



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월27일
(11) 등록번호 10-1730934
(24) 등록일자 2017년04월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
CO9K 11/06 (2006.01) HO1L 51/50 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7016623
(22) 출원일자(국제) 2009년12월14일
심사청구일자 2014년12월09일
- (85) 번역문제출일자 2011년07월15일
(65) 공개번호 10-2011-0105818
(43) 공개일자 2011년09월27일
(86) 국제출원번호 PCT/DE2009/001744
(87) 국제공개번호 WO 2010/075836
국제공개일자 2010년07월08일
- (30) 우선권주장
10 2008 061 843.8 2008년12월15일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
Zeitschrift fuer Naturforschung B, 1988,
43(5), 599-604.
J. Org. Chem. 1998, 63, 10045-10047.
- (73) 특허권자
노발레드 게엠베하
독일 드레스덴 타츠베르크 49 (우: 01307)
- (72) 발명자
차이카, 올라프
독일 06727 타이센 가르텐슈트라쎄 2체
하르트만, 호르스트
독일 01326 드레스덴 볼너슈트라쎄 4
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 9 항

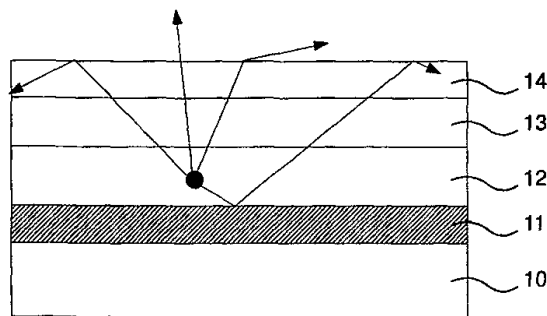
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 **헤테로사이클릭 화합물 및 전자 부품 및 광전자 부품에서의 이들의 용도**

(57) 요약

본 발명은 전자 부품, 광전자 부품 또는 전기발광 부품에서의 전하 수송 재료, 블로커 재료 또는 광-산란 재료로서 헤테로사이클릭 화합물의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

헤그게만, 올리히

독일 01324 드레스덴 리즈베크 14

도로크, 사샤

독일 01067 드레스덴 샤퍼슈트라쎄 44

브로호비츠-니모트, 안

독일 01097 드레스덴 탄넨슈트라쎄 6체

베르너, 안스카르

독일 01277 드레스덴 마이슈트라쎄 32

호프만, 미하엘

독일 01187 드레스덴 레겐스부르거 슈트라쎄 6

로더, 카르스텐

독일 01326 드레스덴 필넛처 란트슈트라쎄 184

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

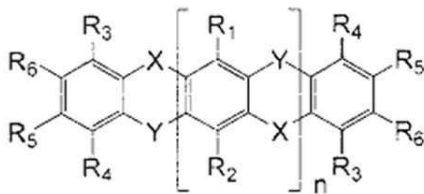
청구항 2

삭제

청구항 3

전하 수송 층, 광-산란 층 및 블로킹 층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 유기 반도체 재료로서, 상기 전하 수송 층, 광-산란 층 및 블로킹 층으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상이 하기 화학식 A에 따른 헤테로사이클릭 화합물을 포함하는 유기 반도체 재료:

화학식 A



상기 식에서,

X 및 Y는 서로 상이하며, 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 독립적으로 선택되고; n은 1이고; 화학식 A에서, R₁ 내지 R₆은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, OR', NR₂' 및 SR''로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R'는 알킬, 아릴 및 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택되고, R''는 알킬, 아릴 및 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된다.

청구항 4

제 3항에 있어서, X 및 Y가 산소 및 황으로부터 선택됨을 특징으로 하는 유기 반도체 재료.

청구항 5

제 3항에 있어서, 헤테로사이클릭 화합물이 N,N,N',N'-테트라페닐-5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센-6,13-디아민 및 3,10-디메톡시-5,12-디옥사-7,14-디티아펜타센으로부터 선택됨을 특징으로 하는 유기 반도체 재료.

청구항 6

전자적 기능 활성 부위를 갖는 전자 부품으로서, 전자적 활성 부위가 제 3항의 유기 반도체 재료를 포함함을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 7

제 6항에 있어서, 유기 반도체 재료가 유기 광-산란 층에 결정화된 형태로 존재함을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 8

제 7항에 있어서, 형성되는 광-산란 유기 층에 폴리머가 없음을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 9

제 7항에 있어서, 광-산란 유기 층이 발광 유기 층의 광학 굴절 지수와 동일하거나 그 보다 더 큰 광학 굴절 지수를 가짐을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 10

제 7항에 있어서, 광-산란 유기 층이 1.5 내지 2.2의 광학 굴절 지수를 가짐을 특징으로 하는 전자 부품.

청구항 11

제 7항에 있어서, 유기 발광 다이오드, 전계 효과 트랜지스터, 광검출기 또는 유기 태양 전지의 형태인 전자 부품.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 헤테로사이클릭 화합물 및 전하 수송 재료, 광-산란 재료 및/또는 블로킹 재료로서, 바람직하게는, 정공 전도체(hole conductor) 또는 전자 블로커(electron blocker)로서, 전자 부품, 광전자 부품 및 전자발광 부품, 예컨대, 유기 발광 다이오드(OLED), 전계 효과 트랜지스터, 광검출기 및 유기 태양 전지(OPV)에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 적합한 전하 캐리어(carrier)가 전압을 인가함으로써 형성되는 때에 광을 방출하는 재료의 성질을 이용한다. 이들 전하 캐리어의 재조합이 여기된 상태(excited state)를 형성시키며, 이는 이어서 광을 방출함으로써 바닥상태가 된다. OLED는 음극선관 및 액정 디스플레이에 대한 흥미로운 대안인데, 그 이유는, 이들의 아주 컴팩트한 디자인 및 이들의 낮은 전력 소비로 인해서, 이들이 평면 스크린 디스플레이 및 이동 제품 분야, 예컨대, 휴대폰, 노트북, PDA, 등을 위한 디스플레이의 생산에 적합하기 때문이다.

[0003] 유기 발광 다이오드의 효율을 개선시키기 위해서, 이들은 종종 실질적인 발광 층에 추가로 전하 수송 층을 지니며, 이들 수송 층은 발광 층으로의 음전하 및 양전하 캐리어의 수송을 담당한다. 이들 전하 수송 층은 수송되는 전하 캐리어의 유형에 따라서 정공 전도체 및 전자 전도체로 구분되어 있다.

[0004] 유기 발광 다이오드(OLED)는 일반적으로 다양한 유기 재료 층들, 전압을 가함으로써 광을 방출하도록 제조될 수 있는 전기발광 물질을 함유하는 하나 이상의 층(발광 층)으로 이루어져 있다(Tang, US 4,769,292호). 고효율 OLED가, 예를 들어, US 7,074,500호에 기재되어 있다.

[0005] 유기 태양 전지는 종래기술, 예를 들어, US 2009217980호 및 US 2009235971호에 공지되어 있다. 유기 태양 전지는 기관상의 층화된 스택(stack)을 포함하여, 그러한 층화된 스택이 두 개의 전극(애노드 및 캐소드) 사이에 배열되는 하나 이상의 유기 광-흡수 층을 지니도록 구성되어 있다. 하나 이상의 전극은 태양 전지가 작동하는 과정 범위에서, 전형적으로는, 가시광선 및 근적외선 범위에서의 흡수 층의 강한 흡수 밴드에서 투명해야 한다.

[0006] 태양 전지의 흡수층은 도너-억셉터 이종접합에 의해서 형성될 수 있다. 이러한 이종접합(heterojunction)은 도너(donor) 및 억셉터(acceptor)가 인접 층(임의적으로는, 중간층이 있으면서)으로 형성되게 샬로우 정션(shallow junction)일 수 있다. 이종 접합은 또한 도너 및 억셉터가 동일한 층으로 혼합되게 볼륨 이종접합(volume heterojunction)을 형성할 수 있다.

[0007] 태양 전지는 또한 둘 이상의 흡수 층이 pn-접합(재조합 또는 연결 유닛으로도 공지됨)에 의해서 전기적으로 연결되게 스택될 수 있다. 그러한 pn-접합은, 예를 들어, US 2009045728호 및 EP 2045843호에 공지되어 있다.

- [0008] 바람직하게는, 태양 전지는 또한 근본적으로는 투명한 유기 정공 및 전자 반도체 층을 지닌다. 이들은 광학적 최적화를 위해서 사용되지만, 흡수에는 기여하지 않는다. 또한, 이들 수송 층 모두는 바람직하게는 도핑된다.
- [0009] 도핑된 OLED 및 도핑된 태양 전지뿐만 아니라 탠덤(tandem) 태양전지가, 예를 들어, 문헌[Walzer et al., Chem. Rev. 2007, 107, pages 1233-1271]에 공지되어 있다.
- [0010] 유기 부품은 하나 이상의 유기 반도체 층을 함유하는 부품이다. 유기 반도체 층은 다른 유기 분자 또는 유기 폴리머 중에서도 소위 "소분자(small molecule)를 함유하여, 단일 층으로서 또는 다른 유기 재료(예, US2005 0110009호에 기재됨) 또는 무기 재료와의 혼합물로서의 유기 분자 및 유기 폴리머가 반도체 성질 또는 금속-유사 성질을 지니게 한다.
- [0011] 반도체 부품은 높은 비율의 무기 반도체 성분 및/또는 층으로 구성되며, 동시에 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 유기 반도체 재료 또는 소위 유기-무기 하이브리드 성분을 함유한다. 본 발명의 정황내에서, 이들 하이브리드 성분은 또한 유기 성분으로서 이해되어야 한다.
- [0012] 부품, 예컨대, 유기 발광 다이오드는 조명 및 디스플레이 분야에서, 특히, 백색 광을 생성시키는 한 가지 구체 예에서의 적용에 대한 높은 잠재성이 있다. 최근에, 달성되는 효율과 관련하여 뿐만 아니라 부품의 수명과 관련하여, 본 분야에서의 일정한 개선이 달성되었다. 안정한 백색 OLED의 전력 효율은 현재 10 내지 50 lm/W이고, 10,000 시간 초과 수명이 충족될 수 있다. 그러나, 일반적인 조명 적용 분야에서 광범위하게 인지되는 상업화를 위해서, 추가의 개선이 요구되는데, 특히 전력 효율과 관련하여 추가의 개선이 요구되고 있으며, 그 이유는 백색 광, 예를 들어, 형광등을 생성시키는 고효율 기술을 위한 시장은, 예를 들어, 100 lm/W까지의 효율에 의해서 현재 주를 이루고 있기 때문이다.
- [0013] 전형적인 유기 발광 다이오드는 생성된 광의 단지 약 25%가 부품으로부터 방출된다는 단점이 있다. 약 50%의 광은 두 전극 사이의 유기층의 배열에서 내부 모드로서 잔류된다. 추가의 20%는 기관에서의 전반사에 기인하여 기관에서 손실된다. 이에 대한 이유는 광학 매체내의 OLED내에서 약 1.6 내지 1.8의 굴절 지수를 지닌 광이 형성되기 때문이다. 이러한 광이 이어서 낮은 굴절 지수를 지닌 광학 매체, 예를 들어, OLED 스택, OLED가 형성되는 기관 또는 전극층 하나내의 또 다른 층과 부딪치면, 특정의 입사각의 값이 초과되는 경우에 완전한 반사가 일어난다.
- [0014] 조명 기술에서의 백색 OLED의 사용을 위해서, 제조 공정에 저렴하게 결합될 수 있는 적합한 출력 방법을 사용하는 것이 또한 필요하다. 현재, 조명 적용을 위한 1cm²의 OLED의 면적은, 그 적용이 경제적으로 합리적이어서야 한다면, 단지 수 센트의 비용이 들 수 있음이 가정된다. 그러나, 이는 또한 단지 특별히 저렴한 방법이 적어도 이용되어 광 출력을 증가시킬 수 있음을 의미한다. 소위 소분자를 기반으로 하는 OLED는 현재 진공에서의 열적 증발에 의해서 가공된다. OLED는 전형적으로는 2 내지 20개의 층으로 이루어져 있으며, 이러한 층들 모두가 각각 열적으로 증기 증착된다. 단지 단일의 추가 열적 증착된 층에 의해서 출력을 현저하게 개선시키는 것이 가능하다면, 어쨌든 조건이 출력 방법의 비용에서 충족된다.
- [0015] 조명 엘리먼트(element)로서 OLED의 적용을 위해서, 큰 면적에 걸쳐서 부품을 설계하는 것이 또한 필요하다. 예를 들어, OLED가 1000 cd/m²의 휘도에서 작동한다면, 예를 들어, 몇 평방미터의 범위 내의 면적이 사무실을 조명하기 위해서 필요할 것이다.
- [0016] **본 기술분야의 일반적인 상태**
- [0017] 본 기술 분야의 상태에 따르면, 벤지딘 유도체, 예컨대, N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민(TPD), 4,4'-디-(N-카르바졸릴)-디페닐(CBP) 및 N,N'-디-(알파-나프틸)-N,N'-디페닐-1,1'-바이페닐-4,4'-디아민 (알파-NPD)가 정공-전도 재료 및/또는 전자-블로킹 재료로서 과거에 사용되었지만, 이들은 기본적으로 이들 화합물의 유리전이 온도(TPD: T_g=65°C)에 의존하는 열안정성이 결여되어 있다.
- [0018] 낮은 열안정성은 상이한 층과는 다른 분자의 혼합 또는 층화된 배열의 파괴를 발생시켜서, 열적 스트레스 하의 시간 동안에, 전자 부품 또는 광전자 부품이 그 효율이 손실될 것이다.
- [0019] 폴리사이클릭 방향족 구조를 갖는 재료, 예를 들어, 안트라센, 펜타센, 테트라센, 프탈로시아닌 및 풀러렌 C₆₀(fullerene C₆₀)과 같은 재료가 유기 재료를 위한 높은 전하 캐리어 이동성 때문에 부품에 사용된다. 예를 들어, 박막 전계 효과 트랜지스터(OTFT)가 이 경우에 언급될 수 있다.

