



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086078
(43) 공개일자 2017년07월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 321/10 (2006.01) C07C 309/43 (2006.01)
C08K 5/02 (2006.01) C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08K 5/37 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 321/10 (2013.01)
C07C 309/43 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016661
(22) 출원일자(국제) 2015년11월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/076868
(87) 국제공개번호 WO 2016/079144
국제공개일자 2016년05월26일
(30) 우선권주장
14193716.9 2014년11월18일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
헤레우스 도이칠란트 게엠베하 운트 코. 카게
독일연방공화국, 63450 하나우, 헤레우스슈트라쎄 12-14
- (72) 발명자
러베니치, 윌프리드
독일, 51469 베르기슈 글라트바흐, 고니스버거 스트라쎄 61
카우쉬-버지, 니나
독일, 51467 베르기슈 글라트바흐, 일렌펠더 베그 38에이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

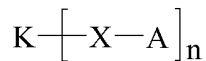
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 전도성 고분자의 분산을 위한 기능성 첨가제로서 불소화 방향족 소분자

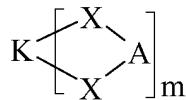
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 Ia 및 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물에 관한 것으로:

[화학식 Ia]



[화학식 Ib]



여기서, K는 적어도 하나의 수소 원자가 술폰산기, 황산기, 암모늄기 및 지방족기로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고; X는 C-C 결합, O, S, SO₂ 및 NR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, R'는 수소 또는 지방족 또는 방향족기를 나타내고; A는 불소화 또는 과불소화 방향족기를 나타내며; n은 2 내지 6의 정수를 나타내고; m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다. 본 발명은 또한 이 화합물을 포함하는 조성물, 이 조성물을 사용하는 전도성 층의 제조 공정, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전도성 층, 이 전도성 층을 포함하는 전자 부품 및 본 발명에 따른 화합물을 OLED의 정공-주입 층 또는 유기 태양 전지에 첨가제로 사용하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/02 (2013.01)

C08K 5/06 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/37 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

H01L 51/0037 (2013.01)

H01L 51/0052 (2013.01)

(72) 발명자

포노마렌코, 세르게이 아나톨리에비치

러시아, 107589, 모스카우, 크라스노야르스카야 스트리트 17-199

엘슈너, 안드레아스

독일, 45468 물헤임, 스테일러 베그 14디

코노네비치, 유리 엔.

러시아, 127051, 모스카우, 리크호브 페르. 5-1-11/12

테레첸코, 알렉세이 에스.

러시아, 141304, 모스카우, 세르기예프 포사드, 보로베브스카야 스트리트 3에이 - 16

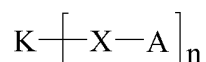
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 Ia 및 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물:

[화학식 Ia]



[화학식 Ib]



여기서,

K는 적어도 하나의 수소 원자가 술폰산기, 황산기, 암모늄기 및 지방족기로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며;

X는 C-C 결합, O, S, SO₂ 및 NR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, R'는 수소 또는 지방족 또는 방향족기를 나타내고;

A는 불소화 또는 과불소화 방향족기를 나타내며;

n은 2 내지 6의 정수를 나타내고;

m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 작용기는,

i) -SO₃M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

ii) -OSO₃M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

iii) -CO₂M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

iv) -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₃H₇)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, 및 -N(C₅H₁₁)₄⁺로 이루어진 군으로부터 선택된 암모늄기, 및

v) -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃ 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

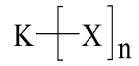
R'는 -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ 및 -C₄H₉로 이루어진 군으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 4

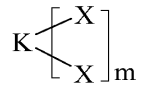
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 단환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

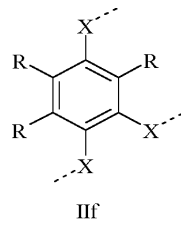
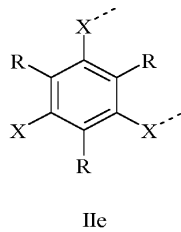
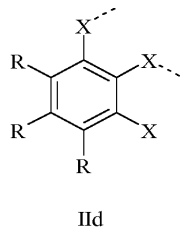
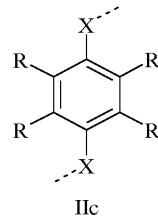
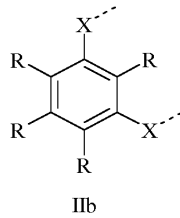
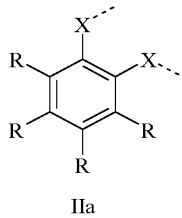
[화학식 Ia']

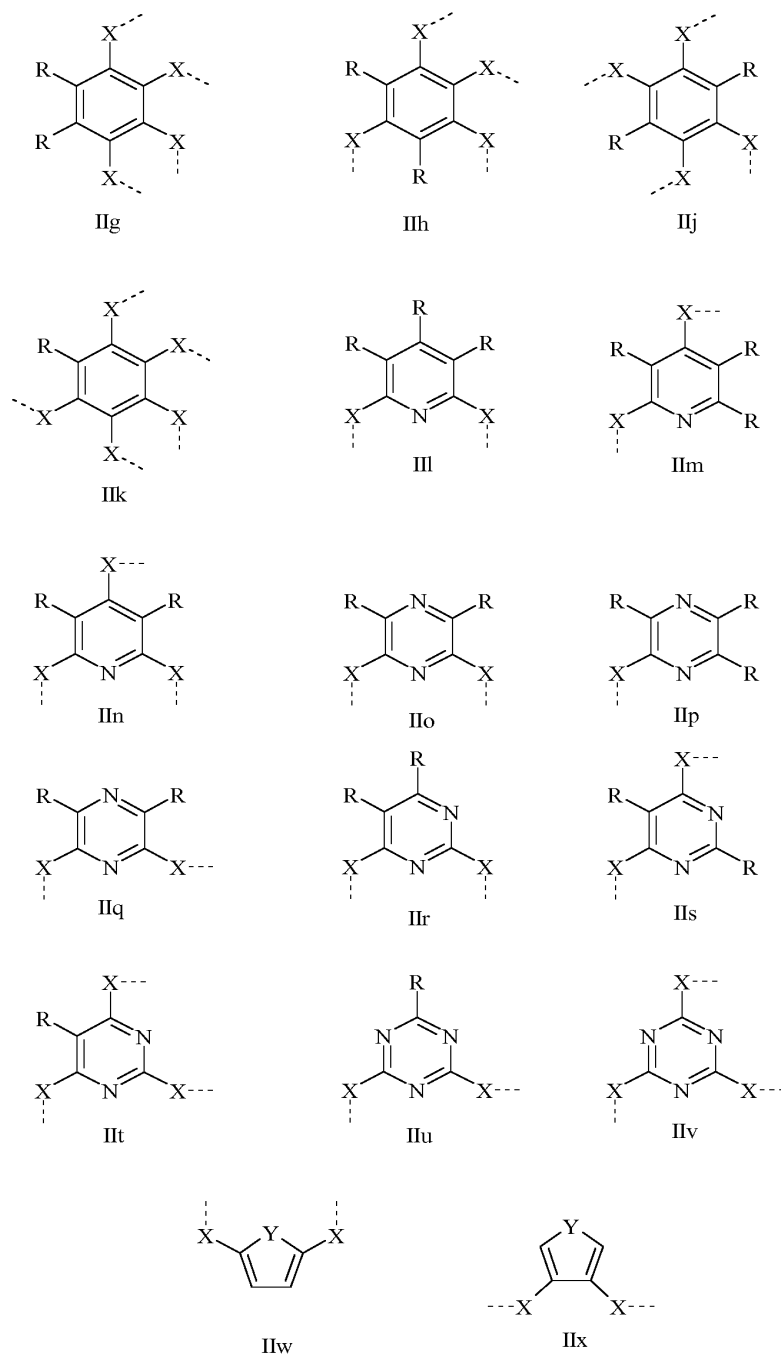


[화학식 Ib']



(단환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIa 내지 IIk로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (단환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 III 내지 IIIx로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:





여기서,

- Y는 S, O 또는 NR"를 나타내고, 여기서 R"는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족기를 나타내며,

- R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및

여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

X는 O를 나타내고, 개체 K에 대하여 치환기 R에 대한 하기 조합이 충족되는, 화합물:

$n = 2$, 및

$R = 1 \times -SO_3M$ 및 $3 \times H$ 또는 $R = 2 \times -SO_3M$ 및 $2 \times H$,

또는

$n = 3$, 및

$R = 3 \times H$ 또는 $R = 3 \times -SO_3M$,

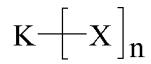
여기서, M은 청구항 2에서 정의된 바와 같다.

청구항 6

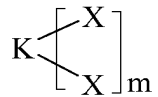
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 2이고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

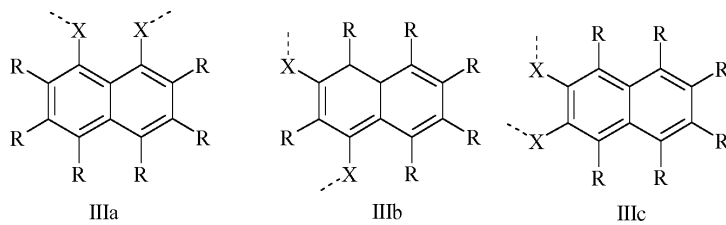
[화학식 Ia']

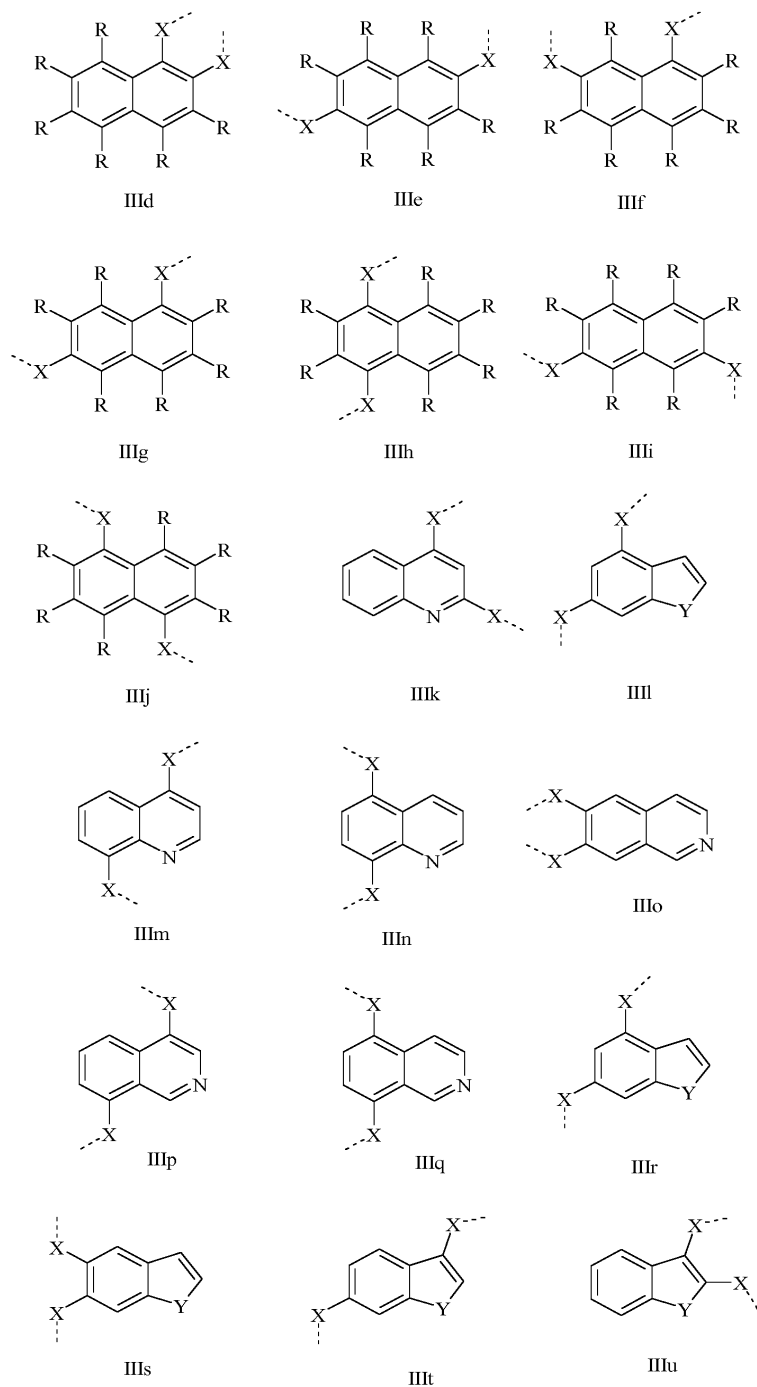


[화학식 Ib']



(쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIIa 내지 IIIj로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 IIIk 내지 IIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:





여기서,

- Y는 S, O 또는 NR"를 나타내고, 여기서 R"는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족기를 나타내며,

- R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및

여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

X는 O를 나타내고, 개체 K에 대하여 치환기 R에 대한 하기 조합이 충족되는, 화합물:

$R = 2 \times -SO_3M$ 및 $4 \times H$,

또는

$R = 3 \times -SO_3M$ 및 $3 \times H$,

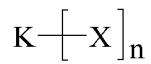
여기서, M은 청구항 2에서 정의된 바와 같다.

청구항 8

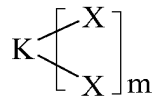
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 3을 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

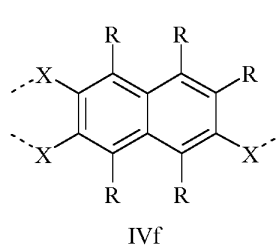
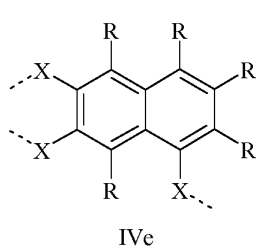
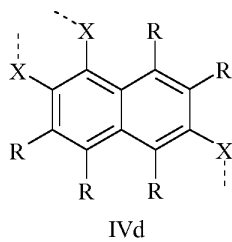
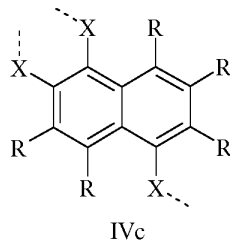
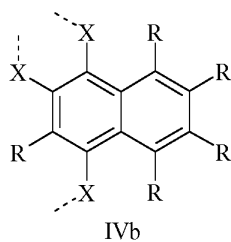
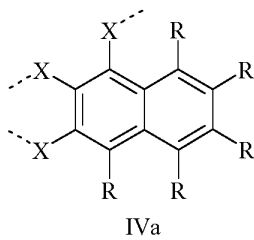
[화학식 Ia']

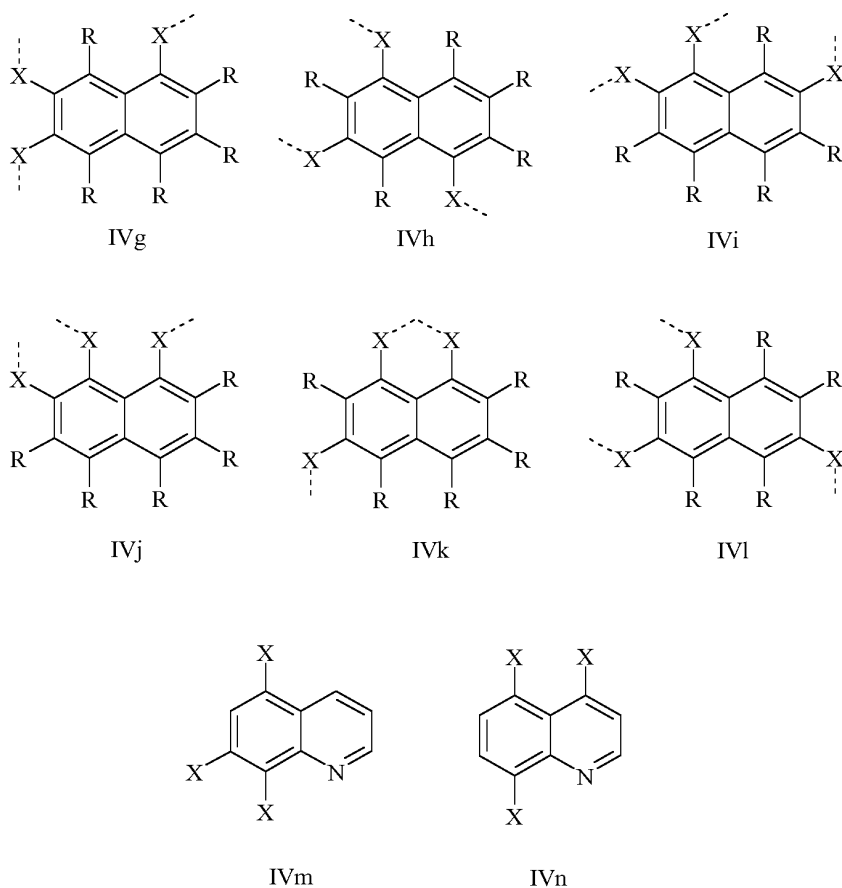


[화학식 Ib']



(쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IVa 내지 IVf로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 IVm 및 IVn으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:





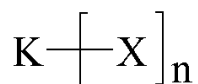
여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 9

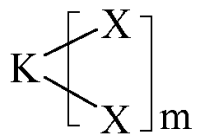
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 4를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

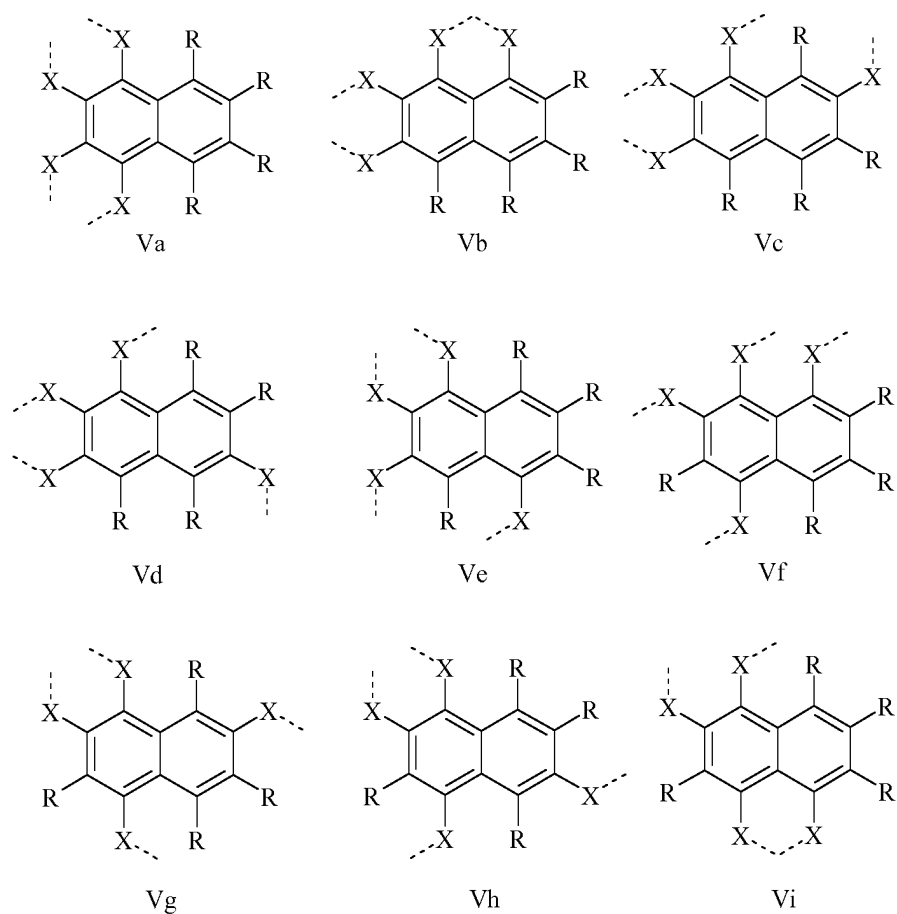
[화학식 Ia']



[화학식 Ib']



화학식 Va 내지 Vi로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:



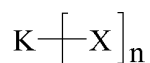
여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 10

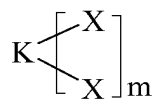
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 쌍환식 방향족 또는 헥테로방향족기를 나타내며, n은 5이고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

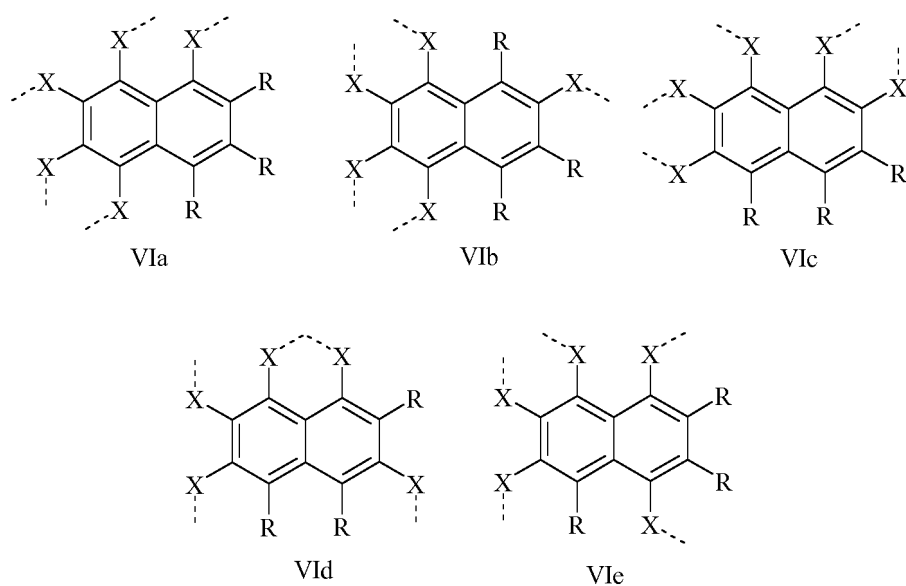
[화학식 Ia']



[화학식 Ib']



화학식 VIa 내지 VIe로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:



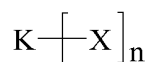
여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 11

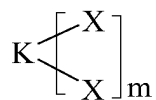
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 6을 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

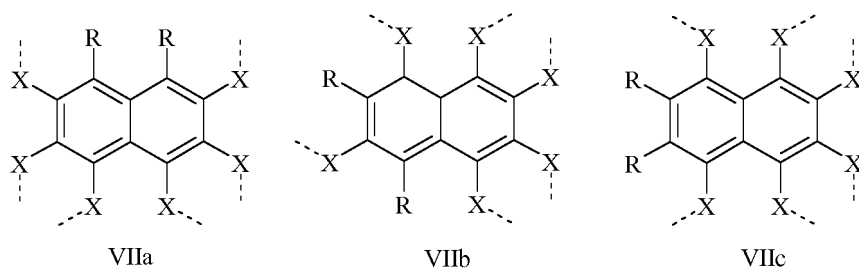
[화학식 Ia']

