



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0027223
(43) 공개일자 2017년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 255/49 (2006.01) C07C 255/52 (2006.01)
C07D 407/10 (2006.01) C07D 409/10 (2006.01)
C07D 493/04 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)
H01L 27/146 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 255/49 (2013.01)
C07C 255/52 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0123873

(22) 출원일자 2015년09월01일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최용석

경기도 수원시 영통구 태장로82번길 32, 110동
806호 (망포동, 동수원자이 아파트)

양창덕

울산 울주군 범서읍 대리로 15-15, 702동 103호
(구영우미린2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 27 항

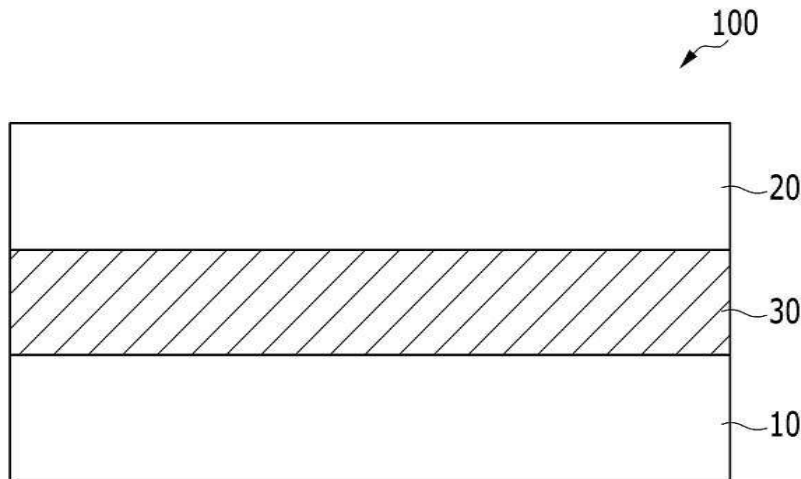
(54) 발명의 명칭 유기 광전 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전 소자, 이미지 센서 및 전자 장치

(57) 요약

하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 유기 광전 소자용

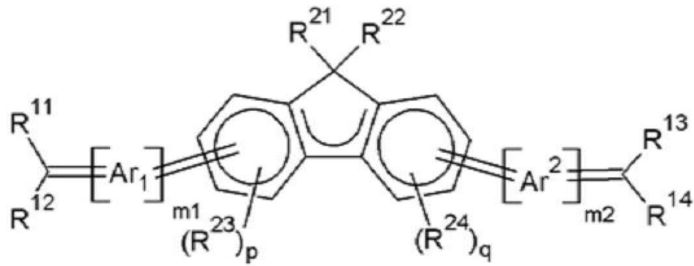
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

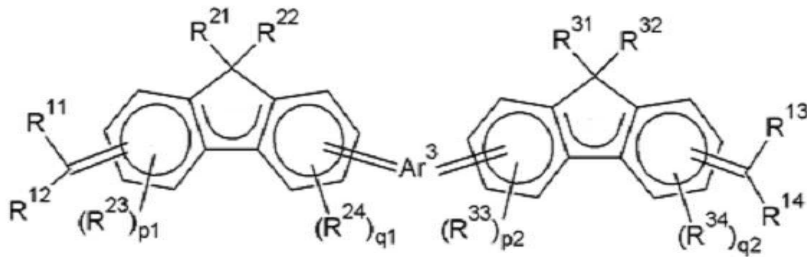


화합물을 제공한다.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1과 화학식 2의 각 치환기의 정의는 상세한 설명에 기재된 바와 같다.

(52) CPC특허분류

C07D 407/10 (2013.01)

C07D 409/10 (2013.01)

C07D 493/04 (2013.01)

C07D 495/04 (2013.01)

H01L 27/1461 (2013.01)

H01L 27/14621 (2013.01)

H01L 27/14645 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

H01L 51/441 (2013.01)

(72) 발명자

진용완

서울특별시 도봉구 방학로 193, 11동 106호 (방학동, 신동아1단지아파트)

김경식

충청북도 청주시 서원구 두꺼비로 93, 107동 701호 (산남동, 산남퀀텀아파트)

안유진

울산광역시 울주군 삼남면 남상평3길 36

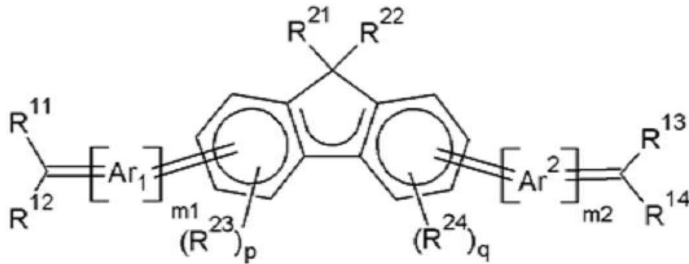
명세서

청구범위

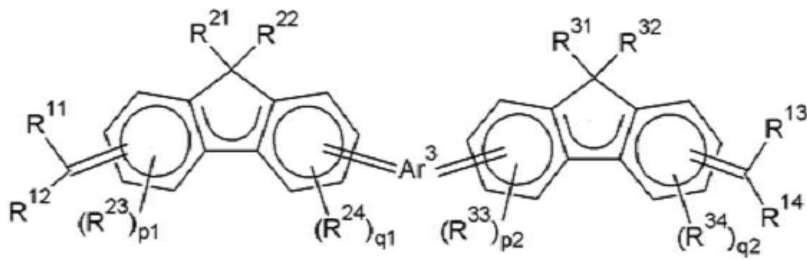
청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 유기 광전 소자용 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1과 화학식 2에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

p, p1, p2, q, q1 및 q2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 3

제1항에서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 4

제1항에서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 아릴기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 사이클로알킬기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 5

제1항에서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 플루오렌기와 인접하지 않는 메틸렌기 $(-CH_2-)$ 가 아릴기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기 또는 사이클로알킬기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 6

제1항에서,

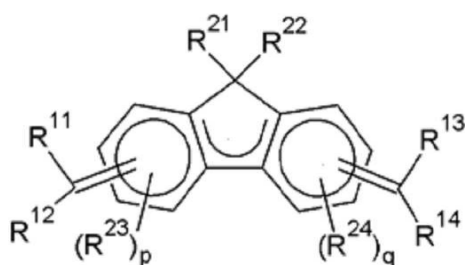
상기 화학식 1 및 화학식 2에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 티에노티오펜기, 및 이들의 조합에서 선택되는 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 7

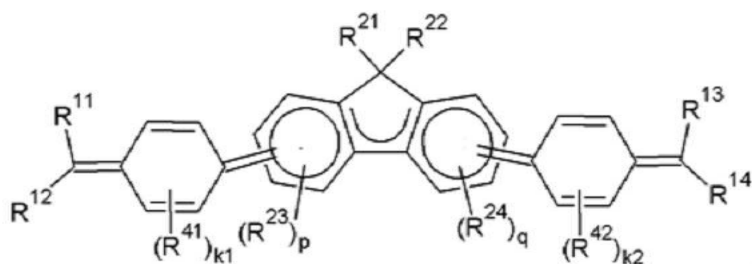
제1항에서,

상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3중 어느 하나로 표현되는 화합물인 유기 광전 소자용 화합물:

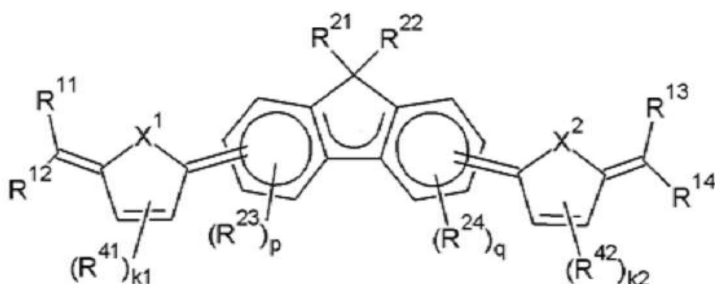
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{41} 및 R^{42} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

p와 q는 0 내지 3의 정수이고,

k1과 k2는 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 S 또는 O이다.

청구항 8

제7항에서,

상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 9

제7항에서,

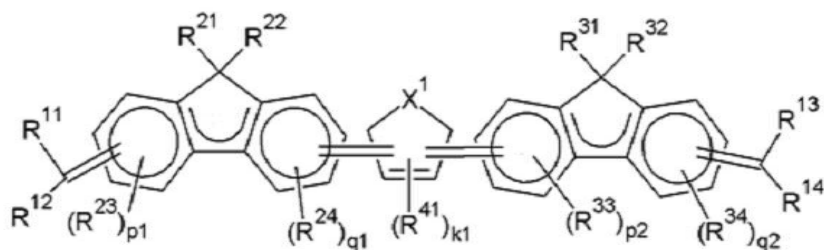
상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 10

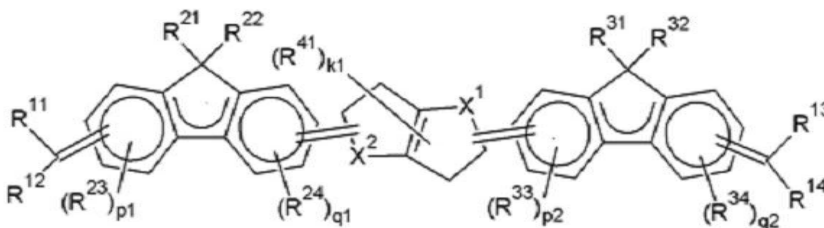
제1항에서,

상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2중 어느 하나로 표현되는 화합물인 유기 광전 소자용 화합물:

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{33} , R^{34} 및 R^{41} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

p1, p2, q1 및 q2는 0 내지 3의 정수이고,

k1은 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 S 또는 O이다.

청구항 11

제10항에서,

상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 12

제10항에서,

상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 13

제1항에서,

상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서 300 nm 내지 720 nm의 파장 영역에서 최대 흡수 피크를 나타내는 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 14

제1항에서,

상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서의 파장에 따른 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 50 nm 내지 150 nm인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 15

제1항에서,

상기 유기 광전 소자용 화합물은 p 형 반도체 화합물 또는 n 형 반도체 화합물인 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 16

제1항에서,

상기 유기 광전 소자용 화합물은 2.0 내지 4.0 eV의 밴드갭을 가지는 유기 광전 소자용 화합물.

청구항 17

제1항에서,

상기 유기 광전 소자용 화합물은 2.0 내지 4.2 eV의 LUMO를 가지는 유기 광전 소자용 화합물.

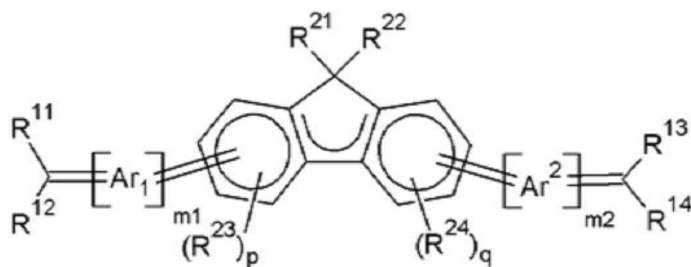
청구항 18

서로 마주하는 제1 전극과 제2 전극, 그리고

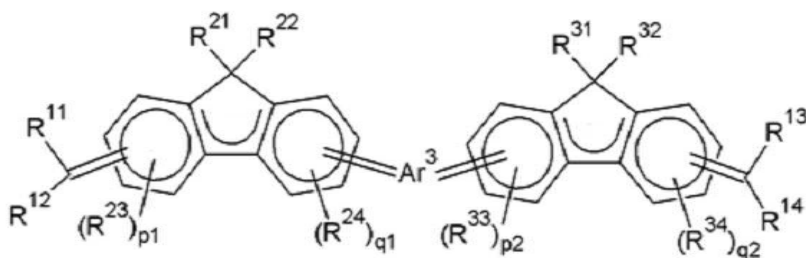
상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하는 활성층을 포함하고,

상기 활성층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 하기 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 화합물을 포함하는 유기 광전 소자:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1과 화학식 2에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

p, p1, p2, q, q1 및 q2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

청구항 19

제18항에서,

상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)인 유기 광전 소자.

