



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068632
(43) 공개일자 2025년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 491/147 (2006.01) H10K 30/50 (2023.01)
H10K 30/60 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)
H10K 85/60 (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07D 491/147 (2013.01)
H10K 30/50 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2025-7008025
(22) 출원일자(국제) 2023년09월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/033437
(87) 국제공개번호 WO 2024/062997
국제공개일자 2024년03월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-163538 2022년09월22일 일본(JP)

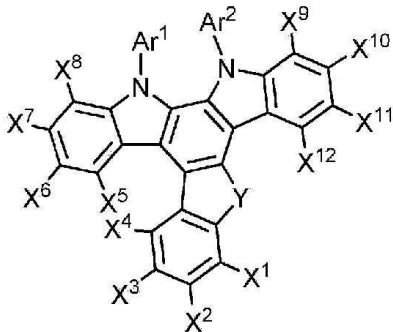
(71) 출원인
호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고
(72) 발명자
가바사와 나오아키
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 나이
모치즈키 순지
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반
2고 호도가야 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

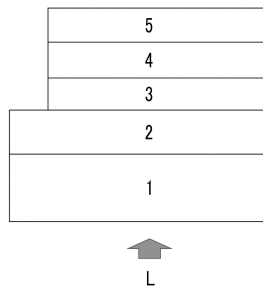
(54) 발명의 명칭 화합물, 유기 박막 및 광전 변환 소자

(57) 요약

하기 일반식으로 나타나는 화합물은 광전 변환 소자용 재료로서 유용하다. Y는 O 또는 S, Ar¹과 Ar²는 방향족 탄화 수소기 등, X¹~X⁴ 중 하나는 다이아릴아미노기 등이다.



대표도



(52) CPC특허분류

H10K 30/60 (2023.02)

H10K 30/86 (2023.02)

H10K 85/636 (2023.02)

H10K 85/657 (2023.02)

(72) 발명자

시마 야마토

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반

2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키가이샤 나이

사에구사 유타

일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9반

2고 호도가야 가가쿠 교교 가부시키가이샤 나이

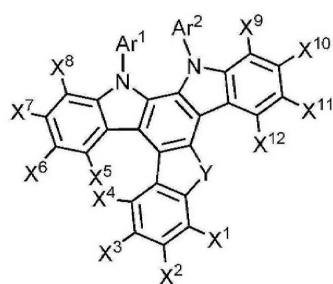
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물.

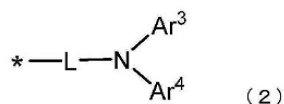
[화학식 1]



(1)

(일반식 (1) 중, Y는 O 또는 S를 나타낸다. X¹~X¹²는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 되지만, X¹~X⁴ 중 하나는 하기 일반식 (2)로 나타나는 기이다.

[화학식 2]



(2)

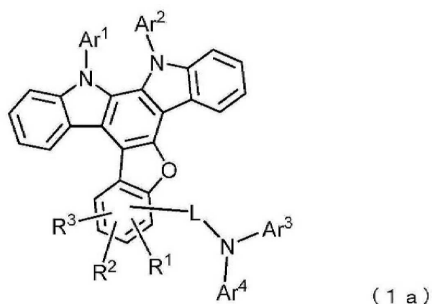
*는 결합 위치를 나타낸다. L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. Ar¹~Ar⁴는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. 또, L의 일부와 Ar³의 일부, L의 일부와 Ar⁴의 일부, Ar³의 일부와 Ar⁴의 일부는, 각각, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서,

하기 일반식 (1a)로 나타나는, 화합물.

[화학식 3]



(일반식 (1a) 중, $Ar^1 \sim Ar^4$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, $R^1 \sim R^3$ 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. L의 일부와 Ar^3 의 일부, L의 일부와 Ar^4 의 일부, Ar^3 의 일부와 Ar^4 의 일부는, 각각, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.)

청구항 3

청구항 2에 있어서,

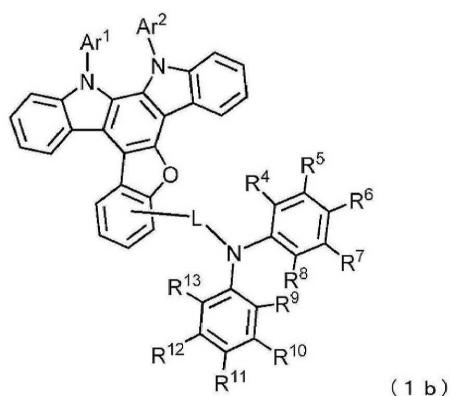
상기 일반식 (1a) 중의 $Ar^1 \sim Ar^4$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, $R^1 \sim R^3$ 이, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 복소 방향족 탄화 수소기이고, L은 단결합, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기이며, 또, L의 일부와 Ar^3 의 일부, L의 일부와 Ar^4 의 일부, Ar^3 의 일부와 Ar^4 의 일부는, 각각, 단결합을 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 되는, 화합물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

하기 일반식 (1b)로 나타나는, 화합물.

[화학식 4]



(일반식 (1b) 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. $R^4 \sim R^{13}$ 은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 복소 방향족 탄화 수소기를 나타낸다. L의 일부와 R^4 , L의 일부와 R^{13} , R^8 과 R^9 는, 각각 서로 결합하여, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자가 되어 환을 형성해도 된다.)

청구항 5

청구항 1에 있어서,

유리 전이 온도(Tg)가 170℃ 이상인, 화합물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 화합물로 이루어지는 전자 블로킹 재료.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 유기 박막.

청구항 8

청구항 7에 기재된 유기 박막을 포함하는, 광전 변환 소자.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 유기 박막이 전자 블로킹층인, 광전 변환 소자.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

수광 소자인, 광전 변환 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자 블로킹 재료로서 유용한 화합물, 그 화합물을 포함하는 유기 박막, 및 그 유기 박막을 이용한 광전 변환 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수광 소자 등의 광전 변환 소자는, 촬상 소자나 태양 전지, 광 센서 등에 널리 이용되고 있다. 그중에서도 촬상 소자인 이미지 센서는, 텔레비전 카메라나 스마트폰에 탑재되는 카메라뿐만 아니라, 운전 지원 시스템용 카메라에도 이용되기 시작하는 등, 용도, 시장 모두 확대를 보이고 있다.

[0003] 지금까지, 촬상 소자의 광전 변환 재료에는, Si막이나 Se막과 같은 무기 재료가 사용되고 있으며, 그 촬상 방법 으로서는 프리즘을 이용하여 색을 나누는 3판식과, 컬러 필터를 이용한 단판식의 2가지가 주류였다. 그러나, 3판식은, 광의 이용률은 높지만 프리즘을 사용하기 때문에 소형화가 어렵고, 단판식은, 프리즘을 사용하지 않기 때문에 소형화는 비교적 용이하지만, 대신에 컬러 필터를 사용하기 때문에 해상도, 광의 이용률이 나뉘었다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조).

[0004] 따라서, 최근, 유기물을 광전 변환 재료에 이용하기 위한 연구 개발이 활발히 행해지고 있다. 유기물은, 무기물 과 비교하여 광 흡수의 파장 선택성이 높기 때문에, 3원색의 각각에 대응한 흡수 파장을 나타내는 재료를 조합 함으로써, 프리즘을 사용하지 않아도 3원색의 광을 효율적으로 이용할 수 있는 촬상 소자를 구축할 수 있다. 이 로써, 광의 이용 효율이 높고 소형인 촬상 소자를 실현하는 것이 가능해진다. 또, 유기계의 광전 변환 재료는,

가시광에 한정되지 않고, 재료의 선정에 따라, 근적외광이나 적외광의 센싱이 가능해지는 것 외에, 무기물로는 달성할 수 없는, 소자의 플렉시블화나 도포 프로세스를 이용한 소자의 대면적화도 실현할 수 있다는 메리트가 있다(예를 들면, 비특허문헌 2 참조).

[0005] 이와 같은 점에서, 유기물을 광전 변환 재료에 이용한 수광 소자는, 차세대의 촬상 소자로서의 전개가 기대되고 있으며, 그러한 수광 소자의 예가, 지금까지도 몇 개가 보고되어 있다. 예를 들면 퀴나크리돈, 퀴나졸린 유도체를 이용한 수광 소자(특허문헌 1 참조), 벤조티에노벤조싸이오펜 유도체를 이용한 수광 소자(특허문헌 2 참조), 인돌로카바졸을 이용한 수광 소자(특허문헌 3 참조) 등이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공보 제4945146호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2018-170487호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 2018-085427호
(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 2011-187937호
(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 국제 공개공보 제2012/114928호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: 영상정보학회 미디어협회지, 60, 3, 291(2006)
(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Adv. Mater. 28, 4766(2016)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그런데, 촬상 소자에는 특성의 지표로서 콘트라스트나 전력과 같은 것이 있고, 이들 특성을 향상시키기 위해서는, 광이 입사되고 있지 않을 때에 흐르는 전류(암전류)를 저감시킬 필요가 있다. 이러한 암전류를 저감시키는 수법의 하나로서, 수광부(광전 변환층)와 전극부의 사이에, 정공 블로킹층이나 전자 블로킹층(이하, "전하 블로킹층"이라고 총칭한다)을 삽입하는 수법이 알려져 있다. 전하 블로킹층은, 소자를 구성하는 전극 또는 도전성을 갖는 막과, 그 위에 적층된 막의 계면에 배치되고, 정공 또는 전자의 역이동을 제어하면서, 필요한 전하를 신속하게 전극이나 도전성 막에 전달하는 기능을 갖는다.

[0009] 그러나, 촬상 소자의 제조 프로세스에서는, 컬러 필터나 보호막의 설치, 소자의 납땜 등에 있어서 열이 가해지기 때문에, 전하 블로킹층에는 높은 열안정성을 가질 것이 요구된다. 이에 대하여, 지금까지의 전하 블로킹층의 대부분은, 유리 전이 온도(Tg)가 충분히 높다고는 할 수 없고, 열안정성이 부족하다는 문제가 있었다. 한편, 특허문헌 4에는, 유리 전이 온도(Tg)가 140℃ 이상인 전자 블로킹 재료를 사용함으로써, 소자의 열안정성이 향상된 것이 보고되어 있다. 그러나, 이 전자 블로킹 재료를 이용한 소자는, 수광 소자로서의 성능이 불충분했다.

[0010] 본 발명은 상기의 상황을 감안하여 이루어진 것이며, 전하 블로킹 재료로서 유용한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 내열성이 높고, 우수한 전하 블로킹성과 역전하 수송성을 갖는 유기 박막, 및, 내열성이 높으며, 암전류 특성과 광전 변환 효율이 개선된 광전 변환 소자를 제공하는 것도 목적으로 한다.

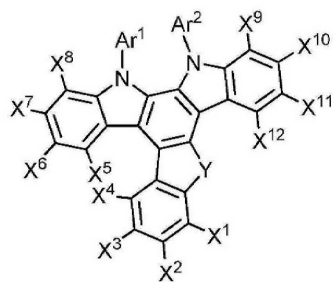
과제의 해결 수단

[0011] 따라서 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 행한 결과, 인돌로카바졸환에 벤조퓨란환이 축합된 구조를 갖는 화합물이 높은 내열성을 갖는 것을 알아냈다. 또한, 이 축합 다환 골격에 아릴아민 구조를 도입함으로써 우수한 정공 수송성과 전자 블로킹성이 발현되어, 전자 블로킹 재료로서 유용한 화합물이 실현된다는 지견(知見)을 얻었다. 본 발명은 이러한 지견에 근거하여 제안된 것이고, 구체적으로 이하의 구성을 갖는

다.

[0012] 1) 하기 일반식 (1)로 나타나는 화합물.

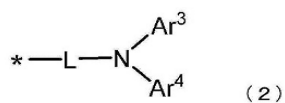
[0013] [화학식 1]



[0014] (1)

[0015] 일반식 (1) 중, Y는 O 또는 S를 나타낸다. X¹~X¹²는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 되지만, X¹~X⁴ 중 하나는 하기 일반식 (2)로 나타나는 기이다.

