



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월25일

(11) 등록번호 10-1604102

(24) 등록일자 2016년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/30 (2006.01) H01L 51/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7007363

(22) 출원일자(국제) 2009년09월09일

심사청구일자 2014년09월05일

(85) 번역문제출일자 2011년03월30일

(65) 공개번호 10-2011-0065485

(43) 공개일자 2011년06월15일

(86) 국제출원번호 PCT/IL2009/000879

(87) 국제공개번호 WO 2010/029542

국제공개일자 2010년03월18일

(30) 우선권주장

61/136,486 2008년09월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050026844 A*

WO2008062642 A1*

JP2006190815 A

KR1020060110385 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

테크니온 리서치 앤드 디벨로프먼트 화운데이션
엘티디.

이스라엘 32000 하이파, 테크니온 시티, 세네이트
하우스

(72) 발명자

데슬러 니르

이스라엘 30900 지크론-야코브, 하노트림 스트리트
24

솔로메쉬크 올라

이스라엘 36631 네셰르, 야페 노프 스트리트
20/34

(74) 대리인

황의만

전체 청구항 수 : 총 20 항

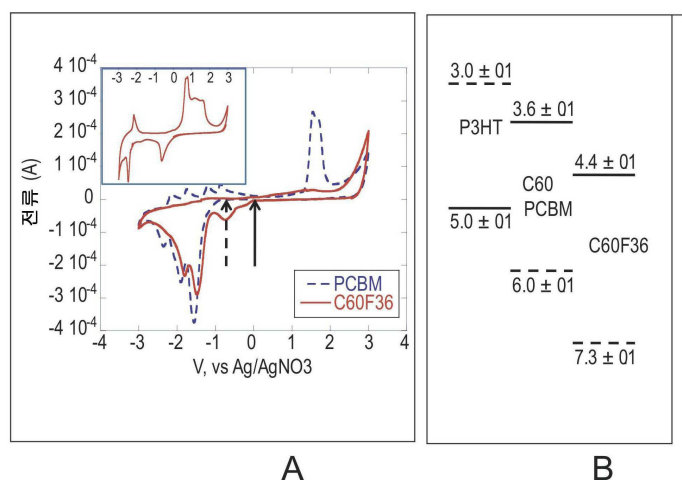
심사관 : 김효욱

(54) 발명의 명칭 유기 반도체용의, 유도체화 풀러렌을 주성분으로 하는 도펀트

(57) 요약

풀러렌 유도체에 공유 결합된 1 이상의 전자 끌기 치환기를 갖는 풀러렌 유도체를 포함하는 p-도핑 유기 반도체 재료를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 반도체 조성물이 제공된다. 이러한 p-도핑 유기 반도체 재료로 구성된 트랜지스터, 태양 전지, 조명 장치, OLED 및 검출기와 같은 전자 소자도 제공된다.

대표도 - 도1



A

B

명세서

청구범위

청구항 1

반도체 재료의 제조 방법으로서,

상기 방법은 공유 결합으로 연결된 전자 끌기 치환기를 1개 이상 가지는 풀러렌 유도체로 유기 반도체 재료를 도핑하는 단계를 포함하며,

상기 풀러렌 유도체는, 상기 유기 반도체 재료의 최고 점유 분자 궤도 함수(HOMO)의 에너지 준위보다 1.75 eV 미만 높은 에너지 준위의 최저 비점유 분자 궤도 함수(LUMO)를 가짐으로써, 상기 유기 반도체 재료의 HOMO로부터 상기 풀러렌 유도체의 LUMO로 전자를 전달하는 것을 허용하고,

상기 풀러렌 유도체의 LUMO의 에너지 준위는 비유도체화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위보다 0.5 eV 이상 낮은, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 도핑은 용액 중에서 상기 유기 반도체 재료를 상기 풀러렌 유도체와 혼합하여 이의 혼합물을 얻는 단계; 및

스핀 코팅, 인쇄, 증발, 침지 및 닥터 블레이딩으로 구성된 군에서 선택되는 절차에 의해 상기 혼합물을 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 도핑은 증기 증착에 의해 실시하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 LUMO의 에너지 준위는 상기 HOMO의 에너지 준위보다 1 eV 미만 높은, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 유기 반도체 재료 대 상기 풀러렌 유도체의 비는 80 중량%:20 중량% 내지 99.99 중량%:0.01 중량% 범위인, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 풀러렌 유도체는 하기 화학식 I을 가지며, 여기서 상기 풀러렌은 구형 풀러렌, 관형 풀러렌, 선형 풀러렌, 및 평면형 풀러렌으로 구성된 군에서 선택되는, 방법:

화학식 I



(상기 화학식 I에서, n 및 m은 상기 풀러렌 내 탄소 원자 대 R 치환기의 비를 나타내는 정수이고; R은 전자 끌기 치환기이다.)

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 전자 끌기 치환기는 할로젠, 유사 할로젠, 할로알킬, 할로지환식 화합물(halocyclic), 할로아릴, 할로헤테로아릴, 카르보닐, 에스테르, 알데히드 및 이의 임의의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 방법

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 전자 끌기 치환기는 할로이고, 상기 풀러렌 유도체는 할로젠화 구형 풀러렌 유도체인,

방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 할로겐화 구형 풀러렌 유도체는 $C_{60}F_{36}$ 인, 방법

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 할로겐화 구형 풀러렌 유도체는 $C_{70}F_{54}$ 인, 방법.

청구항 11

공유 결합으로 연결된 전자 끌기 치환기를 1개 이상 가지는 풀러렌 유도체로 도핑된 유기 반도체 재료를 포함하는 반도체 조성물로서,

상기 풀러렌 유도체는, 상기 유기 반도체 재료의 최고 점유 분자 궤도 함수(HOMO)의 에너지 준위보다 1.75 eV 미만 높은 에너지 준위의 최저 비점유 분자 궤도 함수(LUMO)를 가짐으로써, 상기 유기 반도체 재료의 HOMO로부터 상기 풀러렌 유도체의 LUMO로 전자를 전달하는 것을 허용하고,

상기 풀러렌 유도체의 LUMO의 에너지 준위는 비유도체화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위보다 0.5 eV 이상 낮은, 반도체 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 액체 형태인, 반도체 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 LUMO의 에너지 준위는 상기 HOMO의 에너지 준위보다 1 eV 미만 높은, 반도체 조성물.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 상기 유기 반도체 재료 대 상기 풀러렌 유도체의 비는 80 중량%:20 중량% 내지 99.99 중량%:0.01 중량% 범위인, 반도체 조성물.

청구항 15

제 11 항에 있어서, 상기 풀러렌 유도체는 하기 화학식 I을 가지며, 여기서 상기 풀러렌은 구형 풀러렌, 관형 풀러렌, 선형 풀러렌, 및 평면형 풀러렌으로 구성된 군에서 선택되는, 반도체 조성물:

화학식 I



(상기 화학식에서, n 및 m은 상기 풀러렌 내 탄소 원자 대 R 치환기의 비를 나타내는 정수이고; R은 전자 끌기 치환기이다.)

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 전자 끌기 치환기는 할로젠, 유사 할로젠, 할로알킬, 할로지환식 화합물(halocyclic), 할로아릴, 할로헤테로아릴, 카르보닐, 에스테르, 알데히드 및 이의 임의의 조합으로 구성된 군에서 선택되는, 반도체 조성물.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 전자 끌기 치환기는 할로이고, 상기 풀러렌 유도체는 할로겐화 구형 풀러렌 유도체인, 반도체 조성물.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 할로겐화 구형 풀러렌 유도체는 $C_{60}F_{36}$ 또는 $C_{70}F_{54}$ 인, 반도체 조성물.

청구항 19

제 11 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 전자 소자.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 전기광학 소자, 태양 전지(광전지), 전자 소자, 집적 회로의 부품, 유기 발광 다이오드(OLED), 박막 트랜지스터(TFT), 전계 효과 트랜지스터(FET), 평판 디스플레이 소자 내 TFT, 액정 디스플레이(LCD) 소자 내 요소, 전파 식별(RFID) 소자, 및 검출기/센서 소자로 구성된 군에서 선택되는, 전자 소자.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이의 일부 구체예에서 도포 재료에 관한 것이고, 더욱 특히, 그러나 비배제적으로는 유기 반도체의 신규한 도펀트에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체(OSC)는 진보한 전자 공학 분야에서 점점 성장하는 부분이다. OSC는 반도체 특성, 즉 통상적인 금속과 절연 화합물 사이의 전기 전도성을 갖는 유기 재료이다. 유기 반도체는 단일 분자, 단쇄 올리고머 및 장쇄 중합체, 예컨대 반도체성 소분자로서 펜타센, 안트라센 및 루브렌을 포함하고 반도체 올리고머 및 중합체로서 폴리(3-헥실티오펜), 폴리(p-페닐렌 비닐렌), F8BT, 폴리아세틸렌 및 이의 유도체를 포함하는 방향족 탄화수소의 형태를 취할 수 있다.

[0003] OSC(올리고머 및 중합체 형태의 유기 반도체) 내 전자 운반자는 전자로 하여금 π -전자 클라우드로 중첩을 통해 위치가 바뀌게 하는 짝짓지 않은 전자 및 π -전자를 포함하는 반면, 전하 전달 복합체에서는, 불안정한 짝짓지 않은 전자가 전하 운반자이다. OSC 내 다른 전하 전달 기전도 전자 도너 분자를 전자 억셉터 분자와 짝짓기하여 얻어진다. 업계에서 사용되는 용어에 따르면, 전자(음에 대해서는 "n"으로 지칭됨) 또는 정공(양에 대해서는 "p"로 지칭됨)의 이동에 의해 전류가 생성된다. 각각 n형 또는 p형 반도체 재료로 지칭되는 전자 또는 정공의 존재가 반도체의 전도성에 대한 기본이다. n형 및 p형 반도체의 영역 사이의 접점이 다양한 반도체를 기반으로 하는 전자 소자에 필수적인 전자머 상쇄 및 전계를 생성시킨다.

[0004] 화학적 불순물을 반도체에 도입함으로써 반도체의 본래의 전기 특성을 증대시키고 조정할 수 있는데, 이것이 도핑으로 공지된 공정이다.

[0005] 효과 색, 형태, 이온 전달 및 다른 물리 화학적 현상이 아닌 전기 전도성의 특이한 증대에 영향을 미치지 않고 부피가 큰 다른 물질에 소량의 하나의 물질을 혼합하는 것을 지칭하는 데에 사용하는 반도체 분야에서의 용어 "도핑"의 문헌에서의 일부 경우와는 달리, 본 명세서에서 사용되고 당업계에 공지된 바의 용어 "도핑"은, 전기 도핑이 발생하지 않는 일반적인 "혼합"과는 반대로 도핑으로 인해 도핑된 반도체 재료의 전하 운반자 밀도가 강화되는 전기 도핑의 프로토콜만을 지칭한다.

[0006] 전기 전도성을 변경하기 위해 반도체 물질의 제조에 도펀트를 첨가할 수 있다. 도펀트의 첨가로 일부 경우 일부 금속과 거의 유사한 전기 전도성을 나타내는 OSC가 나올 수 있다. 도펀트의 종류에 따라, 반도체의 도핑 영역에서의 전자 또는 정공의 수가 변경된다. 용어 "nt"는 n형 도펀트에 사용되고, 용어 "pt"는 p형 도펀트에 사용된다. 불순물의 양에 있어서의 밀도 차이로 또한 비평형 전자 또는 정공을 가속화하는 데에 사용되는 영역

내 작은 전계가 생성된다.

[0007] 유기 반도체의 전기 전도성은 도핑에 의해 크게 영향 받는다. 유기 반도체 매트릭스 재료는 양호한 전자-도너 특성을 갖는 화합물 또는 양호한 전자-억셉터 특성을 갖는 화합물로 제조될 수 있다. 따라서, 임의의 반도체의 도핑, 특히 OSC의 도핑은 전하 운반자 밀도를 우선 평가하고 이에 따라 또한 일부 경우에는 유효 전하 운반자 이동도를 평가하여 반도체의 전자 성능에 영향을 미친다.

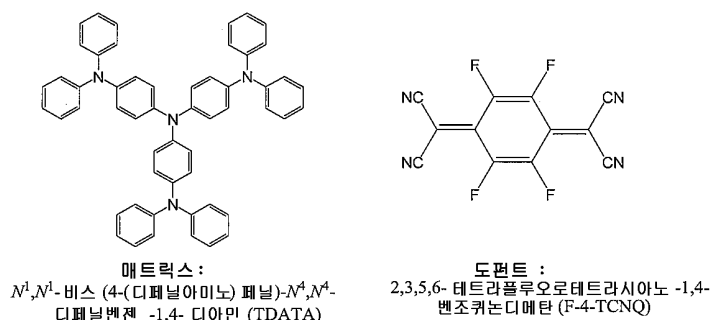
[0008] 도핑을 통한 연구적인 변경 외에, 반도체의 전도성/저항은 전계, 및 전자기 에너지(광), 열 에너지(열) 및 자기와 같은 다른 외부 에너지 공급원을 적용하여 상당히 변경할 수 있다. 외부 에너지 공급원의 적용을 통한 반도체 재료의 영역 내 저항/전도성의 상당한 제어 능력은 반도체의 주요한 적용 가능 특징 중 하나일 것이다. 이 능력이 트랜지스터 및 다이오드와 같은 광범위한 반도체 소자의 개발을 이끌어 왔다. 상당히 제어 가능한 전도성을 갖는 반도체 소자는 마이크로프로세서와 같은 집적 회로 소자의 기초이다. 이 "액티브" 반도체 소자(트랜지스터)를 커패시터 및 레지스터와 같은 반도체 재료로부터 증착된 패시브 부품과 조합하여 완전한 전자 회로를 제조한다.

[0009] n형 및 p형 도핑을 통한 전도성의 제어는 저전압의 효과적인 유기 발광 다이오드(OLED)의 실현에 있어서 중요한 것으로 밝혀지고 있다. 고품질의 안정한 전기 도핑의 조사는 주로 용액 가공 컨주게이트 중합체의 도핑에 대한 주목을 한정하면서 증기 확산 및 증착에 의한 π -컨주게이트 소분자에 초점을 맞추고 있다. 유용한 계획적인 p-도핑의 제1로 보고된 것 중 하나는 이전에는 상업적으로 사용되는 유일한 π -컨주게이트 p-도펀트[2]로 여겨졌던 플루오르화 TCNQ(테트라플루오로테트라시아노-퀴노디메탄, F-4-TCNQ)[1]를 사용하였다.

[0010] OSC에 대한 도펀트 및 OSC 도핑 방법의 분야의 확장을 목표로 한 몇몇 연구가 예컨대 미국 특허 제6,908,783호 및 제7,151,007호 및 미국 특허 출원 제20050040390호, 제20050061232호, 제20050121667호, 제20050139810호, 제20070145355호, 제20070215863호 및 제20070278479호에 공개 및 교시되어 있다.

[0011] 전자 전달 공정에 의해, 테트라시아노퀴노디메탄(TCNQ) 또는 2,3,5,6-테트라플루오로테트라시아노-1,4-벤조퀴논 디메탄(F-4-TCNQ, 하기 식 1 참조)과 같은 강한 전자 억셉터는 기본 재료의 전도성이 비교적 상당히 변화되는 이동도 및 수로 인해 전자-도너 유사 기본 재료(정공 수송 재료) 내 소위 정공을 생성하는 것으로 잘 알려져 있다[1; 3]. 예컨대, 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노) 트리페닐아민(TDATA, 식 1 참조) 및 아연 프탈로시아닌(ZnPc)과 같은 특정 금속 프탈로시아닌을 비롯한 N,N'-피아릴화 벤지딘 TPD 또는 N,N',N"-피아릴화 스타버스트(starburst) 화합물이 정공 수송 특성을 갖는 매트릭스 재료로서 공지되어 있다.

[0012] 식 1



[0013]

[0014] 이전에 조사된 화합물은 도핑된 반도체 유기 층 또는 이러한 유형의 도핑된 층을 갖는 적절한 전자 부품의 제조에 기술적으로 사용하는 데에 단점이 있는데, 왜냐하면 대형 기술 제조 플랜트에서의 제조 공정 또는 기술적 규모의 제조 공정이 항상 충분히 정확하게 제어될 수 없기 때문이다. 이로 인해 원하는 제품 품질을 얻기 위해 공정에 고도의 제어 및 규제 비용이 들거나, 또는 바람직하지 않은 제품 허용 오차가 생긴다.