청구항 20

제18항에서,

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)인 2개 내지 4개 존재하는 유기 광전 소자.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 유기 광전 소자를 포함하는 이미지 센서.

청구항 22

제21항에서,

청색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제1 광 감지 소자, 적색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제2 광 감지 소자 및 녹색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제3 광 감지 소자가 집적되어 있는 반도체 기판, 그리고

상기 반도체 기판의 상부에 위치하고 상기 유기 광전 소자

를 포함하는 이미지 센서.

청구항 23

제21항에서,

청색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제1 광 감지 소자 및 적색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제2 광 감지 소자가 집적되어 있는 반도체 기판, 그리고

상기 반도체 기판의 상부에 위치하고 상기 유기 광전 소자

를 포함하는 이미지 센서.

청구항 24

제22항 또는 제23항에서,

상기 이미지 센서는 상기 반도체 기판과 유기 광전 소자 사이에 청색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 청

색 필터와 적색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 적색 필터를 포함하는 색 필터 층을 더 포함하는 이미지 센서.

청구항 25

제22항 또는 제23항에서,

상기 제1 광 감지 소자, 상기 제2 광 감지 소자 및 상기 제3 광 감지 소자에서 선택되는 적어도 2개의 광 감지 소자는 반도체 기판에서 수직 방향으로 적층되어 있는 이미지 센서.

청구항 26

제21항에서,

녹색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 녹색 광전 소자, 청색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 청색 광전 소자 및 적색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 적색 광전 소자가 적층되어 있는 이미지 센서.

청구항 27

제26항에 따른 이미지 센서를 포함하는 전자 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 유기 광전 소자용 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전 소자, 이미지 센서 및 전자 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 광전 소자는 빛과 전기 신호를 변환시키는 소자로, 광 다이오드 및 광 트랜지스터 등을 포함하며, 이미지 센서, 태양 전지, 유기발광소자 등에 적용될 수 있다.

[0003] 광 다이오드를 포함하는 이미지 센서는 날이 갈수록 해상도가 높아지고 있으며, 이에 따라 화소 크기가 작아지고 있다. 현재 주로 사용하는 실리콘 광 다이오드의 경우 화소의 크기가 작아지면서 흡수 면적이 줄어들기 때문에 감도 저하가 발생할 수 있다. 이에 따라 실리콘을 대체할 수 있는 유기 물질이 연구되고 있다.

[0004] 유기 물질은 흡광 계수가 크고 분자 구조에 따라 특정 파장 영역의 빛을 선택적으로 흡수할 수 있으므로, 광 다이오드와 색 필터를 동시에 대체할 수 있어서 감도 개선 및 고집적에 매우 유리하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 우수한 광흡수성을 가지는 신규 구조의 유기 광전 소자용 화합물을 제공한다.

[0006] 다른 구현예는 상기 유기 광전 소자용 화합물을 포함하는 유기 광전 소자를 제공한다.

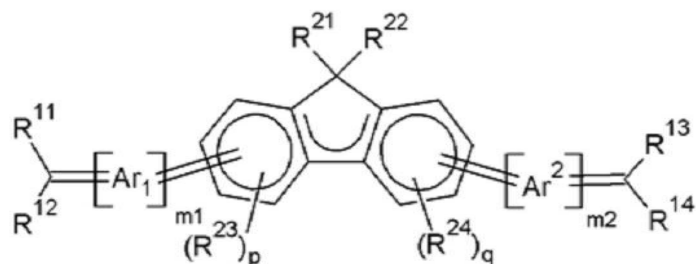
[0007] 또 다른 구현예는 상기 유기 광전 소자를 포함하는 이미지 센서를 제공한다.

[0008] 또 다른 구현예는 상기 이미지 센서를 포함하는 전자 장치를 제공한다.

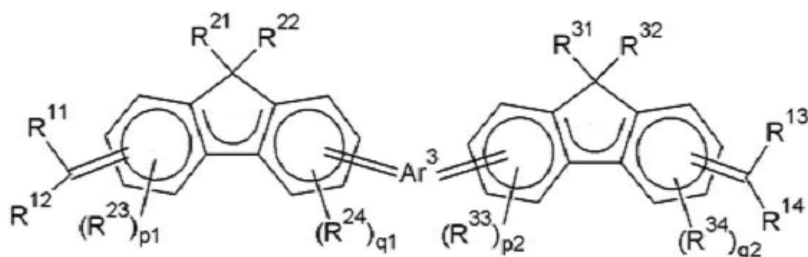
과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 유기 광전 소자용 화합물을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1과 화학식 2에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{33} 및 R^{34} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

p, p1, p2, q, q1 및 q2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)일 수 있다.

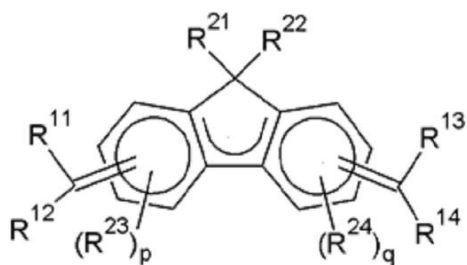
상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 아릴기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기 또는 사이클로알킬기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다.

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 플루오렌기와 인접하지 않는 메틸렌기 $-(CH_2)-$ 가 아릴기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기 또는 사이클로알킬기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다.

상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 티오노티오펜기 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

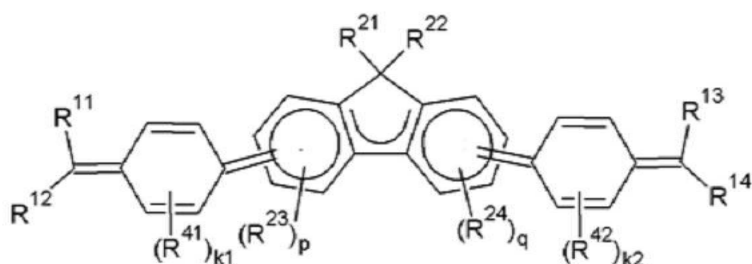
상기 화학식 1로 표현되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3중 어느 하나로 표현되는 화합물일 수 있다.

[0026] [화학식 1-1]



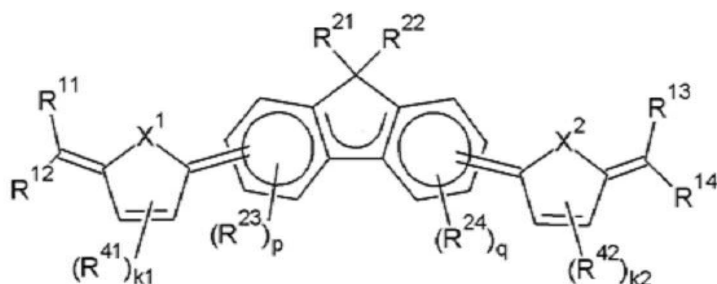
[0027]

[0028] [화학식 1-2]



[0029]

[0030] [화학식 1-3]



[0031]

[0032] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서,

[0033] R¹¹ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R¹¹와 R¹²는 모두 수소가 아니며, R¹³와 R¹⁴는 모두 수소는 아니고,

[0034] R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

[0035] R²³, R²⁴, R⁴¹ 및 R⁴²는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

[0036] p와 q는 0 내지 3의 정수이고,

[0037] k1과 k2는 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며,

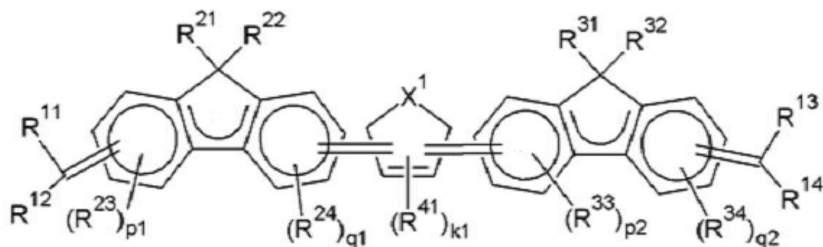
[0038] X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 S 또는 O 이다.

[0039] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R¹¹ 내지 R¹⁴중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 또한 R¹¹와 R¹²중 적어도 하나는 시아노기(-CN)이고 R¹³와 R¹⁴중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다.

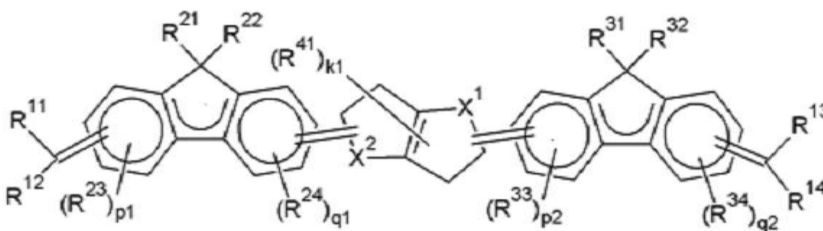
[0040] 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2중 어느 하나로 표현되는 화합물일 수 있

다.

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서,

R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니

고, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

R^{23} , R^{24} , R^{33} , R^{34} 및 R^{41} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

p1, p2, q1 및 q2는 0 내지 3의 정수이고,

k1은 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 S 또는 O이다.

상기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 또한 R^{11} 와 R^{12} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)이고 R^{13} 와 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다.

상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서 약 300 nm 내지 약 720 nm, 예를 들어 약 300 nm 내지 약 600 nm의 파장 영역에서 최대 흡수 피크(λ_{max})를 나타낼 수 있다.

상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서의 파장에 따른 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 약 50 nm 내지 약 150 nm일 수 있다.

상기 유기 광전 소자용 화합물은 p 형 반도체 화합물 또는 n 형 반도체 화합물일 수 있다.

상기 유기 광전 소자용 화합물은 약 2.0 eV 내지 약 4.0 eV의 밴드갭을 가질 수 있다.

상기 유기 광전 소자용 화합물은 약 2.0 eV 내지 약 4.2 eV의 LUMO를 가질 수 있다.

다른 구현예에 따르면, 서로 마주하는 제1 전극과 제2 전극, 그리고 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 위치하고 상기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 화합물을

포함하는 활성층을 포함하는 유기 광전 소자를 제공한다.