- [0020] 통상의 방법, 예컨대, 진공 증기 증착법을 통해서, 유기 및/또는 폴리머 재료의 다수 층을 지닌 그러한 부품이 생성될 수 있다. 층의 비교적 높은 결정도는 부분적으로는 높은 전하 캐리어 이동성의 원인이다. 그러나, 이들 분자의 층은 부품을 불안정하게 할 수 있는 층의 결정화의 단점을 지닌다. 더 큰 분자, 예를 들어, 섉시티오펜(sexithiophene)은 큰 분해 없이 성공적으로 기화될 수 없다.
- [0021] 폴리렌, 주로 폴리렌 C₆₀은 큰 n-전하 캐리어 이동성을 지니며, OTFT에서 활성 반도체 층으로서 사용된다. 그러나, C₆₀은, 예를 들어, 산소에 의한 오염에 아주 민감하고, 부품이 큰 비용으로 캡슐화되어야 한다.
- [0022] 상기 언급된 유기 재료에 추가로, 일반적인 생산 방법에 의해서 효율적인 OTFT를 생성시키기에 아주 충분한 전하 캐리어 이동성을 실온에서 또는 고온에서 지니는 어떠한 유기 재료는 거의 없다. OTFT의 효율적인 생산을 위한 다른 방법은 훨씬 더 적게 복잡해야 하고 또한 개선이 요구된다(예, 표면 유전성에서의 변화, 재료, 즉, 전하 캐리어 주입 층의 유전성에서의 변화).
- [0023] 높은 전하 캐리어 이동성은 OLED 또는 OPV에서의 공간 전하 효과에 기인한 손실을 최소화하고, 또한 디지털 또는 아날로그 회로뿐만 아니라 공진 회로(발진기: oscillator)의 최대 이용 가능한 주파수를 증가시키기 위해서 요구된다. 안정한 도판트에 의한 높은 전도성을 나타내는 새로운 재료가 기본적으로 요구되고 있다.
- [0024] 공간 전하 효과에 기인한 유기 부품에서의 전력 손실을 최소화하는 방법은 도핑된 층을 사용한다. 도핑은 층의 전도성을 증가시키고, 그에 따라서, 낮은 전하 캐리어 이동성의 문제를 회피시킨다.
- [0025] 유기 반도체는, 무기 반도체(규소 반도체)에 의한 경우와 같이, 도핑에 의해서 이들의 전기적 성질, 특히, 이들의 전기 전도성에서 변화될 수 있음이 공지되어 있다. 매트릭스 재료에서 전하 캐리어를 생성시킴으로써, 사용된 도판트의 유형에 따라서, 초기의 아주 낮은 전도성의 증가뿐만 아니라 반도체의 페르미 준위의 변화가 달성된다. 여기서, 도핑은 전하 수송 층의 전도성의 증가를 유도하여, 저항 손실이 감소되게 하고, 접촉 층과 유기 층 사이의 전하 캐리어의 개선된 전이가 달성되게 한다. 도핑은 도판트로부터 근처 매트릭스 분자로의 전하 전달(n 도핑, 전자 전도성이 증가됨)이 특징이고/거나 매트릭스 분자로부터 근처 도판트로의 전자 전달(p 도핑, 정공 전도성이 증가됨)이 특징이다. 전하 전달은 완전하거나 불완전할 수 있고, 예를 들어, FT-IR 측정에 의한 진동 밴드의 해석에 의해서 측정될 수 있다.
- [0026] 박막 샘플의 전도성은 전도성 재료, 예를 들어, 금 또는 인듐-주석 옥사이드로 제조된 접촉부가 기판에 적용되는 소위 투-포인트 방법(two-point method)을 이용함으로써 측정될 수 있다. 또한, 시험되는 박막은 큰 면적에 걸쳐서 기판에 적용되어, 접촉부가 박막에 의해서 덮히게 한다. 이어서, 흐르는 전류가 접촉부에 대한 전압의 인가 후에 측정된다. 접촉부의 기하학적 형태 및 샘플의 층 두께로부터, 박막 재료의 전도성이 측정된 저항에 의해서 얻어진다.
- [0027] 도핑된 층을 지닌 부품의 작동 온도에서, 도핑된 층의 전도성은 비도핑된 층의 전도성을 초과해야 한다. 그렇게 하기 위해서, 도핑된 층의 전도성은 실온에서 높아야 하며, 특히 1×10^{-8} S/cm 초과이어야 하지만, 바람직하게는, 10^{-6} S/cm 내지 10^{-5} S/cm 범위이어야 한다. 비도핑된 층은 1×10^{-8} S/cm 미만, 일반적으로는 1×10^{-10} S/cm 미만의 전도성을 지닌다.
- [0028] 열적 안정성은 단계들에서 층(도핑 또는 비도핑됨)을 가열하고 휴지 시간 후의 전도성을 측정함으로써 동일한 방법 및/또는 동일한 구조를 이용하여 측정될 수 있다. 층이 요구된 반도체 성질을 상실하지 않고 견딜 수 있는 최대 온도가 전도성 붕괴 직전의 온도이다. 예를 들어, 상기 기재된 바와 같은 나란한 두 전극을 지닌 기판상에 도핑된 층이 각각의 증가 후에 10초를 기다리는 1°C의 증가로 가열될 수 있다. 이어서, 전도성이 측정된다. 전도성은 온도에 따라서 변화되며, 특정 온도 초과에서는 급작스럽게 강해진다. 따라서, 열적 안정성은 전도성이 급작스럽게 붕괴되지 않는 온도까지를 나타낸다.
- [0029] 이들 방법에서, 매트릭스 재료가 충분히 높은 순도를 지님을 확실하게 하는 것이 중요하다. 그러한 순도는 통상의 방법, 바람직하게는 구배 승화에 의해서 달성된다.
- [0030] 관련된 다양한 재료의 성질이 최저 비점유 분자 궤도함수(약어: LUMO; 동의어: 전자 친화력) 및 최고 점유 분자 궤도함수(약어: HOMO; 동의어: 이온화 퍼텐셜)의 에너지 층을 통해서 기재될 수 있다.
- [0031] 이온화 퍼텐셜(IP)을 측정하는 한 가지 방법은 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy: UPS)이다. 통상적으로, 이온화 퍼텐셜은 고체 상태에 대해서 측정되지만, 가스 상에서 이온화 퍼텐셜을 측정하는 것이 또한 가능하다. 두 값은 고체-상태 효과, 예를 들어, 광이온화 과정에서 발생하는 홀

의 극성화 에너지로 인해서 상이하다(N. Sato et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77, 1621 (1981)). 극성화 에너지에 대한 전형적인 값은 약 1 eV이지만, 더 큰 편차가 또한 발생할 수 있다.

- [0032] 이온화 퍼텐셜은 광전자의 높은 운동 에너지, 즉, 가장 약한 결합을 지닌 광전자의 에너지의 범위에서 광전자방출 스펙트럼의 개시시를 기초로 한다.
 - [0033] 관련된 방법, 즉, 도립 광전자 분광법(inverted photoelectron spectroscopy: IPES)이 이용되어 전자 친화력(EA)을 측정할 수 있다. 그러나, 이러한 방법은 아주 일반적인 방법은 아니다. 대안적으로, 고체-상태 에너지 준위가 또한 용액중의 산화 퍼텐셜(Eox) 및 환원 퍼텐셜(Ered)의 전기화학적 측정에 의해서 측정될 수 있다. 사이토볼타메트리(Cyrovoltammetry: CV)가 적합한 방법이다. 전기 화학적 산화 퍼텐셜로부터의 고체-상태 이온화 퍼텐셜을 유도하는 실험적 방법이 문헌(예: B.W. Andrade et al., Org. Electron. 6, 11 (2005); J. Amer. Chem. Soc. 127, (2005), 7227.)에 기재되어 있다.
 - [0034] 환원 퍼텐셜을 전자 친화력으로 전환시키는 실험식은 공지되지 않았다. 이는 전자 친화력을 측정하는데 있어서의 어려움에 기인한다. 따라서, 간단한 규칙이 종종 사용된다: $IP = 4.8 \text{ eV} + e \cdot E_{ox}$ (페로센/페로세늄(ferrocene/ferrocenium)에 대해) 및/또는 $E_A = 4.8\text{eV} + e \cdot E_{red}$ (페로센/-페로세늄에 대해서)(참조: B.W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005) and refs. 25-28 therein). 다른 기준 전극 또는 산화환원 쌍이 전기화학 퍼텐셜에 대한 기준을 정하기 위해서 사용되는 경우에 대해서, 전환 방법이 공지되어 있다(참조: A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications," Wiley, 2nd edition, 2000). 용매에 영향을 주는 것에 대한 정보는 문헌[N.G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)]에서 찾아볼 수 있다.
 - [0035] 용어, 이온화 에너지 및/또는 전자 친화력(Koopmans' theorem)과 동의어로서 용어 "HOMO의 에너지" E(HOMO) 및/또는 "LUMO의 에너지" E(LUMO)를 사용하는 것이 실제로 정확하지는 않지만 관행이다. 이온화 퍼텐셜 및 전자 친화력은 더 높은 값이 방출 또는 추가된 전자의 더 강한 결합을 의미함에 주의해야 한다. 분자 궤도함수(HOMO, LUMO)의 에너지 규모는 반대 방향으로 진행된다. 따라서, 대체로, $IP = -E(\text{HOMO})$ 및 $EA = -E(\text{LUMO})$ 이 성립한다.
 - [0036] WO 2007/118799호는 유기 반도체로서 퀴노이드 헤테로아센 재료(quinoid heteroacene material)를 기재하고 있다. JP 2002 124384 A2는 12-디아자펜탄탄(12-diazapentathane) 및 이의 유도체를 기재하고 있다. 디아자펜탄탄은 또한 US 2003 099865 A에서 개시되고 있다.
 - [0037] US 6,242,115 B1은 3차 아민 작용성을 지닌 비대칭 전하 수송 재료가 사용되는 유기 발광 다이오드에 관한 것이다. 이들 3차 아민 작용성은 함께 연결되어 있지는 않지만 직접적으로 또는 포화 또는 불포화된 브릿지를 통해서 함께 연결될 수 있는 바이페닐 코어 및 두 개의 추가 페닐로부터 구성된다. 포화 및/또는 불포화된 C2 브릿지가 그러한 연결부로서 제안되지만, 이는 어떠한 추가의 치환체를 지니지 않아야 한다.
 - [0038] 본 기술 분야의 상태에서, 전자 부품, 광전자 부품 및 전기발광 부품에 지금까지 사용된 정공-전도 및/또는 전자-블로킹 화합물의 열적 안정성의 결여, 전하 캐리어 이동성 및 대기중 안정성이 이들 부품의 사용을 제한하는 기술적 단점을 나타낸다.
- 발명의 내용**
- [0039] 따라서, 본 발명의 한 가지 양태는 본 기술분야의 상태의 단점을 극복하는 것이고, 개선된 전자 부품, 광전자 부품 및 전기발광 부품, 특히 정공-전도, 광-산란 및/또는 전자-블로킹 화합물을 유도하는 재료를 제공하는 것이다. 동시에, 이들 화합물은 또한 부품의 더 높은 효율을 가능하게 해야 한다.
 - [0040] 본 발명의 또 다른 목적은 0 V 내지 1.2V(페로센/페로세늄에 대해서); 바람직하게는 0.2 V 내지 1.3V(페로센/-페로세늄에 대해서); 더욱 바람직하게는 0.4 V 내지 1V(페로센/페로세늄에 대해서)의 산화 퍼텐셜을 지닌 재료를 제공하는 것이다. 산화 퍼텐셜에 특이적인 퍼텐셜 범위는 0.5 V 내지 0.8V(페로센/-페로세늄에 대해서)이다. 이들 범위는 정공을 유기 태양 전지 내의 다른 활성 유기 수송 층, OLED의 발광 층 및 흡수 층에 및 그러한 층들로부터 수송하도록 부품의 다른 층에 대해서 에너지상으로 적합하게 하는 것이 바람직하다.
 - [0041] 본 발명의 목적은 특허청구범위 중 청구항 제 1항에 따른 헤테로사이클릭 화합물, 종속항들에 따른 헤테로사이클릭 화합물, 예컨대, 유기 반도체 재료, 전자 부품, 광전자 부품 및 전기발광 부품을 사용함으로써 달성된다. 바람직한 구체에는 종속항으로부터 유도된다.

