



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월24일

(11) 등록번호 10-1546985

(24) 등록일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 487/04 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)  
H01L 51/00 (2006.01)

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 데-67056 루드빅샤펜

(21) 출원번호 10-2010-7010128

(72) 발명자

하오, 지민

(22) 출원일자(국제) 2008년09월22일

스위스 체하-4123 알슈빌 브렌너스트라쎄 60

심사청구일자 2013년09월09일

슈미달터, 베아트

(85) 번역문제출일자 2010년05월07일

스위스 체하-4416 부벤도르프 달리엔스트라쎄 25

(65) 공개번호 10-2010-0101078

(뒷면에 계속)

(43) 공개일자 2010년09월16일

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/062586

(87) 국제공개번호 WO 2009/047104

국제공개일자 2009년04월16일

(30) 우선권주장

07118071.5 2007년10월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006117591 A\*

WO2004090046 A1

JP2006117672 A

JP2006524281 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 11 항

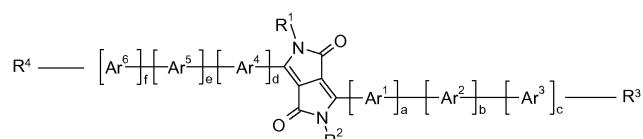
심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 피롤로피롤 유도체, 그의 제조 및 용도

**(57) 요약**

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 및 다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지와 같은 유기 장치에서의 유기 반도체로서의 그의 용도에 관한 것이다. 화학식 I의 화합물은 유기 용매 중에서 탁월한 용해도를 갖는다. 상기 화합물이 반도체 장치 또는 유기 광전지 (PV) 장치 (태양 전지)에 사용되는 경우, 에너지 전환의 높은 효율, 우수한 전계-효과 이동성, 양호한 온/오프 전류비 및/또는 우수한 안정성을 관측할 수 있다.

&lt;화학식 I&gt;



상기 식에서, 치환기들은 제1항에 정의된 바와 같다.

(72) 발명자

**부드리, 장-뤽**

스위스 제하-2822 코우로옥스 뤼 뒤 라이모익스 26

**폰타나, 마르게리타**

스위스 제하-4053 바젤 팔켄스타이너스트라쎄 5

**투르비에츠, 마티외 제. 에르.**

프랑스 에프-68170 릭스하임 뤼 뒤 뾰띠 랑도 15

**비에네발트, 프랑크**

프랑스 에프-68220 헤겐하임 뤼 드 하겐탈 63

**뒤겔리, 마티아스**

스위스 제하-4441 튀르넨 레브가쎄 11번

**아에비쉐르, 올리비에르 프레데릭**

스위스 제하-3186 뒤딩겐 하슬리벡 21

**하요츠, 파스칼**

스위스 제하-4114 호프스테텐 에팅거스트라쎄 55

**폰로도나 투론, 마르타**

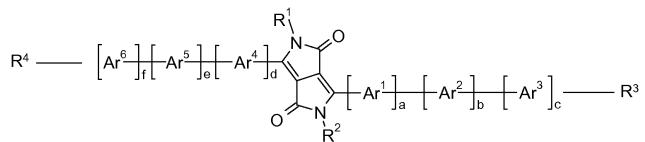
스페인 이-17300 블라네스 라 셀바 3

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.

<화학식 I>



상기 식에서,

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 서로 독립적으로 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기이고,

a 및 d는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

$\text{Ar}^1$  및  $\text{Ar}^4$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 II 또는 IV의 2가 기이고,

<화학식 II>



<화학식 IV>



(상기 식에서,

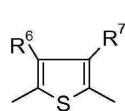
$\text{R}^6$  및  $\text{R}^7$ 은 하기 정의된 바와 같고,

p는 0, 1 또는 2를 나타내고,

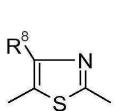
$\text{R}^5$ 는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기이거나, 또는 2개의 인접한 기  $\text{R}^5$ 는 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기  $\text{R}^5$ 는 서로 다를 수 있음)

b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

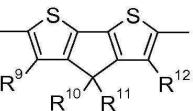
$\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ ,  $\text{Ar}^5$  및  $\text{Ar}^6$ 은 서로 독립적으로 하기 화학식 IV 내지 X, 및 L 중 하나의 2가 기이고,



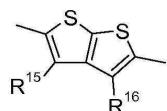
(IV)



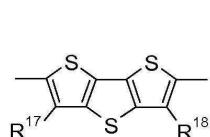
(V)



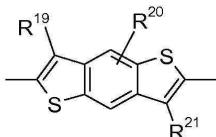
(VI)



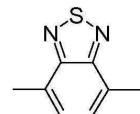
(VII)



(IX)



(X)



(L)

(상기) 식에서,

$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$  및  $\text{R}^{21}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{25}$ 알킬,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시,  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴,  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{25}$ 아르알킬 또는 헤테로아릴이거나, 또는

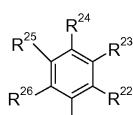
$\text{R}^6$  및  $\text{R}^7$ 은 함께 산소 또는 황, 또는 산소 및 황 둘 다를 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

$\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬,  $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴, 헤테로아릴이거나, 또는

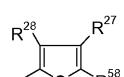
$\text{R}^{10}$  및  $\text{R}^{11}$ 은 함께 옥소를 나타내거나, 또는

- 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,
- $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{18}$ 알콕시 또는  $\text{C}_2\text{-}\text{C}_{18}$ 알킬렌디옥시 (이들 내의, 산소에 인접하지 않은 탄소 원자는 산소로 대체될 수 있음), 또는
- $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{24}$ 아릴,  $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴,  $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{12}$ 시클로알킬 또는  $\text{C}_4\text{-}\text{C}_{12}$ 시클로알킬-알킬로 치환 또는 비치환된 5 또는 6원 고리를 형성함)

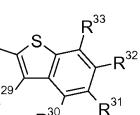
$R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기이다.



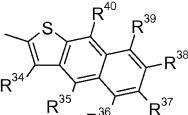
(XI)



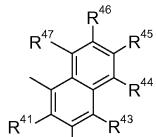
(XII)



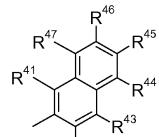
(XIII)



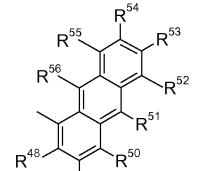
(XIV)



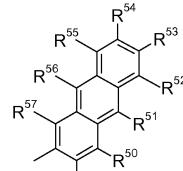
(XV)



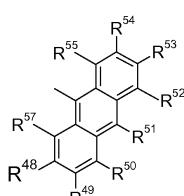
(XVI)



(XVII)



(XVIII)

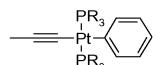


(XIX)

(상기 식에서,

$R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로겐, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤�테로방향족-지방족 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내거나, 또는

<화학식 III>



(상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)

서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{57}$ 은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬, 헤테로아릴, 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기 (여기서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)이거나, 또는

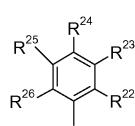
$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 함께, 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 은 함께 산소 또는 황, 또는 산소 및 황 둘다를 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

## 청구항 2

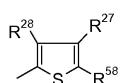
제1항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤�테로방향족 또는 헤�테로방향족-지방족 기이고,

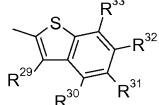
$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기이고,



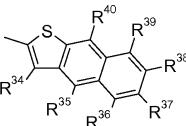
(XI)



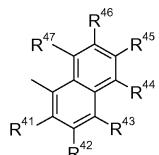
(XII)



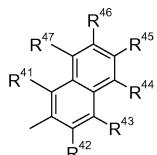
(XIII)



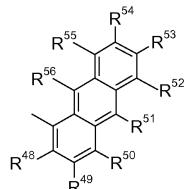
(XIV)



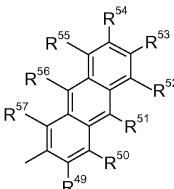
(XV)



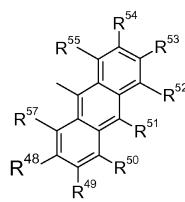
(XVI)



(XVII)



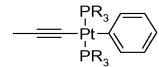
(XVIII)



(XIX)

(상기 식에서,  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 이 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내거나, 또는

<화학식 III>



(상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)

서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{57}$ 이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{25}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시,  $C_6-C_{24}$ 아릴,  $C_7-C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴, 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기 (여기서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)이거나, 또는

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께, 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 이 함께 산소 또는 황, 또는 산소 및 황 둘다를 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

나머지 치환기가 제1항에 정의된 바와 같은

화학식 I의 화합물.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 치환족 또는 치환족-지방족 탄화수소 기이고,

a 및 d가 0을 나타내고,

b, c, e 및 f가 1을 나타내고,

$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$  및  $Ar^6$ 이 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

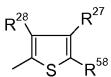
<화학식 IV>



(상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬임)

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XII의 기인

<화학식 XII>



(상기 식에서,

$R^{58}$ 이 수소, 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬임)

화학식 I의 화합물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 또는 지환족-지방족 탄화수소 기이고,

a 및 d가 0을 나타내고,

b, c, e 및 f가 1을 나타내고,

$Ar^2$  및  $Ar^5$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

<화학식 IV>

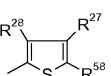


(상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$  중 하나가  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타내고,  $R^6$  및  $R^7$  중 다른 하나가 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타냄)

$Ar^3$  및  $Ar^6$ 이 화학식 IV의 2가 기 (각각의  $R^6$  및  $R^7$ 이 수소를 나타냄)이고,

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XII의 기인

<화학식 XII>



(상기 식에서,

$R^{58}$ 이 수소 또는, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기를 나타내고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$  중 하나가  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타내고,  $R^{27}$  및  $R^{28}$  중 다른 하나가 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타냄)

화학식 I의 화합물.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고,

a 및 d가 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

$Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

<화학식 IV>



(상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬임)

b, c, e 및 f가 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

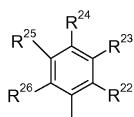
$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$  및  $Ar^6$ 이 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

<화학식 IV>

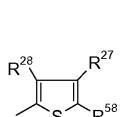


(상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$ 이 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{25}$ 알킬 또는  $C_7-C_{25}$ 아르알킬임)

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIII, XV, XVI 및 XIX 중 하나의 기인



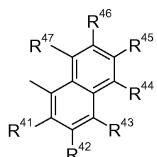
(XI)



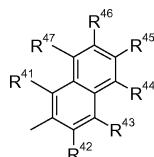
(XII)



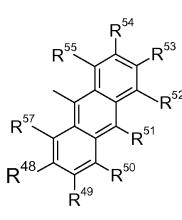
(XIII)



(XV)



(XVI)



(XIX)

(상기 식에서,

$R^{22}$  내지  $R^{26}$ ,  $R^{29}$  내지  $R^{33}$ ,  $R^{41}$  내지  $R^{55}$ ,  $R^{57}$  및  $R^{58}$ 이 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 아릴, 또는 할로겐을 나타내거나, 또는

서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이거나, 또는

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께 산소 또는 황, 또는 산소 및 황 둘다를 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

## 화학식 I의 화합물.

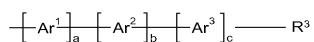
## 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

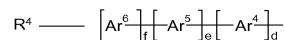
$R^1$  및  $R^2$ 가 동일한 의미를 갖고,

하기 화학식 XLV 및 XLVI의 측쇄가 서로 동일한

### 〈화학식 XLV〉



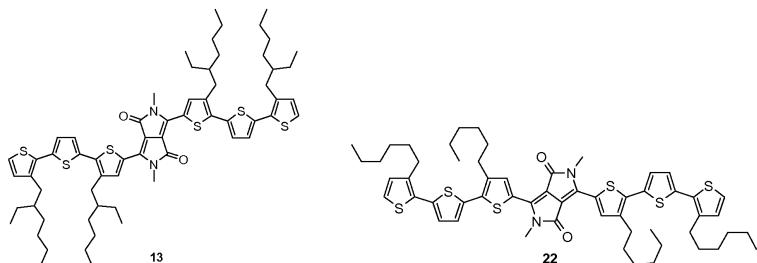
### <화학식 XLVI>

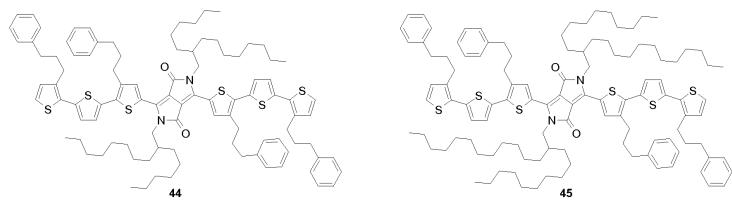
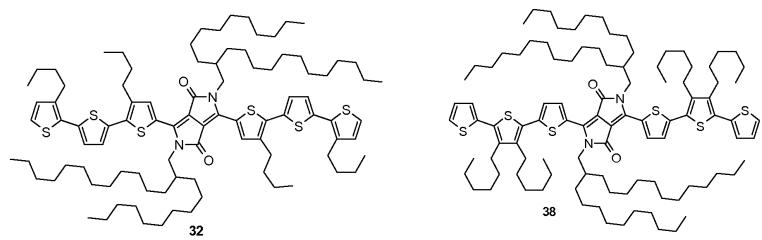
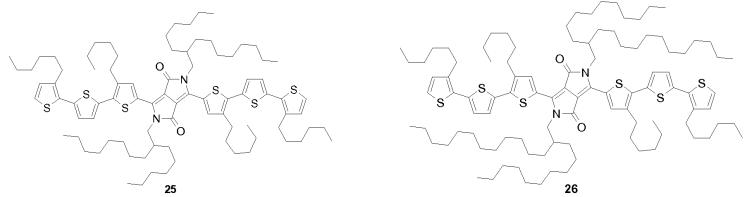
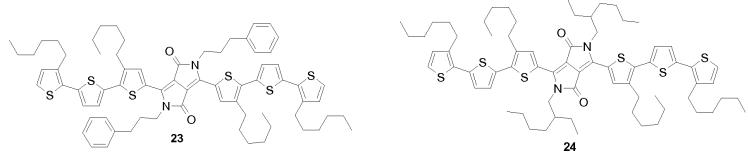


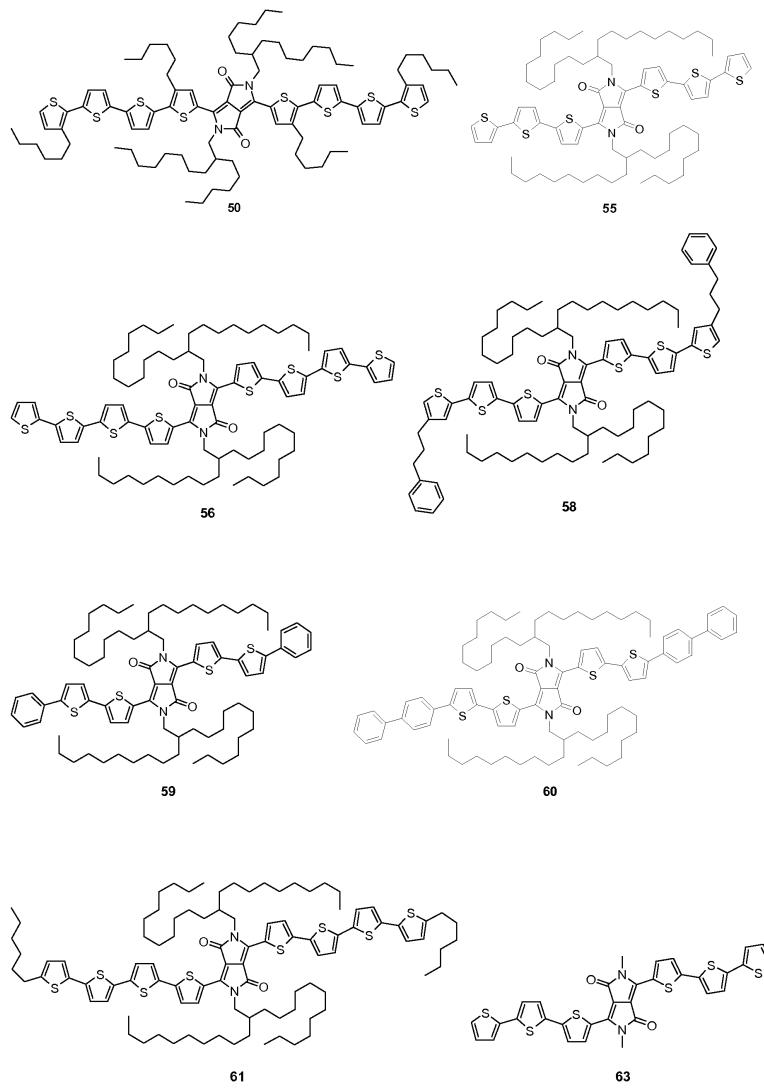
## 화학식 I의 화합물.