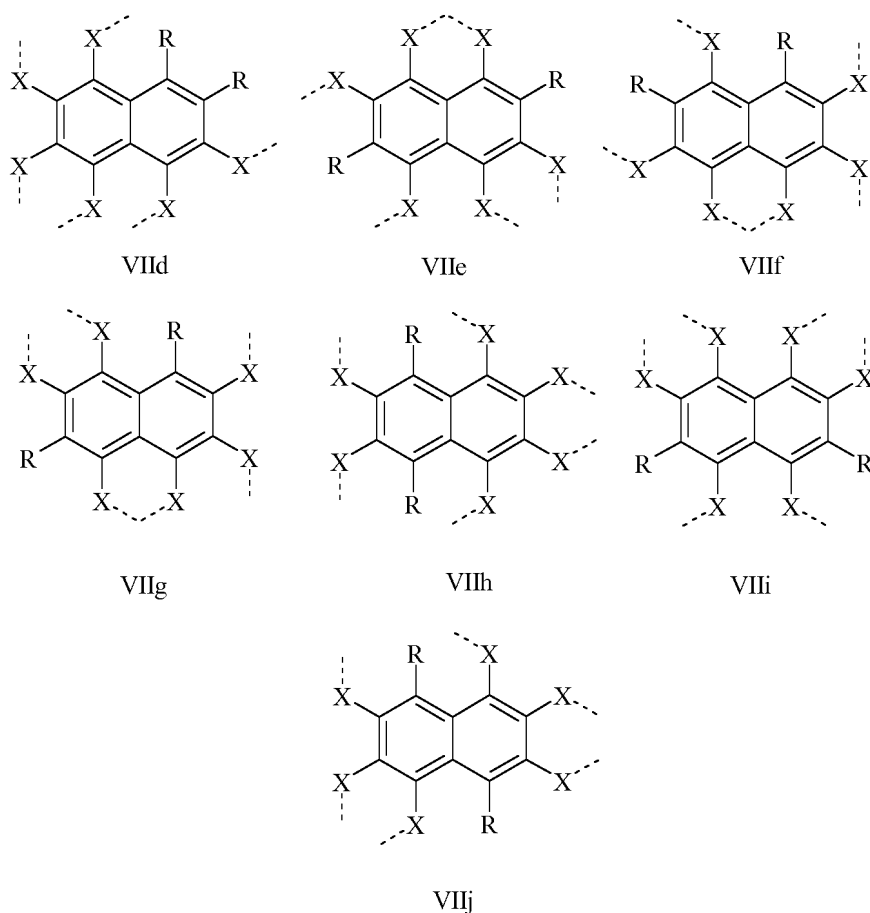


[화학식 Ib']



화학식 VIIa 내지 VIIj로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:





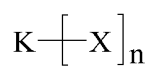
여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

청구항 12

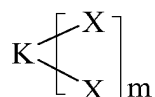
청구항 1 내지 3중 어느 한 항에 있어서,

K는 삼환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

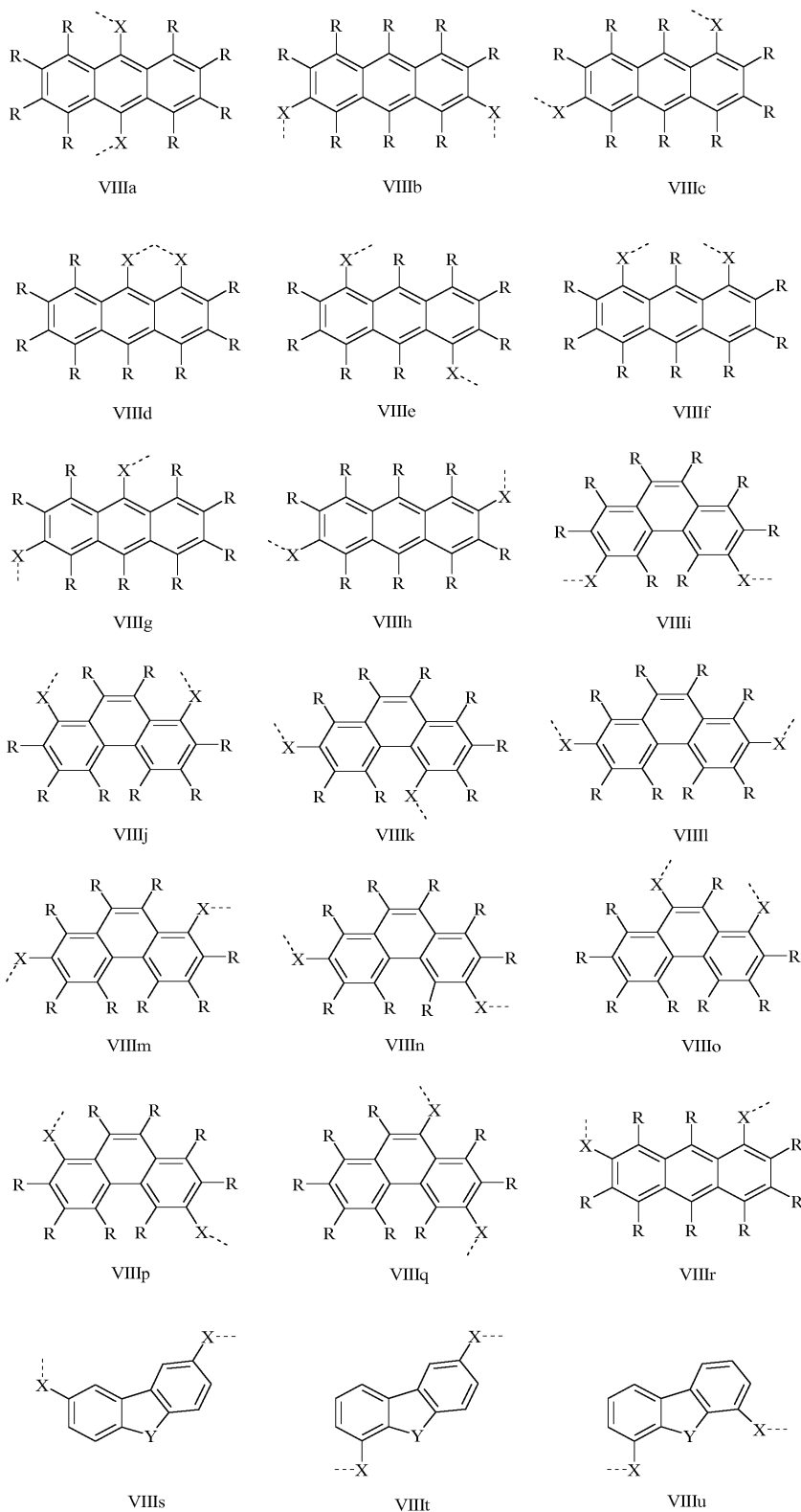
[화학식 Ia']



[화학식 Ib']



(삼환식 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIIIa 내지 VIIIr로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (삼환식 헤테로 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIII 내지 VIIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:

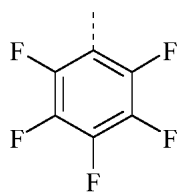


여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타내는, 화합물.

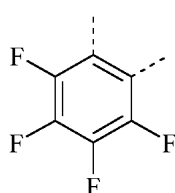
청구항 13

청구항 1 내지 12중 어느 한 항에 있어서,

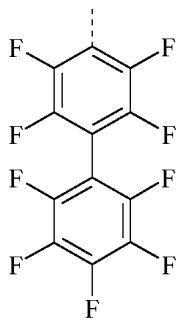
A는 화학식 IXa 내지 IXo로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는, 화합물:



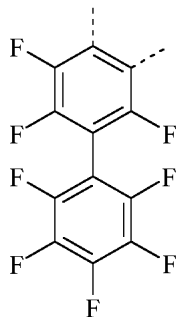
IXa



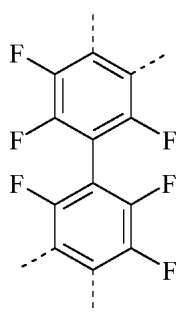
IXb



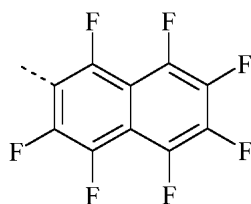
IXc



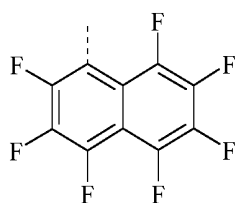
IXd



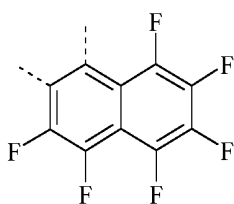
IXe



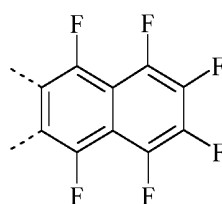
IXf



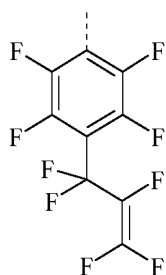
IXg



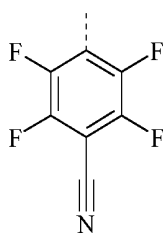
IXh



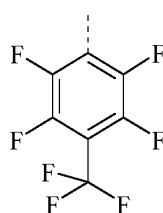
IXi



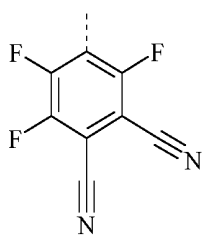
IXj



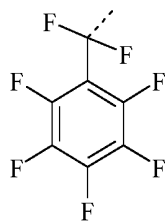
IXk



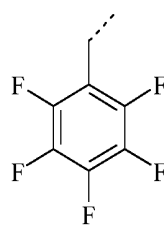
IXl



IXm



IXn



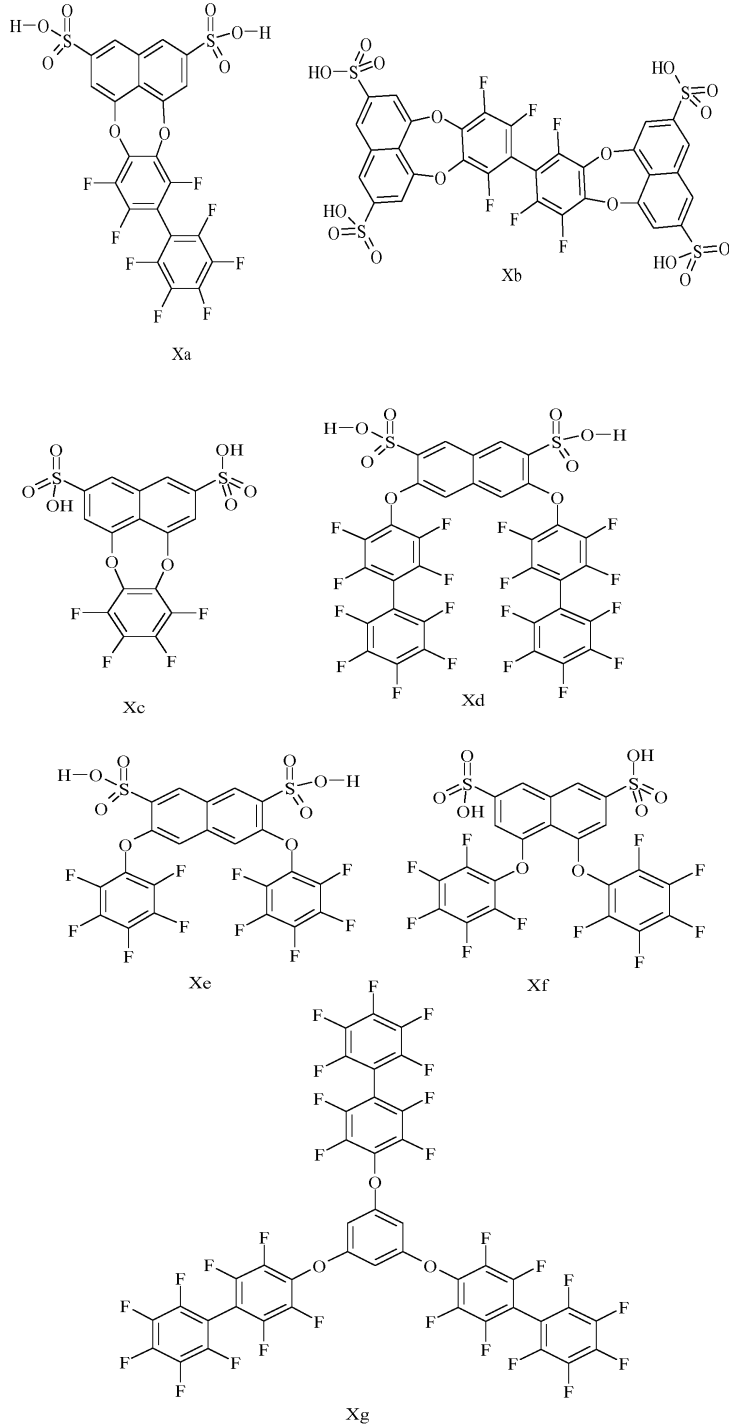
IXo

여기서, 점선은 X에 대한 결합을 나타낸다.

청구항 14

청구항 1 내지 13중 어느 한 항에 있어서,

상기 화합물은 화학식 Xa 내지 Xg 또는 이의 상응하는 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는, 화합물:



청구항 15

I) 적어도 하나의 전도성 고분자,

II) 하나 이상의 용매 및

III) 청구항 1 내지 14중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 전도성 고분자 I)는 폴리티오펜을 포함하는, 조성물.

청구항 17

청구항 15 또는 16에 있어서,

상기 용매 II)는 물; 알코올, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르, 할로겐화 탄화수소, 지방족 니트릴, 지방족 카르복실산, 지방족 카르복실산 아미드 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 용매, 또는 이들 용매의 적어도 둘의 혼합물인, 화합물.

청구항 18

전도성 층의 제조 공정으로, 상기 공정은:

(P1) 기판을 청구항 15 내지 17중 어느 한 항에 따른 조성물로 증착시키는 단계;

또는

기판을 용매 및 청구항 1 내지 14중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 조성물로 먼저 증착시키고, 상기 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 청구항 15 내지 17 중 어느 한 항에 따른 조성물로 또는 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물로 기판을 증착시키는 단계;

또는

기판을 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물로 먼저 증착시키고, 상기 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 청구항 15 내지 17중 어느 한 항에 따른 조성물로 또는 청구항 1 내지 14중 어느 한 항에 따른 화합물 및 용매로 포함하는 조성물로 기판을 증착시키는 단계; 및

(P2) 상기 용매의 적어도 부분 제거 단계를 포함하는, 전도성 층의 제조 공정.

청구항 19

청구항 1 내지 14중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전도성 층.

청구항 20

청구항 18에 따른 공정에 의해 얻을 수 있는 전도성 층을 포함하거나 또는 청구항 19에 따른 전도성 층을 포함하는 전도성 층을 포함하는, 전자 부품.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 전자 부품은 OLED, 디스플레이, 유기 태양 전지, 하이브리드 태양 전지, 전계 효과 트랜지스터 또는 열전 발전기인, 전자 부품.

청구항 22

청구항 1 내지 14중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 화합물을 OLED의 정공-주입 층 또는 유기 태양 전지에 첨가제로 사용하는 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 화합물, 이 화합물을 포함하는 조성물, 이 조성물을 사용하는 전도성 층의 제조 공정, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 전도성 층, 이 전도성 층을 포함하는 전자 부품 및 본 발명에 따른 화합물을 OLED의 정공 주입 층 (hole injection layer)에 첨가제로서 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 전기 전도성 고분자는 발광성 디스플레이에 사용하기 위한 전계발광 (EL) 장치의 개발을 포함하여, 다양한 유기 전자 장치에 사용되어 왔다. 전도성 고분자를 함유하는 유기 발광 다이오드 (OLED)와 같은, EL 장치와 관련하여, 이러한 장치는 일반적으로 다음과 같은 구성을 갖는다:
- [0003] 애노드 (anode)/정공 주입 층/EL 고분자/캐소드 (cathode)
- [0004] 애노드는 통상적으로, 예를 들어, 인듐/주석 산화물 (ITO)과 같은, 반도체성, EL 고분자의 다른 채워진 π -밴드로 정공을 주입할 수 있는 임의의 물질이다. 애노드는 선택적으로 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. EL 고분자는 통상적으로 폴리(파라페닐렌비닐렌) 또는 폴리플루오렌과 같은 공액 반도체성 고분자 (conjugated semiconducting polymer)이다. 캐소드는 통상적으로 반도체성, EL 고분자의 다른 빈 π^* -밴드로 전자를 주입할 수 있는 (예를 들어, Ca 또는 Ba와 같은) 임의의 물질이다.
- [0005] 정공 주입 층 (또한 "버퍼 층 (buffer layer)"이라 함)은 통상적으로 전도성 고분자이고, 애노드로부터 EL 고분자 층으로 정공의 주입을 용이하게 한다. 정공 주입 층으로 사용되는 통상적인 전도성 고분자는 폴리아닐린 (polyaniline) 및 폴리디옥시티오펜 (polydioxithiophenes)을 포함한다. 유기 전자 장치에서 전도성 층을 제조하는데 사용되는 잘 알려진 전도성 고분자는, 또한 "PEDOT/PSS"로 불리는, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)과 폴리스티렌 술폰산의 복합체이다. 그러나, PEDOT/PSS에 기초한, OLED의 정공 주입 층은, 일반적으로 불만족스러운 성능, 특히 비교적 짧은 수명 및 낮은 효율 및 발광 특성을 특징으로 한다.
- [0006] PEDOT/PSS에 기초한 OLED의 정공 주입 층의 성능을 개선하기 위해, 종래 기술은 정공 주입 층을 형성하는데 사용되는 PEDOT/PSS-분산액에 특정 첨가제를 첨가하는 것을 제안한다.
- [0007] 예를 들어, 미국 공개특허 제2005/0209388 A1호는 폴리스티렌 술폰산을 NAFION[®]과 같은 콜로이드-형성 고분자성 산으로 치환하는 것을 제안하는데, 여기서 미국 공개특허 제2005/0209388 A1호의 교시에 따르면, 그 안에 개시된 조성물은 NAFION[®]의 존재하에서 티오펜 단량체를 산화하여 중합시켜 얻어진다. 미국 공개특허 제2004/124504 A1호는 복수의 나노입자를 분산액에 첨가시켜 PEDOT/PSS에 기초한 정공 주입 층을 갖는 OLED의 성능을 개선하는 것을 제안한다. 미국 공개특허 제2004/124504 A1호에 개시된 적합한 나노입자는 NAFION[®]과 같은 퍼플루오르에틸렌 술폰레이트이다. 그러나, OLED의 정공 주입 층에서 첨가제로서 NAFION[®]을 사용하는 것은, 이들 불소화 술폰산 고분자 (fluorinated sulfonic acid polymers)가 고가이고, 물에 용해되지 않으며 (이들은 단지 콜로이드를 형성함) 및 유기 용매에 불용성인 단점을 갖는다. 이들 단점들은 특히 고농도에서 전도성 고분자 분산액과 이들의 용화성 (compatibility)을 제한한다.
- [0008] WO 2009/096352 A1은 특정 저 분자량 불소화 술폰산 및 폴리아닐린과 같은 전도성 고분자를 포함하는 "전하 수송 바니시 (charge transport varnish)"를 개시한다. 이 바니시는 박막으로 적용되는 경우 OLED 성능 (즉, 저-전압 구동 및 발광 효율)에 이로운 효과를 가질 수 있다. 불소화 술폰산은 물 및 DMF와 같은 고급 극성 유기 용매에 용해된다. 이들 물질의 일반적인 적용가능성은, 특히 PEDOT/PSS와 조합하여 사용되는 경우, 기재된 저 분자량 불소화 술폰산의 이로운 효과를 나타내지 않는다. 게다가, 물 이외의 용매에서 WO 2009/096352 A1에 개시된 불소화 술폰산의 용해도는 낮다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은 유기 전자 장치, 특히 정공 주입 층이 PEDOT/PSS와 같은 전도성 고분자에 기초한 OLED의 분야에서 종래 기술의 단점을 극복하는 데 있다. 특히, 본 발명의 목적은, 유기 전자장치에서 전도성 층을 제조하기 위해, 특히 OLED에서 정공 주입 층을 제조하기 위해 PEDOT/PSS와 같은 전도성 고분자와 조합하여 사용되는 경우, 이들 전자 장치의 성능을 개선하는데 도움이 되는, 물 또는 유기 용매에 조정된 용해도를 갖는 저 분자량 첨가제를 제공하는 데 있다. NAFION[®]과 같은 복합 고분자와 대조적으로, 저-분자량 첨가제는 상업적으로 이용 가능한 전구체로부터 간단한 1-2 단계 합성으로 얻을 수 있다.

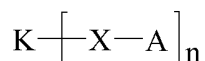
과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적들 중 적어도 하나의 해법에 대한 기여는 발명의 카테고리-형성 독립항의 주제에 의해 제공되며, 여기서 이들 유래의 종속-항은 본 발명의 바람직한 구체 예를 나타내며, 이의 주제는 마찬가지로 적어도 하나의 목적을 해결하는데 기여한다.

[0011] 구체 예

[0012] I. 화학식 Ia 및 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물:

[0013] [화학식 Ia]



[0014]

[0015] [화학식 Ib]



[0016]

[0017] 여기서,

[0018] K는 적어도 하나의 수소 원자가 술폰산기, 황산기, 암모늄기 및 지방족기로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기로 치환될 수 있는 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며;

[0019] X는 C-C 결합, O, S, SO₂ 및 NR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, R'는 수소 또는 지방족 또는 방향족기를 나타내고;

[0020] A는 불소화 또는 과불소화 방향족기를 나타내며;

[0021] n은 2 내지 6의 정수를 나타내고;

[0022] m은 1 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0023] II. 구체 예 I에 따른 화합물에 있어서, 상기 작용기는,

[0024] i) -SO₃M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

[0025] ii) -OSO₃M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

[0026] iii) -CO₂M, 여기서, M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택됨,

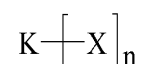
[0027] iv) -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₃H₇)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, 및 -N(C₅H₁₁)₄⁺로 이루어진 군으로부터 선택된 암모늄기, 및

[0028] v) -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃ 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0029] III. 구체 예 I 또는 II에 따른 화합물에 있어서, R'은 -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ 및 -C₄H₉로 이루어진 군으로부터 선택된다.

