



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월13일

(11) 등록번호 10-1482512

(24) 등록일자 2015년01월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/54 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7012297
 (22) 출원일자(국제) 2007년11월12일
 심사청구일자 2012년08월02일
 (85) 번역문제출일자 2009년06월12일
 (65) 공개번호 10-2009-0106472
 (43) 공개일자 2009년10월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/062210
 (87) 국제공개번호 WO 2008/058929
 국제공개일자 2008년05월22일
 (30) 우선권주장
 10 2006 053 644.4 2006년11월14일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050097670 A
US7119957 A

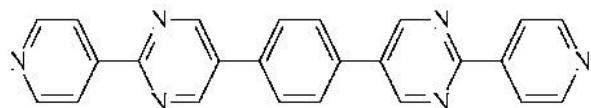
전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박성웅

(54) 발명의 명칭 신규한 고 전도성 유기 전하 캐리어 수송 물질

(57) 요약

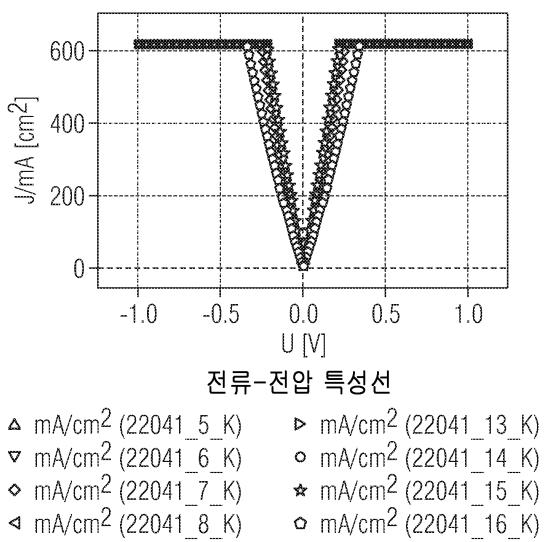
본 발명은 유기 반도체 물질에 관한 것으로, 특히, 유기 전자 공학에서 반도체 물질로서 사용될 수 있는 물질에 관한 것이다. 상기 물질의 성분은 이하 구조, 즉

**BPyPyP**

(I)

식(I)을 가진 복소환 모 화합물들로 이루어진 올리고페닐렌을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
크라우세, 랄프
독일, 1/313, 01217 드레스덴, 액커만슈트라쎄.

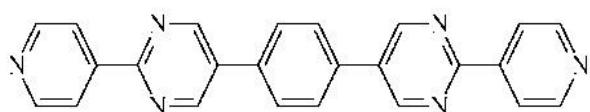
슈미드, 커터
독일, 91334 험호펜, 란게 슈트라쎄 13

특허청구의 범위

청구항 1

전자들 및 정공들을 균일하고 양호하게 수송할 수 있는 유기 전하 캐리어 수송 물질에 있어서,
도핑되지 않은 물질의 150 nm 두께의 층에서 0.25 V일 때 측정 가능한 전류 밀도가 0.5 A/cm² 이상으로
얻어지고,

상기 유기 전하 캐리어 수송 물질은 이하 구조:



BPyPyP

의 복소환 모(母) 화합물들로 이루어진 올리고페닐렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 전하 캐리어 수송 물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유기 전하 캐리어 수송 물질은 박막으로서 투명한 것을 특징으로 하는 유기 전하 캐리어 수송 물질.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 유기 전하 캐리어 수송 물질은 혼합물로서 제공되는 것을 특징으로 하는 유기 전하 캐리어 수송 물질.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 유기 전하 캐리어 수송 물질은 n형- 또는 p형-도핑되어 제공되는 것을 특징으로 하는 유기 전하 캐리어 수송 물질.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 따른 유기 전하 캐리어 수송 물질계의 반도체층 및 도전층 중 적어도 하나를 포함하는 유기 전자 소자.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 물질에 관한 것으로, 특히, 유기 전자 공학에서 반도체 물질 또는 도체 물질로서 사용될 수 있는 물질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 반도체 물질들은 정공- 및 전자 수송 물질들로 나누어진다. 이러한 물질들은 예컨대 유기 발광 다이오드들(OLEDs), 유기 전계 효과 트랜지스터들(OFETs) 및/또는 유기 태양 전지들과 같은 유기 전자 소자들을 제조하기 위해 필요하다.

[0003] 정공 수송 물질들의 측면에서, 최근 15년간 매우 효율적이고 안정적인 구조들이 개발되었고, 상기 구조들은 응용에 따라 서로 다른 정공 주입 특성을 포함하여 제공되며, 정공을 수송하는 산화 상태에서 안정적인 라디칼 양이온들을 형성한다.

