deslocalizados comprende un esqueleto aromático condensado que comprende al menos 10 electrones deslocalizados; por ejemplo, un esqueleto de naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, quinoleína, indol o carbazol. También preferentemente, el sistema conjugado de electrones deslocalizados puede consistir en al menos dos anillos aromáticos unidos directamente, siendo los ejemplos más simples de tales sistemas bifenilo, bitienilo, feniltiofeno, fenilpiridina y similares.

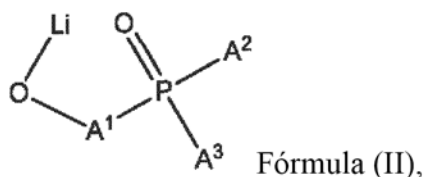
También preferentemente, el elemento metálico tiene la suma de sus potenciales de ionización primero y segundo inferior a 25 eV, más preferentemente inferior a 24 eV, aún más preferentemente inferior a 23,5 eV, siendo lo más preferible que sea inferior a 23,1 eV.

En una de las realizaciones preferentes, el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados está directamente unido al grupo de óxido de fosfina.

En otra realización preferente, el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados está separado del grupo de óxido de fosfina por un grupo espaciador A. El grupo espaciador A es, preferentemente, un grupo aromático divalente carbocíclico o heterocíclico de seis miembros; más preferentemente, el grupo espaciador A se selecciona entre fenileno, azina-2,4-diílo, azina-2,5-diílo, azina-2,6-diílo, 1,3-diazina-2,4-diílo y 1,3-diazina-2,5-diílo.

Se prefiere, además, que el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados sea un arilo $C_{14}-C_{50}$ o un heteroarilo C_8-C_{50} .

En una de las realizaciones preferentes, el material semiconductor eléctricamente dopado comprende, además, un aditivo de sal metálica que consista en al menos un catión metálico y al menos un anión. Preferentemente, el catión metálico es Li^+ o Mg^{2+} . También preferentemente, el aditivo de sal metálica se selecciona entre complejos metálicos que comprenden un anillo de 5, 6 o 7 miembros que contienen un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno unidos al catión metálico y a partir de complejos que tienen la estructura según la fórmula (II)



en la que A^1 es un arileno C_6-C_{30} o heteroarileno C_2-C_{30} que comprende al menos un átomo seleccionado entre O, S y N en un anillo aromático y cada uno de A^2 y A^3 se selecciona independientemente entre un arilo C_6-C_{30} y un heteroarilo C_2-C_{30} que comprende al menos un átomo seleccionado entre O, S y N en un anillo aromático. De modo igualmente preferente, el anión se selecciona del grupo constituido por fenolato sustituido con un grupo de óxido de fosfina, 8-hidroxiquinolinolato y pirazolilborato. El aditivo de sal metálica, preferentemente, actúa como un segundo dopante n electrónico; más preferentemente, funciona sinérgicamente con el elemento metálico presente en la forma elemental y actúa como primer dopante n eléctrico.

El segundo objeto de la invención se logra usando un metal seleccionado entre Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu y Mn como dopante n eléctrico en cualquiera de los materiales semiconductores eléctricamente dopados anteriormente definidos.

El tercer objeto de la invención se logra mediante un procedimiento de fabricación del material semiconductor, que comprende una etapa en la que el compuesto matricial de transporte de electrones que comprende al menos un grupo de óxido de fosfina y el elemento metálico seleccionado de elementos que forman en su número de oxidación II al menos un compuesto estable son coevaporados y codepositados a presión reducida, teniendo el compuesto matricial de transporte de electrones el potencial de reducción, si es medido por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferior al del tris(2-benzo[d]tiazol-2-il)fenoxialuminio, preferentemente inferior al del 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno o al de la 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, preferentemente inferior al de la 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, más preferentemente inferior al del 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno, aún más preferentemente inferior al de la 2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, mucho más preferentemente inferior al del óxido de 9,9'-espirobi[fluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina), y superior al de la $N_2,N_2,N_2',N_2',N_7,N_7,N_7',N_7'$ -octafenil-9,9'-espirobi[fluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina, preferentemente superior al del trifenileno, más preferentemente superior al del 4,4'-di(9H-carbazol-9-il)-1,1'-bifenilo, aún más preferentemente superior al del óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina, mucho más preferentemente superior al del 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol.

Preferentemente, el elemento metálico tiene un punto normal de fusión inferior a $3000^\circ C$, más preferentemente inferior a $2200^\circ C$, aún más preferentemente inferior a $1800^\circ C$, siendo lo más preferible que sea inferior a $1500^\circ C$. Por punto de fusión normal, ha de entenderse el punto de fusión a presión atmosférica normal (101,325 kPa). También preferentemente, el elemento metálico tiene la suma de sus potenciales de ionización primero y segundo

superior a 16 eV, ligeramente más preferentemente superior a 17 eV, más preferentemente superior a 18 eV, aún más preferentemente superior a 20 eV, siendo lo más preferible que sea superior a 21 eV, menos pero todavía preferentemente superior a 22 eV y aún menos pero todavía preferentemente superior a 23 eV. Se prefiere que el elemento metálico sea sustancialmente estable al aire. Preferentemente, el elemento metálico se selecciona entre Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu y Mn; más preferentemente, entre Mg e Yb. Lo más preferible es que el elemento metálico sea Mg. También preferentemente, el elemento metálico es evaporado de una fuente de evaporación lineal. El primer objeto de la invención se logra también mediante un material semiconductor eléctricamente dopado preparable por cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos según la invención.

En la presente memoria se describe un dispositivo electrónico que comprende un cátodo, un ánodo y el material semiconductor eléctricamente dopado que comprende como dopante n al menos un elemento metálico en su forma sustancialmente elemental y al menos un compuesto matricial de transporte de electrones que comprende al menos un grupo de óxido de fosfina, en el que el elemento metálico es seleccionado de elementos que forman en su número de oxidación II al menos un compuesto estable y el compuesto matricial de transporte de electrones tiene el potencial de reducción, si es medido por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferior al del 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno o al de la 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, preferentemente inferior al de la 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, más preferentemente inferior al del 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno, aún más preferentemente inferior al de la 2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, mucho más preferentemente inferior al del óxido de 9,9'-espirobifluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina), y superior al de la N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-octafenil-9,9'-espirobifluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina, preferentemente superior al del trifenileno, más preferentemente superior al de la N4,N4'-di(naftalen-1-il)-N4,N4'-difenil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, aún más preferentemente superior al del 4,4'-di(9Hcarbazol-9-il)-1,1'-bifenilo, mucho más preferentemente superior al del óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina, menos pero todavía preferentemente superior al del 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol y aún menos pero todavía preferentemente superior al del pireno o preparable entre el cátodo y el ánodo mediante un procedimiento descrito anteriormente.

Realizaciones preferentes del dispositivo electrónico según la invención comprenden realizaciones preferentes del material semiconductor de la invención enumeradas anteriormente. Más preferentemente, las realizaciones preferentes del dispositivo electrónico según la invención comprenden el material semiconductor de la invención preparado por cualquier realización del procedimiento de la invención caracterizado anteriormente.

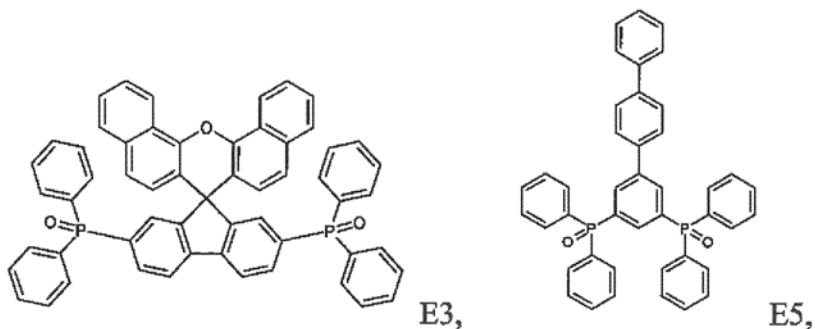
Preferentemente, el material semiconductor eléctricamente dopado forma una capa de transporte de electrones o de inyección de electrones. Más preferentemente, la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones es adyacente a una capa fotoemisora consistente en compuestos que tienen sus potenciales de reducción, si son medidos por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferiores a los de los compuestos matriciales de transporte de electrones de la capa adyacente de transporte de electrones o de inyección de electrones.

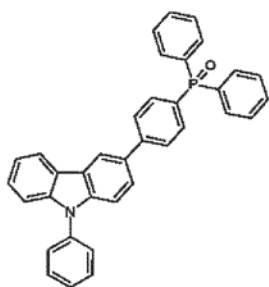
Se prefiere, además, que la capa fotoemisora emita luz azul o blanca. En una de las realizaciones preferentes, la capa fotoemisora comprende al menos un polímero. Más preferentemente, el polímero es un polímero emisor de luz azul.

También preferentemente, la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones tiene un grosor mayor de 5 nm, preferentemente mayor de 10 nm, más preferentemente mayor de 15 nm, aún más preferentemente mayor de 20 nm, siendo lo más preferible que sea mayor de 25 nm.

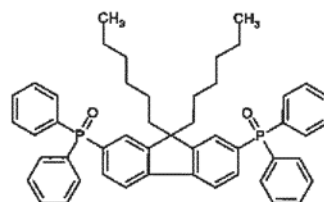
En una de las realizaciones preferentes, la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones es adyacente a un cátodo que consiste en un óxido metálico semiconductor. Preferentemente, el óxido metálico semiconductor es óxido de indio y estaño. El cátodo puede ser preparado por pulverización iónica.

El quinto objeto de la invención se logra por medio de un compuesto seleccionado del grupo constituido por





E7,



E8.

III. Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra una ilustración esquemática de un dispositivo en el que se puede incorporar la presente invención.

- 5 La FIG. 2 muestra una ilustración esquemática de un dispositivo en el que se puede incorporar la presente invención.

La FIG. 3 muestra curvas de absorbancia de dos materiales semiconductores con dopaje n; los círculos representan el compuesto matricial comparativo C10 dopado con un 10% en peso del compuesto F1 que forma radicales intensamente reductores; los triángulos representan el compuesto E10 dopado con un 5% en peso de Mg.

IV. Descripción detallada de la invención

Arquitectura del dispositivo

La Fig. 1 muestra un apilamiento de ánodo (10), capa semiconductora orgánica (11) que comprende la capa fotoemisora, la capa de transporte de electrones (ETL) (12) y cátodo (13). Según se explica en la presente memoria, se pueden insertar otras capas entre las representadas.

La Fig. 2 muestra un apilamiento de un ánodo (20), una capa (21) de inyección y transporte de huecos, una capa (22) de transporte de huecos que también agregan la función de bloqueo de electrones, una capa fotoemisora (23), una ETL (24) y un cátodo (25). Según se explica en la presente memoria, se pueden insertar otras capas entre las representadas.

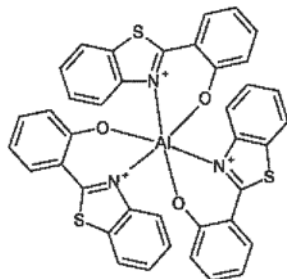
20 La palabra "dispositivo" comprende el diodo orgánico de emisión de luz.