[0016] [화학식 2]

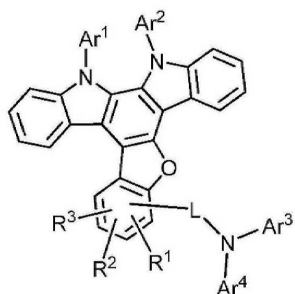


[0017] (2)

[0018] *는 결합 위치를 나타낸다. L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. Ar¹~Ar⁴는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. 또, L의 일부와 Ar³의 일부, L의 일부와 Ar⁴의 일부, Ar³의 일부와 Ar⁴의 일부는, 각각, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0019] 2) 하기 일반식 (1a)로 나타나는, 1)에 기재된 화합물.

[0020] [화학식 3]



[0021] (1 a)

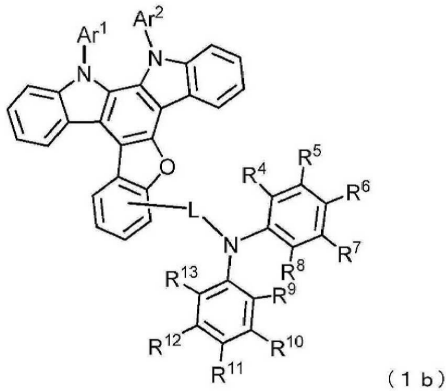
[0022] 상기 일반식 (1a) 중, Ar¹~Ar⁴는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, R¹~R³은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 사이아노기, 나이트로기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 되지만, R¹~R⁴ 중 하나는 하기 일반식 (2)로 나타나는 기이다.

는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기, 또는, 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다. L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. L의 일부와 Ar³의 일부, L의 일부와 Ar⁴의 일부, Ar³의 일부와 Ar⁴의 일부는, 각각, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자를 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

[0023] 3) 상기 일반식 (1a) 중의 Ar¹~Ar⁴가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, R¹~R³이, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 복소 방향족 탄화 수소기이고, L은 단결합, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기이며, 또, L의 일부와 Ar³의 일부, L의 일부와 Ar⁴의 일부, Ar³의 일부와 Ar⁴의 일부는, 각각, 단결합을 개재하여 서로 결합하여 환을 형성해도 되는, 2)에 기재된 화합물.

[0024] 4) 하기 일반식 (1b)로 나타나는, 1)에 기재된 화합물.

[0025] [화학식 4]



[0026] (일반식 (1b) 중, Ar¹ 및 Ar²는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타내고, L은 단결합, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기를 나타낸다. R⁴~R¹³은, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 복소 방향족 탄화 수소기를 나타낸다. L의 일부와 R⁴, L의 일부와 R¹³, R⁸과 R⁹는, 각각 서로 결합하여, 단결합, 치환 혹은 무치환의 메틸렌기, 산소 원자 또는 황 원자가 되어 환을 형성해도 된다.)

[0028] 5) 유리 전이 온도(Tg)가 170℃ 이상인, 1) 내지 4) 중 어느 하나에 기재된 화합물.

[0029] 6) 1) 내지 5) 중 어느 하나에 기재된 화합물로 이루어지는 전자 블로킹 재료.

[0030] 7) 1) 내지 5) 중 어느 하나에 기재된 화합물을 포함하는 유기 박막.

[0031] 8) 7)에 기재된 유기 박막을 포함하는, 광전 변환 소자.

[0032] 9) 상기 유기 박막이 전자 블로킹층인, 8)에 기재된 광전 변환 소자.

[0033] 10) 수광 소자인, 8) 또는 9)에 기재된 광전 변환 소자.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 화합물은 전자 블로킹 재료로서 유용하다. 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 박막은, 내열성이 높고, 우수한 정공 수송성과 전자 블로킹성을 나타낸다. 이 유기 박막을 전자 블로킹층으로서 이용함으로써, 높은 내열성을 갖고, 암전류가 낮으며, 변환 효율이 높은 광전 변환 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 발명의 수광 소자의 구성예를 나타내는 개략 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 수광 소자의 다른 구성예를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다. 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명의 대표적인 실시형태나 구체예에 근거하여 이루어지는 경우가 있지만, 본 발명은 그와 같은 실시형태나 구체예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 있어서, "내지"란 범위를 나타내는 용어이며, 예를 들면 "5 내지 10"이라는 기재는, "5 이상 10 이하"를 의미하고, "내지"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미하며, "~"를 이용하여 나타나는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0037] 본 명세서에 있어서, "투명"이란, 가시광의 투과율이 50% 이상인 것을 말하고, 예를 들면 80% 이상, 예를 들면 90% 이상, 예를 들면 99% 이상이다. 가시광의 투과율은 자외·가시 분광 광도계에 의하여 측정할 수 있다.
- [0038] <일반식 (1)로 나타나는 화합물>
- [0039] 본 발명의 화합물은, 상기 일반식 (1)로 나타나는 화합물이다. 본 발명의 화합물은, 상기 일반식 (1a)로 나타나는 화합물이나 상기 일반식 (1b)로 나타나는 화합물을 포함한다.
- [0040] 이하에 있어서, 일반식 (1)의 $X^1\sim X^{12}$, Ar^1 , Ar^2 ; 일반식 (2)의 L , Ar^3 , Ar^4 ; 일반식 (1a)의 $Ar^1\sim Ar^4$, L , $R^1\sim R^3$; 일반식 (1b)의 Ar^1 , Ar^2 , L , $R^4\sim R^{13}$ 이 나타내는 기에 대하여 설명한다.
- [0041] $X^1\sim X^{12}$, $Ar^1\sim Ar^4$, $R^1\sim R^{14}$ 및 L 이 나타내는 "치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기"의 "방향족 탄화 수소기"를 구성하는 방향족은, 단환이어도 되고, 2개 이상의 환이 축합된 축합환이어도 되며, 2개 이상의 환이 단결합으로 연결된 연결환이나 2개 이상의 환이 스페어로 결합으로 연결된 스페이로환이어도 된다. 축합환인 경우, 축합되어 있는 환의 수는 바람직하게는 2~6이며, 예를 들면 2~4이다. 연결환인 경우, 연결되어 있는 환의 수는 바람직하게는 2~6이며, 예를 들면 2~4이다. 방향족의 탄소 원자수는, 예를 들면 6~30, 예를 들면 6~22, 예를 들면 6~18, 예를 들면 6~14, 예를 들면 6~10이다. $Ar^1\sim Ar^4$ 및 $R^1\sim R^3$ 에 있어서의 "방향족 탄화 수소기"의 구체예로서, 예를 들면, 페닐기, 바이페닐일기, 터페닐일기, 나프틸기, 안트라센일기, 페난트렌일기, 플루오렌일기, 스페이로바이플루오렌일기, 인덴일기, 피렌일기, 페릴렌일기, 플루오란텐일기, 트라이페닐렌일기 등을 들 수 있다. L 에 있어서의 "방향족 탄화 수소기"의 구체예로서, 예를 들면, 페닐렌기, 바이페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 안트라센일렌기, 페난트렌일렌기 등을 들 수 있다.
- [0042] $X^1\sim X^{12}$, $Ar^1\sim Ar^4$, $R^1\sim R^{14}$ 및 L 이 나타내는 "치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기"의 "방향족 복소환기"를 구성하는 방향족 복소환은, 단환이어도 되고, 2개 이상의 환이 축합된 축합환이어도 된다. 축합환인 경우, 축합되어 있는 환의 수는 바람직하게는 2~6이며, 예를 들면 2~4이다. 방향족 복소환을 구성하는 복소 원자로서, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자를 들 수 있다. 방향족 복소환의 탄소 원자수는, 예를 들면 2~40, 예를 들면 2~30, 예를 들면 2~18이다. $X^1\sim X^{12}$, $Ar^1\sim Ar^4$, $R^1\sim R^{14}$ 및 L 에 있어서의 "방향족 복소환기"의 구체예로서, 예를 들면, 피리딘기, 피리미딘일기, 트리아진일기, 퓨릴기, 피롤일기, 싸이엔일기, 퀴놀일기, 아이소퀴놀일기, 벤조퓨란일기, 벤조싸이엔일기, 인돌일기, 카바졸일기, 벤즈옥사졸일기, 벤조싸이아졸일기, 퀴놀살린일기, 벤즈이미다졸일기, 피라졸일기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이엔일기, 나프티리딘일기, 페난트롤린일기, 아크리딘일기, 카볼린일기 등을 들 수 있다. L 에 있어서의 "방향족 복소환기"의 구체예로서, 예를 들면, 싸이엔일렌기, 퓨란일렌기, 피리딘렌기, 벤조퓨란일렌기, 벤조싸이엔일렌기 등을 들 수 있다.
- [0043] "치환 혹은 무치환의 축합 다환 방향족기"에 대해서는, 상기의 "치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기" 및 "치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기"에 대한 설명 중, 2개 이상의 환이 축합된 축합환인 경우에 대한 설명과 구체예를 참조할 수 있다.
- [0044] $X^1\sim X^{12}$, $R^1\sim R^3$ 이 나타내는 "탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기"의 구체예로서, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, tert-뷰틸기, n-펜틸기, 아이소펜틸기,

네오펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있고, "탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기"의 구체예로서는, 예를 들면 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 1-아다만틸기, 2-아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0045] $X^1\sim X^{12}$, $R^1\sim R^3$ 이 나타내는 "탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기"의 구체예로서, 예를 들면, 바이닐기, 알릴기, 아이소프로펜일기, 2-뷰텐일기 등을 들 수 있다.

[0046] $X^1\sim X^{12}$, $R^1\sim R^3$ 이 나타내는 "탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기"의 구체예로서, 예를 들면, 메틸옥시기, 에틸옥시기, n-프로필옥시기, 아이소프로필옥시기, n-뷰틸옥시기, tert-뷰틸옥시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기 등을 들 수 있고, "탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기"의 구체예로서, 예를 들면, 사이클로펜틸옥시기, 사이클로헥실옥시기, 사이클로헵틸옥시기, 사이클로옥틸옥시기, 1-아다만틸옥시기, 2-아다만틸옥시기 등을 들 수 있다.

[0047] $X^1\sim X^{12}$, $R^1\sim R^3$ 이 나타내는 "치환 혹은 무치환의 아릴옥시기"의 "아릴"을 구성하는 방향환의 설명에 대해서는, 상기의 Ar^1 등에 있어서의 "방향족 탄화 수소기"를 구성하는 방향환에 대한 기재를 참조할 수 있다. "치환 혹은 무치환의 아릴옥시기"의 구체예로서, 예를 들면, 페닐옥시기, 바이페닐일옥시기, 터페닐일옥시기, 나프틸옥시기, 안트라센일옥시기, 페난트렌일옥시기 등을 들 수 있다.