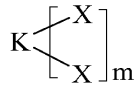
[0030] IV. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 단환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

[0031] [화학식 Ia']



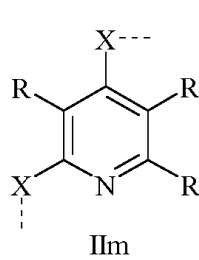
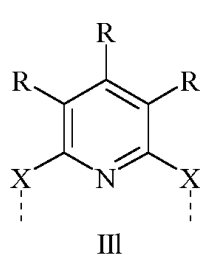
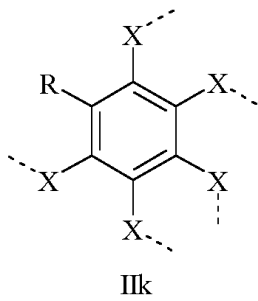
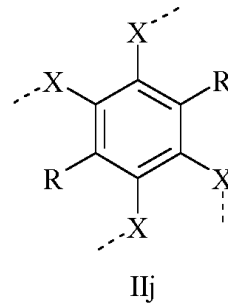
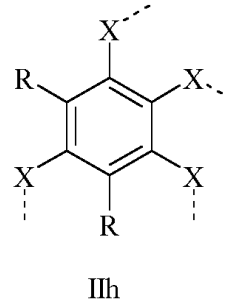
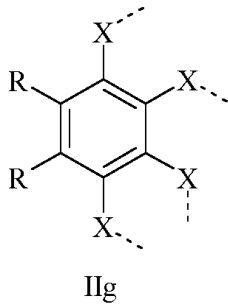
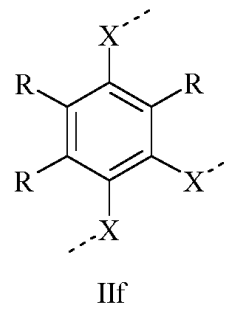
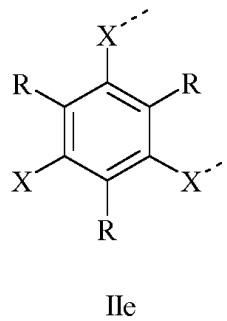
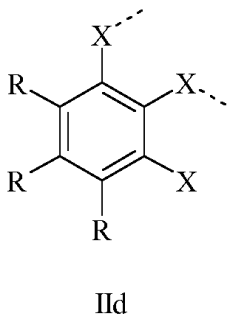
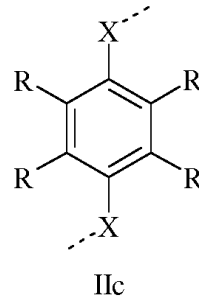
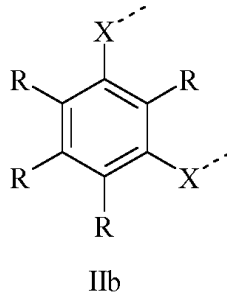
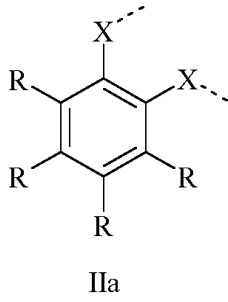
[0032]

[0033] [화학식 Ib']

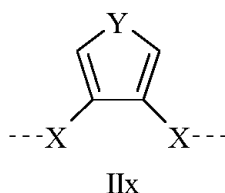
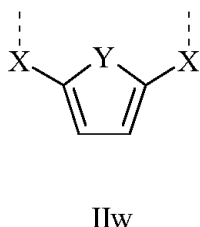
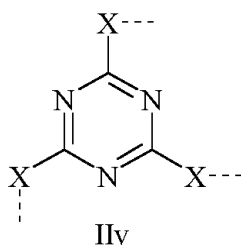
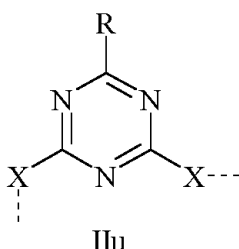
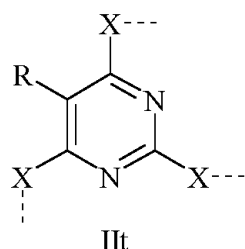
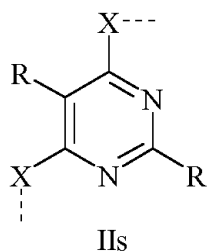
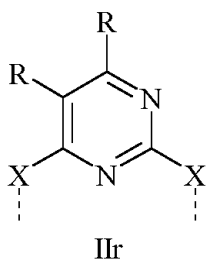
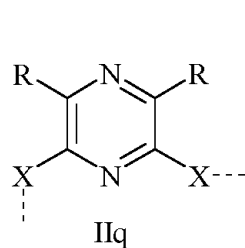
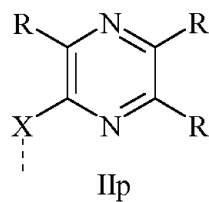
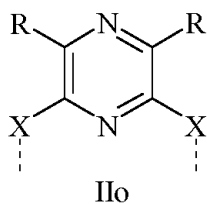
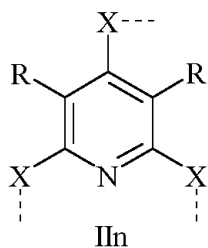


[0034]

[0035] (단환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIa 내지 IIk로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (단환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 III 내지 IIIx로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:



[0036]



[0037]

[0038] 여기서,

[0039] - Y는 S, O 또는 NRⁿ를 나타내고, 여기서 Rⁿ는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족기를 나타내며,

[0040] - R은 H, -SO₃M, -OSO₃M, -CO₂M, -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₃H₇)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, -N(C₅H₁₁)₄⁺, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃, 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 청구항 2에서 정의된 바와 같으며, 및

[0041] 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0042] V. 구체 예 IV에 따른 화합물에 있어서, X는 O를 나타내고, 개체 (entity) K에 대하여 치환기 R에 대한 하기 조합은 충족된다:

[0043] n = 2, 및

[0044] R = 1 × -SO₃M 및 3 × H 또는 R = 2 × -SO₃M 및 2 × H,

[0045] 또는

[0046] n = 3, 및

[0047] $R = 3 \times H$ 또는 $R = 3 \times -SO_3M$,

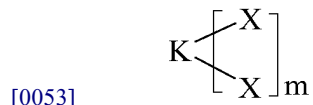
[0048] 여기서, M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같다.

[0049] VI. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 2이고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

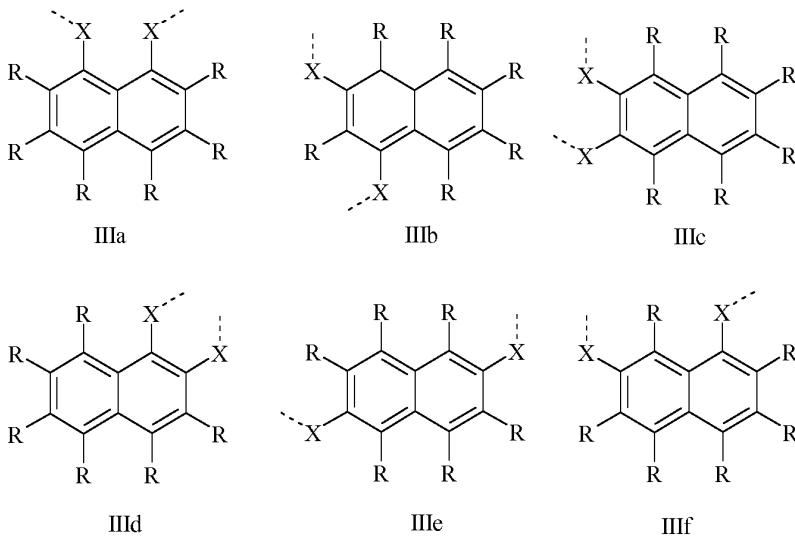
[0050] [화학식 Ia']



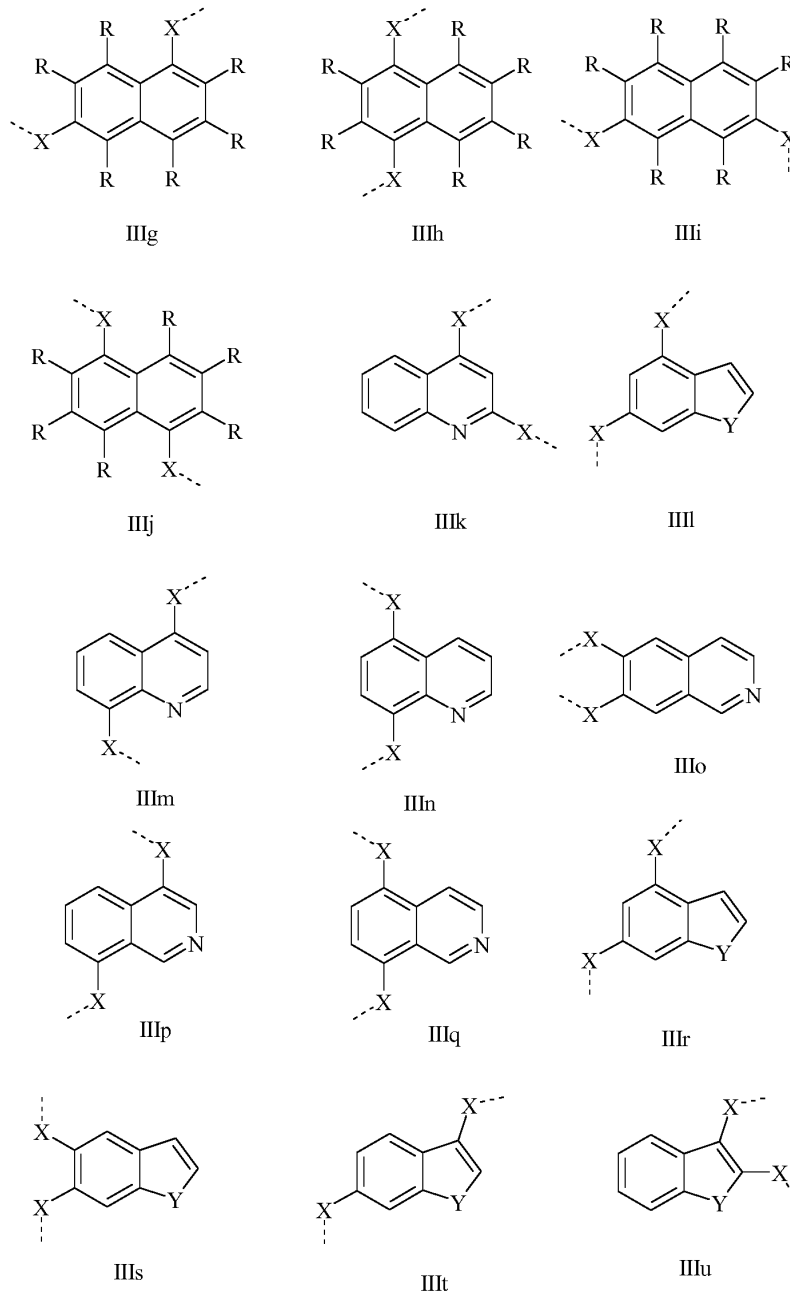
[0052] [화학식 Ib']



[0054] (쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIIa 내지 IIIj로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 IIIk 내지 IIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:



[0055]



[0056]

[0057]

여기서,

[0058]

- Y는 S, O 또는 NR"를 나타내고, 여기서 R"는 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 지방족기를 나타내고,

[0059]

- R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같으며, 및

[0060]

여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0061]

VII. 구체 예 VI에 따른 화합물에 있어서, X는 O를 나타내고, 여기서 개체 K에 대하여 치환기 R에 대한 하기 조합은 충족된다:

[0062]

$\text{R} = 2 \times -\text{SO}_3\text{M}$ 및 $4 \times \text{H}$,

[0063]

또는

[0064]

$\text{R} = 3 \times -\text{SO}_3\text{M}$ 및 $3 \times \text{H}$,

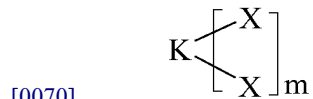
[0065] 여기서, M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같다.

[0066] VIII. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 3을 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

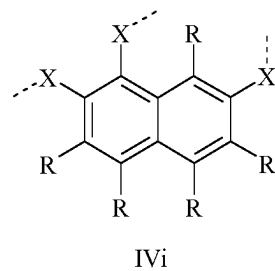
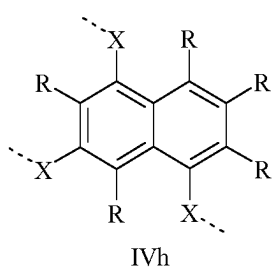
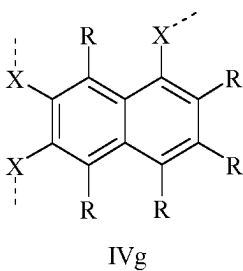
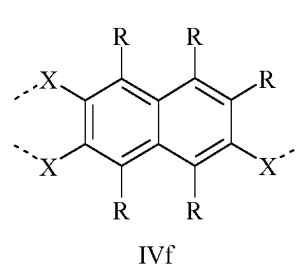
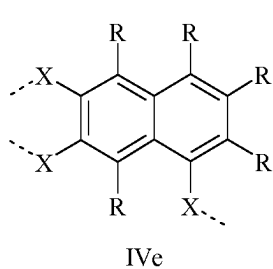
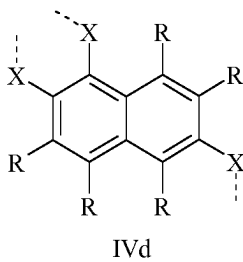
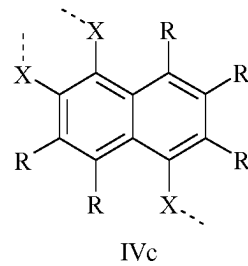
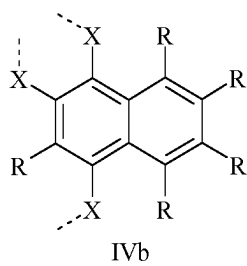
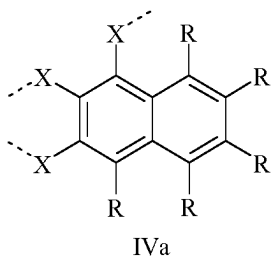
[0067] [화학식 Ia']



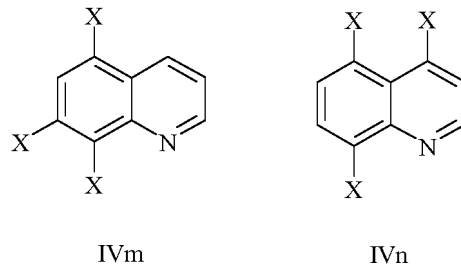
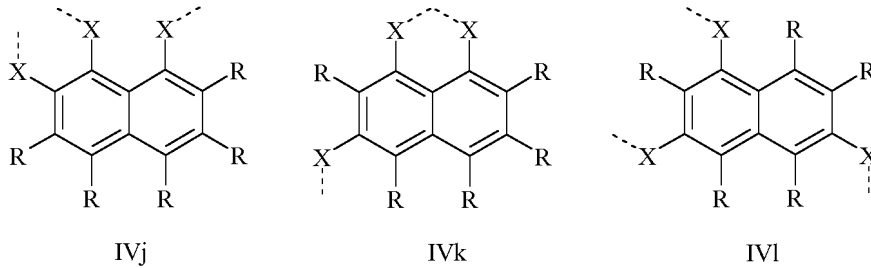
[0069] [화학식 Ib']



[0071] (쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IVa 내지 IVl로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 IVm 및 IVn으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:



[0072]



[0073]

[0074] 여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

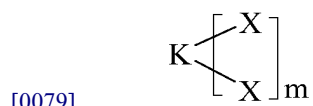
[0075] IX. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 4를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

[0076] [화학식 Ia']



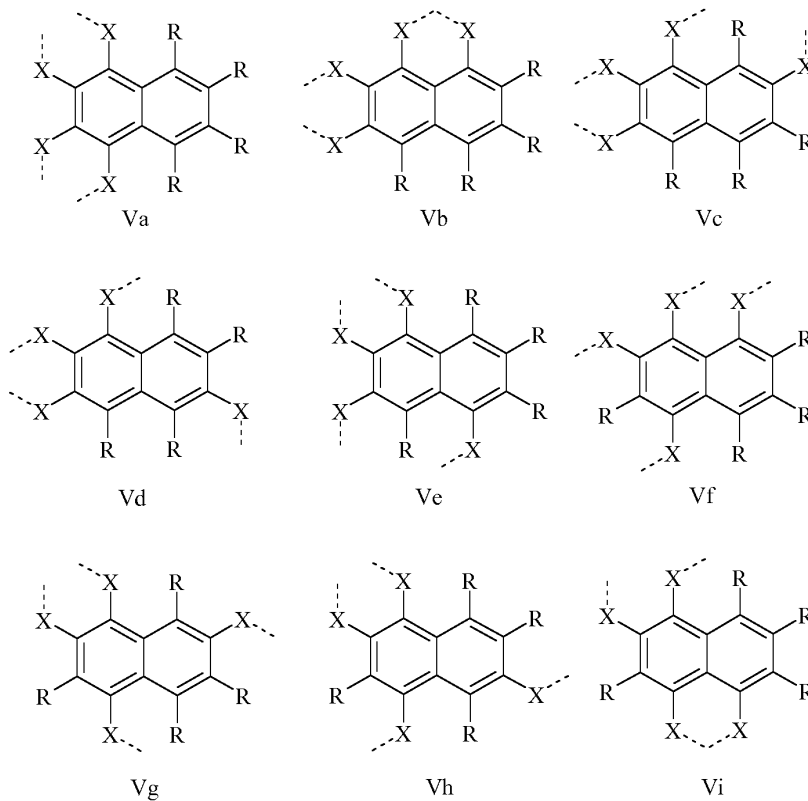
[0077]

[0078] [화학식 Ib']



[0079]

[0080] 화학식 Va 내지 Vi로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:

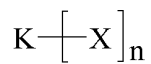


[0081]

[0082] 여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

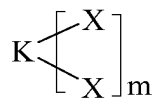
[0083] X, 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 5이고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

[0084] [화학식 Ia']



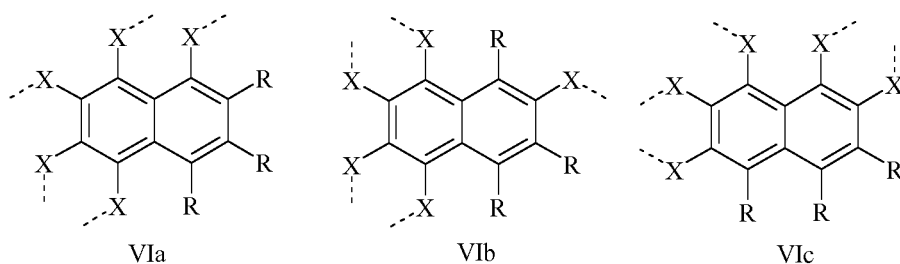
[0085]

[0086] [화학식 Ib']

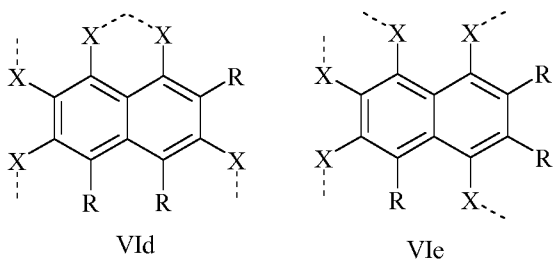


[0087]

[0088] 화학식 VIa 내지 VIe로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:



[0089]



[0090]

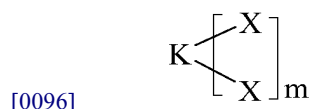
[0091] 여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0092] XI. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 쌍환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내며, n은 6을 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

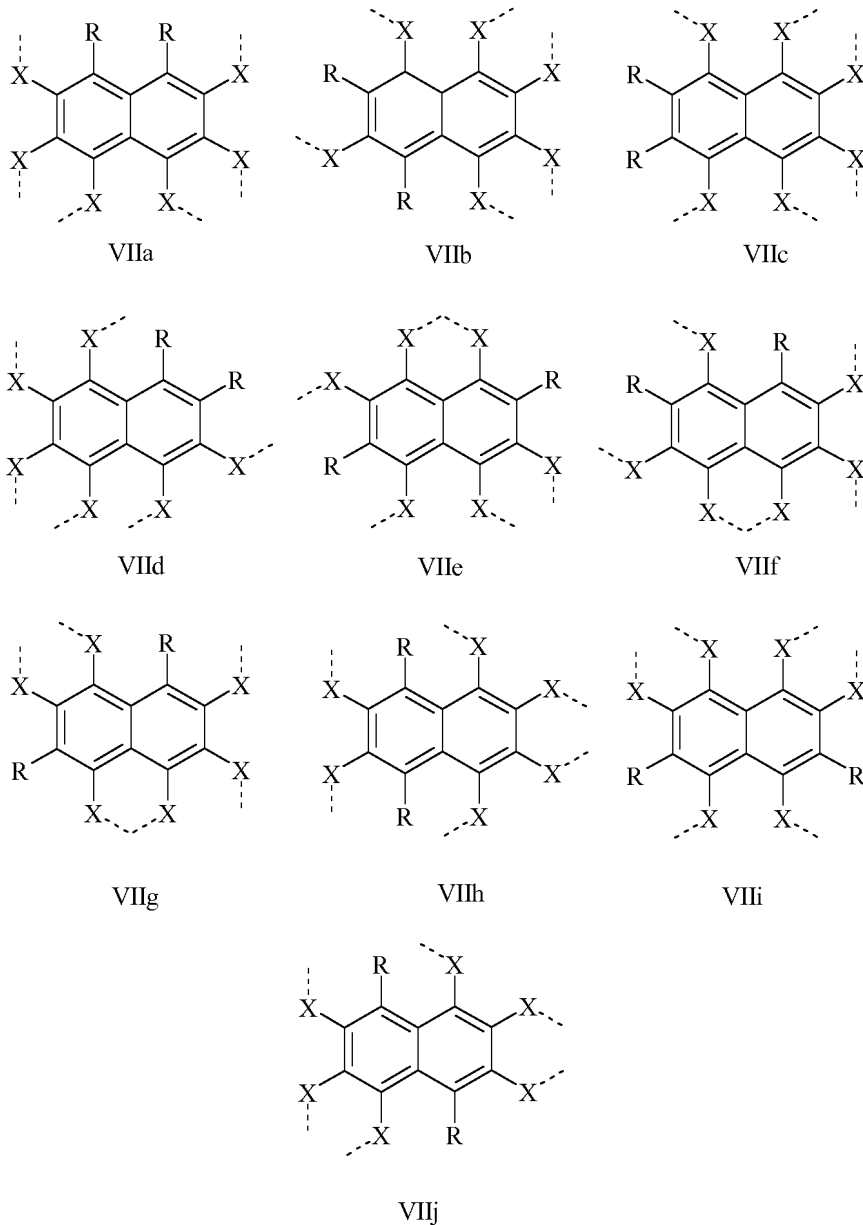
[0093] [화학식 Ia']



[0095] [화학식 Ib']



[0097] 화학식 VIIa 내지 VIIj로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:

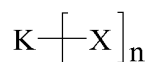


[0098]

[0099] 여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 구체 예 II에서 정의된 바와 같으며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

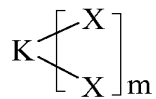
[0100] XII. 구체 예 I 내지 III 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, K는 삼환식 방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위인 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위인 화학식 Ib'는,

[0101] [화학식 Ia']



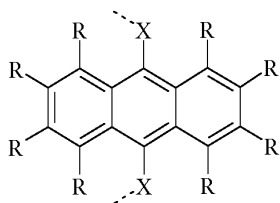
[0102]

[0103] [화학식 Ib']