Propiedades de los materiales: Niveles de energía

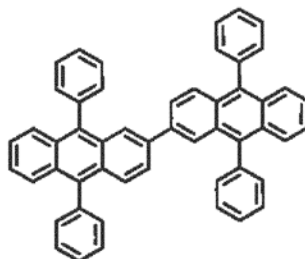
Un procedimiento para determinar los potenciales de ionización (IP) es la fotospectroscopia ultravioleta (UPS). Es habitual medir el potencial de ionización para materiales de estado sólido; sin embargo, también es posible medir el IP en la fase gaseosa. Ambos valores se diferencian por sus efectos en el estado sólido, que son, por ejemplo, la energía de polarización de los huecos que se crean durante el proceso de fotoionización. Un valor típico para la energía de polarización es aproximadamente 1 eV, pero también pueden producirse discrepancias mayores de los valores. El IP está relacionado con la aparición de los espectros de fotoemisión en la región de la gran energía cinética de los fotoelectrones; es decir, la energía de los electrones unidos de forma más débil. También se puede usar un procedimiento relacionado con la UPS, la espectroscopia fotoelectrónica inversa (IPES) para determinar la afinidad electrónica (EA). Sin embargo, este procedimiento es menos común. Las mediciones electroquímicas en una solución son una alternativa a la determinación del potencial de oxidación (E_{ox}) y de reducción (E_{red}) en estado sólido. Un procedimiento adecuado es, por ejemplo, la voltametría cíclica. Para evitar confusión, los niveles de energía reivindicados se definen en términos de comparación con compuestos de referencia que tienen potenciales redox bien definidos en la voltametría cíclica, cuando son medidos por un procedimiento estándar. Muy a menudo se usa una regla simple para la conversión de potenciales redox a afinidades electrónicas y potencial de ionización: IP (en eV) = 4,8 eV + e^*E_{ox} (dándose E_{ox} en voltios con respecto a ferrocenio/ferroceno (Fc^+/Fc)) y EA (en eV) = 4,8 eV + e^*E_{red} (dándose E_{red} en voltios con respecto a Fc^+/Fc), respectivamente (véase B. W. D'Andrade, *Org. Electron.* 6, 11-20 (2005)), siendo e^* la carga elemental. Se conocen factores de conversión para recalcular los potenciales electroquímicos en el caso de otros electrodos de referencia o de otros pares redox de referencia (véase A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2ª ed., 2000). La información sobre la influencia de la solución usada puede hallarse en N. G. Connelly y otros, *Chem. Rev.* 96, 877 (1996). Es habitual, aunque no sea exactamente correcto, usar las expresiones "energía del HOMO" $E_{(HOMO)}$ y "energía del LUMO" $E_{(LUMO)}$, respectivamente, como sinónimos para la energía de ionización y la afinidad electrónica (teorema de Koopmans). Hay que tomar en consideración que los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas suelen documentarse de tal modo que un valor mayor representa una unión mayor de un electrón liberado o de un absorbido, respectivamente. La escala energética de los orbitales moleculares frontera (HOMO, LUMO) es opuesta

a esto. Por lo tanto, en una aproximación tosca, las siguientes ecuaciones son válidas: $IP = -E_{(HOMO)}$ y $EA = E_{(LUMO)}$ (asignándose la energía nula al vacío).

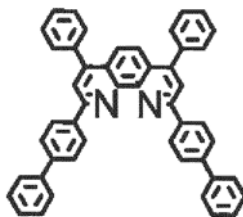
Para los compuestos de referencia elegidos, los inventores obtuvieron los siguientes valores del potencial de reducción por voltametría cíclica estandarizada en una solución de tetrahidrofurano (THF) con respecto a Fc+/Fc:



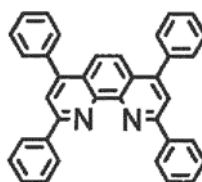
- 5 tris(2-benzo[d]tiazol-2-il)fenoxialuminio, CAS 1269508-14-6, -2,21 V, B0;



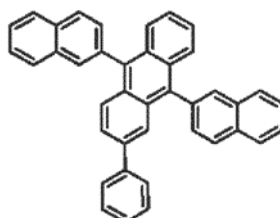
- 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno (TPBA), CAS 172285-72-2, -2,28 V, B1;



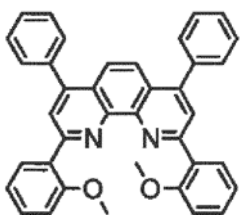
- 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, CAS 338734-83-1, -2,29 V, B2;



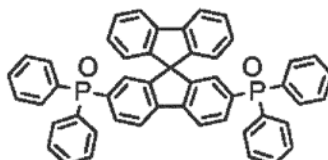
- 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, CAS 51786-73-3, -2,33 V, B3;



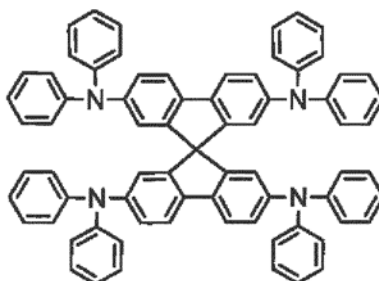
- 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno (PADN), CAS 865435-20-7, -2,37 V, B4;



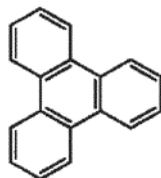
2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, CAS 553677-79-5, -2,40 V, B5;



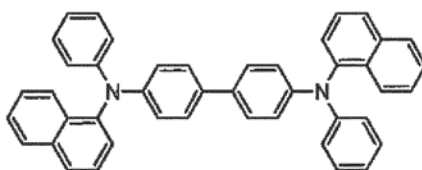
óxido de 9,9'-espirobi[fluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina) (SPPO13), CAS 1234510-13-4, -2,41 V, B6;



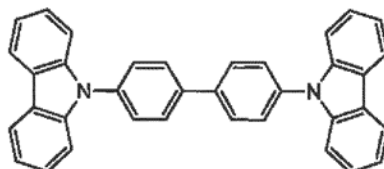
N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-octafenil-9,9'-espirobi[fluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina (Espiro TAD), CAS 189363-47-1, -3,10 V, B7;



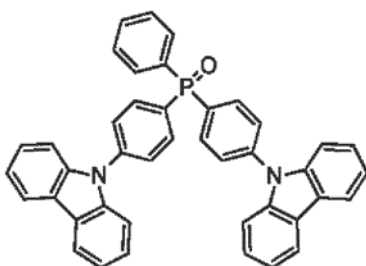
5 trifenileno, CAS 217-59-4, -3,04 V. B8;



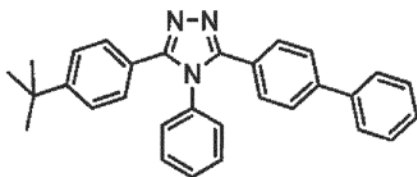
N4,N4'-di(naftalen-1-il)-N4,N4'-difenil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina (alfa-NPD), CAS 123847-85-8, -2,96 V, B9;



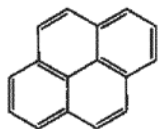
4,4'-di(9H-carbazol-9-il)-1,1'-bifenilo (CBP), CAS 58328-31-7, -2,91 V, B10;



óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina (BCPO), CAS 1233407-28-7, -2,86, B11;

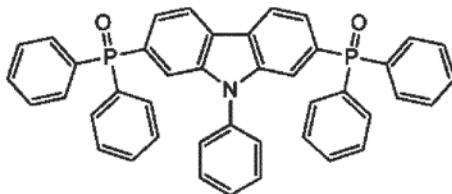


3-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol (TAZ), -2,76 V, B12;

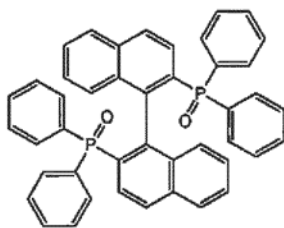


pireno, CAS 129-00-0, -2,64 V, B13.

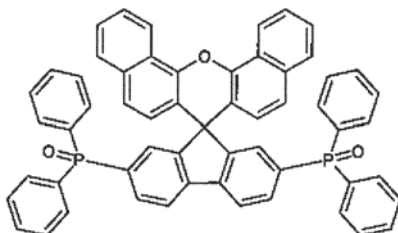
5 Ejemplos de compuestos matriciales para los materiales semiconductores eléctricamente dopados de la invención son



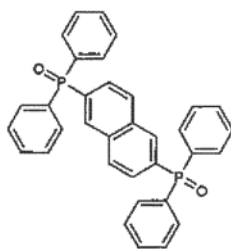
(9-fenil-9H-carbazol-2,7-diil)bis(óxido de difenilfosfina) (PPO27), CAS 1299463-56-1, -2,51 V, E1;



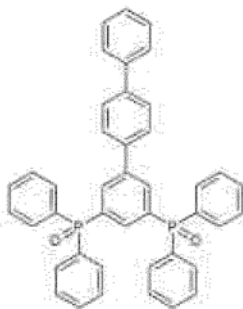
[1,1'-binaftalen]-2,2'-diilbis(óxido de difenilfosfina) (BINAPO), -2,69 V, E2;



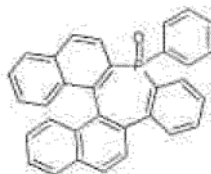
espiro[dibenzo[c,h]xanten-7,9'-fluoreno]-2',7'-diilbis(óxido de difenilfosfina), -2,36 V, E3;



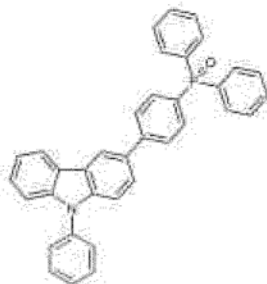
naftalen-2,6-diilbis(óxido de difenilfosfina), -2,41 V. E4;



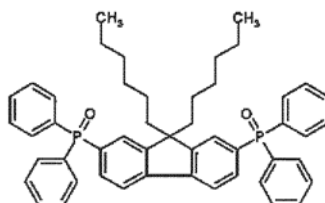
[1,1':4',1''-terfenil]-3,5-diilbis(óxido de difenilfosfina), -2,58 V, E5;



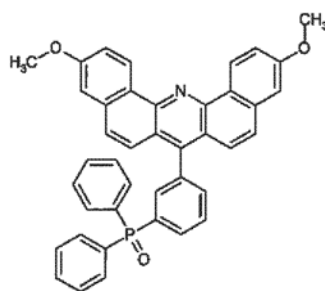
3-óxido de 3-fenil-3H-benzo[b]dinafto[2,1-d:1',2'-f]fosfepina, CAS 597578-38-6, -2,62 V. E6:



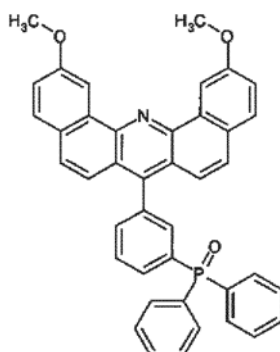
óxido de difenil(4-(9-fenil-9H-carbazol-3-il)fenilfosfina, -2,81 V, E7:



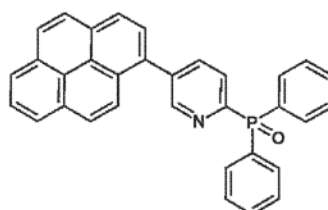
5 (9,9-dihexil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(óxido de difenilfosfina), -2,52 V, E8;



óxido de (3-(3,11-dimetoxidibenzo[c,h]acridin-7-il)fenil)difenilfosfina (descrito en el documento WO2013/079217 A1), -2,29 V, E9;

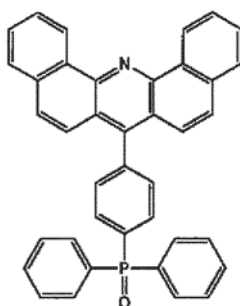


óxido de (3-(2,12-dimetoxidibenzo[c,h]acridin-7-il)fenil)difenilfosfina (descrito en el documento WO2013/079217 A1), -2,24 V, E10;

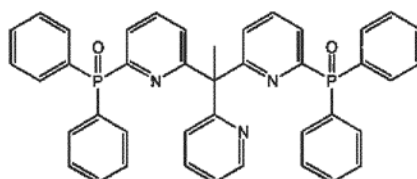


- 5 óxido de difenil(5-(pyren-1-il)piridina-2-il)fosfina, descrito en el documento PCT/EP2014/057193, -2,34 V, E11; compuestos matriciales preferentes para los materiales semiconductores de la presente invención son los compuestos E1, E2, E5, E6, E8.