[0048] "치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기", "치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기", "치환 혹은 무치환의 아릴옥시기" 및 "치환 메틸렌기"에 있어서의 "치환기", "탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기", "탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬기", "탄소 원자수 2 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알켄일기", "탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기"가 갖고 있어도 되는 "치환기"로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 중수소 원자, 사이아노기, 나이트로기; 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자 등의 할로젠 원자; 트라이메틸실릴기, 트라이페닐실릴기 등의 실릴기; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기; 메틸옥시기, 에틸옥시기, 프로필옥시기 등의 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기; 바이닐기, 알릴기 등의 알켄일기; 페닐옥시기, 톨릴옥시기 등의 아릴옥시기; 벤질옥시기, 펜에틸옥시기 등의 아릴알킬옥시기; 페닐기, 바이페닐일기, 터페닐일기, 나프틸기, 안트라센일기, 페난트렌일기, 플루오렌일기, 스파이로바이플루오렌일기, 인텐일기, 피렌일기, 페틸렌일기, 플루오란텐일기, 트라이페닐렌일기 등의 방향족 탄화 수소기; 피리딜기, 싸이엔일기, 퓨릴기, 피롤일기, 퀴놀일기, 아이소퀴놀일기, 벤조퓨란일기, 벤조싸이엔일기, 인돌일기, 카바졸일기, 벤즈옥사졸일기, 벤조싸이아졸일기, 퀴놀살린일기, 벤즈이미다졸일기, 피라졸일기, 다이벤조퓨란일기, 다이벤조싸이엔일기, 카볼린일기 등의 방향족 복소환기와 같은 기를 들 수 있으며, 이들 치환기의 수소 원자는, 또한, 여기에 예시한 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0049] 본 발명은, 일반식 (1)의 Ar^1 및 Ar^2 가, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기인 화합물군을 포함한다. 본 발명은, 일반식 (1)의 Ar^3 및 Ar^4 가, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기인 화합물군을 포함한다. 본 발명은, 일반식 (1)의 Ar^3 및 Ar^4 는, 각각 독립적으로 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기이며, Ar^3 및 Ar^4 중 적어도 일방이, 2개 이상의 방향환이 단결합으로 연결된 구조를 갖는 연결환을 갖는 화합물군을 포함한다. 이때, 연결환을 갖는 것은, Ar^3 및 Ar^4 중 일방이어도 되고 양방이어도 된다.

[0050] 본 발명은, $X^1\sim X^3$ 중 1개가 일반식 (2)로 나타나는 기이고, 나머지 2개가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화 수소기, 또는, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기인 화합물군을 포함한다. 본 발명은, $X^1\sim X^3$ 중 하나가 일반식 (2)로 나타나는 기이고, $X^4\sim X^{12}$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기인 화합물군을 포함한다. 본 발명은, $X^1\sim X^3$ 중 하나가 일반식 (2)로 나타나는 기이고, $X^4\sim X^{12}$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자 또는 중수소 원자인 화합물군을 포함한다.

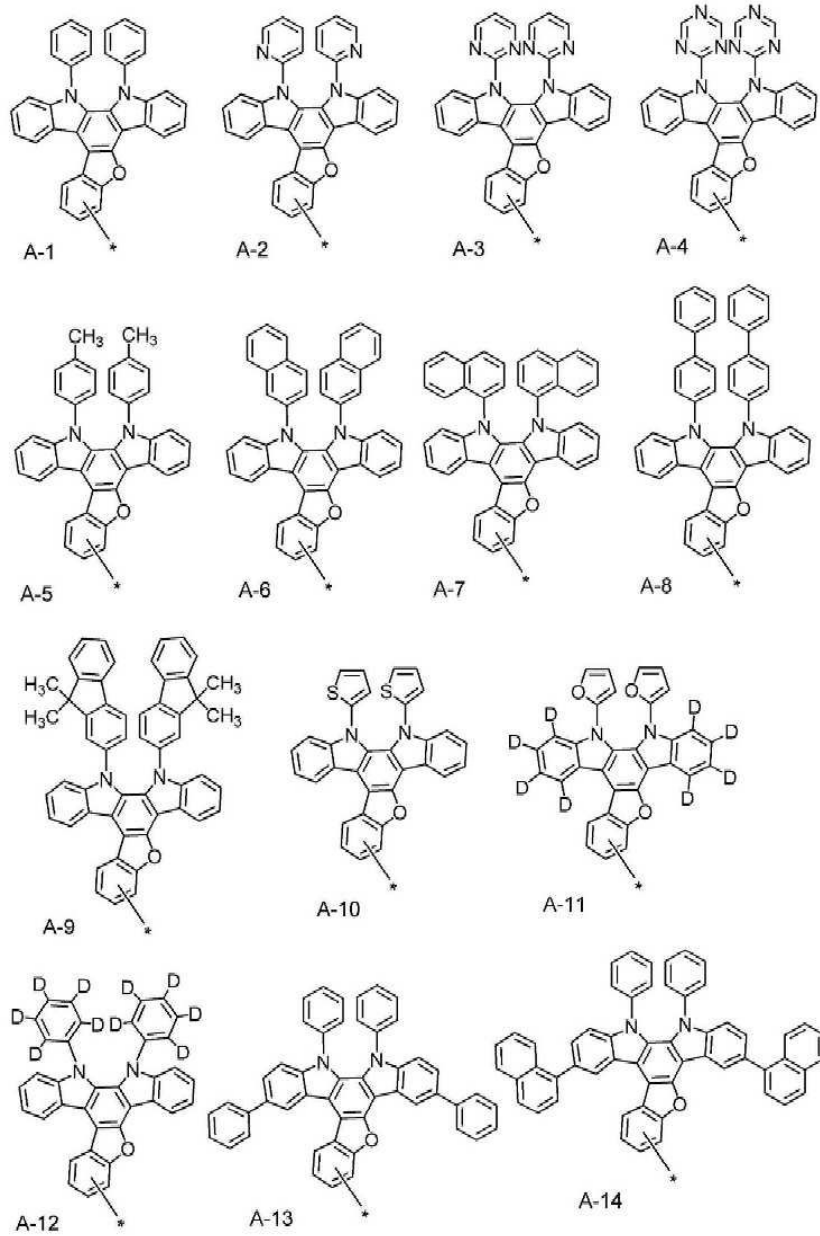
[0051] 또, 내열성 및 전하 이동도의 관점에서, 일반식 (1a) 중의 $R^1\sim R^3$ 은, 수소 원자, 중수소 원자, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기인 것이 바람직하다. 또한, $R^1\sim R^3$ 은, 서로 동

일해도 되고 상이해도 된다.

[0052] 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 일반식 (2)로 나타나는 기로 이루어지는 부분 구조 B와, 일반식 (2)로 나타나는 기 이외의 부분 구조 A를 연결한 A-B로 나타나는 구조를 갖는다. 이하에 있어서, 부분 구조 A와 부분 구조 B의 구체예를 나타낸다.

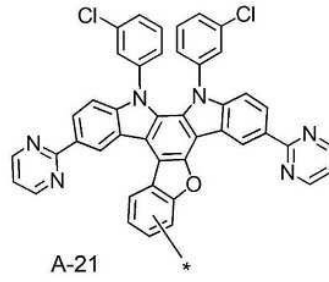
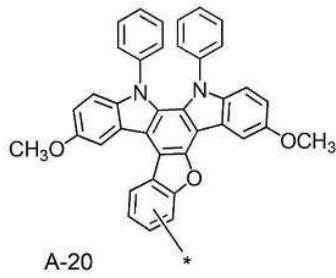
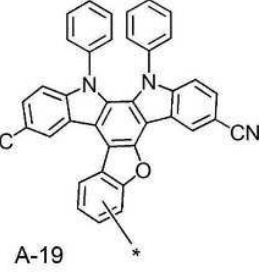
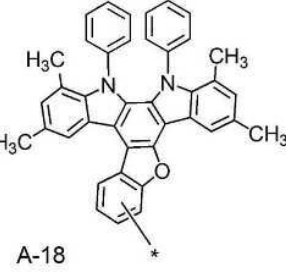
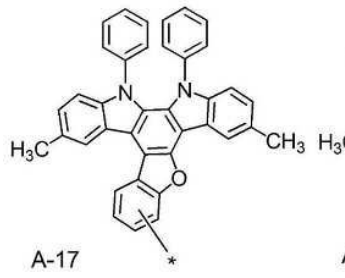
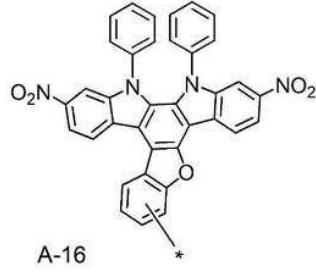
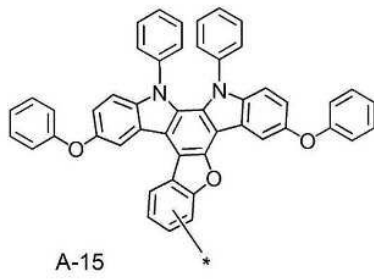
[0053] 부분 구조 A의 구체예

[화학식 5-1]



[0055]

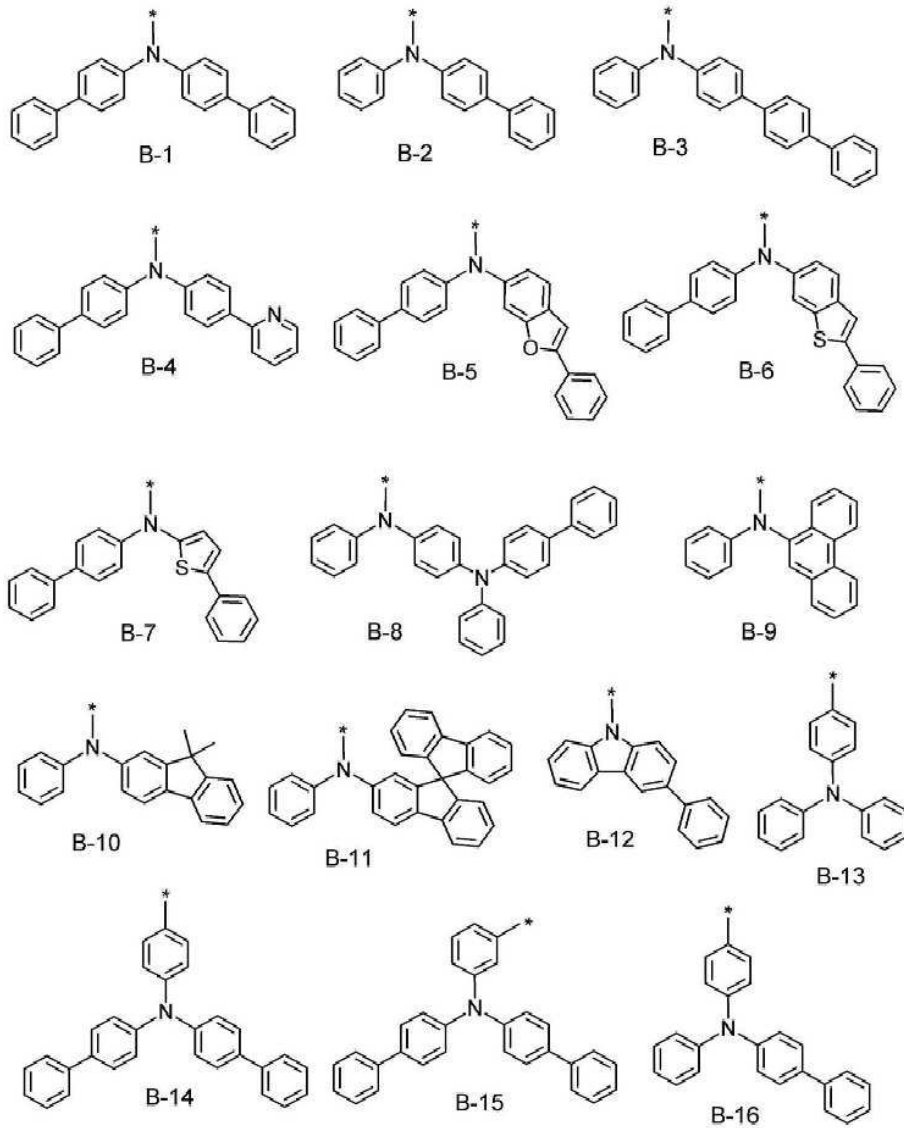
[0056] [화학식 5-2]



[0057]