[0015] 또한, 발광 다이오드(OLED), 전계 효과 트랜지스터(FET) 또는 태양 전지와 같은 전자 부품 구조물 자체와 관련하여 이전에 공지된 유기 도너를 사용하는 데에는 단점이 있는데, 왜냐하면 도펀트의 취급에 있어서의 상기 제조 어려움으로 인해 전자 부품의 바람직하지 않은 불균질 또는 바람직하지 않은 전자 부품의 노화 효과가 생길 수 있기 때문이다.

[0016] 그러나, 동시에, 사용되는 도펀트는 적절한 전자 친화도 및 특정 용도에 적절한 다른 특성을 갖도록 주의해야 하는데, 왜냐하면 예컨대 특정 조건 하에서 도펀트가 또한 유기 반도체 층의 전도성 또는 다른 전기 특성을 결

정하도록 도울 수 있기 때문이다.

- [0017] 풀러렌 및 이의 유도체가 OSC 매트릭스에 대한 물질로서 뿐 아니라 무기 반도체의 표면 도핑을 위한 물질로서 반도체 및 OSC 양쪽 분야에 사용되어 왔다.
- [0018] 예컨대 미국 특허 제7,358,538호는 OSC 매트릭스로서 풀러렌을 함유하는 다수의 정공 주입층을 갖는 유기 발광 소자를 교시하는데, 여기서 층상 구조는 외부 회로에 대한 전기 접속점으로서 작용하는 전기 전도성 층, 및 전도성 층과 정공 수송층 사이에 긴 풀러렌 층을 포함하는 이층 구조를 포함한다.
- [0019] 미국 특허 출원 제20070278479호는 유기 반도체의 n-도핑을 교시하는데, 여기서 풀러렌은 나중 비스(2,2'-터피리딘)루테늄과 같은 유기 금속 도펀트로 n-도핑되는 OSC 재료를 구성한다.
- [0020] Woebkenberg 등[4]은 고성능 전자 수송 전계 효과 트랜지스터 및 집적 회로용 OSC 매트릭스로서 사용되는 불소 함유 C₆₀ 풀러렌 유도체를 교시한다.
- [0021] Liming Dai 등[5]은 전도성 중합체의 p-도핑에 사용되는, 즉 풀러렌이 덴드리머의 중심 코어를 제공하여 이에 따라 전기 활성 셀론 분자에 대한 물리적 운반자로서 작용하는 덴드리머 유사 분자 구조를 생성하는, (설폰화) 분자에 대한 운반자로서의 C₆₀ 구형 풀러렌의 사용을 교시한다.
- [0022] 미국 특허 제7,371,479호는 양자(양하전 수소 원자 또는 H⁺) 전도체로서 사용될 수 있고 이에 따라 전기화학 소자에 사용될 수 있는 출발 재료로서의 할로겐화 풀러렌으로부터, Liming Dai 등에 의해 개시된 것과 유사한 풀러렌 유도체의 제조 방법을 교시한다.
- [0023] Sque 등[6]은 동일한 것을 사용한 도핑 방법 및 반도체 소자를 교시하는데, 여기서 풀러렌 유도체는 무기 반도체 층의 상부 표면에 부착되어 분자로부터 반도체 상부 표면에 전하 전달을 유도한다.
- [0024] Rincona 등[7]은 폴리티오펜(PT)과 C₆₀ 및 C₆₀(OH)₂₄₋₂₈ 화합물의 균질하고 분리된 혼합물로 제조된 분자 필름의 전기 및 광학 특성을 보고한다. 이 문헌은 효과적인 태양 전지 작동에 필요한 고품질 필름을 가능하게 하기 위한 PEDOT:PSS[폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) 폴리(스티렌설포네이트), 2 가지 이오노머의 중합체 혼합물]과 C₆₀ 을 기반으로 하는 필름 사이의 버퍼층으로서의 C₆₀(OH)₂₄₋₂₈의 중요성을 증명한다.
- [0025] Sariciftci 등[8]은 혼합된 필름으로의 반도체 중합체와 풀러렌 사이의 여기 상태에서의 전하 전달의 사용, 및 이의 태양 전지 용도에서의 사용을 교시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] **발명의 개요**
- [0027] 본 발명의 일측면에 따르면, 반도체 재료의 제조 방법이 제공되며, 상기 방법은 풀러렌 유도체에 공유 결합된 1 이상의 전자 끌기 치환기를 가지며, 유기 반도체 재료의 최고 점유 분자 궤도 함수(HOMO)로부터 최저 점유 분자 궤도 함수(LUMO)로 전자를 전달하도록 하기에 충분한 LUMO를 갖는 풀러렌 유도체로 유기 반도체 재료를 도핑하는 것을 포함한다.
- [0028] 일부 구체예에서, 도핑은 유기 반도체 재료를 용액 중 풀러렌 유도체와 혼합하여 이의 혼합물을 얻는 것을 포함한다.
- [0029] 일부 구체예에서, 상기 방법은 스핀 코팅, 인쇄, 증발, 침지 및 닥터 블레이딩으로 구성된 군에서 선택되는 절차에 의해 혼합물을 기판에 도포하는 것을 추가로 포함한다. 일부 구체예에서, 도핑은 증기 증착에 의해 실시한다.
- [0030] 일부 구체예에서, 도핑은 2개의 각각의 공급원으로부터 기판에 유기 반도체 재료 및 풀러렌 유도체를 동시 증발 및 증착시키는 것을 포함한다.
- [0031] 일부 구체예에서, 도핑은 유기 반도체 재료의 예비 도포된 층에 풀러렌 유도체를 증기 증착시키는 것을 포함한다.
- [0032] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 풀러렌 유도체에 공유 결합된 1 이상의 전자 끌기 치환기를 가지며, 유기 반도체

체 재료의 최고 점유 분자 궤도 함수(HOMO)로부터 최저 점유 분자 궤도 함수(LUMO)로 전자를 전달하도록 하기
충분한 LUMO를 갖는 풀러렌 유도체로 도핑된 유기 반도체 재료를 포함하는 반도체 조성물이 제공된다.

- [0033] 일부 구체예에서, 조성물은 액체 형태에 있다.
- [0034] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 본 명세서에 기재된 조성물을 포함하는 전자 소자가 제공된다.
- [0035] 일부 구체예에서, 소자는 전기광학 소자, 태양 전지(광전지), 집적 회로의 부품, 유기 발광 다이오드(OLED), 박막 트랜지스터(TFT), 전계 효과 트랜지스터(FET), 평판 디스플레이 소자 내 TFT, 액정 디스플레이(LCD) 소자 내 요소, 전파 식별(RFID) 소자 및 검출기/센서 소자로 구성된 군에서 선택된다.
- [0036] 일부 구체예에서, 유도체화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위는 비유도체화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위보다 0.5 eV 이상 낮다.
- [0037] 일부 구체예에서, LUMO의 에너지 준위는 유기 반도체 재료의 HOMO의 에너지 준위보다 2 eV 미만 높다.
- [0038] 일부 구체예에서, LUMO의 에너지 준위는 유기 반도체 재료의 HOMO의 에너지 준위보다 1 eV 미만 높다.
- [0039] 일부 구체예에서, LUMO의 에너지 준위는 유기 반도체 재료의 HOMO의 에너지 준위보다 0.4 eV 미만 높다.
- [0040] 일부 구체예에서, 유기 반도체 재료 대 풀러렌 유도체의 비는 약 50 중량%:50중량% 내지 약 99.9 중량%:0.01 중량% 범위이다.
- [0041] 일부 구체예에서, 유기 반도체 재료 대 풀러렌 유도체의 비는 약 80 중량%:20중량% 내지 약 99.9 중량%:0.01 중량% 범위이다.
- [0042] 일부 구체예에서, 유기 반도체 재료 대 풀러렌 유도체의 비는 약 90 중량%:10중량% 내지 약 99.9 중량%:0.01 중량% 범위이다.
- [0043] 일부 구체예에서, 풀러렌 유도체는 하기 화학식 I을 가지며, 여기서 상기 풀러렌은 구형 풀러렌, 관형 풀러렌, 선형 풀러렌 및 평면형 풀러렌으로 구성된 군에서 선택된다:
- [0044] 화학식 I
- [0045] C_nR_m
- [0046] 상기 화학식에서,
- [0047] n 및 m은 풀러렌 내 탄소 원자 대 R 치환기의 비를 나타내는 정수이고;
- [0048] R은 할로젠, 유사 할로젠, 할로알킬, 할로지환식 화합물(halocyclic), 할로아릴, 할로헤테로아릴, 카르보닐, 에스테르, 알데히드 및 이의 임의의 조합(그러나 이에 한정되지 않음)과 같은 전자 끌기 치환기이다.
- [0049] 일부 구체예에서, 전자 끌기 치환기는 할로젠이고, 풀러렌 유도체는 할로젠화 풀러렌 유도체(HFD)이다.
- [0050] 일부 구체예에서, 할로젠화 풀러렌 유도체는 할로젠화 구형 풀러렌 유도체이다.
- [0051] 일부 구체예에서, 할로젠화 구형 풀러렌 유도체는 $C_{60}F_{36}$ 이다.
- [0052] 일부 구체예에서, 할로젠화 구형 풀러렌 유도체는 $C_{70}F_{54}$ 이다.
- [0053] 일부 구체예에서, 유기 반도체 재료는 페난트롤린, 치환된 페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP), 트리아릴아민, 치환된 트리아릴아민, 폴리비닐카르바졸(PVK), 폴리비닐카르바졸-신나메이트(PVK-Cin), 폴리[비스(4-부틸페닐)-비스(페닐)벤지딘](폴리-TPD), 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일), 폴리아센, 폴리페닐렌, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리플루오렌, 안트라센, 테트라센, 크리스텐, 펜타센, 피렌, 페릴렌, 코로넨, p-사페닐(p-4P), p-오페닐(p-5P), p-옥페닐(p-6P), 폴리(3-치환 티오펜), 폴리(3,4-이치환 티오펜), 폴리벤조티오펜, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 피롤), 폴리(3-치환 피롤), 폴리(3,4-이치환 피롤), 폴리푸란, 폴리피리딘, 폴리-1,3,4-옥사디아졸, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 아닐린), 폴리(2-치환 아닐린), 폴리(3-치환 아닐린), 폴리(2,3-이치환 아닐린), 1,3,5-트리스(디페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리스(2-(9-에틸카르바젤-3)에틸렌)벤젠, 4,4'-비스(n-카르바졸일)-1,1'-비페닐, 구리(ii) 프탈로시아닌, 트리-p-톨일아민, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 8-히드록시퀴놀린 아연, 트리스-(8-히드록시퀴놀린)알루미늄, 폴리아줄렌, 폴리피렌, 피라졸린 유도체; 폴리셀레노펜, 폴리벤조푸란, 폴리인돌, 폴리피리다진, 벤지딘 유도체, 스틸벤 유도체, 트리아진 유도체, 치환

된 메탈로 또는 무금속 포르핀 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 플루오로프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 플루오로나프탈로시아닌 유도체 및 풀러렌 유도체로 구성된 군에서 선택된다.

과제의 해결 수단

- [0054] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "약"은 $\pm 10\%$ 를 지칭한다.
- [0055] 용어 "포함한다", "포함하는", "포함시킨다", "포함시키는", "갖는" 및 이의 변화형은 "~를 포함하지만 이에 한정되지 않는"을 의미한다. 용어 "~로 구성되는"은 "~을 포함하고 ~에 한정되는"을 의미한다.
- [0056] 용어 "~로 실질적으로 구성되는"은 조성물, 방법 또는 구조가 추가의 성분, 단계 및/또는 부분을 포함할 수 있지만, 추가의 성분, 단계 및/또는 부분이 청구된 조성물, 방법 또는 구조의 기본적인이고 신규한 특성을 실질적으로 변경하지 않을 경우만을 의미한다.
- [0057] 본 명세서에서 사용된 바의 단수형 "a", "an" 및 "the"는 문맥이 명확하게 지시하지 않는 한 복수에 대한 지칭을 포함한다. 예컨대, 용어 "하나의 생체 분자" 또는 "1 이상의 생체 분자"는 이의 혼합물을 비롯한 복수의 생체 분자를 포함할 수 있다.
- [0058] 본 출원 전체에서, 본 발명의 다양한 구체예가 범위 형식으로 제시될 수 있다. 범위 형식으로의 설명은 단지의 편의 및 간결을 위한 것이며, 본 발명의 범위에 대한 불변의 제한으로서 해석되어서는 안 됨을 이해해야 한다. 따라서, 범위의 설명은 모든 가능한 하부 범위 뿐 아니라 그 범위 내의 개별적인 수치 값을 특정하게 개시하는 것으로 고려해야 한다.
- [0059] 수치 범위가 본 명세서에 제시될 때마다, 이는 지시된 범위 내의 임의의 기재한 수치(분수 또는 정수)를 포함시키고자 한다. 표현 제1 지정수와 제2 지정수 "사이의 범위에 있는/범위에 있다" 및 제1 지정수로부터 제2 지정수까지의 "범위에 있는/범위에 있다"는 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용되며, 제1 지정수 및 제2 지정수, 및 그들 사이의 모든 분수 및 정수를 포함시키고자 한다.
- [0060] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "방법"은 화학, 약리학, 생물학, 생화학 및 의학 분야의 실무자에 의해 공지된 방식, 수단, 기술 및 절차로부터 용이하게 개발되거나 이들에게 공지된 방식, 수단, 기술 및 절차를 포함하나 이에 한정되지 않는 제공된 임무를 달성하기 위한 방식, 수단, 기술 및 절차를 지칭한다.
- [0061] 달리 정의하지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및/또는 과학적 용어는 본 발명이 속하는 분야의 당업자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 또는 등가인 방법 및 재료를 본 발명의 구체예의 실시 또는 시험에 사용할 수 있지만, 예시적인 방법 및/또는 재료를 하기에 기재한다. 충돌이 있을 경우에는, 정의를 비롯한 특허 명세서가 우선시된다. 또한, 재료, 방법 및 예는 단지 예시적인 것으로서, 당연히 한정하려 하는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0062] 본 특허 또는 출원 파일은 컬러 제작한 1 이상의 도면을 담고 있다. 컬러 도면(들)을 포함하는 이 특허 또는 특허 출원 공개의 사본은 요청 및 필요 요금의 지불 후 특허청에 제출할 것이다. 본 발명의 일부 구체예를 첨부 도면 및 이미지를 참고하여 단지 예로서 여기에서 설명한다. 이제 도면 및 이미지를 상세히 특정 참고하며, 도시된 특징의 것은 예이며 본 발명의 구체예의 예시적인 논의를 목적으로 하는 것임을 강조한다. 이러한 측면에서, 도면 및 이미지에 관한 설명은 본 발명의 구체예를 실시할 수 있는 방법을 당업자에게 명백하게 해 준다.

도면에서,

도 1A 및 1B는 감소 물결의 개시를 나타내는 [6,6]-페닐- C_{61} -부티르산 메틸 에스테르(PCBM, 도 1A에서 채선), 및 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ (도 1A에서 실선)의 순환 전압전류 그림, 또는 LUMO 준위(2 가지 화합물에 대해 도 1A에 화살표로 표시), 및 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, 도 1A에서 삽입물)의 순환 전압전류 그림, 및 단리 화합물 C_{60} , PCBM, $C_{60}F_{36}$ 및 P3HT의 HOMO 및 LUMO 준위(도 1B에서 실선)를 나타낸다.

도 2A 및 2B는 순수한(pristine) P3HT에 대해 얻은 스펙트럼(도 2A에서 실선)에 대한 오른쪽 기울기의 곡선 중첩에 의해 정규화된, 10 중량%의 C_{60} 과 혼합된 P3HT에 대해 얻은 흡광 스펙트럼(도 2A에서 채선), 및 순수한 P3HT에 대해 얻은 스펙트럼(도 2A에서 실선)에 대한 오른쪽 기울기의 곡선 중첩에 의해 정규화된, 10 중량%의 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ 으로 도핑된 P3HT에 대해 얻은 흡광 스펙트럼(도 2B에서 채선)으로서, 2개의 흡

광 스펙트럼 사이의 차이(도 2B의 삽입물에서 ΔOD 곡선)를 보여주는데, 이는 도핑에 의해 유도된 전하 전달 사건의 경우에서 예상된 바의 더 긴 파장으로의 진동자 강도의 이동에 원인이 있는 전하-폴라론 유도 흡광의 지표이다.

