(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0006111
(43) 공개일자 2009년01월14일

(51) Int. Cl.
H01L 51/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7025796
(22) 출원일자 2008년10월22일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년10월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/002359
국제출원일자 2007년03월16일
(87) 국제공개번호 WO 2007/107306
국제공개일자 2007년09월27일
(30) 우선권주장
06005834.4 2006년03월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

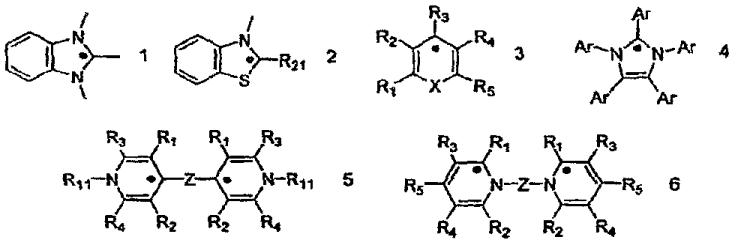
(71) 출원인
노발레드 아게
독일 드레스덴 타츠베르크 49 (우: 01307)
(72) 발명자
제이카, 올라프
독일 01187 드레스덴 바이루터슈트라쎄 13
림머르트, 미하엘
독일 01277 드레스덴 베르기스쉬블러슈트라쎄 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남상선

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 유기 반도체 매트릭스 물질을 도핑하기 위한 도펀트로서의 헤테로시클릭 라디칼 또는 헤테로시클릭 디라디칼, 이의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클의 용도

(57) 요 약

본 발명은 유기 반도체 매트릭스 물질을 도핑하기 위한 도펀트로서 사용되는 헤테로시클릭 라디칼 또는 디라디칼, 이의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클의 용도에 관한 것이며, 상기 도펀트는 하기 화학식을 기초로 하는 구조를 지닌다.



(72) 발명자

그뤼씽, 안드레

독일 68199 만하임 스토이벤슈트라쎄 86

룩스, 안드레아

독일 01277 드레스덴 세바스찬-바흐-슈트라쎄 4

하르트만, 호르스트

독일 01326 드레스덴 볼너슈트라쎄 4

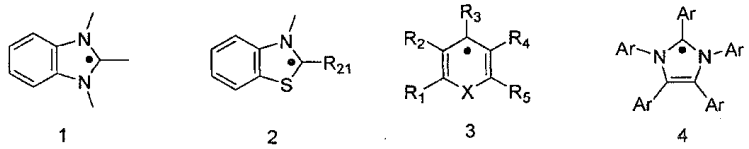
베르너, 앙스가르

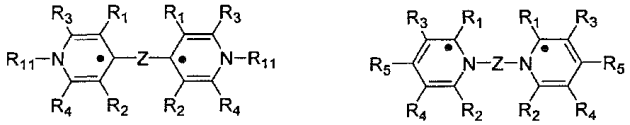
독일 01277 드레스덴 알텐베르거 슈트라쎄 20

특허청구의 범위

청구항 1

전자 또는 광전자 장치에서 유기 반도체 매트릭스 물질을 도핑하기 위한 도펀트(dopant)로서, 차단층(blocking layer)으로서, 전하 주입층으로서, 전극 물질로서, 메모리 물질로서 또는 반도체층 자체로서의 헤테로시클릭 라디칼 또는 헤테로시클릭 디라디칼, 이의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클의 용도로서, 헤테로시클릭 라디칼 또는 디라디칼이 하기 화학식에 따른 구조를 지니는 것인 용도:





상기 식에서, X = O, S 또는 NR_{11}이고; Z는 알킬, 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬이고; Ar은 서로 독립적으로 페닐, 아니실 또는 토실이고; R_1-R_9 및 R_{11}은 치환되거나 비치환된, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로시클릴, 디아릴아민, 디헤테로아릴아민, 디알킬아민, 헤테로아릴알킬아민, 아릴알킬아민, H, 시클로알킬, 할로시클로알킬, 스피로 화합물, 헤테로시클로알킬, 알킬, 알케닐, 알키닐, 트리알킬실릴, 트리아릴실릴, 할로겐, 스티릴, 알콕시, 아릴옥시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 실릴 및 트리알킬실릴알키닐로부터 독립적으로 선택되거나, R_1-R_9 및 R_{11}은 개별적으로 또는 결합된 형태로 (헤테로)지방족 또는 (헤테로)방향족인 고리 시스템의 일부이고; R_{21}은 메틸, 에틸, 부틸, 페닐, 4-토실, 4-아니실 또는 4-클로로페닐이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, R_1-R_9 및 R_{11}이 치환되거나 비치환된, 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라닐, 티에닐, 이미다졸릴, 피롤릴, 티아졸릴, 티아디아졸릴, 옥사졸릴, 피페리딜, 피롤리딜, 모르폴릴 및 티오모르폴릴로부터 선택되는 것인 용도.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 폴리사이클이 트리사이클인 용도.

청구항 4

하나 이상의 유기 매트릭스 화합물 및 도펀트를 함유하는 유기 반도체 물질로서, 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물이 도펀트로서 사용되는 유기 반도체 물질.