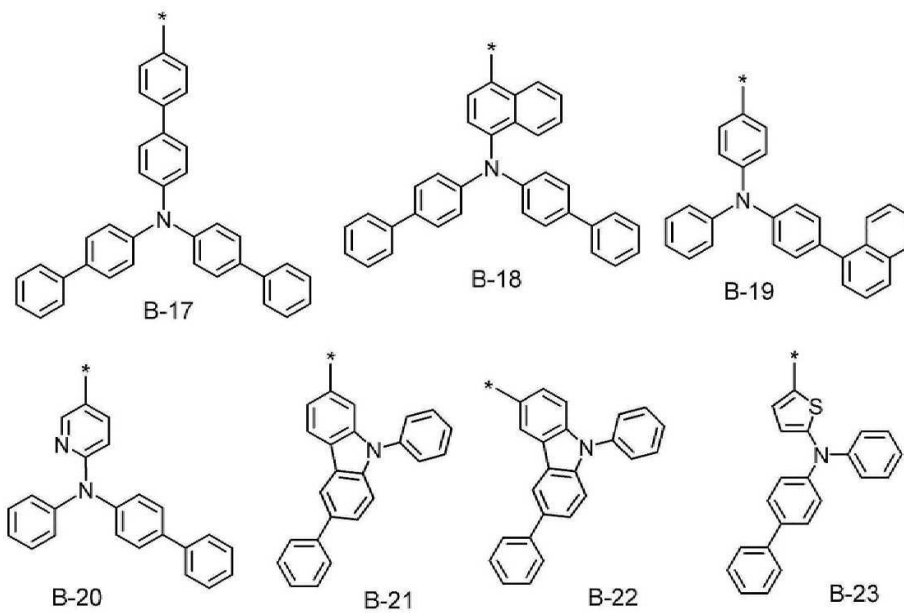
[0058] 부분 구조 B의 구체예 [일반식 (2)로 나타나는 기의 구체예]

[0059] [화학식 6-1]



[0060]

[0061] [화학식 6-2]



[0062]

[0063] 예를 들면, 부분 구조 A는, A-1, A-5 내지 A-9, A-12 내지 A-21 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 A는, A-1 내지 A-4, A-10 내지 A-20 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 A는, A-1 내지 A-12 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 B는, B-1~B-3, B-8 내지 B-23 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 B는, B-1 내지 B-20 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 B는, B-1 내지 B-12 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다. 예를 들면, 부분 구조 B는, B-12, B-21, B-22 중에서 선택해도 되고, 그 이외의 것 중에서 선택해도 된다.

[0064] 일반식 (1)로 나타나는 바람직한 화합물군으로서, X^1 이 일반식 (2)로 나타나는 기이고, X^2 및 X^3 이, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기이고, $Ar^1 \sim Ar^4$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기인 화합물군 1을 나타낼 수 있다. 화합물군 1은, L이 단결합인 화합물군 1a와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 화합물군 1b와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기인 화합물군 1c로 이루어진다. 이들 화합물군 1a, 1b, 1c는, 각각이 이하의 적어도 하나의 추가 조건을 더 충족시킬 수 있다.

[0065] 추가 조건 중 하나는, 일반식 (2)로 나타나는 기 이외의 $X^1 \sim X^4$ 가 수소 원자인 경우이다. 추가 조건 중 하나는, $X^4 \sim X^{12}$ 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 수소 원자, 중수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬옥시기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 5 내지 10의 사이클로알킬옥시기, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기 또는 치환 혹은 무치환의 아릴옥시기이고, 인접하는 2개가 서로 결합하여 방향족 탄화수소환을 형성하는 데 필요한 기를 구성하고 있는 경우이며, 바람직하게는, $X^4 \sim X^{12}$ 는 수소 원자, 중수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소 원자수 1 내지 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는, 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 경우이다. 추가 조건 중 하나는, 일반식 (2)로 나타나는 기 이외의 $X^1 \sim X^{12}$ 가 수소 원자인 경우이다. 추가 조건 중 하나는, $Ar^1 \sim Ar^4$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기인 경우이고, 바람직하게는 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기인 경우이다. 추가 조건 중 하나는, Ar^3 및 Ar^4 중 적어도 일방이, 2개 이상의 방향환이 단결합으로 연결된 구조를 갖는 방향족 탄화수소기이다. 추가 조건 중 하나는, Y가 0인 경우이다. 추가 조건 중 하나는, L이 단결합인 경우이다.

[0066] 일반식 (1)로 나타나는 다른 바람직한 화합물군으로서, X^2 가 일반식 (2)로 나타나는 기이고, X^1 및 X^3 이, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기이고, $Ar^1 \sim Ar^4$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기인 화합물군 2를 나타낼 수 있다. 화합물군 2는, L이 단결합인 화합물군 2a와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화수소기인 화합물군 2b와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기인 화합물군 2c로 이루어진다. 이들 화합물군 2a, 2b, 2c도, 각각이 화합물군 1에서 기재한 추가 조건 중 적어도 하나를 충족시킬 수 있다.

[0067] 일반식 (1)로 나타나는 다른 바람직한 화합물군으로서, X^3 이 일반식 (2)로 나타나는 기이고, X^1 및 X^2 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기이고, $Ar^1 \sim Ar^4$ 가, 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 또는, 중수소 원자와 할로젠 원자와 알킬기와 아릴기 중 적어도 하나로 치환되어 있어도 되는 방향족 복소환기인 화합물군 3을 나타낼 수 있다. 화합물군 3은, L이 단결합인

화합물군 3a와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 탄화 수소기인 화합물군 3b와, L이 치환 혹은 무치환의 방향족 복소환기인 화합물군 3c로 이루어진다. 이들 화합물군 3a, 3b, 3c도, 각각이 화합물군 1에서 기재한 추가 조건 중 적어도 하나를 충족시킬 수 있다.

[0068]

일반식 (1)로 나타나는 화합물의 구체예를 이하의 표에 나타낸다. 표 1~3에서는, 부분 구조 A와 부분 구조 B의 조합을 특정함으로써 A-B로 나타나는 일반식 (1)의 화합물의 구조를 나타내고 있다. 부분 구조 A는 A-1 내지 A-21 중 어느 하나이며, 부분 구조 B는 B-1 내지 B-23 중 어느 하나이다. 표 1에는 화합물군 1의 구체예(X^1 이 일반식 (2)로 나타나는 기인 화합물 1-1 내지 1-483), 표 2에는 화합물군 2의 구체예(X^2 가 일반식 (2)로 나타나는 기인 화합물 2-1 내지 2-483), 표 3에는 화합물군 3의 구체예(X^3 이 일반식 (2)로 나타나는 기인 화합물 3-1 내지 3-483)를 나타내고 있다.

[0069]

[표 1]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21
B-1	1-1	1-24	1-47	1-70	1-93	1-116	1-139	1-162	1-185	1-208	1-231	1-254	1-277	1-300	1-323	1-346	1-369	1-392	1-415	1-438	1-461
B-2	1-2	1-25	1-48	1-71	1-94	1-117	1-140	1-163	1-186	1-209	1-232	1-255	1-278	1-301	1-324	1-347	1-370	1-393	1-416	1-439	1-462
B-3	1-3	1-26	1-49	1-72	1-95	1-118	1-141	1-164	1-187	1-210	1-233	1-256	1-279	1-302	1-325	1-348	1-371	1-394	1-417	1-440	1-463
B-4	1-4	1-27	1-50	1-73	1-96	1-119	1-142	1-165	1-188	1-211	1-234	1-257	1-280	1-303	1-326	1-349	1-372	1-395	1-418	1-441	1-464
B-5	1-5	1-28	1-51	1-74	1-97	1-120	1-143	1-166	1-189	1-212	1-235	1-258	1-281	1-304	1-327	1-350	1-373	1-396	1-419	1-442	1-465
B-6	1-6	1-29	1-52	1-75	1-98	1-121	1-144	1-167	1-190	1-213	1-236	1-259	1-282	1-305	1-328	1-351	1-374	1-397	1-420	1-443	1-466
B-7	1-7	1-30	1-53	1-76	1-99	1-122	1-145	1-168	1-191	1-214	1-237	1-260	1-283	1-306	1-329	1-352	1-375	1-398	1-421	1-444	1-467
B-8	1-8	1-31	1-54	1-77	1-100	1-123	1-146	1-169	1-192	1-215	1-238	1-261	1-284	1-307	1-330	1-353	1-376	1-399	1-422	1-445	1-468
B-9	1-9	1-32	1-55	1-78	1-101	1-124	1-147	1-170	1-193	1-216	1-239	1-262	1-285	1-308	1-331	1-354	1-377	1-400	1-423	1-446	1-469
B-10	1-10	1-33	1-56	1-79	1-102	1-125	1-148	1-171	1-194	1-217	1-240	1-263	1-286	1-309	1-332	1-355	1-378	1-401	1-424	1-447	1-470
B-11	1-11	1-34	1-57	1-80	1-103	1-126	1-149	1-172	1-195	1-218	1-241	1-264	1-287	1-310	1-333	1-356	1-379	1-402	1-425	1-448	1-471
B-12	1-12	1-35	1-58	1-81	1-104	1-127	1-150	1-173	1-196	1-219	1-242	1-265	1-288	1-311	1-334	1-357	1-380	1-403	1-426	1-449	1-472
B-13	1-13	1-36	1-59	1-82	1-105	1-128	1-151	1-174	1-197	1-220	1-243	1-266	1-289	1-312	1-335	1-358	1-381	1-404	1-427	1-450	1-473
B-14	1-14	1-37	1-60	1-83	1-106	1-129	1-152	1-175	1-198	1-221	1-244	1-267	1-290	1-313	1-336	1-359	1-382	1-405	1-428	1-451	1-474
B-15	1-15	1-38	1-61	1-84	1-107	1-130	1-153	1-176	1-199	1-222	1-245	1-268	1-291	1-314	1-337	1-360	1-383	1-406	1-429	1-452	1-475
B-16	1-16	1-39	1-62	1-85	1-108	1-131	1-154	1-177	1-200	1-223	1-246	1-269	1-292	1-315	1-338	1-361	1-384	1-407	1-430	1-453	1-476
B-17	1-17	1-40	1-63	1-86	1-109	1-132	1-155	1-178	1-201	1-224	1-247	1-270	1-293	1-316	1-339	1-362	1-385	1-408	1-431	1-454	1-477
B-18	1-18	1-41	1-64	1-87	1-110	1-133	1-156	1-179	1-202	1-225	1-248	1-271	1-294	1-317	1-340	1-363	1-386	1-409	1-432	1-455	1-478
B-19	1-19	1-42	1-65	1-88	1-111	1-134	1-157	1-180	1-203	1-226	1-249	1-272	1-295	1-318	1-341	1-364	1-387	1-410	1-433	1-456	1-479
B-20	1-20	1-43	1-66	1-89	1-112	1-135	1-158	1-181	1-204	1-227	1-250	1-273	1-296	1-319	1-342	1-365	1-388	1-411	1-434	1-457	1-480
B-21	1-21	1-44	1-67	1-90	1-113	1-136	1-159	1-182	1-205	1-228	1-251	1-274	1-297	1-320	1-343	1-366	1-389	1-412	1-435	1-458	1-481
B-22	1-22	1-45	1-68	1-91	1-114	1-137	1-160	1-183	1-206	1-229	1-252	1-275	1-298	1-321	1-344	1-367	1-390	1-413	1-436	1-459	1-482
B-23	1-23	1-46	1-69	1-92	1-115	1-138	1-161	1-184	1-207	1-230	1-253	1-276	1-299	1-322	1-345	1-368	1-391	1-414	1-437	1-460	1-483

[0070]

[0071]