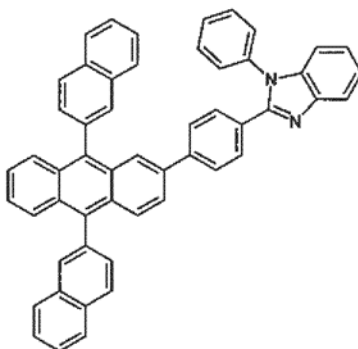
Como compuestos comparativos se usaron



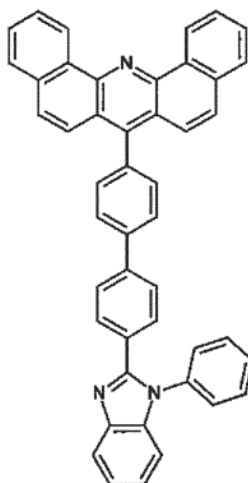
óxido de (4-(dibenzo[c,h]acridin-7-il)fenil)difenilfosfina (descrito en el documento WO2011/154131 A1), -2,20 V, C1; y



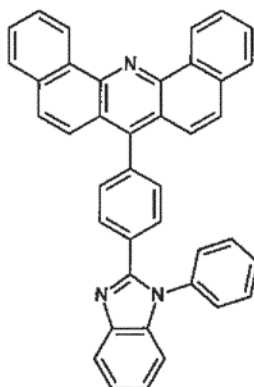
(6,6'-(1-(piridin-2-il)etano-1,1-diil)bis(piridina-6,2-diil))bis(óxido de difenilfosfina), descrito en el documento EP 2 452 946, -2,21 V, C2;



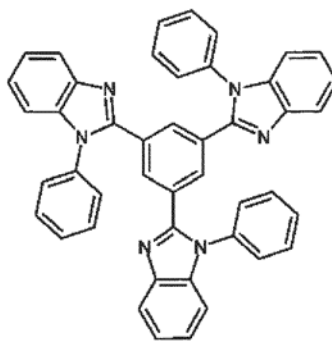
2-(4-(9,10-di(naftalen-2-il)antracen-2-il)fenil)-1-fenil-1H-benzo[d]imidazol, CAS 561064-11-7, -2,32 V, C3;



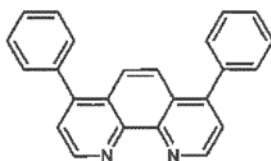
5 7-(4'-(1-fenil-1H-benzo[d]imidazol-2-il-[1,1'-bifenil]-4-il)dibenzo[c,h]acridina (descrita en el documento WO2011/154131 A1), -2,24 V, C4;



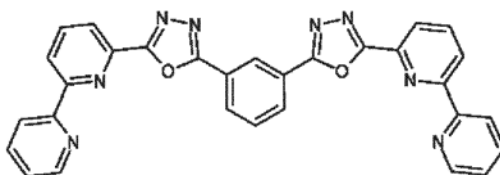
7-(4'-(1-fenil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)fenil)dibenzo[c,h]acridina (descrita en el documento WO2011/154131 A1), -2,22 V, C5;



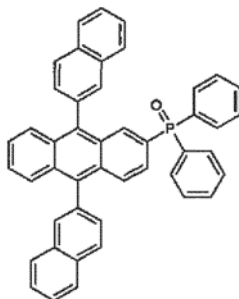
1,3,5-tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-il)benceno (TPBI) CAS 192198-85-9, -2,58 V, C6;



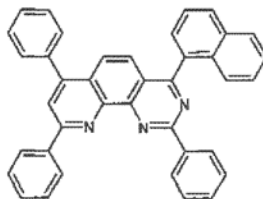
4,7-difenil-1,10-fenantrolina (Bphen) CAS 1662-01-7, -2,47 V, C7;



1,3-bis[2-(2,2'-bipiridina-6-il)-1,3,4-oxadiazol-5-il]benceno (Bpy-OXD), -2,28 V, C8;



óxido de (9,10-di(naftalen-2-il)antracen-2-il)difenilfosfina, CAS 1416242-45-9, -2,19 V, C9;



- 5 4-(naftalen-1-il)-2,7,9-trifenilpirido[3,2-h]quinazolina, según el documento EP 1 971 371, -2,18 V, C10.

Sustrato

- 10 Puede ser flexible o rígido, transparente, opaco, reflectante o traslúcido. El sustrato debería ser transparente o traslúcido si la luz generada por el OLED ha de ser transmitida a través del sustrato (de emisión desde su parte inferior). El sustrato puede ser opaco si la luz generada por el OLED ha de ser emitida en la dirección opuesta del sustrato, lo que se denomina tipo de emisión desde la parte superior. El OLED también puede ser transparente. El sustrato puede ser dispuesto adyacente ya sea al cátodo o al ánodo.

Electrodos

Los electrodos son el ánodo y el cátodo, deben proporcionar cierta cantidad de conductividad, siendo preferentemente conductores. Preferentemente, el "primer electrodo" es el cátodo. Al menos uno de los electrodos debe ser semitransparente o transparente para permitir la transmisión de la luz al exterior del dispositivo. Los electrodos típicos son capas o un apilamiento de capas, que comprenden metal y/u óxido conductor transparente.

5 Otros electrodos posibles están fabricados de barras colectoras delgadas (por ejemplo, una rejilla metálica delgada), estando el espacio entre las barras colectoras relleno (recubierto) con un material transparente que tiene cierta conductividad, tal como grafeno, nanotubos de carbono, semiconductores orgánicos dopados, etc.

En una realización, el ánodo es el electrodo más cercano al sustrato, lo que se denomina estructura no invertida. En otro modo, el cátodo es el electrodo más cercano al sustrato, lo que se denomina estructura invertida.

10 Materiales típicos para el ánodo son ITO y Ag. Materiales típicos para el cátodo son Mg:Ag (10% en volumen de Mg), Ag, ITO, Al. También son posibles las mezclas y múltiples capas.

Preferentemente, el cátodo comprende un metal seleccionado entre Ag, Al, Mg, Ba, Ca, Yb, In, Zn, Sn, Sm, Bi, Eu, Li, más preferentemente entre Al, Mg, Ca, Ba y aún más preferentemente seleccionado entre Al o Mg. También se prefiere un cátodo que comprenda una aleación de Mg y Ag.

15 Una de las ventajas de la presente invención es que permite una amplia selección de los materiales del cátodo, además de metales con baja función de trabajo, pueden usarse otros metales u óxidos metálicos conductores como materiales del cátodo. Es igualmente perfectamente posible que el cátodo esté formado de antemano sobre un sustrato (entonces el dispositivo es un dispositivo invertido), o que el cátodo en un dispositivo no invertido esté formado por deposición al vacío de un metal o por pulverización iónica.

20 Capa de transporte de huecos (HTL)

La HTL es una capa que comprende un semiconductor de compuerta grande responsable de transportar huecos del ánodo o huecos de una CGL a la capa fotoemisora (LEL). La HTL está comprendida entre el ánodo y la LEL o entre el lado generador de huecos de una CGL y la LEL. La HTL puede ser mezclada con otro material; por ejemplo, un dopante p, en cuyo caso se dice que la HTL tiene dopaje p. La HTL puede estar comprendida por varias capas, que

25 tienen diferentes composiciones. El dopaje p de la HTL disminuye su resistividad y evita la respectiva pérdida de potencia debida a la resistividad, por lo demás alta, del semiconductor no dopado. La HTL dopada también puede ser usada como un espaciador óptico, porque puede ser hecha muy gruesa, de hasta 1000 nm o más, sin un aumento significativo en la resistividad.

30 Matrices de transporte de huecos (HTM) adecuadas pueden ser, por ejemplo, compuestos de tipo diamina, en los que se conjuga un sistema de electrones pi deslocalizados con pares de electrones solitarios en los átomos de nitrógeno, al menos entre los dos átomos de nitrógeno de la molécula de diamina. Ejemplos son N4,N4'-di(naftalen-1-il)-N4,N4'-difeníl-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina (HTM1), N4,N4, N4",N4"-tetra([1,1'-bifenil]-4-il)-[1,1':4',1"-terfenil]-4,4"-diamina (HTM2). La síntesis de diaminas está bien descrita en la bibliografía; hay muchas HTM de diamina fácilmente disponibles comercialmente.

35 Capa de inyección de huecos (HIL)

La HIL es una capa que facilita la inyección de huecos desde el ánodo o desde el lado generador de huecos de una CGL a una HTL adyacente. Normalmente, la HIL es una capa muy delgada (<10 nm). La capa de inyección de huecos puede ser una capa pura de dopante p y puede tener aproximadamente 1 nm de grosor. Cuando la HTL está dopada, puede no ser necesaria una HIL, dado que la función de inyección ya está proporcionada por la HTL.

40 Capa fotoemisora (LEL)

La capa fotoemisora debe comprender al menos un material de emisión y puede comprender opcionalmente capas adicionales. Si la LEL comprende una mezcla de dos o más materiales, la inyección de portadores de carga puede ocurrir en diferentes materiales; por ejemplo, en un material que no sea el emisor, o la inyección de portadores de carga también puede ocurrir directamente en el emisor. En la LEL o de forma adyacente a las LEL pueden ocurrir

45 muchos procesos diferentes de transferencia de energía que lleven a diferentes tipos de emisión. Por ejemplo, pueden formarse excitones en un material anfitrión y ser transferidos luego como excitones singlete o triplete a un material emisor, que puede ser un emisor de singletes o tripletes que luego emite luz. Puede proporcionarse una mezcla de diferentes tipos de emisor para una mayor eficacia. Puede crearse luz blanca usando una emisión de un anfitrión emisor y un dopante emisor. En una de las realizaciones preferentes de la invención, la capa fotoemisora

50 comprende al menos un polímero.

Pueden usarse capas de bloqueo para mejorar el confinamiento de los portadores de carga en la LEL, siendo explicadas estas capas de bloqueo adicionalmente en el documento US 7.074.500 B2.

Capa de transporte de electrones (ETL)

La ETL es una capa que comprende un semiconductor de compuerta grande responsable del transporte de electrones desde el cátodo o de electrones de una CGL o una EIL (véase más abajo) a la LEL. La ETL está comprendida entre el cátodo y la LEL o entre el lado generador de electrones de una CGL y la LEL. La ETL puede ser mezclada con un dopante n eléctrico, en cuyo caso se dice que la ETL tiene dopaje n. La ETL puede estar comprendida por varias capas, que pueden tener diferentes composiciones. El dopaje n eléctrico de la ETL disminuye su resistividad y/o mejora su capacidad de inyectar electrones en una capa adyacente y evita la respectiva pérdida de potencia debida a la resistividad —por lo demás alta— (y/o la baja capacidad de inyección) del semiconductor no dopado. Si el dopaje eléctrico usado crea nuevos portadores de carga en el grado que aumenta sustancialmente la conductividad del material semiconductor dopado en comparación con la ETM no dopada, entonces la ETL dopada también puede ser usada como espaciador óptico, porque puede ser hecha muy gruesa, de hasta 1000 nm o más, sin un aumento significativo en la resistividad en la tensión operativa del dispositivo que comprende tal ETL dopada. El modo preferible de dopaje eléctrico que se supone que crea nuevos portadores de carga es el denominado dopaje redox. En caso de dopaje n, el dopaje redox corresponde a la transferencia de un electrón del dopante a una molécula matriz.