청구항 5

제 4항에 있어서, 도펀트 대 매트릭스 분자의 몰 도핑비 또는 도펀트 대 폴리머 매트릭스 분자의 모노머 단위의 도핑비가 20:1 내지 1:100,000, 바람직하게는 10:1 내지 1:1,000, 특히 바람직하게는 1:1 내지 1:100인 유기 반도체 물질.

청구항 6

전자 기능이 작용하는 영역(electronically effective region)을 지닌 전자 또는 광전자 장치로서, 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물이 전자 기능이 작용하는 영역에 대해 사용되는 전자 또는 광전자 장치.

청구항 7

제 6항에 있어서, 전자 기능이 작용하는 영역이 유기 반도체 매트릭스 물질을 지니며, 상기 유기 반도체 매트릭스 물질은 이의 전자적 특성을 변화시키기 위해 제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 사용함으로써 하나 이상의 도펀트로 도핑된 것인 전자 또는 광전자 장치.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 유기 발광 다이오드, 광전지, 유기 태양 전지, 유기 다이오드, 유기 전계효과 트랜지스터 또는 광개시(photo-initiated) 또는 자기 메모리 형태인 전자 또는 광전자 장치.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 전자 또는 광전자 장치에서 유기 반도체 매트릭스 물질을 도핑하기 위한 도펀트(dopant)로서, 차단층(blocking layer)으로서, 전하 주입층으로서, 전극 물질로서, 메모리 물질로서 또는 반도체 물질 자체로서의 헤테로시클릭 라디칼 또는 헤테로시클릭 디라디칼, 이의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 실리콘 반도체와 같은 무기 반도체의 경우에 또한 그러하듯이, 도핑에 의해 전기적 특성, 특히 전기 도전율과 관련하여 유기 반도체를 개질시키는 것이 공지되어 있다. 여기서, 사용되는 도펀트의 유형에 따라, 처음에 매우 낮은 도전율은 매트릭스 물질에서 전하 운반체를 발생시킴으로써 증가하고 반도체의 페르미(Fermi) 수준의 변화가 달성된다. 이러한 경우 도핑은 전하 수송층의 도전율을 증가시켜서 저항손(ohmic loss)이 감소되게 하고, 콘택트(contact)와 유기층 사이의 전하 운반체의 전달을 개선시킨다.

<3> 유기 매트릭스 물질의 경우, 알칼리 금속 (예를 들어, 세슘) 또는 루이스산 (예를 들어, $FeCl_3$)과 같은 무기 도펀트는 이의 높은 확산 계수로 인해 대체로 불리한데, 이는 전자 장치의 기능 및 안전성이 손상되기 때문이다. 또한, 도펀트를 제공하기 위해 화학 반응에 의해 반도체 매트릭스 물질에 도펀트를 방출시키는 것이 공지되어 있다. 그러나, 이러한 방식으로 방출되는 도펀트의 산화 전위는 특히 유기 발광 다이오드 (OLED)와 같은 다양한 적용분야에 대해 종종 충분하지 않다. 더욱이, 도펀트를 방출시키는 경우, 추가의 화합물 및/또는 원자, 예를 들어 수소 원자가 또한 발생됨으로써 도핑된 층 및 상응하는 전자 장치 각각의 특성이 손상된다.

<4> 또한, 도펀트로서 사용되는 화합물은 종종 각각의 적용분야에 대해 충분히 낮은 이온화 전위를 지니지 않는다.

발명의 상세한 설명

<5> 따라서, 본 발명의 주목적은 특정한 헤테로시클릭 라디칼 또는 헤테로시클릭 디라디칼, 이의 다이머, 올리고머, 폴리머, 디스피로 화합물 및 폴리사이클을 사용함으로써, 특히 전자 또는 광전자 장치에서 개선된 유기 반도체 매트릭스 물질, 차단층, 전하 주입층, 전극 물질, 메모리 물질 또는 반도체층 자체를 제공하는 데에 있다. 특히, 사용되는 라디칼, 디라디칼 및 유도체는 충분히 낮은 이온화 전위를 지녀야 하고, 매트릭스 물질에 대해 간섭 효과를 지니지 않아야 하고, 매트릭스 물질에서 전하 운반체수의 유효한 증가를 제공해야 하며, 비교적 취급이 용이해야 한다.

<6> 본 발명의 추가의 목적은 본원에 개시된 라디칼 또는 디라디칼이 사용될 수 있는 유기 반도체 물질 및 전자 장치 또는 광전자 장치를 제공하는 데에 있다.

<7> 본 발명의 주목적은 청구의 범위 제 1항에 따른 용도를 통해 달성된다. 본 발명의 추가의 목적은 추가의 독립 청구항의 물품을 통해 달성되며, 바람직한 구체예는 종속 청구항에 제시되어 있다.

<8> 본 발명과 관련하여, "다이머"라는 용어는 2개의 모노라디칼 또는 디라디칼을 서로 반응시킴으로써 형성되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.

<9> "올리고머"라는 용어는 다수의 디라디칼로 이루어진 화합물을 의미하는 것으로 이해되는데, 상기 화합물에서 디라디칼의 제 1 라디칼 말단은 또 다른 디라디칼의 제 1 라디칼 말단과 반응하고, 이렇게 새로 형성된 보다 큰 디라디칼의 제 2 말단은 제 2의 또 다른 디라디칼과 반응한다. 이러한 올리고머의 말단은 모노라디칼을 통해

반응할 수 있다.