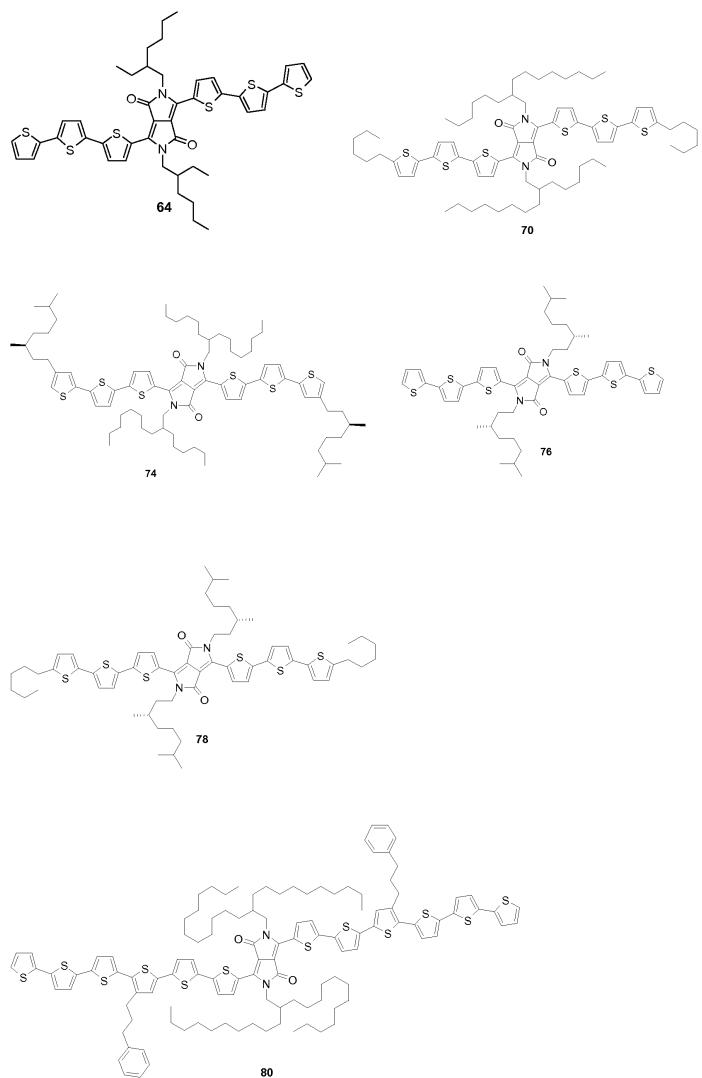
## 청구항 7

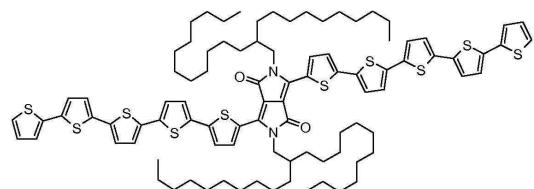
제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 화합물로부터 선택된 화학식 I의 화합물.



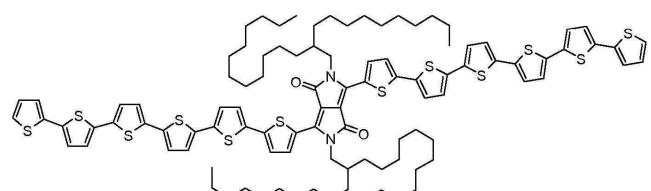




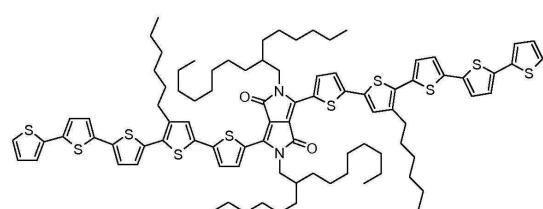




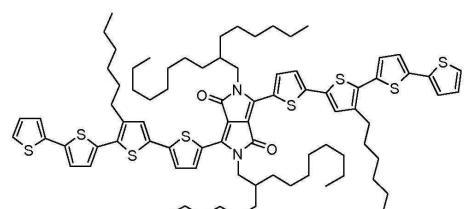
81



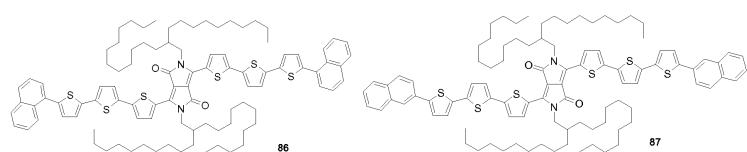
82



83

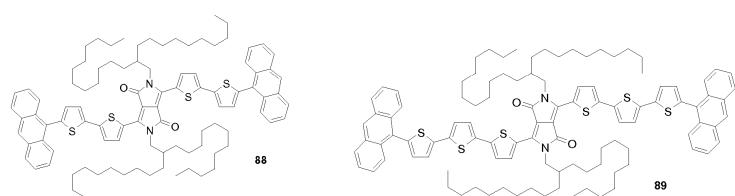


84



86

87

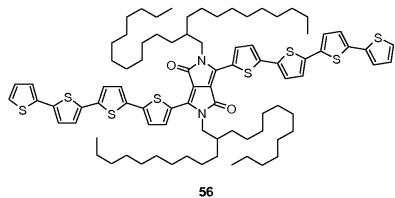
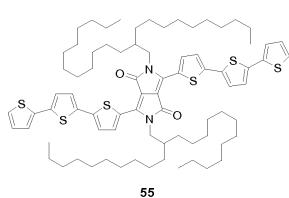


88

89

## 청구항 8

제1항에 있어서, 하기 화학식을 갖는 화합물로부터 선택된 화학식 I의 화합물.



## 청구항 9

반도체 유효 수단으로서 제1항 내지 제5항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 따른 화학식 I의 화합물을 포함하는 반도체 장치.

## 청구항 10

제9항에 있어서, 다이오드, 포토다이오드, 센서, 유기 전계 효과 트랜지스터, 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 또는 이종접합 태양 전지 형태의 반도체 장치.

## 청구항 11

제1항 내지 제5항, 제7항 및 제8항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 p-형 트랜지스터로서 사용하는 방법.

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

## 명세서

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 I의 1,4-디케토피롤로[3,4-c]페롤 (DPP) 유도체 (치환기는 하기 본원에 정의된 바와 같음); 그의 제조; 예를 들면, 반도체 장치, 특히 센서, 다이오드, 포토다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터, 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 및/또는 태양 전지 (광전지)에서의 유기 반도체로서의 그의 용도; 반도체 유효 수단으로서 화학식 I의 디케토피롤로페롤 유도체를 포함하는 상기 반도체 장치; 및 상기 반도체 장치가 내장된 장치에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 토요 잉크 매뉴팩처링 컴퍼니 (Toyo Ink Manufacturing Co.)의 JP 2006117591-A에는 평판 디스플레이 및 액정 디스플레이와 같은 유기 전자발광 소자에서의 용도를 위한 (그러나 유기 반도체로서의 용도는 없음) 디케토피롤로페롤 유도체가 개시되어 있다.

[0003] 시바 (Ciba)의 WO 2004/090046 A1에는 주로 잉크, 토너, 착색제, 안료처리된 플라스틱, 색 변화 매체, 고체 염료 레이저 및 전자발광 장치에서의 용도를 위한 형광 디케토피롤로페롤 (DPP) 유도체가 개시되어 있다. 상기 DPP 유도체는 디케토피롤로페롤 잔기의 양측에, 본 명세서에서 그 자체로 청구된 디케토피롤로페롤 유도체보다 작거나 짧은 측쇄를 갖는다. 또한, 구체적으로 개시된, 즉 개별화된 화합물은, DPP 질소 원자가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬기로 치환된 이를 유도체만을 포함한다. 본 발명에 의해 발견된 바와 같이, 광전지의 종합 효율을 위해, DPP 질소 원자 상의 각각의 알킬 치환기의 탄소 원자의 수는 매우 중요하며, 7개 이상, 바람직하게는 10개 이상이어야 한다.

### 발명의 내용

[0004] 본 발명에 이르러, 놀랍게도 특정 단량체 디케토피롤로피롤 유도체, 특히 보다 긴 측쇄를 갖는 것이 유기 반도체로서 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 상기 유도체는 비-할로겐화된 유기 용매 중에서 탁월한 용해도를 갖는다 (취급이 용이함). 이는 중합체에 비해 보다 쉽게 합성될 수 있고 (비용이 절감됨), 이는 정제하기가 쉽다 (낮은 비용으로 매우 순수한 생성물을 수득할 수 있음).

[0005] 태양 전지와 같은 반도체 장치에 대해, 전력 변환 효율 (PCE), 즉 흡수한 빛으로부터 전기 에너지로 변환된 전력의 백분율이 중대하다. 규소 기반 태양 전지가 이미 20 % 까지의 PCE에 도달해 있는 반면, 유기 반도체 기반 태양 전지의 PCE는 여전히 매우 낮다 (즉, 중합체 반도체에 대해 5 % 범위임). 단량체, 즉 소분자 기반 반도체에 대해, 본 발명의 우선일 이전에 보고된 PCE는 심지어 중합체 반도체에 대한 것보다 낮다. 현재까지, 용액 공정 태양 전지는 약 1.3 % 까지의 PCE에 도달해 있다.

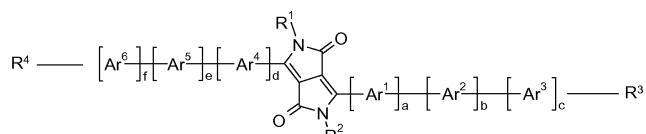
[0006] 지금까지 낮은 PCE에 도달해 있음에도 불구하고, 소분자는 잠재적으로 중합체 및 규소 기반 물질에 비해 몇몇 이점을 제공한다. 규소 기반 물질에 관해서, 상기 이점에는 용액 공정에 의한 낮은 제조 비용, 경량 및 플렉서블한 기관과의 상용성이 포함된다. 중합체 물질에 관해서, 소분자는 배치 대 배치 편차, 넓은 분자량 분포, 말단기 오염 및 어려운 정제 방법에 구애받지 않는다. 게다가, 소분자는 추측컨대 보다 나은 분자 배열의 결과로서 그의 중합체 유사체에 비해 더 높은 정공 이동도 및 전자 이동도를 나타낼 수 있다.

[0007] 본 발명의 과제는 향상된 PCE, 높은 전계 효과 이동도 (전하 캐리어 이동도), 높은 온/오프 전류비 및 낮은 역치 전압을 갖는 소분자의 동정이었다. 높은 온/오프 전류비는 특히 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)에 유용하다.

[0008] 본 발명에 따라, 놀랍게도 디케토피롤로피롤 부류의 특정 소분자가 태양 전지에서 매우 높은 PCE를 나타낸다는 것이 밝혀졌다. 일부 화합물은 4 %를 초과하는 PCE를 나타낸다! 상기 값은 종래의 임의의 소분자에 대해 보고된 바 없다! 이들 효율이 심지어 최적화된 바가 없다는 것을 유념해야 한다. 최적화는 다양한 방식으로, 예를 들어 공여체-수용체 비를, 예컨대 70:30 (중량비)으로 변화시키거나, 또는 애노드를 산화니켈의 매우 얇고 (5 내지 10 나노미터 두께) 매끄러운 층으로 코팅함으로써 달성될 수 있다.

[0009] 본 발명은 특히 하기 화학식 I의 디케토피롤로피롤 유도체에 관한 것이다.

[0010] <화학식 I>



[0011]

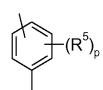
[0012] 상기 식에서,

[0013] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기이고,

[0014] a 및 d는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

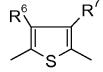
[0015] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 하기 화학식 II 또는 IV의 2가 기이고,

[0016] <화학식 II>



[0017]

[0018] <화학식 IV>



[0019]

[0020]

(상기 식에서,

[0021]

 $R^6$  및  $R^7$ 은 하기 정의된 바와 같고,

[0022]

 $p$ 는 0, 1 또는 2를 나타내고,

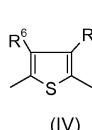
[0023]

 $R^5$ 는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기이거나, 또는 2개의 인접한 기  $R^5$ 는 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기  $R^5$ 는 서로 다를 수 있음)

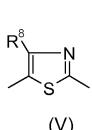
[0024]

b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

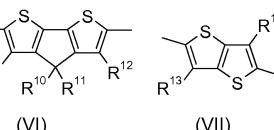
[0025]

 $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$  및  $Ar^6$ 은 서로 독립적으로 하기 화학식 IV 내지 X, 및 L 중 하나의 2가 기이고,

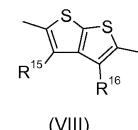
(IV)



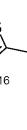
(V)



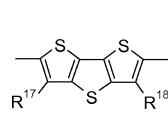
(VI)



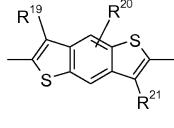
(VII)



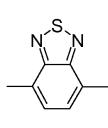
(VIII)



(IX)



(X)



(L)

[0026]

(상기 식에서,

[0028]

 $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는 헤테로아릴이거나, 또는

[0029]

 $R^6$  및  $R^7$ 은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

[0030]

 $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{18}$ 알킬,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴, 헤테로아릴이거나, 또는

[0031]

 $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 함께 옥소를 나타내거나, 또는

[0032]

a) 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

[0033]

b)  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시 또는  $C_2$ - $C_{18}$ 알킬렌디옥시 (이들 내의, 산소에 인접하지 않은 탄소 원자는 산소로 대체될 수 있음), 또는

[0034]

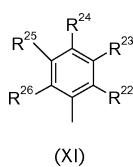
c)  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬, 헤�테로아릴,  $C_3$ - $C_{12}$ 시클로알킬 또는  $C_4$ - $C_{12}$ 시클로알킬-알킬

[0035]

로 치환 또는 비치환된 5 또는 6원 고리를 형성함)

[0036]

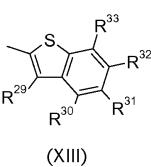
$R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기이다.



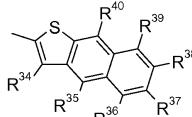
(XI)



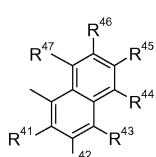
(XII)



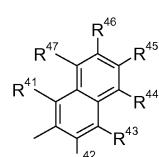
(XIII)



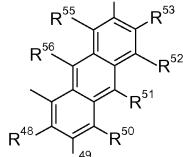
(XIV)



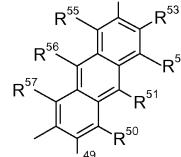
(XV)



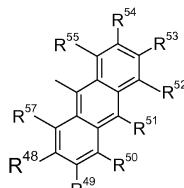
(XVI)



(XVII)



(XVIII)



(XIX)

[0037]

[0038]

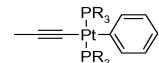
(상기 식에서,

[0039]

$R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로겐, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤�테로방향족-지방족 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내거나, 또는

[0040]

<화학식 III>



[0041]

(상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)

[0043]

서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{57}$ 은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

[0044]

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬, 헤테로아릴, 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기 (여기서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)이거나, 또는

[0045]

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 함께, 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046]

상기 사용된 일반 용어는 하기 의미를 갖는다.

[0047]

예를 들면, 치환기  $R^1$  및  $R^2$ 에 나타낸 바와 같은 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 기는 49개 이하, 예를 들면 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 지방족 탄화수소 기이고, 여기서 자유 원자가는 탄소 원

자로부터 연장된다. 바람직하게는, 치환기  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시한 지방족 기는 7개 이상, 보다 바람직하게는 8개 이상, 보다 더 바람직하게는 10개 이상, 가장 바람직하게는 14개 이상의 탄소 원자를 갖는다. 49개 이하, 예를 들면 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기는 49개 이하, 예를 들면 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지 알킬, 알케닐 또는 알키닐 (alkynyl) (또한 alkynyl로도 씀) 기이다. 7 내지 49개, 특히 8 내지 49개, 예를 들면 7 내지 25개, 특히 8 내지 25개, 바람직하게는 14 내지 25개의 탄소 원자를 갖는, 특히 알킬기와 같은 지방족 탄화수소 기가 바람직하다. 치환기  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시한 바와 같은 바람직한 알킬기의 예로는 2-데실-테트라데실이 있다.