[0004] 전자 수송 물질들의 측면에서, 유기 전자 공학을 위한 전자 수송 물질들의 높은 조건을 충족하는 대표 제품은 이제까지 매우 적을 뿐이다. 현재, 양호한 전자 전도체(electron conductor)로는 폐난트롤린의 유도체(BCP, BPhen) 및 옥사디아졸(oxadiazol)의 유도체가 있다. 상기 소자가 동작할 때 형성되는 라디칼 음이온 종류는 복소환 구조들에 기하학적 변화를 야기하여, 공액(conjugation)이 끊김에 따라, 전자 수송 특성이 낮아진다.

[0005] 공지되어 있는 물질들은 전자 주입의 대역폭뿐만 아니라 전자를 수송하는 환원 상태에서의 안정성도 부족하여, 특히, 라디칼 음이온들이 더 오랜 시간에 걸쳐 비가역적으로 형성될 수 있다.

[0006] 일반적으로, 상기 물질들의 반도체 특성은 도핑에 의해 얻어지는데, 기본 물질들만으로는 결코 전도성이 충분하지 않기 때문이다.

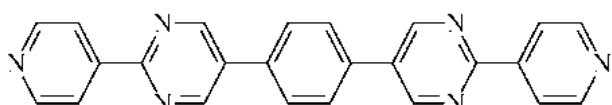
발명의 상세한 설명

[0007] 따라서 본 발명의 과제는, 공지되어 있는 물질들에 비해 전자 주입의 대역폭 및 전자 수송 환원 상태에서의 안정성이 개선된 유기 전자 수송 물질을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 과제는, 더 오랜 시간에 걸쳐 라디칼 음이온들이 가역적으로 형성될 수 있는 물질을 제공하는 것이다.

[0008] 상기 과제의 해결을 위해, 더 큰 주입 대역폭 및 특히, 안정성이 높은 가역적 라디칼 음이온들의 형성 능력을 특징으로 하는 효율적인 전자 전도체를 개발하였다.

[0009] 본 발명의 주제는 전자 및 정공을 균일하고 양호하게 수송할 수 있는 유기 전하 캐리어 수송 물질이며, 이 때 도핑되지 않은 물질의 150 nm 두께의 층에서 이미 0.25 V일 때 계측 가능한 전류 밀도는 0.5 A/cm² 이상으로 얻어진다.

[0010] 본 발명의 주제는 유기 반도체 물질이며, 상기 반도체 물질은 이하 구조를 가지는 복소환 모 화합물들(parent compounds)로 이루어진 올리고페닐렌을 포함한다:



BPYPyP

[0011]

[0012] 본래적 의미의 유기성이면서 탄소, 질소 및 수소만을 포함하는 올리고페닐렌의 상기 표시된 구조의 BPYPyP-물질은 이제까지 더 큰 자릿수(order of magnitude)만큼 도달하지 못한 전도성과 함께 순수한 유기 물질들(즉 C, H 및 N만을 포함하는 구조들)에 있어 이례적인 특성을 보여주는데, 여기서 전자들 및 정공들이 균일하게 수송된다.

[0013] 특히, 150 nm 두께의 층의 경우, 이미 0.25 V에서 양 및 음의 방향으로 0.6 A/cm²의 전류 밀도가 얻어진다.

[0014] 이 때, 더욱 유리한 실시예에 따르면, 상기 층은 투명하고, 더욱 바람직하게는, 전체 가시적 스펙트럼 영역에서 투명하다.

[0015] 여기서 도핑되지 않은 물질에서 얻어지는 전류 밀도는 이제까지 소위 도핑된 체계에 의해서만 얻어진 전류 밀도에 상응한다.

[0016] 이 때, 도핑을 위한 고 비용의 공정 단계들 외에, 도핑 물질들이 도핑에 의해 통상적으로 전하-이동-복합물(charge-transfer-complex)을 형성하고, 가시적 스펙트럼의 장파 영역에서 흡수적 역할을 하며, 즉 투명하지 않는다는 단점이 있다. 본 발명에 따르면, 상기 두 개의 단점들은 상기 단일 성분인 BPYPyP를 물질에 사용함으로써 극복된다.

[0017] 따라서, n형-도핑된 전자 수송 행렬 대신 직접적으로, 상기 BPYPyP-물질이 유기 전자 소자에서 캐소드로부터의 전자 주입을 개선하기 위해 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 유리한 실시예에 따르면, BPYPyP 물질은 n형-도핑 물질 또는 N형-도핑제와의 동시 증발을 통해 전도성이 더욱 높은 층으로서 증착된다.

[0019] BPYPyP 물질은 우수한 전자 수송체이므로, 모든 유기 전자 소자들 및 배열들에서 그러한 기능으로 사용된다.