<10> "폴리머"라는 용어는 올리고머와 비교하여 보다 많은 수의 디라디칼로 이루어진 화합물을 의미하는 것으로 이해된다.

<11> 본 발명에 따르면, "디스피로 화합물"은 디라디칼의 분자내 부가 생성물로서, 이의 라디칼 중심은 또한 서로 반응하는 형식적(formally) 라디칼 함유 탄소 원자를 연결시키는 종류의 구조 요소로부터 이격되어 있다.

<12> "폴리사이클"이란 용어는 디라디칼의 분자내 부가 생성물을 의미하는 것으로 이해되며, 이의 라디칼 중심은 또한 서로 반응하는 형식적(formally) 라디칼 함유 탄소 원자가 아닌 탄소 원자 (예를 들어, 라디칼 함유 탄소 원자에 대해 적어도 알파 위치에 존재하는 하나 이상의 원자)를 연결시키는 종류의 구조 요소로부터 이격되어 있다.

<13> 라디칼 R_{1-9} 및 R_{11}은 바람직하게는 치환된 아릴일 수 있고, 여기서 치환기는 바람직하게는 전자 공여 라디칼, 예를 들어 디알킬아민, 쥴로리딜(julolidyl), 디아릴아민, 알킬아릴아민, 디헤테로시클릴아민, 디헤테로알킬아민, 알콕시, 아릴옥시, 알킬메르캅틸, 아릴메르캅틸, 알킬, 실릴릴, 할로알킬, 시클로알킬, 할로시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 트리알킬실릴릴알키닐 또는 스티릴이다.

<14> 놀랍게도, 본원에 개시된 헤테로시클릭 화합물의 본 발명에 따른 용도를 적용하는 경우, 지금까지 공지된 도너 화합물 보다 실질적으로 훨씬 강력하고/하거나 더욱 안정한 도펀트가 이용가능해지는 것으로 밝혀졌는데, 여기서 헤테로시클릭 라디칼 및 디라디칼, 이들의 다이머, 올리고머, 디스피로 화합물 또는 폴리사이클은 유기 반도체 매트릭스 물질에 대한 n-도펀트로서 중성 형태로 사용된다. 특히, 본 발명에 따른 용도를 적용하는 경우, 전자 장치와 같은 적용분야에서 전하 수송층의 도전율이 실질적으로 증가하고/하거나 콘택트와 유기층 사이의 전하 운반체의 전달이 실질적으로 개선된다. 이러한 개념에 국한시키고자 하는 것이 아니지만, 헤테로시클릭 화합물의 본 발명에 따른 용도를 도핑된 층에 적용하는 경우, 특히 각각의 헤테로시클릭 라디칼 및 디라디칼, 이들의 다이머, 올리고머, 디스피로 화합물 또는 폴리사이클로부터 주위 매트릭스 물질로의 하나 이상의 전자의 전달에 의해, 각각의 헤테로시클릭 라디칼 및 디라디칼과 관련된 양이온이 형성되는 것으로 추정된다. 이와 관련하여, 매트릭스 물질상에서 이동가능한 매트릭스 물질의 음이온이 또한 형성된다. 이러한 방식으로, 매트릭스 물질은 도핑되지 않은 매트릭스 물질의 도전율과 비교하여 증가된 도전율을 획득한다. 도핑되지 않은 매트릭스 물질의 도전율은 전형적으로 $<10^{-8}$ S/cm, 특히 종종 $<10^{-10}$ S/cm 이다. 이와 관련하여, 매트릭스 물질이 충분히 높은 순도를 지닌다는 것이 보장되어야 한다. 이러한 순도는 통상적인 방법, 예를 들어 구배 승화법(gradient sublimation)으로 달성될 수 있다. 이러한 매트릭스 물질의 도전율은 도핑에 의해 10^{-8} S/cm 이상, 종종 $>10^{-6}$ S/cm으로 증가할 수 있다. 이는 특히 Fc/Fc^+에 대해 -1V 이하, 바람직하게는 Fc/Fc^+에 대해 -1.7V 이하, 특히, Fc/Fc^+에 대해 -2.1V 이하의 환원 전위를 나타내는 매트릭스 물질에 적용된다. Fc/Fc^+라 함은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 같이 전기화학적 전위를 측정하는 데에 있어서 기준으로서 사용되는 산화환원 쌍 페로센/페로세늄(ferrocene/ferrocenium)을 나타낸다.