En el caso de un dopaje n eléctrico con metales usados como dopantes en su forma sustancialmente elemental, se supone que la transferencia de electrones desde el átomo metálico a la molécula matriz da como resultado un catión metálico y un radical aniónico de la molécula matriz. El salto del electrón aislado del radical aniónico a una molécula matriz neutra adyacente es el mecanismo actualmente supuesto de transporte de carga en los semiconductores con dopaje n redox.

Sin embargo, resulta difícil entender todas las propiedades de los semiconductores de dopaje n con metales y, específicamente, de materiales semiconductores de la presente invención, en términos del dopaje redox eléctrico. Por lo tanto, se supone que los materiales semiconductores de la presente invención combinan ventajosamente el dopaje redox con efectos favorables aún desconocidos de la mezcla de ETM con átomos metálicos y/o sus agrupaciones. Se supone que los materiales semiconductores de la presente invención contienen una parte significativa del elemento metálico añadido en su forma sustancialmente elemental. La expresión “sustancialmente elemental” se entenderá como una forma que, en términos de estados electrónicos y de sus energías, es más cercada al estado de un átomo libre o al estado de una agrupación de átomos metálicos que al estado de un catión metálico o al estado de una agrupación de átomos metálicos cargada positivamente.

Sin atenerse a consideraciones teóricas, puede suponerse que hay una diferencia importante entre los materiales semiconductores orgánicos con dopaje n de la técnica anterior y los materiales semiconductores con dopaje n de la presente invención. Se supone que los potentes dopantes n redox como metales alcalinos o $W_2(hpp)_4$ de la técnica anterior crean en ETM orgánicas comunes (que tienen potenciales de reducción aproximadamente en el intervalo entre -2,0 y -3,0 V con respecto a $Fc+/Fc$) las cantidades de portadores de carga que son acordes con el número de átomos o moléculas individuales del dopante añadido, y hay, ciertamente, una experiencia de que el aumento de la cantidad de tal dopante potente en la matriz elegida por encima de cierto nivel no aporta ninguna ganancia sustancial en las propiedades eléctricas del material dopado.

Por otro lado, los dopantes más débiles de la presente invención se comportan de forma muy distinta en matrices que comprenden grupos de óxido de fosfina, especialmente en los que tienen niveles LUMO más profundos en la escala absoluta, correspondiente a los potenciales de reducción con respecto a $Fc+/Fc$, aproximadamente en el intervalo entre -2,3 y -2,8 V. Parecen funcionar parcialmente también por el mecanismo redox “clásico”, mejorando la cantidad de portadores de carga libres, pero de una manera que está ligada menos estrechamente con la cantidad de dopante.

En otras palabras, se supone que en las ETM con LUMO más profundo que son especialmente apropiadas para OLED blancos o azules, debido a sus potenciales de reducción con respecto a $Fc+/Fc$, aproximadamente en el intervalo entre -2,3 y -2,8 V, solo parte de los átomos añadidos del elemento metálico añadido como dopante n reacciona con las moléculas de la matriz mediante el mecanismo redox bajo la formación de los correspondientes cationes metálicos. Se supone, más bien, que incluso en una disolución elevada, cuando la cantidad de la matriz es sustancialmente mayor que la cantidad del elemento metálico añadido, una parte sustancial del elemento metálico está presente en una forma sustancialmente elemental. Además, se supone que, si el elemento metálico de la presente invención se mezcla con la matriz de la presente invención en una cantidad comparable, la mayoría del elemento metálico añadido está presente en el material semiconductor dopado resultante en la forma sustancialmente elemental. Esta hipótesis parece proporcionar una explicación razonable de por qué los elementos metálicos de la presente invención pueden ser usados eficazmente en un intervalo significativamente más amplio de proporciones con respecto a la matriz dopada que los potentes dopantes de la técnica anterior, aunque son dopantes más débiles. El contenido aplicable del elemento metálico en el material semiconductor dopado de la presente invención está aproximadamente en el intervalo del 0,5% en peso al 25% en peso, preferentemente en el intervalo del 1 al 20% en peso, más preferentemente en el intervalo del 2 al 15% en peso, siendo lo más preferible que esté en el intervalo del 3 al 10% en peso. Pese a que la medición de las propiedades ópticas de las capas delgadas usadas en los OLED actuales y de sus cambios causados por el dopaje es una tarea que supone un reto y tiene muchos obstáculos técnicos, las mediciones elipsométricas llevadas a cabo por los autores parecen apoyar la hipótesis anteriormente presentada. En comparación con las ETM dopadas con metales alcalinos fuertemente

reductores, como Li, complejos metálicos como $W_2(hpp)_4$ o con radicales fuertemente reductores del documento WO2007/107306 generados *in situ*, las capas dopadas que comprenden el material semiconductor de la presente invención muestran menor absorción óptica, en particular con cantidades de dopante elevadas. Muy sorprendentemente, lo mismo parece ser cierto también para metales típicamente trivalentes como Al, que se descubrió que tenía un rendimiento pobre en ETM que comprenden al menos un grupo de óxido de fosfina, pese a que sus potenciales de ionización son comparables a los de los elementos metálicos útiles como dopantes en la presente invención. Parece muy probable que los efectos favorables observados en las ETM de óxido de fosfina dopadas con elementos metálicos de la presente invención hayan de ser atribuidos a una interacción aún desconocida del grupo del óxido de fosfina con metales divalentes, que es imposible o significativamente más débil en metales que no son capaces de formar compuestos estables en el estado dos de oxidación.

Las capas de bloqueo de huecos y las capas de bloqueo de electrones pueden ser empleadas como es habitual.

En un modo de la invención, la ETL comprende 2 zonas: la primera zona, que es más cerca de la LEL, y la segunda zona, que es más cercana al cátodo. En una de las realizaciones preferentes, la primera zona comprende una primera ETM y la segunda zona una segunda ETM. Más preferentemente, el nivel LUMO de la primera ETM es, en comparación con el nivel LUMO de la segunda ETM, más cercano al nivel LUMO del anfitrión emisor que forma la base de la LEL. También preferentemente, la primera zona comprende solo la ETM y no está dopada eléctricamente. En otra realización preferente, la segunda zona comprende, además del elemento metálico que actúa como primer dopante eléctrico, también un segundo dopante eléctrico. Más preferentemente, el segundo dopante eléctrico es una sal metálica que comprende al menos un anión y al menos un catión. En otra realización, tanto la primera zona como la segunda comprenden una sal metálica. En otra realización adicional, la sal metálica está comprendida preferentemente en la primera zona, mientras que el elemento metálico está preferentemente comprendido en la segunda zona. En una realización preferente, las zonas primera y segunda son adyacentes entre sí. También preferentemente, la primera zona es adyacente a la LEL. También preferentemente, la primera zona puede ser adyacente al cátodo.

Opcionalmente, tanto la zona primera como la segunda comprenden la misma ETM.

Pueden incluirse otras capas con diferentes funciones, y la arquitectura del dispositivo puede ser adaptada como conocen los expertos en la técnica. Por ejemplo, entre el cátodo y la ETL puede usarse una capa de inyección de electrones (EIL) hecha de metal, complejo metálico o sal metálica.

Capa de generación de carga (CGL)

El OLED puede comprender una CGL que puede ser usada junto con un electrodo como contacto de inversión, o como unidad de conexión en OLED apilados. Una CGL puede tener configuraciones y nombres sumamente diferentes; ejemplos son unión pn, unidad de conexión, unión túnel, etc. Los mejores ejemplos son las uniones pn divulgadas en los documentos US 2009/0045728 A1, US 2010/0288362 A1. También pueden usarse capas metálicas y/o capas aislantes.

OLED apilados

Cuando el OLED comprende dos o más LEL separadas por CGL, el OLED es denominado OLED apilado; si no, es denominado OLED de una sola unidad. El grupo de capas entre dos CGL más cercanas o entre uno de los electrodos y la CGL más cercana se denomina unidad electroluminiscente (ELU). Por lo tanto, se puede describir a un OLED apilado como ánodo/ $ELU_1/\{CGL_x/ELU_{1+x}\}_x/\text{cátodo}$, siendo x un número entero positivo pudiendo ser cada CGL_x o cada ELU_{1+x} igual o diferente. La CGL también puede ser formada por las capas adyacentes de dos ELU, según se describe en el documento US2009/0009072 A1. Se describen OLED apilados adicionales, por ejemplo, en los documentos US 2009/0045728 A1, US 2010/0288362 A1, y en las referencias de los mismos.

Deposición de capas orgánicas

Cualquier capa semiconductor orgánica del dispositivo de visualización de la invención puede ser depositada por técnicas conocidas, tales como evaporación térmica al vacío (VTE), deposición orgánica en fase de vapor, transferencia térmica inducida por láser, revestimiento por centrifugación, revestimiento con cuchilla, recubrimiento con película de troquel ranurado, impresión por chorro de tinta, etc. Un procedimiento preferido para preparar el OLED según la invención es la evaporación térmica al vacío. Los materiales poliméricos son procesados, preferentemente, por técnicas de recubrimiento a partir de soluciones en disolventes apropiados.

Preferentemente, la ETL se forma por evaporación. Cuando se usa un material adicional en la ETL, se prefiere que la ETL se forme por coevaporación de la matriz de transporte de electrones (ETM) y el material adicional. El material adicional puede ser mezclado de manera homogénea en la ETL. En un modo de la invención, el material adicional tiene una variación de concentración en la ETL, cambiando la concentración en la dirección del grosor de la pila de capas. También se prevé que la ETL esté estructurada en subcapas, comprendiendo algunas de estas subcapas, pero no todas, el material adicional.

Dopaje eléctrico

La presente invención puede ser usada además del dopaje eléctrico de capas semiconductoras orgánicas o en combinación con el mismo.

5 Los OLED más fiables y, al mismo tiempo, más eficientes son los OLED que comprenden capas dopadas eléctricamente. Generalmente, el dopaje eléctrico significa la mejora de las propiedades eléctricas, especialmente la conductividad y/o la capacidad de inyección de una capa dopada en comparación con una matriz pura de transporte de carga sin dopante. En el sentido más estrecho, que suele denominarse dopaje redox o dopaje con transferencia de carga, las capas de transporte de huecos son dopadas con un material aceptor adecuado (dopaje p) o las capas de transporte de electrones con un material donador (dopaje n), respectivamente. A través del dopaje redox, puede aumentarse sustancialmente la densidad (y, por lo tanto, la conductividad) de los portadores de carga en sólidos orgánicos. En otras palabras, el dopaje redox aumenta la densidad de los portadores de carga de una matriz semiconductor con la densidad de portadores de carga de la matriz no dopada. El uso de las capas de transporte de portadores de carga dopados (con dopaje p de la capa de transporte de huecos por adición de moléculas de tipo aceptor, con dopaje n de la capa de transporte de electrones por adición de moléculas de tipo donador) en diodos orgánicos de emisión de luz es descrito, por ejemplo, en los documentos US 2008/203406 y US 5.093.698.

El documento US2008227979 da a conocer en detalle el dopaje de transferencia de carga de materiales orgánicos de transporte, con dopantes inorgánicos y orgánicos. Básicamente, se produce una transferencia de electrones efectiva del dopante a la matriz, incrementando el nivel Fermi de la matriz. Para una transferencia eficaz en el caso del dopaje p, el nivel de energía LUMO del dopante es preferentemente más negativo que el nivel de energía HOMO de la matriz o al menos no más que ligeramente más positivo, preferentemente no más de 0,5 eV más positivo que el nivel de energía HOMO de la matriz. Para el caso del dopaje n, el nivel de energía HOMO del dopante es preferentemente más positivo que el nivel de energía LUMO de la matriz o al menos no más que ligeramente más negativo, preferentemente no más de 0,5 eV menor en comparación con el nivel de energía LUMO de la matriz. Además, se desea que la diferencia en el nivel de energía para la transferencia de energía del dopante a la matriz sea menor que + 0,3 eV.