도 3A 및 3B는 2 세트의 바이알의 컬러 사진인데, 여기서 바이알 번호 1은 C_{60} (1 mL의 DCB 중 20 mg)을 담고 있고; 바이알 번호 2는 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 3은 C_{60} (2 mg 또는 10 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 4는 C_{60} (0.2 mg 또는 1 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 5는 C_{60} (0.002 mg 또는 0.01 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있으며; 바이알 번호 6은 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ (1 mL의 DCB 중 20 mg)을 담고 있고; 바이알 번호 7은 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 8은 $C_{60}F_{36}$ (2 mg 또는 10 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 9는 $C_{60}F_{36}$ (0.2 mg 또는 1 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있으며; 바이알 번호 10은 $C_{60}F_{36}$ (0.002 mg 또는 0.01 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있었으며, 이들은 도핑으로 유도된 가시광의 강화된 흡광의 효과를 보여준다.

도 4는 비교 플롯을 도시하며, 이는 P3HT[순수한 P3HT의 광발광 양자 효율(PLQE)은 6%였음, 데이터 나타내지 않음] 중 C_{60} (쇄선 및 원 기호) 및 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ (실선 및 정사각형 기호)에 대해 측정된 바의 중량%로 표시된 풀러렌의 양의 함수로서의 PLQE를 나타내고, $C_{60}F_{36}$ 은 C_{60} 의 효과에 비해 훨씬 빨리 발광을 퀸칭 시킴을 증명한다.

도 5는 OSC를 기반으로 하는 다이오드 소자에서 측정된 바의 P3HT(실선) 및 도핑된 P3HT(쇄선)의 비교 전류-전압(I-V) 플롯 특성을 도시하며, 이는 순수한 P3HT에 대해 관찰된 통상적인 턴온 전류를 보여주고, 소자가 10 중량%의 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ 으로 도핑된 P3HT 소자에서 거의 완전한 단락 특성을 나타냄을 증명한다.

도 6A 및 6B는 순수한 P3HT(도 6A에서 점선 및 삼각형 기호), 0.1 중량%의 C_{60} 과 혼합된 순수한 P3HT(도 6에서 쇄선 및 정사각형 기호), 및 0.1 중량%의 $C_{60}F_{36}$ 으로 도핑된 순수한 P3HT(도 6A에서 완전한 선 및 원 기호)를 기반으로 하는 3개의 TFT 소자의 $V_{GS}=0$ 및 $V_{GS}=-20V$ 의 게이트 전압에서 사용된 출력 특성, 및 10 중량%의 C_{60} 과 혼합된 P3HT(도 6B에서 쇄선 및 정사각형 기호) 및 10 중량%의 $C_{60}F_{36}$ 으로 도핑된 P3HT(도 6B에서 완전한 선 및 원 기호)를 기반으로 하는 TFT 소자의 출력 특성을 도시하며, C_{60} 혼합이 $C_{60}F_{36}$ 을 TFT 소자 내 도펀트로서 사용시 관찰된 현저한 효과에 비해 TFT 특성에 미치는 효과가 미미함(이는 중량%와는 독립적임)을 증명하고, 또한 P3HT 내 10%의 $C_{60}F_{36}$ 으로 도핑된 샘플의 전도성이 온 상태에 있는 순수한 P3HT TFT보다 3 차수 높은 정도임을 보여준다.

도 7은 본 발명의 일부 구체예에 따라 예시적인 유도체화 풀러렌 $C_{60}F_{36}$ 을 사용하는 유기 박막의 p형 도핑의 연구에 사용되는 재료인 트리아릴아민, BCP, 폴리-TPD, PVK-Cin 및 컨주게이트 펜타헵티드의 비교 에너지 준위 다이어그램 및 화학 구조를 도시하며, 이는 순환 전압전류 그림을 사용하여 측정하고 인듐 주석 산화물(ITO), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), Ca 및 Al의 값과 비교한 바의 HOMO-LUMO 값을 나타낸다.

도 8은 ITO/PEDOT-70 nm 중합체-은 다이오드 구조를 사용하여 측정된 전류 대 전압 플롯을 도시하며, 이는 가교 트리아릴아민(쇄선, 원 기호), 폴리-TPD와 동량으로 블렌드된 가교 PVK-Cin(실선, 정사각형 기호), 및 10 중량%의 $C_{60}F_{36}$ 을 거기에 첨가한 동일 재료(각각의 기호로 표시된 실선)의 특성을 나타낸다.

도 9는 전자 차단층 및 에미터 층 양쪽에서 나타나는 PVK의 카르바졸 단위를 대부분 기반으로 하는 2층 LED의 인가 전압의 함수로서의 전류 및 휘도를 나타내는 전류 대 전압(C-V) 플롯을 도시하며, 여기서 약 20 nm의 비도핑 PVK-Cin으로 구성된 전자 차단층을 갖는 LED에 대해 측정된 결과를 정사각형 기호로 나타냈고, PVK-Cin/폴리-TPD 1:1 혼합물에 도핑된 약 70 nm의 10 중량%의 $C_{60}F_{36}$ 으로 구성된 전자 차단층을 갖는 LED에 대해 측정된 결과를 원 기호로 나타냈으며, 발광 컨주게이트 펜타헵티드 층을 약 60 nm의 두께로 유지시켰다.

도 10은 3층 혼성 LED에 대해 얻은 결과의 전류 대 전압(C-V) 플롯을 도시하며, 여기서 전자 차단층(EBL)은 70 nm였고, 컨주게이트 펜타헵티드 에미터(20 nm)를 용액으로부터 스핀 코팅한 후 정공 차단층(HBL)으로서의 30 nm BCP 및 상부 접촉 금속(Ca/Al)을 증발시켰으며, 각각 중첩된 선 중 실선 및 빈 기호는 전류 및 휘도를 나타내는

반면, 선택 및 정사각형 기호는 cd/A로의 소자 효율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0063] 본 발명은 이의 일부 구체예에서 도포 재료, 더욱 특히, 그러나 비배제적으로 유기 반도체의 신규한 도펀트에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명의 1 이상의 구체예를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 당연히 하기 설명에 기재하거나 또는 실시예에 의해 예시한 상제에 본 출원이 한정되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 구체예를 가질 수 있거나 또는 다양한 방식으로 실시 또는 수행될 수 있다.
- [0065] 유기 반도체(OSC)의 전기 물리적 특성을 무기 반도체 내 원자가 띠에 해당하는 이의 최고 점유 분자 궤도 함수(HOMO) 값, 그리고 무기 반도체 내 전도 띠에 해당하는 최저 비점유 분자 궤도 함수(LUMO)로 표시한다. HOMO와 LUMO의 에너지 차이는 분자 또는 시스템의 여기성의 척도로서 역할을 하는 무기 반도체의 띠 간격에 상당한다. 띠 간격이 작은 것을 특징으로 하는 시스템은 더 적은 용량의 에너지가 여기될 필요가 있다. 일반적으로, 띠 간격은 팽창과 같은 열 효과, 배향 및 순서로 인해 압력 및 온도에 따라 달라진다. 이러한 온도 및 압력 의존성은 무기 반도체에 비해 OSC에서 더욱 현저하다.
- [0066] 무기 반도체에 있어서, 반도체와 절연체 사이의 구별을 통상적으로 띠 간격 측면에서 정의한다. 반도체는 띠 간격이 작은 절연체의 유형으로 간주될 수 있는 반면, 일반적으로 3 eV를 초과하는 큰 띠 간격을 갖는 절연체는 반도체로서 간주되지 않으며 일반적으로 실제 조건 하에서는 반도체 거동을 나타내지 않는다. 유기 반도체(OSC)에 있어서, 반도체로서 재료를 한정하기 위해 결합 컨주게이션 또는 π -전자의 존재를 통상적으로 이용할 것이다. 전자의 수송 유용성(전류 또는 전하 이동도)은 특히 OSC에서 재료의 전기 물리적 분류를 결정하는 데 있어서 중요한 역할을 한다.
- [0067] 본 명세서에서 상기에 언급한 바와 같이, OSC에서의 전자(또는 정공)의 유용성은 도핑에 의해 영향을 받을 수 있다. OSC는 화학적 반응물을 첨가하여 시스템의 산화 환원 상태를 변경하여 반도체 시스템 내 전자를 전도 궤도 함수로 밀어서 도핑할 수 있다. OSC는 화학적 도핑에 의해, 즉 요오드 또는 브롬과 같은 산화제, 또는 알칼리 금속과 같은 환원제에 OSC를 노출시켜 실시되는 전과 산화 환원 반응에 의해 도핑할 수 있다. OSC는 또한 전기화학적 도핑, 즉 전기 전위 차이의 적용을 거치게 하여 전해질 내 이온과 같은 하전 화학종을 전자 첨가(n-도핑) 또는 제거(p-도핑)의 형태로 OSC에 유입하게 할 수 있다.
- [0068] p형 도핑은 이의 바닥(비여기) 상태에서 OSC로부터 전자를 수용할 수 있는 전자 억셉터 화학종을 첨가하여 실시한다. 즉, 억셉터의 LUMO가 OSC의 HOMO로부터 전자를 받는다. 바닥 상태에서 전자를 수용하는 도펀트의 능력은 OSC의 HOMO와 도펀트의 LUMO 사이의 에너지 차이에 따라 크게 달라진다. 이 기준은, 억셉터의 LUMO가 OSC의 LUMO 이하에 있어야 할 필요만 있는 여기 상태에서 전자가 전달되는 경우와 기초적으로 상이하다. OSC HOMO로부터 전자를 받는 억셉터는 과잉의 정공을 OSC에 제공하고, 이것이 OSC의 정공 운반자 농도(p_0)를 증가시켜 p형 반도체가 생성된다. n형 반도체와는 달리, p형 반도체는 전자 농도보다 더 큰 정공 농도를 갖는다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "p형"은 OSC 내 정공의 양전하를 지칭한다. p형 반도체에서, 정공은 주로 주요 운반자인 반면, 전자는 부(minority) 운반자이다.
- [0069] 본질적으로, OSC의 도핑은 전하 운반자 밀도의 상승에 영향을 미치는 공정이고, 그 결과 또한 OSC 재료 내 유효 전하 운반자 이동도에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 전하 운반자 밀도 및 이동도의 상승은, 도펀트가 OSC 재료의 HOMO로부터 도펀트의 LUMO로 전자 전달을 가능하게 하기에 충분한 준위의 LUMO를 가질 때 달성된다.
- [0070] 풀러렌은 통상적으로 OSC의 LUMO 준위 이하의 LUMO 준위를 가지며, 따라서 (통상적인 태양 전지 용도에서와 같이) 공지된 여기 상태 억셉터이다.
- [0071] 본 발명을 생각하면서, 본 발명자들은 풀러렌에 부착된 전자 끌기 기를 갖는 할로젠화 풀러렌 및 다른 풀러렌 유도체의 바닥 상태 전자 수용 특성을 고려하였고, 이들 전자 억셉터 화학종을 OSC에 대한 매우 효과적인 바닥 상태 억셉터 또는 p형 도펀트로서 사용할 수 있을 것으로 예상하였다.
- [0072] 지금까지, 풀러렌에 전자 끌기 기를 갖는 할로젠화 풀러렌 유도체 및 다른 풀러렌 유도체는 벌크 반도체에서, 그리고 유기 반도체에서 전혀 전자 도펀트로서 사용되지 않았다.
- [0073] 본 발명자들은, 우선적으로 전하 운반자 밀도 및 유효 전하 운반자 이동도를 상승시킴으로써 다양한 OSC에 대해 적당한 LUMO 전위를 가지고 이에 따라 반도체의 전자 성능에 대해 유리한 효과를 가지게 하기 위해, 이러한 풀

러렌 유도체를 OSC의 도핑에 사용하도록 맞출 수 있다고 가정하였다. 본 발명을 추가로 생각하면서, 가용성 또는 분산성의 적절히 유도체화된 풀러렌을 주성분으로 하는 도펀트를 사용하여 용액 가공 OSC의 p형 도핑을 더욱 효과적으로 달성하여, 석가신 전기화학, 산화 환원 또는 증기를 기조로 하는 도핑 방법을 회피할 수 있는 것을 실현하였다.

[0074] 본 발명을 실행하면서, 플루오르화 C₆₀ 풀러렌 유도체 C₆₀F₃₆[9]를 예시적인 p-도펀트로서 선택하였다. 이 분자는 고도로 제어 가능한 수의 불소 원자를 가지며, 이는 C₆₀ 코어의 에너지 준위의 위치의 큰 이동을 유도한다. C₆₀ 코어는 몇 개의 엑셉터 준위를 갖는 것으로 공지되어 있다.

[0075] 본 발명을 더 실행하면서, C₆₀에 대한 C₆₀F₃₆의 LUMO 준위의 이동으로 용액 가공 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT)과 같은 컨쥬게이트 중합체형 OSC와의 바닥 상태 상호 작용을 상당히 강화시켜 중합체의 효과적인 도핑, 즉 P3HT HOMO로부터의 C₆₀F₃₆ LUMO로의 전자 전달을 초래함이 밝혀졌다. 이 예시적인 OSC 시스템이 성공적으로 제조되었고, 흡광 스펙트럼, PL 퀀칭 및 전계 효과 트랜지스터 측정을 이용하여 유리한 도핑 효과가 특성화되었고, 이에 따라 플루오르화 C₆₀과 같은 유도체화 풀러렌이 용액 가공 중합체를 기반으로 하는 것들을 비롯하여 유기 전자 제품에 대한 조정 가능한 도펀트의 새로운 부류로서 성공적으로 사용할 수 있음이 증명되었다.

[0076] C₆₀F₃₆은 또한 트리아릴아민, 폴리비닐카르바졸-신나메이트(PVK-Cin) 및 폴리[비스(4-부틸페닐)-비스(페닐)벤지딘](폴리-TPD)과 같은 다른 OSC에 대한 p형 도펀트로서 효과적으로 사용될 수 있음이 밝혀졌다.

[0077] 따라서, 본 발명의 일부 구체예는 유기 반도체 재료가 재현 가능하게 제조될 수 있는 전자 부품이 생기고 제조 공정에서 취급이 더 용이한, 유기 반도체 도핑을 위한 플루오르화 풀러렌을 주성분으로 하는 도펀트에 관한 것이다.

[0078] 따라서, 본 발명의 일측면에 따르면, 반도체 재료의 제조 방법(공정)이 제공된다. 상기 방법은 유기 반도체 재료(OSC)를 풀러렌 유도체에 공유 결합된 1 이상의 전자 끌기 치환기를 갖는 풀러렌 유도체로 도핑하는 것을 포함한다.

[0079] 본 발명의 구체예의 문맥에서 사용된 바의 용어 "도핑"은 반도체의 전기 도핑 공정, 즉 자유 전하 운반자의 수가 증가하고 그 결과 도핑된 반도체 재료 내 전하 운반자 밀도의 상승이 실시되는 공정만을 지칭한다. 본 명세서에서 정의된 바의 용어 "도핑"은 전기 도핑을 실시하지 않고 소량의 하나의 물질을 대량의 다른 물질에 일반적으로 "혼합"하는 것과는 다르다.

[0080] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "p-도핑"은 반도체 재료로부터 약하게 결합된 외부 전자를 수용할 수 있는 물질("도펀트")을 갖는 반도체의 도핑을 지칭한다. 따라서, p-도핑(여기서, "p"는 양을 지칭함)은 반도체에서 "정공" 또는 양전하를 형성하는 엑셉터 재료 또는 p형 도펀트로 반도체를 도핑하는 공정이다.

[0081] 본 명세서에서 사용된 표현 "유기 반도체 재료" 또는 "유기 반도체"(OSC)는 반도체 특성, 즉 통상적인 금속과 절연 화합물 사이의 전기 전도성을 갖는 유기 재료를 지칭하며, 실질적으로 하나의 화학종의 (올리고머 및 중합체와는 다른) 작은 π 컨쥬게이트 및/또는 방향족 분자의 재료 또는 이의 혼합물, π 컨쥬게이트 및/또는 방향족 탄화수소의 단쇄 올리고머 및 장쇄 중합체 뿐 아니라, 이의 혼합물 및 공중합체를 포함한다.