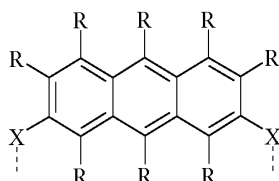


[0104]

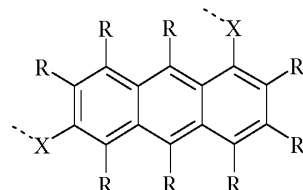
[0105] (삼환식 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIIIa 내지 VIIIr로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (삼환식 헤테로 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIIIs 내지 VIIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며:



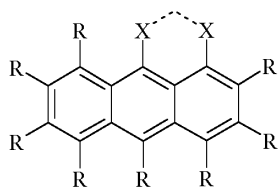
VIIIa



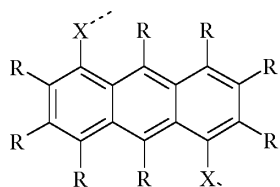
VIIIb



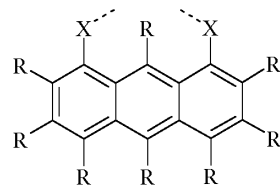
VIIIc



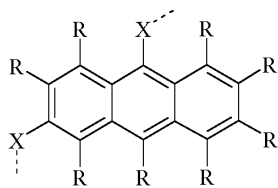
VIIIId



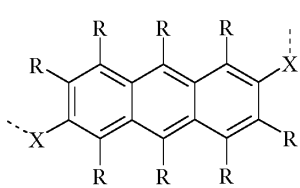
VIIIe



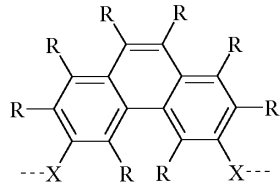
VIIf



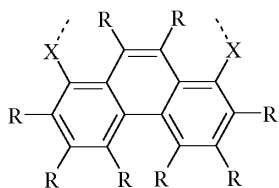
VIIIg



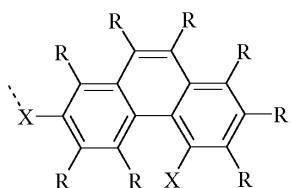
VIIIh



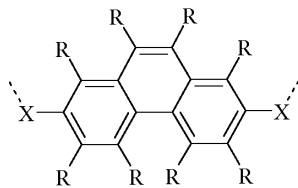
VIIIi



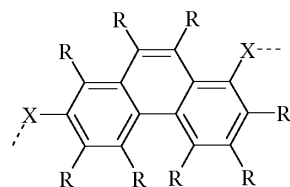
VIIIj



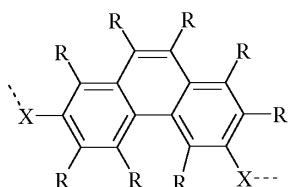
VIIIk



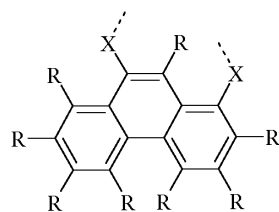
VIIl



VIIIIm

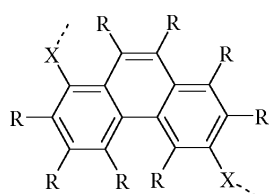


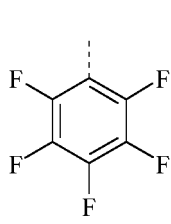
VIIIIn



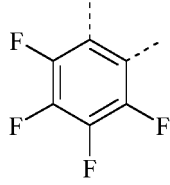
VIIIo

[0107]

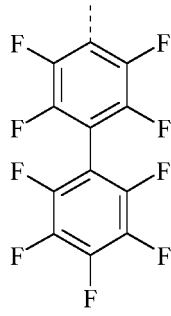




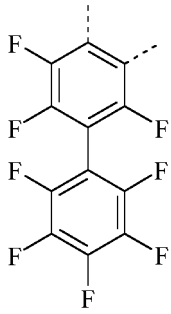
IXa



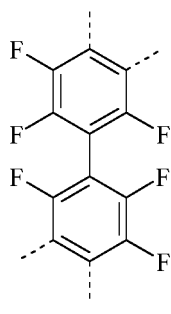
IXb



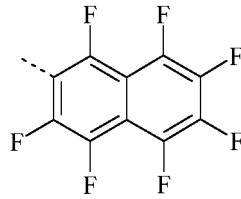
IXc



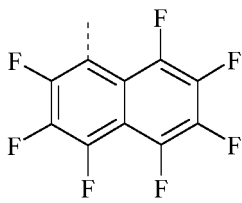
IXd



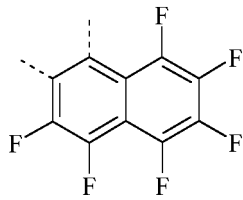
IXe



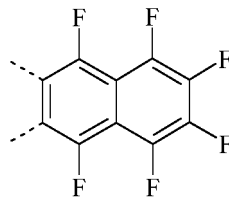
IXf



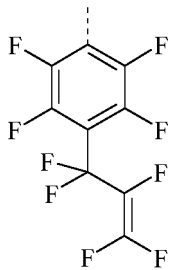
IXg



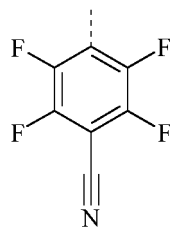
IXh



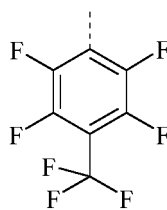
IXi



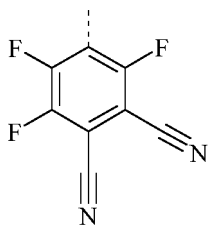
IXj



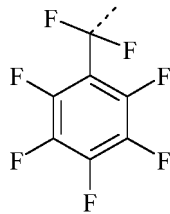
IXk



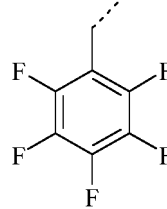
IXl



IXm



IXn



IXo

[0111]

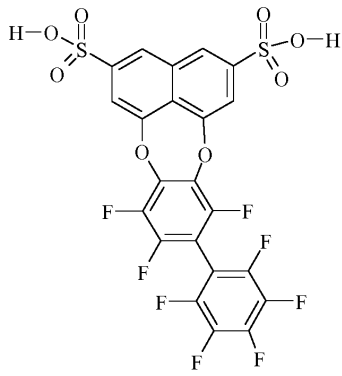
[0112]

[0113]

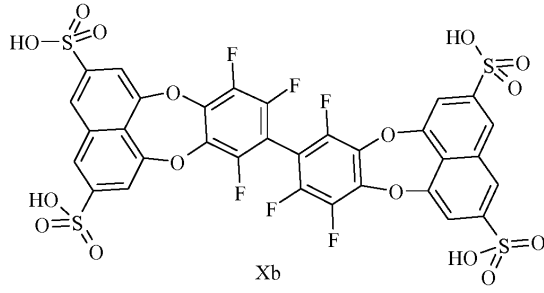
[0114]

여기서, 점선은 X에 대한 결합을 나타낸다.

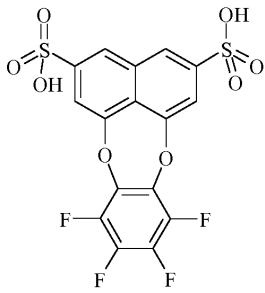
XIV. 구체 예 I 내지 XIII 중 어느 하나에 따른 화합물에 있어서, 상기 화합물은 화학식 Xa 내지 Xg 또는 이의 상응하는 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는다:



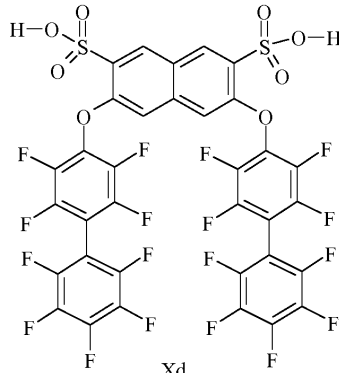
Xa



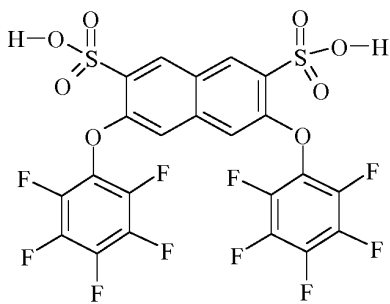
Xb



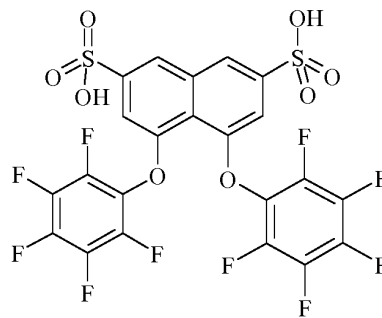
Xc



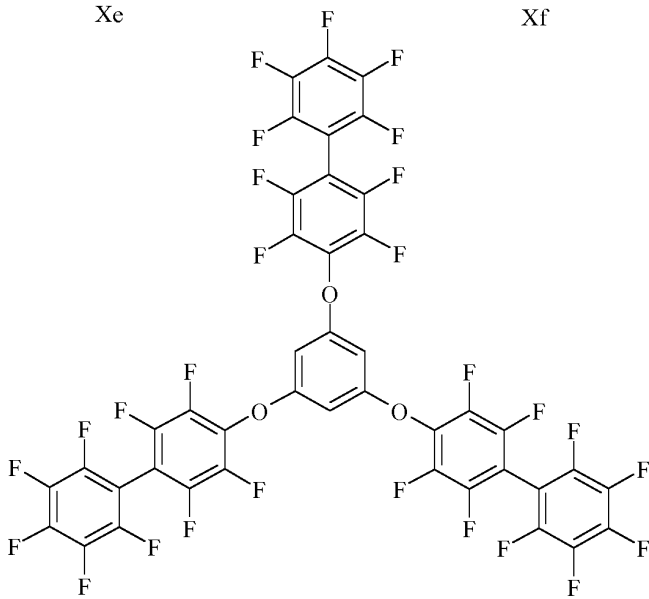
Xd



Xe



Xf



Xg

XV. I) 적어도 하나의 전도성 고분자,

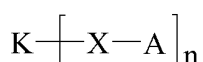
II) 적어도 하나의 용매 및

- [0119] III) 구체 예 I 내지 XIV 중 어느 하나에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물.
- [0120] XVI. 구체 예 XV에 따른 조성물에 있어서, 상기 전도성 고분자 I)는 폴리티오펜을 포함한다.
- [0121] XVII. 구체 예 XV 및 XVI 중 어느 하나에 따른 조성물에 있어서, 상기 용매 II)는 물; 알코올, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르, 할로겐화 탄화수소, 지방족 니트릴, 지방족 카르복실산, 지방족 카르복실산 아미드 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 용매, 또는 이들 용매의 적어도 둘의 혼합물이다.
- [0122] XVIII. 전도성 층의 제조 공정으로, 상기 공정은:
- [0123] (P1) 기판을 구체 예 XV 내지 XVII 중 어느 하나에 따른 조성물로 중첩시키는 단계;
- [0124] 또는
- [0125] 기판을 용매 및 구체 예 I 내지 XIV 중 어느 하나에 따른 화합물을 포함하는 조성물로 먼저 중첩시키고, 상기 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 구체 예 XV 내지 XVII 중 어느 하나에 따른 조성물로 또는 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물로 기판을 중첩시키는 단계;
- [0126] 또는
- [0127] 기판을 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물로 먼저 중첩시키고, 상기 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 구체 예 XV 내지 XVII 중 어느 하나에 따른 조성물로 또는 구체 예 I 내지 XIV 중 어느 하나에 따른 화합물 및 용매로 포함하는 조성물로 기판을 중첩시키는 단계; 및
- [0128] (P2) 상기 용매의 적어도 부분 제거 단계를 포함한다.
- [0129] XIX. 구체 예 I 내지 XIV 중 어느 하나에 따른 하나 이상의 화합물을 포함하는 전도성 층.
- [0130] XX. 구체 예 XVIII에 따른 공정에 의해 얻을 수 있는 전도성 층 (conducting layer)을 포함하거나 또는 구체 예 X IX에 따른 전도성 층을 포함하는 전자 부품.
- [0131] XXI. 구체 예 XX에 따른 전자 부품에 있어서, 상기 전자 부품은 OLED, 디스플레이, 유기 태양 전지, 하이브리드 태양 전지 (hybrid solar cell), 전계 효과 트랜지스터 또는 열전 발전기 (thermoelectric generator)이다.
- [0132] XXII. 구체 예 I 내지 XIV 중 어느 하나에 따른 적어도 하나의 화합물을 OLED의 정공-주입 층 또는 유기 태양 전지에 첨가제로 사용하는 방법.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0133] 이들 목적을 해결하기 위한 기여는 화학식 Ia 및 Ib로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물에 의해 이루어진다:

- [0134] [화학식 Ia]



- [0135]

- [0136] [화학식 Ib]



- [0137]

- [0138] 여기서,

- [0139] K는 적어도 하나의 수소 원자가 술폰산기, 황산기, 암모늄기 및 지방족기로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기로 치환될 수 있는, 방향족 또는 헤테로방향족기, 바람직하게는 단환식-, 쌍환식-, 또는 삼환식-방향족 또는 헤테로방향족기를 나타내고;

- [0140] X는 C-C 결합, O, S, SO₂ 및 NR'로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 O, S, SO₂ 및 NR'로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서, R'는 수소 또는 지방족 또는 방향족기, 바람직하게는 알킬기이고, 및 가장 바람

직하계는 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ 및 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬기를 나타내며, 여기서 X는 가장 바람직하게는 O를 나타내며;

[0141] A는 불소화 또는 과불소화 방향족기를 나타내고;

[0142] n은 2 내지 6, 바람직하게는 2 또는 3의 정수이며;

[0143] m은 1 내지 3의 정수, 바람직하게는 1을 나타낸다.

[0144] 본 발명에 따른 화합물에서, 작용기 (즉, 방향족기 K의 적어도 하나의 수소 원자가 치환될 수 있는 작용기)는,

[0145] i) $-\text{SO}_3\text{M}$, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택됨,

[0146] ii) $-\text{OSO}_3\text{M}$, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택됨,

[0147] iii) $-\text{CO}_2\text{M}$, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택됨,

[0148] iv) $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, 및 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 암모늄기, 및

[0149] v) $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 작용기인 것이 바람직하다.

[0150] 작용기 i), ii), iii) 및 iv)는, 만약 본 발명에 따른 화합물이 수-계 조성물에 사용된다면 바람직하고, 반면에, 작용기 v) (또는 수소 원자가 이들 작용기 i) 내지 v) 중 어느 하나에 의해 치환되지 않은 화합물)는 유기 용매에 기초한 조성물에 바람직하다.

[0151] 본 발명에 따른 화합물의 바람직한 구체 예에 따르면, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족기 K의 1, 2, 3 또는 4의 수소 원자, 바람직하게는 1 또는 2의 수소 원자는 술포산기, 황산기, 암모늄기, 및 지방족기로 이루어진 군으로부터 선택된 전술된 작용기 중 하나에 의해 치환된다.

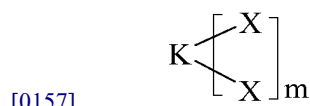
[0152] 본 발명에 따른 화합물에서와 같이, 방향족기 K의 둘 이상의 수소 원자는 전술된 작용기 중 어느 하나로 치환될 수 있으며, 이들 기들은 같거나 다를 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 화합물의 특히 바람직한 구체 예에 따르면, 상기 작용기는 $-\text{SO}_3\text{M}$ 이고, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 방향족기 K 중 하나를 초과하는 수소 원자가 작용기로 치환된 경우, 이들 모든 기들은 $-\text{SO}_3\text{M}$ 기이고, M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군에서 선택된다.

[0153] 본 발명에 따른 화합물의 제1 구체 예에 따르면, K는 단환식 방향족기 또는 단환식 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 1a의 구조 서브단위 화학식 Ia' 또는 화학식 1b의 구조 서브단위 화학식 Ib'는,

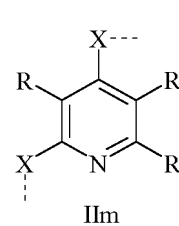
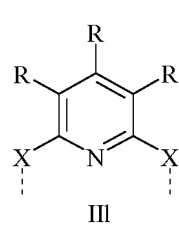
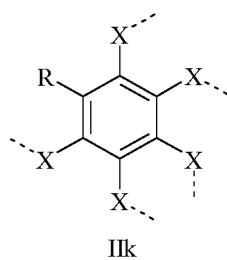
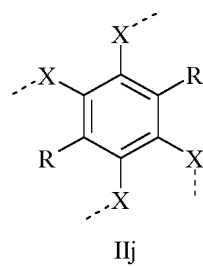
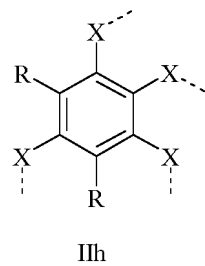
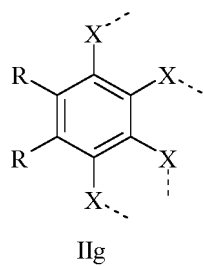
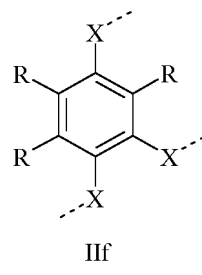
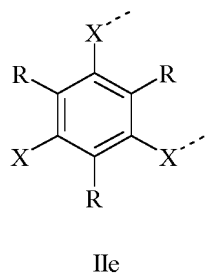
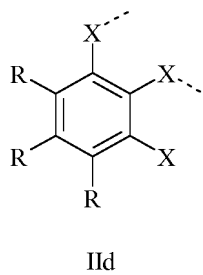
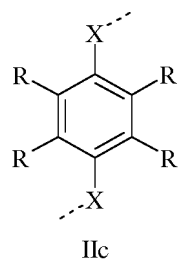
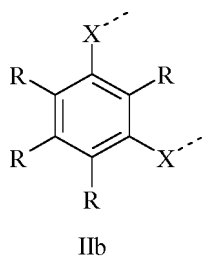
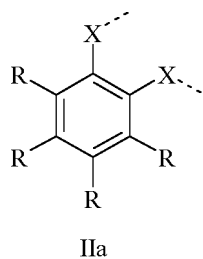
[0154] [화학식 Ia']



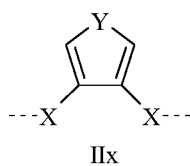
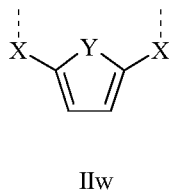
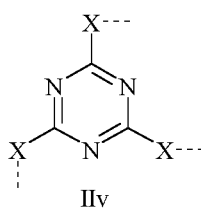
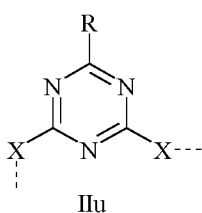
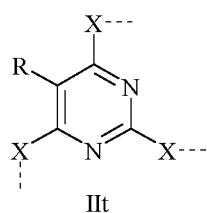
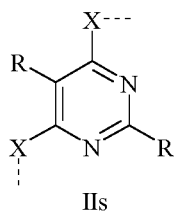
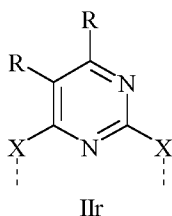
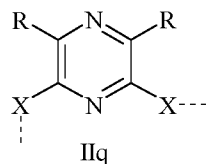
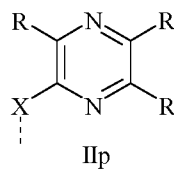
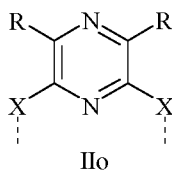
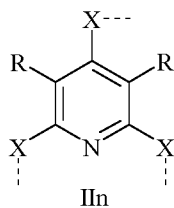
[0156] [화학식 Ib']



[0158] (단환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIa 내지 IIk로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (단환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 III 내지 IIx로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며 (화학식 IIw 및 IIx에서 수소 원자는 나타내지 않음):



[0159]



[0160]

[0161]

여기서,

[0162]

- Y는 S, O 또는 NR"을 나타내고, 여기서 R"는 수소 원자 또는 1 내지 20의 탄소수를 갖는 지방족기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고,

[0163]

- R은 H, -SO₃M, -OSO₃M, -CO₂M, -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₃H₇)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, -N(C₅H₁₁)₄⁺, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃ 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0164]

및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0165]

본 발명에 따른 제1 구체 예의 화합물로부터, 특히 바람직한 화합물은 X가 O를 나타내는 것이고, 여기서 개체 K에 대하여 치환기 R에 대한 하기 조합은 충족된다:

[0166]

n = 2, 및

[0167]

R = 1 × -SO₃M 및 3 × H 또는 R = 2 × -SO₃M 및 2 × H,

[0168]

또는

[0169]

n = 3, 및

[0170]

R = 3 × H 및 3 × -SO₃M,

[0171]

여기서 M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택된다.

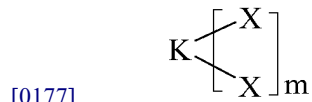
[0172] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예에 따르면, K는 쌍환식 방향족기 (즉, K는 나프탈렌기에 기초함) 또는 쌍환식 헤테로방향족기를 나타낸다.