[0048]  $C_1-C_{25}$ 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 3,7-디메틸-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 2-n-부틸-헥실, n-노닐, 데실, 2-헥실-데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 2-데실-데트라데실, 웬타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 및 웬타코실이 있으며, 이들 중 2-데실-테트라데실이  $R^1$  및  $R^2$ 의 의미로서 특히 바람직하다.

[0049]  $C_2-C_{25}$ 알케닐기의 예로는 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데크-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데크-2-에닐 또는 n-옥타데크-4-에닐이 있다.

[0050]  $C_{2-25}$ 알키닐기의 예로는 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜坦-5-일, 2-메틸-3-부탄-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜坦-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜坦-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥坦-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이 있다.

[0051] 지방족 탄화수소 기와 대조적으로, 지방족 기는 임의의 비시클릭 치환기로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 하기 추가로 예시된 바와 같은  $C_1-C_8$ 알콕시 또는  $C_1-C_8$ 알킬티오 기이다. 용어 "지방족 기"는 또한 특정 비-인접한 탄소 원자가 산소로 대체된,  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 과 같은 알킬기를 포함한다. 상기 기는  $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 으로 치환된 메틸로 간주할 수 있다.

[0052] 예를 들면, 치환기  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시한 바와 같은 49개 이하, 예를 들면 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지환족 기는 자유 원자가 고리 탄소 원자로부터 연장되며, 49개 이하, 예를 들면 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 비치환 또는 치환된 지환족 탄화수소 기이다.

[0053] 지환족 탄화수소 기는, 하나 이상의 지방족 및/또는 지환족 탄화수소 기로 치환될 수 있는 시클로알킬 또는 시클로알케닐 기이다.

[0054] 시클로알킬 기는 3개 이상, 바람직하게는 5개 이상의 탄소 원자를 가지며, 전형적으로는  $C_5-C_{12}$ 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 하나 이상의 지방족 및/또는 지환족 탄화수소 기로 치환 또는 비치환될 수 있고/거나 본원에 정의된 바와 같은 폐닐기와 축합될 수 있고/거나 폐닐 기와 축합될 수 있는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 또는 시클로옥틸이다.

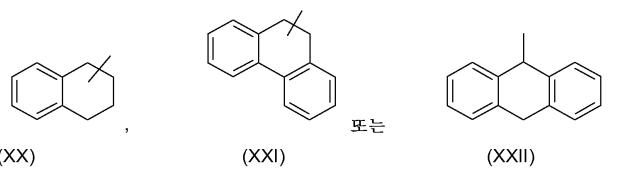
[0055] 지환족-지방족 기는 지환족 기로 치환된 지방족 기이고, 여기서 용어 "지환족" 및 "지방족"은 본원에 주어진 의미를 갖고, 자유 원자가는 지방족 잔기로부터 연장된다. 따라서, 지환족-지방족 기는, 예를 들면 시클로알킬-알킬 기이다.

[0056] 시클로알킬-알킬 기는 시클로알킬 기로 치환된 알킬 기, 예를 들면 시클로헥실-메틸이다.

[0057] "시클로알케닐 기"는 하나 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 지환족 탄화수소 기, 예컨대 시클로펜테닐, 시클로펜타디에닐, 시클로헥세닐 등을 의미하고, 이는 하나 이상의 지방족 및/또는 지환족 탄화수소 기로 치환 또는 비치환될 수 있고/거나 폐닐기와 축합될 수 있다.

[0058] 예를 들면, 시클로알킬 또는 시클로알케닐 기, 특히 시클로헥실 기는  $C_1-C_4$ -알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 폐닐과 1 또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합 시클로헥실기의 예로는, 폐닐 잔기에서  $C_1-C_4$ -알킬로 1 내지 3

회 치환될 수 있는 하기 화학식 XX 내지 XXIV의 기가 있다.



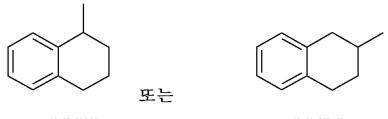
(XX)

(XXI)

표는

(XXII)

,



특허

또는

(XXIV)

치환된  $C_1-C_8$  알칼리오 기이다. 또는  $C_1-C_8$  알킬티오 기이다.

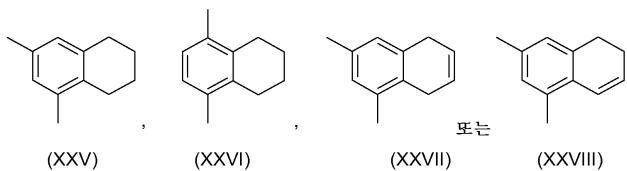
바람직하게는,  $a$  및  $d$ 는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다. 또한, 바람직하게는  $a$  및  $d$ 는 동일한 의미를 갖는다.

25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기인  $R^5$ 는 상기 예시한 바와 같은, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지 알킬, 알케닐 또는 알ки닐 (alkynyl) (또한 alkinyl로도 씀) 기이다.

알킬렌은 2가 알킬, 즉 (1 대신) 2의 자유 원자가를 갖는 알킬, 예를 들면 트리메틸렌 또는 테트라메틸렌이다.

알케닐렌은 2가 알케닐, 즉 (1 대신) 2의 자유 원자가를 갖는 알케닐, 예를 들면  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$  이다.

2개의 인접한 기  $R^5$ 가 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기  $R^5$ 가 서로 다를 수 있는 화학식 II의 2가 기는, 예를 들면 하기 화학식 XXV, XXVI, XXVII 또는 XXVIII의 기이다.



(XXV)

(VI)

표는

6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21로 표시된 C<sub>1</sub>~C<sub>25</sub> 알코올은 삼기 주어진 의미를 갖는다

예를 들면,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ , 및  $R^{21}$  내지  $R^{26}$ 으로 표시된  $C_1-C_{18}$ 알콕시는, 예컨대 메톡시, 에톡시,  $n$ -프로포록시, 이소프로포록시,  $n$ -부톡시,  $sec$ -부톡시, 이소부톡시,  $tert$ -부톡시,  $n$ -펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로포록시,  $n$ -헥속시,  $n$ -헵톡시,  $n$ -옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시, 2-에틸헥속시,  $n$ -노녹시, 태콕시, 운데콕시, 도데콕시, 트리데콕시, 테트라데콕시, 펜타데콕시, 헥사데콕시, 헵타데콕시 및 옥타데콕시, 바람직하게는  $C_1-C_4$ 알콕시이다.

용어 "알킬티오 기"는 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자로 대체된 것을 제외하고는 알콕시 기와 동일한 기를 의미한다.

예를 들면,  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시된 방향족 기는 바람직하게는  $C_6-C_{24}$ 아릴이다.

예를 들면,  $R^1, R^2, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{12}, R^{13}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$  및  $R^{21}$ 로 표시된  $C_6-C_{24}$ 아릴은, 예컨대 치환된 또는 바람직하게는 비치환된 폐닐, 인데닐, 아줄레닐, 나프틸, 바이페닐, as-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 폐난트릴, 플루오란데닐, 트리펜데닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페릴레닐, 펜타페닐, 핵사세닐, 피레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 폐닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3- 또는 4-바이페닐, 9-페nit릴, 2- 또는 9-플루오레닐, 3- 또는 4-바이페닐이고, 이들은 모두, 예를 들면 일킬 또는 알콕시로 치환 또는

비치환 될 수 있다.

예를 들면,  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시된 방향족-지방족 기는 방향족 기로 치환된 지방족 기 (여기서, 용어 "방향족" 및 "지방족"은 본원에 정의된 바와 같음), 예를 들면 3-페닐-프로필과 같은 아르알킬 기이다.

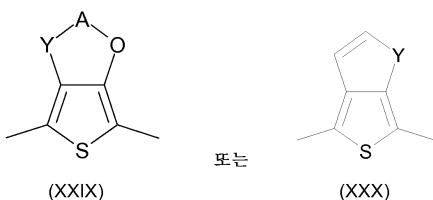
예를 들면,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{27}$  또는  $R^{28}$ 로 표시된  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬은, 예를 들면 벤질, 2-벤질-2-프로필,  $\beta$ -페닐-에틸,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질, 3-페닐-프로필,  $\omega$ -페닐-부틸,  $\omega$ ,  $\omega$ -디메틸- $\omega$ -페닐-부틸,  $\omega$ -페닐-도데실,  $\omega$ -페닐-옥타데실,  $\omega$ -페닐-에이코실 및  $\omega$ -페닐-도코실과 같은 페닐-알킬이고, 여기서 페닐 잔기는, 예를 들면 알킬, 알콕시 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환될 수 있다.  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{27}$  또는  $R^{28}$ 로 표시된  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬에 대한 바람직한 의미는, 예를 들면 3-페닐-프로필이다.

예를 들면  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시된, 49개 이하, 바람직하게는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로방향족 기는 하기 정의된 바와 같은 헤테로아릴 기이나, 49개 초과, 바람직하게는 25개 초과의 탄소 원자를 갖지 않는다.

예를 들면, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>로 표시된 헤테로아릴은, 예를 들면 C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub> 헤테로아릴, 즉 예를 들면 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계 (여기서, 질소, 산소 또는 황이 가능한 헤테로 원자임)이고, 통상적으로 6개 이상의 공액 π-전자를 갖는 원자수가 5 내지 30개인 (탄소와 헤테로 원자 모두 포함) 불포화 헤테로시클릭 기, 예컨대 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리딜, 바이피리딜, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤즈옥사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이고, 이는, 예를 들면 알킬로 치환 또는 비치환될 수 있다.

예를 들면  $R^1$  및  $R^2$ 로 표시된 49개 이하, 바람직하게는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로방향족-지방족 기는 헤�테로방향족 기로 치환된 지방족 기이고, 여기서 용어 "지방족" 및 "헤테로방향족"은, 총 탄소 원자의 수 (49개, 바람직하게는 25개를 초과하지 않아야 함)를 제외하고는 본원에 정의된 바와 같고, 자유 원자가는 지방족 잔기로부터 연장되며, 그 예에는 헤테로아릴-메틸이 있다.

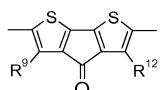
$R^6$  및  $R^7$ 이 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는 화학식 IV의 2가기는, 예를 들면 하기 화학식 XXIX 또는 XXX의 기이다.



상기 식에서, A는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지 알킬렌, 바람직하게는 하나 이상의 알킬 기로 치환될 수 있는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고, Y는 산소 또는 황을 나타낸다. 예를 들면, 화학식  $-Y-A-0-$ 의 2가기는  $-0-CH_2-CH_2-0-$  또는  $-0-CH_2-CH_2-CH_2-0-$ 를 나타낸다.

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 함께 옥소를 나타내는 화학식 VI의 2가기는 하기 화학식 XXXI의 기이다.

### 〈화학식 XXXI〉



산소에 의한 핵은 탄소 원자가 산소로 대체될 수 있는  $C_1-C_2$  결합을 예를 들면 화학식  $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-$

$0-\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ ,  $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{CH}_3$  (여기서,  $n = 1$  내지 10),  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$  및  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  중 하나의 기이다.

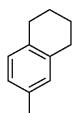
[0085] 산소에 인접하지 않은 탄소 원자가 산소로 대체될 수 있는  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ 알킬렌디옥시는, 예를 들면 화학식  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 기이다.

[0086] 화학식 XI의 기의 치환기  $\text{R}^{22}$  내지  $\text{R}^{26}$ 으로서, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기는 상기 정의된 의미를 갖는다. 화학식 XI의 바람직한 기는 4-바이페닐 기이고, 이는 상기 용어의 범주 내에서 치환 또는 비치환될 수 있다.

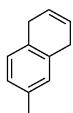
[0087] 알케닐옥시에 대한 예에는, 예를 들면 3-부테닐옥시가 있다.

[0088] 할로겐은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이다.

[0089] 서로 인접한 2개의 기  $\text{R}^{22}$  내지  $\text{R}^{26}$ 이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써, 고리를 형성하는 화학식 XI의 기는, 예를 들면 하기 화학식 XXXII 또는 XXXIII의 기이다.



(XXXII)



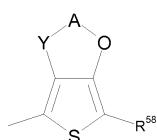
(XXXIII)

[0090]

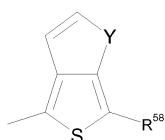
상기 화학식 XXXII의 기에서  $\text{R}^{23}$  및  $\text{R}^{24}$ 는 함께 1,4-부틸렌을 나타내고, 상기 화학식 XXXIII의 기에서  $\text{R}^{23}$  및  $\text{R}^{24}$ 는 함께 1,4-부트-2-엔-일렌을 나타낸다.

[0092]

$\text{R}^{27}$  및  $\text{R}^{28}$ 이 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는 화학식 XII의 기는, 예를 들면 하기 화학식 XXXIV 또는 XXXV의 기이다.



(XXXIV)



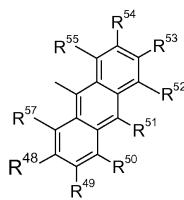
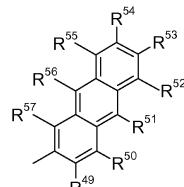
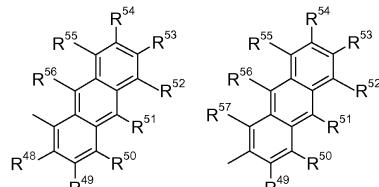
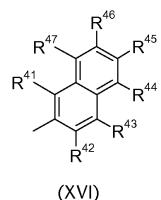
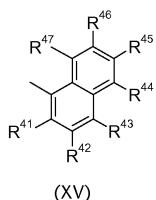
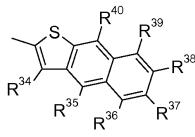
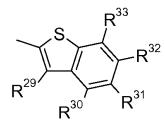
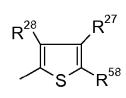
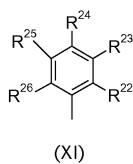
(XXXV)

[0093]

상기 식에서, A는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지 알킬렌, 바람직하게는 하나 이상의 알킬기로 치환될 수 있는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고, Y는 산소 또는 황을 나타낸다. 예를 들면, 화학식  $-\text{Y}-\text{A}-\text{O}-$ 의 2가 기는  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  또는  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 를 나타낸다.

[0095]

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족, 지환족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기이고,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

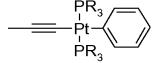


[0096]

상기 식에서,  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내거나, 또는

[0098]

<화학식 III>



[0099]

(상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)

[0100]

서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{57}$ 은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

[0102]

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1-C_{25}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시,  $C_6-C_{24}$ 아릴,  $C_7-C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기 (여기서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)이거나, 또는  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 함께, 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 나머지 치환기는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0103]

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 또는 지환족-지방족 탄화수소 기이고,

[0104]

a 및 d가 0을 나타내고,

[0105]

b, c, e 및 f가 1을 나타내고,

[0106]

$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$  및  $Ar^6$ 이 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

[0107]

<화학식 IV>

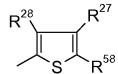


[0108]

[0109] (상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬임)

[0110]  $R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XII의 기인

[0111] <화학식 XII>



[0112] (상기 식에서,

[0113]  $R^{58}$ 이 수소, 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고,

[0114]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬임)

[0115] 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

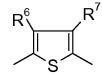
[0116]  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 지환족 또는 지환족-지방족 탄화수소 기이고,

[0117] a 및 d가 0을 나타내고,

[0118] b, c, e 및 f가 1을 나타내고,

[0119]  $Ar^2$  및  $Ar^5$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

[0120] <화학식 IV>

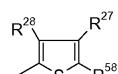


[0121] (상기 식에서,  $R^6$  및  $R^7$  중 하나가  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타내고,  $R^6$  및  $R^7$  중 다른 하나가 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타냄)

[0122]  $Ar^3$  및  $Ar^6$ 이 화학식 IV의 2가 기 (각각의  $R^6$  및  $R^7$ 이 수소를 나타냄)이고,

[0123]  $R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 XII의 기인

[0124] <화학식 XII>



[0125] (상기 식에서,

[0126]  $R^{58}$ 이 수소, 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소기를 나타내고,

[0127]  $R^{27}$  및  $R^{28}$  중 하나가  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타내고,  $R^{27}$  및  $R^{28}$  중 다른 하나가 수소 또는  $C_1-C_{25}$ 알킬을 나타냄)

[0128] 화학식 I의 화합물이 보다 특히 바람직하다.