[0082] 본 발명의 구체예에 따른 코어 유기 반도체 분자(중합체 또는 비중합체 화합물 중 단량체)는 그의 1 이상의 위치에서 추가로 치환될 수 있다. 치환될 경우, 치환기는 예컨대 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할라이드, 히드록실 및 알콕시일 수 있으며, 이들 용어는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0083] 방향족 분자의 비제한적인 예는 페난트롤린, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP), 펜타센, 안트라센 및 루브렌(5,6,11,12-테트라페닐나프타센) 및 이의 유도체를 포함한다.

[0084] π 컨쥬게이트 및/또는 방향족 중합체의 비제한적인 예는 트리아릴아민 및 치환된 트리아릴아민; 폴리(티오펜) 및 폴리(치환된 티오펜), 예컨대 예시적인 폴리(3-헥실티오펜) 및 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일); 폴리비닐렌 및 폴리(치환된 비닐렌), 예컨대 예시적인 폴리(p-페닐렌 비닐렌); 폴리비닐카르바졸(PVK) 및 폴리비닐카르바졸-신나메이트(PVK-Cin); 및 다른 예시적인 컨쥬게이트 중합체, 예컨대 벤지딘 유도체, 예컨대 폴리[비스(4-부틸페닐)-비스(페닐)벤지딘](폴리-TPD), 폴리(9,9-디-n-옥틸플루오렌-코/알트-벤조티아디아졸)(F8BT), 폴리아세틸렌 및 유도체, 공중합체, 교대 중합체 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0085] OSC 재료의 다른 비제한적인 예는 폴리아센, 폴리페닐렌, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리플루오렌, 안트라센, 테트

라센, 크리센, 펜타센, 피렌, 페틸렌, 코로넨, p-사페닐(p-4P), p-오페닐(p-5P), p-옥페닐(p-6P), 폴리(3-치환 티오렌), 폴리(3,4-이치환 티오렌), 폴리벤조티오렌, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 피롤), 폴리(3-치환 피롤), 폴리(3,4-이치환 피롤), 폴리푸란, 폴리피리딘, 폴리-1,3,4-옥사디아졸, 폴리이소티아나프텐, 폴리(N-치환 아닐린), 폴리(2-치환 아닐린), 폴리(3-치환 아닐린), 폴리(2,3-이치환 아닐린), 1,3,5-트리스(디페닐아미노)벤젠, 1,3,5-트리스(2-(9-에틸카르바질-3)에틸렌)벤젠, 4,4'-비스(n-카르바졸일)-1,1'-비페닐, 구리(ii) 프탈로시아닌, 트리-p-톨일아민, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄, 8-히드록시퀴놀린 아연, 트리스-(8-히드록시퀴놀린) 알루미늄, 폴리아줄렌, 폴리피렌, 피라졸린 유도체; 폴리셀레노펜, 폴리벤조푸란, 폴리인돌, 폴리피리다진, 벤지딘 유도체, 스틸벤 유도체, 트리아진 유도체, 치환된 메탈로 또는 무금속 포르핀 유도체, 프탈로시아닌 유도체, 플루오로프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 플루오로나프탈로시아닌 유도체 및 풀러렌 유도체를 포함한다.

[0086] OSC 재료로서 사용하기에 적절한 다른 컨주게이트 또는 부분 컨주게이트 발광 유기 재료는 폴리-페닐렌-비닐렌 (PPV), 치환된 PPV 및 PPV-유도체, 예컨대 디알콕시 또는 디알킬 유도체 및/또는 관련 PPV 공중합체, 폴리(2-메톡시-5(2'-에틸)헥실옥시페닐렌-비닐렌)(MEH-PPV) 폴리플루오렌 및/또는 폴리플루오렌 분절 혼입 공중합체를 포함한다. 대안적인 재료는 유기 분자 발광 재료, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3), LDS-821, 또는 당업계에 공지된 임의의 다른 소형 승화 분자 또는 컨주게이트 중합체 전기 발광 재료를 포함한다. OSC 재료로서 사용하기에 적절한 또 다른 발광 유기 재료는 예컨대 WO 90/13148 및 미국 특허 제4,539,507호에서 찾을 수 있으며, 이들의 내용은 본 명세서에서 참고로 인용한다. 소자에 의해 방출된 빛은 가시광 스펙트럼 범위 (400 내지 800 nm) 내에 또는 밖에 있을 수 있다.

[0087] 풀러렌 유도체에 공유 결합된 1 이상의 전자 끌기 치환기를 갖는 풀러렌 유도체는 본 명세서에서 논의된 바의 에너지 준위의 측면에서 선택된 유기 반도체 재료에 맞추도록 선택한다.

[0088] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "풀러렌"은 탄소 동소체의 패밀리에 속하는 화합물 또는 완전히 탄소로만 구성된 분자를 기술한다. 풀러렌은 연결된 5각형, 6각형 및 7각형 고리에 특징이 있으며, 여기서 6각형이 아닌 원소는 화합물 또는 이의 부분의 오목성 또는 비평형성을 담당한다. 본 발명의 구체예에 따르면, 풀러렌은 중공 구(본 명세서에서 "구형 풀러렌"으로서 지칭되는 "버키볼" 또는 버키볼 클러스터), 예컨대 C₆₀; 구형 코어를 둘러싸는 다수의 구형 탄소층을 기초로 하는 구형 분자 실체인 "나노어니언(nano-onion)"; 구형 풀러렌과 관형 풀러렌 사이의 중간 형태를 구성하는 알 모양(계란형) 풀러렌; "탄소 나노튜브"로서 공지되어 있고 하나 또는 다수의 벽을 갖는 폐쇄 또는 개방 중공 관 및 상이한 두께의 벽을 갖는 메가튜브(megatube)를 포함하는 관형("버키관" 또는 원통형) 풀러렌; 사슬형(선형) 구조, 2차원 및 3차원 중합체, 사슬 및 평면(예컨대 그래핀)을 비롯한 중합체; 탄소쇄에 의해 연결된 2개의 구형 풀러렌을 갖는 이량체와 같은 연결된 "볼 앤드 체인(ball-and-chain)" 다중 결합 풀러렌; 및 풀러렌 고리의 형태를 취할 수 있다.

[0089] 본 명세서에서 사용된 표현 "구형 풀러렌"은 실질적으로 탄소로 구성되고 폐쇄된 구형 구조를 형성하며 예컨대 20개 이상의 탄소 원자를 갖는 것에 특징이 있는 풀러렌 화합물을 지칭한다. 따라서, 일부 구체예에 따르면, 풀러렌은 모든 가능한 탄소 배열에서 그리고 모든 가능한 대칭 관련 이성체(비동일 구조 형태)에서 20, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118, 120, 122, 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136, 138, 140, 142, 144, 146, 148, 150, 152, 154, 156, 158, 160, 162, 164, 166, 168, 170, 172, 174, 176, 178, 180, 182, 184, 186, 188, 190, 192, 194, 196, 198호, 제 200, 202, 204, 206, 208, 210, 212, 214, 216, 218, 220, 222, 224, 226, 228, 230, 232, 234, 236, 238 또는 240 개 또는 그 이상의 탄소 원자를 가질 수 있다. 풀러렌의 명명법 및 분류에 관한 추가의 정보에 대해서는, 문헌(Cozzi, F., et al., 2005 IUPAC: Pure Appl. Chem., Vol. 77, No. 5, pp. 843-923, 2005) 참조.

[0090] 일부 구체예에 따르면, 구형 풀러렌은 탄소 원자 60 개로 구성된 C₆₀ "버키볼" 풀러렌이다.

[0091] 일부 구체예에 따르면, 풀러렌은 탄소 원자 70개로 구성된다.

[0092] 본 발명의 일부 구체예에 따르면, 풀러렌 유도체는 하기 화학식 I로 표시될 수 있고, 풀러렌은 구형 풀러렌, 관형 풀러렌, 선형 풀러렌 및 평면형 풀러렌이다:

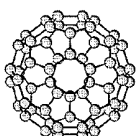
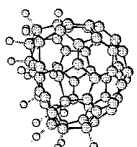
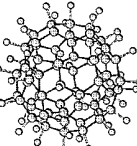
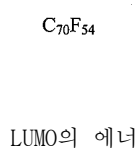
[0093] 화학식 I

[0094] C_nR_m

- [0095] 상기 화학식에서,
- [0096] n 및 m 은 풀러렌 내 탄소 원자의 수 대 R 치환기의 수의 비를 나타내는 정수이고;
- [0097] R 은 풀러렌의 전자 끌기 치환기 또는 본 명세서에서 설명한 바의 전자 끌기 기를 갖는 부분이다.
- [0098] 표현 "전자 끌기 치환기" 또는 "전자 끌기 기"는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 본 명세서에서는 문헌[J. March, Advanced Organic Chemistry, third edition, Pub: John Wiley & Sons, Inc.(1985)]에 기재된 바와 같이 분자 내 동일한 위치를 점유할 경우 수소 원자보다 그 자체에 전자를 더 끄는 작용기라는 이의 표준 의미로서 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0099] 예시적인 전자 끌기 치환기는 할로젠, 유사 할로젠, 할로알킬, 할로지환식 화합물, 할로아릴, 할로헤테로아릴, 카르보닐, 에스테르, $-C(=O)H$ 및 이의 임의의 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0100] 일부 구체예에 따르면, 전자 끌기 치환기/기는 할로젠(풀러렌 코어에 직접 부착됨)이거나, 또는 할로 치환기(예컨대 할로알킬, 할로지환식 화합물, 할로아릴, 할로헤테로아릴 등)이 풍부하며, 이에 따라 풀러렌 유도체를 본 명세서에서는 할로겐화 풀러렌으로 지칭한다.
- [0101] 풀러렌과 관련하여 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "할로겐화"는 이의 구조 내에 1 이상의 공유 결합 할로젠 원자를 포함하는 화합물을 기술한다.
- [0102] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "할로겐화 풀러렌"은 할로젠 함유 치환기만을 갖는 풀러렌, 또는 임의로 추가로 다른 비할로젠 함유 치환기를 갖는 풀러렌을 포함한다.
- [0103] 일구체예에서, 할로겐화 풀러렌은 할로젠 함유 치환기만을 포함한다.
- [0104] 본 명세서에서 상호 교환적으로 지칭되는, 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "할로", "할로젠" 및 "할라이드"는 본 명세서에서 플루오로 또는 플루오르화물, 클로로 또는 염화물, 브로모 또는 브롬화물, 및 요오도 또는 요오드화물로도 지칭되는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드인 할로겐의 원자를 기술한다.
- [0105] 임의의 풀러렌에 부착된 할로젠 원자의 수는 제어 가능하게 변경될 수 있으므로, 플루오르화 풀러렌은 본 발명의 구체예에 따르면 유기 전자 제품 내 조정 가능한 도펀트의 패밀리를 구성한다.
- [0106] 본 명세서에서 상호 교환 가능하게 지칭되는 용어 "할로알킬", "할로게노알칸" 또는 "알킬 할라이드"는 1 이상의 할라이드(들)로 추가로 치환되는 본 명세서에서 정의된 바의 알킬기를 기술한다. 할로알킬의 비한정적인 예는 할로메틸($-CH_2X_j$, 여기서 i 및 j 는 0 내지 3 범위의 정수이고, $i+j = 3$ 이며, X 는 임의의 할라이드를 지칭함), 할로에틸($-CH_2X_{j1}CH_2X_{j2}$, 여기서 i_1, i_2, j_1 및 j_2 는 정수이고, $i_1+j_1 = 2$, $i_2+j_2 = 3$ 또는 $i_1+j_1+i_2+j_2 = 5$ 이며, X 는 할라이드를 지칭함)을 포함한다.
- [0107] 예시적인 할로알킬은 할로메틸, 예컨대 클로로메틸($-CH_2Cl$), 디클로로메틸($-CHCl_2$), 트리플루오로메틸($-CF_3$), 트리클로로메틸($-CCl_3$), 클로로플루오로메틸($-CHClF$), 디클로로플루오로메틸($-CCl_2F$) 및 클로로디플루오로메틸($-CClF_2$); 할로에틸, 예컨대 1,1,1-트리클로로에틸($-CH_2CCl_3$), 펜타클로로에틸($-C_2F_5$) 및 1,1-디클로로-2,2,2-트리플루오로에틸($-CCl_2-CF_3$); 및 장쇄 할로알칸 및 중합체, 예컨대 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로판($-(CF_2)_2CF_3$), 데카플루오로부탄($-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$) 및 폴리(1,1-디플루오로에탄)($-[CF_2-CH_2]_n-$)을 포함한다.
- [0108] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "유사 할로젠"은 할로젠과 유사한 활성 및 고도의 전기 음성도를 나타내는 시안화물, 시아네이트, 티오시아네이트 등과 같은 2 성분 화합물을 지칭한다.
- [0109] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "알킬"은 직쇄형 및 분지쇄형 기를 비롯한 지방족 탄화수소를 기술한다. 바람직하게는, 알킬기는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 가지며, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는다. "1 내지 10"과 같은 수치 범위가 본 명세서에 기재될 경우, 이는 기, 이러한 경우 알킬기가 1개의 탄소 원자, 2개의 탄소 원자, 3개의 탄소 원자 등 내지 10개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있음을 의미한다. 알킬은 치환 또는 비치환될 수 있다. 치환될 경우, 치환기는 예컨대, 알킬, 알케닐, 알키닐, 시클로알킬, 아릴, 헤테로아릴, 할라이드, 히드록실 및 알콕시일 수 있으며, 이들 용어는 본 명세서에서 정의된 바와 같다. 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "알킬"은 또한 포화 또는 불포화 탄화수소를 포함하므로, 이 용어는 알케닐 및 알키닐을 추가로 포함한다.

- [0110] 용어 "알케닐"은 2개 이상의 탄소 원자 및 1개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 본 명세서에서 정의된 바의 불포화 알킬을 기술한다. 알케닐은 본 명세서에서 상기 기재된 바의 1 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0111] 본 명세서에서 정의된 바의 용어 "알킬닐"은 2개 이상의 탄소 원자 및 1개 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 불포화 알킬이다. 알킬닐은 본 명세서에서 상기 기재된 바의 1 이상의 치환기로 치환되거나 비치환될 수 있다.
- [0112] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "히드록시"는 -OH기를 지칭한다.
- [0113] 용어 "알콕시"는 -OR'기를 지칭하며, 여기서 R'는 알킬, 아릴, 헤테로지환식 화합물 또는 헤테로아릴이다.
- [0114] 본 명세서에서 상기 화학식 중 정수 n 및 m에 대해서 말하자면, n은 통상적으로 m보다 크고, n 대 m의 비는 예컨대 1:1 내지 1:0.01 범위일 수 있거나 또는 1:1 내지 100:1로 표시될 수 있다. 일부 구체예에서, n 대 m 비는 1:1 내지 20:1 범위이다. n 대 m 비는 도펀트의 반도체 특성 및 이의 전자 액셉터 특성에 영향을 미치므로, 선택된 유기 반도체 재료에 맞추도록 이 비를 미리 결정할 수 있음을 알 것이다.
- [0115] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "아미드"는 -C(=O)NR'R"를 지칭하며, 여기서 R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같고, R"는 R'에 대해 정의된 바와 같다.
- [0116] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "시아노"는 -CN기를 지칭한다.
- [0117] 본 명세서에서 사용된 바의 용어 "카르보닐"은 예컨대 케톤에서와 같은 -C(=O)R'기를 지칭하며, 여기서 R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.
- [0118] 용어 "에스테르"는 -C(=O)-OR'기를 지칭하며, 여기서 R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.
- [0119] 용어 "알데히드"는 -C(=O)H기를 지칭한다.
- [0120] n 대 m 비는 풀러렌 분자 내 "R" 치환기의 분포의 평균 비를 나타냄을 또한 알 것이다.
- [0121] 본 발명의 일부 구체예에 따르면, 화학식 I로 표시되는 예시적인 할로젠화 풀러렌 유도체는 $C_{60}F_4$, $C_{60}F_6$, $C_{60}F_8$, $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{48}$, $C_{60}(CF_3)_{18}$, $C_{60}(CF_3)_{36}$, $C_{60}(CF_3)_{48}$, $C_{60}F_7CF_3$, $C_{60}F_{80}$, $C_{60}F_{60}$, $C_{60}F_{40}$, $C_{60}F_{20}$ 및 $C_{70}F_{54}$ 를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0122] 본 명세서에서 할로젠화 풀러렌 유도체의 예는 또한 염소, 브롬 및 요오드 및 이의 조합에 의해 할로젠화된 화합물을 포함하고, 다양한 형상 및 크기의 풀러렌 및 이의 혼합물도 포함한다.
- [0123] 본 발명의 일부 구체예에 따르면, 할로젠화 풀러렌 유도체는 $C_{60}F_{36}$ 이다.
- [0124] 따라서, 본 발명의 구체예에 따르면, 상기 유기 반도체 재료의 HOMO로부터 상기 LUMO로의 전자 전달을 가능하게 하기에 충분한 준위의 LUMO를 갖도록 선택된 할로젠화 풀러렌 유도체로 OSC를 도핑함으로써 전하 운반자 밀도 및 유효 전하 운반자 이동도의 상승이 달성된다.
- [0125] 본 발명의 구체예의 문맥에서, 표현 "전자 전달을 가능하게 하기에 충분한"은 반도체 재료의 HOMO와 관련한 도펀트의 LUMO의 에너지 준위 차이의 기준에서 충분히 근접함을 의미한다. 즉, 도펀트의 LUMO는 반도체 재료의 HOMO보다 높(거나 낮)을 수 있지만, 전하 전달을 위한 도관을 제공하기에는 충분히 가깝다. 대안적으로, 도펀트의 LUMO는 유기 반도체 재료의 HOMO와 동일할 수 있다.
- [0126] 본 발명의 일부 구체예에 따르면, 플루오르화 풀러렌 유도체의 LUMO의 에너지 준위는 OSC의 HOMO의 에너지 준위보다 약 2 eV 미만 높다. 일부 구체예에서, 플루오르화 풀러렌 유도체의 LUMO의 에너지 준위는 OSC의 HOMO의 에너지 준위보다 약 1 eV 미만 높다. 일부 구체예에서, 플루오르화 풀러렌 유도체의 LUMO의 에너지 준위는 OSC의 HOMO의 에너지 준위보다 약 0.4 eV 미만 높다.
- [0127] 하기 표 1은 몇 가지 예시적인 플루오르화 C_{60} 분자의 구조 및 LUMO 값을 나타낸다.