[0173] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예의 제1변형에 따르면, n은 2를 나타내고, 화학식 1a의 구조 서브단위 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위 화학식 Ib'는,

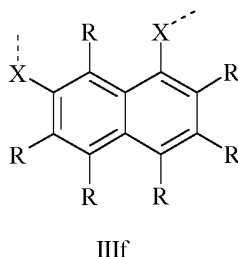
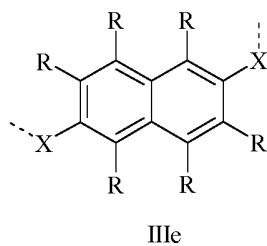
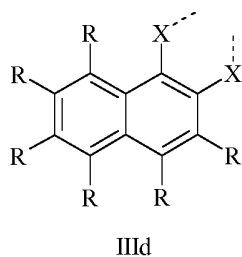
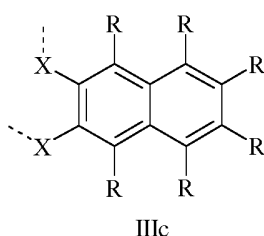
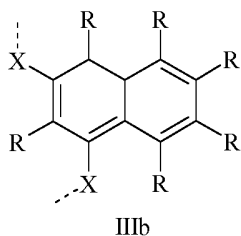
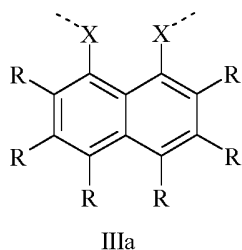
[0174] [화학식 Ia']



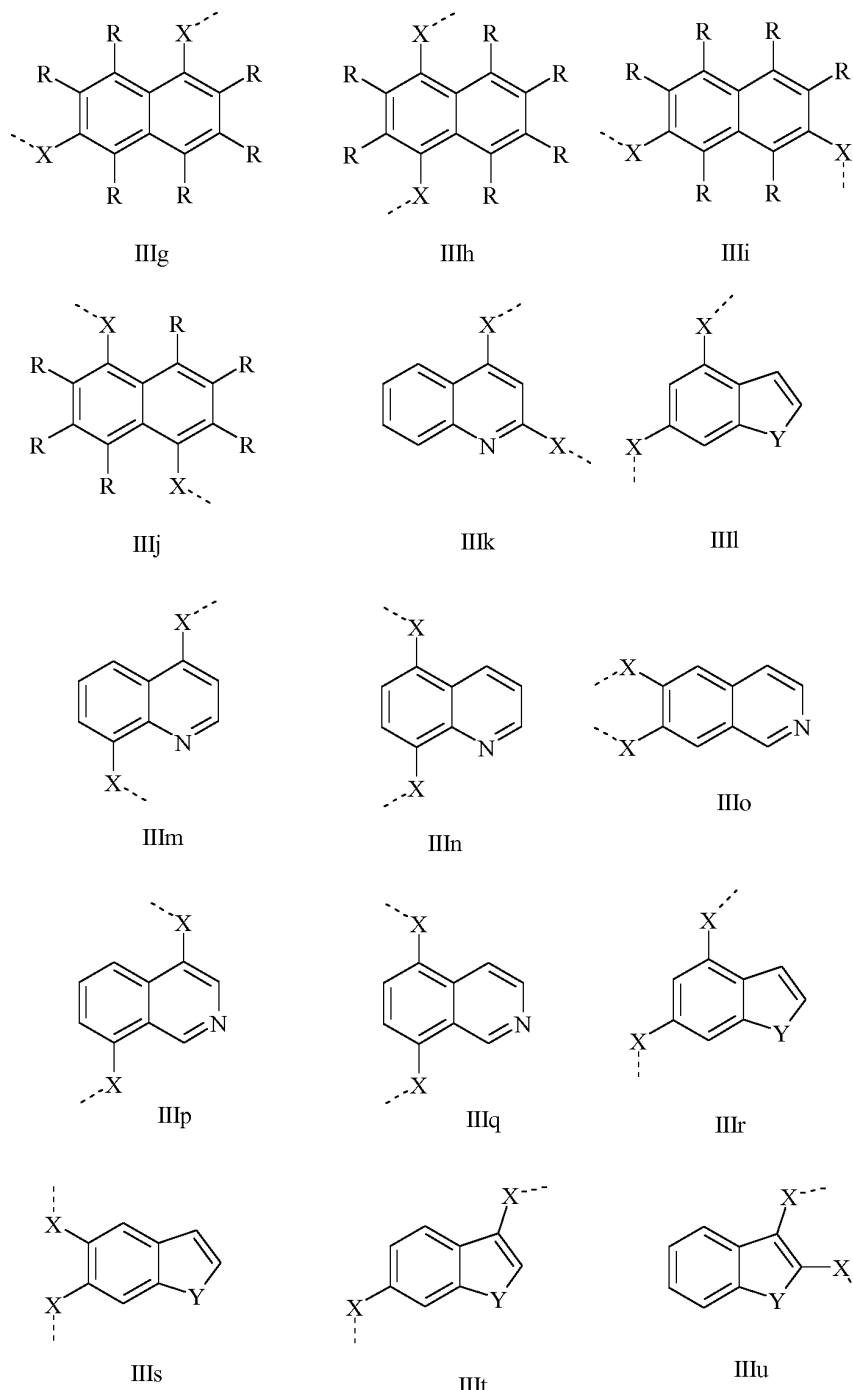
[0176] [화학식 Ib']



[0178] (쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IIIa 내지 IIIj로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로방향족기 K에 대해) 화학식 IIIk 내지 IIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며 (화학식 IIIK 내지 IIIu의 수소 원자는 나타내지 않음):



[0179]



[0180]

[0181]

여기서

[0182]

- Y는 S, O 또는 NR"를 나타내고, 여기서 R"는 수소 원자 또는 1 내지 20의 탄소수를 갖는 지방족기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고,

[0183]

- R은 H, -SO₃M, -OSO₃M, -CO₂M, -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₃H₇)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, -N(C₅H₁₁)₄⁺, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃ 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0184]

및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0185]

제2 구체 예의 제1변형과 관련하여, 화합물은 X가 O를 나타내고, 개체 K 당 치환기 R에 대한 다음의 조합이 충족되는 화합물이 특히 바람직하다:

[0186] $R = 2 \times -SO_3M$ 및 $4 \times H$,

[0187] 또는

[0188] $R = 3 \times -SO_3M$ 및 $3 \times H$,

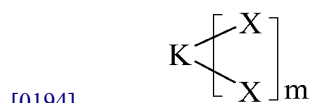
[0189] 여기서, M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0190] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예의 제2변형에 따르면, n은 3을 나타내고, 화학식 1a의 구조 서브단위 화학식 Ia' 또는 화학식 1b의 구조 서브단위 화학식 Ib'는,

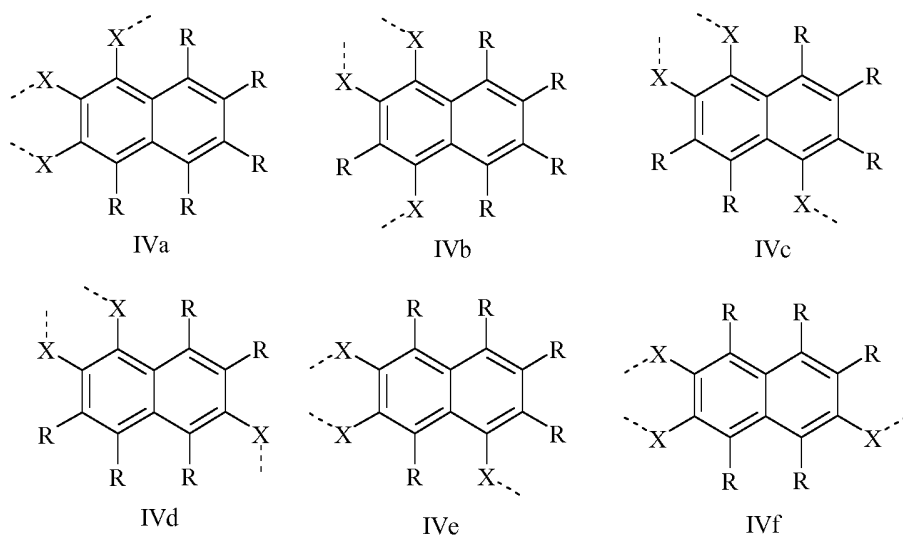
[0191] [화학식 Ia']



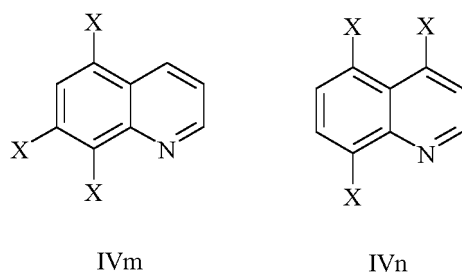
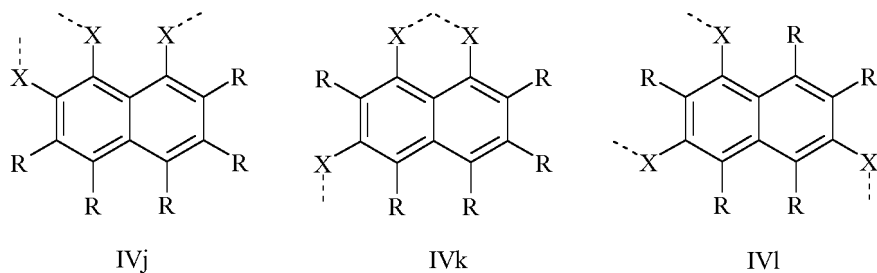
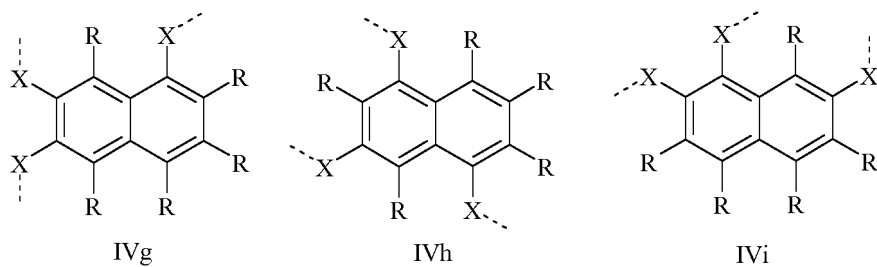
[0193] [화학식 Ib']



[0195] (쌍환식 방향족기 K에 대해) 화학식 IVa 내지 IVf로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (쌍환식 헤테로 방향족기 K에 대해) 화학식 IVm 및 IVn으로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 (화학식 IIIm 및 IIIn의 수소 원자는 나타내지 않음)을 가지며:



[0196]



[0197]

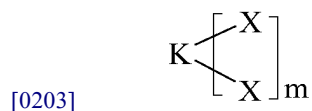
[0198] 여기서, R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0199] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예의 제3변형에 따르면, n은 4를 나타내고, 및 화학식 1a의 구조 서브단위 화학식 1a' 또는 화학식 1b의 구조 서브단위 화학식 1b'는,

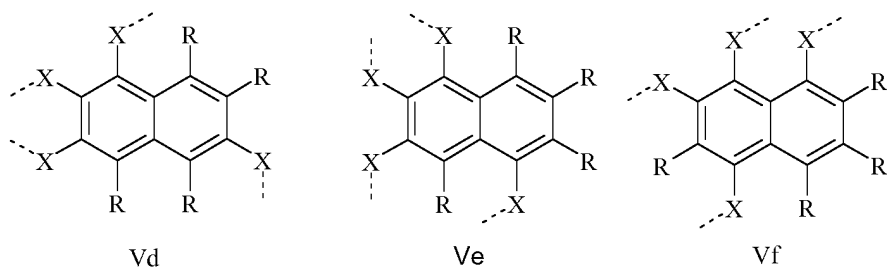
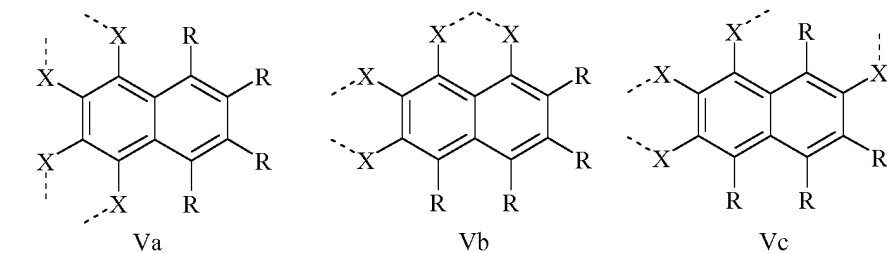
[0200] [화학식 1a']



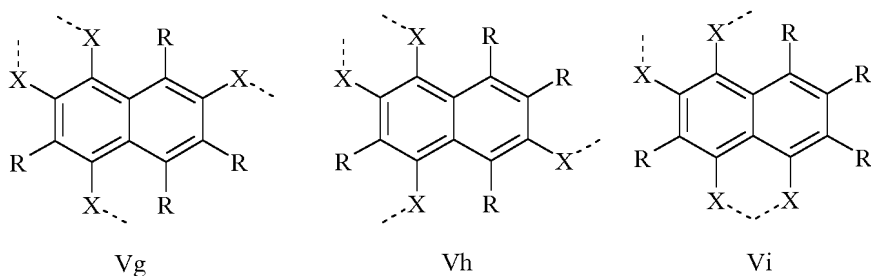
[0202] [화학식 1b']



[0204] 화학식 Va 내지 Vi로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:



[0205]

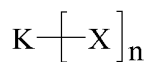


[0206]

[0207] 여기서 R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

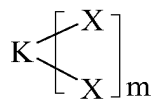
[0208] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예의 제4변형에 따르면, n은 5를 나타내고, 및 화학식 1a의 구조 서브단위 화학식 1a' 또는 화학식 1b의 구조 서브단위 화학식 1b'는,

[0209] [화학식 1a']



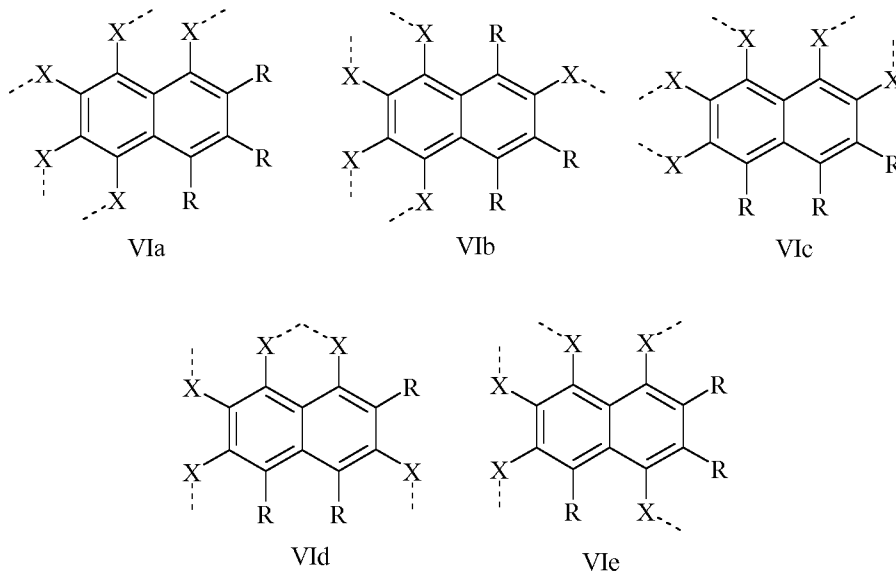
[0210]

[0211] [화학식 1b']



[0212]

[0213] 화학식 VIa 내지 VIe로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:

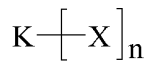


[0214]

[0215] 여기서 R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

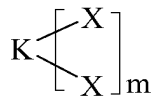
[0216] 본 발명에 따른 화합물의 제2 구체 예의 제5변형에 따르면, n은 6을 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위 화학식 Ia' 또는 화학식 Ib의 구조 서브단위 화학식 Ib'는,

[0217] [화학식 Ia']



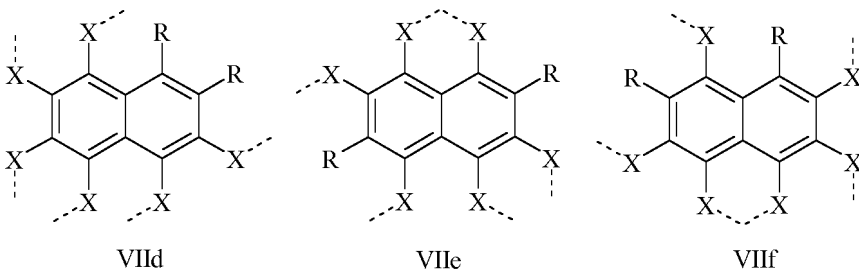
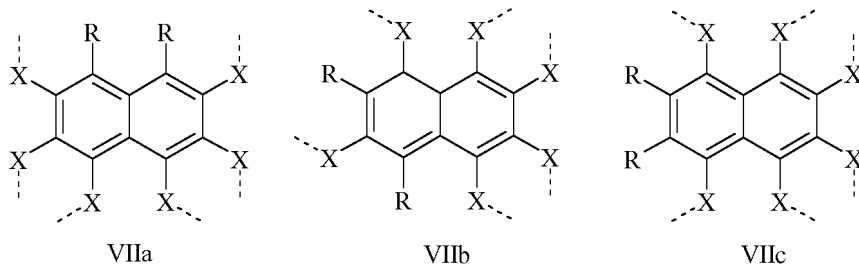
[0218]

[0219] [화학식 Ib']

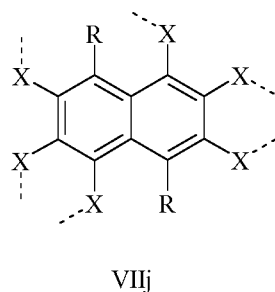
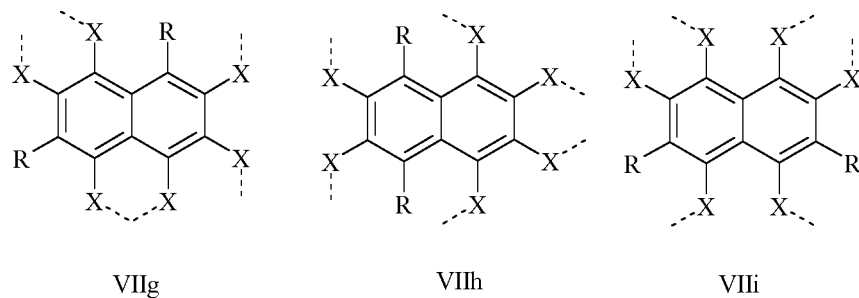


[0220]

[0221] 화학식 VIIa 내지 VIIj로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 가지며:



[0222]

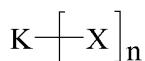


[0223]

[0224] 여기서 R은 H, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$, $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 및 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며 및 여기서 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

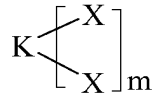
[0225] 본 발명에 따른 화합물의 제3 구체 예에 따르면, K는 삼환식 방향족기 (즉, K는 안트라센기 (anthracene group) 또는 페난트렌기 (phenanthrene group)에 기초함) 또는 삼환식 헤테로방향족기를 나타내고, 및 화학식 Ia의 구조 서브단위 화학식 Ia' 또는 구조식 화학식 Ib의 서브 유닛 화학식 Ib'는,

[0226] [화학식 Ia']



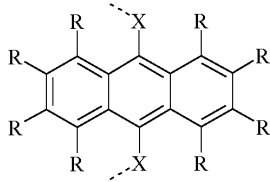
[0227]

[0228] [화학식 Ib']

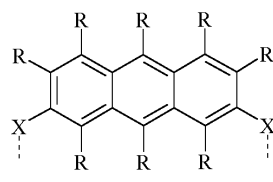


[0229]

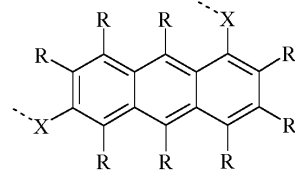
[0230] (삼환식 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIIIa 내지 VIIIr로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식 또는 (삼환식 헤테로 방향족기 K에 대하여) 화학식 VIIIs 내지 VIIIu로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 가지며 (화학식VIIIs, VIIIt 및 VIIIu에서 수소 원자는 나타내지 않음):



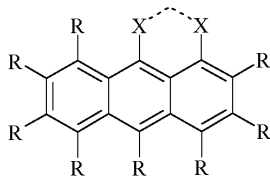
VIIIa



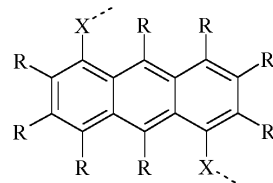
VIIIb



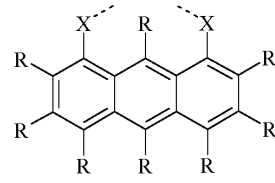
VIIIc



VIId

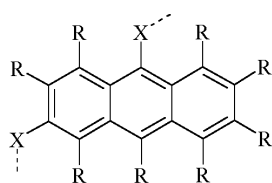


VIIIe

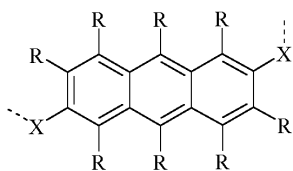


VIIf

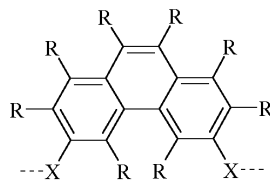
[0231]



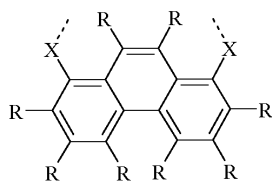
VIIIg



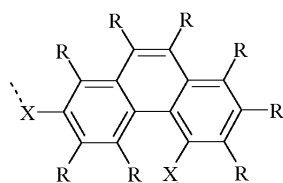
VIIIh



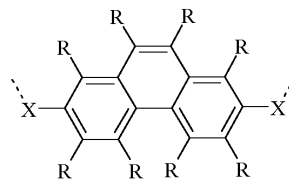
VIIIi



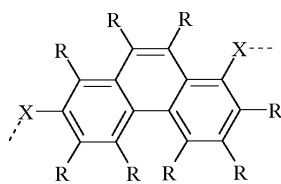
VIIIj



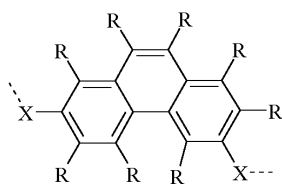
VIIIk



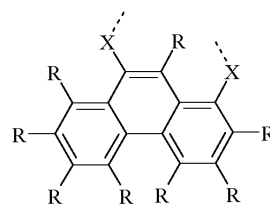
VIIl



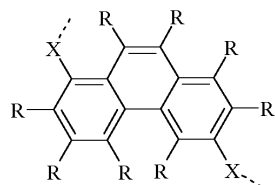
VIIIIm



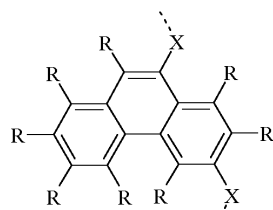
VIIIIn



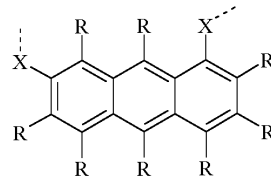
VIIIIo



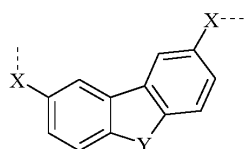
VIIIIp



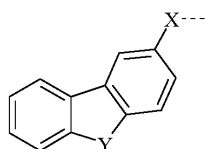
VIIIIq



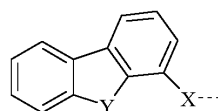
VIIIIr



VIIIIs



VIIIIt



VIIIIt

[0232]

[0233]

여기서,

[0234]

- Y는 S, O 또는 NRⁿ을 나타내고, 여기서 Rⁿ은 수소 원자 또는 1 내지 20의 탄소수를 갖는 지방족기, 바람직하게는 C₁-C₁₀ 알킬기를 나타내고,

[0235]

- R은 H, -SO₃M, -OSO₃M, -CO₂M, -N(CH₃)₄⁺, -N(CH₂CH₃)₄⁺, -N(C₂H₅)₄⁺, -N(C₄H₉)₄⁺, -N(C₅H₁₁)₄⁺, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₄H₉, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₁H₂₃ 및 -C₁₂H₂₅로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 M은 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ 및 Mg²⁺로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0236]

및 점선은 A에 대한 결합을 나타낸다.