- [0059] 상기 활성층은 약 300 nm 내지 약 720 nm, 예를 들어 약 300 nm 내지 약 600 nm의 파장 영역에서 최대 흡수 피크($\lambda_{\max}$)를 나타낼 수 있다.
- [0060] 상기 활성층은 파장에 따른 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 약 50 nm 내지 약 150 nm일 수 있다.
- [0061] 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 광전 소자를 포함하는 이미지 센서를 제공한다.
- [0062] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 유기 광전 소자를 포함하는 이미지 센서를 제공한다.
- [0063] 상기 이미지 센서는 청색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제1 광 감지 소자, 적색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제2 광 감지 소자 및 녹색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제3 광 감지 소자가 집적되어 있는 반도체 기판, 상기 반도체 기판의 상부에 위치하고 상기 유기 광전 소자를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 이미지 센서는 청색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제1 광 감지 소자 및 적색 파장 영역의 광을 감지하는 복수의 제2 광 감지 소자가 집적되어 있는 반도체 기판, 상기 반도체 기판의 상부에 위치하고 녹색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 상기 유기 광전 소자를 포함할 수 있다.
- [0065] 상기 제1 광 감지 소자와 상기 제2 광 감지 소자는 반도체 기판에서 수직 방향으로 적층되어 있을 수 있다.
- [0066] 상기 이미지 센서는 상기 반도체 기판과 상기 유기 광전 소자의 사이에 위치하고 청색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 청색 필터와 적색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 적색 필터를 포함하는 색 필터 층을 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 유기 광전 소자인 녹색 광전 소자, 청색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 청색 광전 소자 및 적색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 적색 광전 소자가 적층되어 있을 수 있다.
- [0068] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 이미지 센서를 포함하는 전자 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0069] 상기 유기 광전자 소자용 화합물은 다양한 파장 영역의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있어 감도가 우수하고 고집적 가능한 유기 광전 소자를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0070] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 광전 소자를 도시한 단면도이고,
 도 2는 다른 구현예에 따른 유기 광전 소자를 도시한 단면도이고,
 도 3은 일 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서를 개략적으로 도시한 단면도이고,
 도 4는 다른 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서를 개략적으로 도시한 단면도이고,
 도 5는 또 다른 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서를 개략적으로 도시한 단면도이다.
 도 6은 합성에 1에 따른 화학식 1a의 화합물의 흡광 특성을 보인 그래프이다.
 도 7은 비교합성에 1에 따른 화학식 1d의 화합물의 흡광 특성을 보인 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] 이하, 구현예들에 대하여 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예들에 한정되지 않는다.
- [0072] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "치환된"이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(Br, Cl 또는 I), 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, C1 내지 C20 알킬기, C1 내지 C20 알콕시기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C2 내

지 C20 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0073] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "헤테로"란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

[0074] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "조합"이란 하나의 치환기가 다른 치환기에 치환되거나, 서로 융합하여 존재하거나, 단일결합이나 C1 내지 C10 알킬렌기에 의해 서로 연결된 치환기들을 의미한다.

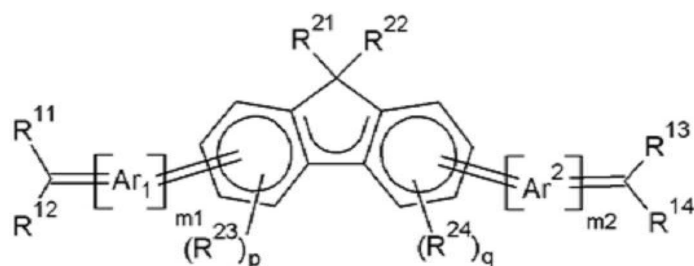
[0075] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0076] 도면에서 본 구현예를 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성 요소에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용하였다.

[0077] 이하, 일 구현예에 따른 유기 광전 소자용 화합물을 설명한다.

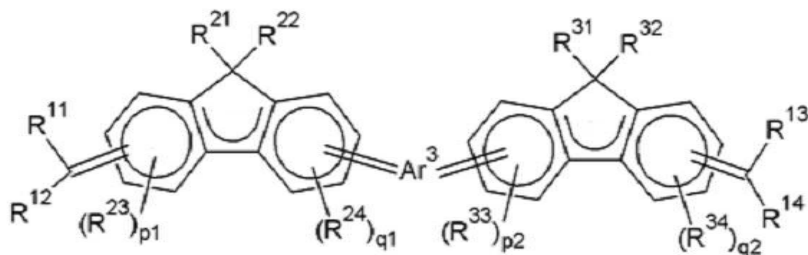
[0078] 일 구현예에 따른 유기 광전 소자용 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 유기 광전 소자용 화합물을 제공한다.

[0079] [화학식 1]



[0080]

[0081] [화학식 2]



[0082]

[0083] 상기 화학식 1과 화학식 2에서,

[0084] R¹¹ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R¹¹와 R¹²는 모두 수소가 아니며, R¹³와 R¹⁴는 모두 수소는 아니고,

[0085] R²¹, R²², R³¹ 및 R³²는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로(optionally) 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

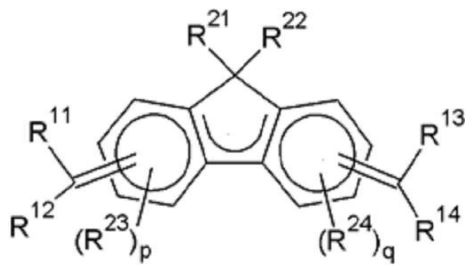
[0086] R²³, R²⁴, R³³ 및 R³⁴는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

[0087] Ar¹, Ar² 및 Ar³는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지

C30의 헤테로아릴렌기 및 이들의 조합에서 선택되고,

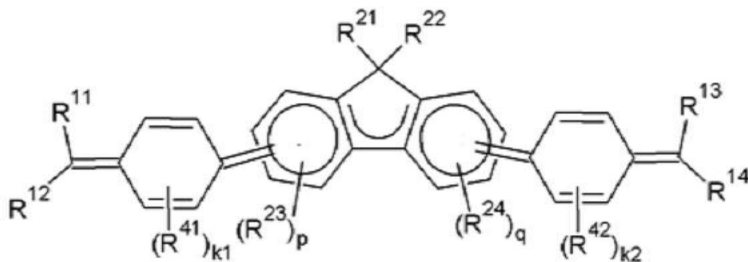
- [0088] p, p1, p2, q, q1 및 q2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,
- [0089] m1 및 m2는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.
- [0090] p, p1, p2, q, q1 및 q2가 2 또는 3인 경우 복수의 R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0091] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기인 경우 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 또한 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 한 개가 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br) 또는 시아노기(-CN)인 경우에도 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다.
- [0092] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 2개 내지 4개는 시아노기(-CN)일 수 있다. 또한 R^{11} 와 R^{12} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)이고 R^{13} 와 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 이 경우 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 n형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 상기 말단에 위치하는 시아노기(-CN)는 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물의 호모(HOMO) 레벨을 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0093] 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 화합물은 증착 공정 또는 용액 공정에 의하여 박막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} 및 R^{22} 가 탄소수 7 이상의 알킬기인 경우 또는 C6 내지 C12의 아릴기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기인 경우 용액 공정에 사용될 수 있다.
- [0094] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 플루오렌기와 인접하지 않는 메틸렌기(-CH₂-)가 C6 내지 C12의 아릴기 교체(replace)된 C1 내지 C30 알킬기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다.
- [0095] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 페닐렌기, 치환 또는 비치환된 티오펜기, 치환 또는 비치환된 티에노티오펜기 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0096] 상기 화학식 1과 화학식 2에서 이중결합을 포함하는 작용기가 플루오렌의 2번과 7번 위치에 결합될 수 있다. 이 경우 유기 광전 소자용 화합물의 에너지 레벨(HOMO 및 LUMO 레벨) 제어가 용이하고 흡수 강도가 증가될 수 있다.
- [0097] 또한 화학식 1과 화학식 2에서와 같이 이중결합으로 연결된 구조의 화합물은 단일 결합으로 연결된 구조의 화합물에 비하여 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 좁은 화합물을 얻을 수 있다. 즉 파장 선택성이 우수한 화합물을 제공할 수 있다.
- [0098] 상기 화학식 1과 화학식 2의 화합물은 전체적으로 공액 구조를 형성하여 다양한 파장영역의 광흡수성을 향상시킬 수 있다.
- [0099] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 는 이중결합과 공액구조를 이루는 5-멤버(membered) 또는 6-멤버 방향족 링이다. 여기에서 방향족 링은 아릴렌 또는 헤테로아릴렌을 의미하며 헤테로아릴렌은 링 안에 N, O, S, P 및 Si의 헤테로 원소를 1 내지 3개 함유할 수 있다.
- [0100] 상기 화학식 1에서 m1 및 m2가 0인 경우 플루오렌 구조에 직접적으로 이중결합이 연결된 화학식 1-1의 구조를 가지는 화합물이 제공되고, 화학식 1의 m1 및 m2가 1인 경우, 플루오렌 구조와 Ar^1 및 Ar^2 가 이중결합으로 연결된 구조의 화합물, 예를 들어 화학식 1-2 또는 화학식 1-3의 화합물이 제공된다

[0101] [화학식 1-1]



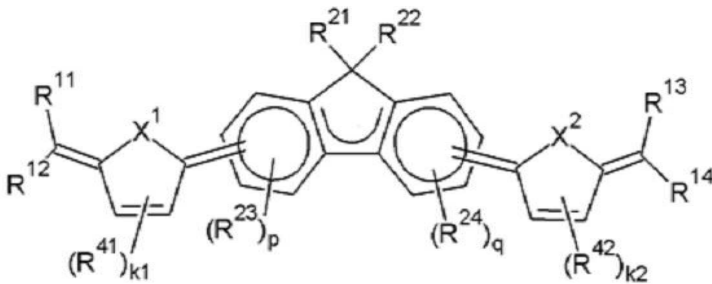
[0102]

[0103] [화학식 1-2]



[0104]

[0105] [화학식 1-3]



[0106]

[0107] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서,

[0108] R¹¹ 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고 단 R¹¹와 R¹²는 모두 수소가 아니며, R¹³와 R¹⁴는 모두 수소는 아니
고,

[0109] R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및
이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

[0110] R²³, R²⁴, R⁴¹ 및 R⁴²는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10
알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

[0111] k1과 k2는 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며, 예를 들어 0 내지 4의 정수이고,

[0112] p와 q는 0 내지 3의 정수이고,

[0113] X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 S 또는 O 이다.

[0114] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R¹¹ 내지 R¹⁴가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기
인 경우 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3의 화합물은 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 또한 상기 화학식
1-1 내지 화학식 1-3에서, R¹¹ 내지 R¹⁴중 한 개가 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br) 또는 시아노기(-CN)인 경우에

도 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다.

[0115] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 또한 R^{11} 와 R^{12} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)이고 R^{13} 와 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 이 경우 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3의 화합물은 n형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 상기 시아노기(-CN)는 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3의 화합물의 호모(HOMO) 레벨을 효과적으로 조절할 수 있다.

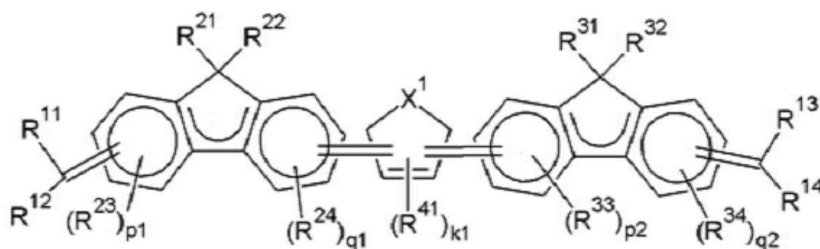
[0116] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3의 화합물은 증착 공정 또는 용액 공정에 의하여 박막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R^{21} 및 R^{22} 가 탄소수 7 이상의 알킬기인 경우 또는 C6 내지 C12의 아릴기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기인 경우 용액 공정에 사용될 수 있다.