표 1

구조	LUMO (eV)
 C ₆₀ F ₀	-3.6
 C ₆₀ F ₁₈	4.1
 C ₆₀ F ₃₆	-4.4
 C ₆₀ F ₄₈	-4.7
 C ₇₀ F ₅₄	-4.95

[0128]

[0129]

일부 구체예에서, 할로젠화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위는 비할로젠화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위보다 0.5 eV 이상 낮다. 따라서, 할로젠화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위는 비할로젠화 풀러렌의 LUMO의 에너지 준위보다 예컨대 0.5 eV, 0.6 eV, 0.7 eV, 0.8 eV, 0.9 eV, 1.0 eV 및 심지어 2.0 eV 또는 그 이상 낮다.

[0130]

"비할로젠화 풀러렌"은 치환기를 갖지 않는 풀러렌, 또는 본 명세서에서 상기 기재한 할로 함유 치환기 이외의 1 이상의 치환기를 갖는 풀러렌을 보유함을 의미한다.

[0131]

일반적으로, 본 명세서에 기재된 할로젠화 풀러렌 유도체는 할로 함유 치환기 외에 예컨대 본 명세서에 상기 기재된 바의 다른 전자 끌기 치환기/기, 치환 또는 비치환 알킬, 산소 함유 기(예컨대 히드록실, 카르복실, 알콕시, 알데히드, 에폭시드, 피옥시드 등), 황 함유 기(예컨대 티올, 티오알콕시, 설페이트, 설피드, 설폭시드, 설펜 등), 질소 함유 기(예컨대 아민, 아마이드, 디아조, 아지드 등) 및 유사 할로젠(예컨대 시아네이트, 티오시아네이트, 로다나이드, 아지드, 시아나이드 등)과 같은 치환기로 치환될 수 있다.

[0132]

일구체예에서, 유기 반도체 재료는 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)이고, 풀러렌 할로젠화 유도체는 C₆₀F₃₆이다.

[0133]

일부 구체예에서, 유기 반도체 재료는 트리아릴아민이고, 풀러렌 할로젠화 유도체는 C₆₀F₃₆이다.

[0134]

일부 구체예에서, 유기 반도체 재료는 폴리비닐카르바졸-신나메이트(PVK-Cin)이고, 풀러렌 할로젠화 유도체는 C₆₀F₃₆이다.

[0135]

일부 구체예에서, 유기 반도체 재료는 폴리[비스(4-부틸페닐)-비스(페닐)벤지딘](폴리-TPD)이고, 풀러렌 할로젠화 유도체는 C₆₀F₃₆이다.

[0136]

각각의 HOMO 및 LUMO로 인해 본 발명의 구체예의 문맥에서 사용하기에 적절한 유기 반도체 재료 및 할로젠화 풀러렌 유도체 쌍의 다른 예는 N,N'-디페닐-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD) 또는 폴리-TPD 및

C₆₀F₃₆, 폴리(p-페닐렌 비닐렌)(PPV) 및 C₆₀F₃₆, TDATA 및 C₆₀F₃₆, 구리(ii) 프탈로시아닌(CuPc) 및 C₆₀F₃₆, 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일) 및 C₆₀F₄₈, TPD 또는 폴리-TPD 및 C₆₀F₄₈, PPV 및 C₆₀F₄₈, TDATA 및 C₆₀F₄₈, 구리(ii) 프탈로시아닌(CuPc) 및 C₆₀F₄₈, PVK 및 C₆₀F₄₈, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)(PFO) 및 C₆₀F₄₈, 폴리(9,9-디옥틸플루오렌-코-벤조티아디아졸)(PFOBT) 및 C₆₀F₄₈, Alq3 및 C₆₀F₄₈, 및 N,N'-디페닐-N,N'-비스(1-나프틸)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민(α -NPD) 및 C₆₀F₄₈을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0137] 본 명세서에 제공된 방법은 본 명세서에서 하기에 논의되는 바와 같이 일반적으로 반도체, 특히 p-도핑 OSC를 기초로 하는 전자 소자, 광전자 소자 및 다른 소자를 제조하기 위한 공정의 일부로서 이용할 수 있다.

[0138] 도핑 공정은 2 가지 일반적인 접근법, 즉 용액 가공 제조 및 기상 공정에 의해 실시한다. 이들 접근법은 해당 용도에 따라 원하는 물리 전자 특성을 달성하기 위해 조합할 수 있다.

[0139] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC가 특히 유리한데, 왜냐하면 이는 용액 중에서의 제조 공정을 가능하게 하기 때문이다. 따라서, 층 및 코팅을 비롯한 필름은 스핀 코팅 및 인쇄와 같은 저비용 제조 기술에 의해 생성시킬 수 있다. 본질적으로, OSC 매트릭스로서 사용되는 유기 재료를 용해시키고 용매 중에서 동일계에서 증합시킬 수까지 있고, 이에 따라 OSC의 용매에 혼화성이 있거나 또는 임의로 동일할 수 있는 적절한 용매에 할로겐화 폴리렌 유도체를 용해시킬 수 있다. 이 2 가지 용액을 그 다음 본 발명의 구체예에 따라 임의의 원하는 효과적인 비로 함께 혼합하여 도핑된 OSC를 얻을 수 있다. 이러한 용액을 기반으로 하는 공정은 일반적으로 그리고 이러한 용액 기반 공정에 의해 제조된 예시적인 작용 전자 소자의 예로서 기재되어 있으며, 본 명세서에 제시되어 있다.

[0140] 적절한 용매 또는 용매 혼합물은 알칸 및/또는 방향족, 및 이의 할로겐화 유도체를 포함한다.

[0141] 본 발명의 구체예의 용액 가공 p-도핑 OSC를 도포하는 방법은 균일한 박층에 도달하기 위한 액체의 임의의 도포 방법, 예컨대 스핀 코팅, 인쇄, 침지 등일 수 있다.

[0142] 중합체/공중합체 재료(들)를 증착시키는 대안적인 방법은 스핀 코팅, 블레이드 코팅, 메니스커스 코팅, 딥 코팅, 자기 조립, 진공 승화(특히 소분자 재료의 층 제조용), 잉크젯 인쇄 등을 포함한다. 일부 구체예에 따른 중합체 재료(들)는 용액 가공성이다.

[0143] 본 명세서에 사용된 바의 용어 "스핀 코팅"은 유체를 원심력에 의해 펴기 위해 기관 상에 과잉량의 용액을 놓고 고속으로 기관을 회전시켜 실시되는, 균일한 박막을 편평한 기관에 도포하는 데에 이용되는 절차를 기술한다. 회전 시간 및 속도를 조작하여 원하는 필름 두께를 달성한다. 휘발성 용매가 사용되는 경우, 이는 동시에 증발한다. 따라서, 두께는 용매의 점도 및 휘발성, 스핀의 각 속도 및 용질의 농도에 의해 결정된다.

[0144] 인쇄는 복잡하고 복잡한 패턴을 기관에 도포 가능하게 하여 조성, 형태, 두께 및 활성의 측면에서 무수히 많은 형상 및 이의 조합을 달성하게 하는, 본 발명의 구체예의 p-도핑 OSC의 또 다른 적절한 도포 기술이다.

[0145] 본 발명의 p-도핑 OSC는 용액 중에서 제조할 수 있기 때문에, 점도, 유동성 및 다른 특성의 측면에서 인쇄 기술에 맞추도록 용매 및 전체 농도를 선택할 수 있으며, 또한 원하는 결과를 달성하기 위해 필요한 다른 구성 요소를 포함할 수 있다. 동일한 것을 제공하는 인쇄된 전자 소자 및 공정은 당업계에 잘 알려져 있다.

[0146] 또한 도핑된 OSC의 얇고 균일한 층을 얻기 위한 또 다른 공정인, 할로겐화 폴리렌 유도체로의 OSC의 도핑에 사용될 수 있는 또 다른 공정은 증발을 기초로 하는 기술인 증기 증착이다.

[0147] 증기 증착은 재료 또는 이의 전구체의 기화된 형태의 응축, 반응 또는 전환에 의해 다양한 기관의 표면에 재료의 박막을 증착시키기 위한 다양한 방법을 설명하는 데에 사용되는 일반적인 용어이다. 박막은 두께가 나노미터의 부분 내지 수 마이크로미터 범위인 얇은 재료 층이다. 증기 증착은 증착된 재료의 코팅(필름)을 형성하여 기관의 전기 특성(예컨대 반전도성), 전기화학 특성(예컨대 전극 효율), 열 특성(예컨대 열 전도성), 광학 특성(예컨대 광 반사성) 및 화학 특성(예컨대 내부식성, 화학적 양립성, 습윤성 및 소수성)을 변경하는 데에 사용된다.

[0148] 증기 증착 공정은 통상적으로 증기 증착 공정의 2 가지 카테고리인 물리 증기 증착(PVD) 및/또는 화학 증기 증착(CVD) 중 하나에 속하며, 이들 모두는 일반적으로 진공실에서 수행된다.

[0149] PVD에서, 코팅 방법은 예컨대 화학 증기 증착(CVD)에서와 같은 코팅되는 표면에서의 기화된 재료의 화학적 반응보다는 고온, 고진공 또는 플라즈마 스퍼터 충격과 같은 물리적 공정을 주로 수반한다. 증발 증착은 증착될 재

료가 "고"진공에서 전기 저항 가열에 의해 고증기압으로 가열되는 PVD 공정이다. 전자빔 증착은 증착될 재료가 "고"진공에서 전자 충격에 의해 고증기압으로 가열되는 PVD 공정이다. 스퍼터 증착은 글로우 플라즈마 방전(일반적으로 자기에 의해 "표적물" 주위에 편재화됨)은 재료의 일부를 증기로서 스퍼터링하면서 재료에 충격을 가하는 PVD 공정이다. 양극 아크 증착은 재료의 일부가 증기로 폭발하면서 고전력 아크가 유도되는 PVD 공정이다. 펄스 레이저 증착은 고전력 레이저가 재료를 증기로 절삭하는 PVD 공정이다.

- [0150] PVD 방법은 비교적 간단한 절차로 전체 목적물의 평평하고 균질한 코팅을 생성시키지만, 대상 및 코팅 재료가 처하는 물리적 조건이 더 가혹하여 이에 따라 일부 열 민감성 표적 재료를 손상시킬 수 있다.
- [0151] 일부 구체예에 따르면, OSC 재료 및 할로겐화 폴리렌 유도체는 이의 공급원 크기, 온도, 농도 및/또는 양, 표적 기관으로부터의 각각의 공급원의 거리, 하나 또는 양쪽 공급원으로부터의 표적물의 부분 스크리닝 및 당업계에 공지된 다른 기술을 제어하여 이들 성분의 상대 비를 제어하면서 2개의 각각의 공급원으로부터 동시 증발시킬 수 있다.
- [0152] 대안적으로, OSC 재료 및 할로겐화 폴리렌 유도체를 원하는 비로 함께 혼합한 후, 증기 증착 공정을 거치게 할 수 있다.
- [0153] 또 다른 대안은 p-도핑 OSC의 상부 박층이 제공되도록 미리 존재하는 OSC의 층에 도펀트를 증착시키는 것이다.
- [0154] 이들 공정을 하기 실시예 부분에 기재한다.
- [0155] 본 명세서에 제시된 각각의 방법, 공정 또는 소자에서, OSC의 전자 도핑은 유기 반도체 재료 대 할로겐화 폴리렌 유도체의 비에 의해 직접 실시한다.
- [0156] OSC 재료 및 할로겐화 폴리렌 유도체(HFD)의 고유한 전기화학적 특성, 즉 각각 이의 HOMO 및 LUMO의 상대적 차이에 따라, 그리고 상기를 함유하는 조성물이 사용되는 용도에 따라, 조성물 내 2개 성분의 상대비는 약 20% OSC 대 약 80% HFD 내지 약 99.99% OSC 대 약 0.01% HFD 범위일 수 있다.
- [0157] 일부 구체예에서, 할로겐화 폴리렌 유도체의 상대량은 OSC의 중량%에 대해 50 중량% 미만, 20 중량% 미만, 심지어 0.01 중량%만큼 낮다.
- [0158] 본 발명의 구체예에 따르면, OSC 대 할로겐화 폴리렌 유도체 p-도펀트의 비는 각각 약 80 중량% 대 20 중량% 내지 약 99.99 중량% 대 0.01 중량% 범위이다.
- [0159] 일부 구체예에서, 유기 반도체 재료 대 할로겐화 폴리렌 유도체의 비는 각각 90/10, 99/1, 99.9/0.1 또는 99.99/0.01 중량%이다.
- [0160] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 추가로 예컨대 용매, 촉매, 감작제, 안정화제, 억제제, 사슬 전달제, 공동 반응 단량체, 계면 활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제, 소수화제, 접착제, 유동 개선제, 소포제, 탈기제, 희석제, 반응성 희석제, 보조제, 착색제, 염료 또는 안료와 같은 1 이상의 다른 적절한 성분을 포함할 수 있다.
- [0161] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 또한 액정상 거동을 유도 또는 강화하기 위해 중합성 메소겐 화합물과 공중합시킬 수 있다. 공단량체로서 적절한 중합성 메소겐 화합물은 당업계에 공지되어 있으며, 예컨대, WO 93/22397; EP 0,261,712; DE 195,04,224; WO 95/22586 및 WO 97/00600에 개시되어 있고, 이들은 본 명세서에서 그 전체를 참고로 인용한다.
- [0162] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 당업계에 공지된 바의 중합 또는 중합체 유사 반응에 의해 중합성 액정 재료로부터 얻은 액정 측쇄 중합체(SCLCP)를 포함할 수 있다. 반도체 부품이 펜던트 기로서 위치하고 지방족 스페이서기에 의해 가요성 주쇄로부터 분리된 측쇄 액정 중합체 또는 공중합체(SCLCP)는 고차원의 라멜라 유사 형태를 얻을 수 있는 가능성을 제공한다. 이 구조는 매우 가까운(통상적으로 4 Å 미만) π - π 적층이 일어날 수 있는 가깝게 패키징된 컨쥬게이트 방향족 메소겐으로 구성된다. 이 적층은 분자간 전하 수송이 더욱 용이하게 일어나서 높은 전하 운반자 이동도를 갖도록 하며, 이에 따라 본 명세서에 제시된 바와 같이 p-도핑에 민감하다. SCLCP는 본 발명의 구체예에 따라 가공 전에 용이하게 합성한 후 예컨대 할로겐화 폴리렌 유도체 p-도펀트를 사용하여 유기 용매 중 용액으로부터 가공할 수 있기 때문에, 특정 용도에 대해 유리하다. SCLCP를 용액 중에서 사용하는 경우, 이는 적당한 표면에 코팅될 경우 자발적으로 배향할 수 있고, 이의 메소상 온도에 있을 경우, 넓은 면적의 고차원 도메인을 생성시킬 수 있다. SCLCP는 예컨대 라디칼, 음이온 또는 양이온 사슬 중합, 중부가 또는 중축합을 비롯한 당업자에게 공지된 중합 기술에 의해 중합성 화합물 또는 혼합물로부터 제조할 수 있다.