[0020] 그러므로 상기 물질은 OLED 배열에서도 마찬가지로 2극성 행렬로서 단독으로 그리고 임의의 이미터 물질들(emitter materials)을 위한 임의적 혼합물들(blends)로 사용될 수 있다.

[0021] 다른 한편으로는, 상기 물질 및 상기 물질과의 혼합물들로 투명 전극들이 임의의 기판들상에 생성될 수 있고, 상기 전극들은 애노드 및/또는 캐소드 기능을 가진다.

[0022] 우수한 전류 수송은 증발 공정에 의해 분자의 자기 조직화 배열 증착으로 이루어지는 것으로 보인다.

[0023] 이하, 본 발명은 3개의 도면들에 의거하여 더욱 상세하게 설명된다.

실 시 예

[0027] 유기 전자 소자의 전형적 구조체는 기판, 하부 전극, 반도체 유기층 및 상부 애노드를 포함한다. 도면들에 포함된 측정 데이터들은 상기에 상응하는 구조체를 이용하여 얻었다. 도시된 예시에는, 유리로 이루어진 기판, 인듐-주석-산화물(ITO)로 이루어진 하부 전극, BPYPyP로 이루어진 150 nm 두께의 반도체 유기층 및 100 nm 두께의 알루미늄 층으로 된 상부의 제2 전극이 포함된다.

[0028] 비스-2-(4-페리딜)-페리미드-5-일-1,4-페닐렌의 제조

[0029] 1) 4-페리딘카르복스아미딘 하이드로클로라이드 **1**

[0030] 500 ml 플라스크에 4-시아노페리딘(50.0 g, 470 mmol, 1 당량)을 나트륨 메탄올레이트(3.0 g, 53 mmol, 0.11 당량)와 함께 약 230 ml의 건조 메탄올에서 1시간 반 동안 상온에서 교반한다. 염화 암모늄(27.7 g, 52 mmol, 1.1 당량)을 백색 혼탁액에 넣고, 적어도 24시간 동안 계속 교반한다. 미세하게 나누어진 양호한 백색 침전물을 흡인하고, 모액(mother liquor)을 건조될 때까지 회전 증발 장치에서 농축한다. 필터 케이크는 상기 모액으로부터의 잔여물과 함께 화합하여, 물로 재결정시킨다. 상기 흡인 및 에테르를 이용한 세척 이후, 상기 생성물을 진공 상태의 상온에서 건조시킨다.

[0031] 산출물: 70.5 g (95% d.Th.), 백색 결정, $M = 157.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 녹는점: 250°C

[0032] 2) 비스(1,4-페닐렌)-2-(3-디메틸아미노-2-프로펜-디메틸이미늄)-디-페클로레이트 **2**

[0033] 온도계, 적하 칼대기, 및 안착형 건조 파이프를 구비한 환류 냉각관을 포함하는 1000 ml 3구 플라스크(three-necked flask)에 DMF(200 ml, 2.5 mol, 30 당량)를 담고, 열음/염-냉각 혼합을 이용하여 약 0°C로 냉각시킨다. 교반을 하면서 천천히 포스포르옥시염화물(46 ml, 0.5 mol, 6 당량)을 적하하고, 이 때 온도는 0°C를 초과하지 않도록 한다. 10분을 교반하고, 반응 혼합을 위해 1,4-페닐렌이조산(phenylene diacetic acid)(16.3 g, 0.08 mol, 1 당량)을 넣는다. 이어서, 상기 용액을 6시간 동안 90°C로 가열하고, 냉각하여, 1 kg 열음 위에 냇는다. 상기 생성물의 침전을 위해, 약간의 물에 용해시킨 나트륨 과염소산염(30.8 g, 0.25 mol, 3 당량)을 교반을 하면서 수용액에 넣는다. 침전물을 흡인하여, 메탄올/에테르 및 순수한 에테르를 이용하여 세척하고, 진공 상태에서 건조시킨다.

[0034] 산출물: 31.5 g (71% d.Th.), 백색 결정 $M = 527.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 녹는점: 292-296°C

[0035] 3) 비스-2-(4-페리딜)-페리미드-5-일-1,4-페닐렌

[0036] 250 ml의 플라스크에 4-페리딘카르복스아미딘 하이드로클로라이드 **1**(5.5 g, 35 mmol, 2.2 당량)을 페닐렌 비스 빈아미디늄염 **2**(8.3 g, 18 mmol, 1 당량)과 함께 페리딘에서 8시간동안 상온에서 가열한다. 생성되는 황갈색 침전물을 흡인하여, 메탄올, 메탄올/에테르 및 순수한 에테르를 이용하여 세척하고, 진공 상태의 상온에서 건조시킨다. 재결정화는 DMSO로 수행할 수 있다.