[표 2]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	
χ^2	B-1	2-1	2-24	2-47	2-70	2-93	2-116	2-139	2-162	2-185	2-208	2-231	2-254	2-277	2-300	2-323	2-346	2-369	2-392	2-415	2-438	2-461
	B-2	2-2	2-25	2-48	2-71	2-94	2-117	2-140	2-163	2-186	2-209	2-232	2-255	2-278	2-301	2-324	2-347	2-370	2-393	2-416	2-439	2-462
	B-3	2-3	2-26	2-49	2-72	2-95	2-118	2-141	2-164	2-187	2-210	2-233	2-256	2-279	2-302	2-325	2-348	2-371	2-394	2-417	2-440	2-463
	B-4	2-4	2-27	2-50	2-73	2-96	2-119	2-142	2-165	2-188	2-211	2-234	2-257	2-280	2-303	2-326	2-349	2-372	2-395	2-418	2-441	2-464
	B-5	2-5	2-28	2-51	2-74	2-97	2-120	2-143	2-166	2-189	2-212	2-235	2-258	2-281	2-304	2-327	2-350	2-373	2-396	2-419	2-442	2-465
	B-6	2-6	2-29	2-52	2-75	2-98	2-121	2-144	2-167	2-190	2-213	2-236	2-259	2-282	2-305	2-328	2-351	2-374	2-397	2-420	2-443	2-466
	B-7	2-7	2-30	2-53	2-76	2-99	2-122	2-145	2-168	2-191	2-214	2-237	2-260	2-283	2-306	2-329	2-352	2-375	2-398	2-421	2-444	2-467
	B-8	2-8	2-31	2-54	2-77	2-100	2-123	2-146	2-169	2-192	2-215	2-238	2-261	2-284	2-307	2-330	2-353	2-376	2-399	2-422	2-445	2-468
	B-9	2-9	2-32	2-55	2-78	2-101	2-124	2-147	2-170	2-193	2-216	2-239	2-262	2-285	2-308	2-331	2-354	2-377	2-400	2-423	2-446	2-469
	B-10	2-10	2-33	2-56	2-79	2-102	2-125	2-148	2-171	2-194	2-217	2-240	2-263	2-286	2-309	2-332	2-355	2-378	2-401	2-424	2-447	2-470
	B-11	2-11	2-34	2-57	2-80	2-103	2-126	2-149	2-172	2-195	2-218	2-241	2-264	2-287	2-310	2-333	2-356	2-379	2-402	2-425	2-448	2-471
	B-12	2-12	2-35	2-58	2-81	2-104	2-127	2-150	2-173	2-196	2-219	2-242	2-265	2-288	2-311	2-334	2-357	2-380	2-403	2-426	2-449	2-472
	B-13	2-13	2-36	2-59	2-82	2-105	2-128	2-151	2-174	2-197	2-220	2-243	2-266	2-289	2-312	2-335	2-358	2-381	2-404	2-427	2-450	2-473
	B-14	2-14	2-37	2-60	2-83	2-106	2-129	2-152	2-175	2-198	2-221	2-244	2-267	2-290	2-313	2-336	2-359	2-382	2-405	2-428	2-451	2-474
	B-15	2-15	2-38	2-61	2-84	2-107	2-130	2-153	2-176	2-199	2-222	2-245	2-268	2-291	2-314	2-337	2-360	2-383	2-406	2-429	2-452	2-475
	B-16	2-16	2-39	2-62	2-85	2-108	2-131	2-154	2-177	2-200	2-223	2-246	2-269	2-292	2-315	2-338	2-361	2-384	2-407	2-430	2-453	2-476
	B-17	2-17	2-40	2-63	2-86	2-109	2-132	2-155	2-178	2-201	2-224	2-247	2-270	2-293	2-316	2-339	2-362	2-385	2-408	2-431	2-454	2-477
	B-18	2-18	2-41	2-64	2-87	2-110	2-133	2-156	2-179	2-202	2-225	2-248	2-271	2-294	2-317	2-340	2-363	2-386	2-409	2-432	2-455	2-478
	B-19	2-19	2-42	2-65	2-88	2-111	2-134	2-157	2-180	2-203	2-226	2-249	2-272	2-295	2-318	2-341	2-364	2-387	2-410	2-433	2-456	2-479
	B-20	2-20	2-43	2-66	2-89	2-112	2-135	2-158	2-181	2-204	2-227	2-250	2-273	2-296	2-319	2-342	2-365	2-388	2-411	2-434	2-457	2-480
	B-21	2-21	2-44	2-67	2-90	2-113	2-136	2-159	2-182	2-205	2-228	2-251	2-274	2-297	2-320	2-343	2-366	2-389	2-412	2-435	2-458	2-481
	B-22	2-22	2-45	2-68	2-91	2-114	2-137	2-160	2-183	2-206	2-229	2-252	2-275	2-298	2-321	2-344	2-367	2-390	2-413	2-436	2-459	2-482
	B-23	2-23	2-46	2-69	2-92	2-115	2-138	2-161	2-184	2-207	2-230	2-253	2-276	2-299	2-322	2-345	2-368	2-391	2-414	2-437	2-460	2-483

[0072]

[0073]

[표 3]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21
B-1	3-1	3-24	3-47	3-70	3-93	3-116	3-139	3-162	3-185	3-208	3-231	3-254	3-277	3-300	3-323	3-346	3-369	3-392	3-415	3-438	3-461
B-2	3-2	3-25	3-48	3-71	3-94	3-117	3-140	3-163	3-186	3-209	3-232	3-255	3-278	3-301	3-324	3-347	3-370	3-393	3-416	3-439	3-462
B-3	3-3	3-26	3-49	3-72	3-95	3-118	3-141	3-164	3-187	3-210	3-233	3-256	3-279	3-302	3-325	3-348	3-371	3-394	3-417	3-440	3-463
B-4	3-4	3-27	3-50	3-73	3-96	3-119	3-142	3-165	3-188	3-211	3-234	3-257	3-280	3-303	3-326	3-349	3-372	3-395	3-418	3-441	3-464
B-5	3-5	3-28	3-51	3-74	3-97	3-120	3-143	3-166	3-189	3-212	3-235	3-258	3-281	3-304	3-327	3-350	3-373	3-396	3-419	3-442	3-465
B-6	3-6	3-29	3-52	3-75	3-98	3-121	3-144	3-167	3-190	3-213	3-236	3-259	3-282	3-305	3-328	3-351	3-374	3-397	3-420	3-443	3-466
B-7	3-7	3-30	3-53	3-76	3-99	3-122	3-145	3-168	3-191	3-214	3-237	3-260	3-283	3-306	3-329	3-352	3-375	3-398	3-421	3-444	3-467
B-8	3-8	3-31	3-54	3-77	3-100	3-123	3-146	3-169	3-192	3-215	3-238	3-261	3-284	3-307	3-330	3-353	3-376	3-399	3-422	3-445	3-468
B-9	3-9	3-32	3-55	3-78	3-101	3-124	3-147	3-170	3-193	3-216	3-239	3-262	3-285	3-308	3-331	3-354	3-377	3-400	3-423	3-446	3-469
B-10	3-10	3-33	3-56	3-79	3-102	3-125	3-148	3-171	3-194	3-217	3-240	3-263	3-286	3-309	3-332	3-355	3-378	3-401	3-424	3-447	3-470
B-11	3-11	3-34	3-57	3-80	3-103	3-126	3-149	3-172	3-195	3-218	3-241	3-264	3-287	3-310	3-333	3-356	3-379	3-402	3-425	3-448	3-471
B-12	3-12	3-35	3-58	3-81	3-104	3-127	3-150	3-173	3-196	3-219	3-242	3-265	3-288	3-311	3-334	3-357	3-380	3-403	3-426	3-449	3-472
B-13	3-13	3-36	3-59	3-82	3-105	3-128	3-151	3-174	3-197	3-220	3-243	3-266	3-289	3-312	3-335	3-358	3-381	3-404	3-427	3-450	3-473
B-14	3-14	3-37	3-60	3-83	3-106	3-129	3-152	3-175	3-198	3-221	3-244	3-267	3-290	3-313	3-336	3-359	3-382	3-405	3-428	3-451	3-474
B-15	3-15	3-38	3-61	3-84	3-107	3-130	3-153	3-176	3-199	3-222	3-245	3-268	3-291	3-314	3-337	3-360	3-383	3-406	3-429	3-452	3-475
B-16	3-16	3-39	3-62	3-85	3-108	3-131	3-154	3-177	3-200	3-223	3-246	3-269	3-292	3-315	3-338	3-361	3-384	3-407	3-430	3-453	3-476
B-17	3-17	3-40	3-63	3-86	3-109	3-132	3-155	3-178	3-201	3-224	3-247	3-270	3-293	3-316	3-339	3-362	3-385	3-408	3-431	3-454	3-477
B-18	3-18	3-41	3-64	3-87	3-110	3-133	3-156	3-179	3-202	3-225	3-248	3-271	3-294	3-317	3-340	3-363	3-386	3-409	3-432	3-455	3-478
B-19	3-19	3-42	3-65	3-88	3-111	3-134	3-157	3-180	3-203	3-226	3-249	3-272	3-295	3-318	3-341	3-364	3-387	3-410	3-433	3-456	3-479
B-20	3-20	3-43	3-66	3-89	3-112	3-135	3-158	3-181	3-204	3-227	3-250	3-273	3-296	3-319	3-342	3-365	3-388	3-411	3-434	3-457	3-480
B-21	3-21	3-44	3-67	3-90	3-113	3-136	3-159	3-182	3-205	3-228	3-251	3-274	3-297	3-320	3-343	3-366	3-389	3-412	3-435	3-458	3-481
B-22	3-22	3-45	3-68	3-91	3-114	3-137	3-160	3-183	3-206	3-229	3-252	3-275	3-298	3-321	3-344	3-367	3-390	3-413	3-436	3-459	3-482
B-23	3-23	3-46	3-69	3-92	3-115	3-138	3-161	3-184	3-207	3-230	3-253	3-276	3-299	3-322	3-345	3-368	3-391	3-414	3-437	3-460	3-483

[0074]

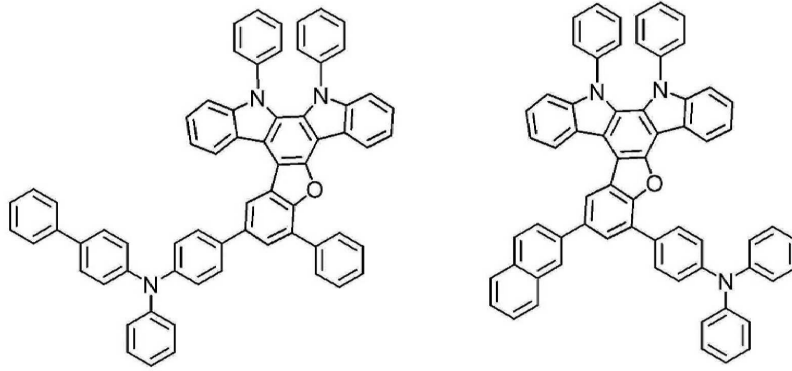
[0075]

표 1~3에서 특정되는 화합물 1-1 내지 3-483은, 일반식 (1)의 Y가 0인 화합물의 구체예이다. 이들 각 화합물의 Y를 0로부터 S로 치환한 대응 화합물을, 순서대로 화합물 1-1S 내지 3-483S로서 여기에 개시한다.

[0076]

일반식 (1)로 나타나는 화합물의 구체예로서, 이하의 구조를 갖는 화합물도 나타낸다.

[0077] [화학식 7]

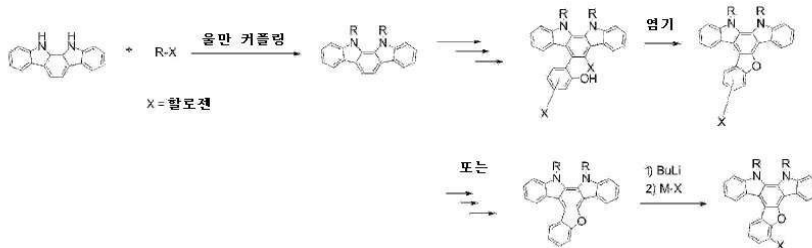


[0078]

[0079] <일반식 (1)로 나타나는 화합물의 합성 방법>

[0080] 상술한 축합 다환을 함유하는 신규 화합물은, 예를 들면 이하와 같은 스킴 등에 의하여 최종물 전구체인, 할로젠화체를 합성할 수 있고, 이 할로젠화체와 팔라듐을 이용한 일반적인 커플링 반응을 행함으로써 합성할 수 있다.