<15> 본 발명에 따르면, 본원에 개시된 헤테로시클릭 화합물은, 전자 장치의 주입층, 바람직하게는 또한 도핑될 수 있는 반도체층과 전극 사이의 주입층으로서, 차단층, 바람직하게는 이미터층과 수송층 사이의 차단층으로서, 또는 전자 장치의 반도체층으로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 용도는 본 발명에 따른 용도, 특히 전자기 방사선에 의해 소위 라디칼 및 디라디칼의 다이머 또는 올리고머 또는 디스피로 화합물을 분해시킴에 의한 라디칼 및 디라디칼의 발생 및 n-도전성 반도체의 후속 비가역적 도핑에 의한 유기 반도체의 광유도된 비가역적 도핑을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 용도를 적용하는 경우, 본원에 개시된 헤테로시클릭 화합물은 바람직하게는 분리된 분자를 나타내며, 이로써 이러한 분자는 바람직하게는 화학 결합에 의해 서로 결합되지 않고/않거나 매트릭스 또는 또 다른 성분에 결합되지 않은 분리된 분자로서 각각의 반도체층에 존재한다. 본 발명에 따른 도펀트는 대기와의 이의 반응성과 관련하여 의외로 높은 안정성을 지닌다.

<16> 합성 방법

<17> 라디칼, 디라디칼 및 이들의 유도체는 공지된 방법에 따라 합성될 수 있고, 어느 정도는 또한 시판되고 있다. 이러한 화합물의 합성법은 예를 들어 그 전체 내용이 본원에 각각 참조로 포함된 하기 문헌에 기재되어 있다. 인용된 문헌은 단지 예로서 제시되는 것으로 이해되어야 한다.

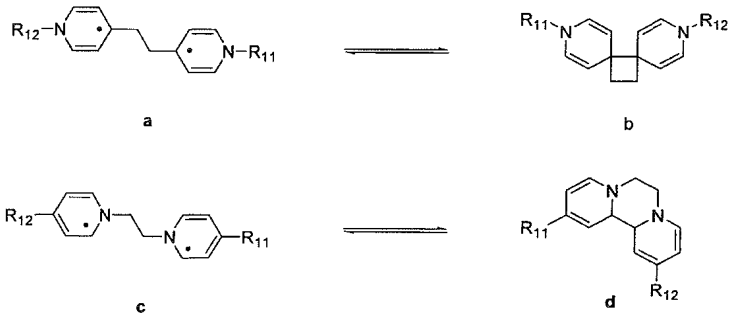
<18> 벤즈이미다졸은 특히 o-페닐렌디아민 및 상응하는 카르복실산 유도체 (M.R. DeLuca, S.M. Kerwin, Tetrahedron

53, 457-64 (1997)), 또는 알데히드 (M. Curini et al., Synlett 10, 1832-4, 2004)로부터 용이하게 합성할 수 있다 (참조: M.R. Grimmett, "Imidazole and Benzimidazole Synthesis", Academic Press; Harcourt Brace & Company, Publishers, London, San Diego, New York, Boston). o-페닐렌디아민은 구입하거나 문헌 [Suschitsky et al., J.C.S. Chem. Comm., 1977, 189-90]에 기재된 방법에 따라 제조할 수 있다. 벤즈티아졸의 제조는 o-메르캅토아닐린을 통해 유사하게 수행될 수 있다.

<19> 퍼아릴화된 이미다졸은 벤조인, 아닐린 및 벤조산 클로라이드로부터 에이치. 바움가르텔 (H. Baumgaertel) 등에 따라 제조할 수 있다 (Ber. Bunsenges. (1972) 76/2, 94-100; Chem. Ber. (1968) 101, 3504).

<20> 헤테로시클릭 5원 고리 중의 N 원자(들)의 알킬화는 염기의 존재하에서 디메틸 설페이트 또는 디에틸 설페이트로 달성되거나 (H. Quast, E. Schmitt, Chem. Ber. 101, 4012-14 (1968)), 알킬할라이드로 달성된다. 상응하는 양이온성 생성물 (헤테로아레늄 화합물)이 퍼클로레이트, 테트라플루오로보레이트, 할라이드, 테트라페닐보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트로서 분리될 수 있다.

<21> 상기 언급된 라디칼은 알칼리 금속 또는 알칼리 금속 아말감에 의해 화학적으로 제조되거나 환원에 의해 상응하는 헤테로방향족 양이온으로부터 전기화학적으로 제조될 수 있다 (T. Muramatsu et al., Chemistry Letters **1996**, 151-2; Pragst et al., J. Electroanal. Chem. 180, **1984**, 141-56; V. Wintgens, J. Pouliquen, J. Kossanyi, New. J. Chem. **1986**, 10/6, 345-50). 그러나, 라디칼은 전형적으로 신속히 다이머화 또는 폴리머화되거나 디스피로 화합물 **b** 및 트리사이클 **d**를 형성한다 (T. Muramatsu, A. Toyota, M. Suzuki, J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 4572-3; T. Muramatsu, Y. Ikegami, K. Hanaya, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 5782-7). 균형(balance)의 위치는 또한 브릿지(bridge)의 길이와 유형에 좌우되는데, 이로써 특히 온도의 에너지 상태 뿐만 아니라 고리 장력에 좌우된다.



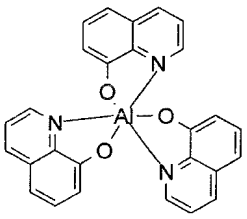
<22>

<23> 비스-[3-메틸-2-알킬-1,2-디히드로-벤즈티아졸릴-(2)] 및 비스-[3-메틸-2-아릴-1,2-디히드로-벤즈티아졸릴-(2)] 화합물이 벤즈티아졸륨염 및 상응하는 그리냐르(Grignard) 화합물을 통해 직접 제조될 수 있다 (A. Kinya; S. Hiroaki; I. Naoki; Bull. Chem. Soc. Japan (1979) 52/1, 156-9).