[0117] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, R^{21} 및 R^{22} 는 각각 독립적으로 플루오렌기와 인접하지 않는 메틸렌기(-CH₂-)가 C6 내지 C12의 아릴기 교체(replace)된 C1 내지 C30 알킬기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다.

[0118] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서 이중결합을 포함하는 작용기가 플루오렌의 2번과 7번 위치에 결합될 수 있다. 이 경우 유기 광전 소자용 화합물의 에너지 레벨(HOMO 및 LUMO 레벨) 제어가 용이하고 흡수 강도가 증가될 수 있다.

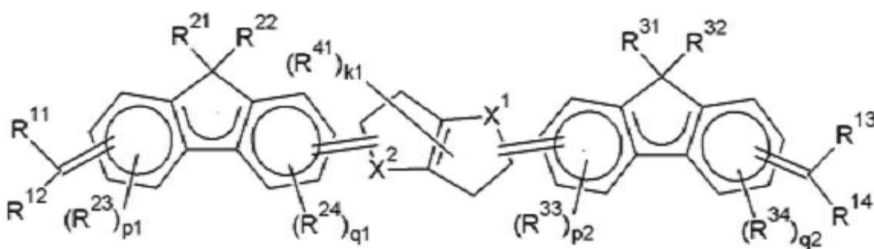
[0119] 상기 화학식 2로 표현되는 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표현되는 화합물일 수 있다.

[0120] [화학식 2-1]



[0121]

[0122] [화학식 2-2]



[0123]

[0124] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서,

[0125] R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고, 단 R^{11} 와 R^{12} 는 모두 수소가 아니며, R^{13} 와 R^{14} 는 모두 수소는 아니고,

[0126] R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기 및 이들의 조합에서 선택되거나 또는 선택적으로 서로 융합하여 플루오렌과 스피로 구조를 형성하고,

[0127] R^{23} , R^{24} , R^{33} , R^{34} 및 R^{41} 은 각각 독립적으로 수소, 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 시아노기(-CN) 및 이들의 조합에서 선택되고,

- [0128] p_1 , p_2 , q_1 및 q_2 는 0 내지 3의 정수이고,
- [0129] k_1 은 각 방향족 링의 수소의 개수에 대응되며, 예를 들어 0 내지 4의 정수이고,
- [0130] X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 S 또는 O이다.
- [0131] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 가 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기인 경우 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2의 화합물은 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 또한 상기 화학식 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 한 개가 클로로기(-Cl), 브로모기(-Br) 또는 시아노기(-CN)인 경우에도 p형 반도체 화합물로 사용될 수 있다.
- [0132] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{11} 내지 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 또한 R^{11} 와 R^{12} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)이고 R^{13} 와 R^{14} 중 적어도 하나는 시아노기(-CN)일 수 있다. 이 경우 상기 표의 화합물은 n형 반도체 화합물로 사용될 수 있다. 상기 시아노기(-CN)는 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2의 화합물의 호모(HOMO) 레벨을 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0133] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2의 화합물은 증착 공정 또는 용액 공정에 의하여 박막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{21} 및 R^{22} 가 탄소수 7 이상의 알킬기인 경우 또는 C6 내지 C12의 아릴기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 치환된 C1 내지 C30 알킬기인 경우 용액 공정에 사용될 수 있다.
- [0134] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서, R^{21} , R^{22} , R^{31} 및 R^{32} 는 각각 독립적으로 플루오렌기와 인접하지 않는 메틸렌기(-CH₂-)가 C6 내지 C12의 아릴기 교체(replace)된 C1 내지 C30 알킬기 또는 C5 내지 C12의 사이클로알킬기로 교체된 C1 내지 C30 알킬기일 수 있다.
- [0135] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서 이중결합을 포함하는 작용기가 플루오렌의 2번과 7번 위치에 결합될 수 있다. 이 경우 유기 광전 소자용 화합물의 에너지 레벨(HOMO 및 LUMO 레벨) 제어가 용이하고 흡수 강도가 증가될 수 있다.
- [0136] 상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서 UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 다양한 범위의 파장 영역의 빛을 효율적으로 흡수할 수 있다. 일 구현예에서 상기 유기 광전 소자용 화합물은 약 300 nm 내지 약 750 nm, 예를 들어 약 300 nm 내지 약 720 nm, 예를 들어 약 300 nm 내지 약 600 nm의 파장 영역에서 최대 흡수 피크(λ_{max})를 나타낼 수 있다. 상기 유기 광전 소자용 화합물은 박막 상태에서의 파장에 따른 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 약 50 nm 내지 약 150 nm, 예를 들어 약 50 nm 내지 약 100 nm일 수 있다.
- [0137] 상기 유기 광전 소자용 화합물은 약 2.0 eV 내지 약 4.0 eV, 예를 들어 약 2.3 eV 내지 약 4.0 eV, 또는 약 2.9 eV 내지 약 4.0 eV의 밴드갭을 가질 수 있다. 상기 범위의 밴드갭을 가짐으로써 특정 파장 영역에서 강한 광흡수성을 가질 수 있다.
- [0138] 상기 유기 광전 소자용 화합물은 약 2.0 eV 내지 4.2 eV, 예를 들어 약 2.5 eV 내지 약 4.2 eV 또는 약 2.8 eV 내지 약 4.1 eV의 LUMO 에너지 레벨을 가질 수 있다. 상기 범위의 LUMO 에너지 레벨을 가짐으로써 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)을 개선할 수 있고, 인가되는 바이어스(bias)에 따라 외부 양자 효율을 효과적으로 조절할 수 있다.
- [0139] 상기 유기 광전 소자용 화합물은 유기 광전 소자 또는 유기 태양 전지에 사용될 수 있다.
- [0140] 이하 도면을 참고하여 일 구현예에 따른 유기 광전 소자를 설명한다.
- [0141] 도 1은 일 구현예에 따른 유기 광전 소자를 도시한 단면도이다.
- [0142] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 유기 광전 소자(100)는 서로 마주하는 제1 전극(10)과 제2 전극(20), 그리고 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 사이에 위치하는 활성층(30)을 포함한다.
- [0143] 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 어느 하나는 애노드(anode)이고 다른 하나는 캐소드(cathode)이다. 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 적어도 하나는 투광 전극일 수 있고, 상기 투광 전극은 예컨대 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO) 또는 인듐 아연 옥사이드(indium zinc oxide, IZO)와 같은 투명 도전체, 또는 얇은 두께의 단일층 또는 복수층의 금속 박막으로 만들어질 수 있다. 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 하나가 불투

광 전극인 경우 예컨대 알루미늄(Al)과 같은 불투명 도전체로 만들어질 수 있다.

- [0144] 일 예로, 제1 전극(10)과 제2 전극(20)은 모두 투광 전극일 수 있다.
- [0145] 상기 활성층(30)은 p형 반도체 화합물과 n형 반도체 화합물이 포함되어 pn 접합(pn junction)을 형성하는 층으로, 외부에서 빛을 받아 엑시톤(exciton)을 생성한 후 생성된 엑시톤을 정공과 전자로 분리하는 층이다.
- [0146] 한편, 가시광선 영역 중 소정 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수할 수 있는 파장 선택성을 나타내는 지표로 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 사용할 수 있다. 반치폭은 파장에 따른 흡광 곡선에서 최대 흡광 지점의 반(half)에 대응하는 파장의 폭(width)으로, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 자외-가시광 분광 광도계(UV-Vis spectroscopy)로 측정되는 흡광도(absorbance)를 기준으로 정의될 수 있다. 상기 반치폭이 작으면 좁은 파장 영역의 빛을 선택적으로 흡수하여 파장 선택성이 높다는 것을 의미한다.
- [0147] 상기 활성층(30)은 박막 상태에서의 파장에 따른 흡광 곡선의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)이 약 50 nm 내지 약 100 nm일 수 있다. 상기 활성층(30)은 증착 공정 또는 용액 공정에 의해 형성된 박막일 수 있다.
- [0148] 상기 활성층(30)은 p형 반도체 화합물과 n형 반도체 화합물이 균일하게 존재할 수 있다. 상기 유기 광전 소자용 화합물은 p형 반도체 화합물 또는 n형 반도체 화합물일 수 있다.
- [0149] 상기 활성층(30)은 상기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 화합물을 p형 반도체 화합물로 포함하고 n형 반도체 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0150] 상기 n형 반도체 화합물은 서브프탈로시아닌, 플러렌 또는 플러렌 유도체, 티오펜 또는 티오펜 유도체 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0151] 상기 활성층(30)은 상기 화학식 1로 표현되는 화합물, 화학식 2로 표현되는 화합물 및 이들의 조합에서 선택되는 화합물을 n형 반도체 화합물로 포함하고 p형 반도체 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0152] 또한 상기 활성층(30)은 위치에 따라 p형 반도체 화합물과 n형 반도체 화합물의 부피비가 다를 수 있다. 상기 제1 전극이 애노드이고 제2 전극이 캐소드인 경우 상기 활성층(30)은 상기 애노드에 가까울수록 상기 p형 반도체 화합물의 함량이 높아지고 상기 캐소드에 가까울수록 상기 n형 반도체 화합물의 함량이 높아질 수 있다. 이때 p형 반도체 화합물과 상기 n형 반도체 화합물의 부피비는 두께 방향으로 연속적으로 변할 수도 있고 계단형으로 변할 수도 있다.
- [0153] 상기 활성층(30)은 단일 층일 수도 있고 복수 층일 수도 있다. 활성층(30)은 예컨대 진성층(intrinsic layer, I층), p형 층/I층, I층/n형 층, p형 층/I층/n형 층, p형 층/n형 층 등 다양한 조합일 수 있다.
- [0154] 상기 진성층(I층)은 p형 반도체 화합물과 n형 반도체 화합물이 약 1:100 내지 약 100:1의 두께 비로 혼합되어 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 약 1:50 내지 50:1의 두께 비로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내에서 약 1:10 내지 10:1의 두께 비로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내에서 약 1:1의 두께 비로 포함될 수 있다. 상기 범위의 조성비를 가짐으로써 효과적인 엑시톤 생성 및 pn 접합 형성에 유리하다.
- [0155] 상기 p형 층은 p형 반도체 화합물을 포함할 수 있고, 상기 n형 층은 n형 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0156] 상기 활성층(30)은 약 1 nm 내지 약 500 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서 약 5 nm 내지 약 300 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 범위의 두께를 가짐으로써 빛을 효과적으로 흡수하고 정공과 전자를 효과적으로 분리 및 전달함으로써 광전 변환 효율을 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0157] 유기 광전 소자(100)는 제1 전극(10) 및/또는 제2 전극(20) 측으로부터 빛이 입사되어 활성층(30)이 소정 파장 영역의 빛을 흡수하면 내부에서 엑시톤이 생성될 수 있다. 엑시톤은 활성층(30)에서 정공과 전자로 분리되고, 분리된 정공은 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 하나인 애노드 측으로 이동하고 분리된 전자는 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 중 다른 하나인 캐소드 측으로 이동하여 유기 광전 소자에 전류가 흐를 수 있게 된다.
- [0158] 이하 도 2를 참고하여 다른 구현예에 따른 유기 광전 소자에 대하여 설명한다.
- [0159] 도 2는 다른 구현예에 따른 유기 광전 소자를 도시한 단면도이다.
- [0160] 도 2를 참고하면, 본 구현예에 따른 유기 광전 소자(200)는 전술한 구현예와 마찬가지로 서로 마주하는 제1 전극(10)과 제2 전극(20), 그리고 제1 전극(10)과 제2 전극(20) 사이에 위치하는 활성층(30)을 포함한다.