[0081] [화학식 8]



[0082]

[0083] 이들 화합물의 정제는, 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제, 실리카 젤, 활성탄, 활성 백토 등에 의한 흡착 정제, 용매에 의한 재결정이나 정석법(晶析法) 등에 의하여 행할 수 있다. 화합물의 동정(同定)은, NMR 분석에 의하여 행할 수 있다. 물성값으로서, 유리 전이 온도(Tg)와 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)의 에너지 준위(HOMO 준위)의 측정을 행하는 것이 바람직하다. 유리 전이 온도(Tg)는 박막 상태의 안정성의 지표가 되는 것이고, HOMO의 에너지 준위는 정공 수송성의 지표가 되는 것이다.

[0084] <유기 박막>

[0085] 본 발명의 유기 박막은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 일반식 (1)로 나타나는 화합물에 대한 설명은, 상기의 <일반식 (1)로 나타나는 화합물>란의 기재를 참조할 수 있다.

[0086] 본 발명의 유기 박막은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물만으로 구성되어 있어도 되고, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 외에, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 이외의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 또, 유기 박막이 포함하는 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물군 중에서 선택된 1종류여도 되고, 2종류 이상이어도 된다.

[0087] 본 발명의 유기 박막은, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을, 증착법, 스핀 코트법 및 잉크젯법 등의 공지의 성막 방법으로 성막함으로써 형성할 수 있다. 이때, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 1종류 단독으로 성막해도 되지만, 복수 종을 혼합하여 성막할 수도 있다. 또한 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 일반식 (1)로 나타나는 화합물 이외의 화합물과 혼합하여 성막할 수도 있다.

[0088] 본 발명의 일반식 (1)로 나타나는 화합물은, 유리 전이 온도(Tg)가 비교적 높고, HOMO의 에너지 준위가 정공 수송 재료의 에너지 준위로서 적절하며, 또, 전자 블로킹성을 갖는다. 그 때문에, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막은, 내열성이 높고, 우수한 정공 수송성과 전자 블로킹성을 나타낸다. 여기에서, 본 명세서 중에 있어서의 "전자 블로킹"이란, 양극에 유기 박막을 인접시켜 마련했을 때, 양극으로부터 유기 박막으로의 전자 주입이, 그 인접 계면에서 방해되는 것을 의미한다. 예를 들면 광전 변환 소자에 있어서는, 대상이 되는 유기 박막을 마련한 경우 쪽이, 그 유기 박막을 마련하지 않는 경우보다 암전류가 작아지는 것으로, 이 유기

박막이 전자 블로킹성을 갖는다고 판정할 수 있다.

[0089] 이상으로부터, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은 전자 블로킹 재료로서 유용하며, 이 화합물을 포함하는 유기 박막(본 발명의 유기 박막)은, 광전 변환 소자 등의 유기 디바이스의 전자 블로킹층으로서 효과적으로 이용된다. 그중에서도, 본 발명의 유기 박막은, 광의 강도를 전기 신호로 변환하는 수광 소자, 특히, 촬상 소자를 구성하는 수광 소자에 적합하게 이용할 수 있고, 광 센서나 유기 태양 전지에도 채용할 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 박막은, 유기 발광 다이오드나 유기 트랜지스터 등, 다양한 유기 디바이스에 채용할 수 있다.

[0090] <광전 변환 소자>

[0091] 다음으로, 본 발명의 광전 변환 소자에 대하여 설명한다.

[0092] 본 발명의 광전 변환 소자는, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막을 포함하는 것을 특징으로 한다. 유기 박막의 설명에 대해서는, 상기의 <유기 박막>란의 기재를 참조할 수 있다.

[0093] 본 발명에 있어서의 "광전 변환 소자"는, 광에너지를 전기로 변환하는 소자를 의미한다. 본 발명의 광전 변환 소자에는 수광 소자가 포함되고, 예를 들면, 촬상 소자를 구성하는 수광 소자가 포함된다.

[0094] 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막은, 양극과 광전 변환층의 사이에 배치하는 전자 블로킹층으로서 이용할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 광전 변환 소자는, 적어도 양극, 전자 블로킹층, 광전 변환층, 및 음극을 이 순서로 갖고 구성되며, 이 중 전자 블로킹층은 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막으로 구성된다. 본 발명의 광전 변환 소자에는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 유리 기판(1)/투명 양극(2)/전자 블로킹층(3)/광전 변환층(4)/음극(5)의 순으로 적층된 적층 구조를 갖는 소자가 포함된다. 또, 본 발명의 광전 변환 소자에는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 유리 기판(1)/음극(5)/광전 변환층(4)/전자 블로킹층(3)/투명 양극(2)의 순으로 적층된 적층 구조를 갖는 소자가 포함된다. 단, 본 발명의 광전 변환 소자는, 도 1 및 도 2에 나타내는 구조에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 본 발명의 광전 변환 소자는, 적어도 양극, 전자 블로킹층, 광전 변환층, 및 음극을 이 순서로 갖고 있으며, 또한, 각층(各層)의 사이에 다른 층을 갖고 있어도 된다. 그와 같은 구조를 갖는 소자로서, 순서대로 양극, 제1 버퍼층(전자 블로킹층), 광전 변환층, 제2 버퍼층(예를 들면, 정공 블로킹층), 음극을 갖는 소자를 들 수 있다.

[0095] 또, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막은, 광전 변환층에 사용할 수도 있다.

[0096] 이하에 있어서, 본 발명의 광전 변환 소자에 이용할 수 있는 각 부재 및 각층에 대하여 설명한다.

[0097] (기판)

[0098] 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서의 기판으로서, 특별히 한정은 없고, 유리 기판, 플라스틱 기판 등을 이용할 수 있으며, 또 투명해도 되고 불투명해도 된다. 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀로판, 셀룰로스다이아세테이트, 셀룰로스트리아세테이트, 셀룰로스아세테이트뷰티레이트, 셀룰로스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로스아세테이트프탈레이트, 셀룰로스나이트레이트, 폴리 염화 바이닐리덴, 폴리바이닐알코올, 폴리에틸렌바이닐알코올, 신다이오택틱 폴리스타이렌, 폴리카보네이트, 노보넨 수지, 폴리메틸헥센, 폴리에터케톤, 폴리이미드, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리설폰류, 폴리에터이미드, 폴리에터케톤이미드, 폴리아마이드, 불소 수지, 나일론, 폴리메틸메타크릴레이트, 아크릴 또는 폴리아릴레이트류, 유기 무기 하이브리드 수지 등의 플라스틱 기판, 유리, 석영, 산화 알루미늄, 실리콘, 산화 실리콘, 이산화 탄탈럼, 오산화 탄탈럼, 인듐 주석 산화물 등의 무기 기판, 금, 구리, 크로뮴, 타이타늄, 알루미늄 등의 금속 기판 등을 들 수 있다. 이들 중, 트랜지스터의 형성의 관점에서, 유리, 및 실리콘이 바람직하다.

[0099] (광전 변환층)

[0100] 광전 변환층은, 광에너지를 전기로 변환하기 위한 층이며, 보다 구체적으로는, 광에너지에 의하여 전하 분리 상태를 발생시켜 정공과 전자를 생성하는 층이다. 예를 들면, 본 발명의 광전 변환 소자가 수광 소자일 때, 광전 변환층은, 수광한 광량에 따른 신호 전하를 발생시킨다.

[0101] 광전 변환층을 구성하는 재료는, 유기 재료여도 되고 무기 재료여도 된다. 또, 광전 변환층은 적어도 1층의 유기 반도체막을 갖는 것이어도 된다. 광전 변환층을 구성하는 유기 반도체막의 수는, 1층이어도 되고 복수층이어도 된다. 광전 변환층이 1층의 유기 반도체막으로 이루어지는 경우, 그 유기 반도체막은, p형 유기 반도체막이어도 되고, n형 유기 반도체막이어도 되며, p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체의 혼합막이어도 된다. 혼합막은 2종의 재료를 혼합한 것이어도 되고, 3종 이상의 재료를 혼합한 것이어도 된다. 복수의 유기 반도체막으로 구성

된 광전 변환층의 예로서, p형 유기 반도체막, n형 유기 반도체막, 및, p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체의 혼합막으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2개 이상을 적층한 구조를 들 수 있다. 여기에서, 인접하는 유기 반도체막끼리의 사이에는 버퍼층을 삽입해도 된다. 또, 광전 변환층은, p형 유기 반도체와 n형 유기 반도체가 3차원적인 p-n 접합을 형성한 벌크 형태로 구조를 갖고 있어도 된다.

[0102] 광전 변환층에 이용되는 무기 재료로서는, 결정 실리콘, 어모퍼스 실리콘, 미결정(微結晶) 실리콘, 결정 셀레늄, 어모퍼스 셀레늄, 칼코파이라이트계 화합물인 CuInGaSe , CuInSe_2 , AgAlSe_2 , AgInS_2 , III-V족 화합물인 GaAs , InP , AlGaAs , InGaP , AlGaInP , 나아가서는, CdSe , CdS , In_2Se_3 , Bi_2Se_3 , PbSe , PbS 등의 화합물 반도체 재료를 들 수 있다. 이들 재료로 이루어지는 양자 도트를 광전 변환층에 사용하는 것도 가능하다.

[0103] 광전 변환층에 이용되는 p형 유기 반도체는, 도너성의 유기 반도체이며, 주로 정공 수송성의 유기 화합물로 대표되는 전자를 공여하기 쉬운 성질이 있는 화합물이다. p형 유기 반도체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 나프탈렌 유도체, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 피렌 유도체, 페릴렌 유도체, 테트라센 유도체, 펜타센 유도체, 퀴나크리돈 유도체, 크리센 유도체, 플루오란텐 유도체, 프탈로사이아닌 유도체, 서브프탈로사이아닌 유도체, 복소환 화합물을 배위자로 하는 금속 착체, 벤조싸이오펜 유도체, 다이아프토티에노싸이오펜 유도체, 다이안트라세노티에노싸이오펜 유도체, 벤조비스벤조싸이오펜 유도체, 티에노비스벤조싸이오펜 유도체, 다이벤조티에노비스벤조싸이오펜 유도체, 다이티에노벤조다이싸이오펜 유도체, 다이벤조티에노다이싸이오펜 유도체, 벤조다이싸이오펜 유도체, 나프토티다이싸이오펜 유도체, 안트라세노다이싸이오펜 유도체, 테트라세노다이싸이오펜 유도체, 펜타세노다이싸이오펜 유도체로 대표되는 티에노아센계 재료, 트리아릴아민 화합물 및 카바졸 화합물 등의 아민계 유도체, 인데노카바졸 유도체 등을 들 수 있다.

[0104] 광전 변환층에 이용되는 n형 유기 반도체는, 엑셉터성 유기 반도체이며, 주로 전자 수송성 유기 화합물로 대표되는 전자를 수용하기 쉬운 성질이 있는 유기 화합물을 말한다. 더 상세하게는 2개의 유기 화합물을 접촉시켰을 때에 전자 친화력이 큰 쪽의 유기 화합물을 말한다. 따라서, 엑셉터성 유기 화합물은, 전자 수용성이 있는 유기 화합물이면 어느 유기 화합물도 사용 가능하다. 예를 들면, 축합 방향족 탄소환 화합물(나프탈렌, 안트라센, 플러렌, 페난트렌, 테트라센, 피렌, 페릴렌, 페릴렌다이미드, 플루오란텐, 또는 이들의 유도체), 퀴나크리돈, 질소 원자, 산소 원자 및 황 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 헤테로 원자를 갖는 5 내지 7원의 헤테로환을 포함하는 화합물(예를 들면 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 트리아진, 퀴놀린, 퀴녹살린, 퀴나졸린, 프탈라진, 신놀린, 아이소퀴놀린, 프테리딘, 아크리딘, 페나진, 페난트롤린, 테트라졸, 피라졸, 이미다졸, 싸이아졸, 옥사졸, 인다졸, 벤즈이미다졸, 벤조트리아아졸, 벤즈옥사졸, 벤조싸이아졸, 카바졸, 퓨린, 트리아아졸로피리다진, 트리아아졸로피리미딘, 테트라자인텐, 옥사다이아졸, 이미다조피리딘, 피롤리딘, 피롤로피리딘, 싸이아다이아졸로피리딘, 다이벤즈아제핀, 트라이벤즈아제핀 등), 폴리아릴렌 화합물, 플루오렌 화합물, 사이클로펜타다이엔 화합물, 실릴 화합물, 함질소 헤테로환 화합물을 배위자로서 갖는 금속 착체 등을 들 수 있다. 또한, 이것에 한정되지 않고, 상기한 바와 같이, 도너성 유기 화합물로서 이용한 유기 화합물보다 전자 친화력이 큰 유기 화합물이면 엑셉터성 유기 반도체로서 이용해도 된다.