Ejemplos típicos de materiales de transporte de huecos con dopaje redox conocidos son: ftalocianina de cobre (CuPc), cuyo nivel HOMO es aproximadamente -5,2 eV, dopada con tetrafluoro-tetracianoquinonodimetano (F4TCNQ), cuyo nivel LUMO es aproximadamente -5,2 eV; ftalocianina de cinc (ZnPc) (HOMO = -5,2 eV) dopada con F4TCNQ; α -NPD (N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina) dopada con F4TCNQ. α -NPD dopada con 2,2'-(perfluoronaftalen-2,6-diilideno) dimalononitrilo (PD1). α -NPD dopada con 2,2',2''-(ciclopropan-1,2,3-triilideno)tris(2-(p-cianotetrafluorofenil)acetoneitrilo) (PD2). Todo el dopaje p en los ejemplos de dispositivos de la presente invención se realizó con un 3% molar de PD2.

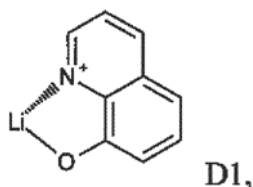
Ejemplos típicos de materiales de transporte de electrones con dopaje redox conocidos son: fullereno C60 dopado con base naranja de acridina (AOB); dianhidruro de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (PTCDA) dopado con violeta de genciana blanca; 2,9-di(fenantren-9-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina dopada con tetraquis(1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-a] pirimidinato)ditungsteno (II) ($W_2(hpp)_4$); di-anhidruro de ácido naftalen tetracarboxílico (NTCDA) dopado con 3,6-bis-(dimetil amino)-acridina; NTCDA dopado con bis(etilen-ditio) tetratiafulvaleno (BEDT-TTF).

En la presente invención, se descubrió con sorpresa que los dopantes redox clásicos con alta potencia de reducción, expresada como un potencial redox muy negativo medido por voltametría cíclica (CV) en THF con respecto al estándar Fc^+/Fc , no son necesariamente los mejores dopantes n en matrices orgánicas de transporte de electrones. Específicamente, se descubrió con sorpresa que en las ETM que tenían al menos un grupo de óxido de fosfina, los metales divalentes son superiores como dopantes n a los metales alcalinos o a complejos metálicos orgánicos como $W_2(hpp)_4$, a pesar de que sus potenciales electroquímicos redox son significativamente menos negativos que los de los metales alcalinos o complejos como $W_2(hpp)_4$. Aún más sorprendentemente, se descubrió que la ventaja de los metales divalentes es más pronunciada en ETM que tienen sus potenciales redox más negativos que aproximadamente -2,25 V con respecto a Fc^+/Fc .

Además de los dopantes redox, pueden usarse alternativamente ciertas sales metálicas para el dopaje n eléctrico, que da como resultado la disminución de la tensión operativa en los dispositivos que comprenden las capas dopadas en comparación con el mismo dispositivo sin la sal metálica. Aún no se conoce el verdadero mecanismo de cómo estas sales metálicas, denominadas a veces "aditivos eléctricamente dopantes", contribuyen a la disminución de la tensión en dispositivos electrónicos. Se cree que cambian las barreras de potencial en las superficies de contacto entre capas adyacentes, no las conductividades de las capas dopadas, porque su efecto positivo en las tensiones operativas se logra solo si las capas dopadas con estos aditivos son muy delgadas. Habitualmente, las capas no dopadas eléctricamente o dopadas con aditivos tienen un grosor menor de 50 nm, preferentemente menor de 40 nm, más preferentemente menor de 30 nm, aún más preferentemente menor de 20 nm, siendo lo más preferible que sea menor de 15 nm. Si el proceso de fabricación es lo bastante preciso, las capas dopadas con aditivos pueden ser hechas ventajosamente más delgadas que 10 nm o incluso más delgadas que 5 nm.

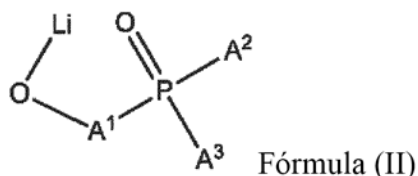
5 Representantes típicas de sales metálicas que son eficaces como segundos dopantes eléctricos en la presente invención son sales que comprenden cationes metálicos que tienen una o dos cargas elementales. Favorablemente, se usan sales de metales alcalinos o de metales alcalino térreos. El anión de la sal es, preferentemente, un anión que proporciona la sal con suficiente volatilidad, permitiendo su deposición en condiciones de vacío elevado, especialmente en el intervalo de temperatura y presión que es comparable con el intervalo de temperatura y presión adecuado para la deposición de la matriz de transporte de electrones.

Un ejemplo de tal anión es el anión de 8-hidroxiquinolinolato. Sus sales metálicas —por ejemplo el 8-hidroxiquinolinolato de litio (LiQ)—, representadas por la fórmula D1



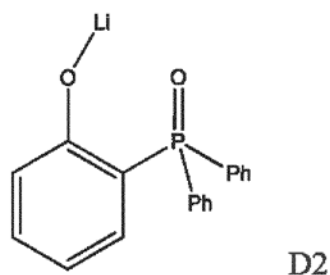
son bien conocidas como aditivos eléctricamente dopantes.

10 Otra clase de sales metálicas útiles como dopantes eléctricos en matrices de transporte de electrones de la presente invención representa compuestos dados a conocer en la solicitud PCT/EP2012/074127, que tienen la fórmula general (II)



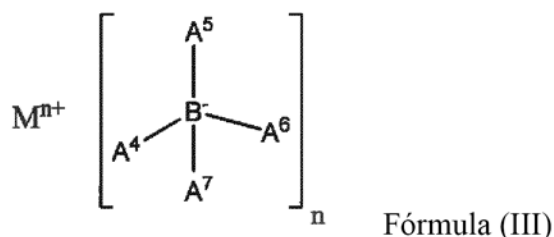
15 en la que A¹ es un arileno C₆-C₂₀ y cada una de A²-A³ es seleccionada independientemente de un arilo C₆-C₂₀, pudiendo ser el arilo o el arileno insustituidos o sustituidos con grupos que comprenden C y H o con un grupo LiO adicional, siempre y cuando el recuento dado de C en un grupo arilo o arileno incluye también todos los sustituyentes presentes en dicho grupo. Ha de entenderse que la expresión arileno sustituido o insustituido representa un radical divalente derivado de un areno sustituido o insustituido, estando unidos directamente ambos restos estructurales adyacentes (de la fórmula (I), el grupo OLi y el grupo del óxido de diaril fosfina) a un anillo aromático del grupo arileno. En ejemplos de la presente solicitud, esta clase de dopantes está representada por el

20 compuesto D2

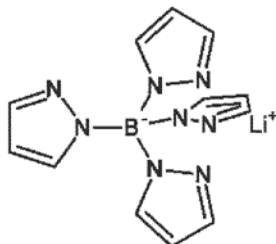


en el que Ph es fenilo.

Otra clase adicional de sales metálicas útiles como dopantes eléctricos en matrices de transporte de electrones de la presente invención representa compuestos dados a conocer en la solicitud PCT/EP2012/074125 que tienen la fórmula general (III)



en la que M es un ion metálico, cada una de A⁴-A⁷ es seleccionada independientemente de H, arilo C₆-C₂₀ sustituido o insustituido y heteroarilo C₂-C₂₀ sustituido o insustituido y n es la valencia del ion metálico. En ejemplos de la presente solicitud, esta clase de dopantes está representada por el compuesto D3



D3.

V. Efecto ventajoso de la invención

- 5 Los efectos favorables de los materiales semiconductores eléctricamente dopados de la invención son mostrados en comparación con dispositivos comparativos que comprenden, en lugar de la combinación de matrices de transporte de electrones y dopantes de la invención, otras combinaciones de matrices y dopantes conocidos en la técnica. Los dispositivos usados son descritos en detalle en los ejemplos.

- 10 En la primera fase del estudio, había en el dispositivo del Ejemplo 1 sometido a ensayo 32 compuestos matriciales con un 5% en peso de Mg como dopante. Las matrices de transporte de electrones que comprendían matrices de óxido de fosfina y que tenían su nivel LUMO expresado en términos de su potencial de reducción con respecto a Fc+/Fc (medido por voltametría cíclica en THF) más alto que el del compuesto D0 (-2,21 V en las condiciones estandarizadas usadas) se comportaron mejor que C1 y C2, en términos de tensión operativa y/o de eficacia cuántica del dispositivo, y significativamente mejor que las matrices que carecían del grupo de óxido de fosfina, con independencia de su nivel LUMO. Estas observaciones fueron confirmadas también para varios metales divalentes adicionales; concretamente, Ca, Sr, Ba, Sm e Yb. Los resultados están resumidos en la Tabla 1, en la que el cambio relativo de tensión y eficacia (medidas ambas con una densidad de corriente de 10 mA/cm²) se calculan con respecto al sistema C2/Mg de la técnica anterior tomado como referencia. La puntuación total se calcula restando el cambio relativo de tensión de l cambio relativo de eficacia.

20

Tabla 1a

Matriz ETL	Dopante ETL	% en peso de dopante	U (V)	(U-U _{ref})/U _{ref} (%)	EQE (%)	(EQE-EQE _{ref})/EQE _{ref} (%)	Puntuación
E1	Mg	5	3,2	-40	5,15	-9	+31
E1	Ca	1	3,497	-35	5,415	-4	+31
E1	Ca	5	3,633	-32	5,235	-7	+25
E1	Ba	1	3,577	-33	6,090	+8	+41
E1	Ba	5	3,491	-35	5,560	-1	+34
E2	Mg	5	3,56	-34	5,33	-5	+29
E2	Ca	1	3,245	-39	5,750	+2	+41
E2	Ca	5	3,83	-29	5,83	+4	+33
E2	Ba	1	6,104	+13	6,245	+14	+1
E2	Ba	5	3,293	-39	6,055	+8	+47
E3	Mg	5	3,68	-31	4,68	-17	+14
E4	Mg	5	3,6	-33	3,9	-31	+2
E4	Ca	2	3,490	-35	5,900	+5	+40
E4	Ba	2	4,020	-25	6,150	+9	+34
E4	Sm	2	3,806	-29	5,600	0	+29
E4	Yb	2	3,844	-28	5,390	-4	+24
E5	Mg	5	3,29	-29	5,45	-3	+26
E6	Mg	5	3,53	-34	7,73	+38	+72
E6	Ca	2	3,350	-37	5,650	+0	+37
E6	Ba	2	3,710	-31	6,320	+12	+43
E6	Sm	2	3,429	-36	6,040	+7	+43
E6	Yb	2	3,427	-36	5,965	+6	+42
E7	Mg	5	5,2	-3	6,48	+15	+18
E8	Mg	5	3,36	-37	5,6	0	+37
E8	Ca	2	3,26	-39	5,24	-7	+32
E8	Ba	2	3,329	-38	5,990	+6	+44
E9	Mg	5	4,51	-16	7,5	+33	+49

Matriz ETL	Dopante ETL	% en peso de dopante	U (V)	$(U-U_{ref})/U_{ref}$ (%)	EQE (%)	$(EQE-EQE_{ref})/EQE_{ref}$ (%)	Puntuación
E10	Mg	5	3,81	-29	4,7	-17	+12
E11	Mg	5	3,88	-28	4,53	-20	+8
E11	Sr	1	3,642	-32	5,500	-2	+30
E11	Sr	3	3,653	-32	5,075	-10	+22
E11	Sm	2	4,113	-23	5,365	-5	+18
E11	Sm	5	4,067	-24	4,435	-21	+3
E11	Yb	2	3,693	-31	5,485	-3	+28
E11	Yb	5	3,796	-29	5,105	-9	+20