[0237]

제3 구체 예와 관련하여, 화합물은 X가 O를 나타내고, 개체 K 당 치환기 R에 대한 다음의 조합이 충족되는 것이 특히 바람직하다:

[0238]

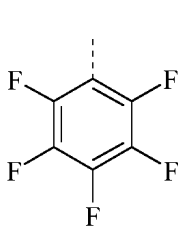
R = 2 × -SO₃M 및 6 × H,

[0239] 또는

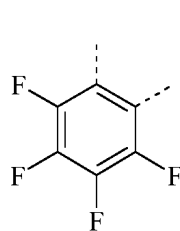
[0240] $R = 3 \times -SO_3M$ 및 $5 \times H$,

[0241] 여기서, M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

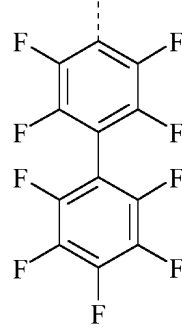
[0242] 본 발명에 따른 화합물에서, A는 불소화 또는 과불소화 방향족기, 좀 더 바람직하게는 과불소화 방향족기를 나타낸다. 이와 관련하여, A가 화학식 IXa 내지 IXo로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 것이 특히 바람직하고:



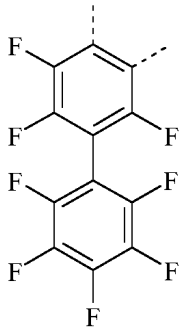
IXa



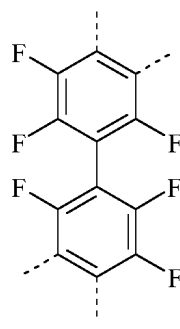
IXb



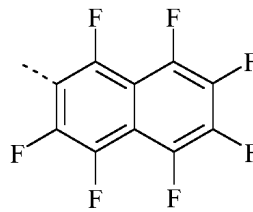
IXc



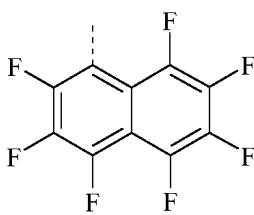
IXd



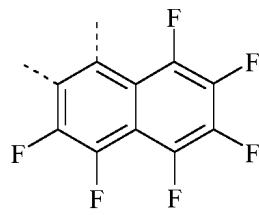
IXe



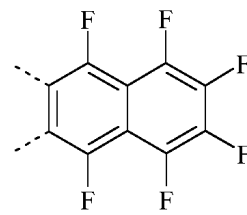
IXf



IXg

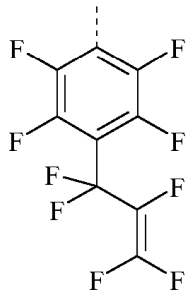


IXh

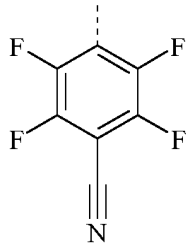


IXi

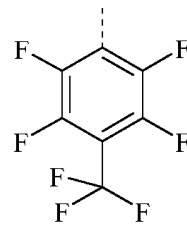
[0243]



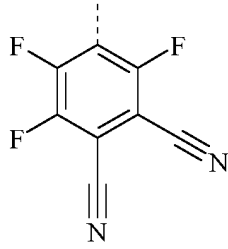
IXj



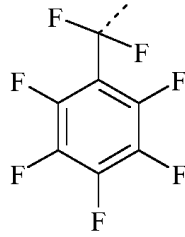
IXk



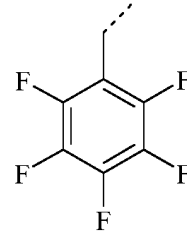
IXl



IXm



IXn



IXo

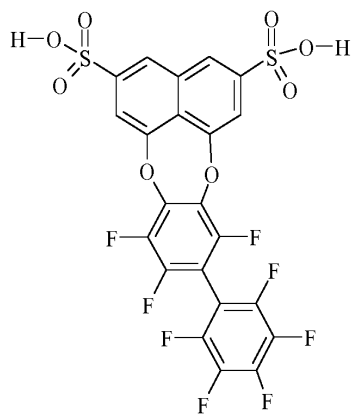
[0244]

[0245]

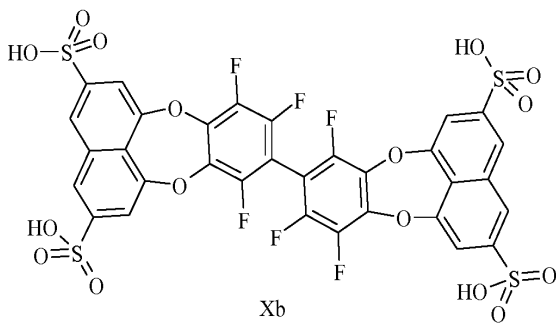
여기서 점선은 X에 대한 결합을 나타낸다.

[0246]

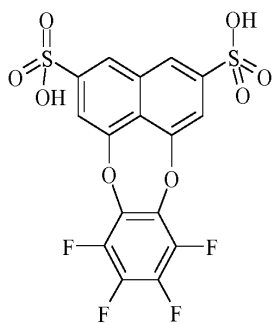
본 발명에 따른 화합물의 특히 바람직한 구체 예는, 화학식 Xa 내지 Xg 또는 이의 상응하는 염으로 이루어진 군 으로부터 선택된 화학식을 갖는다:



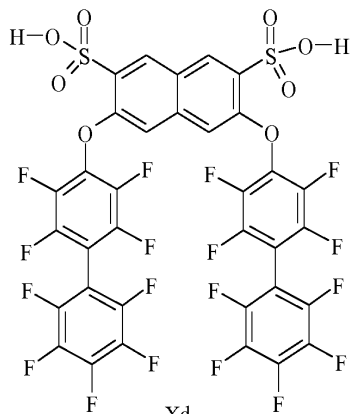
Xa



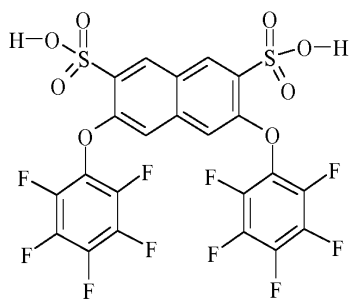
Xb



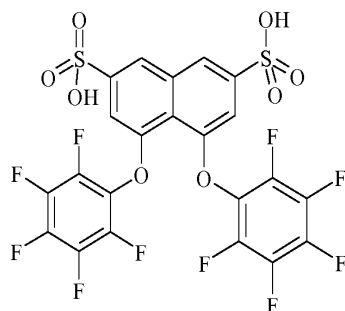
Xc



Xd

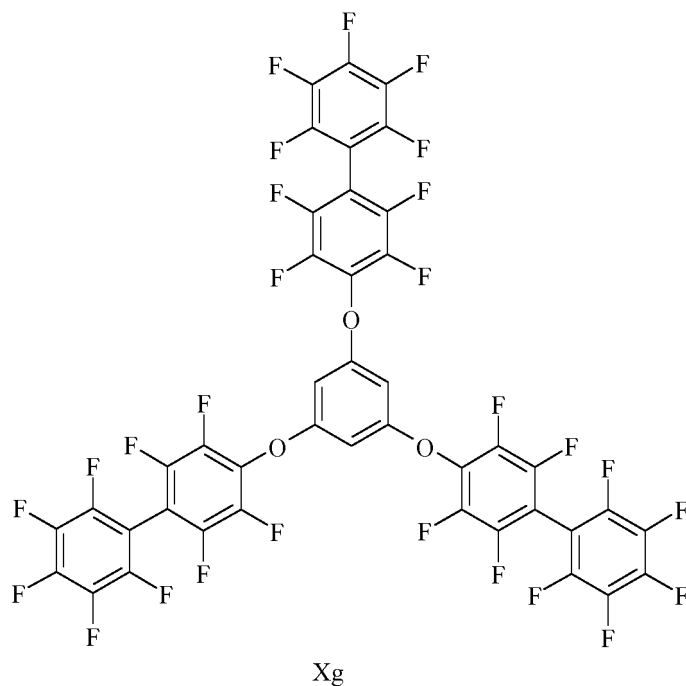


Xe



Xf

[0247]



[0248]

[0249]

화학식 Xa 내지 Xg에서 작용기가 $-SO_3H$ 기로 나타내지만, 물론 이들 기들은 또한 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있고, 및 따라서 또한 $-SO_3M$ 기의 형태로 존재할 수 있으며, 여기서 M은 H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되는 점에 주목해야 한다.

[0250]

본 발명에 따른 화합물은, 적어도 하나의 수소 원자가 전술된 작용기로 치환될 수 있고, 및 X가 결합된 위치에 서 대응하는 산 형태 $-XH$ 가 존재하는, 즉:

[0251]

- X = O의 경우 $-OH$ 기,

[0252]

- X = S의 경우 $-SH$ 기,

[0253]

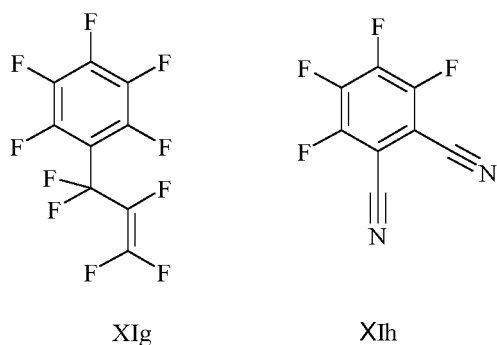
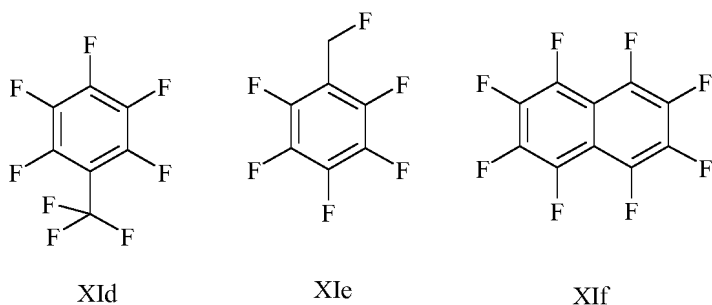
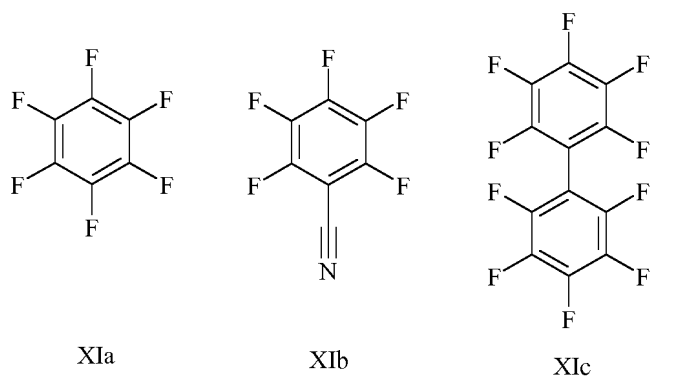
- X = SO_2 인 경우 $-SO_2H$ 기, 또는

[0254]

- X = NR'의 경우 $-NR'H$ 기가 존재하는,

[0255]

단환식- 또는 다환식 방향족 또는 헤테로방향족 시스템 K를, 친핵성 방향족 치환 반응에서, 바람직하게는 적합한 촉매의 존재하에서, 불소화 또는 과불소화 방향족 화합물, 바람직하게는 하기 화학식 XIa 내지 XIh로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 과불소화 방향족 화합물과 반응시켜 간단하게 1-단계 합성으로 제조될 수 있다:



이 목적으로 사용될 수 있는 촉매는, 리튬, 칼륨, 리튬 수소화물, 나트륨 수소화물, 리튬 t-부톡사이드, 나트륨 t-부톡사이드, 칼륨 t-부톡사이드, 리튬-디이소프로필아미드, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 리튬 헥사메틸디실라지드, 나트륨 헥사메틸디실라지드, 칼륨 헥사메틸디실라지드, 리튬 수산화물, 나트륨 수산화물, 칼륨 수산화물, 바륨 수산화물, 바륨 산화물, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨 (sodium hydrogen carbonate), 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 트리에틸렌디아민, 피리딘, 디메틸아미노피리딘, 이미다졸 및 이와 유사한 것, 및 염산, 황산, 디포스포러스 펜타산화물, 염화알루미늄(III), 삼불화 붕소 디에틸 에테르 복합물 (boron trifluoride diethyl ether complex), 이염화 에틸알루미늄, 디에틸 염화알루미늄 및 이와 유사한 것과 같은 탈수 축합제 (dehydration condensing agents)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 촉매는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 탄산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

반응은 유도체 (educts) (즉, X가 부착된 위치에서 상응하는 산 형태 -XH가 사용된 단환식- 또는 다환식 방향족 또는 헤테로방향족 시스템 K, 및 불소화 또는 과불소화 방향족 화합물)가 용해되거나 분산될 수 있는 어떤 용매에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 비양성자성 극성 유기 용매는 사용되고, 이는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 디메틸술포사이드, 테트라히드로푸란 및 디옥산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

가능한 반응 온도는 일반적으로 -50 °C 내지 사용되는 용매의 비등점 범위이고, 바람직하게는 0 내지 140°C 범위이다. 반응 시간은 일반적으로 0.1 내지 100시간이다. 반응 종료 후, 정제는 반응 용매의 증류 제거, 양이온 교환 수지에 의한 술폰산염의 양성자화 (protonation), 메탄올 등과 같은 용매로 추출 작업, 또는 침전이 의해 이루어질 수 있다.

[0261] 전술된 목적을 해결하기 위한 기여는 또한:

[0262] I) 적어도 하나의 전도성 고분자,

[0263] II) 적어도 하나의 용매 및

[0264] III) 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 조성물에 의해 이루어지고,

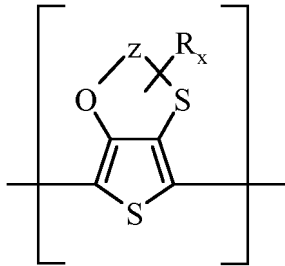
[0265] 여기서, 상기 조성물은 바람직하게는 분산액 또는 용액, 특히 바람직하게는 분산액이다.

[0266] 전도성 고분자 I)는 특히, 산화 또는 환원 후에, 전기 전도성을 보유하는, 공액 고분자 (conjugated polymer)의 화합물 부류를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 이러한 공액 고분자는, 산화 후에, 대략 적어도 $0.01 \mu S \cdot cm^{-1}$ 정도의 전기 전도도를 보유하는 전도성 고분자인 것으로 간주된다.

[0267] 본 발명에 따른 조성물에서 전도성 고분자 I)는, 공액 고분자로서, 선택적으로 치환된, 적어도 하나의 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린을 바람직하게 포함한다.

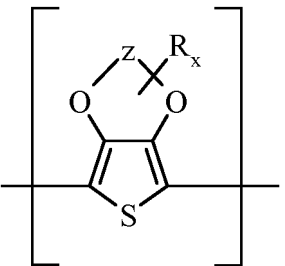
[0268] 좀 더 바람직하게는, 상기 전도성 고분자 I)는 화학식 A 또는 화학식 B의 반복 단위를 갖는 적어도 하나의 폴리티오펜, 또는 화학식 A 및 B의 단위의 조합, 바람직하게는 화학식 B의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜을 포함하고:

[0269] [화학식 A]



[0270]

[0271] [화학식 B]



[0272]

[0273] 여기서,

[0274] z는 선택적으로 치환된 C_1-C_5 -알킬렌 라디칼을 나타내고,

[0275] R은 선형 또는 분지형의, 선택적으로 치환된 C_1-C_{18} -알킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_5-C_{12} -시클로알킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_6-C_{14} -아릴 라디칼, 선택적으로 치환된 C_7-C_{18} -아랄킬 라디칼, 선택적으로 치환된 C_1-C_4 -히드록시알킬 라디칼 또는 히드록실 라디칼을 나타내며,

[0276] x는 0 내지 8의 정수를 나타내고, 및

[0277] 다수의 라디칼 R이 Y에 연결된 경우, 이들은 같거나 다를 수 있다.

[0278] 화학식 A 및 B는 x 치환기 R이 알킬렌 라디칼 Y에 연결될 수 있는 것으로 이해해야 한다.

[0279] 특히 바람직한 것은 화학식 B의 반복 단위를 갖는 폴리티오펜이고, 여기서 z는 선택적으로 치환된 C_2-C_3 -알킬렌 라디칼을 나타내며, x는 0 또는 1을 나타낸다. 폴리티오펜으로서 특히 바람직한 것은, 선택적으로 치환된, 폴리

(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다.

- [0280] 본 발명의 맥락에서, 접두어 폴리-는 화학식 A 및/또는 B의 하나 이상의 같거나 또는 다른 반복 단위가 고분자 또는 폴리티오펜에 함유된다는 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 화학식 A 및/또는 화학식 B의 반복 단위 뿐만 아니라, 폴리티오펜은 또한 다른 반복 단위를 포함할 수 있으며, 폴리티오펜의 모든 반복 단위의 적어도 50%, 특히 바람직하게는 적어도 75%, 및 가장 바람직하게는 적어도 95%가 화학식 A 및/또는 B, 바람직하게는 화학식 B를 나타내는 것이 바람직하다. 폴리티오펜은 화학식 A 및/또는 B, 바람직하게는 화학식 B의 총 n의 반복 단위를 함유하며, n은 2 내지 2000, 바람직하게는 2 내지 100의 정수이다. 폴리티오펜 내에, 화학식 A 및/또는 B, 바람직하게는 화학식 B의 반복 단위는, 각각 같거나 또는 다를 수 있다. 화학식 B의 동일한 반복 단위를 갖는 폴리티오펜은 바람직하다.
- [0281] 폴리티오펜은 바람직하게 말단기상에 H를 수반한다.
- [0282] 본 발명과 관련하여, C₁-C₅-알킬렌 라디칼 z는 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, n-부틸렌 또는 n-헵틸렌이다. C₁-C₁₈-알킬 R은 메틸, 에틸, n- 또는 이소프로필, n-, 이소-, sec- 또는 tert-부틸, n-헵틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 1-에틸프로필, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 2,2-디메틸프로필, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 2-에틸헥실, n-노닐, n-데실, n-엔데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실과 같은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₈-알킬 라디칼이고, C₅-C₁₂-시클로알킬 라디칼 R은, 예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 또는 시클로데실이며, C₆-C₁₄-아릴 라디칼 R은, 예를 들어, 페닐 또는 나프틸이고, 및 C₇-C₁₈-아랄킬 라디칼 R은, 예를 들어, 벤질, o-, m-, p-톨일, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5-크실릴 또는 메시틸이다. 상기 목록은 예로서 본 발명을 예시하는 역할을 하며, 배타적인 것으로 간주되는 것은 아니다.
- [0283] 본 발명의 맥락에서, z 라디칼 및/또는 R 라디칼의 어떤 또 다른 치환기는, 다수의 유기 기 (organic groups), 예를 들어, 알킬, 시클로알킬, 아릴, 아랄킬, 알콕시, 할로젠, 에테르, 티오에테르, 디술피드, 술폰시드, 술폰, 술폰네이트, 아미노, 알데히드, 케토, 카르복실 에스테르, 카르복실산, 카보네이트, 카르복실레이트, 시아노, 알킬실란 및 알콕시실란기 및 또한 카르복사미드기 (carboxamide groups)를 포함한다.
- [0284] 폴리아닐린 또는 폴리피롤에 대한 가능한 치환기는, 예를 들어, 상기 열거된 z 및 R 라디칼 및/또는 z 및 R 라디칼의 또 다른 치환기를 포함한다. 비치환된 폴리아닐린은 바람직하다.
- [0285] 전도성 고분자 I)에 포함되는 폴리티오펜은, 비전하성 (uncharged) 또는 양이온성일 수 있다. 바람직한 구체 예에서, 이들은 주된 폴리티오펜 사슬 상에 존재하는 전하에만 관련된 "양이온성"인, 양이온성이다. R 라디칼에 대한 치환기에 따르면, 폴리티오펜은 구조 단위에서 양전하 및 음전하를 가질 수 있으며, 이 경우 양전하는 주된 폴리티오펜 사슬 상에 존재하고, 음전하는, 존재한다면, 술폰네이트 또는 카르복실레이트 기에 의해 치환된 R 라디칼 상에 존재한다. 주된 폴리티오펜 사슬의 양전하는 R 라디칼 상에 존재할 수 있는 음이온성 기에 의해 부분적으로 또는 완전히 포화될 수 있다. 전반적으로 볼 때, 이 경우 폴리티오펜은 양이온성, 비전하성 또는 심지어 음이온성일 수 있다. 그럼에도 불구하고, 본 발명과 관련하여, 주된 폴리티오펜 사슬 상에 양전하가 결정적이기 때문에, 전부 양이온성 폴리티오펜으로 간주된다. 양전하는, 이들의 정확한 수 및 위치가 명확하게 명시될 수 없으므로, 화학식에서 나타내지 않는다. 그러나, 양전하의 수는 적어도 1 및 많아야 n이고, 여기서 n은 폴리티오펜 내에 (같거나 또는 다른) 모든 반복 단위의 총 수이다.
- [0286] 양전하의 균형을 이루기 위해, 이것이 선택적으로 술폰네이트- 또는 카르복실레이트- 치환된, 따라서 음전하된 R 라디칼에 의해 이미 수행되지 않는 경우, 양이온성 폴리티오펜은 반대이온으로서 음이온을 필요로 한다. 반대이온은 단량체성 또는 고분자성 음이온일 수 있으며, 후자는 이후 폴리음이온이라 한다.
- [0287] 고분자성 음이온은, 이들이 필름 형성에 기여하고, 이들의 크기에 기인하여, 열적으로 좀 더 안정한 전기 전도성 필름을 유도하기 때문에, 단량체 음이온보다 바람직하다. 여기서 고분자성 음이온은, 예를 들면, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 또는 폴리말레산, 또는 폴리-스티렌술폰산 및 폴리비닐술폰산과 같은 고분자성 술폰산의 음이온일 수 있다. 이들 폴리카르복실산 및 -술폰산은 또한, 비닐 카르복실산 및 비닐술폰산과 다른 중합 가능한 단량체, 예를 들어, 아크릴 에스테르 및 스티렌과의 공중합체일 수도 있다. 다른 바람직한 공중합체는 폴리스티렌술폰산, 폴리알킬스티렌 및 (수소화된) 이소프렌/디엔의 블록-공중합체이다.
- [0288] 바람직한 폴리음이온은 고분자성 카르복실산 또는 술폰산의 음이온이다. 특히 바람직한 폴리음이온은 폴리스티렌술폰산 (PSS)의 음이온이다. 폴리음이온을 제공하는 폴리산의 분자량은 바람직하게는 1000 내지 2,000,000,

좀 더 바람직하게는 2,000 내지 500,000이다. 폴리산 또는 이의 알칼리 금속염은 상업적으로 이용 가능한, 예를 들어, 폴리스티렌술폰산 및 폴리아크릴산이거나, 그렇지 않으면 공지된 공정으로 제조 가능하다 (예를 들어, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], vol. E 20 Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances], part 2, (1987), p. 1141 ff. 참조).

[0289] 폴리음이온 및 공액 고분자 (즉, 선택적으로 치환된, 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 폴리아닐린)는 본 발명에 따른 조성물 중에 특히 0.5 : 1 내지 50 : 1의 중량비로, 바람직하게는 1 : 1 내지 30 : 1의 중량비, 좀 더 바람직하게는 2 : 1 내지 20 : 1의 중량비로 존재할 수 있다. 상기 공액 고분자의 중량은 중합에서 완전한 전환이 있다고 가정할 때, 사용된 단량체의 초기 중량에 상응한다.