[0042] 본 발명의 헤테로사이클릭 화합물은 전하 수송 재료, 특히 정공 수송 층 및 추가적으로 또는 동시에, 유기 발광 다이오드 또는 태양 전지에서 (광) 산란 층으로서 사용되는 것이 특히 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

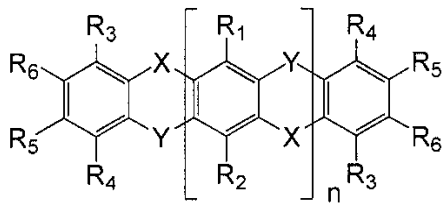
[0043] 유기 발광 부품, 특히 기판상에 스택킹된 층의 배열을 지닌 유기 발광 다이오드는 새로운 것이 아니며, 그러한 부품 및 다이오드에서, 스택킹된 층의 배열은 광학적으로 투명한 베이스 전극, 커버 전극, 베이스 전극과 커버 전극 사이에서 그들과 전기적으로 접촉된 하나 이상의 유기 발광 층에 의해서 형성되는 층 배열, 및 기판과 베이스 전극 사이에 형성되고 기판과 접촉되어 있으며 자가-결정화 유기 재료로 이루어지는 광-산란 유기 층을 지닌다.

[0044] 본 발명의 상황 내에서, 용어 "도판트"는 산화환원 도판트로서 공지되어 있고 본 발명에서 기재된 성질을 지닌 전기적 도판트인 것으로 이해된다.

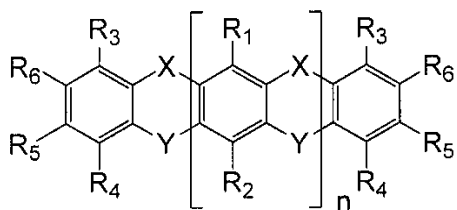
[0045] 본 발명의 헤테로사이클릭 화합물은 전자 부품, 광전자 부품 및 전기발광 부품에서 전하 수송 재료, 광-산란 재료 및/또는 차단 재료로서 성공적으로 사용될 수 있다. 이들은 아주 높은 전하 캐리어 이동성 및 공기중의 양호한 안정성을 지닌다. 화합물이 아주 저렴하게 제조될 수 있다는 것이 또한 강조되어야 한다. 요구된 합성법은 3가지가 넘는 합성 변환은 거의 없고 일반적으로 그 미만이다. 반응의 수율은 양호하거나 아주 양호하다. 사용된 출발 물질은 일반적으로 및 저렴하게 시중 구입 가능한 화합물이다.

[0046] 헤테로사이클릭 화합물은 하기 화학식 A 내지 화학식 E의 화합물이다:

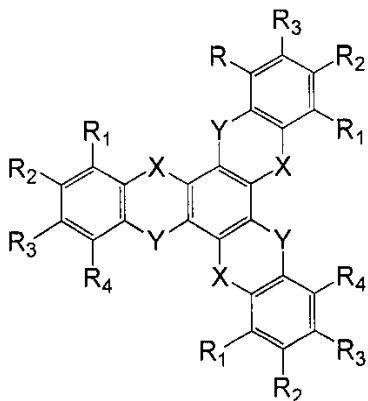
화학식 A



화학식 B

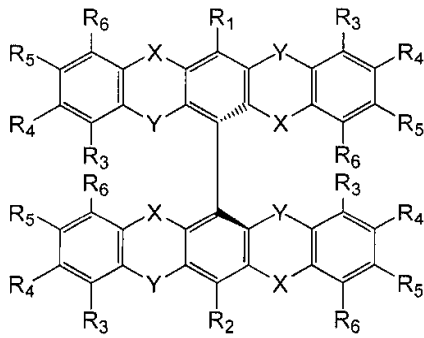


화학식 C

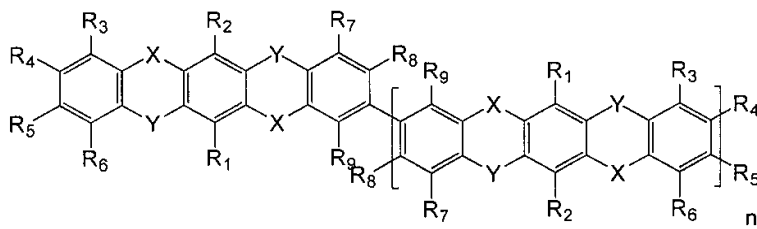


[0047]

화학식 D



화학식 E



[0048]

[0049]

상기 식에서, X 및 Y는 서로 상이하며, 산소, 황, 셀레늄 및 텔루륨으로부터 독립적으로 선택되고; n은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고; 화학식 A에서, R₁ 내지 R₆은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클, 아넬레이티드 헤테로사이클, OR', NR₂' 및 SR'로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R'는 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클 및 아넬레이티드 헤테로사이클로부터 독립적으로 선택되고, R₂'는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클 및 아넬레이티드 헤테로사이클로부터 독립적으로 선택되고; 화학식 B에서, R₁ 내지 R₆은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클, 아넬레이티드 헤테로사이클, OR', SR' 및 NR₂'로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R'는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클 및 아넬레이티드 헤테로사이클로부터 독립적으로 선택되고; 화학식 C 내지 화학식 E에서, R₁ 내지 R₉는 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클, 아넬레이티드 헤테로사이클, OR', SR' 및 NR₂'로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, R'는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아넬레이티드 카르보사이클 및 아넬레이티드 헤테로사이클로부터 독립적으로 선택된다.

[0050]

사용된 용어 "알킬"은 바람직하게는 분지되거나 선형 방식으로 배열될 수 있는 10개 이하의 탄소 원자를 지닌 알킬 기를 나타낸다.

[0051]

예시적인 알킬 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, sec-부틸 및 이소아밀을 포함한다.

[0052]

사용된 용어 "아릴"은 바람직하게는 6 내지 20개의 탄소 원자를 지닌 아릴 기, 특히 바람직하게는 페닐, 나프틸, 바이페닐 또는 안트라세닐을 나타낸다. 아릴 기는 또한, 예를 들어, 하나, 둘 또는 세 개의 치환체에 의해서 치환될 수 있다. 치환체는 바람직하게는 수소, 니트로, 트리할로메틸, 사이아노, C₁₋₄-알킬, C₁₋₄-알콕시, C₁₋₄-알킬티오, 페닐, 벤질, 페녹시 또는 페닐티오로부터 선택될 수 있다.

[0053]

사용된 용어 "헤테로아릴"은 바람직하게는 예를 들어 ONS 또는 Se로부터 선택된 하나 이상, 바람직하게는 2 내지 4개의 헤테로원자를 지닐 수 있는 카르보사이클릭 방향족 고리 시스템, 바람직하게는 5 내지 8개의 원자의 고리 크기를 지닌 카르보사이클릭 방향족 고리 시스템을 나타낸다. 헤테로아릴 기의 예에는 피리딜, 푸릴, 이미다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 피리미디닐, 티에닐, 퀴놀리닐, 인돌릴 또는 티아졸릴이 포함된다. 헤테로아릴 기는 임의적으로는 치환될 수 있다.

[0054]

아넬레이티드 (방향족) 카르보사이클은 예를 들어 페닐 또는 나프틸을 포함한다.

[0055]

아넬레이티드 (방향족) 헤테로사이클은, 예를 들어, 피리딜, 푸릴, 이미다졸릴, 벤즈이미다졸릴, 피리미디닐,

티에닐, 퀴놀리닐, 인돌릴 또는 티아졸릴을 포함한다.