Tabla 1b (continuación de la Tabla 1a)

Matriz ETL	Dopante ETL	% en peso de dopante	U (V)	$(U-U_{ref})/U_{ref}$ (%)	EQE (%)	$(EQE-EQE_{ref})/EQE_{ref}$ (%)	Puntuación
B6	Mg	5	3,44	-36	4,00	-29	+7
B2	Mg	5	5,67	+5	0,66	-89	-94
B4	Ca	2	7,549	+40	0,49	-92	-132
B4	Ba	2	9,784	+82	2,260	-60	-142
B4	Sm	2	7,993	+48	1,400	-75	-123
B4	Yb	2	8,689	+65	1,960	-65	-130
C1	Mg	5	4,2	-22	2,6	-54	-32
C2	Mg	5	5,4	0	5,6	0	0
C3	Mg	5	7,11	+32	0,85	-85	-117
C4	Mg	5	8,3	+54	2,32	-59	-114
C5	Mg	5	6,8	+26	2,9	-49	-75
C6	Mg	5	8,78	+63	3,78	-33	-96
C6	Ca	2	5,500	+2	4,045	-28	-30
C6	Ba	2	7,101	+32	3,865	-31	-63
C6	Sm	2	8,167	+52	2,355	-58	-110
C6	Yb	2	8,130	+51	3,075	-46	-97
C7	Mg	5	4,17	-22	0,9	-84	-62
C7	Sm	2	5,362	0	1,680	-70	-70
C7	Yb	2	5,866	+9	1,890	-67	-76
C8	Mg	5	4,17	-22	1,04	-82	-60
C9	Mg	5	4,2	-22	1	-83	-61
D1	Ca	2	6,731	+25	2,230	-61	-86
D1	Ba	2	8,515	+58	2,295	-60	-118
D1	Sm	2	7,972	+48	2,250	-60	-108
D1	Yb	2	8,006	+49	2,765	-51	-100

En la segunda fase de la investigación, diversos metales fueron sometidos a ensayo en el dispositivo 2 en las matrices E1, E2 y C1, con dos grosores diferentes de ETL, 40 nm (U_1 y U_3) y 80 nm (U_2 y U_4), y con dos concentraciones diferentes de dopaje, 5% en peso (U_1 y U_2) y 25% en peso (U_3 y U_4), todos para una densidad de corriente de 10 mA/cm².

Los resultados resumidos en la Tabla 2 llevaron al descubrimiento sorprendente de que los metales que son capaces de formar compuestos estables en el estado II de oxidación son especialmente apropiados para el dopaje n en matrices de óxido de fosfina a pesar de su reactividad significativamente menor y su mayor estabilidad en el aire en comparación con el metal alcalino menos reactivo (Li). Entre los metales divalentes sometidos a ensayo, solo el cinc, que tiene una suma sumamente alta de los potenciales de ionización primero y segundo falló como dopante n, mientras que el aluminio, con un estado III típico de oxidación dio tensiones operativas relativamente bajas únicamente si estaba presente en la ETL dopada en la elevada concentración del 25% en peso que producía unas ETL con una absorción de la luz imprácticamente alta. La transmitancia, designada como "OD", que representa "densidad óptica", está documentada en la Tabla 2 solo para la concentración de dopaje del 25% en peso (OD₃ para un grosor de capa de 40 nm y OD₄ para un grosor de capa de 80 nm), ya que las mediciones para concentraciones de dopaje menores adolecían de mala reproducibilidad.

El bismuto, típicamente trivalente, falló por completo como dopante n, pese a que su potencial de ionización no difiere mucho, por ejemplo, del del manganeso, que presentó, sorprendentemente, buena acción dopante, al menos en E1.

Pueden asignarse valores bajos de las diferencias U_1-U_2 y U_3-U_4 a materiales dopados que tienen conductividad elevada (la tensión del dispositivo depende solo débilmente del grosor de la capa dopada).

Tabla 2a

Matriz ETL	Dopante ETL	U ₁ (V)	U ₂ (V)	U ₁ -U ₂ (V)	U ₃ (V)	U ₄ (V)	U ₃ -U ₄ (V)	OD ₃	OD ₄
E1	Li	9,042	>10	na	5,814	6,666	0,853	38	43
E1	Na	2,863	2,864	0,001	5,354	7,186	1,832	70	64
E1	Mg	2,954	2,970	0,016	2,965	2,960	0,005	62	33
E1	Ca	4,625	4,340	-0,286	5,590	9,081	3,491	63	52
E1	Sr	3,650	3,700	0,050	-	-	-	-	-
E1	Ba	4,085	4,023	-0,062	4,360	4,567	0,207	67	73
E1	Sm	3,138	3,136	-0,002	7,889	-	-	63	61
E1	Eu	-	-	-	4,090	4,119	0,029	-	-
E1	Yb	3,022	3,032	0,009	5,578	6,932	1,354	66	68
E1	Mn	3,38	3,40	0,017	-	-	-	-	-
E1	Zn	6,124	8,842	2,718	5,592	7,545	1,954	65	76
E1	Al	7,614	>10	na	3,321	3,301	-0,020	48	31
E1	Bi	6,129	8,768	2,640	5,430	7,275	1,845	56	54
E2	Li	6,333	8,362	2,029	3,307	3,324	0,017	51	32
E2	Na	3,735	4,533	0,798	>10	>10	na	65	38
E2	Mg	3,189	3,232	0,043	3,464	3,489	0,025	68	72
E2	Ca	4,426	4,503	0,078	3,911	4,501	0,590	64	50
E2	Sr	3,842	3,832	-0,010	-	-	-	-	-
E2	Ba	2,929	2,935	0,006	3,397	3,397	0,000	74	71
E2	Sm	3,610	3,894	0,284	6,053	7,939	1,887	72	63
E2	Eu	-	-	-	4,516	4,838	0,322	-	-
E2	Yb	2,932	2,933	0,001	5,442	6,625	1,183	73	65
E2	Mn	6,02	8,09	0,99	-	-	-	-	-
E2	Zn	7,898	>10	na	7,000	>10	na	66	71
E2	Al	8,650	>10	na	3,203	3,196	-0,007	39	27
E2	Bi	7,814	>10	na	7,173	>10	na	64	61

Tabla 2b (continuación de la Tabla 2a)

Matriz ETL	Dopante ETL	U ₁ (V)	U ₂ (V)	U ₁ -U ₂ (V)	U ₃ (V)	U ₄ (V)	U ₃ -U ₄ (V)	OD ₃	OD ₄
C1	Li	6,997	>10	na	6,209	8,314	2,105	72	48
C1	Na	-	-	-	4,417	4,455	0,037	56	31
C1	Mg	4,180	4,178	-0,002	4,174	4,167	-0,007	62	57
C1	Ca	4,031	4,104	0,074	3,619	3,616	-0,004	38	21
C1	Sr	4,033	4,071	0,0038	-	-	-	-	-
C1	Ba	3,916	3,909	-0,006	3,969	4,605	0,636	63	39
C1	Sm	4,208	4,207	0,000	4,106	4,104	-0,002	63	48
C1	Eu	3,972	3,984	0,012	-	-	-	-	-
C1	Yb	4,017	4,167	-0,003	4,148	4,173	0,025	33	29
C1	Mn	4,27	4,26	-0,01	-	-	-	-	-
C1	Zn	5,084	7,758	2,674	4,699	6,402	1,703	57	50
C1	Al	4,152	4,949	0,797	3,135	3,123	-0,011	45	26
C1	Bi	4,842	6,355	1,513	4,306	4,603	0,297	59	68

- 5 En matrices con LUMO profundo, como C1, la tensión operativa es, a menudo, sorprendentemente mayor que en dispositivos que comprenden matrices con los niveles LUMO en el intervalo según la invención, a pesar de la buena conductividad de muchos materiales semiconductores dopados basados en C1. Al parecer, la buena conductividad de un material semiconductor no es una condición suficiente para una baja tensión operativa del dispositivo que lo comprende. En función de este descubrimiento, se supone que los materiales semiconductores dopados según esta invención permiten, además de una conductividad razonable, también una inyección eficaz de carga de la capa dopada en la capa adyacente.
- 10 En la tercera fase de la investigación, los efectos observados fueron confirmados en los OLED del Ejemplo 3, que comprendían sistemas emisores alternativos y se implementaron realizaciones adicionales de la invención descritas en los Ejemplos 4-7. Los resultados logrados, resumidos en la Tabla 3, confirmaron la sorprendente superioridad de las matrices de ETL de óxido de fosfina que tenían niveles LUMO mayores, pese a que estas matrices deberían ser más difíciles de dopar con los metales de reducción relativamente débil usados en la presente invención en comparación con las matrices de óxido de fosfina de la técnica anterior (como C1) que se pensaba que eran dopables con Mg debido a su LUMO más profundo y a su estructura específica que comprendía la unidad de formación de complejos metálicos.
- 15

Esta serie de experimentos confirmó que, también con otros emisores, los compuestos matriciales preferentes, como E1 y E2 de la presente invención se comportan mejor que otros compuestos matriciales de óxido de fosfina que no se encuentran dentro del ámbito descrito en el resumen de la invención, y mucho mejor en comparación con las matrices que carecen del grupo de óxido de fosfina.

- 5 Los resultados demostraron que si se combinaba con matrices definidas en el sumario de la invención, metales, incluso sustancialmente estables en el aire, que posean además características técnicamente ventajosas adicionales como buena evaporabilidad, pueden producir materiales semiconductores dopados eléctricamente y dispositivos que se comporten igualmente bien o incluso mejor que los dispositivos disponibles en la técnica.

Tabla 3

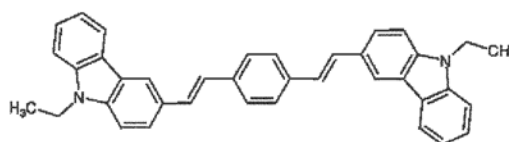
LEL	Matriz ETL	Dopante ETL	% en peso de dopante	U (V)	(U_{ref})/ U_{ref} (%)	EQE (%)	(EQE_{ref})/ EQE_{ref} (%)	Puntuación
ABH-112/ NUBD-369	E1	Mg	5	3,498	-35	6,640	+18	+53
	E2	Mg	5	3,751	-30	5,975	+6	+36
	C1	Mg	5	4,545	-15	3,905	-30	-15
	C10	Mg	5	-	-	0	no light	-
Blanco fluoresc. bicolor*	E1	Mg	5	3,480	-35	7,660	+36	+71
	E2	Mg	5	3,83	-29	6,67	+19	+48
	C1	Mg	5	4,970	-8	4,470	-20	-12
	C10	Mg	5	6,950	+28	0,820	-85	-113
Espiro-Pye/BCzVB	E1	Mg	5	3,331	-38	6,19	+10	+48
	E1	Ca	5	3,311	-38	4,46	-20	+18
	E1	Ba	12	3,087	-42	3,44	-39	+3
	E1	Sm	5	3,318	-38	4,53	-19	+19
	E2	Mg	5	3,480	-35	6,08	+8	+43
	E2	Ca	5	3,497	-35	3,56	-37	+1
	E2	Ba	5	3,090	-42	3,59	-36	+6
	C7	Mg	5	3,679	-31	0,32	-94	-63
	C7	Ca	5	3,647	-33	0,52	-90	-57

* ABH-112/NUBD-369 + ABH-036/NRD129 (Sun Fine Chemicals)

10



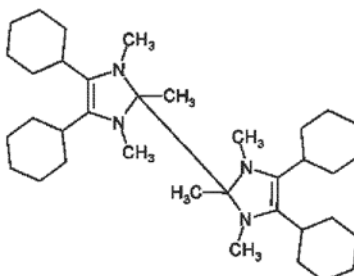
Espiro-Pye



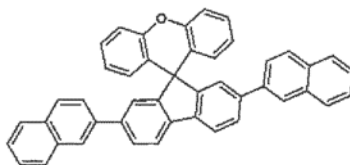
BCzVB

VI. Ejemplos

Materiales auxiliares



4,4',5,5'-tetracyclohexil-1,1',2,2',3,3',3'-hexametil-2, 2', 3, 3'-tetrahidro-1H, 1'H-biimidazol, CAS 1253941-73-9, F1;



2,7-di(naftalen-2-il)espiro[fluoren-9,9'-xanteno], LUMO (CV con respecto a Fc+/Fc) -2,63 V, WO2013/149958, F2.