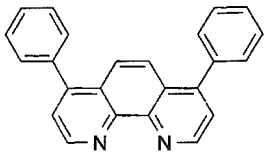
<24> 일부 특히 안정한 라디칼, 예를 들어 피리딜 라디칼이 또한 분리될 수 있다 (W.M. Schwarz, E.M. Kosower, I. Shain, J. Am. Chem. Soc. 33, 3164 (1961)).

<25> 도핑

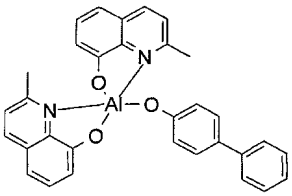
<26> 특히 퀴놀리나토 착물, 예를 들어 알루미늄 또는 그 밖의 주족 금속의 퀴놀리나토 착물이 n 도핑가능한 매트릭스 물질로서 사용될 수 있으며, 여기서 퀴놀리나토 리간드는 또한 치환될 수 있다. 매트릭스 물질은 특히 트리스-(8-히드록시-퀴놀리나토)-알루미늄일 수 있다. O 및/또는 N 도너 원자와의 그 밖의 알루미늄 착물이 임의로 또한 사용될 수 있다.



트리스 (8-히드록시-퀴놀리나토)-알루미늄



BPhen = 바토페난트롤린
(4,7-디페닐-1,10-페난트롤린)
C24H16N2



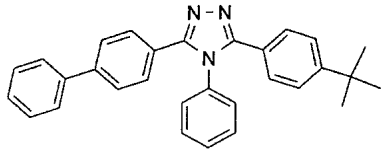
비스-(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-(페닐-페놀라토)-알루미늄-(III)

<27>

<28> 퀴놀리나토 착물은 예를 들어 1개, 2개 또는 3개의 퀴놀리나토 리간드를 함유할 수 있으며, 여기서 나머지 리간드는 상기 언급된 Al 착물과 같이 바람직하게는 중심 원자에 대한 O 및/또는 N 도너 원자와 착물을 형성한다.

<29> 치환되거나 비치환될 수 있는, 특히 페닐 치환되거나 나프틸 치환되는 것과 같이 아릴 치환될 수 있는 페난트롤린이 또한 매트릭스 물질로서 사용될 수 있다. 특히, BPhen이 매트릭스 물질로서 사용될 수 있다.

<30> 특히 트리아졸과 같은 헤테로방향족 화합물이 매트릭스 물질로서 또한 사용될 수 있는데, 이는 임의로 또한 피롤, 이미다졸, 트리아졸, 피리딘, 피리미딘, 피리다진 등이다. 헤테로방향족 화합물은 바람직하게는 치환되는데, 페닐 치환되거나 나프틸 치환되는 것과 같이 특히 아릴 치환된다. 특히, 하기 언급된 트리아졸이 매트릭스 물질로서 사용될 수 있다.



3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-3차-부틸페닐-1,2,4-트리아졸

C30H27N3

<31>

<32> 바람직하게는, 사용되는 매트릭스 물질은 메탈로프탈로시아닌 착물, 특히 ZnPc, 포르피린 착물, 또는 벅민스터 풀러렌(Buckminster Fullerene), 특히 풀러렌 C60으로만 구성된다.

<33> 언급된 매트릭스 물질은 본 발명과 관련하여 서로 혼합되거나 다른 물질과 혼합되어 또한 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 반도체 특성을 지닌 그 밖의 적절한 유기 매트릭스 물질을 사용하는 것이 또한 가능한 것으로 이해된다.

<34> 도핑 농도

<35> 도펀트는 폴리머 매트릭스 분자의 매트릭스 분자 또는 모노머 단위에 대해 ≤1:1의 도핑 농도, 바람직하게는 1:2 또는 그 미만, 특히 바람직하게는 1:5 또는 그 미만 또는 1:10 또는 그 미만의 도핑 농도로 존재한다. 도핑 농도는 1:1 내지 1:100,000, 특히 1:5 내지 1:10,000 또는 1:10 내지 1:1,000, 예를 들어 1:10 내지 1:100 또는 1:25 내지 1:50일 수 있지만, 이들에 제한되지 않는다.

<36> 도핑의 수행

<37> 각각의 매트릭스 물질을 본 발명에 따라 사용하고자 하는 화합물로 도핑하는 것은 하기 방법 중 하나 또는 이들의 조합법을 통해 수행될 수 있다.

<38> a) 매트릭스 물질 공급원 및 하나의 도펀트를 사용한 진공하에서의 혼합 증발.

<39> b) 매트릭스 물질과 n-도펀트의 순차적 증착에 이은 특히 열처리에 의한 기판내로의 도펀트의 확산.

<40> c) n-도펀트 용액을 통한 매트릭스층의 도핑에 이은 특히 열처리에 의한 용매의 후속 증발.

<41> d) 표면 적용된 도펀트층을 통한 매트릭스 물질층의 표면 도핑.