- [0056] 본원에 기재된 화합물 및 이들의 유도체는 바람직하게는 전자 부품에서 정공 수송 재료(HTM)로서 및/또는 산란 층으로서 사용된다. 전자 부품은 유기 태양 전지, 유기 발광 다이오드, 유기 박막 트랜지스터, 다이오드, 광다이오드 등일 수 있다. 부품은 또한 수동 부품(passive component), 예를 들어, 전류-전도 경로, 전류 퓨즈(current fuse), 안테나 및 저항일 수 있다.
- [0057] 본 발명의 헤테로사이클릭 화합물은 태양 전지에서 하나 이상의 정공 수송 층에 사용되어서, 하나 이상의 본 발명의 정공 수송 층이 투명한 전극 보다 반사 전극에 더 가깝게 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 도핑된 HTM-층들은 다수의 서로 다른 부품에 사용될 수 있으며, 이 경우 원하는 전도성이 달성되면 그 즉시, 재료들의 선택에서 큰 유연성이 존재한다. 특수 층의 경우, 그러나, 일반적으로는 대부분 비도핑된 층에서, 특수 에너지 준위가 또한 고유의 광활성 층에서의 전하 캐리어의 주입 순서 추출(injection order extraction)에서와 같이 요구된다. 광전자 부품에서, 전하 캐리어 수송을 위해서 작용하는 층은 기본적으로는 광-흡수성이 아니어야 한다.
- [0059] 본원에서 기재된 화합물 및 이들의 유도체는 재료 층으로서 또는 층에 작용성을 추가하는 다른 재료와의 혼합물, 예를 들어, 다른 HTM과의 혼합물로서 개별적으로 사용될 수 있다.
- [0060] 신규한 재료는 바람직하게는 p-도판트로 도핑된다. 바람직한 p-도판트는, 예를 들어, US 10/792133호, US 61/107,826호 및 US 11/047972호에 공지되어 있다. 도판트는 유기 또는 무기 유형일 수 있다. 도판트는 또한 전구체로부터 형성될 수 있다. 도판트는 바람직하게는 유기 역셉터이고, 이들은 더 용이한 가공성 및 더 높은 안정성, 특히, 확산에 대한 더 높은 열적 안정성을 지닌다. 분자량이 100 g/mol 내지 2000 g/mol, 더욱 바람직하게는 200 g/mol 내지 1000 g/mol, 더욱 바람직하게는 300 g/mol 내지 1000 g/mol인 도판트가 바람직하다. 몰 도핑 농도는 1:1000 (역셉터 분자:매트릭스 분자) 내지 1:2, 바람직하게는 1:100 내지 1:5, 더욱 바람직하게는 1:100 내지 1:10이다. 개별적인 경우에, 도핑 분자가, 예를 들어, 특히 높은 전도성이 요구되는 경우의 1:2 초과 농도로 사용되는 도핑 비율이 또한 고려될 수 있다. 유기 전극이, 예를 들어, PCT/EP07/00208호에 기재된 바와 같이 생산되는 경우에, 특히 높은 전도성이 이용된다.
- [0061] 본 발명의 재료 및 이들의 유도체는 바람직하게는 OLED 및 정공 수송 층(HTL)에서 도핑된 층으로서 사용된다. 비도핑된 층이 대안적인 층으로서 사용될 수 있음이 또한 제공된다. 본 발명의 재료, 특히 디옥사-디티아-펜타센 유도체가 또한 전자 블로커로서 또는 엑시톤 블로커(exciton blocker)로서 또는 동시에 엑시톤 블로커 및 전자 블로커 둘 모두로서 사용된다.
- [0062] 본 발명의 재료, 특히, 디옥사-디티아-펜타센 유도체는 바람직하게는 유기 태양 전지에, 도핑된 정공 수송 층에 사용된다. 유기 태양 전지는 비도핑된 층을 전자 블로커, 정공 블로커 또는 엑시톤 블로커로서 지닐 수 있다. 본 기술 분야의 전문가가 유기 태양 전지의 구조를 잘 알고 있다. 참조, EP1861886호 및 EP1859494호.
- [0063] 본 발명의 재료는 또한 적합한 경우 pn-접합의 일부로서 사용될 수 있다. 특히, 층 순서 .../발광 층/ .../ n-도핑된 ETL/본 발명의 재료를 함유한 p-도핑된 층/ .../ 캐소드 (OLED의 경우) 및/또는 .../흡수 층/ .../ n-도핑된 ETL/본 발명의 재료를 함유한 p-도핑된 l층/ .../ 애노드 (OPV의 경우). 임의로 하나 이상의 중간 층이 n-도핑된 ETL과 본 발명의 재료를 함유한 p-도핑된 층 사이에 제공될 수 있다.
- [0064] 헤테로사이클릭 화합물이 유기 광-산란 층에서 결정화된 형태로 존재하고 바람직하게는 R₁ 내지 R₆이 H인 화학식 A 또는 화학식 B의 화합물 또는 이의 이성질체의 혼합물이 선택되는 것이 특히 바람직하다.
- [0065] 화학식 D 및 화학식 E에 따른 화합물은 더 낮은 결정도를 지닌다. 따라서, 이들 재료는 안정한 부품을 생산하는데 특히 적합하다.
- [0066] 화학식 A, 화학식 B 및 화학식 C의 화합물, 주로 화학식 A 및 화학식 B의 화합물이 더 높은 결정도를 지닌다. 이들 화합물에 의한 부품이 덜 안정한 것으로 예측되어야 한다. 놀랍게도, 본 발명의 층이 어떠한 추가의 처리(예, 열적 처리)를 요하지 않으면서 결정 층을 형성함이 발견되었다. 따라서, 이들 결정 층이 안정하다.
- [0067] 높은 캐리어 이동성 때문에, 재료는 바람직하게는 유기 박막 트랜지스터에서 활성 층으로서 사용된다. 활성 층은 또한 도핑된 부위를 함유할 수 있지만, 예를 들어, 주입 층이 기본적으로는 도핑되지 않는다. 당업자는 유기 박막 트랜지스터 및 이들의 생산법을 잘 알고 있다. 참조예, US2006202196호.
- [0068] 본 발명의 재료 및 이들의 유도체는 일반적으로 큰 HOMO-LUMO 갭(밴드 갭)을 지닌 경우인 가시광선 파장 범위에

서 낮은 흡수를 보이는 것이 또한 바람직하다. 1 eV 이상의 밴드 갭이 적합하며, 1.5 eV 이상의 밴드 갭이 바람직하고, 2 eV 밴드 갭이 더욱 바람직하다. 도핑된 또는 비도핑된 투명한 반도체 층이 광전자 부품내의 비-광학적-활성 층에 사용되는데, 그 이유는 이들 층에서의 흡수가 이들의 효율을 감소시키기 때문이다. 도핑된 또는 비도핑된 투명한 반도체 층은 또한 완전히 또는 기본적으로 투명한 부품에 사용되어 소위 투명한 전자 제품을 생성시킨다. 투명한 OLED가 예를 들어, US20060033115호 및 US20060284170호에 기재되어 있다.

[0069] 특히 바람직한 구체예에서의 본 발명에 따르면, 바닥 발광하는 전자 부품, 광전자 부품 또는 전기발광 부품이 제공된다. 이러한 부품은 기판상에 배열된 베이스 전극 및 베이스 전극 광이 방출되는 커버 전극뿐만 아니라 베이스 전극과 커버 전극 사이에 배열된 하나 이상의 유기 발광 층을 포함하는 기판을 기재로 하는 층 배열을 지닌다. 본 발명의 그러한 부품의 구조에 의하면, 개선된 광의 출력이 얻어져서, 부품이 저렴하게 생산될 수 있고 대량 생산 공정에 적합하게 한다. 바람직한 본 발명 부품의 구조에 의하면, 기판에 더 근접 배열된 전극은 베이스 전극으로 일컬어진다.

[0070] 광-산란 유기 층이 단일 분자 구조내의 단일 재료로부터 형성되는 것이 특히 바람직하다.

[0071] 스택킹된 층의 배열에서 모든 유기 층은 유기 재료를 기화시킴으로써 진공중에서 열적 기화에 의해서 형성되는 것이 또한 바람직하다. 예를 들어, VTE 방법(진공 열적 증발) 또는 스퍼터링 방법(sputtering method)이 적합한 방법이다.

[0072] 광-산란 유기 층의 재료가 자가-결정화 유기 재료로부터 형성되는 것이 또한 바람직하다. 광-산란 유기 층이 약 60°C 미만 범위의 결정화 온도를 지니는 유기 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 방법에서, 유기 재료는 다른 가열 단계 없이 기판상에서 기상 증착 동안에 자체적으로 결정화될 수 있는데, 그 이유는 기판 온도가 일반적으로 통상의 VTE 시스템내에서 20 내지 60°C 사이이기 때문이다.

[0073] 또 다른 바람직한 구체예에서, 광-산란 유기 층은 약 200°C 미만 범위의 결정화 온도를 지니는 유기 재료를 포함한다. 이러한 방법에서, 유기 재료는 가열 단계에 의해서 결정화되도록 제조될 수 있다.

[0074] 추가로, 광-산란 유기 층은 약 85°C 이상의 유리 전이 온도를 지니는 재료를 포함한다. 85°C의 하한은 최종 부품이 궁극적으로 약 60°C 내지 85°C까지의 열적 안정성을 지녀야 한다는 사실로부터 도출된다.

[0075] 광-산란 유기 층은 바람직하게는 10nm 내지 100 μ m의 두께를 지닌다. 100nm 내지 100 μ m의 층 두께가 특히 바람직하다. 그러나, 개별적인 경우에, 산란 부품 구조물은 100nm 미만의 더 작은 층 두께로 생산될 수도 있다. 이러한 경우에, 광-산란 유기 층의 표면 조도는 이어지는 층상에 표면 조도를 부과한다. 광-산란 유기층이 상이한 굴절 지수 및/또는 상이한 유전 상수를 지닌 두 재료에 의해서 형성된 계면을 지니면, 이러한 굴절 지수 구배에 대해서 광의 산란이 일어난다. 그러한 계면은, 예를 들어, 유기 층과 (이하) 금속층 층에 의해서 형성될 수 있다. 적합한 금속은 특히 알루미늄, 은, 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 몰리브덴을 포함한다. 작은 공칭 층 두께, 예를 들어, 10nm 내지 50nm가 실질적인 표면 조도를 생성시킬 수 있다는 것은 놀라운 사실이다. 이는 특수한 성장 거동, 특히 재료의 결정 구조를 형성시키는 성향에 기인한다. 커버 전극이 약간 힌 외관을 형성하는 것이 특히 유리하다. 어떠한 파장의 광이 전극에 의해서 명백하게 산란된다. 베이스 전극은 TCO (투명한 전도성 옥사이드), 바람직하게는 스퍼터링에 의해서 적용될 수 있는 ITO(인듐-주석 옥사이드)일 수 있다. 커버 전극은 바람직하게는 광-반사성 전극, 예를 들어, 금속 전극일 수 있다. 한 가지 구체예에서, 기판은 유리이다. 또 다른 구체예에서, 기판은 약 1.4 내지 1.8 범위의 광학 굴절 지수를 지닌다.

[0076] 광-산란 유기 층이 형성되기 전에 하나 이상의 층이 베이스 전극상에 형성되면 종종 적합하다. 이러한 방법에서, 베이스 전극과 커버 전극 사이의 단락의 형성이 효과적으로 억제된다. 베이스 전극상의 하나 이상의 층은 바람직하게는 <5 nm RMS의 낮은 표면 조도를 지니고/거나 바람직하게는 무정형 재료로부터 형성된다. 특히, 베이스 전극으로부터 떨어져서 대면하고 있는 부품의 작용 층 측상에 광-산란 유기 층을 형성시키는 것이 적합하다. 이러한 작용 층은, 예를 들어, 광-흡수 층 또는 발광 층이다.

[0077] 광-산란 유기 층의 사용으로 인해서, 광 출력이 개선될 뿐만 아니라 발광의 각도 의존성이 개선된다. 그렇게 하기 위해서, 백색광 스펙트럼은 몇 개의 컬러 성분을 함유하지만, 전형적으로는 적어도 블루, 그린 및 레드 광을 포함함을 알아야 한다. 다양한 파장에 대한 발광 특성이 상이하기 때문에, 상이한 컬러가 상이한 화각(angles of viewing)에서 관찰된다. 이는 유기 층의 산란 성질에 의해서 크게 감소된다.

[0078] 본 발명에서 고려되어야 할 인자는 산란이 발생하는 미소결정(crystallite)의 그레인 경계(grain boundar)가 충분히 크다는 것이다.