[0129]  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이고,

[0130] a 및 d가 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이고,

[0131]  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

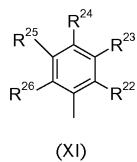
[0135] &lt;화학식 IV&gt;

[0136] [0137] (상기 식에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬임)

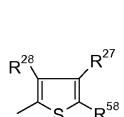
[0138] b, c, e 및 f가 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0139] Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup> 및 Ar<sup>6</sup>이 서로 독립적으로 하기 화학식 IV의 2가 기이고,

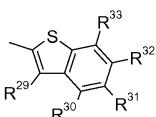
[0140] &lt;화학식 IV&gt;

[0141] [0142] (상기 식에서, R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>이 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬임)[0143] R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIII, XV, XVI 및 XIX 중 하나의 기인

(XI)



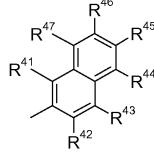
(XII)



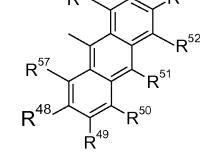
(XIII)



(XV)



(XVI)

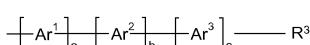


(XIX)

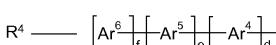
[0144] [0145] (상기 식에서,

[0146] R<sup>22</sup> 내지 R<sup>26</sup>, R<sup>29</sup> 내지 R<sup>33</sup>, R<sup>41</sup> 내지 R<sup>55</sup>, R<sup>57</sup> 및 R<sup>58</sup>이 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시, 아릴, 또는 할로겐을 나타내거나, 또는[0147] 서로 인접한 2개의 기 R<sup>22</sup> 내지 R<sup>26</sup>이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,[0148] R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>이 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬이거나, 또는[0149] R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>이 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

[0150] 화학식 I의 화합물이 매우 바람직하다.

[0151] 특히, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>가 동일한 의미를 갖고, 하기 화학식 XLV 및 XLVI의 측쇄가 서로 동일한, 상기 언급한 화학식 I의 화합물이 매우 바람직하다.

(XLV)



(XLVI)

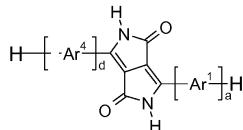
[0152] [0153] 실시예에 기재된 화학식 I의 화합물, 특히 화학식 13, 22, 23, 24, 25, 26, 32, 38, 44, 45, 50, 55, 56, 58,

59, 60, 61, 63, 64, 70, 74, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 및 89를 갖는 화합물로부터 선택된 화학식 I의 화합물 (각각 실시예에 도시되어 있음)이 가장 바람직하다.

[0154] 화학식 I의 화합물은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

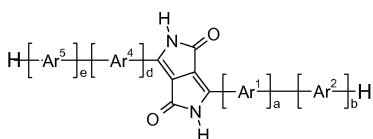
[0155] 가능한 제조 경로는 하기 화학식 XXXIV의 화합물 또는 하기 화학식 XXXV의 화합물로부터 출발한다.

[0156] <화학식 XXXIV>



[0157] [0158] 상기 식에서, a 및 d는 1을 나타내고, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0159] <화학식 XXXV>



[0160] [0161] 상기 식에서, a 및 d는 0을 나타내고, b 및 e는 1을 나타내고, Ar<sup>2</sup> 및 Ar<sup>5</sup>는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0162] 상기 화학식 XXXIV 및 XXXV의 출발 화합물은, 1몰의 디숙시네이트, 예컨대 디메틸 숙시네이트를 1몰의 하기 화학식 XXXVI 또는 XXXVII의 니트릴, 및 1몰의 하기 화학식 XXXVIII 또는 XXXIX의 니트릴과 (강염기의 존재 하에) 반응시킴으로써 US 특허 4,579,949에 기재된 바와 같이 수득할 수 있다.

[0163] <화학식 XXXVI>

[0164] H-Ar<sup>1</sup>-CN

[0165] <화학식 XXXVII>

[0166] H-Ar<sup>4</sup>-CN

[0167] <화학식 XXXVIII>

[0168] H-Ar<sup>2</sup>-CN

[0169] <화학식 XXXIX>

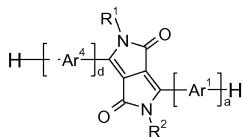
[0170] H-Ar<sup>5</sup>-CN

[0171] 별법으로, 상기 화학식 XXXIV 및 XXXV의 출발 화합물은 니트릴을 적합한 에스테르, 예컨대 피롤리논-3-카르복실 에스테르 유도체와 반응시킴으로써 US 특허 4,659,775에 기재된 바와 같이 수득할 수 있다.

[0172] 후속으로, 이에 따라 수득한 화학식 XXXIV의 화합물, 또는 이에 따라 수득한 화학식 XXXV의 화합물은, 예를 들면 적합한 용매, 예컨대 N-메틸-피롤리돈 중에서 적합한 염기, 예컨대 탄산칼륨의 존재하에 화학식 R<sup>1</sup>-Br 또는 R<sup>2</sup>-Br의 브롬화물과 반응시킴으로써 기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>의 도입을 위해 N-알킬화된다. 반응은 약 실온 내지 약 180 °C의 온도, 바람직하게는 약 100 °C 내지 약 170 °C, 예를 들면 140 °C에서 수행된다.

[0173] 후속으로, 이에 따라 수득한 하기 화학식 XL의 화합물, 또는 이에 따라 수득한 하기 화학식 XLI의 화합물을 적합한 브롬화제, 예컨대 N-브로모-숙신이미드와 반응시켜, 각각 하기 화학식 XLII 및 XLIII의 화합물을 수득한다.

[0174] &lt;화학식 XL&gt;

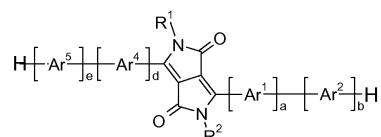


[0175] 상기 식에서,

[0177] a 및 d는 1을 나타내고,

[0178] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0179] &lt;화학식 XLI&gt;



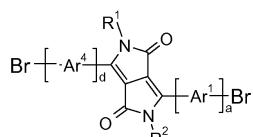
[0180] 상기 식에서,

[0182] a 및 d는 0을 나타내고,

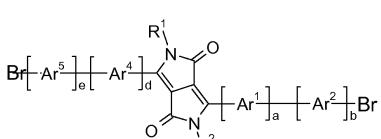
[0183] b 및 e는 1을 나타내고,

[0184] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Ar<sup>2</sup> 및 Ar<sup>5</sup>는 상기 주어진 의미를 갖는다.

[0185] &lt;화학식 XLII&gt;



[0186] &lt;화학식 XLIII&gt;



[0189] 브롬화는 적합한 용매, 예컨대 클로로포름 중에서 2당량의 N-브로모-숙신이미드를 사용하여 -30 °C 내지 +50 °C의 온도, 바람직하게는 -10 °C 내지 실온, 예를 들면 0 °C에서 수행된다.

[0190] 후속으로, 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물은, 추가의 기 Ar<sup>1</sup>-H, Ar<sup>4</sup>-H, Ar<sup>2</sup>-H, Ar<sup>5</sup>-H, Ar<sup>3</sup>-R<sup>3</sup> 및 Ar<sup>6</sup>-R<sup>4</sup>를 단계적으로 첨가함으로써 "축쇄-연장"될 수 있다. 이들 기의 단계적 첨가는, 예를 들면 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물을 하기 화학식 XLIV의 적합한 주식 화합물과 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

[0191] &lt;화학식 XLIV&gt;

[0192] (R<sup>59</sup>)<sub>3</sub>Sn-Ar<sup>1-6</sup>[0193] 상기 식에서, R<sup>59</sup>는 C<sub>1-7</sub>알킬, 예컨대 부틸을 나타내고, Ar<sup>1-6</sup>은 각각 Ar<sup>1</sup>-H, Ar<sup>4</sup>-H, Ar<sup>2</sup>-H, Ar<sup>5</sup>-H, Ar<sup>3</sup>-R<sup>3</sup> 또는 Ar<sup>6</sup>-R<sup>4</sup>를 나타낸다.[0194] 반응은 적합한 용매, 예를 들면 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 적합한 팔라듐 촉매, 예컨대 Pd(P[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>3</sub>)<sub>4</sub>의 존재하에 약 50 °C 내지 180 °C의 온도에서, 예를 들면 환류하에, 특히 무수 용매의 사용을 비

롯한 불활성 조건하에 수행된다. 냉각된 후, 반응 혼합물은, 예를 들면 여과되고 (예컨대, 이중층 실리카겔/하이플로 (Hyflo, 등록상표) 상에서), 농축될 수 있으며, 예를 들면 메탄올의 첨가에 의해 원하는 화합물이 침전될 수 있다.

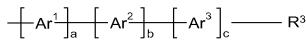
[0195] 또한, 추가의 티에닐 잔기를 갖는 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물의 "측쇄-연장"은, 예를 들면 테트라히드로 푸란 중 2-티에닐보론산 피나콜 에스테르,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3[\text{트리스(디벤질리덴아세톤)-디-팔라듐}]$  및 트리-tert-부틸-포스포늄-테트라플루오로보레이트의 혼합물과 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

[0196] 2-티에닐보론산 피나콜 에스테르는, 예를 들면 n-부틸-리튬 및 디이소프로필아민으로부터 제조한 혼합물에 치환 또는 비치환된 티오펜을 첨가함으로써, 그리고 이에 따라 수득한 혼합물에 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 첨가함으로써 수득할 수 있다.

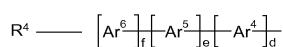
[0197] 유사하게, 추가의 페닐 또는 바이페닐 잔기를 갖는 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물의 "측쇄-연장"을 페닐-보론산 피나콜 에스테르 또는 바이페닐-보론산 피나콜 에스테르를 사용하여 달성할 수 있다.

[0198] 별법으로, 하기 화학식 XLV 및 XLVI의 측쇄가 서로 동일한 화학식 I의 화합물의 제조를 위해, 먼저 완전한 측쇄를 제조한 후 하기 화학식 XLVII의 니트릴을 적합한 디숙시네이트, 예컨대 디-tert-아밀 숙시네이트와 반응시킬 수 있다. 예를 들면, 염화철(III) ( $\text{FeCl}_3$ ), 나트륨 및 tert-아밀알코올의 혼합물을 60 내지 160 °C, 예컨대 110 °C로 가열한 후, 화학식 XLVII의 니트릴과 디-tert-아밀 숙시네이트의 혼합물을 적가할 수 있다. 반응이 완료될 때까지, 예를 들면 110 °C에서 약 19시간 동안 반응 혼합물을 교반한 후, 반응 혼합물을 물-메탄올 혼합물에 끓는다.

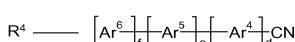
[0199] <화학식 XLV>



[0200] <화학식 XLVI>

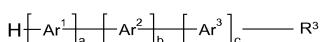


[0201] <화학식 XLVII>

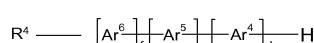


[0202] 완전한 측쇄를 함유하는 하기 화학식 XLVa 및 XLVIa의 화합물은, 예를 들면 먼저 화학식  $\text{Br}-\text{Ar}^1$  등의 브로모 유도체를 디에틸 에테르 중 마그네슘과 반응시킨 후, 이에 따라 수득한 그리냐르 (Grignard) 용액을 디에틸 에테르 중  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  및 화학식  $\text{Br}-\text{Ar}^2$  또는  $\text{Br}-\text{Ar}^2\text{T}-\text{Br}$ 의 모노- 또는 바람직한 경우 디브로모 화합물의 용액에 첨가함으로써 각각 제조할 수 있다.

[0203] <화학식 XLVa>

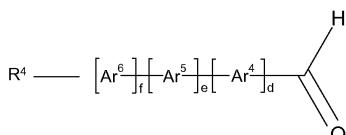


[0204] <화학식 XLVIa>



[0205] 예를 들면, 화학식 XLVIa의 화합물의 화학식 XLVII의 니트릴로의 전환은, 예컨대 톨루엔 중 화학식 XLVIa의 화합물의 용액을, 트리플산 무수물을 예컨대 톨루엔 중 N-포르밀메틸아닐린의 용액에 첨가하여 수득한 반응 혼합물에 첨가하고, 수득한 하기 화학식 XLVIIa의 알데히드를, 예컨대 디메틸 포름아미드 중 히드록실아민 술레이트와 반응시킴으로써 수행할 수 있다.

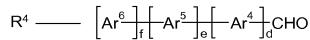
### 〈화학식 XLVIIa〉



이어서, 이에 따라 수득한 화학식 I의 화합물 (여기서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 수소임)은 N-알킬화, 예를 들면 상기 기재된 바와 유사한 N-알킬화에 의해, 또는 디메틸 포름아미드 중 탄산칼륨과 그의 용액을 가열한 후  $R^1$ -Br 또는  $R^2$ -Br을 첨가함으로써, 또는 화학식  $R^1$ -I 또는  $R^2$ -I의 적합한 요오다이드과 반응시킴으로써 화학식 I의 바람직한 최종 생성물 (여기서,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 예를 들면 지방족, 지환족, 지환족-지방족 또는 방향족-지방족 기, 예컨대 특히 탄화수소 기임)로 변환될 수 있다. 예를 들면, N-메틸-페롤리돈 중 화학식 I의 화합물 (여기서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 수소임)의 혼합물을 바람직하게는 냉각하에 (예를 들면, 약 0 °C 내지 10 °C의 온도, 예컨대 약 5 °C로) 적합한 강염기, 예를 들면 적합한 수소화물, 예컨대 알칼리 금속 수소화물, 예컨대 수소화나트륨과 함께 처리한다. 이어서, 화학식  $R^1$ -I 또는  $R^2$ -I의 요오다이드를 첨가한다.

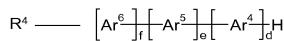
출발 물질로서 사용된 화학식 XLVII의 니트릴은, 예를 들면 상응하는 하기 화학식 XLVIII의 알테히드로부터, 예를 들면 히드록실아민과 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

### <화학식 XLVIII>



상기 화학식 XLVIII의 알데히드는, 예를 들면 하기 화학식 IL의 화합물로부터, 예를 들면 적합한 용매, 예컨대 톨루엔 중 화학식 IL의 화합물의 용액을 적합한 용매, 예컨대 톨루엔 중 N-포르밀메틸아닐린과 트리플산 무수물의 반응 혼합물에 첨가함으로써 제조할 수 있다.

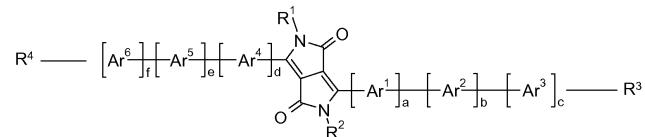
### <화학식 IL>



본 발명은 또한 신규한 출발 물질, 특히  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 또는 둘 다가 수소인 화학식 I의 화합물, 바람직하게는 화학식 I의 최종 생성물이 또한 반도체 장치의 반도체 층으로서 사용될 수 있는 것과 같은 상기 화합물에 관한 것이다.  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 또는 둘 다가 수소이고, 각각의 측체에 2개 또는 3개 이상의 Ar 기를 함유하는 화학식 I의 이들 출발 물질이 바람직하다.

화학식 I의 화합물은 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타내며, 반도체 장치의 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 반도체 유효 수단으로서 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 반도체 장치, 특히 반도체 유효 수단으로서 하기에 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물 (단,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$  및  $R^{58}$  중 하나 이상은 수소가 아님)을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.

## <화학식 I>



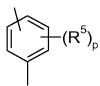
### 상기 식에서

$R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로 7 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 지방족 기, 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지화족, 지화족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤�테로방향족-지방족 기이고.

[0226] a 및 d는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,

[0227] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 하기 화학식 II 또는 IV의 2가 기이고,

[0228] <화학식 II>



[0229]

[0230] <화학식 IV>



[0231]

[0232] (상기 식에서,

[0233] R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 하기 정의된 바와 같고,

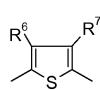
[0234] p는 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0235] R<sup>5</sup>는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기이거나, 또는 2개의 인접한 기 R<sup>5</sup>는 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기 R<sup>5</sup>는 서로 다를 수 있음)

[0236] b 및 e는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0237] c 및 f는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0238] Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup> 및 Ar<sup>6</sup>은 서로 독립적으로 하기 화학식 IV 내지 X, 및 L 중 하나의 2가 기이고,



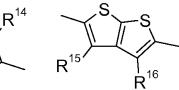
(IV)



(V)



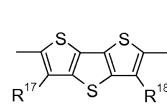
(VI)



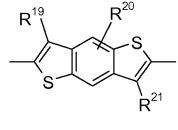
(VII)



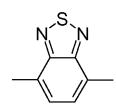
(VIII)



(IX)



(X)



(L)

[0239]

[0240] (상기 식에서,

[0241] R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 헤테로아릴이거나, 또는

[0242] R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

[0243] R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, 헤테로아릴이거나, 또는

[0244] R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 함께 옥소를 나타내거나, 또는

[0245] a) 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

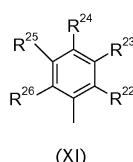
[0246] b) C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>알킬렌디옥시 (이들 내의, 산소에 인접하지 않은 탄소 원자는 산소로 대체될 수

있음), 또는

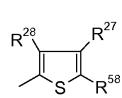
- [0247] c)  $C_6-C_{24}$ 아릴,  $C_7-C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴,  $C_3-C_{12}$ 시클로알킬 또는  $C_4-C_{12}$ 시클로알킬-알킬

[0248] 로 치환 또는 비치환된 5 또는 6원 고리를 형성함)

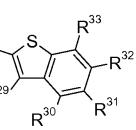
[0249]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기이다.