[0105] (양극 및 음극)

[0106] 양극, 음극으로서, 일반적으로 전극으로서 이용되고 있는 도전 재료이면 특별히 제한 없이 이용할 수 있고, 예를 들면, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 붕화물, 유기 도전성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 구체예로서는, 산화 주석, 산화 아연, 산화 인듐, 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO), 산화 인듐 텅스텐(IWO), 산화 몰리브데넘(MoO), 산화 타이타늄 등의 도전성 금속 산화물; 산화 질화 타이타늄(TiN_xO_x), 질화 타이타늄(TiN) 등의 금속 질화물; 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag), 크로뮴(Cr), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등의 금속; 또한 이들 금속과 도전성 금속 산화물의 혼합물 또는 적층물; 폴리아닐린, 폴리싸이오펜, 폴리피롤 등의 유기 도전성 화합물; 이들 유기 도전성 화합물과 ITO의 적층물 등을 들 수 있다.

[0107] (전자 블로킹층)

[0108] 전자 블로킹층은, 광전 변환층에서 발생한 정공을 양극에 수송함과 함께, 양극으로부터 전자가 주입되는 것에 의한 암전류를 저감하기 위한 층이다.

[0109] 본 발명의 광전 변환 소자에서는, 전자 블로킹층을, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 포함하는 유기 박막으로 구성한다. 유기 박막의 설명에 대해서는, <유기 박막>란의 기재를 참조할 수 있다.

[0110] 전자 블로킹층의 두께는, 예를 들면 3~100nm이고, 바람직하게는 5~20nm이다.

[0111] (정공 블로킹층)

[0112] 본 발명의 광전 변환 소자에는, 필요에 따라, 음극과 광전 변환층의 사이에 정공 블로킹층이 삽입되어 있어도 된다.

[0113] 정공 블로킹층은, 광전 변환층에서 발생한 전자를 음극에 수송함과 함께, 음극으로부터 정공이 주입되는 것에 의한 암전류를 저감하기 위한 층이다.

[0114] 정공 블로킹층에 이용되는 재료는, 일함수(work function) 또는 HOMO 준위의 절댓값이 전자 블로킹층에 이용되는 재료의 일함수 또는 HOMO 준위의 절댓값보다 큰 재료인 것이 바람직하다. 예를 들면, 피리딘, 퀴놀린, 아크리딘, 인돌, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 페난트롤린과 같은 함질소 복소환을 포함하는 유기 화합물 및 유기 금속 착체 등을 들 수 있고, 가시광 영역의 흡수가 적은 재료인 것이 바람직하다. 또, 5nm~20nm 정도의 박막으로 형성하는 경우에는, 가시광 영역에 흡수를 갖는 풀러렌 및 그 유도체 등을 이용할 수도 있다.

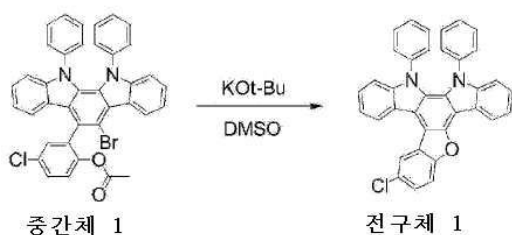
[0115] 실시예

[0116] 이하에 합성에 및 실시예에 의하여 본 발명의 특징을 더 구체적으로 설명한다. 이하에 나타내는 재료, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0117] <전구체 1의 합성>

[0118] 질소 기류하, 반응 용기에 중간체 1 10.0g, 칼륨 t-부톡사이드 5.72g, DMSO(N,N-다이메틸설폭사이드) 100mL를 더하고, 130~145℃까지 가온하여, 20시간 교반했다. 방랭 후, 반응 용액에 톨루엔 100mL, 염수 150mL를 더하여 분액하고, 얻어진 유기상(相)을 황산 마그네슘에 의한 탈수를 행한 후, 농축했다. 얻어진 크루드를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하여, 전구체 1의 담황백색 분말을 3.64g(수율 44%) 얻었다.

[0119] [화합식 9]



[0120] 얻어진 담황백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

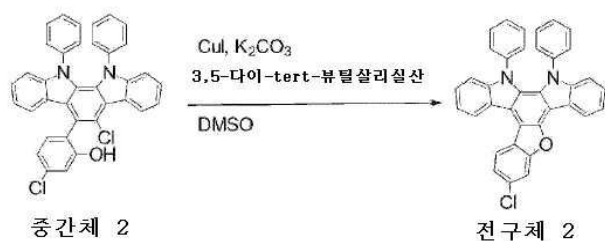
[0122] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 21개의 수소 원자의 시그널을 검출했다.

[0123] δ (ppm)=8.72(1H), 8.77(1H), 8.66(1H), 7.80(1H), 7.53~7.48(2H), 7.47~7.37(4H), 7.33(1H), 7.20~7.08(6H), 6.79~6.72(4H).

[0124] <전구체 2의 합성>

[0125] 질소 기류하, 반응 용기에 중간체 2 15.5g, 아이오딘화 구리(I) 520mg, 탄산 칼륨 4.54g, 3,5-다이-t-부틸살리실산 683mg, DMSO 160mL를 투입하고, 가온, 125~130℃에서 10시간 교반했다. 방랭 후, 반응액에 물 160mL를 더한 후, 석출된 고체를 여과에 의하여 모았다. 얻어진 고체를 톨루엔 300mL에 가열 용해하고, 여기로 실리카 18g을 첨가 후, 교반했다. 90℃에서 여과를 행하여, 실리카를 제거한 후, 농축, 석출 고체에 메탄올을 더하고, 교반 후, 여과함으로써, 전구체 2의 갈색 분체 10.9g(수율 75%)을 얻었다.

[0126] [화학식 10]



[0127]

[0128] 얻어진 갈색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

[0129] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 21개의 수소 원자의 시그널을 검출했다.

[0130] δ (ppm)=8.74(1H), 8.67-8.63(2H), 7.90(1H), 7.55(1H), 7.51-6.71(16H).

[0131] 실시예 1

[0132] <화합물 3-1의 합성>

[0133] 반응 용기에 전구체 1 3.50g, 비스(바이페닐-4-일)아민 2.42g, 아세트산 팔라듐 65.1mg, 트라이사이클로헥실포스핀(0.6M 톨루엔 용액) 0.46mL, 나트륨 t-부톡사이드 821mg, 자일렌 50mL를 더하고, 탈기를 행한 후, 가열, 100~115℃에서 22시간 교반했다. 반응액에 대하여, 실리카 및 활성 백토를 이용한 흡착 정제 조작을 2회 행한 후에 농축하고, 얻어진 크루드에 메탄올을 더하여, 석출되고 있는 고체를 여과에 의하여 모았다. 얻어진 고체에 대하여 THF(테트라하이드로퓨란)/아세트산 에틸에 의한, 정석을 반복함으로써, 화합물 3-1의 백색 분말을 3.96g(수율 91%) 얻었다.

[0134] 얻어진 백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

[0135] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 39개의 수소 원자의 시그널을 검출했다.

[0136] δ (ppm)=8.70(1H), 8.53(1H), 8.33(1H), 7.83(1H), 7.62(4H), 7.57(4H), 7.48-7.29(15H), 7.27(1H), 7.18-7.07(7H), 6.72(2H), 6.71(2H).

[0137] 실시예 2

[0138] <화합물 2-1의 합성>

[0139] 실시예 1에 있어서, 전구체 1 대신에 전구체 2를 이용하고, 동일한 조건에서 반응을 행하여, 화합물 2-1의 황색 분말을 1.82g(수율 37%) 얻었다.

[0140] 얻어진 황색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

[0141] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 39개의 수소 원자의 시그널을 검출했다.

[0142] δ (ppm)=8.76(1H), 8.61(2H), 7.70(1H), 7.65-7.55(8H), 7.48-7.30(17H), 7.20-7.08(6H), 6.76(4H).

[0143] 실시예 3

[0144] <화합물 2-2의 합성>

[0145] 실시예 2에 있어서, 비스(바이페닐-4-일)아민 대신에 4-아닐리노바이페닐을 이용하고, 동일한 조건에서 반응을 행하여, 화합물 2-2의 황백색 분말을 1.65g(수율 33%) 얻었다.

[0146] 얻어진 황백색 분체에 대하여 NMR을 사용하여 구조를 동정했다.

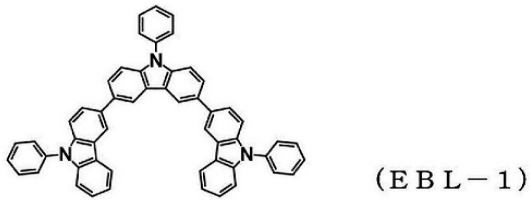
[0147] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 로 이하의 35개의 수소 원자의 시그널을 검출했다.

[0148] δ (ppm)=8.74(1H), 8.58(2H), 7.67-7.52(5H), 7.45-7.26(16H), 7.18-7.05(7H), 6.75(4H).

[0149] <유리 전이 온도의 측정>

[0150] 합성한 각 화합물에 대하여, 고감도 시차 주사 열량계(브루커·에이엑스에스제, DSC3100SA)에 의하여 유리 전이 온도를 측정했다. 또, 비교 화합물 (EBL-1) 및 (EBL-2)에 대해서도 동일하게 하여 유리 전이 온도를 측정했다. 유리 전이 온도의 측정 결과를 표 4에 정리하여 나타낸다.

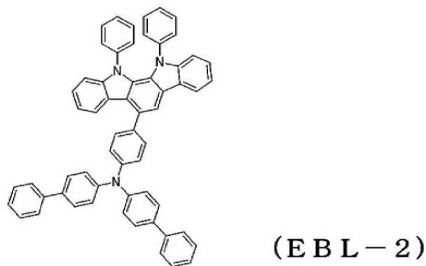
[0151] [화학식 11]



[0152]

[0153] 일본 특허공보 제4945146호의 전자 블로킹 재료

[0154] [화학식 12]



[0155]

[0156] 일본 공개특허공보 2018-085427호의 전자 블로킹 재료

[0157] [표 4]

화합물	유리 전이 온도(℃)
화합물 3-1	175
화합물 2-1	195
화합물 2-2	176
비교 화합물 EBL-1	157
비교 화합물 EBL-2	171

[0158]

[0159] 표 4에 나타내는 바와 같이, 일반식 (1)의 구조를 갖는 화합물 3-1, 화합물 2-1, 화합물 2-2는, 모두 유리 전이 온도가 175℃ 이상이며, 비교 화합물 EBL-1, 비교 화합물 EBL-2와 비교하여 높은 유리 전이 온도를 갖고 있었다. 이 점에서, 일반식 (1)로 나타나는 화합물은 박막 상태로 했을 때에 안정성이 높고, 일반식 (1)로 나타나는 화합물을 이용함으로써, 열안정성이 우수한 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0160] 실시예 4

[0161] <유기 박막의 제작>

[0162] ITO 부착 기판 위에, 진공 증착법으로, 화합물 3-1, 화합물 2-1, 화합물 2-2, 비교 화합물 EBL-1, 비교 화합물 EBL-2를 각각 막두께 100nm로 증착하여, 각 유기 박막을 제작했다.