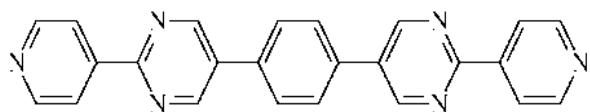
[0037] 이후, 생성물을 320°C에서 승화시킨다.

[0038] 산출물: 4.5 g (74% d.Th.), 연한 황색의 바늘형 결정 M= $388.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 녹는점: >310°C; DC: 실리카겔/THF, R_f=0.81

[0039] 분석법: ¹H-NMR,

¹ H-NMR 3 [D]TFA		a'+b')9.42(s, 8H) e')9.98(s, 4H) h')8.44(s, 4H)
-----------------------------------	--	---

[0041] 본 발명은 유기 반도체 물질에 관한 것으로, 특히, 유기 전자 공학에서 반도체 물질 또는 도체 물질로서 사용될 수 있는 물질에 관한 것이다. 이 때, 상기 물질의 성분은 이하 구조의 복소환 모 화합물들로 이루어진 올리고 페닐렌을 포함한다:



BPyPyp

[0042]

도면의 간단한 설명

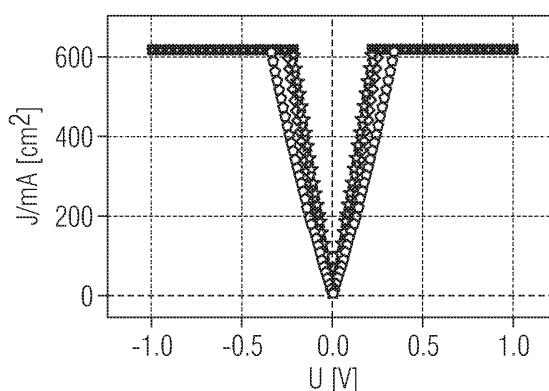
[0024] 도 1은 물질의 전도성이 양과 음의 전계(voltage field)에서 어떻게 나타나는지를 도출하는 전류-전압-특성선을 도시한다.

[0025] 도 2는 UV/VIS-스펙트럼에서 물질의 투명도를 도시한다.

[0026] 도 3은 화합물의 광 발광(photoluminescence) 스펙트럼을 도시한다.

도면

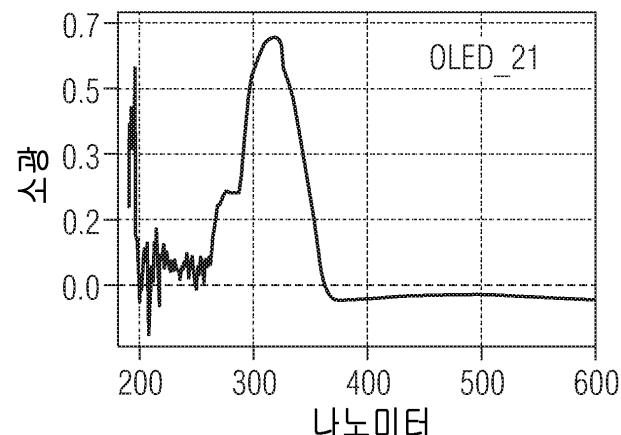
도면1



전류-전압 특성선

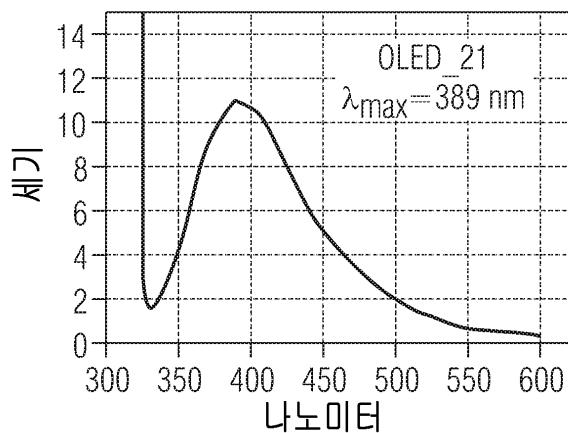
- △ mA/cm² (22041_5_K)
- ▽ mA/cm² (22041_6_K)
- ◊ mA/cm² (22041_7_K)
- ◀ mA/cm² (22041_8_K)
- ▶ mA/cm² (22041_13_K)
- mA/cm² (22041_14_K)
- ★ mA/cm² (22041_15_K)
- ◇ mA/cm² (22041_16_K)

도면2



THF $\lambda_{\text{max}}=317 \text{ nm}$ 에서 UV/Vis-스펙트럼

도면3



THF $\lambda_E=389 \text{ nm}$ 에서 PL-스펙트럼