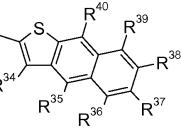
(xi)



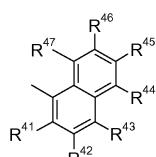
(XII)



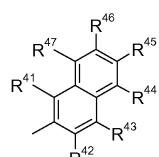
XIII)



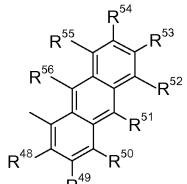
(XIV)



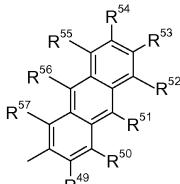
(XV)



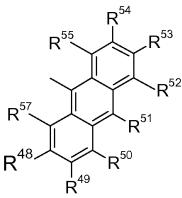
(XVI)



(XVII)



(XVIII)

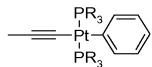


(XIX)

- [0251] (상기 식에서,

[0252]  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내거나, 또는

[0253] <화학식 III>



- [0255] (상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)

[0256] 서로 인접한 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ , 및  $R^{29}$  내지  $R^{57}$ 은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

[0257]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴, 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기 (여기서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타냄)이거나, 또는

[0258]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 함께, 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 결합될 수 있고, 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄)

[0259] 본 발명은 특히 반도체 유효 수단으로서 화학식 3, 16, 53, 67, 68, 69, 71 및 77을 갖는 화합물 (각각 실시예에 도시되어 있음)로부터 선택된 실시예에 기재된 화학식 I의 화합물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.

[0260] 바람직하게는, 본 발명은 반도체 유효 수단으로서 화학식 13, 22, 23, 24, 25, 26, 32, 38, 44, 45, 50, 55,

56, 58, 59, 60, 61, 63, 64, 70, 74, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 및 89를 갖는 화합물 (각각 실시예에 도시되어 있음)로부터 선택된 화학식 I의 화합물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.

[0261] 바람직하게는, 상기 반도체 장치는 다이오드, 포토다이오드, 센서, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 또는 태양 전지, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지가 내장된 장치이다. 수많은 유형의 반도체 장치가 존재한다. 모두에 대해 통상적인 것은 하나 이상의 반도체 물질이 존재한다는 것이다. 반도체 장치는, 예를 들면 문헌 [S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 의해 기재되어 있다. 이러한 장치에는 정류기, 트랜지스터 (p-n-p, n-p-n을 비롯한 다양한 유형의 트랜지스터, 및 박막 트랜지스터), 발광 반도체 장치 (예를 들면, 디스플레이 응용장치에서의 유기 발광 다이오드 또는, 예를 들면 액정 디스플레이에서의 백라이트), 광전도체, 전류 제한기, 태양 전지, 서미스터, p-n 접합, 전계-효과 다이오드, 소트키 (Schottky) 다이오드 등이 포함된다. 각각의 반도체 장치에서, 반도체 물질은 하나 이상의 금속 및/또는 절연체와 조합되어 장치를 형성한다. 반도체 장치는 공지된 방법, 예컨대 문헌 [Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)]에 기재되어 있는 방법에 의해 제조 또는 제작할 수 있다. 특히, 유기 전자 성분은 문헌 [D.R. Gamota et al. in Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0262] 특히 유용한 유형의 트랜지스터 장치인 박막 트랜지스터 (TFT)는 일반적으로 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극 및 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하고, 소스 전극 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다 (예를 들면, 문헌 [S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981)] 참조). 이를 구성 요소는 다양한 구성으로 조립될 수 있다. 보다 구체적으로는, 유기 박막 트랜지스터 (OTFT)는 유기 반도체 층을 갖는다.

[0263] 전형적으로는, 기판은 제조, 시험 및/또는 사용 중에 OTFT를 지지한다. 임의로, 기판은 OTFT에 대해 전기적 기능을 제공할 수 있다. 유용한 기판 물질에는 유기 및 무기 물질이 포함된다. 예를 들면, 기판은 각종 적절한 형태의 규소를 포함하는 규소 물질, 무기 유리, 세라믹 호일, 중합체 물질 [예를 들면, 아크릴산, 폴리에스테르, 에폭시드, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리이미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌) (종종 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK로서 지칭됨), 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈렌디카르복실레이트) (PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET), 폴리(페닐렌 슬파이드) (PPS)], 충전된 중합체 물질 (예컨대, 섬유-강화된 플라스틱 (FRP)) 및 코팅된 금속성 호일을 포함할 수 있다.

[0264] 게이트 전극은 유용한 전도성 물질일 수 있다. 예를 들면, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 금속, 예컨대 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티타늄을 포함할 수 있다. 전도성 산화물, 예를 들어 산화인듐주석 (ITO), 또는 임의로 중합체 바인더를 함유하며 카본 블랙/흑연 또는 콜로이드성 은 분산체로 이루어진 전도성 잉크/페이지트가 또한 사용될 수 있다. 전도성 중합체, 예를 들면 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜)/폴리(스티렌 설포네이트) (PEDOT:PSS)가 또한 사용될 수 있다. 또한, 이들 물질의 합금, 조합물 및 다층이 유용할 수 있다. 일부 OTFT에서, 동일한 물질은 게이트 전극 기능을 제공할 수 있고, 또한 기판의 지지체 기능을 제공할 수 있다. 예를 들면, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 기능하고 OTFT를 지지할 수 있다.

[0265] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 상에 제공된다. 이 게이트 유전체는 OTFT 장치의 균형으로부터 게이트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체로 유용한 물질은, 예를 들어 무기 전기 절연체를 포함할 수 있다.

[0266] 게이트 유전체 (절연체)는 옥사이드, 니트라이드의 물질일 수 있거나, 이는 강유전성 절연체 계열 (예를 들면, 유기 물질, 예컨대 폴리(비닐리덴 플루오라이드/트리플루오로에틸렌 또는 폴리(m-자일릴렌 아디파미드))로부터 선택된 물질일 수 있거나, 또는 이는, 예를 들면 문헌 [J. Veres et al. Chem. Mat. 2004, 16, 4543] 또는 [A. Facchetti et al. Adv. Mat. 2005, 17, 1705]에 기재된 바와 같은 유기 중합체 절연체 (예를 들면, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리이미드, 벤조사이클로부텐(BCB), 파릴렌, 폴리비닐알코올, 폴리비닐페놀(PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체로 유용한 물질의 구체적인 예에는  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT),  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $BaMgF_4$ ,  $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (BZT)를 비롯한 (이들로 한정되지는 않음), 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈, 산화티타늄, 질화규소, 티탄산바륨, 티탄산바륨스트론튬, 티탄산지르콘산바륨, 셀렌화아연 및 황화아연이 포함된다. 또한, 이들 물질의 합

금, 하이브리드 물질 (예를 들면, 폴리실록산, 나노입자 충전된 중합체) 조합물 및 다층이 게이트 유전체로 사용될 수 있다. 유전체 층의 두께는, 예를 들면 약 10 내지 1000 nm이고, 보다 구체적인 두께는 약 100 내지 500 nm로, 0.1 내지 100 나노페럿 (nF)의 정전용량을 제공한다.

[0267] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극의 위 또는 아래에 존재할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 유리하게는 반도체 층에 저 저항 옴 접촉을 제공하는 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 유용한 물질에는 게이트 전극용으로 상기한 물질 대부분, 예를 들면 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 기타 전도성 중합체, 그의 합금, 그의 조합물 및 그의 다층이 포함된다. 이들 물질 중의 일부는 당업계에 공지된 바와 같이, n-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하고, 나머지는 p-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하다.

[0268] 박막 전극 (즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 유용한 수단, 예컨대 물리적 기상 증착 (예컨대, 열증착 또는 스퍼터링) 또는 (잉크젯) 인쇄 방법으로 제공될 수 있다. 이들 전극의 패턴화는 공지된 방법, 예를 들면 새도 마스킹 (shadow masking), 부가적 사진식각법, 감쇄 사진식각법, 인쇄, 미세접촉 인쇄 및 패턴 코팅으로 달성될 수 있다.

[0269] 본 발명은 추가로

[0270] 기판 상에 배치된 복수의 전기 전도성 게이트 전극;

[0271] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층;

[0272] 각각의 세트가 각각의 상기 게이트 전극과 정렬되도록 상기 절연체 층 상에 배치된 복수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극;

[0273] 실질적으로 상기 게이트 전극과 겹치는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된 유기 반도체 층 (여기서, 상기 유기 반도체 층은 화학식 I의 화합물을 포함함)

[0274] 을 포함하는 박막 트랜지스터 장치를 제공한다.

[0275] 본 발명은 추가로

[0276] 복수의 전기 전도성 게이트 전극을 기판 상에 증착시키는 단계;

[0277] 게이트 절연체 층을 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 증착시키는 단계;

[0278] 각각의 세트가 각각의 상기 게이트 전극과 정렬되도록 상기 층 상에 복수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극을 증착시키는 단계;

[0279] 화학식 I의 화합물을 포함하는 층이 실질적으로 상기 게이트 전극과 겹치도록 상기 절연체 층 상에 화학식 I의 화합물을 포함하는 층을 증착시켜, 박막 트랜지스터 장치를 제조하는 단계

[0280] 를 포함하는, 박막 트랜지스터 장치의 제조 방법을 제공한다.

[0281] 상기 언급한 화학식 I의 화합물을 포함하는 층은 적어도 다른 물질을 부가적으로 포함할 수 있다. 다른 물질은 또 다른 화학식 I의 화합물, 반도체 중합체, 중합체 바인더, 화학식 I의 화합물과 상이한 유기 소분자, 탄소나노튜브, 폴리렌 유도체, 무기 입자 (양자 도트, 양자 로드, 양자 트리포드,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  등), 전도성 입자 (Au, Ag 등), 및 게이트 유전체용으로 기재된 것과 같은 절연재 (PET, PS 등)일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 상기 언급한 바와 같이, 반도체 층은 또한 하나 이상의 화학식 I의 소분자와 중합체 바인더의 혼합물로 이루어질 수 있다. 중합체 바인더에 대한 화학식 I의 소분자의 비는 5 내지 95 %로 가변적일 수 있다. 바람직하게는, 중합체 바인더는 반결정질 중합체, 예컨대 폴리스티렌 (PS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)이다. 이러한 기술로, 전기 성능의 감소를 피할 수 있다 (WO 2008/001123 A1 참조).

[0282] 이종접합 태양 전지 (별크 이종접합 태양 전지)에 대해, 활성 층은 바람직하게는 1:1 내지 1:3의 중량비의 화학식 I의 화합물과 폴리렌의 혼합물, 예컨대 [60]PCBM (= 6,6-페닐- $C_{61}$ -부티르산 메틸 에스테르) 또는 [70]PCBM을 포함한다. 메타노폴리렌 페닐- $C_{61}$ -부티르산-메틸-에스테르 ([60]PCBM), 즉 1-[3-(메톡시카르보닐)프로필]-1-페닐-[6,6]- $C_{61}$ -3'H-시클로프로파[1,9][5,6]폴리렌- $C_{60}$ -1H-3'-부탄산 3'-페닐 메틸 에스테르는 효과적인 용액 가공

가능한 n-형 유기 반도체이다. 이는 나노-입자, 예컨대  $C_{60}$ 을 함유하는 공액 중합체와 블렌딩된다.

[0283] 임의의 적합한 기판을 사용하여 화학식 I의 화합물의 박막을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 박막을 제조하는데 사용되는 기판은 금속, 규소, 플라스틱, 종이, 코팅지, 직물, 유리 또는 코팅된 유리이다.

[0284] 별법으로, TFT는, 예를 들면 열적으로 증대된 산화물 층으로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 화학식 I의 화합물의 용액 증착에 이어, 소스 전극 및 드레인 전극의 진공 증착 및 패턴화에 의해 제조된다.

[0285] 또다른 접근법에서, TFT는 소스 전극 및 드레인 전극을 열적으로 증대된 산화물로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 증착시킨 다음, 화학식 I의 화합물의 용액 증착으로 박막을 형성시킴으로써 제조된다.

[0286] 게이트 전극은 또한 기판 상의 패턴화 금속 게이트 전극 또는 전도성 물질, 예컨대 전도성 중합체일 수 있고, 이는 이어서 용액 코팅 또는 진공 증착에 의해 패턴화된 게이트 전극 상에 도포되는 절연체로 코팅된다.

[0287] 임의의 적합한 용매를 사용하여 화학식 I의 화합물을 용해시키고/거나 분산시킬 수 있으나, 단 이는 불활성이고, 통상적인 건조 수단 (예를 들면, 열 적용, 감압, 기류 등)으로 기판으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 본 발명의 반도체를 가공하는데 적합한 유기 용매에는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로겐화 (예컨대, 염화 또는 불화)된 탄화수소, 에스테르, 에테르 아미드, 예컨대 클로로포름, 테트라클로로에탄, 테트라하이드로포란, 톨루엔, 테트랄린, 아니솔, 자일렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 한정되지는 않는다. 이어서, 용액 및/또는 분산액을 스판-코팅, 침지-코팅, 스크린 인쇄, 미세접촉 인쇄, 닉터 블레이딩 (doctor blading) 또는 당업계에 공지된 기타 용액 도포 기술과 같은 방법으로 기판 상에 도포하여, 반도체 물질의 박막을 수득한다.

[0288] 용어 "분산액"은 용매에 완전히 용해되지 않는 화학식 I의 화합물을 포함하는 모든 조성물을 포함한다. 분산은 적어도 화학식 I의 화합물, 또는 화학식 I의 화합물을 함유하는 혼합물, 및 용매를 포함하는 조성물을 선택하고 (여기서, 중합체는 실온의 용매 중에서 낮은 용해도를 나타내지만 승온의 용매 중에서 보다 큰 용해도를 나타내며, 승온이 제1 저온으로 강하될 경우에 (교반없이) 조성물은 젤화됨);

[0289] - 승온에서 적어도 화학식 I의 화합물의 일부를 용매에 용해시키고; 조성물의 온도를 승온에서 제1 저온으로 강하시키고; 조성물을 교반하여 임의의 젤화를 파괴하고 (여기서, 조성물의 승온을 제1 저온으로의 강하시키기 전 임의 시간에, 강하와 동시에 또는 강하 후에 교반을 시작함); 조성을 충을 증착시키고 (여기서, 조성물은 승온 보다 낮은 제2 저온임); 충을 적어도 부분적으로 건조시켜 수행될 수 있다.

[0290] 분산액은 또한 (a) 용매, 바인더 수지, 및 임의로 분산제를 포함하는 연속 상 및 (b) 본 발명의 화학식 I의 화합물, 또는 화학식 I의 화합물을 함유하는 혼합물을 포함하는 분산 상으로 구성될 수 있다. 용매 중 화학식 I의 화합물의 용해도 정도는, 예를 들면 0.5 % 내지 약 20 % 용해도, 특히 1 % 내지 약 5 % 용해도로 가변적일 수 있다.

[0291] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000nm 범위이며, 특히 두께는 약 10 내지 약 100 nm 범위이다.

[0292] 화학식 I의 화합물은 반도체 장치의 유기 반도체 층으로서 단독으로 또는 조합물로 사용될 수 있다. 층은 임의의 유용한 수단, 예컨대 기상 증착 및 인쇄 기술에 의해 제공될 수 있다. 유기 용매 중에 충분히 가용성인 화학식 I의 화합물은 (예를 들면, 스판 코팅, 침지 코팅, 잉크젯 인쇄, 그라비어 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 미세접촉 (웨이브)-인쇄, 드롭 또는 구역 캐스팅 (zone casting) 또는 기타 공지된 기술에 의해) 용액 증착 및 패턴화될 수 있다.