<42> e) 매트릭스 분자와 도펀트의 용액의 제조 및 용매의 증발 또는 스핀 코팅과 같은 통상적인 방법에 의한 이러한 용액으로부터의 층의 후속 제조.

<43> 도핑은 가열되고/조사(irradiation)되는 경우 도펀트를 방출시키는 전구체 화합물로부터 도펀트가 증발되도록 임의로 또한 수행될 수 있다. 전구체 화합물로서, 예를 들어 도펀트의 방출 동안 CO, 질소 등을 배출하는 카르보닐 화합물, 디니트로겐(dinitrogen) 화합물 등이 각각의 경우 사용될 수 있으며, 여기서 다른 적절한 전구체, 예를 들어 할라이드 등과 같은 염이 또한 사용될 수 있다. 이러한 전구체 화합물의 선택은 이러한 화합물에서 라디칼로서 존재하지 않는 도펀트를 목표로 할 수 있다. 이는 도펀트의 취급성을 개선시킬 수 있다. 조사는 전자기 방사선, 특히 가시광선, UV 광 또는 IR 광, 예를 들어 각각의 경우 레이저 광에 의해 또는 다른 종류의 방사선에 의해 수행될 수 있다. 조사에 의해, 증발에 필요한 열이 실질적으로 제공될 수 있으며, 표적화된 방식으로 증발시키고자 하는 특정 그룹의 화합물 또는 전구체 또는 화합물 착물, 예를 들어 전하 이동 착물에 조사함으로써 예를 들어 여기 상태로의 전환에 의한 착물의 해리를 통해 화합물의 증발을 용이하게 하는 것이 또한 가능하다. 그러나, 특히 착물은 해리없이 명시된 조건하에서 증발되거나 기판으로 적용되기에 또한 충분히 안정할 수 있다. 도핑을 수행하기 위한 다른 적절한 방법이 또한 사용될 수 있는 것으로 이해된다.

<44> 이렇게 하여, 다수의 방식으로 사용될 수 있는 n-도핑된 층이 유기 반도체로부터 제조될 수 있다.

<45> 반도체층

<46> 본 발명에 따라 사용되는 전자 풍부 라디칼, 디라디칼 및 이들의 유도체에 의해, 예를 들어 도전 경로(conductive path), 콘택트 등과 같은 임의로 다소 선형으로 형성되는 반도체층이 생성될 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 화합물은 매트릭스 물질로서 작용할 수 있는 또 다른 화합물과 함께 n-도펀트로서 사용될 수 있으며, 여기서 도핑 비는 1:1 또는 그 미만일 수 있다. 그러나, 사용되는 도펀트는 도펀트 대 화합물의 비가 >1:1의 비, 예를 들어 ≥2:1, ≥5:1, ≥10:1 또는 ≥20:1 또는 그 보다 큰 비로 존재할 수 있도록 각각의 다른 화합물 또는 성분과 비교하여 보다 높은 비율로 또한 존재할 수 있다. 각각의 다른 성분은 도핑된 층을 생성시키는 경우 매트릭스 물질로서 사용될 수 있는 종류일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 사용되는 도펀트는 임의로 또한 실질적으로 순수한 형태, 예를 들어 순수한 층으로서 존재할 수 있다.

<47> 하나의 도펀트를 함유하거나 실질적으로 또는 전적으로 하나의 도펀트로 구성된 영역이 유기 반도체 물질 및/또는 무기 반도체 물질과 특히 전기 도전성 접촉될 수 있는데, 예를 들어 그러한 기판상에 배열될 수 있다.

<48> 본원에 언급된 라디칼, 디라디칼 및 유도체는 바람직하게는 n-도펀트로서 예를 들어 ≤1:1 또는 ≤1:2의 비로 본 발명에 따라 사용된다. 본 발명에 따라 n-도펀트로서 사용되는 전자 풍부 화합물에 의해, 예를 들어 풀러렌 C60을 매트릭스로서 사용하는 경우 10^{-5} S/cm 또는 그 보다 높고, 예를 들어 10^{-3} S/cm 또는 그 보다 높고, 예를 들어 10^{-1} S/cm인 실온에서의 도전율을 지닌 반도체층을 달성하는 것이 가능하다. 프탈로시아닌-아연을 매트릭스로서 사용하는 경우, 10^{-8} S/cm 이상, 예를 들어 10^{-6} S/cm의 도전율이 달성되었다. 지금까지, 이러한 매트릭스를 유기 도너로 도핑시키는 것은 가능하지 않았는데, 이는 매트릭스의 환원 전위가 너무 낮기 때문이었다. 다른 한편, 도핑되지 않은 프탈로시아닌-아연의 도전율은 기껏해야 10^{-10} S/cm 이다.

<49> 각각의 층 및 구조는 하나 이상의 상이한 전자 풍부 라디칼, 디라디칼 및 이들의 유도체를 함유할 수 있는 것으로 이해된다.