[0163] <HOMO 준위의 측정>

[0164] 제작한 각 유기 박막에 대하여, 이온화 퍼텐셜 측정 장치(스미토모 주키카이 고교 주식회사, PYS-202)에 의하여 HOMO의 에너지 준위(HOMO 준위)를 측정했다. 측정된 HOMO 준위의 절댓값을 표 5에 정리하여 나타낸다.

[0165] [표 5]

화합물	HOMO 준위(eV)
화합물 3-1	5.49
화합물 2-1	5.40
화합물 2-2	5.41
비교 화합물 EBL-1	5.42
비교 화합물 EBL-2	5.52

[0166]

[0167] 표 5에 나타내는 바와 같이, 화합물 3-1, 화합물 2-1, 화합물 2-2의 HOMO 준위의 절댓값은 5.4~5.5eV이며, 카바 졸 화합물 등의 정공 수송 재료가 갖는 HOMO 준위와 동등했다. 이 점에서, 일반식 (1)로 나타나는 화합물이, 양호한 정공 수송 능력을 갖는 것이 확인되었다.

[0168] 또, 제작한 각 유기 박막에 대하여 자외 가시 분광 광도계(주식회사 히타치 세이사쿠쇼, U-3000)를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 스펙트럼의 흡수단(端) 및 상기 HOMO 준위로부터 갭을 구하여, LUMO 준위를 산출했다. LUMO 준위의 절댓값을 표 6에 나타낸다.

[0169] [표 6]

화합물	LUMO 준위(eV)
화합물 3-1	2.44
화합물 2-1	2.52
화합물 2-2	2.52
비교 화합물 EBL-1	1.93
비교 화합물 EBL-2	2.40

[0170]

[0171] 이들 화합물의 LUMO 준위는 양극에 사용되는 전극의 페르미 준위보다 충분히 작고(예를 들면 ITO: 4.7eV, 금: 5.1eV 정도이고), 전자 블로킹 성능을 갖는 것이 확인되었다.

[0172] <정공 이동도 측정용 소자의 제작>

[0173] 또, ITO 부착 유리 기판 상에, 진공 증착법으로, 화합물 3-1, 화합물 2-1, 화합물 2-2, 비교 화합물 EBL-1, 비교 화합물 EBL-2를 각각 막두께 3~4 μ m로 증착하여, 각 유기 박막을 형성했다. 계속해서, 각 유기 박막 위에, 알루미늄을 막두께 100nm로 증착하여 전극을 형성함으로써, 정공 이동도 측정용 소자를 제작했다.

[0174] <정공 이동도의 측정>

[0175] 수분이나 산소의 흡착에 의한 열화를 방지하기 위하여, 유기 EL용 수분 게터 시트를 첨부한 유리 캡을 준비하고, 제작한 각 소자를, 질소 분위기하, 유리 캡으로 밀봉했다. 이 유리 캡으로 밀봉한 각 소자에 대하여, 과도 광전류 측정 장치에 의하여, 하기의 측정 조건에서 정공 이동도를 측정했다. 측정 결과를 표 7에 정리하여 나타낸다.

[0176] (측정 조건)

[0177] 장치: 타임 오브 플라이트 측정 장치 TOF-401(옵텔사제)

[0178] 여기 광원: 질소 레이저(337.1nm)

[0179] 광펄스폭: 1nsec 이하

[0180] 측정 면적: 0.04cm²

[0181] 시료 온도: 25℃

[0182] 부하 저항: 50 Ω

[0183] 전계 강도: 0.25MV/cm

[0184] [표 7]

화합물	정공 이동도(cm^2/Vs)
화합물 3-1	2.8×10^{-4}
화합물 2-1	4.9×10^{-4}
화합물 2-2	1.3×10^{-4}
비교 화합물 EBL-1	8.2×10^{-5}
비교 화합물 EBL-2	8.2×10^{-5}

[0185]

[0186] 표 7에 나타내는 바와 같이, 화합물 3-1, 화합물 2-1, 화합물 2-2의 정공 이동도는, $1.3 \times 10^{-4} \sim 4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이며, 비교 화합물 EBL-1, 비교 화합물 EBL-2의 정공 이동도보다 우수했다.

[0187]

실시예 5

[0188]

<수광 소자의 제작>

[0189]

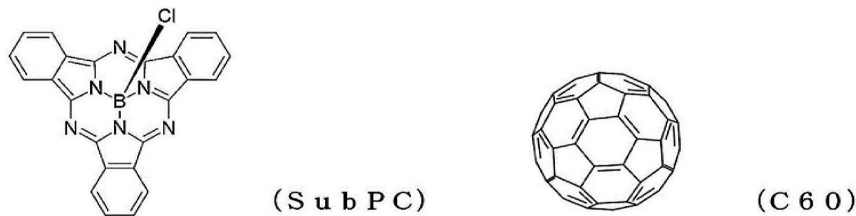
본 실시예에서는, 투명 양극(2)으로서의 ITO 전극이 형성된 유리 기판(1) 위에, 전자 블로킹층(3), 광전 변환층(4), 음극(5)의 순서로 증착하여, 도 1의 층 구성을 갖는 수광 소자를 제작했다. 여기에서, 증착은 0.0001Pa 이하의 감압 조건하에서 행했다.

[0190]

구체적으로는, 먼저, ITO 부착 유리 기판(1)에, 아이소프로필알코올 중에서 초음파 세정을 20분간 행한 후, 200℃로 가열한 핫플레이트 상에서 10분간 건조하고, 또한, UV 오존 처리를 15분간 행했다. 이 ITO 부착 유리 기판 위에, 화합물 3-1을, 막두께가 5nm로 되도록 증착하여 전자 블로킹층(3)을 형성하고, 이 위에, SubPC(p형 반도체)와 C60(n형 반도체)을 이원 증착하여 막두께 200nm의 광전 변환층(4)을 형성했다. 이때, 화합물의 증착 속도 비는 SubPC:C60=50:50으로 했다. 이 광전 변환층(4) 위에, 금을 막두께 100nm로 증착하여 음극(5)을 형성하고, 수광 소자 1로 했다.

[0191]

[화학적식 13]



[0192]

[0193]

전자 블로킹층(3)의 재료로서 화합물 3-1 대신에 화합물 2-1, 화합물 2-2, 비교 화합물 EBL-2를 이용한 것 이외에는, 동일하게 하여 순서대로 수광 소자 2, 수광 소자 3, 비교 수광 소자 1을 제작했다.

[0194]

<수광 소자의 평가>

[0195]

제작한 각 수광 소자의 분광 감도 및 명전류율, 분광 감도 측정 장치를 이용하여, 하기 측정 조건에 의하여 측정했다. 측정 시의 특정 파장에 있어서의 조사 강도는, Si 포토다이오드(S1337-1010BQ, 하마마쓰 포토닉스사제)를 이용하여 교정했다. 암전류에 대해서는, 수광 소자로의 분광 방사 강도를 제로로 하여, 동일한 바이어스 조건에서 전류값을 측정했다. 이 측정 결과를 표 8에 나타낸다.

[0196]

(측정 조건)

[0197]

장치: 분광 감도 측정 장치 SM-250A(분코 게이키사제)

[0198]

광원: 제논 150W

[0199]

분광 방사 조도: $2.0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (550nm)

[0200]

유효 조사 면적: $10 \times 10 \text{ mm}$

[0201]

수광 면적: 0.04 cm^2

[0202]

면내 불균일성: $\pm 5\%$ 이내

[0203] 소스 미터: 키슬리 2635B(KEITHLEY사제)

[0204] 인가 바이어스: $-1\sim-3V$

[0205] [표 8]

	전자 블로킹층	측정 내용	Bias Voltage		
			-1V	-2V	-3V
소자 1	화합물 3-1	Dark Current(A/cm ²)	-3.7E-10	-1.8E-09	-6.7E-09
		Photo Current(A/cm ²)	-5.9E-04	-7.9E-04	-1.6E-03
		EQE(%)	37	56	67
소자 2	화합물 2-1	Dark Current(A/cm ²)	-3.1E-10	-1.5E-09	-5.7E-09
		Photo Current(A/cm ²)	-6.0E-04	-8.0E-04	-1.6E-03
		EQE(%)	37	56	67
소자 3	화합물 2-2	Dark Current(A/cm ²)	-4.2E-10	-2.0E-09	-7.6E-09
		Photo Current(A/cm ²)	-6.2E-04	-8.1E-04	-1.8E-03
		EQE(%)	38	56	68
비교 소자 1	비교 화합물 EBL-2	Dark Current(A/cm ²)	-5.4E-10	-2.6E-09	-9.9E-09
		Photo Current(A/cm ²)	-3.6E-04	-6.1E-04	-9.0E-04
		EQE(%)	34	52	61

[0206]

[0207] 표 8에 나타내는 바와 같이, $-3V$ 인가 시에 있어서의 암전류는, 비교 수광 소자 1의 $-9.9\times 10^{-9} A/cm^2$ 에 대하여, 수광 소자 1~3에서는 $-5.7\times 10^{-9} \sim -7.6\times 10^{-9} A/cm^2$ 로 낮은 값으로 되어 있다. 또 $-3V$ 인가 시의 변환 효율 EQE에 있어서도, 비교 수광 소자 1의 61%에 대하여, 수광 소자 1~3에서는 67~68%로 향상되어 있다. 소자에 있어서의 $-1V$ 및 $-2V$ 의 바이어스 인가 시에도, 수광 소자 1~3은 비교 수광 소자 1의 소자와 비교하여, 낮은 암전류와 높은 변환 효율 EQE가 나타나 있다. 이것은, 본 발명의 화합물의 높은 전자 블로킹성과 양호한 정공 수송성에 의하여, 수광 소자의 암전류 특성과 변환 효율을 큰 폭으로 개선할 수 있는 것을 나타내고 있다.

[0208]

이상의 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 화합물은, 유기 광전 변환 소자의 블로킹층에 필요한 HOMO 준위, 높은 내열성, 충분한 고이동도를 갖고 있으며, 특히 수광 소자용 재료로서 적절히 사용할 수 있다.

[0209]

산업상 이용가능성

[0210]

본 발명의 화합물은 전자 블로킹 재료로서 유용하다. 예를 들면 촬상 소자를 구성하는 수광 소자, 광 센서, 유기 태양 전지, 유기 발광 다이오드, 유기 트랜지스터 등의 유기 디바이스에 있어서, 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 박막을 전자 블로킹층으로서 이용함으로써, 내열성과 암전류 특성, 광전 변환 효율 등의 디바이스 특성을 개선할 수 있다. 이 때문에, 본 발명은 산업상 이용가능성이 높다.

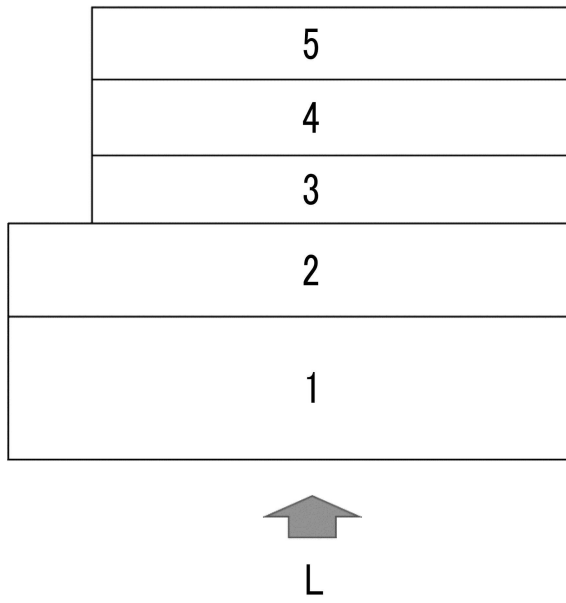
부호의 설명

[0211]

- 1 유리 기판
- 2 투명 양극
- 3 전자 블로킹층
- 4 광전 변환층
- 5 음극
- L 광

도면

도면1



도면2