- [0161] 그러나 본 구현예에 따른 유기 광전 소자(200)는 전술한 구현예와 달리 제1 전극(10)과 활성층(30) 사이 및 제2 전극(20)과 활성층(30) 사이에 각각 전하 보조층(40, 45)을 더 포함한다. 전하 보조층(40, 45)은 활성층(30)에서 분리된 정공과 전자의 이동을 용이하게 하여 효율을 높일 수 있다.
- [0162] 전하 보조층(40, 45)은 정공의 주입을 용이하게 하는 정공 주입층(hole injecting layer, HIL), 정공의 수송을 용이하게 하는 정공 수송층(hole transporting layer, HTL), 전자의 이동을 저지하는 전자 차단층(electron blocking layer, EBL), 전자의 주입을 용이하게 하는 전자 주입층(electron injecting layer, EIL), 전자의 수송을 용이하게 하는 전자 수송층(electron transporting layer, ETL) 및 정공의 이동을 저지하는 정공 차단층(hole blocking layer, HBL)에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0163] 전하 보조층(40, 45)은 예컨대 유기물, 무기물 또는 유무기물을 포함할 수 있다. 상기 유기물은 정공 또는 전자 특성을 가지는 유기 화합물일 수 있고, 상기 무기물은 예컨대 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 니켈 산화물과 같은 금속 산화물일 수 있다.
- [0164] 상기 정공 수송층(HTL)은 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -NPD), m-MTDATA, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA) 및 이들의 조합에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0165] 상기 전자 차단층(EBL)은 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(스티렌술포네이트)(poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS), 폴리아릴아민, 폴리(N-비닐카바졸)(poly(N-vinylcarbazole), 폴리아닐린(polyaniline), 폴리피롤(polypyrrole), N,N,N',N'-테트라키스(4-메톡시페닐)-벤지딘(N,N,N',N'-tetrakis(4-methoxyphenyl)-benzidine, TPD), 4-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐-아미노]비페닐(4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, α -NPD), m-MTDATA, 4,4',4"-트리스(N-카바졸릴)-트리페닐아민(4,4',4"-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine, TCTA) 및 이들의 조합에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0166] 상기 전자 수송층(ETL)은 예컨대 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(bathocuproine, BCP), LiF, Alq3, Gaq3, Inq3, Znq2, Zn(BTZ)2, BeBq2 및 이들의 조합에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0167] 상기 정공 차단층(HBL)은 예컨대 1,4,5,8-나프탈렌-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, NTCDA), 바소쿠프로인(BCP), LiF, Alq3, Gaq3, Inq3, Znq2, Zn(BTZ)2, BeBq2 및 이들의 조합에서 선택되는 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0168] 상기 전하 보조층(40, 45) 중 하나는 생략될 수 있다.
- [0169] 상기 유기 광전 소자는 태양 전지, 이미지 센서, 광 검출기, 광 센서 및 유기발광다이오드 등에 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0170] 이하 상기 유기 광전 소자를 적용한 이미지 센서의 일 예에 대하여 도면을 참고하여 설명한다. 여기서는 이미지 센서의 일 예로 유기 CMOS 이미지 센서에 대하여 설명한다.
- [0171] 도 3은 일 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0172] 도 3은 인접한 청색 화소, 녹색 화소 및 적색 화소를 예시적으로 설명하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 이하에서 도면부호에 "B"가 포함되어 있는 구성요소는 청색 화소에 포함되어 있는 구성 요소이고 도면부호에 "G"가 포함되어 있는 구성요소는 녹색 화소에 포함되어 있는 구성 요소이며 도면부호에 "R"이 포함되어 있는 구성요소는 적색 화소에 포함되어 있는 구성 요소를 가리킨다.
- [0173] 도 3을 참고하면, 일 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서(300)는 광 감지 소자(50) 및 전송 트랜지스터(도시하지 않음)가 집적되어 있는 반도체 기판(310), 하부 절연층(60), 색 필터(70B, 70G, 70R), 상부 절연층(80) 및 유기 광전 소자(100)를 포함한다.
- [0174] 반도체 기판(310)은 실리콘 기판일 수 있으며, 광 감지 소자(50) 및 전송 트랜지스터(도시하지 않음)가 집적되

어 있다. 광 감지 소자(50)는 광 다이오드일 수 있다. 광 감지 소자(50) 및 전송 트랜지스터는 각 화소마다 집적되어 있을 수 있으며, 도면에서 보는 바와 같이 광 감지 소자(50)는 청색 화소의 광 감지 소자(50B), 녹색 화소의 광 감지 소자(50G) 및 적색 화소의 광 감지 소자(50R)를 포함한다. 광 감지 소자(50)는 빛을 센싱하고 광 감지 소자(50)에 의해 센싱된 정보는 전송 트랜지스터에 의해 전달된다.

- [0175] 반도체 기판(310) 위에는 또한 금속 배선(도시하지 않음) 및 패드(도시하지 않음)가 형성되어 있다. 금속 배선 및 패드는 신호 지연을 줄이기 위하여 낮은 비저항을 가지는 금속, 예컨대 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(g) 및 이들의 합금으로 만들어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0176] 금속 배선 및 패드 위에는 하부 절연층(60)이 형성되어 있다. 하부 절연층(60)은 산화규소 및/또는 질화규소와 같은 무기 절연 물질 또는 SiC, SiCOH, SiCO 및 SiOF와 같은 저유전율(low K) 물질로 만들어질 수 있다. 하부 절연층(60)은 각 화소의 광 감지 소자(50B, 50G, 50R)를 각각 드러내는 트렌치(도시하지 않음)를 가진다. 트렌치는 충전제에 의해 채워져 있을 수 있다.
- [0177] 하부 절연막(60) 위에는 색 필터 층(70)이 형성되어 있다. 색 필터 층(70)은 청색 화소에 형성되어 있는 청색 필터(70B), 녹색 화소에 형성되어 있는 녹색 필터(70G)와 적색 화소에 형성되어 있는 적색 필터(70R)를 포함한다.
- [0178] 색 필터 층(70) 위에는 상부 절연층(80)이 형성되어 있다. 상부 절연층(80)은 색 필터 층(70)에 의한 단차를 제거하고 평탄화한다. 상부 절연층(80) 및 하부 절연층(60)은 패드를 드러내는 접촉구(도시하지 않음)를 포함한다.
- [0179] 상부 절연층(80) 위에는 전술한 유기 광전 소자(100)가 형성되어 있다. 유기 광전 소자(100)는 전술한 바와 같이 제1 전극(10), 활성층(30) 및 제2 전극(20)을 포함한다.
- [0180] 제1 전극(10)과 제2 전극(20)은 모두 투명 전극일 수 있으며, 활성층(30)은 전술한 바와 같다. 활성층(30)은 녹색, 청색 및 적색 파장 영역중 어느 하나의 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수할 수 있으며 녹색, 청색 및 적색 화소의 색 필터중 어느 하나를 대체할 수 있다.
- [0181] 제2 전극(20) 측으로부터 입사된 광은 활성층(30)에서 특정 파장 영역의 빛이 주로 흡수되어 광전 변환될 수 있고 나머지 파장 영역의 빛은 제1 전극(10)을 통과하여 광 감지 소자(50B, 50G, 50R)에 센싱될 수 있다.
- [0182] 도 3에서는 도 1의 유기 광전 소자(100)를 포함하는 예를 도시하였지만 이에 한정되지 않고 도 2의 유기 광전 소자(200)를 포함하는 경우에도 동일하게 적용할 수 있다.
- [0183] 도 4을 참고하면, 다른 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서(400)는 광 감지 소자(50B, 50R), 전송 트랜지스터(도시하지 않음) 및 전하 저장소(55)가 집적되어 있는 반도체 기판(310), 하부 절연층(60), 색 필터 층(70), 상부 절연층(80) 및 유기 광전 소자(100)를 포함한다.
- [0184] 반도체 기판(310)은 실리콘 기판일 수 있으며, 광 감지 소자(50B, 50R), 전송 트랜지스터(도시하지 않음) 및 전하 저장소(55)가 집적되어 있다. 광 감지 소자(50R, 50B)는 광 다이오드일 수 있다.
- [0185] 광 감지 소자(50B, 50R), 전송 트랜지스터 및/또는 전하 저장소(55)는 각 화소마다 집적되어 있을 수 있으며, 일 예로 도면에서 보는 바와 같이 광 감지 소자(50B, 50R)는 청색 화소 및 적색 화소에 포함될 수 있고 전하 저장소(55)는 녹색 화소에 포함될 수 있다.
- [0186] 광 감지 소자(50B, 50R)는 빛을 센싱하고 센싱된 정보는 전송 트랜지스터에 의해 전달될 수 있고, 전하 저장소(55)는 후술하는 유기 광전 소자(100)와 전기적으로 연결되어 있고 전하 저장소(55)의 정보는 전송 트랜지스터에 의해 전달될 수 있다.
- [0187] 도면에서는 광 감지 소자(50B, 50R)가 나란히 배열된 구조를 예시적으로 도시하였으나 이에 한정되지 않고 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)가 수직으로 적층되어 있을 수도 있다.
- [0188] 반도체 기판(310) 위에는 또한 금속 배선(도시하지 않음) 및 패드(도시하지 않음)가 형성되어 있다. 금속 배선 및 패드는 신호 지연을 줄이기 위하여 낮은 비저항을 가지는 금속, 예컨대 알루미늄(Al), 구리(Cu), 은(g) 및 이들의 합금으로 만들어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 그러나 상기 구조에 한정되지 않고, 금속 배선 및 패드가 광 감지 소자(50B, 50R)의 하부에 위치할 수도 있다.
- [0189] 금속 배선 및 패드 위에는 하부 절연층(60)이 형성되어 있다. 하부 절연층(60)은 산화규소 및/또는 질화규소와

같은 무기 절연 물질 또는 SiC, SiCOH, SiCO 및 SiOF와 같은 저유전율(low K) 물질로 만들어질 수 있다. 하부 절연층(60)은 전하 저장소(55)를 드러내는 트렌치를 가진다. 트렌치는 충전재로 채워져 있을 수 있다.