- [0163] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 광학 용도, 전자 용도, 및 일반적으로 유기 반도체 재료가 유용한 임의의 용도에 유용하다.
- [0164] 일부 구체예에서, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 전계 효과 트랜지스터(FET) 내 전하 수송 재료로서, 예컨대 집적 회로, ID 태그 또는 박막 트랜지스터(TFT) 용도의 부품으로서 사용된다. 대안적으로, p-도핑 OSC는 전기 발광 디스플레이 용도에서의 유기 발광 다이오드(OLED)에, 또는 예컨대 액정 디스플레이의 역광으로서, 전자 사진 기록용 및 다른 반도체 용도용 전지 또는 센서 재료로서 사용될 수 있다.
- [0165] 통상적으로, FET는 유기 반도체성 재료가 게이트 유전 전극 및 드레인 및 소스 전극 사이의 필름으로서 배열된 전자 소자이며, 일반적으로 공지되어 있고, 예컨대 미국 특허 제5,892,244호, WO 00/79617, 미국 특허 제5,998,804호 및 본 명세서의 상기 배경기술 부분에 기재된 참고 문헌으로부터 교시된다. 이점으로 인해, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC의 저비용 용액 기반 공정 및 이에 따른 큰 표면의 가공성과 같이, 이들 FET의 바람직한 용도는 예컨대 집적 회로, TFT-디스플레이 및 보안 용도이다.
- [0166] 본 발명의 구체예에 따른 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 소자는 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극, 할로젠화 폴리렌 유도체로 p-도핑된 반도체 층, 1 이상의 게이트 절연체 층 및 임의로 기판을 포함한다. OFET 소자의 적절한 구조 및 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 문헌, 예컨대 WO 03/052841에 개시되어 있다.
- [0167] 용액 중 도포능 및 이에 따른 당업계에 공지된 일반적인 인쇄 기술에 의한 도포능으로 인해, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 보안 용도에 특히 유용하다. 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC를 포함하는 전계 효과 트랜지스터 및 다른 소자는 트랜지스터 또는 다이오드와 같이 지폐, 신용 카드 또는 ID 카드, 국가 ID 서류, 운전 면허증, 또는 우표, 티켓, 주식, 수표 등과 같은 순간적인 가치를 갖는 임의의 물품과 같은 가치있는 서류의 위조를 증명 및 방지하기 위한 보안 마킹 또는 ID 태그에 사용될 수 있다.
- [0168] 제작의 유연성 및 용액 기반 공정으로 인해, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 예컨대 디스플레이 용도에서의 유기 발광 소자 또는 다이오드(OLED)에, 또는 예컨대 액정 디스플레이의 역광으로서 사용될 수 있다. 통상적인 OLED는 다층 구조를 이용하여 실현된다. 발광층을 일반적으로 1 이상의 전자 수송층 및/또는 정공 수송층 사이에 놓는다. 전기 전압의 인가에 의해, 전하 운반자로서의 전자 및 정공이 이들의 조합으로 여기가 일어나서 발광층에 함유된 발광단 단위의 발광이 일어나는 발광층을 향해 이동한다. 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 이의 전기 및/또는 광학 특성에 따라 전하 수송층 중 1 이상 및/또는 발광층에 사용될 수 있다. OLED에 사용하기에 적절한 OSC 재료의 선택, 특성화 뿐 아니라 가공은 일반적으로 당업자에게 공지되어 있으며, 예컨대 문헌(Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128) 및 본 명세서에 기재한 문헌에 교시되어 있다.
- [0169] 또 다른 용도에 따르면, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC, 특히 광발광 특성을 나타내는 것들은 광원, 예컨대 EP 0889350 또는 문헌(C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835-837)에 기재된 디스플레이 소자의 광원의 재료로서 사용될 수 있다.
- [0170] 또 다른 용도에 따르면, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 예컨대 미국 특허 출원 제20030021913호에 기재된 바와 같이 LCD 또는 OLED 소자 내 정렬층에 또는 정렬층으로서 단독으로 또는 다른 재료와 함께 사용될 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC의 사용으로 정렬층의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다. LCD에 사용할 경우, 이 증가된 전기 전도성은 전환 가능 LCD 셀에서의 역 잔류 DC 효과를 감소시켜 이미지 스틱킹(sticking)을 억제할 수 있거나, 또는 강유전성 LCD에서는 강유전성 LC의 자발적인 분극화 전하를 전환시켜 생성된 잔류 전하를 감소시킬 수 있다. 정렬층에 제공된 발광 재료를 포함하는 OLED 소자에 사용될 경우, 이 증가된 전기 전도성은 발광 재료의 전기 발광을 강화시킬 수 있다. 메소겐 또는 액정 특성을 갖는 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 상기 이방성 필름 상에 제공된 액정 매질 내 정렬을 유도 또는 강화하기 위한 정렬층으로서 특히 유용한, 상기 기재된 바의 배향된 이방성 필름을 형성시킬 수 있다. 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC는 또한 미국 특허 출원 제20030021913호에 개시된 바와 같이 광정렬층에 또는 광정렬층으로서 사용하기 위해 광이성화성 화합물 및/또는 발색단과 조합할 수 있다.
- [0171] 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC, 특히 이의 수용성 제제(예컨대 극성 또는 이온성 측쇄 기를 갖는 것)는 다양한 분석물, 예컨대 화학적 분석물, 생물학적 분석물 등을 검출 및 식별하기 위한 화학적 센서 또는 재료로서 사용될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 구체예에 따른 p-도핑 OSC를 기반으로 하는 검출기/센서는 일반적인 DNA 및 특정 시퀀스의 DNA를 검출 및 동정하는 데에 사용될 수 있다. 이러한 사용은 예컨대 문헌(L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96,

12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan and A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze and J. R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537)에 개시되어 있다.

[0172] 본 출원으로부터 나오는 특허의 수명 동안 할로겐화 폴리렌 유도체 도펀트를 갖는 다수의 관련 p-도핑된 유기 반도체가 개발될 것으로 예상되며, "유기 반도체 재료를 p-도핑하기 위한 할로겐화 폴리렌 유도체"라는 표현의 범위는 연역적으로 모든 이러한 새로운 기술을 포함하고자 한다.

[0173] 명확함을 위해 각각의 구체예의 문맥에서 설명된 본 발명의 특정 특징은 또한 단일 구체예와 조합하여 제공될 수 있음을 이해할 것이다. 역으로, 간결함을 위해 단일 구체예의 문맥에서 기재된 본 발명의 다양한 특징은 또한 개별적으로 또는 임의의 적절한 하위 조합으로 또는 본 발명의 임의의 다른 기재된 구체예에서 적절히 제공될 수 있다. 다양한 구체예의 문맥에서 기재된 특정 특징은, 구체예가 이러한 요소 없이 작동하지 않는 한, 이들 구체예의 필수적인 특징으로 고려되어서는 안 된다.

[0174] 상기 본 명세서에서 기술되고 하기 청구범위 부분에 청구된 본 발명의 다양한 구체예 및 측면은 하기 실시예에서 실험적 지지를 얻는다.

[0175] 실시예

[0176] 이제 상기 설명과 함께 비제한적인 방식으로 본 발명의 일부 구체예를 예시하는 하기 실시예를 참조한다.

[0177] 재료 및 방법

[0178] 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, CAS N. 104934-50-1)은 미국 소재 Rieke Metals Inc로부터 구입하였다.

[0179] [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스테르 또는 페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스테르(PCBM, 99.5%)는 NANO-C, Inc로부터 구입하였다.

[0180] C₆₀(C₆₀F₃₆ 제조용, 99.5%)은 TermUSA로부터 구입하였다.

[0181] C₆₀(참조용, 99.9%)은 Sigma-Aldrich로부터 구입하였다.

[0182] 모든 상업적인 시약 및 재료를 추가의 정제 없이 사용하였다.

[0183] C₆₀F₃₆을 공개된 절차[9]에 따라 C₆₀ 및 MnF₃(Fluorochem Ltd., 99%)으로부터 합성하였다.

[0184] 실험에서 사용된 다이오드 및 박막 트랜지스터 유형의 전자 소자의 활성층은 Rieke Metals로부터 구입한 위치 규칙적 P3HT 및 플루오르화 폴리렌 C₆₀F₃₆의 혼합물을 함유하였다.

[0185] 실시예 1

[0186] 도핑 시스템의 변전위 전기화학 측정

[0187] C₆₀F₃₆의 도핑 능력 및 용량을 특성화하기 위해, 이의 HOMO-LUMO 간극을 측정하고, 다른 C₆₀ 유도체와 비교하였다.

[0188] OSC 중합체, 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, CAS N. 104934-50-1)을 C₆₀, 및 여기 상태 억셉터로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 예시적인 폴리렌 유도체 [6,6]-페닐-C₆₁-부티르산 메틸 에스테르(PCBM)의 도핑 효과를 증명하기 위한 예시적인 OSC 중합체로서 선택하였다.

[0189] 박막 형태의 분석물의 전기화학 특성의 변전위 전기화학 측정에 순환 전압전류 그림(CV)을 사용하였다.

[0190] 일반적으로, 각각 90/10, 99/1, 99.9/0.1, 99.99/0.01 및 100/0 중량% 비의 P3HT/폴리렌의 블렌드를 스핀 코팅하여 중합체 필름을 제작하였다. P3HT를 우선 1,2-디클로로벤젠(DCB)에 용해시켜 20 mg/ml 용액을 얻은 후, DCB 중 C₆₀F₃₆ 또는 C₆₀/PCBM의 20 mg/ml 용액과 블렌딩하였다. 블렌드를 불활성 분위기의 글로브 박스에서 45℃에서 약 7 시간 동안 교반하였다. 80 초 동안 1,500 rpm에서 블렌드를 스핀 코팅하여 활성층을 얻었다. 샘플을 불활성 분위기의 글로브 박스에서 110℃에서 180 분 동안 열에 의해 건조시켰다. 필름의 두께는 α 단계에 의해 측정시 약 70 nm였다.

[0191] P3HT를 4,000 rpm에서 스핀 코팅하고 C₆H₄C₁₂(디클로로벤젠, DCB) 용액으로부터의 다른 재료를 1,500 rpm에서 스

핀 코팅하여 작업 전극으로서의 인듐 주석 산화물(ITO) 기판 상에 필름으로서 CV 측정용 샘플을 제조하였다. 지지 전해질로서의 무수 아세토니트릴(CH_3CN) 중 0.1 M 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(Bu_4NPF_6) 포함 전지에서 샘플을 검사하였다. 각각 백금 와이어를 카운터 전극으로서 사용하고, $\text{Ag}/\text{AgNO}_3(\text{CH}_3\text{CN}$ 중 0.01 M)을 참조 전극으로서 사용하였다. 주사 속도는 초당 0.1 V(V/s)였다.

[0192] 모든 제조 및 측정을 CV 분석기AUTOLAB, PGSTAT12(Eco Chemie B.V., 네덜란드) 상에서 불활성 분위기의 글로브 박스에서 수행하였다. 개시 전위를 사용하여 진공 이하의 HOMO 에너지 준위를 측정하였고, 모든 측정은 페로센(Fc)을 표준 물질로서 사용하여 보정하였으며[11], 연구한 시스템의 HOMO/LUMO 기준의 결과를 도 1A 및 1B에 도시한다.

[0193] 도 1A 및 1B는 감소 물질의 개시를 나타내는 [6,6]-페닐- C_{60} -부티르산 메틸 에스테르(PCBM, 도 1A에서 채선), 및 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ (도 1A에서 실선)의 순환 전압전류 그림, 또는 LUMO 준위(2 가지 화합물에 대해 도 1A에 화살표로 표시), 및 폴리(3-헥실티오펜-2,5-디일)(P3HT, 도 1A에서 삽입물)의 순환 전압전류 그림, 및 단리 화합물 C_{60} , PCBM, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 및 P3HT의 HOMO 및 LUMO 준위(도 1B에서 실선)를 나타낸다.

[0194] 도 1A 및 도 1B에서 알 수 있는 바와 같이, P3HT LUMO 및 풀러렌의 상대적 위치는 양호한 여기 상태 전자 억셉터 분자로서의 풀러렌 분자를 한정한다. 그러나, 바닥 상태에서, C_{60} 및/또는 PCBM 내 전자에 대한 이용 가능한 상태(LUMO)는 점유 P3HT HOMO 보다 1 eV 초과하여 높아져(약 1.4 eV), 전자 전달 사건은 매우 불확실하게 만든다. 즉, P3HT와 같은 OSC에 C_{60} 및/또는 PCBM을 첨가하는 것은 효과적인 전자 도핑 공정을 구성하지 않을 것이다. 한편, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 의 LUMO는 P3HT의 HOMO보다 겨우 0.6 eV 높아서, 실온에서조차 바닥 상태 전자 전달 사건을 더욱 가능하게 하므로, $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 을 P3HT에 첨가하는 것은 OSC의 p형 도핑 또는 p형 도핑 공정을 구성하고, 이에 따라 p-도핑 OSC 중합체를 다수의 전자 제품 용도에 더욱 적절하게 한다.

[0195] **실시예 2**

[0196] **도핑 시스템에서의 전하-폴라론 유도 흡광**

[0197] OSC 컨주게이트 중합체 내 전하 전달의 공지된 신호는 전하-폴라론 유도 흡광과 관련된 새로운 흡광띠의 출현이다. 폴라론은 전자 및 이와 관련된 분극장(polarization field)으로 구성된 준입자이다. 폴라론은 분자 사슬 내 전하가 국소 핵 기하학에 영향을 미쳐서 심지어 부근 결합 변경 크기의 감쇠 또는 역전을 일으켜, 더 낮은 에너지 준위 띠와 더 높은 에너지 준위 띠 사이의 에너지 준위를 보유하는 여기 상태를 구성할 때 형성된다.

[0198] 본 발명의 구체예에 따른 플루오르화 풀러렌 유도체로의 OSC 중합체의 도핑 효과를 측정하기 위해, 다양한 시스템의 흡광 스펙트럼을 하기와 같이 기록하여 비교하였다.

[0199] 중합체 필름(및 OSC 및 풀러렌의 블렌드)을 본 명세서의 상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 하여 제조하였다. UV-가시광선-IR 분광 광도계(Shimadzu Scientific Instruments)를 이용하여 흡광 스펙트럼을 측정하였다.

[0200] 연구한 시스템에서 관찰된 광학 밀도 및 컬러를 기준으로 한 결과를 도 2A 및 2B에 도시하였다.

[0201] 도 2A 및 2B는 순수한(비도핑된) P3HT에 대해 얻은 스펙트럼(도 2A에서 실선)에 대한 오른쪽 기울기의 곡선 중첩에 의해 정규화된, 10 중량%의 C_{60} 과 혼합된 P3HT에 대해 얻은 흡광 스펙트럼(도 2A에서 채선), 및 순수한 P3HT에 대해 얻은 스펙트럼(도 2A에서 실선)에 대한 오른쪽 기울기의 곡선 중첩에 의해 정규화된, 10 중량%의 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 으로 도핑된 P3HT에 대해 얻은 흡광 스펙트럼(도 2B에서 채선)으로서, 2개의 흡광 스펙트럼 사이의 차이(도 2B의 삽입물에서 ΔOD 곡선)를 보여주는데, 이는 도핑에 의해 유도된 전하 전달 사건의 경우에서 예상된 바의 더 긴 파장으로의 진동자 강도의 이동에 원인이 있는 전하-폴라론 유도 흡광의 지표이다.