[0293] 화학식 I의 화합물은 복수의 OTFT를 포함하는 접적회로 뿐만 아니라, 각종 전자 제품에 사용될 수 있다. 이러한 제품에는, 예를 들면 무선 주파수 식별 (RFID) 태그, 플렉서블 디스플레이용 (예컨대, 퍼스널 컴퓨터, 휴대폰 또는 휴대용 장치에 사용하기 위한) 백플레인 (backplane), 스마트 카드, 기억 장치, 센서 (예컨대, 광-, 이미지-, 바이오-, 화학-, 기계적- 또는 온도 센서), 특히 포토다이오드, 또는 안전 장치 등이 포함된다. 그의 양극성으로 인해, 물질은 또한 유기 발광 트랜지스터 (OLED)에 사용될 수 있다.

[0294] 본 발명은 화학식 I의 화합물을 포함하는 유기 광전지 (PV) 장치 (태양 전지)를 제공한다.

[0295] PV 장치는

[0296] (a) 캐소드 (전극),

[0297] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 할로겐화알칼리, 특히 불화리튬,

[0298] (c) 광활성 층,

[0299] (d) 임의로 평활 층,

[0300] (e) 애노드 (전극),

[0301] (f) 기판

[0302] 의 순서로 포함한다.

[0303] 광활성 층은 화학식 I의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 광활성 층은 전자 공여체로서의 화학식 I의 화합물 및 전자 수용체로서의 수용체 물질, 예컨대 풀러렌, 특히 관능화된 풀러렌 PCBM으로 이루어진다. 상기 언급한 바와 같이, 광활성 층은 또한 중합체 바인더를 함유할 수 있다. 중합체 바인더에 대한 화학식 I의 소분자의 비는 5 내지 95 %로 가변적일 수 있다. 바람직하게는, 중합체 바인더는 반결정질 중합체 예컨대 폴리스티렌 (PS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)이다.

[0304] 본 발명에 유용한 풀러렌은 광범위한 범위의 크기 (분자당 탄소 원자의 수)를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 풀러렌은 베민스터풀러렌 (Buckminsterfullerene) ( $C_{60}$ ) 및 관련 "구형" 풀러렌 뿐만 아니라 탄소 나노튜브를 비롯한 순수한 탄소의 각종 케이지-형 분자를 포함한다. 풀러렌은, 예를 들면  $C_{20}$ ~ $C_{1000}$  범위에서 당업계에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 풀러렌은  $C_{60}$  내지  $C_{96}$ 의 범위로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 풀러렌은  $C_{60}$  또는  $C_{70}$ , 예컨대 [60]PCBM 또는 [70]PCBM이다. 화학적으로 개질된 풀러렌을 사용할 수도 있으나, 단 개질된 풀러렌은 수용체-유형 및 전자 이동 특성을 유지한다. 수용체 물질은 또한 화학식 I의 또 다른 중합체 또는 임의의 반도체 중합체 (단, 중합체는 수용체 유형 및 전자 이동 특성을 유지함), 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 무기 입자 (양자 도트, 양자 로드, 양자 트리포드,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  등)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0305] 전극은 바람직하게는 금속 또는 "금속 대체물"로 구성된다. 본원에서, 용어 "금속"은 기본적으로 순수한 금속, 예를 들면 Mg로 이루어진 물질, 및 또한 2개 이상의 기본적으로 순수한 금속, 예를 들면 Mg 및 Ag로 함께 이루어진 물질로서 Mg:Ag를 나타내는 금속 합금 둘 다를 포함하여 사용된다. 본원에서, 용어 "금속 대체물"은 통상적 정의 내의 금속은 아니지만, 특정의 적절한 용도에 바람직한 금속-유사 특성을 갖는 물질을 지칭한다. 전극 및 전하 이동 층에 통상적으로 사용되는 금속 대체물에는 도핑된 와이드-밴드갭 반도체, 예를 들면 투명한 전도성 산화물, 예컨대 산화인듐주석 (ITO), 산화갈륨인듐주석 (GITO) 및 산화아연인듐주석 (ZITO)이 포함된다. 또 다른 적합한 금속 대체물은 투명한 전도성 중합체 폴리아날린 (PANI) 및 그의 화학적 상대물 또는 PEDOT:PSS이다. 금속 대체물은 추가로 넓은 범위의 비금속성 물질로부터 선택될 수 있고, 여기서 용어 "비금속성"은 넓은 범위의 물질 포함하지만, 단 물질은 그의 화학적으로 조합되지 않은 형태의 금속은 함유하지 않는다. 매우 투명한 비금속성, 저 저항성 캐소드, 또는 고효율성, 저저항성 금속성/비금속성 화합물 캐소드는, 예를 들면 US-B-6,420,031 및 US-B-5,703,436에 개시되어 있다.

[0306] 기판은, 예를 들면 플라스틱 (플렉서블 기판) 또는 유리 기판일 수 있다.

[0307] 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 평활 층은 애노드와 광활성 층 사이에 위치된다. 이러한 평활 층으로 바람직한 물질은 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜 (PEDOT) 또는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌-술포네이트 (PEDOT:PSS)의 필름을 포함한다.

[0308] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 광전지는, 예를 들면 US-B-6,933,436에 기재된 바와 같이, 위에 산화인듐/주석 (ITO)으로 제조된 전극 층이 도포되어 있는 투명한 유리 캐리어를 포함한다. 이 전극 층은 일반적으로 비교적 거친 표면 구조를 가져, 도핑을 통해 전기적으로 전도성이 된 중합체 (통상적으로 PEDOT)로 제조된 평활 층으로 괴복된다. 광활성 층은 층 두께가, 예를 들면 도포 방법에 따라 100 nm 내지 수  $\mu m$ 인 2개의 성분으로 이루어지고, 상기 평활 층 상에 도포된다. 광활성 층은 전자 공여체로서의 화학식 I의 화합물 및 전자 수용체로서의 풀러렌, 특히 관능화된 풀러렌 PCBM으로 제조된다. 이를 두 성분은 용매와 혼합되고, 예를 들면 스픬-코팅 방법, 드롭 캐스팅 방법, 랭뮤어-블로젯 (Langmuir-Blodgett) ("LB") 방법, 잉크젯 인쇄 방법 및 적하 방법으로 평활 층 상에 용액으로서 도포된다. 또한, 스퀴지 또는 인쇄 방법을 이용하여 보다 넓은 표면을 상기 광

활성 층으로 코팅시킬 수 있다. 통상적인 툴루엔 대신에, 분산제, 예컨대 클로로벤젠이 용매로서 바람직하게 사용된다. 이들 방법 중에서, 진공 증착 방법, 스픈-코팅 방법, 잉크젯 인쇄 방법 및 캐스팅 방법이 작동 용이성 및 비용 측면에서 특히 바람직하다.

[0309] 스픈-코팅 방법, 캐스팅 방법 및 잉크젯 인쇄 방법을 이용하여 층을 형성하는 경우, 코팅은 조성물을 적절한 유기 용매, 예컨대 벤젠, 툴루엔, 자일렌, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아닐, 디클로로메탄, 디메틸су폴사이드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 이들의 혼합물 중에 0.01 내지 90 중량 %의 농도로 용해시키거나 분산시킴으로써 제조된 용액 및/또는 분산액을 사용하여 수행할 수 있다.

[0310] 카운터 전극을 도포하기 전에, 전기적으로 절연성이어야 하고 층 두께가, 예를 들면 0.6 nm인 박형 전이 층을 광활성 층에 도포한다. 이러한 예시적 실시양태에서, 상기 전이 층은 할로겐화알칼리, 즉 불화리튬으로 제조되고, 이는 0.2 nm/분의 속도로  $2 \cdot 10^{-6}$  torr의 진공에서 기상 증착된다.

[0311] ITO가 정공 수집 전극으로서 사용되는 경우, 전기 절연성 전이 층 상에 기상 증착된 알루미늄은 전자 수집 전극으로서 이용된다. 전이 층의 전기 절연 특성은, 특히 광활성 층으로부터 전이 층으로의 전이 영역에서 전하 캐리어의 교차를 방해하는 영향이 유효하게 되는 것을 명백하게 방지한다.

[0312] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 층을 다음 층을 증착시키기 전에 플라즈마로 처리할 수 있다. PEDOT:PSS 층을 증착시키기 전에 애노드 물질에 온화한 플라즈마 처리를 적용시키는 것이 특히 유리하다.

[0313] PEDOT:PSS의 대체 물질로서, 문헌 [Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228 (1999)]에 언급된 바와 같은 트리아릴아민 기재의 가교성 정공-수송 물질이 사용될 수 있다. 트리아릴아민 물질 이외에도, 층은 또한 전자 수송을 향상시키기 위한 전자 수용체를 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 US 2004/0004433에 개시되어 있다. 바람직하게는, 전자 수용체 물질은 하나 이상의 유기 용매 중에서 가용성이다. 전형적으로는, 전자 수용체 물질은 트리아릴아민 물질의 0.5 내지 20 중량 % 범위로 존재한다.

[0314] 광전지 (PV) 장치는 또한 태양 스펙트럼을 더욱 흡수하기 위해 서로의 상부에서 처리되는 다수의 접합 태양 전지로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는, 예를 들면 문헌 [App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)] 및 WO 2004/112161에 기재되어 있다.

[0315] 소위 '탠덤형 (tandem) 태양 전지'는

[0316] (a) 캐소드 (전극),

[0317] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 할로겐화알칼리, 특히 불화리튬,

[0318] (c) 광활성 층,

[0319] (d) 임의로 평활 층,

[0320] (e) 중간 전극 (예컨대, Au, Al, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등),

[0321] (f) 임의로 에너지 수준을 맞추기 위한 여분 전극,

[0322] (g) 임의로 전이 층, 예컨대 할로겐화알칼리, 특히 불화리튬,

[0323] (h) 광활성 층,

[0324] (i) 임의로 평활 층,

[0325] (j) 애노드 (전극)

[0326] (k) 기판

[0327] 의 순서로 포함한다.

[0328] PV 장치는 또한, 예를 들면 US 20070079867 및 US 20060013549에 기재된 바와 같은 섬유 상에서 처리될 수도 있다.

[0329] 이들의 탁월한 자기-조직화 특성으로 인해, 화학식 I의 화합물을 포함하는 물질 또는 필름은 또한 예를 들면 US 2003/0021913에 기재된 바와 같이, LCD 또는 OLED 장치에서의 정렬층 내에 또는 정렬층으로서 단독으로 또는 다

른 물질과 함께 사용될 수 있다.

[0330] 하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0331] 약어:

[0332] m.p. 용점

[0333] 기록된 NMR 스펙트럼에서, 하기 약어를 사용하였다.

[0334] d: 이중선

[0335] dd: 이중선의 이중선

[0336] m: 다중선

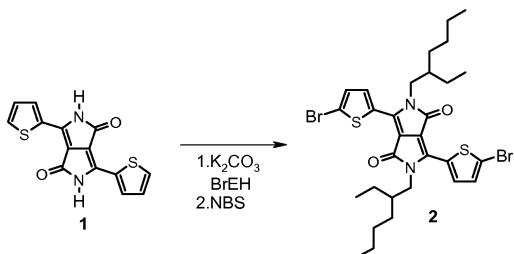
[0337] s: 단일선

[0338] t: 삼중선

[0339] quint: 5중 피크

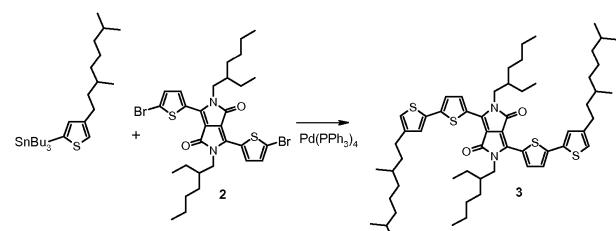
[0340] sext: 6중 피크

#### 실시예 1: 화학식 3의 반도체 화합물의 제조



[0342]

[0343] a) N-메틸-피롤리돈 (NMP) 60 mL 중 화학식 1의 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 4.5 g,  $K_2CO_3$  6.23 g 및 1-브로모-2-에틸-헥실 8.68 g의 용액을 140 °C로 6시간 동안 동안 가열하였다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 이어서, 유기상을 건조시키고, 실리카겔 및 하이플로 (등록상표) (CAS 91053-39-3; 플루카 (Fluka) 56678)의 이중 층 상에서 여과한 후, 이를 농축시켰다. 잔류물을 클로로포름 100 mL 중에 용액시키고, 0 °C로 냉각시키고, 이어서 2 당량의 N-브로모모숙신이미드를 1시간에 걸쳐 일부분씩 첨가하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척하였다. 유기상을 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이어서, 화합물을 실리카겔 컬럼 상에서 정제하여, 자색 분말의 화학식 2의 DPP 유도체 1.90 g을 수득하였다.



[0344]

[0345] b) 무수 툴루엔 30 mL 중 화학식 2의 디브롬화된 DPP 유도체 1.28 g, 상기 도시된 주석 유도체 2.41 g 및  $Pd(PPh_3)_4$  215 mg의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류하였다. 냉각시킨 후, 혼합물을 실리카겔/하이플로 (등록상표)의 이중 층 상에서 여과하고, 농축시키고, 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정하여, 청색 고체의 화학식 3의 DPP 유도체 1.17 g을 수득하였다.

#### 실시예 2: 화학식 3의 반도체 화합물의 도포

[0347] p-Si 게이트가 장착된 기저-게이트 박막 트랜지스터 (TFT) 구조물 (10 cm)을 모든 실험에 사용하였다. 300 nm 두께의 고품질 열적  $SiO_2$  층은 단위 면적당 정전용량  $C_i = 32.6 \text{ nF/cm}^2$ 의 게이트-절연체로서 작용하였다. 소스

전극 및 드레인 전극을 케이트-옥사이드 상에서 직접 사진식각법으로 패턴화했다. 폭  $W=10$  mm 및 다양한 길이  $L=4, 8, 15, 30$   $\mu\text{m}$ 의 채널을 한정하는 골드 소스 드레인 전극을 사용하였다. 유기 반도체를 증착시키기 전에,  $\text{SiO}_2$  표면을  $160$   $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 포화 실란 증기에 노출시킴으로써 헥사디메틸실라잔 (HMDS)으로 유도체화하거나, 또는 기판을 톨루엔 중 옥타데실트리클로로실란 (OTS)의  $0.1$  M 용액으로  $60$   $^\circ\text{C}$ 에서 20분 동안 처리함으로써 유도체화하였다. 이소-프로판을 세정한 후, 기판을 건조시켰다.

[0348] 반도체 박막을, 실시예 1에서 수득한 화학식 3의 DPP 유도체를 톨루엔 중 1 % (w/w) 용액으로 스판-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 사용하기 전에, 용액을  $0.2$   $\mu\text{m}$  필터를 통해 여과하였다. 스판 코팅을 주변 조건 하에  $800$  rpm (분 당 회전수)의 스판 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 장치를  $80$   $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 건조시킨 후, 평가하였다.

[0349] 트랜지스터 성능

[0350] 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히 (Zuerich)) 상에서 측정하였다.

[0351] 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $8.9 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1 \times 10^{-03}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은  $-3.0$  V였다.

#### 방법 A에 따른 전기화학적 측정

[0353] 용액 중에서 순환 전압전류법 (프린스톤 어플라이드 리서치 (Princeton Applied Research)-Versastat II)에 의해 전기화학적 데이터를 얻었다. 실험을 아르곤하에 지지 전해질로서  $0.1$  M 테트라부틸-암모늄 헥사플루오로포스페이트를 함유하는 무수 메틸렌 클로라이드의 포화 용액 중에서 수행하였다. 유사기준 전극으로서 은  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  쌍을 사용하였다. 모든 데이터는 폐로센/폐로세늄 산화환원 쌍을 기준으로 하며, 이는 동일 시스템 내에서의 스캔 후에 측정하였다. 폐로센은 비스( $\text{n}^5$ -시클로펜타디에닐)철이다. 폐로세늄은 폐로센의 산화된 형태이다. 스캔 속도는  $50$  mV/s였다.

[0354] 각각의 샘플에 대해, 내부 표준으로서 사용된 폐로센이  $-4.8$  eV의 HOMO (가장 높은 점유된 분자 궤도) 수준을 갖는다는 가정하에 형식 전위 ( $E_{1/2}$ )를 이용하여 수준을 추정하였다.

[0355] 실시예 1, 즉 화학식 3의 화합물의 결과적 HOMO 수준은 대략  $-5.21$  eV의 HOMO 수준, 각각  $-3.31$  eV의 LUMO (가장 낮은 비점유된 분자 궤도) 수준에 상응하였다.