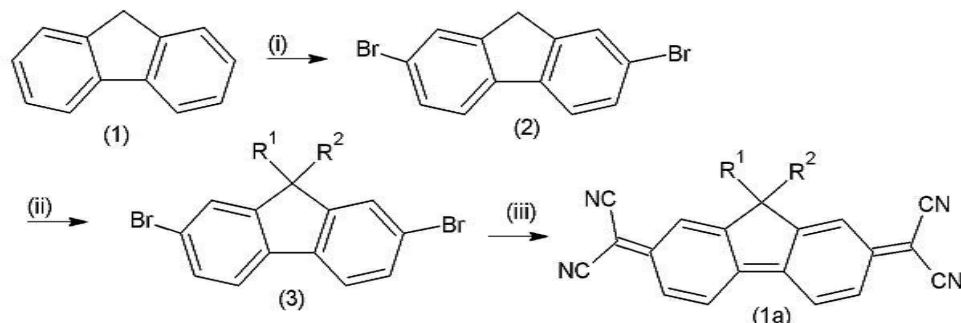
- [0190] 하부 절연막(60) 위에는 색 필터 층(70)이 형성되어 있다. 색 필터 층(70)은 청색 화소에 형성되어 있는 청색 필터(70B)와 적색 화소에 형성되어 있는 적색 필터(70R)를 포함한다. 본 구현예에서는 녹색 필터를 구비하지 않은 예를 설명하지만, 경우에 따라 녹색 필터를 구비할 수도 있다.
- [0191] 색 필터 층(70)은 경우에 따라 생략될 수 있으며, 일 예로 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)가 수직으로 적층되어 있는 구조에서는 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)가 적층 깊이에 따라 각 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수할 수 있으므로 색 필터 층(70)을 구비하지 않을 수도 있다.
- [0192] 색 필터 층(70) 위에는 상부 절연층(80)이 형성되어 있다. 상부 절연층(80)은 색 필터 층(70)에 의한 단차를 제거하고 평탄화한다. 상부 절연층(80) 및 하부 절연층(60)은 패드를 드러내는 접촉구(도시하지 않음)와 녹색 화소의 전하 저장소(55)를 드러내는 관통구(85)를 가진다.
- [0193] 상부 절연층(80) 위에는 전술한 유기 광전 소자(100)가 형성되어 있다.
- [0194] 제2 전극(20) 측으로부터 입사된 광은 활성층(30)에서 특정 파장 영역의 빛이 주로 흡수되어 광전 변환될 수 있고 나머지 파장 영역의 빛은 제1 전극(10)을 통과하여 광 감지 소자(50B, 50R)에 센싱될 수 있다.
- [0195] 상기 활성층(30)을 포함하는 유기 광전 소자는 특정 파장 영역을 선택적으로 흡수하는 화합물을 포함할 수 있다. 이 경우 도 4에 도시된 적층 구조의 이미지 센서에 유용하게 사용될 수 있다. 상기와 같이 특정 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 유기 광전 소자가 적층된 구조를 가짐으로써 이미지 센서의 크기를 줄여 소형화 이미지 센서를 구현할 수 있다.
- [0196] 도 4에서는 도 1의 유기 광전 소자(100)를 포함하는 예를 도시하였지만 이에 한정되지 않고 도 2의 유기 광전 소자(200)를 포함하는 경우에도 동일하게 적용할 수 있다.
- [0197] 도 5은 또 다른 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0198] 도 5를 참고하면, 본 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서(500)는 녹색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 녹색 광전 소자, 청색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 청색 광전 소자 및 적색 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수하는 적색 광전 소자가 적층되어 있는 구조이다.
- [0199] 본 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서(500)는 전술한 구현예와 마찬가지로 광 감지 소자(50B, 50R), 전송 트랜지스터(도시하지 않음) 및 전하 저장소(55)가 집적되어 있는 반도체 기판(310), 절연층(80) 및 유기 광전 소자(100)를 포함한다.
- [0200] 그러나 본 구현예에 따른 유기 CMOS 이미지 센서(500)는 전술한 구현예와 달리, 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)가 적층되어 있고 색 필터 층(70)이 생략될 수 있다. 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)는 전하 저장소(도시하지 않음)와 전기적으로 연결되어 있고 전송 트랜지스터에 의해 전달될 수 있다. 청색 광 감지 소자(50B)와 적색 광 감지 소자(50R)는 적층 깊이에 따라 각 파장 영역의 광을 선택적으로 흡수할 수 있다.
- [0201] 상기 유기 광전 소자용 화합물을 포함하는 유기 광전 소자는 특정 파장 영역의 선택적 흡수성이 우수하므로 도 5에 도시된 적층 구조의 이미지 센서에 유용하게 사용될 수 있다. 이와 같이 적층된 구조를 가짐으로써 이미지 센서의 크기를 더욱 줄여 소형화 이미지 센서를 구현할 수 있다.
- [0202] 도면에서는 적색 광전 소자, 녹색 광전 소자 및 청색 광전 소자가 차례로 적층된 구조를 도시하였지만, 이에 한정되지 않고 적층 순서는 다양하게 바뀔 수 있다.
- [0203] 도 5에서는 도 1의 유기 광전 소자(100)를 포함하는 예를 도시하였지만 이에 한정되지 않고 도 2의 유기 광전 소자(200)를 포함하는 경우에도 동일하게 적용할 수 있다.
- [0204] 상기 이미지 센서는 다양한 전자 장치에 적용될 수 있으며, 예컨대 모바일 폰, 디지털 카메라, 바이오센서 등에 적용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0205] 이하 실시예를 통하여 상세한 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

합성예

합성예 1

하기 반응식 1에 따라 하기 화학식 (1a)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서, R¹과 R²는 옥틸기이다.

(i) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene), 화합물 (2))의 합성

둥근 플라스크에 클로로포름(chloroform) 존재 하에 플루오렌(화합물 (1))을 녹인 후, 0로 낮춘다. 그리고 브롬을 천천히 적가하고 상온(24℃)에서 20시간을 교반시킨 후, 아황산수소나트륨(sodium hydrogen sulfite, NaHSO₃) 수용액을 첨가하여 반응을 종결한다. 위의 생성물을 클로로포름을 이용하여 추출하고 유기 용액 층을 여러 번 물로 세척한 후에 클로로포름과 에탄올을 사용하여 재결정하여 화합물 (2)를 얻는다.

(ii) 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene, (화합물 (3))의 합성

비활성 기체 (아르곤, Ar) 존재 하에 디메틸 술폭사이드(dimethyl sulfoxide)에 2,7-디브로모-9H-플루오렌과 KOH를 1시간 동안 교반한 후 1-브로모옥탄(1-bromooctane)을 천천히 가한 후, 90 ℃에서 하루 동안 환류 교반(reflux)시킨다. 그 후 물을 사용하여 반응을 중지시키고, 디에틸에테르(diethylether)를 사용하여 추출한 후, 헥산(hexane)을 이동상으로 하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제한다. 최종적으로 에탄올(100 mL)과 클로로포름(10 mL)을 사용하여 재결정하여 화합물(3)을 얻는다.

(iii) 화학식 (1a)로 표현되는 화합물의 합성

비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 ℃에서 말로노나이트릴 (malononitrile) (0.58g)과 60% 순도로 미네랄 오일에 분산된 수소화나트륨 (sodium hydride, NaH) (1.2g)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 넣고 교반시킨다. 30분 후에 항온수조를 제거하고 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium) 촉매와 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene)을 넣고 100 ℃에서 반응시킨다. 4시간 후, -5 ℃에서 6몰 농도의 염산수용액을 적가하고 재교반한다. 그리고 4시간 후 0 ℃에서 포화 브롬 수용액을 다시 적가한 후 상온(24 ℃)에서 8시간 이상 반응시킨다.

그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 (1a)로 표현되는 화합물을 제조한다.

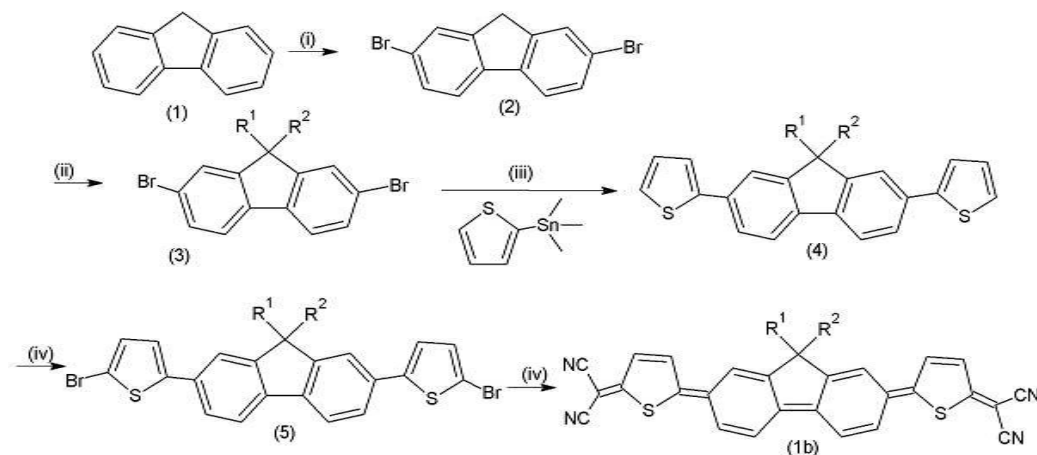
상기 화학식 1a로 표현되는 화합물의 ¹H NMR 결과는 다음과 같다.

¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 7.71(d, J=8Hz, 1H), 7.66(d, J=1.6Hz, 1H), 7.60(d, J=8.4Hz, 1H), 7.52(m, 2H), 7.44(d, J=8.4Hz, 1H), 2.09-1.92(m, 4H), 1.37-0.97(m, 24H), 0.92-0.76(m, 6H), 0.67-0.49(m, 4H)

합성예 2

하기 반응식 2에 따라 하기 화학식 (1b)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[0224] [반응식 2]



[0225]

[0226] 상기 반응식 2에서, R¹과 R²는 옥틸기이다.

[0227] (i) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene, 화합물 (2))의 합성 및 (ii) 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene, 화합물 (3))의 합성

[0228] 합성예 1의 (i)과 (ii) 공정과 동일한 합성 방법에 따라 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(화합물 (3))을 합성한다.

[0229] (iii) 화합물 (4)의 합성

[0230] 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 °C에서 톨루엔 2g을 넣고 교반한다. 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene)과 트리메틸(티오펜-2-일)스텐난(trimethyl(thiophen-2-yl)stannane)을 반응기에 넣고 촉매인 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium)을 반응기에 넣고 온도를 올려 90 °C에서 4시간 동안 반응시킨다.

[0231] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화합물(4)을 제조한다.

[0232] (iv) 화합물(5)와 화학식 (1b)로 표현되는 화합물의 합성

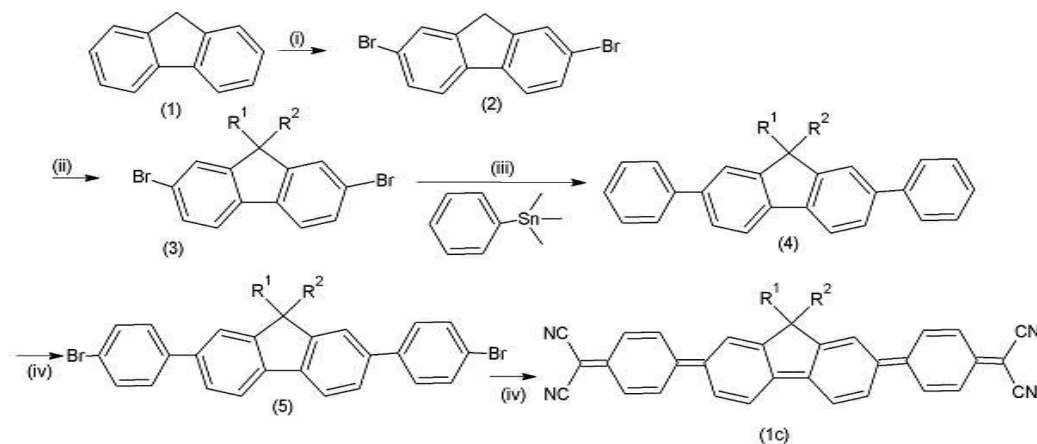
[0233] 화합물 (4)를 브로마화(bromination)시켜 화합물 (5)를 얻고, 상기 화합물 (5)를 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 °C에서 말로노나이트릴(malononitrile) (0.58g)과 60% 순도로 미네랄 오일에 분산된 수소화나트륨(sodium hydride, NaH) (1.2g)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 넣고 교반한다. 30분 후에 항온 수조를 제거하고 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium) 촉매와 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌을 넣고 100 °C에서 반응시킨다. 4시간 후, -5 °C에서 6몰 농도의 염산 수용액을 적가하고 재교반한다. 그리고 4시간 후 0 °C에서 포화 브롬 수용액을 다시 적가한 후 상온(24°C)에서 8시간 이상 반응시킨다.