Ejemplos de dispositivos

Ejemplo 1 (OLED azul)

Se creó un primer dispositivo emisor azul depositando una capa de 40 nm de HTM2 dopada con PD2 (proporción en peso entre matriz y dopante de 97:3 porcentual en peso) sobre un sustrato de ITO-vidrio, seguida por una capa no dopada de 90 nm de HTM1. Subsiguientemente, se depositó una capa emisora fluorescente azul de ABH113 (Sun Fine Chemicals) dopada con NUBD370 (Sun Fine Chemicals) (97:3 porcentual en peso) con un grosor de 20 nm. Se depositó una capa de 36 nm del compuesto de la invención o comparativo sometido a ensayo sobre la capa emisora junto con la cantidad deseada del elemento metálico (habitualmente, con un 5% en peso de Mg) como ETL. Subsiguientemente, se depositó una capa de aluminio con un grosor de 100 nm como cátodo.

Las tensiones y las eficiencias cuánticas observadas con una densidad de corriente de 10 mA/cm² están documentadas en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (diodo orgánico)

Se produjo un dispositivo similar al del Ejemplo 1, con la diferencia de que se emitió el emisor, y cada combinación de matriz-dopante fue sometida a ensayo en dos grosores diferentes de la ETL (40 y 80 nm) y con dos concentraciones diferentes de dopante (5 y 25% en peso). Las tensiones observadas con la densidad de corriente de 10 mA/cm² y, cuando se midieron, las absorbancias ópticas del dispositivo, están documentadas en la Tabla 2.

Ejemplo 3

Se produjo un dispositivo similar al del Ejemplo 1, con la diferencia de que se combinaron diversas composiciones de los materiales semiconductores de la invención y comparativos en la ETL con diversos sistemas emisores. Los resultados fueron evaluados de forma similar a la del Ejemplo 1 y se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 4

En el dispositivo del Ejemplo 1, el cátodo de Al fue sustituido con el cátodo de óxido de indio y estaño (ITO) formado por pulverización iónica en combinación con la ETL dopada con Mg o Ba. Los resultados demostraron que la solución técnica de la invención es también aplicable en OLED que emiten desde la parte superior con cátodo fabricado de óxido semiconductor transparente.

Ejemplo 5

En dispositivos transparentes que tienen un lado p (sustrato con ánodo de ITO, HTL, EBL) como en el Ejemplo 1, y un cátodo de ITO de 100 nm de grosor formado por pulverización iónica como en el Ejemplo 4, se sometió a ensayo con éxito una capa polimérica emisora que comprendía un polímero emisor azul (suministrado por Cambridge Display Technology). Los resultados documentados en la Tabla 4 (junto con la composición del lado n del dispositivo, que, en todos los casos, comprendió una HBL de 20 nm de grosor consistente en F2 y ETL1 consistente en E2 y D3 en una proporción en peso de 7:3 y que tienen el grosor dado en la tabla) demuestran que las ETL son aplicables incluso con LEL poliméricas que tienen niveles LUMO muy altos de aproximadamente -2,8 V (en términos de su potencial redox con respecto a la referencia de Fc+/Fc). Sin una ETL dopada con metal, los dispositivos tenían (con una densidad de corriente de 10 mA/cm²) tensiones muy altas, incluso cuando EIL hechas de metal puro eran depositadas debajo del electrodo de ITO.

Tabla 4

ETL1 (nm)	ETL2 (30 nm)	EIL	U (V)	EQE (%)	CIE1931x	CIE1931y
20	E2/Mg 8:2	5 nm Mg-Ag (9:1)	4,2	1,6	0,16	0,11
10	E2/Mg 9:1	5 nm Ba	4,5	1,3	0,16	0,13
20	E2/Mg 8:2	5 nm Al	5,4	1,1	0,16	0,14
5	E2/Ba 8:2	-	4,6	1,3	0,16	0,18
20	-	5 nm Mg-Ag (9:1)	7,5	1,8	0,17	0,22
10	-	5 nm Ba	6,4	2,2	0,10	0,13

Ejemplo 6

Se sometió a ensayo el comportamiento de evaporación del Mg en una fuente de evaporación lineal. Se demostró que el Mg puede ser depositado a partir de fuentes lineales con una tasa de hasta 1 nm/s sin escupir, mientras que las fuentes puntuales de evaporación escupen partículas de Mg a la misma tasa de deposición de forma significativa.

5 Ejemplo 7

Una ETL mixta que comprendía una matriz combinada con LiQ + un sistema de dopaje combinado de dos componentes, ya fueran de Mg o $W_2(hpp)_4$, demostró la superioridad de la combinación sal + metal.

10 Las características dadas a conocer en la descripción precedente, en las reivindicaciones y en los dibujos adjuntos pueden ser material, tanto por separado como en cualquier combinación, para implementar la invención en las diversas formas de la misma.

Tabla 5

Elemento	$I_p^I eV^2$	$I_p^{II} eV^2$	$\sum I_p^{I-II} eV^2$	p.f. ¹ °C	E ⁰ V
Li	5,391	75,640	81,031	1330	-3,04
Na	5,139	47,286	52,425	890	-2,713
Mg	7,646	15,035	22,681	1110	-2,372
Al	5,986	18,829	24,815	2470	-1,676
Ca	6,113	11,872	17,985	1487	-2,84
Mn	7,434	15,640	23,074	2100	-1,18
Zn	9,394	17,964	27,358	907	-0,793
Sr	5,695	11,030	16,725	1380	-2,89
Ba	5,212	10,004	15,216	1637	-2,92
Sm	5,644	11,07	16,714	1900	**
Eu	5,670	11,241	16,911	1440	-1,99
Yb	6,254	12,176	18,430	1430	-2,22
Bi	7,286	16,69	23,976	1560	0,317

¹ Yiming Zhang, Julian R. G. Evans, Shoufeng Yang: Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. De: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, 2011, pp. 328-337; los valores cuadran con valores dados en artículos para elementos individuales en la versión alemana actual de Wikipedia.

² [http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_(data_page))

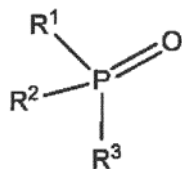
Siglas usadas

CV	voltimetría cíclica
UV	(luz) ultravioleta
DCM	diclorometano
Fc ⁺ /Fc	sistema de referencia de ferroceno/ferroceno
THF	tetrahidrofurano
%vol	porcentaje en volumen
%mol	porcentaje molar
%peso	porcentaje en peso (masa)
OLED	diodo orgánico de emisión de luz
VTE	evaporación térmica al vacío
HOMO	orbital molecular ocupado de más alta energía
LUMO	orbital molecular no ocupado de más baja energía
ETL	capa de transporte de electrones
EIL	capa de inyección de electrones
ETM	matriz de transporte de electrones
HTL	capa de transporte de huecos
HIL	capa de inyección de huecos
HTM	matriz de transporte de huecos
CGL	capa generadora de carga
LEL	capa fotoemisora
LiQ	8-hidroxiquinolinolato de litio
ITO	óxido de indio y estaño
QA	garantía de calidad

REIVINDICACIONES

1. Un material semiconductor eléctricamente dopado que comprende al menos un elemento metálico en su forma sustancialmente elemental como dopante n y al menos un compuesto matricial de transporte de electrones que comprende al menos un grupo de óxido de fosfina, en el que el elemento metálico es seleccionado de elementos que forman en su número de oxidación II al menos un compuesto estable y el compuesto matricial de transporte de electrones tiene el potencial de reducción, cuando es medido por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferior al del tris(2-benzo[d]tiazol-2-il)fenoxialuminio, preferentemente inferior al del 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno o al de la 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, más preferentemente inferior al de la 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, aún más preferentemente inferior al del 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno, mucho más preferentemente inferior al de la 2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, todavía preferentemente inferior al del óxido de 9,9'-espirobis[fluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina), y superior al de la N2,N2',N2',N7,N7',N7',N7'-octafenil-9,9'-espirobis[fluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina, preferentemente superior al del trifenileno, más preferentemente superior al de la N4,N4'-di(naftalen-1-il)-N4,N4'-difenil-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, aún más preferentemente superior al del 4,4'-di(9H-carbazol-9-il)-1,1'-bifenilo, mucho más preferentemente superior al del óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina, menos pero todavía preferentemente superior al del 3-([1,1'-bifenil]-4-il)-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol y aún menos pero todavía preferentemente superior al del pireno.

2. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 1 en el que el compuesto matricial de transporte de electrones es un compuesto según la fórmula (I):



Fórmula (I),

20 en la que R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo C₃-C₃₀, heteroalquilo C₂-C₃₀, arilo C₆-C₃₀, heteroarilo C₂-C₃₀, alcoxi C₁-C₃₀, cicloalquiloxi C₃-C₃₀, ariloxi C₆-C₃₀, en la que cada uno de los sustituyentes R¹, R² y R³ comprende opcionalmente grupos adicionales de óxido de fosfina y al menos uno de los sustituyentes R¹, R² y R³ comprende un sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados.

25 3. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 1 o 2 en el que el elemento metálico tiene una suma de sus potenciales de ionización primero y segundo inferior a 25 eV, preferentemente inferior a 24 eV, más preferentemente inferior a 23,5 eV, siendo lo más preferible que sea inferior a 23,1 eV.

4. Un material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 2-3 en el que el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados está directamente unido al grupo de óxido de fosfina.

30 5. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 2 o 3 en el que el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados está separado del grupo de óxido de fosfina por un grupo espaciador A.

6. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 5 en el que el grupo espaciador A es un grupo aromático divalente carbocíclico o heterocíclico de seis miembros.

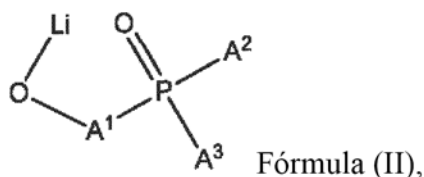
7. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 6 en el que el espaciador A se selecciona entre fenileno, azina-2,4-diílo, azina-2,5-diílo, azina-2,6-diílo, 1,3-diazina-2,4-diílo y 1,3-diazina-2,5-diílo.

35 8. Un material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 2-7 en el que el sistema conjugado de al menos 10 electrones deslocalizados es un arilo C₁₄-C₅₀ o un heteroarilo C₈-C₅₀.

9. Un material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que, además, comprende un aditivo de sal metálica que consiste en al menos un catión metálico y al menos un anión.

40 10. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 9 en el que el catión metálico es Li⁺ o Mg²⁺.