- [0079] 따라서, 광-산란 유기 층의 미소결정이 바람직하게는 평균 500nm 초과이어야 한다.
- [0080] 당업자는 하기 기재된 바와 같을 수 있는 표준 OLED의 전형적인 구조를 잘 알고 있다:
- [0081] 1. 캐리어, 기관, 예를 들어, 유리,
- [0082] 2. 전극, 정공-주입 (애노드 = 양극), 바람직하게는, 투명한, 예를 들어, 인듐-주석 옥사이드 (ITO),
- [0083] 3. 정공 주입 층, 예를 들어, CuPc (구리 프탈로시아닌) 또는 스타버스트 유도체(starburst derivate),
- [0084] 4. 정공 수송층, 예를 들어, TPD (트리페닐디아민 및 유도체),
- [0085] 5. 발광층으로부터의 엑시톤 확산을 방지하고 발광층으로부터의 전하 캐리어 누출을 방지하기 위한 정공 층 상의 블로킹 층, 예를 들어, 알파-NPB (비스-나프틸-페닐아미노-바이페닐),
- [0086] 6. 발광 층 또는 발광에 기여하는 다중 층 시스템, 예를 들어, 첨가된 이미터(emitter)(예, 인광 트리플렛 이미터(phosphorescent triplet emitter) 이리듐 트리스-페닐피리딘 Ir(ppy)3)를 함유한 CBP (카르바졸 유도체) 또는 이미터 분자(예, 형광 싱글렛 이미터 쿠마린(fluorescent singlet emitter coumarin))와 혼합된 Alq3 (트리스-퀴놀리네이트-알루미늄),
- [0087] 7. 발광 층으로부터의 엑시톤 확산을 방지하고 발광 층으로부터의 전하 캐리어 누출을 방지하기 위한 전자 층 상의 블로킹 층, 예를 들어, BCP (바토크프로인(bathocuproine)),
- [0088] 8. 전자 수송층, 예를 들어, Alq3(트리스-퀴놀리네이트-알루미늄),
- [0089] 9. 전자 주입층, 예를 들어, 무기 리튬 플루오라이드(LiF),
- [0090] 10. 전극, 일반적으로 더 낮은 일 함수를 지닌 금속, 전자-주입 (캐소드 = 음극), 예를 들어, 알루미늄.
- [0091] 층들은 물론 생략될 수 있거나 층(또는 재료)이 다중 성질을 가질 수 있으며, 예를 들어, 3층과 4층, 4층과 5층, 3층 내지 5층이 조합될 수 있고/거나, 7층과 8층, 8층과 9층, 및 7층 내지 9층이 조합될 수 있다. 9층으로부터의 물질을 8층내로 혼합하는 추가의 가능성이 있다.
- [0092] 반사 전극과 유기 층은 일반적으로 진공 기상 증착에 의해서 기관상에 증착된다. 전극은 또한 스퍼터링될 수 있다. 유기 층이 또한 용매로부터, 예를 들어, 스펀 코팅 및 잉크젯 인쇄에 의해서 또한 제조될 수 있다.
- [0093] 이러한 구조물은 OLED의 비-도립(기관상의 애노드) 기관-발광(바닥-발광) 구조를 설명한다. 기관으로부터 발광하는 OLED를 기술하는 다양한 개념이 있지만(DE 102 15 210.1호의 참조예를 참조), 모든 이들 개념은 공통적으로 기관 층 상의 전극(비-도립의 경우의 애노드)이 반사성(또는 투명한 OLED를 위해서 투명)이고 커버 전극이 (반)투명하게 설계된다는 사실이 공통적이다. 이는 일반적으로는 전력 파라미터 면에서 손실과 연관된다.
- [0094] 층의 순서가 도립되면(기관상의 캐소드), 도립 OLED라 칭한다(참조: DE 101 35 513.0호). 또한 전력 손실이 특별한 기구의 부재시에 예상될 수 있다.
- [0095] OLED 또는 태양 전지의 유기 층 배열은 전형적으로는 하나 위에 다른 하나를 배열하는 다중 유기 층을 포함한다. 유기 층 배열내에서, 하나 이상의 pn-접합이 스택킹된 OLED(참조: EP 1 478 025 A2)에 대해 공지된 바와 같이 제공될 수 있으며, 여기서, 그러한 pn-접합은 한 가지 구체예에서 서로 직접 접촉되어 형성되는 p-도핑된 정공 수송 층과 n-도핑된 전자 수송 층에 의해서 형성된다. 그러한 pn-접합은 전기 퍼텐셜이 인가되는 때에 바람직하게는 두 층 사이의 경계선 부위에서 전기적 전하가 생성되는 전기적 전하-생성 구조이다.
- [0096] 태양 전지 및 광센서에서, pn-접합이 또한 스택킹된 이중접합을 연결하기 위해서 사용되고 그에 따라서 이러한 부품에 의해서 생성된 전압을 가하기 위해서 사용된다(US2006027834A). 접합은 스택킹된 무기 이중접합 태양 전지에서의 터널 접합과 동일한 기능을 지니지만, 물리적인 메카니즘은 아마도 동일하지 않다.
- [0097] 접합은 또한 전극에 대한 개선된 주입(태양 전지의 경우의 추출)을 얻기 위해서 사용된다(EP 1808910호).
- [0098] 유기 전자 부품에서의 에너지에 관한 성질을 개선시키기 위해서, WO 2005/109542 A1 문헌에서는 pn-접합이 n-타입의 유기 반도체 재료의 층과 p-타입의 유기 재료의 층에 의해서 형성되어서 n-타입의 유기 반도체 재료의 층이 애노드로서 매립된 전극과 접촉상태가 되게 함을 제안하고 있다. 이러한 방법에서, p-타입의 유기 반도체 재료의 층으로의 정공 형태의 전하 캐리어의 개선된 주입이 달성된다.
- [0099] pn-접합을 안정화시키기 위해서, 또 다른 재료의 층이 중간 층으로서 사용된다. 그러한 안정화된 pn-접합이 예

를 들어, US2006040132A에 기재되어 있으며, 여기서, 금속이 중간 층으로서 사용된다. 이러한 금속 층을 지닌 OLED는 수명이 짧은데, 그 이유는 금속 원자의 확산 때문이다.

- [0100] 본 발명의 재료에 의하면, 안정한 중간 층 및/또는 도핑된 중간 층이 pn-접합들 사이에 제공되어 안정한 유기 반도체 부품을 생성시킨다.
- [0101] 그러한 pn-접합은 pn-타입 및 n-타입의 재료 둘 모두가 도핑되는 때에 아주 효율적으로 작용함이 공지되어 있다 (EP1804308호, EP1804309호)
- [0102] 효율적이고 안정하며 주로 열적으로 안정한 pn-접합을 제공하기 위해서 재료 및 재료 조합물을 생성시키는 것이 또한 가능하다.
- [0103] OLED에서, pn-접합은 또한 전하 생성 층 또는 연결 유닛으로 공지되어 있다. 태양 전지에서, pn-접합은 또한 재조합 층으로 공지되어 있다.
- [0104] 본 발명의 추가의 특징 및 이점이 첨부된 도면을 고려한 예시적인 구체예에 대한 이하 상세한 설명으로부터 유도된다.
- [0105] 도 1은 본 기술분야의 상태에 따른 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0106] 도 2는 본 기술분야의 상태에 따른 유기 태양 전지의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0107] 도 3은 비-도립 구체예에서의 상부-발광 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0108] 도 4는 도립 구체예에서의 상부-발광 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0109] 도 5는 비-도립 구체예에서의 바닥-발광 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0110] 도 6은 도립 구체예에서의 바닥-발광 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0111] 도 7은 이미터 층을 지닌 상부-발광 OLED의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0112] 도 8은 동시에 산란 층이기도 한 정공 수송 층을 지닌 유기 태양 전지의 단면을 개략적으로 나타내고 있다.
- [0113] 비교예 1: 본 기술분야의 상태에 따른 태양 전지
- [0114] 태양 전지(기본 적으로는 도 2에 따름)가 하기 층 구조로 유리 기판상에 생성되었다:
- [0115] - 층 두께가 90 nm인 ITO 애노드;
- [0116] - 층 두께가 40 nm인 징크 프탈로시아닌:C60 D-A-볼륨 이중접합(농도 1:2);
- [0117] - 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑되고 층 두께가 70nm인 정공 수송 층 (HTL)로서의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0118] - 접촉-개선 층으로서 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)-디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑된 5 nm 징크 프탈로시아닌;
- [0119] - 캐소드로서 60 nm Au.
- [0120] 실시예 2: 본 발명에 따른 태양 전지
- [0121] 하기 층 구조의 태양 전지(기본적으로는 도 8에 따름)가 유리 기판상에 생성되었다:
- [0122] - 층 두께가 90 nm인 ITO 애노드;
- [0123] - 층 두께가 40 nm인 징크 프탈로시아닌:C60 D-A-볼륨 이중접합(농도 1:2);
- [0124] - 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑되고 층 두께가 10nm인 정공 수송 층 (HTL)로서의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0125] - 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑되고 층 두께가 60nm인 정공 수송 층 및 산란 층으로서 디티아디옥사펜타센;
- [0126] - 접촉-개선 층으로서 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)-디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑된 5 nm 징크 프탈로시아닌;

- [0127] - 캐소드로서 60 nm Au.
- [0128] 두 개의 태양 전지는 이들의 층 두께와 관련하여 최적화되지 않았다. 본 발명의 태양 전지는 광기전력 성질에서 현저하게 개선되었다. 본 발명의 실시예 2에 따른 태양 전지는 비교예 1로부터의 기준 태양 전지에 비해서 49% (상대적) 더 큰 FF(충진율: fill factor), 78.5% 더 높은 단락 전류 및 더 우수한 포화도를 지녔다.
- [0129] 확산 광 방사하의 측정은 실시예 2에 따른 태양전지가 훨씬 우수한 효율을 지님을 나타냈다. 모의 실험에 의한 조사는 비교예 1로부터의 태양 전지의 층 두께가 수직 입사광에 의한 백색광에 최적화됨을 나타냈다. 그와는 대조적으로, 실시예 2로부터의 태양 전지는 산란 층으로 인해서 공동이 적으며, 수직 입사광 없이도 양호한 성능을 나타낸다.
- [0130] 실시예 2를 R_1 내지 $R_6 = H$ 및 $n = 2$ 인 화합물 A 또는 화합물 B로 반복하였고, 또한, 그러한 태양 전지는 비교예 1로부터의 태양 전지보다 우수한 결과를 나타냈다.
- [0131] 비교예 3: 두꺼운 HTL을 지닌 OLED
- [0132] 하기 층 구조를 지니는 OLED를 유리 기판상에 생성시켰다:
- [0133] - 캐소드로서 90 nm ITO;
- [0134] - 테트라키스(1,3,4,6,7,8-헥사하이드로-2H-피리미도[1,2-a]피리미디네이토)디텡스텐, 1 mol%로 도핑된 전자 수송 층으로서의 30 nm 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린;
- [0135] - 비도핑된 중간 층으로서의 10 nm 2,4,7,9-테트라페닐-1,10-페난트롤린;
- [0136] - 20 nm 레드 이미터 층: 시판중인 레드 염료(10중량%)로 도핑된 20-nm-두께 루브렌 이미터 층(rubrene emitter layer). DCJTB (4-(디시아노메틸렌)-2-3차-부틸-6-(1,1,7,7-테트라메틸-줄몰리딜-9-에닐)-4H-피란)이 또한 레드 이미터 도판트로서 사용될 수 있음;
- [0137] - EBL로서의 10 nm 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0138] - 정공 수송 층으로서 2 mol% 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴로 도핑된 X nm 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐(여기서, X = 40, 100, 150, 200, 300, 400, 500 및 800 nm);
- [0139] - 애노드로서 200 nm 알루미늄.
- [0140] 실시예 4: 한 층이 동시에 HTL 및 산란 층인 산란 층을 지닌 OLED
- [0141] HTL을 2 mol% 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴로 도핑된 디티아디옥사펜타센 층으로 대체하면서, 여덟 개의 OLED를 실시예 3에 따라서 생성시켰다(기본적으로는 도 6에 따름).
- [0142] 여덟 개의 상이한 층 두께의 HTL을 조사하였으며, 디티아디옥사펜타센을 지니며 층 두께가 100nm이거나 그 보다 큰 OLED가 비교예보다 더 높은 효율을 나타냄이 밝혀졌다.
- [0143] 실시예 5: 실시예 4를 R_1 내지 $R_6 = H$ 및 $n = 2$ 인 화합물 A 또는 화합물 B로 반복하였고, 또한, 비교예에 비해서 개선됨이 밝혀졌다.
- [0144] 실시예 6: 실시예 4 및 비교예 3을 상부-발광 디자인으로 반복하였으며(기본적으로는 도 3에 따름), 여기서, X = 150 nm이고, 캐소드는 100 nm Ag로 이루어지고, 애노드는 100nm ITO로 이루어졌다.
- [0145] HTL로서의 도핑된 디티아디옥사펜타센을 지닌 OLED는 비교예보다 더 높은 효율을 지녔다.
- [0146] 비교예 7: 백색-발광 OLED
- [0147] 하기 층 구조를 지닌 OLED를 유리 기판상에 생성시켰다:
- [0148] - 캐소드로서 100 nm Ag;
- [0149] - n-도핑된 전자 수송층: Cs 도핑된 30 nm BPhen;
- [0150] - 전자 측상의 중간 층: 10 nm 바토페난트롤린 (BPhen);
- [0151] - 블루 발광 층: 20 nm 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0152] - 오렌지-레드 발광 층: 이리듐(III) 비스(2-메틸디벤조[f,h]퀴논살린)(아세틸아세토네이트)(RE076, ADS)로 도

핑된 10 nm 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;

- [0153] - 정공 층상의 중간 층: 10 nm N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스-(페닐)-벤지딘(TPD);
- [0154] - p-도핑된 정공 수송층: 테트라플루오로-테트라시아아노-퀴노디메탄 (F4-TCNQ)로 도핑된 150 nm 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(스타버스트(Starburst) TDATA);
- [0155] - 애노드로서 20 nm Ag;
- [0156] - 애노드의 전도성을 증가시키기 위한 80 nm ITO.
- [0157] 발광된 컬러의 높은 각 의존으로 인한 강한 공동 효과가 비교예에서 확인되었다.
- [0158] 실시예 8: 백색-발광 OLED
- [0159] HTL로서 p-도핑된 디티아디옥사펜타센을 사용하면서 실시예 7에 따른 OLED를 생성시켰다(기본적으로는 도 3에 따름). 디티아디옥사펜타센을 지닌 OLED에서, 효율이 더 높았으며, 각 의존성이 상당히 감소되었다.
- [0160] 실시예 9: 산란 층을 지닌 상부-발광 OLED
- [0161] 기본적으로는 도 7에 따른, 하기 층 구조를 갖는 상부-발광 OLED를 유리 기판상에 생성시켰다.
- [0162] - 캐소드로서 100 nm Ag;
- [0163] - 2,2'-(퍼플루오로나프탈렌-2,6-디일리덴)디말로노니트릴(3 mol%)로 도핑된 정공 수송 층(HTL)으로서의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0164] - 두께가 10nm인 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0165] - 엘로우 이미터(Eastman Kodak으로부터의 YD3)로 3 mol% 도핑된 5-nm-두께 층의 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐;
- [0166] - 5 mol% EK9로 도핑된 25 nm 블루 이미터 BH121(둘 모두 Eastman Kodak);
- [0167] - 10 nm 4-(나프탈렌-1-일)-2,7,9-트리페닐피리도[3,2-h]퀴나졸린;
- [0168] - ETL로서 4,4',5,5'-테트라키스(3,5-디메틸사이클로헥실)-1,1',2,2',3,3'-헥사메틸-2,2',3,3'-테트라하이드로-1H,1'H-2,2'-비스이미다졸(10 mol%)로 도핑된 4-(나프탈렌-1-일)-2,7,9-트리페닐피리도[3,2-h]퀴나졸린;
- [0169] - 캐소드로서 18 nm Ag;
- [0170] - 애노드의 전도성을 증가시키기 위한 80 nm ITO.
- [0171] - 1035-nm-두께 커버 층.