[0290] 사용된 단량체 음이온은, 예를 들어, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산 또는 도데칸술폰산과 같은 고급 술폰산과 같은, C_{1-20} -알칸술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 퍼플루오로부탄술폰산 또는 퍼플루오로옥탄술폰산과 같은, 지방족 퍼플루오로술폰산, 2-에틸헥실카르복실산과 같은, 지방족 $C_{1-C_{20}}$ -카르복실산, 트리플루오로아세트산 또는 퍼플루오로옥타노인산과 같은, 지방족 퍼플루오로카르복실산, 및 벤젠술폰산, o-톨루엔술폰산, p-톨루엔술폰산 또는 도데실벤젠술폰산과 같은, $C_{1-C_{20}}$ -알킬기에 의해 선택적으로 치환된 방향족 술폰산, 및 캄포술폰산과 같은 시클로알칸술폰산, 또는 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 퍼클로레이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아제네이트 또는 헥사클로로안티모네이트이다. 바람직한 단량체 음이온은 p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산 또는 캄포-술폰산의 음이온이다.

[0291] 전하의 균형을 이루기 위한 반대 이온으로서 음이온을 함유하는 양이온성 폴리티오펜은 종종 기술 분야에서 폴리티오펜/(폴리)음이온 복합체로 언급된다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물에서 전도성 고분자 I)는 폴리티오펜 및 모노- 또는 폴리음이온 또는 이들의 조합의 복합체, 바람직하게는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티 오펜) (PEDOT) 및 폴리스티렌술폰산 (PSS)의 복합체 (또한, "PEDOT/PSS"-복합체라 함)을 포함한다. 이러한 복합체는 (3,4-에틸렌디옥시티오펜과 같은) 폴리티오펜을 제조하는데 사용된 단량체가, 예를 들어, EP 0 440-957 A2에 개시된 바와 같이, 물과 같은 적합한 용매 중에서 폴리음이온의 존재하에 산화하여 중합되는 경우 얻어질 수 있다. 폴리티오펜 및 폴리음이온의 복합체, 특히 PEDOT/PSS-복합체는 바람직하게는 입자의 형태로 본 발명에 따른 조성물에 존재한다.

[0292] 또 다른 성분으로서, 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 용매 II)를 포함한다.

[0293] 바람직한 용매는,

[0294] - 물,

[0295] - 헵탄, 헥산, 펜탄, 옥탄과 같은, 지방족 탄화수소로 이루어진 군으로부터 선택된 유기 용매,

[0296] - 테르펜 또는 석유 에테르,

[0297] - 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 비페닐과 같은 방향족 탄화수소,

[0298] - 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸tert부틸에테르, 디부틸에테르, 디페닐에테르, 애니솔 및 에틸렌글리콜 에테르 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 (PEG), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 또는 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르와 같은, 에테르,

[0299] - 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필아세테이트, 또는 부틸아세테이트, 메틸벤조에이트, 에틸벤조에이트, 프로필벤조에이트, 부틸벤조에이트, γ -부티로락톤, δ -발레로락톤, γ -발레로락톤, 에틸렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸에테르 아세테이트와 같은, 에스테르,

[0300] - 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 클로로포름, 테트라클로로메탄, 트리클로로에탄 또는 트리클로로에틸렌과 같은, 할로겐화 탄화수소,

[0301] - 아세토니트릴과 같은, 지방족 니트릴,

[0302] - 디메틸술폰사이드 또는 술폰과 같은, 지방족 술폰사이드 및 술폰,

- [0303] - 아세트산과 같은, 지방족 카르복실산,
- [0304] - 아세트아미드, 디메틸 아세트아미드 또는 디메틸포름아미드와 같은, 지방족 카르복실산 아미드 및 아세톤 또는 메틸-t-부틸 케톤과 같은, 케톤;
- [0305] - 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올, 테르피네올, 1,2-프로판디올, 에틸렌글리콜 또는 도데카놀과 같은, 알코올,
- [0306] - 글라임 (디메톡시에탄), 디글라임, 테트라글라임, 또는 디옥솔란과 같은 아세탈,
- [0307] - 프로필렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 같은, 카보네이트,
- [0308] - 및 올리고- 또는 폴리실록산과 같은, 다른 용매 부류,
- [0309] - 및 이들 용매 중 적어도 둘의 혼합물이다.
- [0310] 성분 III)으로서, 본 발명에 따른 조성물은, 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하며, 여기서 본 발명에 따른 조성물은, 적어도 하나의 화합물 III)을 조성물의 총 중량을 기초한 각 경우에 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 7.5 중량%, 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 포함한다. 적어도 하나의 화합물 III) 및 전도성 고분자 I)의 중량비 (폴리티오오펜/(폴리)음이온 복합체의 경우에서, 적어도 하나의 화합물 III) 및 폴리티오오펜 및 폴리음이온의 총 중량의 중량비)는 바람직하게는 1 : 100 내지 100 : 1, 좀 더 바람직하게는 1 : 10 내지 10 : 1, 및 가장 바람직하게는 1 : 5 내지 5 : 1의 범위이다.
- [0311] 적어도 하나의 전도성 고분자 I), 적어도 하나의 용매 II) 및 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물 III) 이외에, 본 발명에 따른 조성물은, 성분 I), II) 및 III)과 다른 하기 성분들과 같은 또 다른 첨가제 IV)를 포함할 수 있다:
- [0312] - 계면-활성 물질, 예를 들어, 알킬벤젠설포산 및 염, 파라핀설포네이트, 알코올 설포네이트, 에테르 설포네이트, 술포숙시네이트, 포스페이트 에스테르, 알킬 에테르 카르복실산 또는 카르복실레이트와 같은, 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 4차 알킬암모늄염과 같은, 양이온성 계면활성제, 예를 들어, 선형 알코올 에톡실레이트, 옥소 알코올 에톡실레이트 알킬페놀 에톡실레이트 또는 알킬 폴리글루코사이드와 같은 비이온성 계면활성제,
- [0313] - 접착 촉진제, 예를 들면, 유기기능성 실란 또는 이의 가수분해물, 예를 들어, 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란 또는 옥틸트리메톡시실란, 또는
- [0314] - 멜라민 화합물, 마스킹된 이소시아네이트, 기능성 실란과 같은 가교제,
- [0315] - 예를 들어, 테트라에톡시실란, 예를 들어, 테트라에톡시실란에 기초한, 알콕시실란 가수분해물, 3-글리시독시프로필트리알콕시실란, 에폭사이드 또는 옥세테인과 같은, 에폭시실란, 아민, 4차 아민, 폴리아민 또는 4차 폴리아민,
- [0316] - 바인더, 예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜, 폴라아크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리아미드, 또는 폴리비닐 알코올과 같은, 바인더, 또는
- [0317] - 예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜, 특히 폴리에틸렌 글리콜, 또는 폴리프로필렌 글리콜, 폴리클리세롤 또는 이들의 혼합물, 프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜과 같은, 폴리올, 디메틸술포사이드와 같은 술포사이드, 카르복실산 아미드, 예를 들어, 메틸아세트아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, N-시클로헥실피롤리돈, 이온성 액체, 술틸과 같은 당과 같은 와 같은, 전도도를 증가시키는 첨가제.
- [0318] 이들 첨가제의 양은, 물론 첨가제의 성질에 의존하지만, 일반적으로 조성물의 총 중량을 기초하여, 0 내지 20 중량%, 좀 더 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 2.5 내지 10 중량%이다.
- [0319] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은, 조성물의 총 중량을 기초한 각 경우에,
- [0320] I) 0.01 내지 10 중량%, 좀 더 바람직하게는 0.1 내지 7.5 중량% 및 가장 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 전도성 고분자;
- [0321] III) 0.01 내지 10 중량%, 좀 더 바람직하게는 0.1 내지 7.5 중량% 및 가장 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%의 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물;
- [0322] IV) 0 내지 20 중량%, 좀 더 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 및 가장 바람직하게는 2.5 내지 10 중량%의 성분

I), II) 및 III)과 다른 또 다른 첨가제 IV)를 포함하고,

[0323] 여기서 나머지는 용매 II)이다.

[0324] 더군다나, 본 발명에 따른 조성물은 25℃의 온도에서 pH가 1 내지 12 범위, 특히 바람직하게는 4 내지 8 범위인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 조성물의 20℃에서의 점도는 바람직하게는 1,000 mPas 미만, 바람직하게는 400 mPas 미만이다.

[0325] 본 발명에 따른 조성물의 고체 함량은, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%의 범위, 특히 바람직하게는 0.5 내지 7.5중량%의 범위, 및 가장 바람직하게는 1 내지 5중량%의 범위이다.

[0326] 본 발명에 따른 조성물은 다양한 공정으로 얻을 수 있다.

[0327] - 제1 구체 예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 적합한 용매에 본 발명에 따른 화합물 III)의 존재하에서, 3,4-에틸렌디옥시티오펜과 같은, 전도성 고분자 I)를 제조하기 위해 사용된 단량체를 산화하여 중합시켜 얻어질 수 있다. 중합 반응에 사용된 용매는 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 용매 II)일 수 있지만, 그러나, 또한 중합 반응을 위해 사용된 용매를 다른 용매로 치환하거나 (이러한 공정은, 예를 들어, US 6,692,662 B2에서 개시됨) 또는 중합 반응을 위해 사용된 용매에 또 다른 용매를 첨가하여 용매 혼합물을 얻는 것이 가능하다.

[0328] - 제2 (및 바람직한) 구체 예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 본 발명에 따른 화합물 III)을 전도성 고분자 I)를 이미 포함하는 조성물, 바람직하게는 수성 PEDOT/PSS-분산액에 첨가하여 간단히 얻어질 수 있다. 이 경우에서, 중합 반응을 위해 사용된 용매는 본 발명에 따른 조성물에 존재하는 용매 II)일 수 있거나, 또는 중합 반응을 위해 사용된 용매는, 예를 들어, US 6,692,662 B2에 개시된 바와 같은 다른 용매로 치환되거나, 또는 또 다른 용매가 중합 반응을 위해 사용된 용매에 첨가되어 용매 혼합물을 얻는 것이 또한 가능하다.

[0329] 필요하다면, 전술된 공정 중 하나에 의해 얻어진 성분 I), II) 및 III)의 혼합물은 모든 성분이 용해될 때까지 가열되고, 여기서 최대 온도는 물론 사용되는 용매의 비등점에 의존할 것이다.

[0330] 전술된 목적을 해결하기 위한 기여는 또한 전도성 층의 제조 공정에 의해 이루어지며, 다음의 공정 단계를 포함한다:

[0331] (P1) 본 발명에 따른 조성물로 기판을 증착시키는 단계;

[0332] 또는

[0333] 본 발명에 따른 화합물 및 용매를 포함하는 조성물 (그러나, 필수적으로 전도성 고분자를 포함하지는 않음)로 기판을 먼저 증착시키고, 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 및 본 발명에 따른 조성물, 또는 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물 (필수적으로 본 발명에 따른 화합물을 포함하지 않음)로 기판을 증착시키는 단계;

[0334] 또는

[0335] 용매 및 전도성 고분자를 포함하는 조성물 (그러나 필수적으로 본 발명에 따른 화합물을 포함하지 않음)로 기판을 먼저 증착시키고, 용매를 적어도 부분적으로 제거한 다음, 및 본 발명에 따른 조성물, 또는 본 발명에 따른 화합물 및 용매로 포함하는 조성물 (그러나 필수적으로 전도성 고분자를 포함하지는 않음)로 기판을 증착시키는 단계;

[0336] (P2) 용매의 적어도 부분적으로 제거하는 단계.

[0337] 공정 단계 (P1)에서, 기판은 본 발명에 따른 조성물 (또는 용매 및 전도성 고분자 I) 또는 본 발명에 따른 화합물 III)을 포함하는 조성물)로 증착된다. 예를 들어, OLED와 같은, 전자 부품에 사용될 수 있는 모든 층이 기판으로서 적절하다. 따라서, 특히, 기판은 바람직하게는 투명 게 전극 (transparent base electrode)으로 구비된 것일 수 있으며, 기판 자체 또한 바람직하게는 투명하다. 예를 들어, 유리, PET 또는 다른 투명한 플라스틱은, 투명 기판으로서 사용될 수 있으며, 그 위에, 예를 들어, 인듐-주석 산화물 (ITO), 도핑된 아연- 또는 주석 산화물 또는 전도성 고분자로 제조된 전극과 같은, 투명한 전기 전도성 전극은 도입된다. 특히 적합한 투명한 플라스틱 기판은, 예를 들어, 폴리카보네이트, 예를 들어, PET 및 PEN (폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 나프탈렌디카복실레이트)와 같은 폴리에스테르, 코폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰 (PES), 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 환형 폴리-올레핀, 또는 환형 올레핀 공중합체 (COC), 수화된 스티렌 고분자 또는 수화된 스티렌 공중합체이다. 적합한 고분자 베이스 (polymer bases)는, 예를 들어,

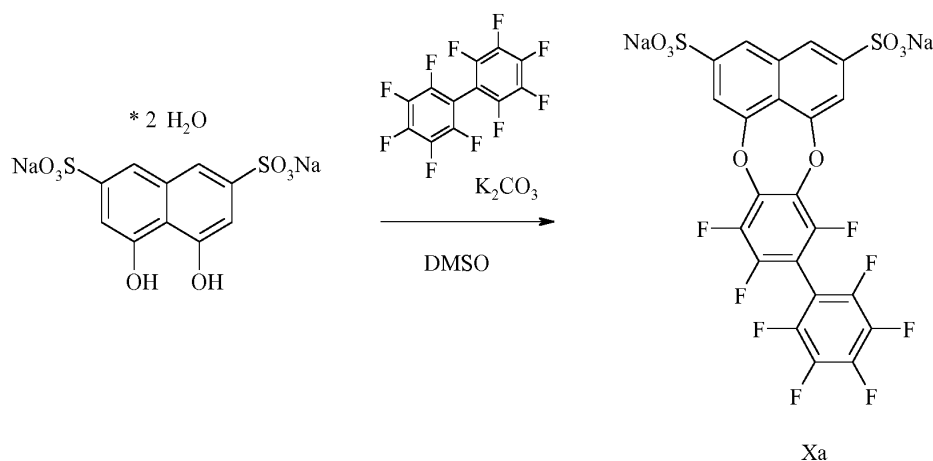
폴리에스테르 필름, Sumitomo 사의 PES 필름 또는 Bayer AG 사의 폴리카보네이트 필름 (Makrofol[®])과 같은 필름일 수 있다. 본 발명에 따르면, ITO 코팅된 유리는 기관으로서 특히 바람직하다.

- [0338] 본 발명에 따른 조성물, 또는 용매와 전도성 고분자 또는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 조성물로 기관을 증착시키는 단계는, 예를 들어, 스핀 코팅, 딥핑, 붓기, 드롭핑 온, 주입, 분무, 나이프 적용, 스프레딩 또는 프린팅, 예를 들어, 잉크젯, 스크린, 음각 (intaglio), 오프셋 또는 패드 프린팅 등의 공지된 공정에 의해, 0.1 μm 내지 250 μm 의 습식 필름 두께, 바람직하게는 0.5 μm 내지 50 μm 의 습식 필름 두께로 달성될 수 있고, 그 다음 20℃ 내지 200℃의 온도에서 건조된다.
- [0339] 공정 단계 (P2)에서, 적용된 조성물에 함유된 용매는 그 다음 적어도 부분적으로 제거되어 전도성 고분자 I) 및 본 발명에 따른 화합물 III)을 포함하는 전기 전도성 층을 얻고, 상기 제거는 바람직하게는 간단한 증발로 수행된다.
- [0340] 본 발명에 따른 공정의 특히 바람직한 구체 예에 따르면, 공정 단계 (P1) 및 (P2)는 OLED의 제조에서 단지 두 단계이다. 전술한 바와 같이, OLED는 일반적으로,
- [0341] 애노드,
- [0342] 정공 주입 층,
- [0343] 에미터 층 (emitter layer), 및
- [0344] 캐소드를 포함하고,
- [0345] 여기서, 상기 정공 주입 층은 바람직하게는 본 발명에 따른 공정에 의해 제조된다. OLED는 전계발광 층 및 캐소드 사이에 위치한 전자 주입 층 (electron injection layer)과 같은, 또 다른 층을 포함할 수 있다.
- [0346] 본 발명에 따른 조성물을 사용하여 제조된 정공 주입 층을 갖는 OLED는, 예를 들어, 하기 층 구조 (a) 내지 (h) 중 어느 하나를 나타낼 수 있다:
- [0347] (a) 애노드/
- [0348] 정공 주입 층/
- [0349] 적어도 하나의 에미터 층/
- [0350] 캐소드;
- [0351] b) 애노드/
- [0352] 정공 주입 층/
- [0353] 정공 수송 층/
- [0354] 적어도 하나의 에미터 층/
- [0355] 캐소드;
- [0356] (c) 애노드/
- [0357] 정공 주입 층/
- [0358] 적어도 하나의 에미터 층/
- [0359] 전자 주입 층/
- [0360] 캐소드;
- [0361] (d) 애노드/
- [0362] 정공 주입 층/
- [0363] 정공 수송 층/
- [0364] 적어도 하나의 에미터 층/

- [0365] 전자 주입 층/
- [0366] 캐소드;
- [0367] (e) 애노드
- [0368] 정공 주입 층/
- [0369] 적어도 하나의 애미터 층/
- [0370] 전자 수송 층/
- [0371] 캐소드;
- [0372] (f) 애노드/
- [0373] 정공 주입 층/
- [0374] 정공 수송 층/
- [0375] 적어도 하나의 애미터 층/
- [0376] 전자 수송 층/
- [0377] 캐소드;
- [0378] (g) 애노드/
- [0379] 정공 주입 층/
- [0380] 적어도 하나의 애미터 층/
- [0381] 전자 수송 층/
- [0382] 전자 주입 층/
- [0383] 캐소드;
- [0384] (h) 애노드/
- [0385] 정공 주입 층/
- [0386] 정공 수송 층/
- [0387] 적어도 하나의 애미터 층/
- [0388] 전자 수송 층/
- [0389] 전자 주입 층/
- [0390] 캐소드.
- [0391] 층 구조 (a) 내지 (h)는, 기관, 예를 들어, 유리 또는 투명 플라스틱 필름 다음에 위치한 애노드, 또는 기관 다음에 위치한 캐소드로 구체화될 수 있다.
- [0392] 애노드 층은 바람직하게는 인듐 주석 산화물, 인듐 아연 산화물, 불소-도핑된 주석 산화물, 삼산화 텅스텐, 이산화티타늄, 삼산화 몰리브덴, 알루미늄 산화아연, 갈륨 인듐 아연 산화물, 알루미늄, 은, 팔라듐, 구리, 금, 백금, 및 이의 합금, 예를 들어, 은-팔라듐- 구리 및 몰리브덴-크롬에 기초한다.
- [0393] 상기 애미터 층에 적합한 물질은 폴리페닐렌비닐렌 및/또는 폴리플루오렌과 같은 공액 고분자, 예를 들어 WO-A-90/13148에 기재된 폴리파라페닐렌비닐렌 유도체 및 폴리플루오렌 유도체이거나, 또는 예를 들어, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄 (AlQ_3)과 같은, 알루미늄 복합체, 예를 들어, 퀴나크리돈 (quinacridones)과 같은 형광 염료, 또는 예를 들어, $Ir(ppy)_3$ 과 같은 인광발광체 애미터인 기술적 분야에서 "소분자 (small molecules)"로 또한 불리는, 저분자 애미터의 부류 유래의 애미터이다. 상기 애미터 층에 대한 또 다른 적합한 물질은, 예를 들어, DE-A-196 27 071에 기재되어 있다. 본 발명에 따른, 애미터 층으로 특히 바람직한 것은, 트리스(8-하이드록시퀴놀리나토)알루미늄 (AlQ_3)이다.