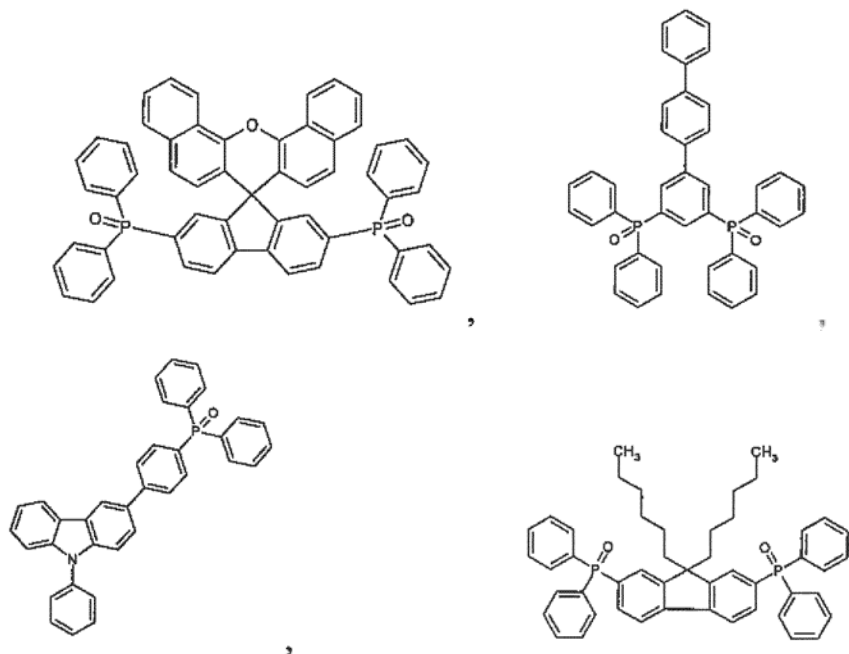
11. Un material semiconductor eléctricamente dopado según la reivindicación 9 o 10 en el que el aditivo de sal metálica se selecciona entre complejos metálicos que comprenden un anillo de 5, 6 o 7 miembros que contiene un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno unidos al catión metálico y a partir de complejos que tienen la estructura según la fórmula (II)



en la que A¹ es un arileno C₆-C₃₀ o un heteroarileno C₂-C₃₀ que comprende al menos un átomo seleccionado entre O, S y N en un anillo aromático y cada uno de A² y A³ se selecciona independientemente entre un arilo C₆-C₃₀ y un heteroarilo C₂-C₃₀ que comprenda al menos un átomo seleccionado entre O, S y N en un anillo aromático.

- 5 12. Un material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 9-11 en el que el anión se selecciona del grupo constituido por fenolato sustituido con un grupo de óxido de fosfina, 8-hidroxiquinolinolato y pirazolilborato.
- 10 13. Un procedimiento de fabricación del material semiconductor definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 que comprende una etapa en la que el compuesto matricial de transporte de electrones que comprende al menos un grupo de óxido de fosfina y el elemento metálico seleccionado de elementos que forman en su número de oxidación II al menos un compuesto estable son coevaporados y codepositados a presión reducida, en la que el compuesto matricial de transporte de electrones tiene un potencial de reducción, cuando es medido por voltametría cíclica en las mismas condiciones, inferior al del tris(2-benzo[d]tiazol-2-il)fenoxialuminio, preferentemente inferior al del 9,9',10,10'-tetrafenil-2,2'-biantraceno o al de la 2,9-di([1,1'-bifenil]-4-il)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, más preferentemente inferior al de la 2,4,7,9-tetrafenil-1,10-fenantrolina, aún más preferentemente inferior al del 9,10-di(naftalen-2-il)-2-fenilantraceno, mucho más preferentemente inferior al de la 2,9-bis(2-metoxifenil)-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, todavía preferentemente inferior al del óxido de 9,9'-espirobifluoreno]-2,7-diilbis(difenilfosfina), y superior al de la N₂,N₂,N₂',N₂',N₇,N₇,N₇',N₇'-octaifenil-9,9'-espirobifluoreno]-2,2',7,7'-tetraamina, preferentemente superior al del trifenileno, más preferentemente superior al del 4,4'-di(9H-carbazol-9-il)-1,1'-bifenilo, aún más preferentemente superior al del óxido de bis(4-(9H-carbazol-9-il)fenil)(fenil)fosfina, mucho más preferentemente superior al del 3-[[1,1'-bifenil]-4-il]-5-(4-(terc-butil)fenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol.
- 15 14. Un procedimiento según la reivindicación 13 en el que el elemento metálico se selecciona entre Mg, Ca, Sr, Ba, Yb, Sm, Eu y Mn.
- 20 15. Un procedimiento según la reivindicación 13 o 14 en el que el elemento metálico tiene un punto normal de fusión inferior a 3000°C, preferentemente inferior a 2200°C, más preferentemente inferior a 1800°C, siendo lo más preferible que sea inferior a 1500°C.
- 25 16. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-15 en el que el elemento metálico tiene una suma de sus potenciales de ionización primero y segundo superior a 16 eV, preferentemente superior a 17 eV, más preferentemente superior a 18 eV, aún más preferentemente superior a 20 eV, siendo lo más preferible que sea superior a 21 eV, menos pero aún preferentemente superior a 22 eV y aún menos pero todavía preferentemente superior a 23 eV.
- 30 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-16 en el que el elemento metálico es sustancialmente estable al aire.
- 35 18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17 en el que el elemento metálico es evaporado desde una fuente de evaporación lineal.
- 40 19. Un dispositivo electrónico que comprende un cátodo, un ánodo y, entre el cátodo y el ánodo, el material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
20. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 19 que, además, comprende una capa fotoemisora entre el cátodo y el ánodo.
21. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 19 o 20 en el que el material semiconductor eléctricamente dopado está comprendido en una capa de transporte de electrones o de inyección de electrones.
22. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 21 en el que la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones tiene un grosor mayor de 5 nm, preferentemente mayor de 10 nm, más preferentemente mayor de 15 nm, aún más preferentemente mayor de 20 nm y siendo lo más preferible que sea mayor de 25 nm.
- 45 23. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 21 o 22 en el que la capa de transporte de electrones comprende un primer compartimento más cercano a la capa fotoemisora y un segundo compartimento más cercano al cátodo, difiriendo los compartimentos primero y segundo en su composición.

24. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 23 en el que el primer compartimento consiste en una primera matriz de transporte de electrones.
25. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 23 en el que el primer compartimento comprende la primera matriz de transporte de electrones y un aditivo de sal metálica que consiste en al menos un catión metálico y al menos un anión.
26. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 25 en el que el primer compartimento consiste en la primera matriz de transporte de electrones y el aditivo de sal metálica, y el segundo compartimento consiste en el material semiconductor eléctricamente dopado según cualquiera de las reivindicaciones 1-13 y 20.
27. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 26 en el que el segundo compartimento consiste en una segunda matriz de transporte de electrones y el elemento metálico en su forma sustancialmente elemental.
28. Un dispositivo electrónico según cualquiera de las reivindicaciones 24-27 en el que el primer compartimento tiene un grosor menor de 50 nm, preferentemente menor de 40 nm, más preferentemente menor de 30 nm, aún más preferentemente menor de 20 nm, siendo lo más preferible que sea menor de 15 nm, también preferentemente menor de 10 nm y menos pero todavía preferentemente menor de 5 nm.
29. Un dispositivo electrónico según cualquiera de las reivindicaciones 21-28 en el que la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones es adyacente a la capa fotoemisora consistente en compuestos que tienen sus potenciales de reducción, si son medidos por voltametría cíclica en las mismas condiciones, más negativos que los compuestos matriciales de transporte de electrones de la capa adyacente de transporte de electrones o de inyección de electrones.
30. Un dispositivo electrónico según cualquiera de las reivindicaciones 21-25 en el que la capa de transporte de electrones o de inyección de electrones es adyacente a un cátodo que consiste en un óxido metálico semiconductor.
31. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 30 en el que el óxido metálico semiconductor es óxido de indio y estaño.
32. Un dispositivo electrónico según cualquiera de las reivindicaciones 20-31 en el que la capa fotoemisora emite luz azul o blanca.
33. Un dispositivo electrónico según cualquiera de las reivindicaciones 20-32 en el que la capa fotoemisora comprende al menos un polímero.
34. Un dispositivo electrónico según la reivindicación 33 en el que el polímero es un polímero emisor de luz azul.
35. Un compuesto seleccionado del grupo constituido por



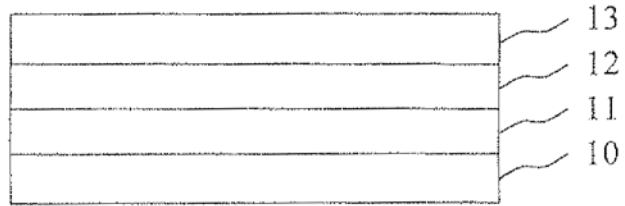


Fig.1



Fig.2

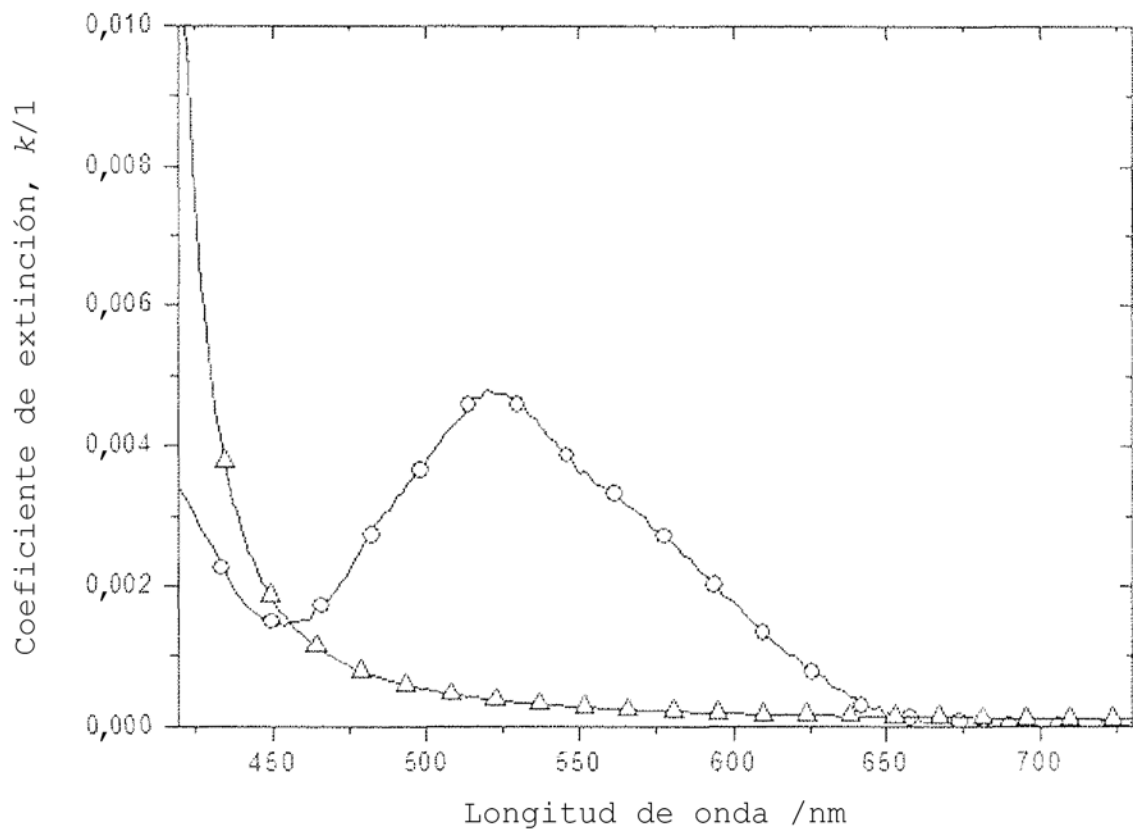


Fig. 3