[0202] 도핑에 의해 초래된 유도 흡광 이동을 추출하는 이 방법은 금속-절연체 반도체(MIS) 다이오드 소자 구조의 무기 시스템 내 P3HT의 전하 조정 분광학(CMS)을 이용하는 다른 실험[12]과 유사하다. 이 발견은 관찰된 효과가 전하 전달 또는 p-도핑의 직접적인 결과라는 작업 가설을 강하게 지지한다.

[0203] **실시예 3**

[0204] **도핑 시스템에서의 시각 효과**

[0205] 본 발명의 구체예에 따른 플루오르화 풀러렌 유도체에 의한 p-도핑의 시각 효과를 증명하기 위해, 디클로로벤젠

(DCB) 중 비플루오르화 폴러렌(C_{60}) 및 플루오르화 폴러렌($C_{60}F_{36}$)과 혼합된 OSC 중합체(P3HT)를 함유하는 2 세트의 용액을 시각 조사에 의해 비교하고, 결과를 도 3A 및 3B에 도시하였다.

[0206] 도 3A 및 3B는 2 세트의 바이알의 컬러 사진인데, 여기서 바이알 번호 1은 C_{60} (1 mL의 DCB 중 20 mg)을 담고 있고; 바이알 번호 2는 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 3은 C_{60} (2 mg 또는 10 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 4는 C_{60} (0.2 mg 또는 1 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 5는 C_{60} (0.002 mg 또는 0.01 중량%)과 혼합된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있으며; 바이알 번호 6은 $C_{60}F_{36}$ (1 mL의 DCB 중 20 mg)을 담고 있고; 바이알 번호 7은 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 8은 $C_{60}F_{36}$ (2 mg 또는 10 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있고; 바이알 번호 9는 $C_{60}F_{36}$ (0.2 mg 또는 1 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있으며; 바이알 번호 10은 $C_{60}F_{36}$ (0.002 mg 또는 0.01 중량%)으로 도핑된 P3HT(1 mL의 DCB 중 20 mg)를 담고 있었다.

[0207] 도 3A 및 3B에서 알 수 있는 바와 같이, 10% 및 1% $C_{60}F_{36}$ 을 담고 있는 바이알(바이알 번호 8 및 9) 내 용액의 검정색, 및 C_{60} 을 담고 있는 바이알(바이알 번호 3 및 4)에서의 이 현상의 부재에 의해 표시되는 바와 같이, 가시광의 도핑 유도 강화 흡광의 효과를 명확히 볼 수 있다.

[0208] **실시예 4**

[0209] **도핑 시스템 내 광발광 퀀칭**

[0210] OSC와 플루오르화 폴러렌을 주성분으로 하는 도펀트 사이의 상호 작용을 증명하기 위해, 폴러렌을 주성분으로 하는 분자(예컨대 예시적인 C_{60} 또는 $C_{60}F_{36}$)의 첨가시 OSC(예컨대 P3HT)의 광발광(PL) 퀀칭을 다양한 농도에서 측정하였다.

[0211] PL 스펙트럼 측정 및 PL 양자 효율 측정을 Edinburgh Instruments Ltd.(영국 소재)에 의한 FS920 형광계를 기반으로 하는 통합 시스템 상에서 수행하였다. PL 양자 효율 측정을 공개된 절차[13]에 따라 FS920에 연결된 섬유인 IS-040-SL Integrating sphere(Labsphere)를 이용하여 실시하고, 정규화된 PL 양자 효율(PLQE) 곡선을 도 4A 및 4B에 도시하였다.

[0212] 도 4는 비교 플롯을 도시하며, 이는 P3HT[순수한 P3HT의 광발광 양자 효율(PLQE)은 6%였음, 데이터 나타내지 않음] 중 C_{60} (쇄선 및 원 기호) 및 $C_{60}F_{36}$ (실선 및 정사각형 기호)에 대해 측정한 바의 중량%로 표시된 게스트 분자의 양의 함수로서의 PLQE를 나타낸다.

[0213] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, $C_{60}F_{36}$ 은 C_{60} 의 효과에 비해 훨씬 빨리 발광을 퀀칭시켰으며, 이 상당한 퀀칭은 P3HT 내 0.1 중량%의 $C_{60}F_{36}$ 에서 이미 관찰되었다. 더 긴 범위 및 더욱 상당한 퀀칭이 2 가지 화학 종 사이의 상호 작용을 시사하며, 이는 아마도 P3HT로부터 $C_{60}F_{36}$ 으로의 전하 전달의 기전(즉 p-도핑)을 통한 것일 것이다. 도 1B에서 알 수 있는 바와 같이, $C_{60}F_{36}$ 의 LUMO 전위는 P3HT의 HOMO 준위와 충분히 가까울 것으로 예상되며, 따라서 실온에서 전하 전달을 강력한 실행 가능 공정으로 만든다.

[0214] **실시예 5**

[0215] **OSC를 기반으로 하는 소자의 전압 및 전류 특성**

[0216] $C_{60}F_{36}$ 의 소자 내 OSC의 전자 도펀트로서의 사용 및 특성을 조사하기 위해, $C_{60}F_{36}$ 도핑 OSC를 포함하는 다양한 전자 소자 구조물, 즉 다이오드 및 박막 트랜지스터(TFT)를 제조하였다.

[0217] 바닥 접촉부로서 작용하는 ITO를 갖는 유리/ITO 기판 상에 다이오드를 제조하였다. 제1 조절물인 PEDOT 층을 약 100 nm 두께로 스핀 코팅하고, 3 시간 동안 100°C에서 어닐링 처리하였다. 그 다음, P3HT를 기반으로 하는 활성층을 스핀 코팅에 의해 도포하고, 3 시간 동안 110°C에서 어닐링 처리하였다. 증발에 의해 은 접촉물을 형성시켜 소자를 완성하였다. 반도체 변수 분석기(Agilent Technologies)를 이용하여 I-V 특성을 측정하였다.

[0218] 도 5는 OSC를 기반으로 하는 다이오드 소자에서 측정된 바의 P3HT(실선) 및 도핑된 P3HT(쇄선)의 비교 전류-전

압(I-V) 플롯 특성을 도시한다.

[0219] 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 약 1 eV인 2개 접촉물(PEDOT 및 Ag) 사이의 일 함수 차이로 시사되는 순수한 P3HT에 대해 관찰된 통상적인 턴온 전압이 존재한다. 또한 도 5에서 알 수 있는 바와 같이, 소자는 장비의 컴플라이언스 전류(4 mA) 이하에서 10 중량%의 C₆₀F₃₆으로 도핑된 P3HT 소자에서 거의 완전한 단락 특성을 나타냈다.

[0220] 공개된 절차[14]에 따라 TFT 소자 구성 및 측정 절차를 수행하였다. 간단히 말하면, TFT의 구조는 열 산화물로 덮인 도핑 규소가 각각 게이트 및 게이트 유전 물질로서 작용한 통상적인 바닥 접촉 유기 TFT의 구조였다. 금속 소스 및 드레인 전극을 산화물 상에 리소그래피 패턴화하고, 소자를 유기 필름의 스핀 코팅에 의해 완성하였다.

[0221] 도 6A 및 6B는 순수한 P3HT(도 6A에서 점선 및 삼각형 기호), 0.1 중량%의 C₆₀과 혼합된 순수한 P3HT(도 6에서 채선 및 정사각형 기호), 및 0.1 중량%의 C₆₀F₃₆으로 도핑된 순수한 P3HT(도 6A에서 완전한 선 및 원 기호)를 기반으로 하는 3개의 TFT 소자의 V_{GS}=0 및 V_{GS}=-20V의 게이트 전압에서 사용된 출력 특성, 및 10 중량%의 C₆₀과 혼합된 P3HT(도 6B에서 채선 및 정사각형 기호) 및 10 중량%의 C₃₀F₃₆으로 도핑된 P3HT(도 6B에서 완전한 선 및 원 기호)를 기반으로 하는 TFT 소자의 출력 특성을 도시한다.

[0222] 도 6A에서 알 수 있는 바와 같이, 혼합 C₆₀은 게이트 소자보다 레지스터와 유사한 TFT 소자 내 도펀트로서 C₆₀F₃₆을 사용시 관찰된 현저한 효과에 비해, TFT 특성에 대한 효과가 미미하였다.

[0223] 도 6B에서 알 수 있는 바와 같이, P3HT 중 10% C₆₀F₃₆으로 도핑된 샘플의 전도성은 온 상태에서의 순수한 P3HT TFT보다 3 차수 정도 높았고, 특징적인 전도성은 약 3×10^{-2} S/cm로 계산되었다.

[0224] 실시예 6

[0225] 용액 가공 p-도핑 OSC-일반적인 절차

[0226] 용액 가공을 위해, 본 발명의 구체예에 따른 할로젠화 폴리렌 유도체 p-도펀트 및 OSC를 각각 적절한 용매에 용해시켜 약 20 mg/ml 용액의 용액을 얻었다. 2 가지 용액은 바람직하게는 동일한 용매(예컨대 1,2-디클로로벤젠, DCB 중 P3HT) 또는 2 가지 혼화성 용매를 주성분으로 하였다.

[0227] 그 다음, 용액을 적절한 비로 혼합하여 원하는 OSC 대 도펀트 중량비, 예컨대 80:20 OSC:도펀트 비에 도달하게 하였다. 혼합물을 불활성 분위기의 글로브 박스 내에서 45℃에서 1 시간 초과 동안 교반하여 적절한 혼합을 보장하였다.

[0228] 활성층을 스핀 코팅 또는 인쇄를 통해 용액으로부터 증착시킨 후, 1 시간 동안 약 100℃에서 건조 단계를 거치게 하였다.

[0229] 상기 변수를 사용하고 약 1,500 rpm에서 스핀닝시켜, 필름을 약 70 nm 두께로 얻었다. 상이한 두께의 필름을 얻기 위해 또는 임의의 인쇄 기술을 이용하기 위해, 당업계에 잘 확립되고 공지된 바와 같은 선택된 기술 및 기계류에 적절하도록 용액 농도 및 점도를 조정하였다.

[0230] 모든 공정 단계는 불활성 분위기 조건 하에서 수행할 수 있다.

[0231] 실시예 7

[0232] 증기 가공 p-도핑 OSC-일반적인 절차

[0233] 본 발명의 일부 구체예에 따른 p-도핑 OSC의 진공 승화 필름을 증기 증착을 기반으로 하는 기술에 의해 얻을 수 있다.

[0234] 간단히 말하면, 할로젠화 폴리렌 유도체 도펀트 및 OSC를 산소, 수분 및 공기를 배제한 진공 하에서 각각의 증발원에 넣었다. 2개 공급원 사이의 원하는 비에 도달하도록 미리 결정된 속도로 2개 공급원을 동시 증발시켜 p-도핑 층을 얻었다. 대안적으로, 할로젠화 폴리렌 유도체 도펀트 및 OSC를 원하는 비로 혼합하고, 하나의 증발원에 넣은 후, 혼합물을 동시 증발시켜 p-도핑 필름을 얻었다.

[0235] 예컨대 랑뮈르-블로젯(Langmuir-Blodgett, LB) 기술 또는 등가의 기술을 이용한 다층 코팅을 통한 도핑은 도펀트 단층 대 OSC 단층의 비가 도핑 농도를 한정하는 OSC의 단층 사이에 할로젠화 폴리렌 유도체 도펀트의 단층

또는 하부 단층을 삽입하여 달성할 수 있다. 본 발명의 일부 구체예에 따르면, 비는 80:20 OSC:도펀트였다.

[0236] 실시예 8

[0237] 플루오르화 C₆₀을 사용한 유기 박막의 p형 도핑

[0238] 전자 제조의 개념에 따라, 가교 정공 수송 중합체 내 p형 도펀트로서의 C₆₀F₃₆의 사용을 하기에 나타낸다.

[0239] 2개의 가교 전략을 시험하였다. 제1의 것은 옥세탄 측쇄 기의 중합에 광산 촉매를 사용하고, 제2의 것은 신남산 에스테르 측쇄 기의 광 환 첨가(즉 촉매 회피)를 이용한다.

[0240] 도 7은 본 발명의 일부 구체예에 따라 플루오르화 C₆₀을 사용하는 유기 박막의 p형 도핑의 연구에 사용되는 재료인 트리아릴아민, BCP, 폴리-TPD, 폴리비닐카르바졸-신나메이트(PVK-Cin) 및 컨쥬게이트 펜타레핀의 비교 에너지 준위 다이어그램 및 화학 구조를 도시하며, 이는 순환 전압전류 그림을 사용하여 측정하고 인듐 주석 산화물(ITO), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT), Ca 및 Al의 값과 비교한 바의 HOMO-LUMO 값을 나타낸다.

[0241] 도 8은 ITO/PEDOT-70 nm 중합체-은 다이오드 구조를 사용하여 측정된 전류 대 전압 플롯을 도시하며, 이는 가교 트리아릴아민(쇄선, 원 기호), 폴리-TPD와 동량으로 블렌드된 가교 PVK-Cin(실선, 정사각형 기호), 및 10 중량%의 C₆₀F₃₆을 거기에 첨가한 동일 재료(각각의 기호로 표시된 실선)의 특성을 나타낸다.

[0242] 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 트리아릴아민 및 PVK-Cin/폴리-TPD 블렌드 경우 모두, C₆₀F₃₆의 첨가는 임의의 제공된 전류당 인가 전압을 상당량 저하시켰다. 각각의 연구(미제시)에서, 가교 스킴에서의 광산의 사용이 공정을 사용된 조건에 상당히 민감하게 만드는 것이 밝혀졌고(소량의 잔류 촉매가 강력한 퀀처임), 이에 따라 신나메이트를 기반으로 하는 광 가교 스템을 이용하여 연구를 계속하였다.

[0243] 도 9는 전자 차단층 및 에미터 층 양쪽에서 나타나는 PVK의 카르바졸 단위를 대부분 기반으로 하는 2층 LED의 인가 전압의 함수로서의 전류 및 휘도를 나타내는 전류 대 전압(C-V) 플롯을 도시하며, 여기서 약 20 nm의 비도핑 PVK-Cin으로 구성된 전자 차단층을 갖는 LED에 대해 측정된 결과를 정사각형 기호로 나타냈고, PVK-Cin/폴리-TPD 1:1 혼합물에 도핑된 약 70 nm의 10 중량%의 C₆₀F₃₆으로 구성된 전자 차단층을 갖는 LED에 대해 측정된 결과를 원 기호로 나타냈으며, 발광 컨쥬게이트 펜타레핀 층을 약 60 nm의 두께로 유지시켰다.

[0244] 도 9에서 알 수 있는 바와 같이, 이 소자의 작동에 필요한 전체 전압은 PVK(카르바졸)를 기반으로 하는 LED에 통상적인 것보다 비교적 높았다. 전자 차단층(EBL) 두께의 3중화에도 불구하고, p형 도펀트로서의 10 중량%의 C₆₀F₃₆의 첨가는 100 cd/m²를 달성하는 데에 필요한 전압을 약 20% 감소시킴도 알 수 있다. 도 9에서 또한 알 수 있는 바와 같이, EL 양자 효율의 감소에 의해 전압의 감소를 달성하였는데, 이는 아마도 도핑된 전자 차단층을 통해 과잉의 정공이 주입되었기 때문일 것이다.

[0245] 도 10은 3층 혼성 LED에 대해 얻은 결과의 전류 대 전압(C-V) 플롯을 도시하며, 여기서 전자 차단층(EBL)은 70 nm였고, 컨쥬게이트 펜타레핀 에미터(20 nm)를 용액으로부터 스핀 코팅한 후 정공 차단층(HBL)으로서의 30 nm BCP 및 상부 접촉 금속(Ca/Al)을 증발시켰으며, 각각 중첩된 선 중 실선 및 빈 기호는 전류 및 휘도를 나타내는 반면, 쇄선 및 정사각형 기호는 cd/A로의 소자 효율을 나타낸다.

[0246] 도 10에서 알 수 있는 바와 같이, 혼성 LED는 650 cd/m²에서 약 4.5 cd/A에 달하는 효율 및 6 V 바로 아래의 "턴온" 전압을 나타냈다.