<50> 전자 장치

<51> 특히 층 또는 전기 도전 경로의 형태로 배열될 수 있는 n 도핑된 유기 반도체 물질을 제조하기 위한 본원에 개시된 화합물을 사용함으로써, 이러한 화합물과 n-도핑된 유기 반도체층을 포함하는 다수의 전자 장치 또는 장치

가 제조될 수 있다. 본 발명과 관련하여, "전자 장치"라는 용어는 광전자 장치를 또한 포함한다. 전자 기능이 작용하는 장치의 영역의 전자적 특성, 예를 들어 전기 도전율, 발광 특성 등은 본원에 개시된 화합물에 의해 유리한 방식으로 개질될 수 있다. 따라서, 도핑된 층의 도전율이 개선될 수 있고/있거나 도핑된 층내로의 콘택트의 전하 운반체 주입의 개선이 달성될 수 있다.

<52> 특히, 본 발명은 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 태양 전지, 전계효과 트랜지스터, 유기 다이오드, 특히 높은 정류비, 예를 들어 10^3-10^7, 바람직하게는 10^4-10^7 또는 10^5-10^7을 지닌 다이오드, 및 전자 풍부 라디칼 및 이의 유도체에 의해 제조된 유기 전계효과 트랜지스터를 포함한다.

<53> 유기 매트릭스 물질을 기반으로 하는 n 도핑된 층은 예를 들어 전자 장치내의 후속 층 구조에 존재할 수 있는데, 여기서 개개의 층의 기본 물질 또는 매트릭스 물질은 바람직하게는 유기 물질이다:

<54> M-i-n: 금속-절연체-n 도핑된 반도체로서, 여기서 층 M은 금속 기본 콘택트를 형성하며 예를 들어 ITO, Au, Ag, Al 등일 수 있다. 상부 콘택트는 n 도핑된 층과 함께 옴 콘택트(ohmic contact)를 형성하며 예를 들어 Al로 구성될 수 있다. 층 "I"는 도핑되지 않은 층을 나타낸다.

<55> n-i-M: M-i-n 구조에 대한 설명이 적용되지만, 그와 대조적으로 옴 콘택트가 기판상에 제공된다.

<56> p-i-n: p 도핑된 반도체-절연체-n 도핑된 반도체.

<57> n-i-p: n 도핑된 반도체-절연체-p 도핑된 반도체.

<58> 재차 언급하지만, "i"는 도핑되지 않은 층이고, "p"는 p 도핑된 층이다. 여기서, 콘택트 물질은 정공 주입성(hole-injecting)이거나 전자 주입성(electron-injectin)인데, 정공 주입성의 경우 예를 들어 ITO 또는 Au로 이루어진 층 또는 콘택트가 p면상에 제공될 수 있고, 전자 주입성의 경우 ITO, Al 또는 Ag로 이루어진 층 또는 콘택트가 n면상에 제공될 수 있다.

<59> 필요에 따라 상기 구조에서 i층을 제거함으로써 p-n 또는 n-p 트랜지션(transition)을 지닌 층 순서가 수득될 수 있다.

<60> 그러나, 본원에 개시된 화합물을 사용하는 것은 상기 언급된 예시적 구체예로 제한되지 않는데, 특히 층 구조는 추가의 적절한 층을 도입함으로써 보충되거나 변형될 수 있다. 특히, 이러한 층 순서, 특히 핀 구조(pin structure) 또는 상기 구조로 뒤집혀지는(inverted) 구조를 지닌 OLED는 각각의 경우 본원에 개시된 화합물로 구성될 수 있다.

<61> 본원에 개시된 n-도펀트에 의해, 예를 들어 프탈로시아닌-아연을 기반으로 하여 금속-절연체-n-도핑된 반도체(min) 형의 유기 다이오드 또는 핀(pin) 형의 유기 다이오드를 제조하는 것이 특히 가능하다. 이러한 다이오드는 10^5 또는 그 보다 높은 정류비를 나타낸다. 또한, p-n 트랜지션을 지닌 전자 장치는 본 발명에 따른 도펀트를 사용함으로써 제조될 수 있는데, 여기서 동일한 반도체 물질이 각각의 경우에 p-도핑된 면 및 n-도핑된 면(호모-p-n 트랜지션)에 대해 사용될 수 있고, 본원에 개시된 전자 풍부 라디칼 또는 이의 유도체가 n-도핑된 반도체 물질에 대해 사용된다.

<62> 본 발명에 따르면, 전자 풍부 라디칼 및 유도체는 이들이 또 다른 성분 보다 우세한 경우, 예를 들어 순수하거나 실질적으로 순수한 형태로 주입층으로서, 전자 장치에서 뿐만 아니라 층, 도전 경로, 포인트 콘택트(point contact) 등에도 사용될 수 있다.

<63> 본 발명의 그 밖의 목적 및 이점은 예시 목적으로만 제시되고 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 의도되지 않는 하기 실시예에 의해 설명된다.

실 시 예

<64> 적용 실시예

<65> 전자가 매우 풍부한 라디칼 또는 이의 올리고머, 바람직하게는 다이머 뿐만 아니라 디라디칼 또는 디스피로 화합물 및 트리사이클이 제공된다.