샘플	d HTL (nm)	d ETL (nm)	커버층	P _{eff} (lm/W)	EQE (%)	Δ _{cc}
9A	30	95	4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐	6.50	3.14	>0.1
9B	30	95	5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센	15.9	6.32	<0.02
9C	185	95	4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐	11.84	4.63	>0.1
9D	185	95	5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센	8.12	2.96	<0.02
9E	185	20	4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]-바이페닐	11.44	4.52	~0.2
9F	185	20	5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센	8.49	2.44	~0.03

- [0172]
- [0173] 여기서, d HTL은 nm로의 층 두께이고, P_{eff}(lm/W)은 1000 nit에서의 효율이고, EQE는 1000 nit에서의 외부 양자 효율이고, Δ_{cc}는 0° (표면에 대해서 수직) 내지 80° 의 각도 범위에서 측정된 색 좌표 d(색 좌표)로부터의 각도 편차이다. 사용된 층 두께는 최적화된 값이다.
- [0174] 실시예 9는 또한 R₁ 내지 R₆ = H 및 n = 2인 화합물 A 또는 화합물 B로 성공적으로 반복되었다.

- [0175] 도 1은 본 기술분야의 상태에 따른 OLED를 나타낸다. 상부-발광 OLED가 실시예에서 사용되었지만, 결과는 또한 바닥-발광 OLED에 적용될 수 있다. OLED는 기관을 함유하며, 그러한 기관상에 유기 반도체층이 두 전극 사이에 적용된다. 도시된 구조는 기관(10)상의 반사 애노드(11), 캐소드(11)상의 이미터 층(12), 이미터 층(12)상의 정공 수송 층(HTL)(13) 및 투명한 애노드(14)를 지닌다. 그러나, 이러한 구조는 비-도립일 수 있다(기관상의 애노드).
- [0176] 도 1은 생성되는 모든 광이 외부로 발광되지 않음을 나타낸다. 광의 생성은 검은 원 부분으로 나타낸다. 얇은 각(기관에 대해서)에서 생성되는 광은 내부 모드를 통해서 통과되고 가능하게는 흡수된다. 따라서, 생성된 광의 단지 약 1/4이 부품으로부터 발광될 수 있다.
- [0177] 도 2는 본 기술분야의 상태에 따른 유기 태양 전지를 나타낸다. 구조는 전형적으로는 투명한 전극(21), 반사 전극(23) 및 광을 흡수하는 하나 이상의 유기 반도체 층(22)을 포함하고, 이러한 유기 반도체 층(22)은 전극들 사이에 위치한다. 이러한 구조는 일반적으로 투명한 기관(20)에 적용되지만, 다른 변화, 예컨대, 투명한 커버 전극 및 반드시 투명하지는 않은 기관이 또한 가능하다.
- [0178] 도 2에 따른 태양 전지에서, 광은 기관(20) 및 베이스 전극(21)을 통해서 전달된다. 광은 결국 유기 층에 의해서 흡수된다(광(26)의 빔). 광이 흡수되지 않으면, 반사된다. 광(24)의 빔으로 예시된 바와 같이, 입사 광이 얇은 각도를 지니면, 광은 이것이 흡수될 때까지 부품에서 내부 전반사에 의해서 반사될 수 있다. 광(25)의 빔으로 예시된 바와 같이, 입사 광이 높은 각도를 지니면, 광은 흡수되지 않고 다시 출력될 수 있어서, 손실이 발생한다.
- [0179] 도 3은 도립 디자인에서의 상부-발광 OLED(기관상의 캐소드)를 나타낸다. 반사 캐소드(31)가 기관(30)상에 형성된다. 이미터 층(32) 및 HTL(33)이 애노드(31)와 투명한 캐소드(34) 사이에 형성된다. HTL(33)은 산란 광의 성질을 지닌다.
- [0180] 도 3은 얇은 각도에서 발광되는 광(35)의 빔이 HTL 층(3)을 통해서 어떻게 산란되고 그에 따라서 출력되는지를 나타내고 있다. 산란 엘리먼트(36)는 층(33)에 고유하다. 광(37)의 빔과 광(38)의 빔이 산란과 함께 또는 산란 없이 출력될 수 있다. 추가의 광이 OLED의 효율을 증가시킨다.
- [0181] 도 4는 비-도립 구체예에서의 상부-발광 OLED를 나타낸다(기관상의 애노드). 반사 애노드(41)가 기관(40)상에 형성된다. 이미터 층(43) 및 HTL(42)이 애노드(41)와 투명한 애노드(44) 사이에서 형성된다. HTL(42)은 산란 광의 성질을 지닌다.
- [0182] 도 4는 얇은 각도에서 발광되는 광(46)의 빔이 HTL 층(42)에 의해서 어떻게 산란되고 그에 따라서 출력되는지를 나타내고 있다. 산란 엘리먼트(46)는 층(42)에 고유하다. 광(47)의 빔과 광(48)의 빔이 산란과 함께 또는 산란 없이 출력될 수 있다. 추가의 광이 OLED의 효율을 증가시킨다.
- [0183] 도 4의 구체예는 도 3의 구체예에 비해서 바람직한데, 그 이유는 도립 구조를 지닌 상부-발광 OLED에서 직사광(47, 48)이 도 3(37, 38)에서와 같이 산란되지 않기 때문이다. 그럼에도 불구하고, 두 구체예 모두는 발광된 광의 색상 각도 의존성이 감소됨이 추가의 이점이다.
- [0184] 도 5는 비-도립 구체예에서의 바닥-발광 OLED를 나타낸다(기관상의 애노드). 투명한 애노드가 투명한 기관(50)상에서 형성된다. 이미터 층(53)과 HTL(52)이 투명한 애노드(51)와 반사 캐소드(54) 사이에 형성된다. HTL(52)이 산란 광의 성질을 지닌다.
- [0185] 도 5는 얇은 각도에서 발광되는 광(58)의 빔 및 광(56)의 빔이 HTL 층(52)에 의해서 어떻게 산란되고 그에 따라서 출력되는지를 나타내고 있다. 산란 엘리먼트(55)는 층(52)에 고유하다. 광(57)의 빔이 산란과 함께 또는 산란 없이 출력될 수 있다. 추가의 광이 OLED의 효율을 증가시킨다.
- [0186] 도 6은 도립 구체예에서의 바닥-발광 OLED를 나타낸다(기관상의 캐소드). 투명한 캐소드(61)가 투명한 기관(60)상에서 형성된다. 이미터 층(62)과 HTL(63)이 투명한 캐소드(61)와 반사 애노드(64) 사이에 형성된다. HTL(63)이 산란 광의 성질을 지닌다.
- [0187] 도 6은 얇은 각도에서 발광되는 광(68)의 빔 및 광(66)의 빔이 HTL 층(63)에 의해서 어떻게 산란되고 그에 따라서 출력되는지를 나타내고 있다. 산란 엘리먼트(65)는 층(63)에 고유하다. 광(67)의 빔이 산란 없이 출력될 수 있다. 추가의 광이 OLED의 효율을 증가시킨다.
- [0188] 도 6의 구체예는 도 5의 구체예에 비해서 바람직한데, 그 이유는 도립 구조를 지닌 바닥-발광 OLED에서 직사광

(67)이 도 5(57)에서와 같이 산란되지 않기 때문이다. 그러나, 두 구체에 모두는 발광된 광의 색상 각도 의존성이 감소됨이 추가의 이점이다.

[0189] 도 7은 기관(70)상의 반사 베이스 전극(71)과 투명한 커버 전극(73) 사이의 이미터 층(72)을 지닌 상부-발광 OLED를 나타낸다. OLED는 커버 전극(73)상의 산란 층(74)을 포함한다(전극들 사이가 아님).

[0190] 도 7은 얇은 각도에서 발광되는 광(77)의 빔 및 광(75)의 빔이 산란 층(74)에 의해서 어떻게 산란되고 그에 따라서 출력되는지를 나타내고 있다. 산란 엘리먼트(78)는 층(74)에 고유하다. 광(76)의 빔이 산란 없이 출력될 수 있다. 추가의 광이 OLED의 효율을 증가시킨다.

[0191] 도 8은 동시에 산란 층인 정공 수송 층(83)을 지닌 유기 태양 전지를 나타낸다. 태양 전지는 투명한 기관(80)상의 투명한 캐소드(81)와 반사 애노드(84) 사이의 HTL(83) 및 유기 흡수 층(82)(전형적으로는 이중접합 또는 볼륨 이중접합)을 포함한다.

[0192] 도 8은 직접적으로 흡수되지 않는 광(86, 85)의 입사 빔이 HTL(83)에 의해서 어떻게 산란되는 지를 나타내고 있다. 입사광(87)은 직접 흡수될 수 있거나 반사 애노드(84)에 의해서 반사될 수 있다. HTL 및 산란 층은 높은 각도에서 비취지는 광이 궁극적으로는 흡수 확률 및 효율을 증가시키는 내부 모드내로 전환될 확률을 증가시킨다.

[0193] 유기 층 배열은 하나 이상의 발광 층을 포함해야 한다. OLED에 대한 전형적인 층 배열이 EP1705727호, EP1804309호에 기재되어 있다. OLED는 또한 US7074500, US2006250076호에 기재된 바와 같은 p-i-n 층 배열을 지닐 수 있다. p-i-n OLED에서 사용되는 n- 및 p-도판트는 예를 들어 US6908783호, US2008265216호, WO07107306호, EP1672714호에 기재되어 있다.