[0247] 따라서, C₆₀F₃₆은 가교 정공 수송 중합체 내 p형 도펀트로서 유기 LED에 성공적으로 혼입될 수 있으며, p형 도핑 층의 사용은 개선된 턴온 전압 및 명도를 갖는 혼성 LED의 제작을 가능하게 함이 본 명세서에서 상기에 증명되었다. C₆₀에 부착된 불소 원자의 수는 제어되는 변수이므로, 플루오르화 C₆₀은 본 발명의 구체예에 따른 유기 전자 제품 내 도펀트의 조정 가능한 패밀리를 구성한다고 할 수 있다.

[0248] 본 발명을 이의 특정 구체예와 함께 기재하였지만, 다수의 대체, 변경 및 변형이 가능함이 당업자에게는 명백하다. 따라서, 청구 범위의 사상 및 넓은 범위에 들어가는 모든 이러한 대안, 변경 및 변형을 포함시키고자 한다.

[0249] 본 명세서에 언급된 모든 공개물, 특허 및 특허 출원을, 각각의 개별적인 공개물, 특허 또는 특허 출원이 본 명세서에 참고로 인용되었다고 특정하게 개별적으로 나타낸 것과 동일한 정도로, 본 명세서에서 그 전체를 참고로

인용한다. 또한, 본 출원 내 임의의 참고 문헌의 기재 또는 확인은 본 발명에 대한 종래 기술로서 이러한 참고 문헌이 이용 가능성을 허가하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 섹션 표제가 사용된 정도로, 이것이 반드시 한정적인 것으로 해석되어서는 안 된다.

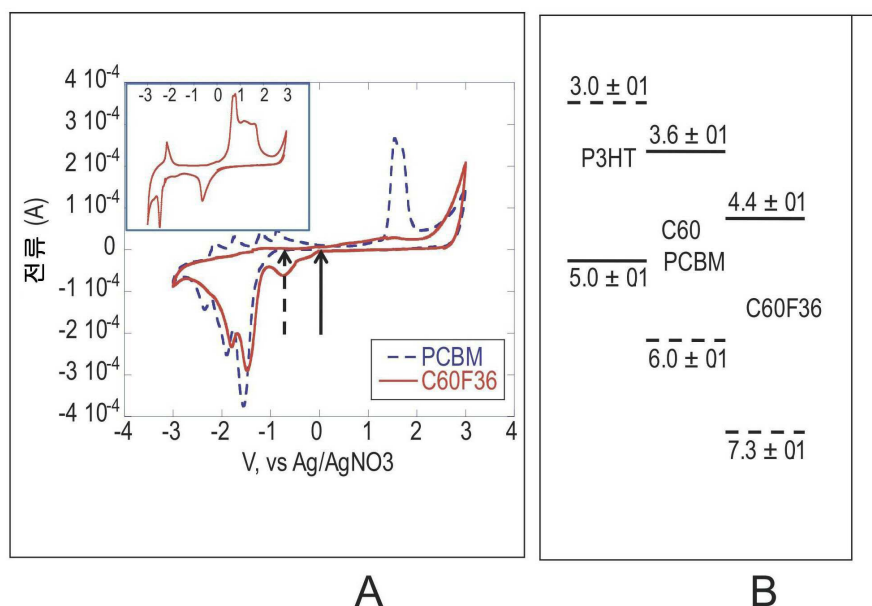
[0250] 숫자로 기재된 참고 문헌

[0251] (다른 문헌은 텍스트에 기재됨)

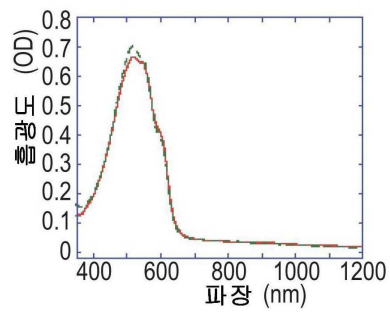
- [0252] 1. Blochwitz, J., et al., Applied Physics Letters, 1998. 73(6): p. 729-731.
- [0253] 2. Walzer, K., et al., Chemical Reviews, 2007. 107(4): p. 1233-1271.
- [0254] 3. Pfeiffer, M., et al., Appl. Phys. Lett., 1998. 73(22): p. 3202-3204.
- [0255] 4. Woebkenberg, P. H., et al., App. Phy. Let., 2008. 92: p. 143310.
- [0256] 5. Dai, L., et al., Journal of Physical Chemistry B, 1998. 102(21): p. 4049-4053.
- [0257] 6. Sque, S. J., et al., Physica B-Condensed Matter, 2006. 376: p. 268-271.
- [0258] 7. Rincona, M. E., et al., Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005. 87(1-4): p. 33-47.
- [0259] 8. Sariciftci, N. S., et al., Synthetic Metals 1993. 59: p. 333 - 352.
- [0260] 9. Boltalina, O. V., et al., Chemical Communications, 1996(4): p. 529-530.
- [0261] 10. Liu, N., et al., Synthetic Metals, 1997. 86(1-3): p. 2289-2290.
- [0262] 11. Pommerehe, J. et al., Adv. Mater. 1995, 7, 55
- [0263] 12. Brown, P. J., et al., Physical Review B, 2001. 63(12).
- [0264] 13. de Mello, J. C., et al., Adv. Mater., 1997. 9: p. 230
- [0265] 14. Shaked, S., et al., Advanced Materials, 2003. 15(11): p. 913-916.

도면

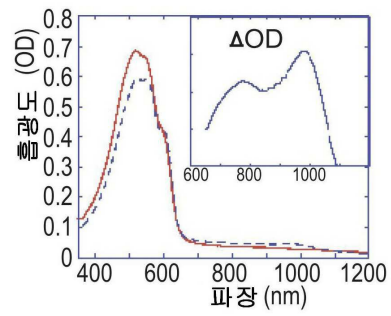
도면1



도면2



A

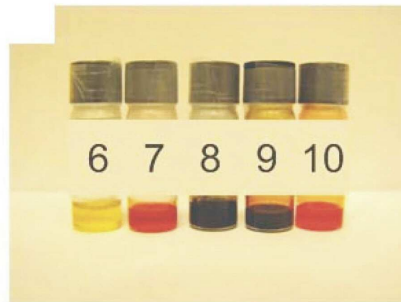


B

도면3

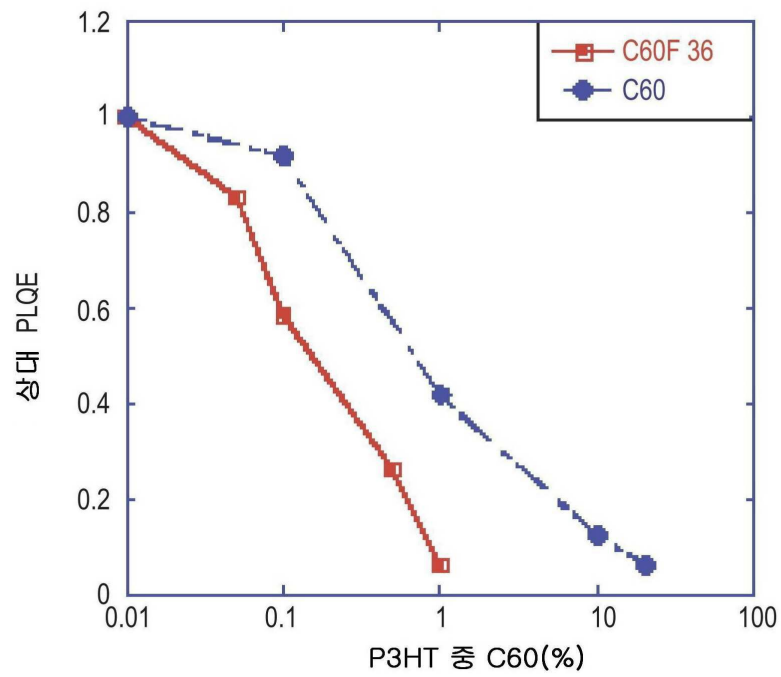


A

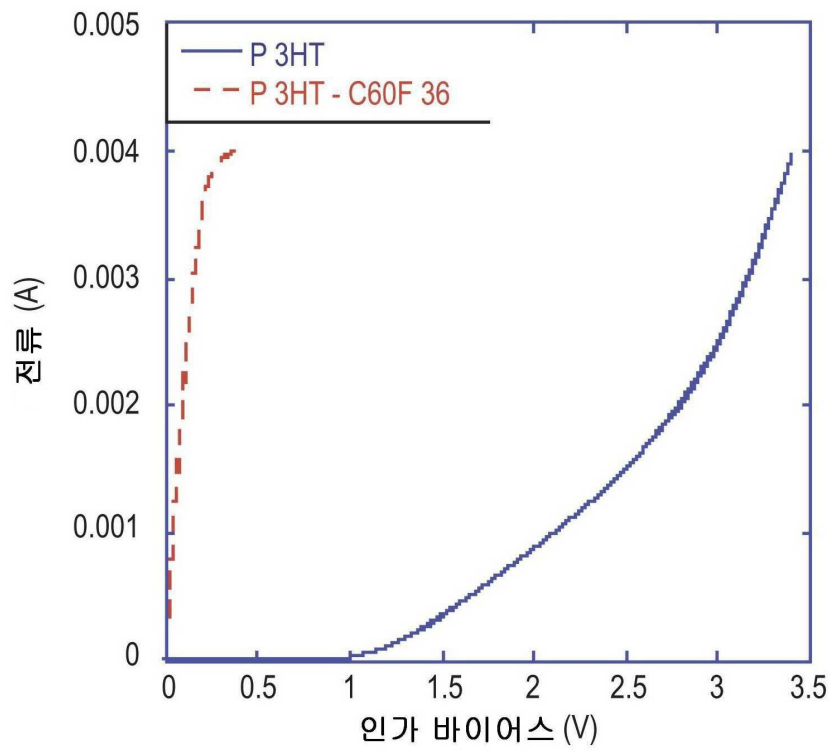


B

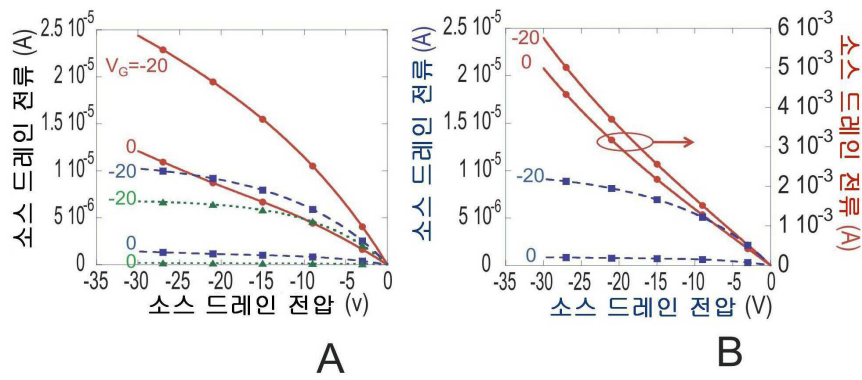
도면4



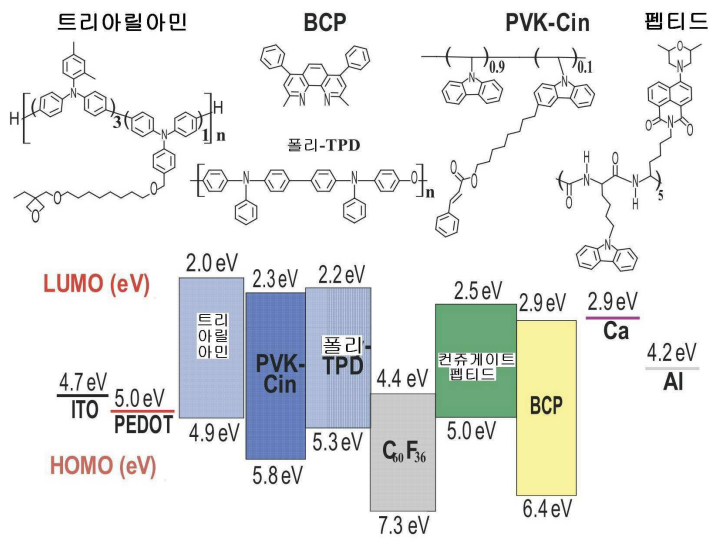
도면5



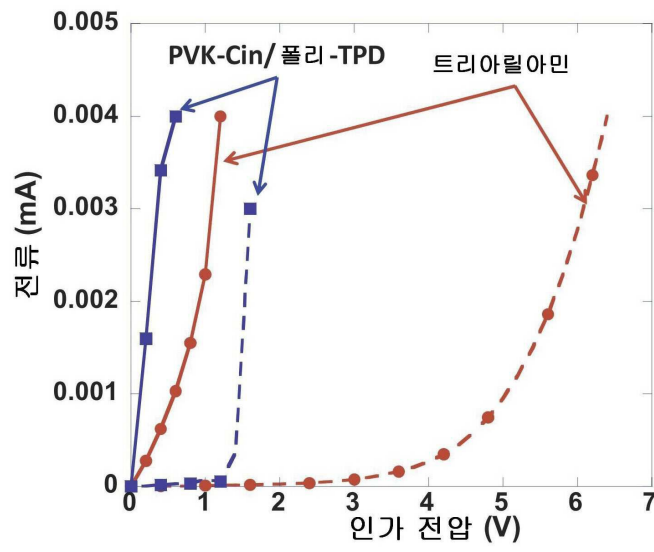
도면6



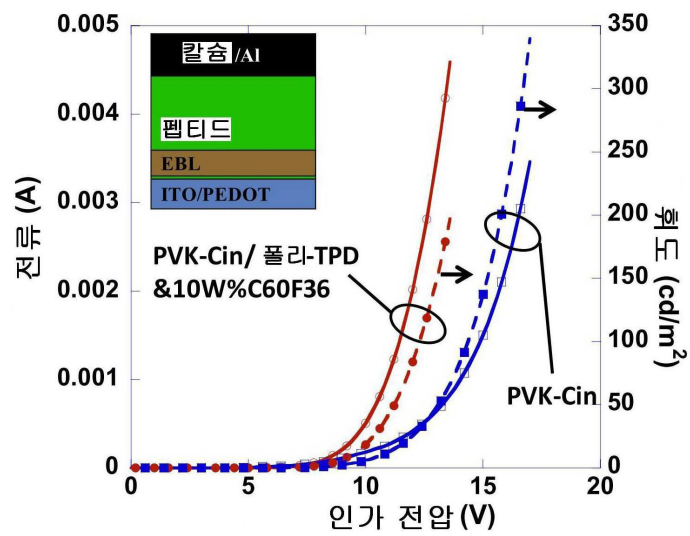
도면7



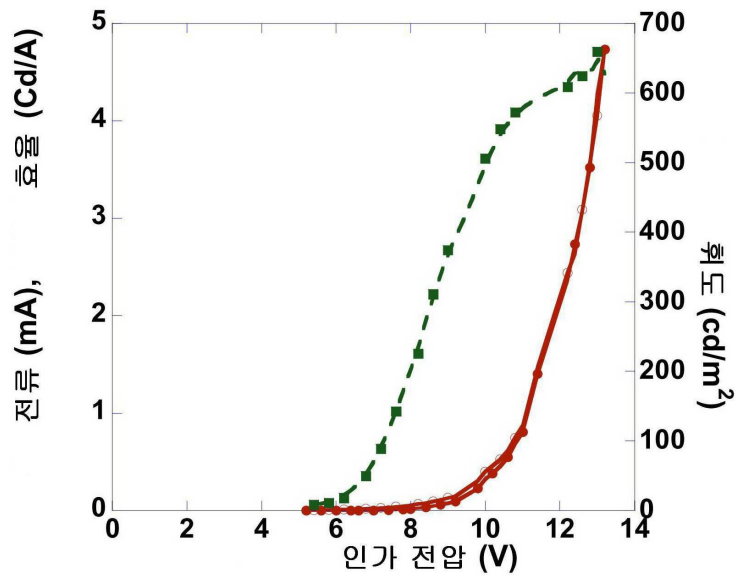
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제7항

【변경전】

할로지환식 화합물(haloalicyclic)

【변경후】

할로지환식 화합물(halocyclic)

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제1항

【변경전】

유기 반도체 재료를

【변경후】

유기 반도체 재료를

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제16항

【변경전】

할로지환식 화합물(haloalicyclic)

【변경후】

할로지환식 화합물(halocyclic)