<66> 제공된 라디칼, 다이머, 올리고머 또는 디스피로 화합물 뿐만 아니라 트리사이클은 매트릭스 물질과 함께 동시 증발된다. 예시적 구체예에 따르면, 매트릭스 물질은 각각 프탈로시아닌-아연 또는 풀러렌 C60이다. n-도펀트 및 매트릭스 물질은 진공 증발 장치에서 기판상에 증착된 층이 1:10의 n-도펀트 대 매트릭스의 도핑비를 지니도

록 증발될 수 있다.

<67> 유기 반도체 물질의 n-도펀트 도핑된 층을 사용하는 각각의 경우가 유리 기판상에 배열된 ITO 층 (인듐 주석 옥사이드)에 적용된다. n 도핑된 유기 반도체층을 적용한 후, 예를 들어 적절한 금속의 스퍼터링에 의해 메탈 캐소드(metal cathode)를 적용하여 유기 발광 다이오드를 생성시킨다. 유기 발광 다이오드는 또한 하기 층 순서를 지닌 소위 뒤집혀진(inverted) 층 구성을 지닐 수 있는 것으로 이해된다: 유리 기판-메탈 캐소드-n-도핑된 유기층-투명한 도전성 상부층 (예를 들어 ITO). 적용분야에 따라, 추가의 층이 언급된 개개의 층 사이에 제공될 수 있는 것으로 이해된다. 증발 공정의 종료시에, 일부 장치에 UV 방사선을 조사하였고, 그 후, 도전율의 비가역적 증가를 관찰할 수 있었다. 이와 관련하여, 예를 들어 할로겐 램프 또는 수은 증기 램프가 사용될 수 있다.

<68> 실시예 1:

<69> 매트릭스 물질로서의 ZnPc를 도핑하기 위해 중성 다이머 1,1',2,2',4,4',6,6'-옥타메틸-4,4'-비스[1,4-디히드로피리디닐-(4)]를 사용하였다. ZnPc를 사용하여 매트릭스와 도펀트의 혼합 증발에 의해 1:10의 도펀트 대 매트릭스 물질의 도핑비를 지닌 도핑된 층을 제조하였다. ZnPc의 환원 전위는 Fc/Fc^{+}에 대해 약 -1.3V 이다.

<70> 도전율은 $9x10^{-5}$ S/cm 이었다.

<71> 실시예 2:

<72> 풀러렌 C60을 10:1의 비로 1,3-디-(4-아니실)-2,4,5-트리페닐이미다졸릴 라디칼로 도핑하였다. 도전율은 약 $2X10^{-5}$ S/cm 이었다. C60의 환원 전위는 Fc/Fc^{+}에 대해 약 -1.0V 이다.

<73> 실시예 3:

<74> 중성 다이머 2,2',4,4',6,6'-헥사메틸-4,4'-비-4H-피란을 통상적인 방법에 의해 제조하였다.

<75> 그 후, 다이머를 증발기 소스(evaporator source)내로 채워넣고, 매트릭스 물질로서 C60을 사용하였다. C60을 사용하여 매트릭스와 도펀트의 혼합 증발에 의해 1:10의 도펀트 대 매트릭스 물질의 도핑비를 지니는 도핑된 층을 생성시켰다.

<76> 도전율은 약 $3x10^{-5}$ S/cm이었다.

<77> 실시예 4:

<78> 중성 다이머 비스-[1,2,3-트리메틸-1,2-디히드로-벤즈이미다졸릴-(2)]를 통상적인 방법에 의해 제조하였다.

<79> 그 후, 다이머를 증발기 소스내로 채워넣고, 매트릭스 물질로서 ZnPc를 사용하였다. ZnPc를 사용하여 매트릭스와 도펀트의 혼합 증발에 의해 1:10의 도펀트 대 매트릭스 물질의 도핑비를 지니는 도핑된 층을 생성시켰다.

<80> 도전율은 약 $6x10^{-4}$ S/cm이었다.

<81> 실시예 5:

<82> 중성 다이머 비스-[1,2,3-트리메틸-1,2-디히드로-벤즈이미다졸릴-(2)]를 통상적인 방법에 의해 제조하였다.

<83> 그 후, 다이머를 증발기 소스내로 채워넣고, 매트릭스 물질로서 C60을 사용하였다. C60을 사용하여 매트릭스와 도펀트의 혼합 증발에 의해 1:10의 도펀트 대 매트릭스 물질의 도핑비를 지니는 도핑된 층을 생성시켰다.

<84> 도전율은 약 $2x10^{-3}$ S/cm이었다.

<85> 실시예 6:

<86> 중성 다이머 비스-[1,2-디메틸-1,2-디히드로-벤즈티아졸릴-(2)]를 통상적인 방법에 의해 제조하였다. 그 후, 다이머를 증발기 소스내로 채워넣고, 매트릭스 물질로서 C60을 사용하였다. C60을 사용하여 매트릭스와 도펀트의 혼합 증발에 의해 1:10의 도펀트 대 매트릭스 물질의 도핑비를 지니는 도핑된 층을 생성시켰다.

<87> 도전율은 약 $3x10^{-4}$ S/cm이었다.

<88> 상기 상세한 설명 및 청구의 범위에 기재된 본 발명의 특징은 본 발명의 다양한 구체예를 그 자체로 및 임의의

조합된 형태로 실행하기 위해 필수적일 수 있다.