[0194] 합성 실시예 1:

[0195] **5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센**

[0196] 포타슘 t-부타놀레이트(2.78 g; 24.8 mmol)를 보호가스 대기하에 30 mL 무수 디메틸-포름아미드중에 현탁시켰다. 현탁액을 0℃로 냉각시키고, 2-메르캅토펜올(1.96 g; 15.5 mmol)을 30mL 무수 디메틸-포름아미드에 서서히 적가하였다. 얼음 배쓰를 제거한 후에, 점성의 밝은 황색 용액이 형성될 때까지 반응 혼합물을 30분 동안 더 교반하였다. 1,2,4,5-테트라플루오르벤젠(0.93 g; 6.20 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 2일 동안 환류 가열하였다. 이어서, 디메틸포름아미드를 진공하에 제거하고, 잔류물을 30mL 클로로포름중에 용해시켰다. 유기 상을 15mL 물로 3회 세척하고, 이어서, 황산나트륨으로 건조시켰다. 용매를 진공하에 제거하고, 잔류물을 클로로포름/메탄올로부터 재결정하고, 1.10 g (50%; 3.4 mmol)을 백색 고형물로서 분리하였다. 용점: 223℃

[0197] 합성 실시예 2:

[0198] **5,9,16-트리옥사-7,14,18-트리티아헵타센**

[0199] 첫 번째 단계: 테트라브로모페녹사티인의 합성

[0200] 10 g 페녹사티인 (49.9 mmol)을 250 mL 트리플루오로아세트산에 현탁시키고, 23.0 mL 브롬(71.7 g, 449 mmol, 9 eq.)과 주의해서 혼합하였다. 혼합물을 실온에서 3일 동안 교반하고, GCMS를 기준으로 하여 검사하였다(이동상으로서 THF). 반응의 종료 후에, 적색빛-갈색 반응 혼합물을 완전히 탈색이 될 때까지 이를 Na₂SO₃ 포화 용액과 혼합하였다. 침전된 고형물을 흡인 여과하고, Na₂SO₃ 용액, 물 및 마지막으로 메탄올로 세척하고 건조시켰다. 갈색빛 고형물을 톨루엔으로부터 재결정하여 순수한 백색 고형물 형태의 18.0g의 생성물을 수득하였다(순도 GCMS 98%)

[0201] 두 번째 단계: 테트라브로모페녹사티인의 반응

[0202] 0.61 g 2-메르캅토펜올 (4.8 mmol, 2.5 eq.)를 아르곤하에 12 mL DMF에 용해시키고, 12 mL DMF중의 13.34g의 탄산칼륨(9.7 mmol, 10 eq.)의 현탁액에 적가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하고, 1.00 g 테트라브로모페녹사티인(1.9 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 4일 이상 동안 환류 가열하였다(HPLC-MS C18에 의한 반응 조절). 반응의 종료 후에, DMF를 감압하에 제거하고, 잔류물을 100mL 클로로포름에 용해시키고, 물, 1N 중탄산나트륨 용액 및 다시 물(각각 50mL)과 함께 교반하였다. 잔류되는 비용해된 고형물을 여과해내고, 유기 상을 건조시키고 농축시켰다. 비용해된 고형물(4.2g)을 환류하의 2L의 톨루엔에 용해시키고, 여과하고, 약 250mL로 농축시켰다. 모액은 순수한 백색 침전 결정의 형태로 3.0g 생성물을 생성시켰다(HPLC에 따르면 95%). 유기 상

은 추가적으로 황색 고형물로서 1.0g 생성물을 생성시켰다(HPLC에 따르면 약 95%). 용점: 톨루엔으로부터 2회 재결정함으로써 268°C.

[0203] 합성 실시예 3:

[0204] **3,10-디메톡시-5,12-디옥사-7,14-디티아펜타센**

[0205] 첫 번째 단계: 6-하이드록시-1,3-벤족산티올-2-온(티옥솔론)의 메틸화

[0206] 6.50 g (38.7 mmol) 6-하이드록시-1,3-벤족산티올-2-온을 130 mL DMF에 용해시키고, 4.27 g (30.9 mmol, 0.8 eq.) 탄산칼륨과 혼합하였다. 반응 혼합물에 3.10 mL (7.09 g, 50.3 mmol, 1.3 eq.) 메틸 요오다이드를 주의 해서 적가하였다. 반응물을 밤새 교반하고, 빙수에 붓고, 이어서 클로로포름으로 추출하였다. 유기 상을 황산 나트륨으로 건조시키고, 농축시켰다. 고형 잔류물을 메탄올에 용해시키고, 교반하고, 여과하였다. 건조한 순수 백색 고형물(GCMS 순도 100%, M=182)를 4.60 g (이론치의 65%)의 수율로 얻었다.

[0207] 두 번째 단계: 헤테로사이클의 분열

[0208] 4.50 g (24.8 mmol) 6-메톡시-1,3-벤족사티올-2-온을 56 mL 메탄올에 현탁시키고, 11mL 메탄올과 17mL 물에 미리 용해된 4.40 g (66.4 mmol) 85% 수산화칼륨과 혼합하였다. 현탁액을 용해시켜 황색 색상을 형성시키고, 약 10 동안 교반하였다(TCL 조절). 반응의 종료 후에, 반응 혼합물을 1N 염산을 사용하여 pH 1로 주의해서 산성화 시키고, 메탄올을 감압하에 제거하고, 잔류물을 에틸 아세테이트로 2회 추출하였다. 유기 상을 합하고, 각각을 물로 2회, 염화나트륨 포화용액 및 또 다시 물로 세척하였다. 황산나트륨으로 건조시키고 감압하에 용매를 제거한 후에, 3.55 g (92%) 5-메톡시-2-메르캅토펜올을 황색빛 유체로서 얻었다. 원액 생성물(GCMS 100%, M=156)을 추가의 정제 없이 추가로 사용하였다.

[0209] 세 번째 단계: 1,2,4,5-테트라플루오르벤젠와의 반응

[0210] 0.72 g (6.40 mmol) 무수 포타슘 3차-부틸레이트를 10 mL 무수 DMF에 현탁시켰다. 얼음으로 냉각시키면서, 10 mL 무수 DMF중의 0.50 g (3.2 mmol) 5-메톡시-2-메르캅토펜올을 그 현탁액에 주의해서 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반하고, 이어서, 0.14 mL (0.19 g, 1.3 mmol) 테트라플루오르벤젠과 혼합하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 3일 동안 교반하였다. 이어서, 이를 클로로포름 및 물로 추출하였다. 유기 상을 황산나트륨으로 건조시키고, 농축시켰다. 1.66g의 원 생성물을 황색빛 고형물로서 얻었다(GCMS: 79%, M = 382). 생성물을 클로로포름으로부터 재결정하고, 모액을 다시 메탄올로 침전시켜서 620 mg의 순수한 백색 생성물(GCMS: 100%)을 수득하였다. 500mg으로부터, 230mg이 승화되었다(이론치의 57%에 해당). 용점: 230°C

[0211] 전도성 측정:

[0212] 사용된 모든 재료는 구배 승화에 의해서 추가로 정제되었다.

[0213] 5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센이 10 mol% 2-(6-디시아노-메틸렌-1,3,4,5,7,8-헥사플루오르-6H-나프탈렌-2-일리렌)-말로노니트릴과 함께 공동-기화되었다. 도핑된 50nm 층의 전도성은 1.9×10^{-5} S/cm이었다. 5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센을 10 mol% 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리-일리렌)트리스(2-(2,3,5,6-테트라플루오르-4-(트리플루오르메틸)페닐)-아세토니트릴)과 함께 혼합된 층으로서 미리 기화시켜서 최종 층이 50nm 두께를 지니도록 하였다. 측정된 전도성은 3×10^{-7} S/cm이었다. 5,9,16-트리옥사-7,14,18-트리티아헵타센의 도핑된 50nm-두께 층을 10 mol% 2-(6-디시아노메틸렌-1,3,4,5,7,8-헥사플루오르-6H-나프탈렌-2-일리렌)-말로노니트릴과 공동-기화시켰다. 측정된 전도성은 1.1×10^{-3} S/cm이었다. 3,10-디메톡시-5,12-디옥사-7,14-디티아펜타센을 10 mol%의 앞선 실시예에서와 동일한 도판트와 함께 공동-기화시켰다(두께 50nm). 측정된 전도성은 1.2×10^{-5} S/cm였다. 이들 실시예로 한정되지 않는 특히 양호한 성질, 예컨대, 효율성 및 열적 안정성이 하기 p-도판트를 사용한 p-도핑에 의해서 달성되었다: 2,2'-(피플루오로나프탈렌-2,6-디일리렌)디말로노니트릴; 2,2'-(2,5-디브로모-3,6-디플루오르사이클로헥사-2,5-디엔-1,4-디일리렌)디말로노니트릴; 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리렌) 트리스(2-(2,6-디클로르-3,5-디플루오르-4-(트리플루오르메틸)페닐)아세토니트릴); 2,2',2''-(사이클로프로판-1,2,3-트리일리렌) 트리스(2-(4-시아노피플루오르페닐)-아세토니트릴). 모든 측정은 실온에서 수행되었다. 전도성 측정은 보호 가스 대기중에서 또는 밀봉된 샘플에서 진공하에 수행되었으며 측정된 값에서의 편차가 거의 없거나 없었다.

[0214] 합성 실시예 4

- [0215] **6,6'-비스(5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센)**
- [0216] 5.30 g 2-메르캅토펜올(42.0 mmol, 5 eq.)을 아르곤하에 100 mL DMF에 용해시키고, 100 mL DMF중의 11.6 g 탄산칼륨(84.0 mmol, 10 eq.)의 현탁액에 적가하였다. 혼합물을 30분 동안 교반하고, 이어서, 2.50 g 4,4-H-옥타플루오로마이페놀 (8.5 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 6일 동안 환류 가열하였다(HPLC-MS C18에 의한 반응 조절). 4일 쯤에, 또 다른 등가량의 메르캅토펜올을 첨가하였다. 반응의 종료 후에, DMF를 감압하에 제거하고, 잔류물을 100mL 클로로포름에 용해시키고, 물, 1N 중탄산나트륨 용액, 및 다시 한번 더 물과 함께 교반하였다(각각 50mL). 유기 상을 건조시키고, 농축시켰다. 고형 잔류물을 클로로포름 및 메탄올로부터 침전시키고, 이소프로판올로부터 재결정하였다.
- [0217] 합성 실시예 5
- [0218] **N,N,N',N'-테트라페닐-5,12-디옥사-7,14-디티아펜타센-6,13-디아민**
- [0219] 단계 1: 헥사플루오로벤젠의 비스아민화
- [0220] 헥산으로 세척한 수소화나트륨(2.80 g, 118 mmol)을 아르곤 대기하에 무수 디메틸-포름아미드(200 mL)에 현탁시켰다. 현탁액에 디메틸포름아미드 (200 mL)중의 디페닐아민 (20.0 g, 118 mmol)의 용액을 적가하여 수소(!)를 형성시켰다. 현탁액을 30분 동안 교반하고, 이어서, 헥사플루오로벤젠 (10.0 g, 54.0 mmol, 6.2 mL)을 주사기를 통해서 첨가하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 밤새 교반하였다. 이어서, 용매를 회전 증발기에서 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물로 반복적으로 세척하였다. 유기 상을 MgSO₄로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 고형 잔류물을 메탄올(2 x 25 mL)로 추출하고, 생성물을 순수한 백색 고형물(GC-MS 100%)로서 흡인 여과하였다. 수율: 20.9 g.
- [0221] 단계 2: 2-메르캅토펜올에 의한 방향족 치환
- [0222] 포타슘 t-부틸레이트 (1.62 g, 14.5 mmol)를 아르곤 대기하에 무수 디메틸포름아미드 (30 mL)에 현탁시켰다. 얼음으로 냉각시키면서, 무수 디메틸포름아미드 (30 mL)중의 2-메르캅토펜올 (0.91 g, 7.20 mmol)의 용액을 서서히 적가하였다. 얼음 배스를 제거하고, 황색빛 현탁액이 형성될 때까지(약 30분) 반응 혼합물을 교반하였다. 1,4-비스(디페닐아민)테트라플루오로벤젠을 물질에 첨가하고, 반응 혼합물을 3일 동안 환류 가열하였다(TLC 조절). 용매를 회전 증발기상에서 제거하고, 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물로 반복적으로 추출하였다. 유기 상을 MgSO₄로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 수성 상을 염화칼슘과 혼합하였다. 미정제 생성물을 클로로포름/메탄올로부터 침전시켜서 황색빛 고형물의 형태로 1.28 g (이론치의 67%)을 수득하였다. HPLC-MS(피리딘중에서 측정)는 95%의 순도를 나타냈으며; 융점은 314°C였다.
- [0223] 추가의 화합물에 대한 합성 경로:
- [0224] 삼각형 유도체: 5,11,17-트리옥사-6,12,18-트리티아-트리나프틸렌
- [0225] 이러한 화학적 화합물은 두 단계로 합성되었다. Cu(I)에 의해서 중재된 반응에서 페놀과 반응하여 트리에테르를 형성시킬 수 있는 시판중의 1,3,5-트리브로모벤젠을 출발물질로서 사용할 수 있다. 동일한 반응이 반 코텐(van Koten)의 문헌[G. van Koten et al., Tetrahedron Letters, 48 (2007), 7366-7370]에 기재되어 있다.
- [0226] 유사한 알루미늄 트리클로라이드-중재된 반응에서, 황이 단순한 페녹사티엔의 합성에 따라서 도입될 수 있다 [Eric E. Boros et al., J. Heterocyclic Chem., 35, 699-706, 1998].
- [0227] 첫번째 단계에서 작용성화된 페놀을 사용함으로써, 목적 화합물의 주변이 그에 따라서 개질될 수 있다.
- [0228] 선형 유도체: 5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센의 모체 물질에서 위치 6 및 위치 13의 개질
- [0229] 헤테로원자의 공여체 성질을 기초로 하여, 위치 6 및 위치 13이 오르토-리튬화의 견지에서 다양한 방식으로 개질될 수 있다. 또 다른 개질 유형은 N,N,N',N'-테트라페닐-5,12-디옥사-7,14-디티아펜타센-6,13-디아민의 합성 실시예에서 이미 입증되었다.
- [0230] 선형 유도체: 5,12-디옥사-7,14-디티아-펜타센의 모체 물질에서 주변 위치 1, 2, 3 또는 4 및/또는 8, 9, 10 또는 11의 개질
- [0231] 모노- 또는 폴리할로-치환된 페놀(시중 구입 가능함)이 사용되는데, 그 이유는 이들이 첫 번째 단계에서 전달 매질에 의해서 중재된 통상의 커플링 방법에 의해서 아릴 또는 헤테로아릴 유도체로 전환될 수 있기 때문이다.