[0234] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 (1b)로 표현되는 화합물을 제조한다.

[0235] **합성예 3**

[0236] 하기 반응식 3에 따라 하기 화학식 (1c)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[0237] [반응식 3]



[0238]

[0239] 상기 반응식 3에서, R¹과 R²는 옥틸기이다.

[0240] (i) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene, 화합물 (2))의 합성 및 (ii) 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene, 화합물 (3))의 합성

[0241] 합성에 1의 (i)과 (ii) 공정과 동일한 합성 방법에 따라 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(화합물 (3))을 합성한다.

[0242] (iii) 화합물 (4)의 합성

[0243] 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 °C에서 톨루엔 2g을 넣고 교반한다. 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene)과 트리메틸페닐스테인(trimethyl(phenyl)stannane)을 반응기에 넣고 촉매인 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium)을 반응기에 넣고 온도를 올려 90 °C에서 4시간 동안 반응시킨다.

[0244] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화합물(4)을 제조한다.

[0245] (iv) 화합물(5)와 화학식 (1c)로 표현되는 화합물의 합성

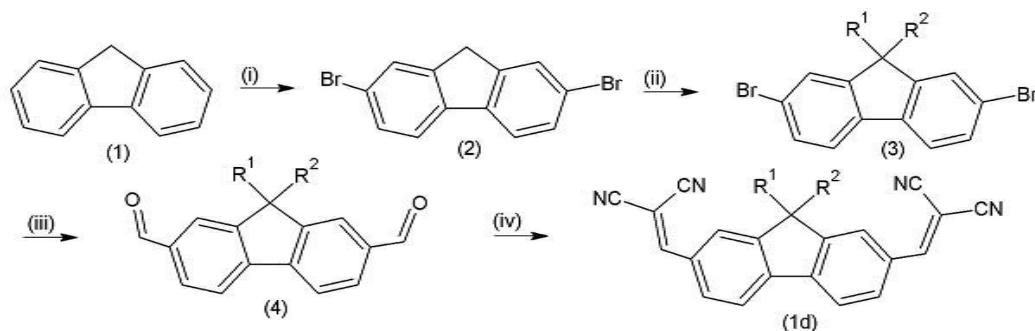
[0246] 화합물 (4)를 브로마화(bromination)시켜 화합물 (5)를 얻고, 상기 화합물 (5)를 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 °C에서 말로노나이트릴(malononitrile) (0.58g)과 60% 순도로 미네랄 오일에 분산된 수소화나트륨(sodium hydride, NaH) (1.2g)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 넣고 교반한다. 30분 후에 항온 수조를 제거하고 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium) 촉매와 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌을 넣고 100 °C에서 반응시킨다. 4시간 후, -5 °C에서 6몰 농도의 염산 수용액을 적가하고 재교반한다. 그리고 4시간 후 0 °C에서 포화 브롬 수용액을 다시 적가한 후 상온(24°C)에서 8시간 이상 반응시킨다.

[0247] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 (1c)로 표현되는 화합물을 제조한다.

[0249] 비교합성예 1

[0250] 하기 반응식 4에 따라 하기 화학식 (1d)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[0251] [반응식 4]



[0252]

[0253] 상기 반응식 4에서, R¹과 R²는 옥틸기이다.

[0254] (i) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene, 화합물 (2))의 합성 및 (ii) 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene, 화합물 (3))의 합성

[0255] 합성에 1의 (i)과 (ii) 공정과 동일한 합성 방법에 따라 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(화합물 (3))을 합성한다.

[0256] (iii) 9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-디카르발데히드(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-dicarbaldehyde, 화합물 (4))의 합성

[0257] 상기 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌을 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 -78 °C에서 n-부틸 리튬(n-BuLi)을 천천히 넣은 후 1시간 동안 교반한다. 1시간 후, 무수 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF)를 넣은 후 반응시킨다. 반응 후 물을 사용하여 반응을 중지시키고, 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출한다. 그 후 10 부피%의 에틸아세테이트(ethyl acetate, EA)와 헥산 용액을 통해 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제한다.

[0258] (iv) 화학식 (1d)로 표현되는 화합물의 합성

[0259] 9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2,7-디카르발데히드와 말로노나이트릴을 빙초산(glacial acetic acid)에 녹인 후, 피페리딘(piperidine)을 천천히 넣고 반응시킨다. 반응 후에 묽은 염산 용액을 사용하여 반응을 중지시킨 후, 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출한 후, 20 부피%의 에틸아세테이트(ethyl acetate, EA)와 헥산 용액을 통해 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 (1d)로 표현되는 화합물을 제조한다.

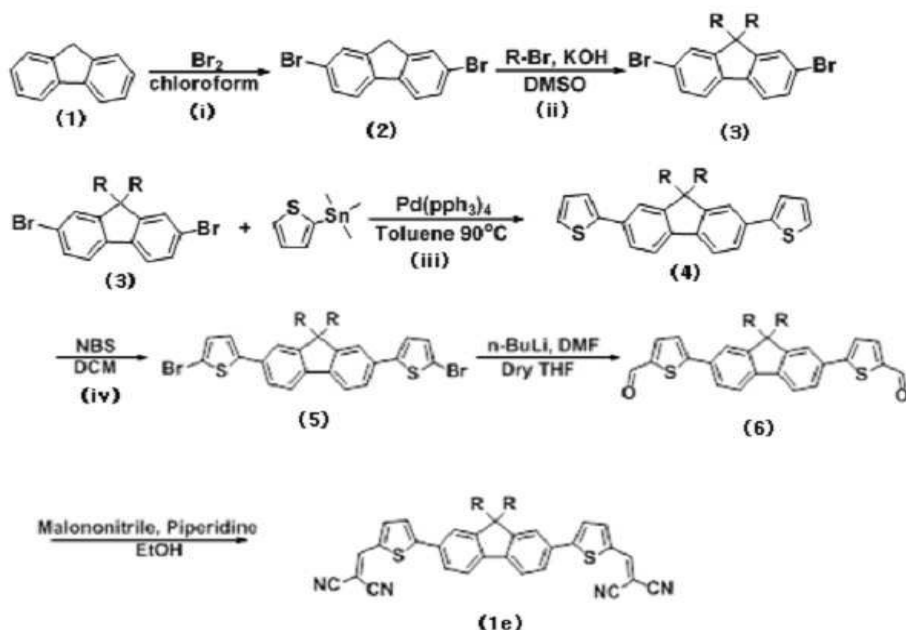
[0260] 상기 화학식 (1d)로 표현되는 화합물의 ¹H NMR 결과는 다음과 같다.

[0261] ¹H NMR(CDCl₃, 400MHz) δ : 7.95(m, 6H), 7.86(s, 2H), 2.07-2.01(m, 4H), 1.34-0.96(m, 23H), 0.89-0.73(m, 6H), 0.63-0.52(m, 4H)

[0262] **비교합성예 2**

[0263] 하기 반응식 5에 따라 하기 화학식 (1e)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[0264] [반응식 5]



[0265]

[0266] 상기 반응식 5에서, R은 옥틸기이다.

[0267] (i) 2,7-디브로모-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9H-fluorene, 화합물 (2))의 합성 및 (ii) 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene, 화합물 (3))의 합성

[0268] 합성에 1의 (i)과 (ii) 공정과 동일한 합성 방법에 따라 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(화합물 (3))을 합성한다.

[0269] (iii) 화합물 (4)의 합성

[0270] 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5°C 에서 톨루엔 2g을 넣고 교반한다. 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(2,7-dibromo-9,9-dioctyl-9H-fluorene)과 트리메틸(티오펜-2-일)스테인난(trimethyl(thiophen-2-yl)stannane)을 반응기에 넣고 촉매인 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium)을 반응기에 넣고 온도를 올려 90°C 에서 4시간 동안 반응시킨다.

[0271] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 2,7-디(2-티에닐)-9,9-디옥틸플루오렌(화합물 (4))을 제조한다.

[0272] (iv) 화합물 (5)와 화합물(6)의 합성

[0273] 화합물 (4)을 브롬화(bromination)시켜 화합물 (5)를 얻고, 상기 화합물 (5)를 무수 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 -78°C 에서 n-부틸 리튬(n-BuLi)을 천천히 넣은 후 1시간 동안 교반한다. 1시간 후, 무수 디메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF)를 넣은 후 반응시킨다. 반응 후 물을 사용하여 반응을 중지시키고, 다이클로로메탄(DCM)을 사용하여 추출한다. 그 후 10 부피%의 에틸아세테이트(ethyl acetate, EA)와 헥산 용액을 통해 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화합물 (6)를 얻는다.

[0274] (v) 화학식 (1e)로 표현되는 화합물의 합성

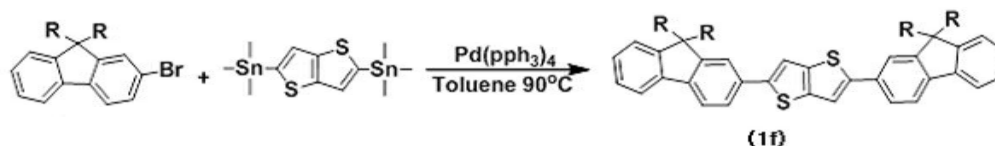
[0275] 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 실온에서 5,5'-(9H-fluorene-2,7-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde)을 반응기에 넣고 에탄올(ethanol), 말로노나이트릴(malononitrile), 피페리딘(piperidine)을 넣고 교반한 후 2시간 반응시킨다.

[0276] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 1c로 표현되는 화합물을 제조한다.

[0277] 비교합성예 3

[0278] 하기 반응식 6에 따라 하기 화학식 (1f)로 표현되는 화합물을 합성한다.

[0279] [반응식 6]



[0280]

[0281] 상기 반응식 6에서, R은 옥틸기이다.

[0282] 비활성 기체(아르곤, Ar) 존재 하에 -5 °C에서 톨루엔 10g을 넣고 교반한다. 2-bromo-9H-fluorene (2eq., 0.24g)과 2,5-bis(trimethylstannyl)thieno[3,2-b]thiophenetrimesyl(trimethylthiophen-2-yl)stannane (1eq., 0.45 g)을 반응기에 넣고 촉매인 팔라듐(테트라키스트리페닐포스핀)(tetrakis(triphenylphosphine)-palladium)를 반응기에 넣고 온도를 올려 90 °C에서 4시간 동안 반응시킨다.

[0283] 그런 다음, 다이클로로메탄(dichloromethane, DCM)을 사용하여 추출하고, 헥산과 다이클로로메탄의 부피비를 2:1로 한 전개용매를 이용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 화학식 (1f)로 표현되는 화합물을 제조한다.