- [0394] 상기 주입 층으로서 바람직하게는, 단일 Ca 층, 또는 Ca 층 및 1.5 내지 3.0 eV의 일 함수 (work function)를 나타내는, Ca를 제외하는 주기율표의 IA 족 및 IIA 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 물질, 및 이의 산화물, 할로겐화물, 및 카보네이트로 이루어진, 또 다른 층으로 이루어진 적층 구조이다. 1.5 내지 3.0eV의 일 함수를 나타내는 주기율표 IA 족 금속 및 이의 산화물, 할로겐화물 및 카보네이트의 예로는, 리튬, 불화 리튬, 산화나트륨, 산화 리튬 및 탄산 리튬이다. 1.5 내지 3.0eV의 일 함수를 나타내는 Ca를 제외한 주기율표 제 IIA 족 금속 및 이의 산화물, 할로겐화물 및 카보네이트는 스트론튬, 산화마그네슘, 불화 마그네슘, 불화 스트론튬, 불화 바륨, 산화 스트론튬 및 탄산마그네슘이다.
- [0395] 상기 전자 수송 층은, 예를 들어, 옥사디아졸 유도체, 안트라퀴노디메탄 또는 이의 유도체, 벤조퀴논 또는 이의 유도체, 나프토퀴논 또는 이의 유도체, 안트라퀴논 또는 이의 유도체, 테트라시아노안트라퀴노디메탄 또는 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 또는 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체 및 8-하이드록시퀴놀린 또는 이의 유도체의 금속 복합체, 폴리퀴놀린 또는 이의 유도체, 폴리퀴놀살린 또는 이의 유도체 또는 폴리플루오렌 또는 이의 유도체와 같은, 물질로 이루어질 수 있다.
- [0396] 캐소드 층으로 특히 적합한 물질은 상대적으로 낮은 일 함수 (바람직하게는 4.0eV 미만)를 갖는 투명 또는 반투명 물질이다. 이 타입의 물질의 예로는, 리튬 (Li), 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 루비듐 (Rb), 세슘 (Cs), Be, 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 바륨 (Ba), 알루미늄 (Al), 스칸듐 (Sc), 바나듐 (V), Zn, 이트륨 (Y), 인듐 (In), 세륨 (Ce), 사마륨 (Sm), Eu, Tb 및 이테르븀 (Yb)과 같은 금속; 이들 금속의 둘 이상으로 이루어진 합금; 이들 금속 중 하나 이상 및 Au, Ag, Pt, Cu, 망간 (Mn), 티타늄 (Ti), 코발트(Co), 니켈 (Ni), 볼프람 (W) 및 주석 (Sn)으로부터 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어진 합금; 그래파이트 또는 그래파이트 인터칼레이션 화합물 (graphite intercalation compounds); 및 예를 들어, ITO 및 주석 산화물과 같은, 금속 산화물이다. 특히, 캐소드 층으로 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0397] 상기 에미터 층, 전자 주입 층 및 캐소드 주입 층의 적용은, 기술분야의 당업자에게 공지된 방식으로, 바람직하게는 예를 들어, WO-A-2009/0170244에 기재된 바와 같은 증기 코팅 (vapour coating)을 통해 수행될 수 있다.
- [0398] 전술한 목적을 해결하기 위한 기여는 또한 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 포함하는 전도성 층에 의해 이루어진다. 본 발명에 따른 전도성 층의 바람직한 구체 예에 따르면, 상기 전도성 층은 적어도 하나의 전도성 고분자를 더욱 포함하고, 여기서 이들 전도성 고분자는 본 발명에 따른 조성물과 관련하여 바람직한 전도성 고분자 I)로 이미 언급된 것이 바람직하다. 이 맥락에서, 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 전도성 고분자의 중량비 (폴리티오펜/(폴리)음이온 복합체의 경우에서, 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물 및 폴리티오펜 및 폴리에닐온의 총 중량의 중량비)는, 바람직하게는 1 : 100 내지 100 : 1의 범위, 좀 더 바람직하게는 1 : 10 내지 10 : 1의 범위, 및 가장 바람직하게는 1 : 5 내지 5 : 1의 범위가 또한 바람직하다.
- [0399] 전술된 목적을 해결하기 위한 기여는 또한 본 발명에 따른 공정에 의해 얻을 수 있는 전도성 층을 포함하거나 또는 본 발명에 따른 전도성 층을 포함하는 전자 부품에 의해 이루어진다. 본 발명에 따른 전자 부품의 바람직한 구체 예에 따르면, 이 전자 부품은, OLED, 디스플레이, 유기 태양 전지, 하이브리드 태양 전지, 전계 효과 트랜지스터 또는 열전 발전기이다. OLED의 경우에서, OLED의 정공 주입 층이 본 발명에 따른 공정에 의해 얻을 수 있거나 또는 본 발명에 따른 전도성 층에 상응하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0400] 전술된 목적들을 해결하기 위한 기여는 본 발명에 따른 적어도 하나의 화합물을 OLED의 정공 주입 층에 첨가제로서 사용하는 방법에 의해 또한 이루어진다.
- [0401] 이하 본 발명은 비-제한적인 실시 예에 의해 더욱 예시될 것이다.
- [0402] 실시 예

[0403] 실시 예 1A: 화합물 Xa의 합성



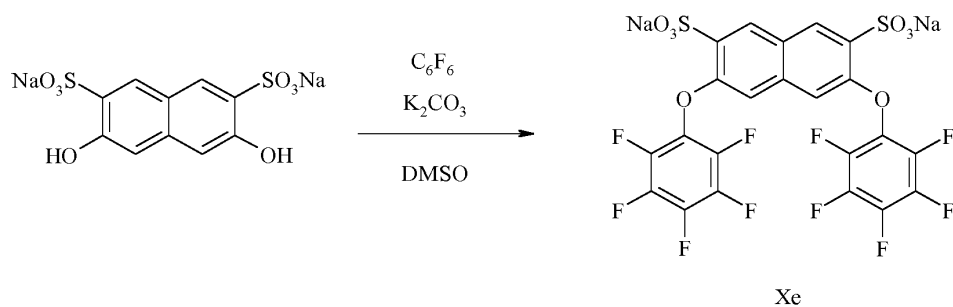
[0404]

[0405] 크로모트로픽산 디나트륨 염 (2.00g, 0.005 mol), 탄산칼륨 (2.76g, 0.005 mol), 데카플루오로비페닐 (8.35g, 0.025 mol) 및 50mL의 DMSO는 120℃-130℃에서 40시간 동안 가열하면서 교반된다. 반응은 ^1H -NMR 분광학 (spectroscopy)에 의해 조절된다. 반응 완료 후, 이것은 실온으로 냉각되고, 나머지의 K_2CO_3 및 부산물 KF를 함유하는, 고체로부터 여과된다. 여과액으로부터 DMSO는 진공 (1 mbar)하에서 증발되고, 과량의 데카플루오로비페닐은 승화된다. 20 mL의 물은 잔류물에 첨가되고 및 생성물은 백색 고체로서 침전되며, 이는 여과되고 냉수로 세척된다. 필터 케이크 (filter cake)는 진공하에 건조되어 2.27 g의 순수한 화합물 Xa를 수득하며, 이는 69%의 단리 수율 (isolated yield)에 상응한다.

[0406] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.12 (s, 2H), 7.65 (d, J = 15.9 Hz, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO- d_6) δ = -55.6 (m), -59.5 (m), -60.2 (m), -70.0 (m), -78.7 (m), -82.7 (m).

[0407] 제제화 (formulation) 전에, 화합물 Xa는 재결정된다. 이는 H_2O 에서 용해되고 (고형분 1%), 90℃로 가열된다. 고온의 용액은 시린지 필터 (syringe filter) (PVDF, 0.8 μm)로 여과되고 농축된다.

[0408] 실시 예 1B: 화합물 Xe의 합성

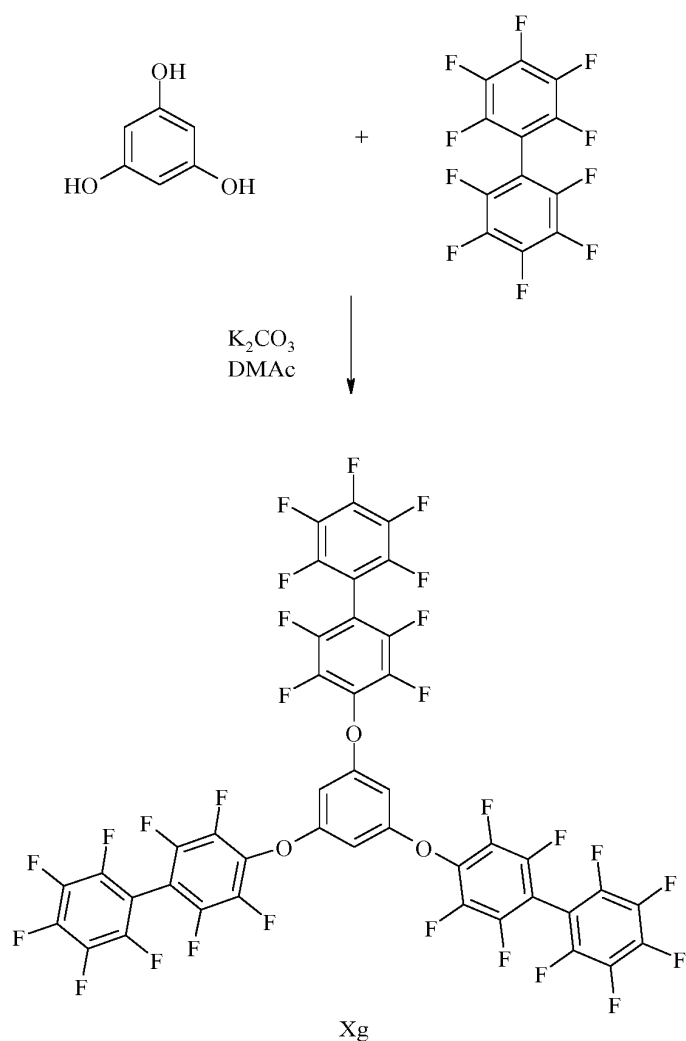


[0409]

[0410] 3,6-디히드록시나프탈렌-2,7-디술폰산 디나트륨 염은, 130℃로 (DMF의 1L당 40 g의 3,6-디히드록시나프탈렌-2,7-디술폰산 디나트륨 염의 농도로) DMF 내에 헥사플루오로벤젠 및 탄산칼륨과 (1 : 4 : 10 몰 비)로 반응된다. 반응은 ^1H -NMR 분광학에 의해 조절된다. 120-130℃에서 20시간 가열한 후에, 반응은 ^1H -NMR 분광학에 따라 완료된다. 혼합물은 실온으로 냉각되고, K_2CO_3 의 나머지 및 부산물 KF를 함유하는, 고체로부터 여과된다. 여과액으로부터의 과량의 헥사플루오로벤젠 및 DMSO는 진공 (1 mbar)하에서 증발된다. 물 (DMSO의 초기 양의 25 mL당 10 mL)은 잔류물에 첨가되고, 생성물을 백색 고체로서 침전되며, 이는 여과되고, 물로 세척되며, 진공 (1 mbar)하에서 건조시켜, 화합물 Xe의 제1부분을 수득한다. 형성된 여과액은 초기 부피의 대략 50%까지 증발되고, 4℃에서 냉장고에서 밤새 냉각된다. 생성물의 새로운 부분은 백색 고체로서 침전되고, 이는 다시 여과되며, 물로 세척되고 및 진공 (1 mbar)하에서 건조시켜, 화합물 Xe의 제2부분을 백색 고체로서 수득한다. 화합물 Xe의 총 수율은 67%이다.

[0411] ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 8.31 (s, 2H), 7.07 (s, 2H); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO) δ = -76.0 (m), -83.0 (m), -84.3 (m).

[0412] 실시 예 1C: 화합물 Xg의 합성 (유기 용매에서 용해)

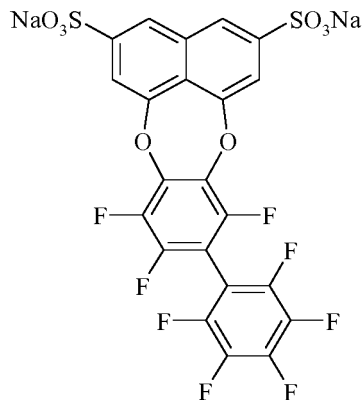


[0413]

[0414] 건조된 N,N-디메틸아세트아미드 (10 ml)에 K_2CO_3 (1.1 g, 0.008 mol) 및 데카플루오로비페닐 (3 g, 0.009 mol)은 현탁되고, 100°C로 가열된다. DMAc (10 ml)에 용해된 1,3,5-트리하이드록시벤젠 (0.25 g, 0.002 mol)은 92-97°C에서 4시간에 걸쳐 천천히 첨가된다. 첨가를 완료한 후, TLC가 출발 물질의 완전한 소비를 확인할 때까지 반응 혼합물은 120°C로 가열된다. 상기 혼합물은 농축되고, 잔류물에 묶은 NH_4Cl -용액 (1g NH_4Cl /20ml H_2O)은 천천히 첨가된다. 수성 상은 MTBE로 3회 추출된다. 조합된 유기층은 염수 (brine)로 세척되고 Na_2SO_4 로 건조된다. 용매를 증발시킨 후, 투명한 황색의 고 점성의 오일은 SiO_2 로 컬럼 크로마토그래피 (용리액: 톨루엔)에 의해 정제된다. 생성물은 담황색 고 점성의 오일 (2.1g, 0.002mol, 정량적)로서 분리된다.

[0415] LC-MS (ESI; $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ Grad. 0.8g/L NH_4OAc) $M = 1068$; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.49.

[0416] 실시 예 2: 화합물 Xa로 PEDOT:PSS의 분산액의 제제



Xa

[0417]

[0418] 실시 예 2A (화합물 Xa의 고형분 = 0.7%):

[0419] 0.42g의 화합물 Xa는 Clevios P VPAI 4083 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, 1.5% 고형분) 30g에 용해된다. 24 g의 물은 첨가되고, 혼합물은 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 모든 고체가 완전히 용해될 때까지 가열된다 (1시간, 40℃). 상기 혼합물은 실온으로 냉각되고 (1시간), 6 ℓ의 에탄올은 첨가되며 및 혼합물은 또 다른 30분 동안 교반된다. 3시간 동안 숙성시킨 후, 분산액은 0.8 μ m 및 0.45 μ m 시린지 필터 (PVDF)를 통해 연속적으로 여과된다.

[0420] 실시 예 2B (화합물 Xa의 고형분 = 0.47%):

[0421] 0.28g의 화합물 Xa는 Clevios P VPAI 4083 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, 1.5% 고형분) 40g에 용해된다. 14 g의 물은 첨가되고, 혼합물은 실온에서 30분 동안 교반한 후, 모든 고체가 완전히 용해될 때까지 가열된다 (1시간, 40℃). 혼합물은 실온으로 냉각되고 (1시간), 6 ℓ의 에탄올은 첨가되며 및 혼합물은 또 다른 30분 동안 교반된다. 3시간 동안 숙성시킨 후, 분산액은 0.8 μ m 및 0.45 μ m 시린지 필터 (PVDF)를 통해 연속적으로 여과된다.

[0422] 실시 예 2C (화합물 Xa의 고형분 = 0.3%):

[0423] 0.18g의 화합물 Xa는 Clevios P VPAI 4083 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, 1.5% 고형분) 40g에 용해된다. 14 g의 물은 첨가되고, 혼합물은 실온에서 30분 동안 교반한 후, 모든 고체가 완전히 용해될 때까지 가열된다 (1시간, 40℃). 상기 혼합물은 실온으로 냉각되고 (1시간), 6 ℓ의 에탄올은 첨가되며, 혼합물은 또 다른 30분 동안 교반된다. 3시간 동안 숙성시킨 후, 분산액은 0.8 μ m 및 0.45 μ m 시린지 필터 (PVDF)를 통해 연속적으로 여과된다.

[0424] 실시 예 2D (화합물 Xa의 고형분 = 1.05%):

[0425] 0.63g의 화합물 Xa는 Clevios P VPAI 4083 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG, 1.5% 고형분) 30g에 용해된다. 24 g의 물은 첨가되고, 혼합물은 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 모든 고체가 완전히 용해될 때까지 가열된다 (1시간, 55℃). 상기 혼합물은 실온으로 냉각되고 (1시간), 6 ℓ의 에탄올은 첨가되며, 혼합물은 또 다른 30분 동안 교반된다. 3시간 동안 숙성시킨 후, 분산액은 0.8 μ m 시린지 필터 (PVDF)로 여과된다. 0.45 μ m의 시린지 필터를 통한 여과를 위해, 여과 전에 3시간의 초음파 처리 (Sonorex R1028, Bandelin)는 필요했다.

[0426] 실시 예 3: 화합물 Xa를 함유하는 전도성 층을 갖는 OLED의 제조

[0427] 실시 예 2A-2D에서 얻은 분산액은 유기 발광 다이오드 (OLED)를 제작하는데 사용된다. OLED를 제조하는 절차는 다음과 같다:

[0428] i) 기판의 제조

[0429] ITO-코팅된 유리는 50 mm $\times$ 50 mm 크기의 조각 (기판)으로 절단되고, 8개의 접촉 라인 (contact lines) - 이들의 말단에서 각 2 mm 폭으로 포토 레지스트 (photo resist)로 구조화된다. 그 후, 기판은 초음파 욕조에서 0.3% 농도의 Mucasol 용액으로 세정되고, 증류수로 행구며 및 원심 분리기에서 스핀-건조된다. 코팅 직전에, ITO-코

팅면은 UV/오존 반응기 (PR-100, UVP Inc., Cambridge, GB)에서 10분 동안 활성화된다.

[0430] ii) 정공 주입 층의 적용

[0431] 실시 예 2A-2D에 따른 약 5mℓ의 분산액은 여과된다 (Millipore HV, 0.45μm). 세정된 ITO-코팅된 기판은 스핀-코터 (Carl Sss RC8)에 놓고 및 여과된 용액은 기판의 ITO-코팅면에 분포된다. 그 다음, 과량의 용액은 30초 동안 플레이트를 회전시켜 분산시킨다. 스핀-속도는 스타일러스 프로파일미터 (stylus profilometer) (Dektak 150, Bruker)로 결정된 50 nm의 층 두께 (건조된 필름)를 항상 얻도록 조정된다. 그 후, 이렇게 코팅된 기판은 200℃의 고온-플레이트상에서 5분 동안 건조된다.

[0432] iii) 정공 수송 및 에미터 층의 적용

[0433] 실시 예 2A-2D 유래의 분산액으로 코팅된 ITO 기판은 기상 증착 유닛 (Univex 350, Leybold)으로 이동된다. 10^{-3} Pa 이하의 압력하에서, NPB (N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N, N'-비스(페닐)-벤지딘)의 처음 6nm의 정공 수송 층 및 그 다음 AlQ3 (트리스-(8-하이드록시퀴놀린)-알루미늄)의 50 nm의 에미터 층은 1 Å/sec의 기상 증착 속도로 연속적으로 기상-증착된다.

[0434] iv) 금속 캐소드의 적용

[0435] 증 시스템은 그 다음 N₂ 분위기 및 통합 기상 증착 유닛 (Auto306 Vacuum Coater, Edwards)를 구비한 글로브 박스로 이동되고 및 금속 전극은 기상-증착된다. 이를 위해, 기판은 증 시스템이 아래로 향하게 새도우 마스크 (shadow mask) 상에 놓여진다. 상기 새도우 마스크는 ITO 스트립을 교차하고 이들에 수직으로 배향된 2mm 폭의 직사각형 슬롯을 포함한다. 0.5 nm 두께의 LiF 층, 및 그 다음 200 nm 두께의 Al 층은 $p \leq 10^{-3}$ Pa의 압력하에서 두 개의 기상 증착 보트 (vapor deposition boats)로부터 연속적으로 기상-증착된다. 상기 기상 증착 속도는 LiF에 대해 1 Å/s이고 및 Al에 대해 10 Å/s이다. 개별 OLED의 면적은 4.0 mm²이다.

[0436] v) 층 적층 개요

[0437] 실시 예 3A: ITO//실시 예 2A로부터의 제제 (50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0438] 실시 예 3B: ITO//실시 예 2B로부터의 제제 (50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0439] 실시 예 3C: ITO//실시 예 2C로부터의 제제 (50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0440] 실시 예 3D: ITO//실시 예 2D로부터의 제제 (50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0441] vi) OLED의 특성

[0442] 유기 LED의 두 전극은 전기 리드를 통해 소스/측정 유닛 (Keithley 2400)에 연결 (접촉)된다. 양극은 ITO 전극에 연결되고 및 음극은 금속 전극에 연결된다. 전압에 대한 OLED 전류 및 전계발광 강도의 의존성 (포토다이오드 (EG & G C30809E) + 전위계 (Keithley 6415)로 검출)은 플로팅된다. OLED-장치의 수명은 그 다음 $I = 3.84$ mA의 정전류가 배열 (arrangement)을 통해 흐르도록 허용하고 및 시간의 함수에 따라 전압 및 광 강도를 모니터링하여 결정된다.

[0443] OLED에 대한 특성 데이터는 표 1에 요약된다.

[0444] 비교 예 4 : 화합물 Xa를 함유하지 않는 OLED의 제조

[0445] 본 절차는 실시 예 3에서와 동일하지만, 제2 공정 단계에서, OLED 구성에서 표준으로 간주되는, Clevios P VP AI4083 (Heraeus Precious Metals GmbH & Co. KG)이 실시 예 2A-2D 유래의 본 발명에 따른 분산액 대신 증착층으로 단독으로 사용된다. Clevios © P VP AI4083은 실시 예 3에 따라 증착된다. 필름 두께는 50 nm이다.

[0446] OLED에 대한 특성 데이터는 표 1에 요약된다.

[0447] 층 적층 (Layer stack):

[0448] 비교 예 4 ITO//Clevios P VP AI4083 (50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0449] 실시 예 5: 저항률 (resistivity)의 결정

[0450] Clevios™ 필름의 저항률은 필름의 시트 저항 및 이의 층 두께를 측정하여 결정된다. 필름은 50 mm × 50 mm의 유리-기판상에 1-2 mℓ의 고분자 분산액을 침착시킴으로써 제조된다. 여기에서 용어 "침착"과 "증착"은 서로 호

환 가능한 실질적으로 동일한 의미로 사용된다. 침착 전에, 1mm 두께의 유리-기판은 초음파 욕조 내에 0.3% 농도의 Mucosol 용액에서 철저하게 세정되고, 증류수로 행구며 원심 분리기에서 스핀-건조된다. 마지막 단계로서, 코팅될 표면은, 15분 동안 UV/오존 노출 (PR-100UV/Ozone UVP, Cambridge, GB)에 의해 활성화한다. 다음으로, 상기 유리-기판은 스핀-코터 (Carl Suss RC8)의 척에 놓는다. 증착 분산은 유리-플레이트를 1000 rpm으로 30초 동안 회전시켜 제거된다. 균일한 박막은 얻어진다. 상기 필름은 130℃로 설정된 열-플레이트로 옮기고, 건조를 위해 5분 동안 방치된다.

[0451] 다음 단계에서, 상기 필름은 웨도우 마스크로 피복된다. 상기 마스크는 중앙에 가공된 6개의 평행한 슬릿 (slits) (길이 L: 25.0mm, 폭 b: 3.0mm, 슬릿-분리 (slit-separation): $a=500\ \mu\text{m}$)을 나타내는 $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 의 크기의 $100\ \mu\text{m}$ 두께의 스틸-시트로 이루어진다. 상기 마스크는 코팅된 기판의 배면으로부터 자석에 의해 유지된다. 기판은 Ag-증발을 위한 전기-열 가열 보트 (Univex 350, Leybold)를 구비한 진공-증발기에 장착된다. 용기는 6×10^{-4} Pa의 압력으로 진공 처리된다. 이 압력에 도달하면, Ag는 2000 Å의 최종 전극-두께에 도달할 때까지 20 Å/sec의 속도로 열적으로 증발된다.

[0452] 인접한 Ag-전극 사이의 저항 R은, 샘플이 진공 챔버에 장착되고, Au-접촉 핀이 Ag-전극에 가압되는 가정용 설치 환경 (home-built set-up)에서 전위계 (Keithley 616)로 측정된다.

[0453] 필름의 두께 d는 면도날로 기판에서 필름을 긁어내고, 스크래치를 가로질러 기계로 작동되는 프로파일미터 (Dektak 150, Bruker)의 스타일러스를 스캔하여 결정된다.

[0454] 최종적으로, 저항률 "ro"는 $ro = R \times L / b \times d$ 에 따라 층 두께를 시트 저항에 곱하여 계산된다.

[0455] 실시 예 2A-2D에 따른 분산액으로 제조된 필름의 저항률은 표 1에 나타낸다.

[0456] 실시 예 6: 실시 예 3 및 4의 OLED의 비교

[0457] 실시 예 3 및 4의 OLED에 대한 전류 및 전압에 대한 전계발광 및 수명 측정을 플롯팅한 그래프는 비교된다.

표 1

[0458] 실시 예 3 및 4의 OLED 특성, 여기서 값은 비교 예 4에 대해 정규화된다.

		U=5.0V에서 IVL-특성			I=48mA/cm ² 에서 수명			
	비저항 ($\Omega\text{m} \times \text{cm}$)	I (mA/cm ²)	L (cd/m ²)	효율 (cd/A)	U(t=0) (Volt)	L(t=0) (cd/m ²)	t(80%) (h)	t(50%) (h)
실. 3A	0.13	1.48	1.58	1.05	0.90	1.01	2.2	2.6
실. 3B	0.11	1.33	1.24	0.93	0.95	0.93	2.79	2.94
실. 3C	0.1	1.3	1.34	1.03	0.90	0.92	2.2	2.18
실. 3D	0.1	1.5	1.72	1.14	0.89	1.01	1.8	2.57
비. 실. 4 (AI4083)	1	1	1	1	1	1	1	1

[0459] 표준 (비교 예 4)에 비교하여 현저한 수명 증가는 모든 실시 예 3A-3D에 대해 관찰될 수 있다.