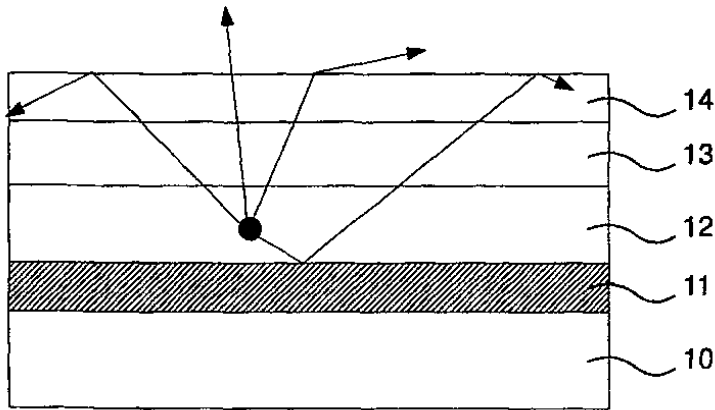
또 다른 단계에서, 메르캅토 기가 또한 원소 황을 사용한 페놀 작용성에 대한 오르토-금속화에 의해서 도입될 수 있다. 위치이성질체가 분리될 수 있다.

[0232] 작용성화된 메르캅토펜올은 유사한 반응에서 상기 기재된 모체 물질로 전환될 수 있다.

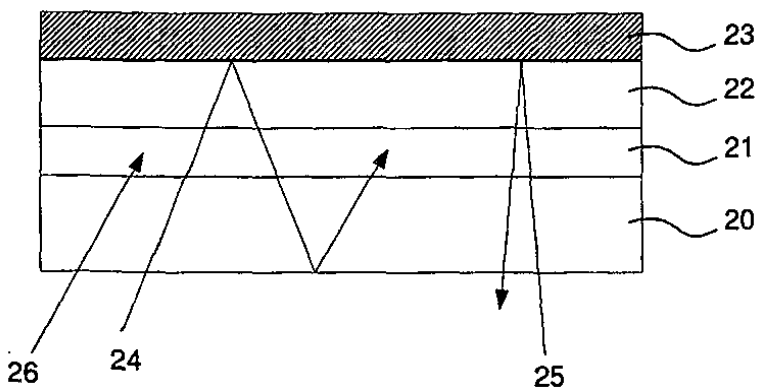
[0233] 명세서 및 특허청구범위에서 개시된 특징은 단독으로 또는 어떠한 조합으로 다양한 구체예에서의 본 발명의 실행에 필수적일 수 있다.

도면

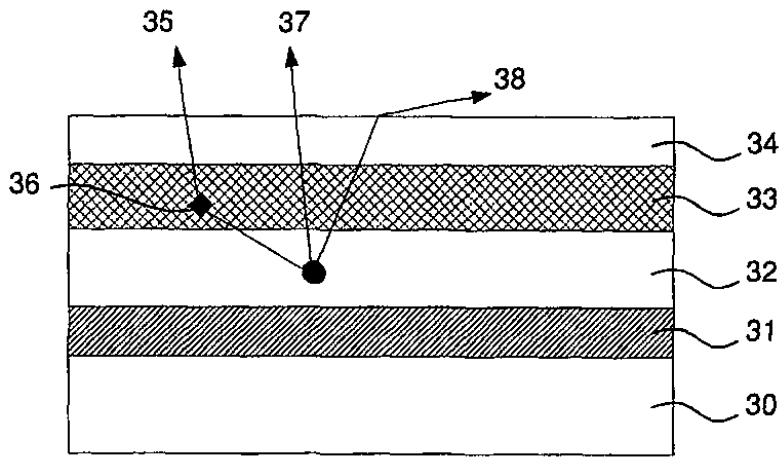
도면1



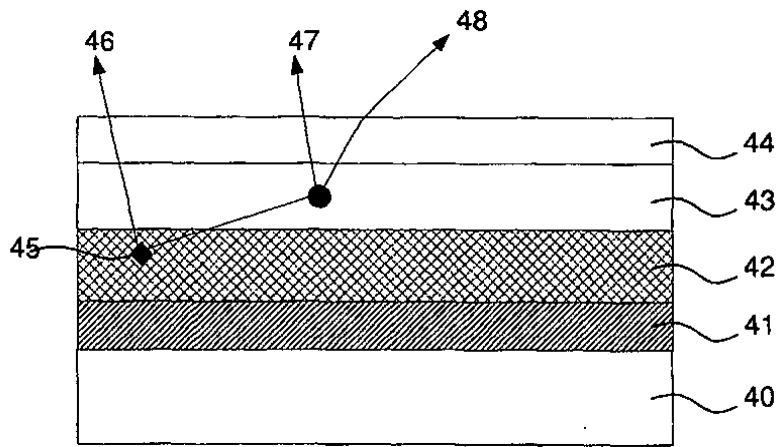
도면2



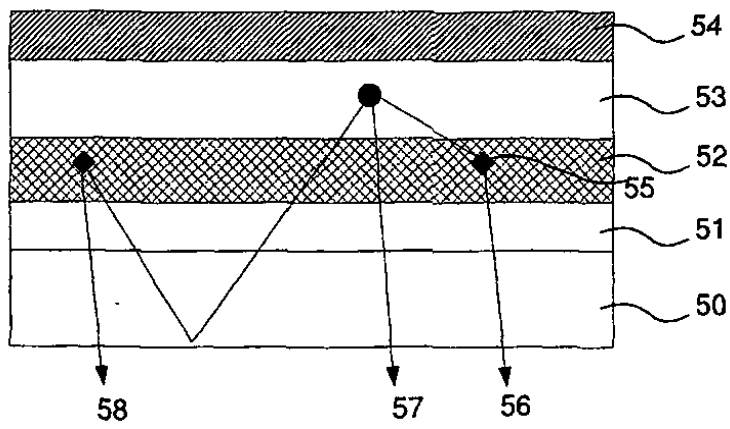
도면3



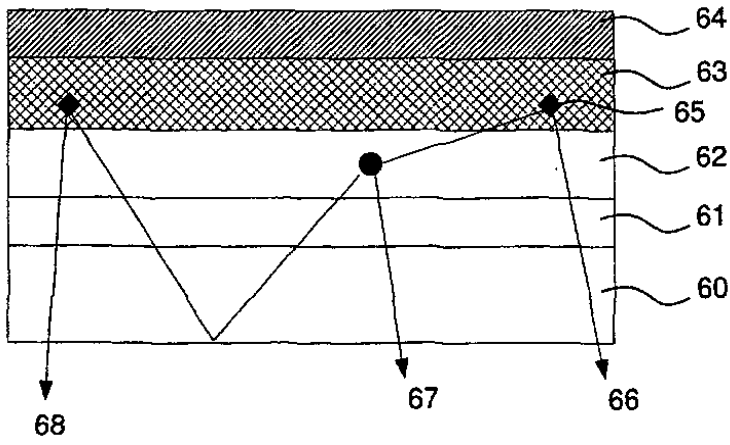
도면4



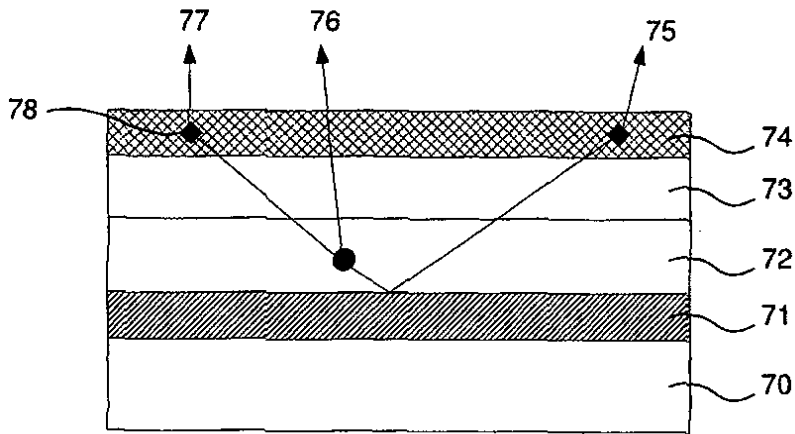
도면5



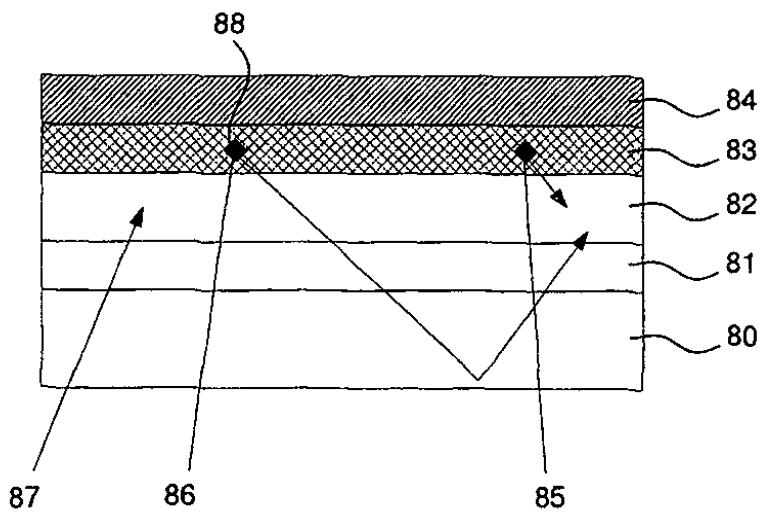
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：杂环化合物及其在电子元件和光电子部件中的用途		
公开(公告)号	KR101730934B1	公开(公告)日	2017-04-27
申请号	KR1020117016623	申请日	2009-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	Nobal红geem BEHA		
当前申请(专利权)人(译)	Nobal红geem BEHA		
[标]发明人	ZEIKA OLAF 차이카올라프 HARTMANN HORST 하르트만호르스트 HEGGEMANN ULRICH 헤그게만올리히 DOROK SASCHA 도로크사샤 BLOCHWITZ NIMOTH JAN 브로흐비츠니모트얀 WERNER ANSGAR 베르너안스가르 HOFMANN MICHAEL 호프만미하엘 ROTHE CARSTEN 로더카르스텐		
发明人	차이카,올라프 하르트만,호르스트 헤그게만,올리히 도로크,사샤 브로흐비츠 니모트,얀 베르너,안스가르 호프만,미하엘 로더,카르스텐		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D497/04 C07D497/14 C07D497/22 H01L51/0071 H01L51/5268 H05B33/10 C09K2211/1011 C09K2211/1088 C09K2211/1096 Y02E10/549 H01B1/00 Y02P70/521		
代理人(译)	专利法的人和别人		
优先权	102008061843 2008-12-15 DE		
其他公开文献	KR1020110105818A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及杂环化合物作为电子元件，光电器件或电致发光部分的电荷传输材料，阻挡材料或光扩散材料的用途。