[0285] 광흡수 특성

[0286] 합성에 1에 따른 화학식 (1a)로 표현되는 화합물 0.44 mg을 50 mL의 클로로포름에 용해시키고 비교합성에 1에 따른 화학식 (1d)로 표현되는 화합물 1.37 mg을 96 mL의 클로로포름에 용해시켜 얻은 용액의 흡광 특성은 Cary 5000 UV spectroscopy (Varian 사 제조)를 사용하여 자외선-가시광선(UV-Vis)을 조사하여 평가한다. 그 결과를 각각 도 6과 도 7에 도시한다. 도 6을 참고하면 합성에 1에 따른 화학식 (1a)로 표현되는 화합물은 318 nm에서 좁고 강한 흡수 특성을 보이고 도 7을 참고하면 비교합성에 1에 따른 화학식 (1d)로 표현되는 화합물은 398 nm와 421 nm에서 분리된 두 개의 흡수 피크를 보였고 도 6에 비하여 브로드한 흡수 피크를 보였다. 또한 도 6과 도 7의 그래프에서 광흡수 시작점의 외삽법을 통하여 합성에 1에 따른 화학식 (1a)로 표현되는 화합물과 비교합성에 1에 따른 화학식 (1d)로 표현되는 화합물의 에너지 밴드갭이 각각 3.68 eV와 2.80 eV를 가지는 것으로 계산되었다. 그 결과를 하기 표 1에 기재한다.

[0287] 전기적 특성

[0288] 합성에 1에 따른 화학식 (1a)로 표현되는 화합물과 비교합성에 1에 따른 화학식 (1d)로 표현되는 화합물의 LUMO 에너지 준위와 HOMO 에너지 준위를 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 통하여 측정한다. 작업 전극으로 유리상 탄소(glassy carbon) 전극을, 상대 전극으로는 백금 전극 그리고 기준 전극으로 0.1M 농도로 부틸테트라암모늄 헥사플루오로포스포네이트(n-butyltetraammonium hexafluorophosphate, n-Bu₄NPF₆)가 녹아있는 시안화 메틸 수용액에 0.01M 농도의 질산은과 시안화 메틸 수용액이 함유된 은/은이온(Ag/Ag⁺) 전극을 이용하고, 부틸테트라암모늄 헥사플루오로포스포네이트를 0.1M 농도로 클로로포름에 녹여서 용액을 준비한다. 변압조건은 0.1V/s로 실험을 진행하고, 실험의 오차를 줄이기 위해 기준물질로 페로센(ferrocene)을 사용한다. 실험을 통해 구해진 결과는 하기 표 1에 기재한다.

표 1

[0289]

	자외선 분광법		순환전압 전류법		
	$\lambda_{\max}$ (nm)	E_g (eV)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	에너지 밴드갭(eV)
합성에 1 화학식 (1a)	318	3.68	-7.16	-3.50	3.66
비교합성에 1 화학식 (1d)	398, 421	2.80	-6.42	-3.62	2.8

[0291] 표 1을 참조하면, 합성예 1에 따른 화학식 (1a)의 화합물은 HOMO 값이 높고 밴드갭이 크므로 흡수파장 선택성이 우수함을 알 수 있다. 이에 비하여 비교합성예 1에 따른 화학식 (1d)의 화합물은 밴드갭이 낮아 흡수파장의 폭이 넓어지고 브로드함을 알 수 있다.

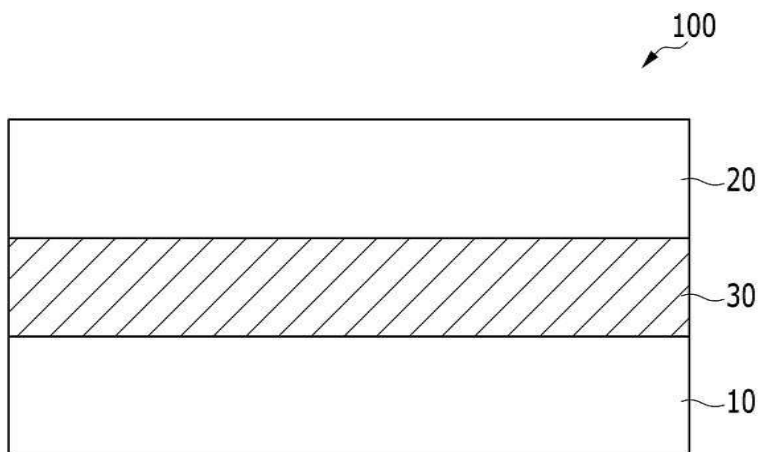
[0292] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

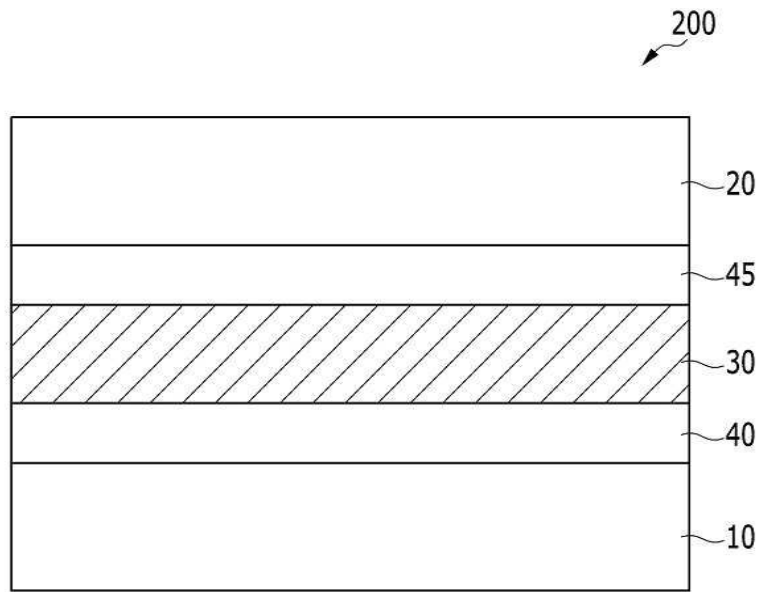
[0294] 10: 제1 전극 20: 제2 전극
30: 활성층 40, 45: 전하 보조층
100, 200: 유기 광전 소자 300, 400, 500: 유기 CMOS 이미지 센서
310: 반도체 기판 70G: 녹색 필터
70B: 청색 필터 70R: 적색 필터
70: 색 필터 층 85: 관통구
60: 하부 절연층 80: 상부 절연층
50(50G, 50B, 50R): 광 감지 소자 55: 전하 저장소

도면

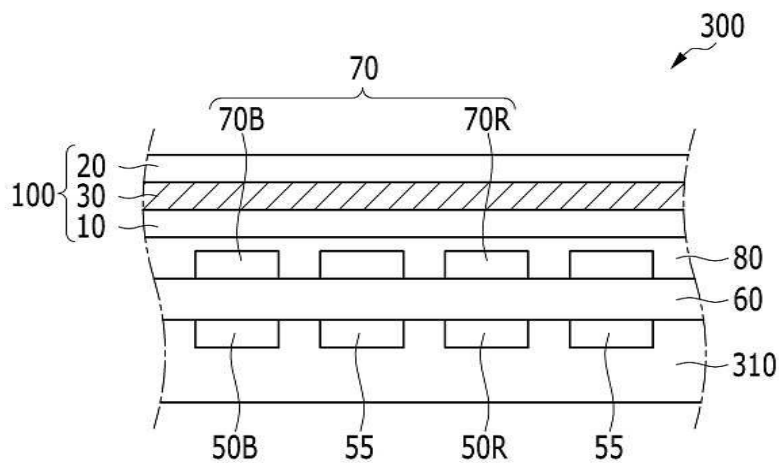
도면1



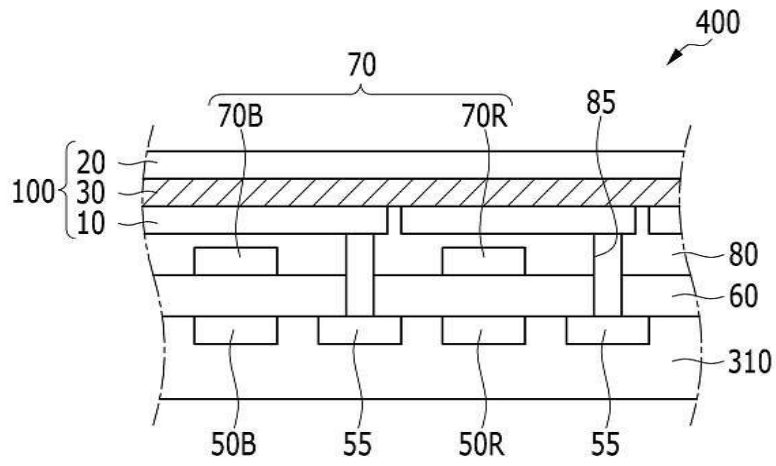
도면2



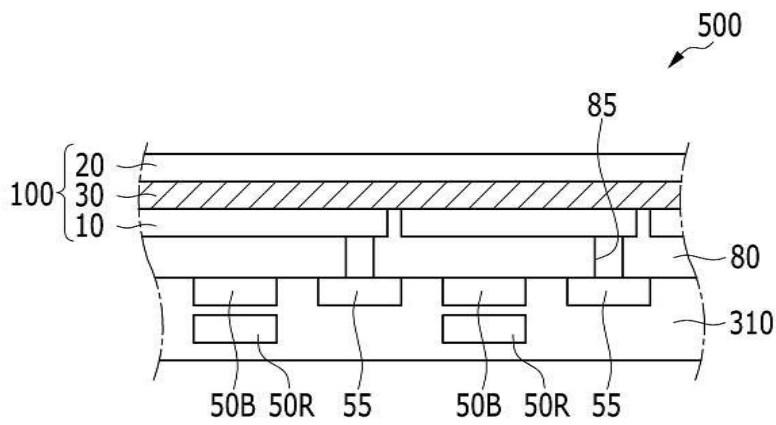
도면3



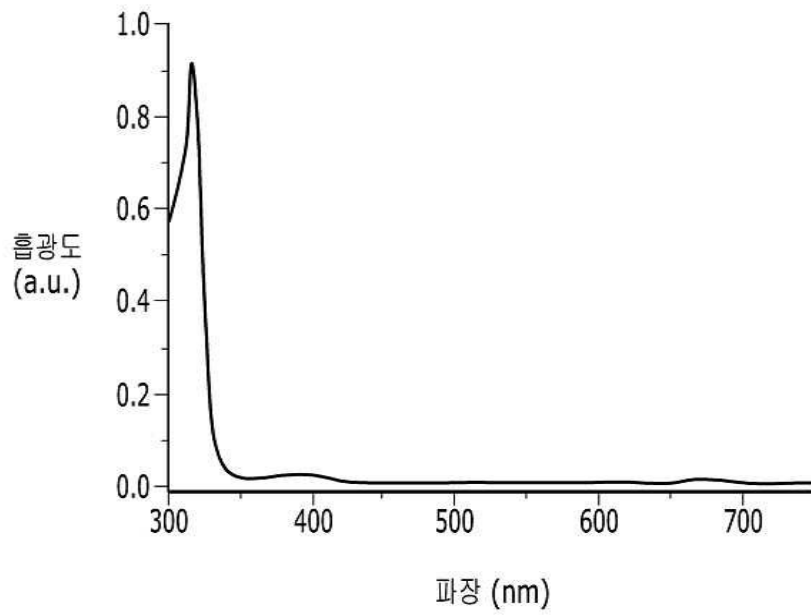
도면4



도면5



도면6



도면7