#### 방법 B에 따른 전기화학적 측정

[0357] 실시예 2 및 하기 실시예에 대해, 방법 A에 대해 상기 기재한 바와 약간 상이한 방법 (특히, 포화 용액 대신 박막)에 따른 순환 전압전류법 (프린스톤 어플라이드 리서치-Versastat II)에 의해 전기화학적 데이터를 얻었다. 실험을 실온에서 아르곤하에 지지 전해질로서  $0.1$  M 테트라부틸-암모늄 테트라플루오로보레이트를 함유하는 무수 아세토니트릴 중에서 드롭-캐스트 박막 상에서 수행하였다. 유사기준 전극으로서 은  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  쌍을 사용하였다. 모든 데이터는 폐로센/폐로세늄 산화환원 쌍을 기준으로 하며, 이는 동일 시스템 내에서의 스캔 후에 측정하였다. 스캔 속도는  $100$  mV/s (초 당 밀리볼트)였다.

[0358] 각각의 샘플에 대해, 내부 표준으로서 사용된 폐로센이  $-5.15$  eV (전자 볼트)의 HOMO 수준을 갖는다는 가정하에 형식 전위 ( $E_{1/2}$ )를 이용하여 수준을 추정하였다.

[0359] 화학식 3의 DPP 유도체의 결과적 수준은 대략  $-5.5$  eV의 HOMO 수준, 각각  $-3.8$  eV의 LUMO 수준에 상응하였다.

[0360] 태양 전지 장치에 [60]PCBM과 블렌딩된 화학식 3의 화합물을 사용하는 관점에서, 또한 박막의 순환 전압전류법에 의해 [60]PCBM의 전기화학적 데이터를 얻었다. [60]PCBM의 결과적 수준은 대략  $-6.0$  eV의 HOMO 수준, 각각  $-4.3$  eV의 LUMO 수준에 상응하였다.

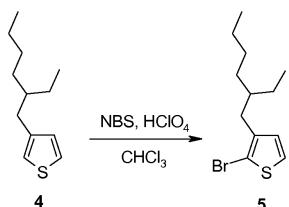
#### 실시예 3: 화학식 3의 반도체 화합물의 광전지 도포

[0362] 패턴화된 ITO (산화인듐주석) 층 ( $65$  nm 두께,  $R_s = 15 \Omega\text{m}$ )을 갖는 유리 기판 ( $0.55$  mm 두께)을 광전지 제조를 위한 주성분으로서 사용하였다. 정공 주입 및 평활 층 (PEDOT:PSS 베이트론 (Baytron) P, 바이엘 아게 (Bayer AG))을  $1500$  rpm의 회전 속도에서 1분 동안 스판 코팅에 의해 패턴화된 ITO 층 상에 도포한 후,  $4000$  rpm으로 가속화하였다. 화학식 3의 화합물  $10$  mg을 [60]PCBM 폴리렌  $10$  mg과 함께 톨루엔  $1$  mL 중에 용해시기고,  $50$   $^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 3시간 동안 교반하고, 최종적으로  $500$  rpm에서 스판-코팅에 의해 전자 차단 층 상에 도

포하였다. 이어서, 이에 따라 형성된 활성 층을 1 nm 두께의 LiF (불화리튬) 정공 차단 층 및 100 nm Al (알루미늄) 전극으로 꾸몄다 (둘 다 진공하에 기상 증착 기기 (베스텍 (Bestec), 독일)에서 도포됨). ITO 및 Al 전극 사이에 끼어 있는 활성 층의 실제 면적은 약 9 mm<sup>2</sup>였다.

[0363] 이에 따라 형성된 광전지성 태양 전지는 놀랍게도 AM (에어 매스) 1.5 태양 광자속 (광자속: 단위 면적 당 초당 광자의 수)에 노출시, 양호한 성능 및 효율을 나타냈다.

#### 실시예 4: 화학식 13의 반도체 화합물의 제조



[0365]

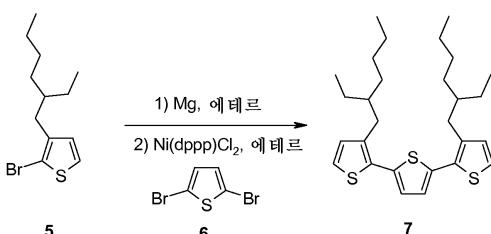
[0366] a) 12 °C에서, 클로로포름 350 mL 중 화학식 4의 3-(2-에틸헥실)티오펜 40 g 및 과염소산 0.4 mL의 용액에 N-브로모숙신이미드 36.2 g을 일부분씩 첨가하였다. 첨가의 말미에, 혼합물을 실온으로 복구시키고, 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 물로 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이어서, 생성물을 비그렉스 (Vigreux) 컬럼 상에서 분별하여, 39.7 g의 화합물 5를 무색 액체로서 수득하였다.

1H-NMR 베이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.11 1H d, 6.69 1H d, 2.43 2H d, 1.47-1.51 1H m, 1.15-

1.23 8H m, 0.81 6H t.

#### b) 화합물 7의 합성

##### 쿠마다 (Kumada) 교차-커플링 반응을 통한 버전 1



[0367]

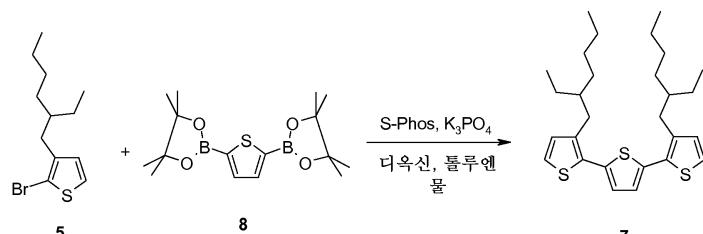
[0368] 반응기 내에서, 새로 활성화된 마그네슘 터닝 0.28 g을 디에틸 에테르 20 mL 중에 혼탁시키고, 화학식 5의 화합물 2.7 g을 조심스럽게 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 밤새 환류하였다.

[0369]

[0370] 제2 반응기 내에서, Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> [dppp = 프로판-1,3-디일비스(디페닐포스판)] 22 mg 및 화학식 6의 2,5-디브로모티오펜 1.0 g을 디에틸 에테르 20 mL 중에 혼탁시키고, 7 °C로 냉각시킨 후, 새로 제조한 화학식 5의 화합물의 그리냐르 용액을 적가하였다. 수득한 암색 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 10 %의 염산 (HCl)을 첨가함으로써 반응물을 켄칭하였다. 완료 후, 혼합물을 물로 세척하고, 건조시키고, 농축시켰다. 증류에 의해 정제한 후, 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 1.05 g의 화합물 7을 약간 황색 오일로서 수득하였다.

[0371]

##### 스즈끼 (Suzuki) 교차-커플링 반응을 통한 버전 2

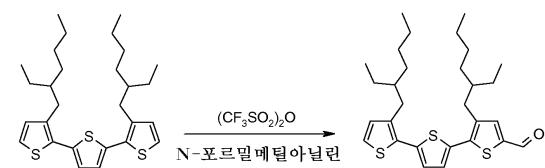


[0372]

[0373] 화합물 5 4.1 g, 화학식 8의 디보론산 에스테르 2.0 g, 인산칼륨 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 6.9 g, 2-디시클로헥실포스피노-

2',6'-디메톡시바이페닐 (S-Phos) 0.7 g, 팔라듐(II)아세테이트 67 mg, 디옥산 20 mL, 톨루엔 20 mL 및 물 12 mL의 혼합물을 95 °C로 21시간 동안 가열하였다. 수득한 혼합물을 디에틸 에테르로 회석하고, 물로 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 별브 투 별브 (bulb to bulb) 증류에 이어서 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제를 수행하여, 1.9 g의 화합물 7을 약간 황색 오일로서 수득하였다.

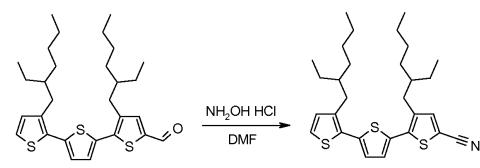
1H-NMR 토이터 (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.18 2H d, 7.04 2H s, 6.91 2H d, 2.72 4H d, 1.63-1.67 2H m, 1.23-1.36 16H m, 0.81-0.86 12H m.



[0376]

c) 톨루엔 10 mL 중 N-포르밀메틸아닐린 0.66 g의 용액에 트리플산 무수물 1.34 g을 5 °C에서 첨가하였고, 동시에 백색 침전물이 형성되었다. 반응 혼합물을 실온으로 되돌린 후, 2.0 g의 화합물 7을 첨가하고, 톨루엔 10 mL 중에 용해시켰다. 혼합물을 110 °C로 22시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 10 % 수산화나트륨 용액 5 mL를 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 물로 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 최종 정제를 달성하여, 1.58 g의 화합물 9를 황색 오일로서 수득하였다.

1H-NMR 토이터 (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 9.84 1H s, 7.56 1H s, 7.23 1H d, 7.22 1H d, 7.01 1H d, 6.92 1H s, 2.76 2H d, 2.72 2H d, 1.61-1.71 2H m, 1.23-1.39 16H m, 0.81-0.89 12H m.

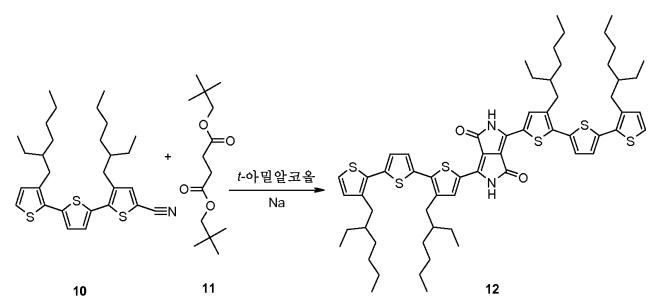


[0379]

d) 디메틸 포름아미드 (DMF) 10 mL 중 화학식 9의 알데히드 1.2 g 및 히드록실아민 히드로클로라이드 0.2 g의 혼합물을 145 °C로 16시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디에틸 에테르로 회석하고, 물로 세척하고, 건조시키고, 농축시켰다. 조 생성물을 감압하에 실리카겔 플러그 상에서 여과함으로써 정제하여, 화학식 10의 바람직한 니트릴 0.91 g을 암색 오일로서 수득하였다.

1H-NMR 토이터 (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.41 1H s, 7.22 1H d, 7.14 1H d, 7.08 1H d, 6.92 1H s, 2.71 4H, d, 1.60-1.66 2H m, 1.17-1.35 16H m, 0.81-0.87 12H m.

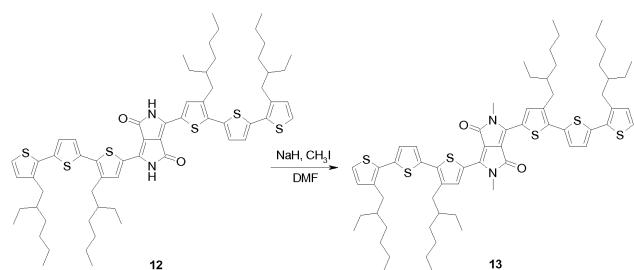
[0382]



[0383]

e) 삼염화철 (FeCl<sub>3</sub>) 5 mg, 나트륨 64 mg 및 t-아밀알코올 10 mL의 혼합물을 110 °C로 20분 동안 가열한 후, 화학식 10의 니트릴 0.5 g 및 화학식 11의 디-tert-아밀 숙시네이트 0.16 g의 혼합물을 적가하였다. 반응 혼합물을 110 °C에서 19시간 동안 교반한 후, 이를 물-메탄올 혼합물에 부었다. 뷔히너 (Buechner) 여과하고, 메탄올로 철저히 세척하여, 화학식 12의 바람직한 1,4-디케토피롤로[3,4-c]페롤 (DPP) 유도체 340 mg을 진한 청색 분말로서 수득하였다.

ESI-MS

m/z (% 강도): 1077.5 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

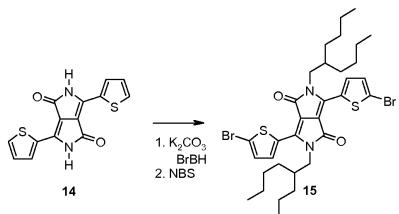
[0386]

[0387] f) N-메틸-피롤리돈 (NMP) 10 mL 중 화학식 12의 DPP 유도체 0.25 g의 혼합물에 수소화나트륨 (NaH; 광유 중 60 중량 %) 28 mg을 5 °C에서 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온하고, 상기 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 5 °C로 냉각시킨 후, 메틸 요오다이드 ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) 100 mg을 첨가하였다. 실온에서 3시간 동안 교반을 계속한 후, 물을 서서히 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 디클로로메탄에 뺏고, 물로 세척하고, 1 mL로 농축시킨 후, 메탄올을 첨가하였다. 침전물을 뷔히너 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수회 세척하여, 화학식 13의 DPP 유도체 180 mg을 진한 청색 분말로서 수득하였다

<sup>1</sup>H-NMR 페이터 (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.85 2H s, 7.25 2H d, 7.23 2H d, 7.10 2H d, 6.92 2H s, 2.83 4H, d, 2.74 4H d, 1.80-1.85 2H m, 1.65-1.67 2H m, 1.24-1.42 32H m, 0.82-0.91 24H m.

[0388]

#### 실시예 5: 화학식 16의 반도체 화합물의 제조

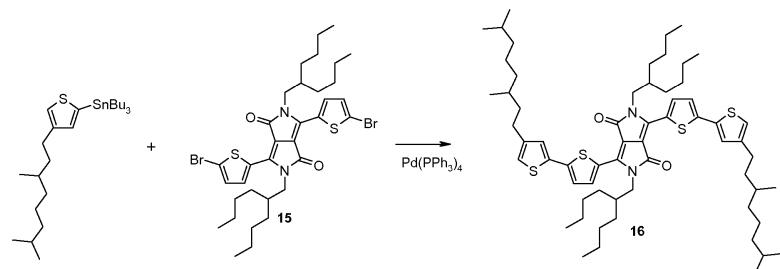


[0389]

[0391] a) N-메틸-피롤리돈 (NMP) 500 mL 중 화학식 14의 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 24.88 g,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  41 g 및 1-브로모-2-부틸-헥실 (BrBH) 55 g의 용액을 140 °C로 6시간 동안 가열하였다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 이어서, 유기상을 건조시키고, 실리카겔 및 하이플로 (등록상표) (하이플로는 여과 보조제로서 사용함. 이는 탄산나트륨으로 처리한 하소 규조토임, CAS 91053-39-3 및 플루카 (Fluka) 56678 참조)의 이중 층 상에서 여과한 후, 농축시켰다. 잔류물을 100 mL의 클로로포름 중에 용해시키고, 0 °C로 냉각시키고, 이어서 2 당량의 N-브로모도숙신이미드를 1시간에 걸쳐 일부분씩 첨가하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척하였다. 유기상을 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이어서, 화합물을 실리카겔 컬럼 상에서 정제하여, 자색 분말의 화학식 15의 DPP 유도체 9.5 g을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터 (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.59, d, 4.1Hz; 7.21, d, 4.1Hz; 3.91, d; 7.6Hz; 1.88, m; 1.30, m; 0.86, t, 7.4Hz. <sup>13</sup>C NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 161.54; 139.57; 135.40; 131.61; 119.14; 108.28; 46.68; 38.06; 31.23; 28.76; 23.39; 14.37.

[0392]



[0393]

[0394] b) 무수 톨루엔 50 mL 중 화학식 15의 디브롬화된 DPP 유도체 2.24 g, 상기 도시한 주석 유도체 3.9 g 및

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 351 mg의 용액을 불활성 조건하에 밤새 환류하였다. 냉각시킨 후, 혼합물을 실리카겔/하이플로 (등록 상표)의 이중 층 상에서 여과하고, 농축시키고, 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 여과하고, 메탄올로 세정하여, 청색 고체의 화학식 16의 DPP 유도체 1.56 g을 수득하였다.

m.p. 139.5 °C; <sup>1</sup>H-NMR 토이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.85 2H d 4.1Hz; 7.27 2H d 4.1Hz; 7.16 2H s; 6.92 2H s, 4.03 4H d 7.3Hz; 2.61 4H m; 2.00 2H m; 1.4 44H m; 0.88 30H m.

[0395]

#### 실시예 6: 화학식 16의 반도체 화합물의 도포

반도체 박막을, 실시예 5에서 수득한 화학식 16의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 가열에 의해 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0398] 트랜지스터 성능

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1.7 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $3.7 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 2 V 내지 4 V였다.

[0400] 전기화학적 측정

정확하게는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 절차 (방법 B, 즉 박막 방법)에 따른 순환 전압전류법 (프린스톤 어플라이드 리서치-Versastat II)에 의해 전기화학적 데이터를 얻었다. 화학식 16의 DPP 유도체의 결과적 수준은 대략 -5.5 eV의 HOMO 수준, 각각 -3.8 eV의 LUMO (가장 낮은 비점유된 분자 궤도) 수준에 상응하였다.

#### 실시예 7: 화학식 16의 반도체 화합물의 광전지 도포

##### **DPP-단량체 기반의 벌크 이종접합 태양 전지**

태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al (알루미늄) 전극 / LiF (불화리튬) 층 / 화학식 16의 화합물 및 풀러렌 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)의 폴리(스티렌술폰산) (PSS)과의 혼합물 / ITO (산화인듐주석) 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-페턴화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화합물 16 (클로로포름 중 1 중량 %)과 [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 풀러렌) (또한 클로로포름 중 1 중량 %)의 1:1 혼합물 (중량 기준)을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

[0405] 벌크 이종접합 태양 전지의 태양 전지 성능

태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 7.1 \text{ mA/cm}^2$  (제곱센티미터 당 밀리암페어,  $J_{sc}$ 는 단락 회로 전류임), FF = 0.45 (FF = 채우기 요소) 및  $V_{oc} = 0.83 \text{ V}$  ( $V_{oc}$  = 개방 회로 전압)의 값으로 유도하였고, 이로부터 2.65 %의 종합 효율이 계산되었다.

##### **DPP-단량체 기반의 이종층 태양 전지**

이종층 태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 풀러렌) / 화합물 16의 유기층 / 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)의 폴리(스티렌술폰산) (PSS)과의 혼합물 / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-페턴화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화학식 16의 화합물 (1 중량 %)의 층을 스핀 코팅하였다 (유기층). C<sub>60</sub>, LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

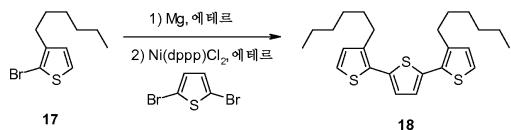
[0409] 이종층 태양 전지의 태양 전지 성능

태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 0.013 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.26 및  $V_{oc} = 0.6 \text{ V}$ 의 값으로 유도하였고, 이로부터 0.0023 %의 종합 효율이 계산되었다.

[0411] 상기 벌크 이종접합 태양 전지와 이종층 태양 전지의 비교로부터 명백하게 나타나는 바와 같이, 벌크 이종접합

태양 전지의 종합 태양 전지 성능이 훨씬 더 높았다.

**[0412] 실시예 8: 화학식 22의 반도체 화합물의 제조**



[0413]

[0414]

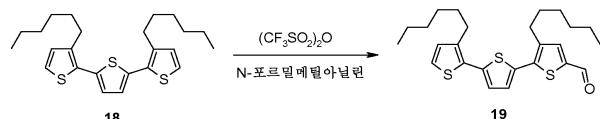
a) 반응기 내에서, 새로 활성화된 마그네슘 터닝 6.6 g을 디에틸 에테르 250 ml 중에 혼탁시켰다. 50.0 g의 화합물 17을 조심스럽게 첨가하였다. 혼합물을 먼저 실온에서 2시간 동안 교반한 후, 밤새 환류하였다.

[0415]

제2 반응기 내에서, Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 0.46 g 및 2,5-디브로모티오펜 20.4 g을 에테르 250 ml 중에 혼탁시키고, 15 °C로 냉각시켰다. 상기 혼탁액에 새로 제조한 17의 그리냐르 용액을 20 °C를 유지하는 속도로 적가하였다. 이어서, 수득한 암색 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 10 % HCl을 첨가함으로써 반응물을 켄칭하였다. 완료 후, 혼합물을 물로 세척하고, 건조시키고, 농축시켰다. 화합물을 증류에 이어서 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 29.9 g의 화합물 18을 약간 황색 오일로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.17 2H d, 7.05 2H s, 6.93 2H d, 2.78 4H t, 1.65 4H 5중 피크, 1.27-1.40 12H m, 0.88 6H t.

[0416]

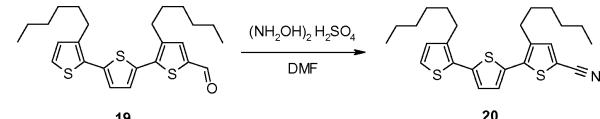


[0417]

b) 톨루엔 150 mL 중 N-포르밀메틸아닐린 9.3 g의 용액에 트리플산 무수물 19.5 g을 5 °C에서 첨가하였고, 동시에 백색 침전물이 형성되었다. 반응 혼합물을 실온으로 되돌린 후, 25.0 g의 화합물 18을 첨가하고, 톨루엔 100 mL 중에 용해시켰다. 혼합물을 110 °C로 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 10 % NaOH 용액 25 mL를 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 물로 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 최종 정제를 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 달성하여, 20.54 g의 화합물 19를 황색 오일로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 9.83 1H s, 7.59 1H s, 7.23 1H d, 7.21 1H d, 7.10 1H d, 6.95 1H s, 2.82 2H t, 2.76 2H t, 1.60-1.74 4H m, 1.30-1.34 12H m, 0.89 3H t, 0.88 3H t.

[0419]

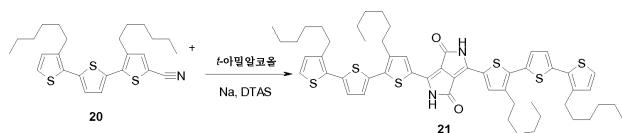


[0420]

c) 디메틸 포름아미드 (DMF) 100 mL 중 알데히드 19 18.5 g 및 히드록실아민 슬레이트 4.1 g의 혼합물을 145 °C로 밤새 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디에틸 에테르로 희석하고, 물로 세척하고, 건조시키고, 농축시켰다. 조성물을 감압하에 실리카겔 플러그 상에서 여과에 의해 정제하여, 15.23 g의 바람직한 니트릴 20을 암색 오일로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.44 1H s, 7.21 1H d, 7.14 1H d, 7.08 1H d, 6.95 1H s, 2.77 4H t, 1.59-1.69 4H m, 1.27-1.43 12H m, 0.89 3H t, 0.88 3H t.

[0422]



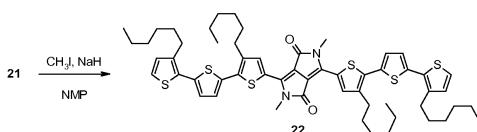
[0423]

FeCl<sub>3</sub> 10 mg, 나트륨 4.7 g 및 t-아밀알코올 200 mL의 혼합물을 110 °C로 30분 동안 가열한 후, 니트릴 20 32.0 g 및 디-tert-아밀숙시네이트 (DTAS) 11.7 g의 혼합물을 적가하였다. 반응 혼합물을 110 °C에서 밤새 교반한

후, 이를 물-메탄올 혼합물에 부었다. 뷔히너 여과하고, 메탄올로 철저히 세척하여, 28.15 g의 바람직한 DPP 유도체 21을 진한 청색 분말로서 수득하였다.

ESI-MS m/z (% 강도): 965.5

([M+H]<sup>+</sup>, 100%).



[0427] d) N-메틸 피롤리돈 (NMP) 40 ml 중 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 21 2.5 g에 NaH (광유 중 60 %) 0.3 g을 5 °C에서 첨가하였다. 혼합물을 실온으로 가온하고, 상기 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 5 °C로 냉각시킨 후, CH<sub>3</sub>I 1.1 g을 첨가하였다. 실온에서 밤새 교반을 계속한 후, 물을 서서히 첨가하였다. 혼합물을 디클로로메탄에 끊고, 물로 세척하고, 농축시키고, 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 뷔히너 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수회 세척하여, 2.37 g의 DPP 22를 진한 청색 분말로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-

NMR 테이터 (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.89 2H s, 7.23 2H d, 7.21 2H d, 7.10 2H d, 6.95 2H d, 3.66 6H s, 2.89 4H t, 2.80 4H t, 1.64-1.83 8H m, 1.33-1.54 24H m, 0.91 6H t, 0.89 6H t.

[0428]

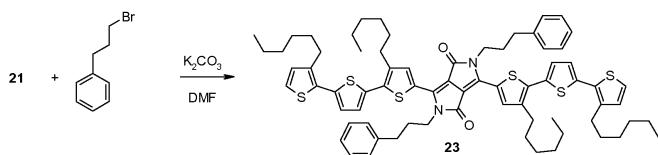
#### 실시예 9: 화학식 22의 반도체 화합물의 도포

[0430] 반도체 박막을, 실시예 8에서 수득한 화학식 22의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 2000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0431] 트랜지스터 성능

[0432] 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터, 6.0×10<sup>3</sup>의 온/오프 전류비를 갖는 9.9×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 0 V 내지 2 V였다.

#### 실시예 10: 화학식 23의 반도체 화합물의 제조



[0434]

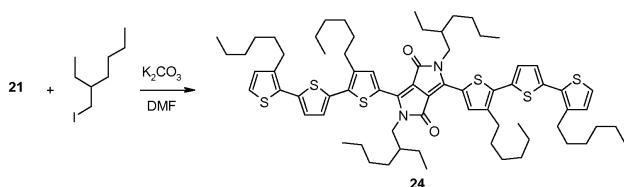
[0435] a) DMF 50 ml 중 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 21 3.0 g 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.7 g의 혼합물을 110 °C로 가열한 후, 1-브로모-3-페닐프로판 1.6 g을 적가하였다. 혼합물을 상기 온도에서 밤새 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 디클로로메탄에 끊고, 물로 세척하고, 농축시키고, 메탄올을 사용하여 침전시켰다. 침전물을 뷔히너 여과에 의해 수집하고, 메탄올로 수회 세척하여, 3.32 g의 DPP 23을 진한 청색 분말로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 테이터

(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.84 2H s, 7.21-7.26 10H m, 7.22 2H d, 7.15 2H d, 7.11 2H d, 6.96 2H d, 4.16 4H t, 2.77-2.90 12H m, 2.10 4H t, 1.62-1.78 8H m, 1.12-1.43 24H m, 0.90 6H t, 0.88 6H t.

[0436]

[0437]

실시예 11: 화학식 24의 반도체 화합물의 제조

[0438]

[0439]

a) 화합물 23의 합성을 위한 절차에 따라, 2.0 g의 DPP 21을 DMF 50 ml 중  $K_2CO_3$  1.1 g, 2-에틸-1-헥실 요오다이드 1.3 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제를 달성하고, 클로로포름/메탄올을 사용하여 침전시켜, 1.4 g의 바람직한 DPP 24를 청색 고체로서 수득하였다.

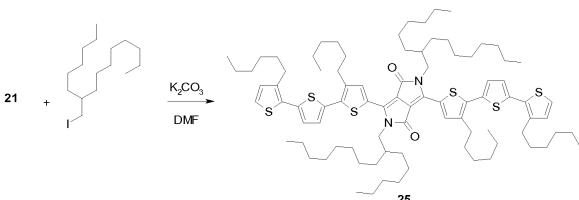
 $^1H$ -NMR (ppm,  $CDCl_3$ ): 8.84 2H s,

7.21 2H d, 7.20 2H d, 7.10 2H d, 6.95 2H d, 4.04 4H d, 2.89 4H t, 2.80 4H t, 1.93-1.97 2H m,

1.61-1.79 8H m, 1.28-1.34 40H m, 0.86-0.92 24H m.

[0440]

[0441]

실시예 12: 화학식 25의 반도체 화합물의 제조

[0442]

[0443]

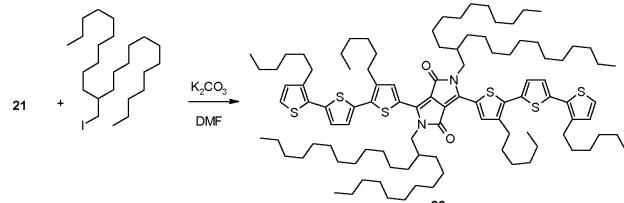
a) 화합물 23의 합성을 위한 절차에 따라, 2.0 g의 DPP 21을 DMF 40 ml 중  $K_2CO_3$  1.1 g, 2-헥실-1-데실 요오다이드 2.9 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제를 달성하고, 클로로포름/메탄올을 사용하여 침전시켜, 2.4 g의 바람직한 DPP 25를 청색 고체로서 수득하였다.

 $^1H$ -NMR 베이터 (ppm,  $CDCl_3$ ): 8.82 2H s, 7.21 2H d, 7.20 2H d, 7.10 2H d, 6.95 2H d, 4.05 4H

d, 2.89 4H t, 2.80 4H t, 1.95-2.01 2H m, 1.58-1.78 8H m, 1.23-1.45 72H m, 0.86-0.92 24H m.

[0444]

[0445]

실시예 13: 화학식 26의 반도체 화합물의 제조

[0446]

[0447]

화합물 23의 합성을 위한 절차에 따라, 10.0 g의 DPP 21을 DMF 200 ml 중  $K_2CO_3$  5.7 g, 2-데실-1-테트라데실 요오다이드 19.2 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제를 달성하고, 클로로포름/메탄올을 사용하여 침전시켜, 8.6 g의 바람직한 DPP 26을 수득하였다.

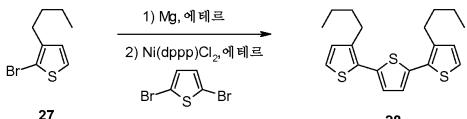
 $^1H$ -NMR 베이터 (ppm,  $CDCl_3$ ): 8.84 2H s,

7.21 2H d, 7.20 2H d, 7.10 2H d, 6.95 2H d, 4.04 4H d, 2.89 4H t, 2.80 4H t, 1.93-1.97 2H m,

1.61-1.79 8H m, 1.28-1.34 104H m, 0.84-0.90 24H m.

[0448]

[0449]

실시예 14: 화학식 32의 반도체 화합물의 제조

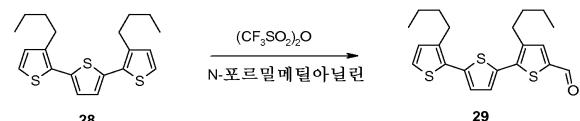
[0450]

[0451]

a) 화합물 18의 합성을 위한 절차에 따라, 140 g의 부가물 27을 먼저 디에틸 에테르 300 ml 중 마그네슘 20.7 g과 반응시키고, 부차적으로 디에틸 에테르 300 ml 중 Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> 1.4 g 및 2,5-디브로모티오펜 64.4 g과 반응시켰다. 감압하에 마이크로증류시켜, 82.7 g의 바람직한 화합물 28을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>):

7.17 2H d, 7.05 2H s, 6.93 2H d, 2.79 4H t, 1.65 4H 5중 피크, 1.40 4H 6중 피크, 0.93 6H t.



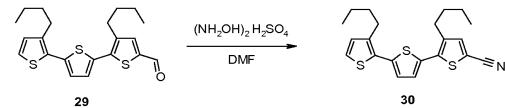
[0453]

[0454]

b) 19의 합성을 위한 절차에 따라, 60 g의 부가물 28을 톨루엔 500 ml 중 N-포르밀메틸아닐린 25.9 g, 트리플산 무수물 54.0 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 51.3 g의 표제 화합물 29를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm,CDCl<sub>3</sub>): 9.83 1H s, 7.60 1H s, 7.24 1H d, 7.21 1H d, 7.10 1H d, 6.95 1H s, 2.84 2H t, 2.80 2H t, 1.61-1.72 4H m, 1.40-1.46 4H m, 0.97 3H t, 0.95 3H t.

[0455]



[0456]

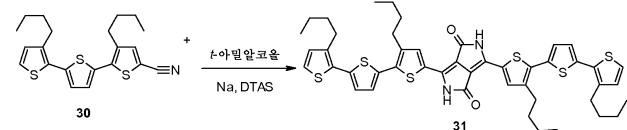
[0457]

c) 20의 합성을 위한 절차에 따라, 60.0 g의 부가물 29를 DMF 200 ml 중 히드록실아민 슬레이트 13.0 g과 반응시켰다. 실리카겔의 플러그 상에서 여과하여, 50.7 g의 바람직한 니트릴 30을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.44 1H s, 7.21 1H d, 7.15 1H d,

7.09 1H d, 6.95 1H s, 2.78 4H t, 1.58-1.69 4H m, 1.34-1.46 4H m, 0.94 3H t, 0.93 3H t.

[0458]



[0459]

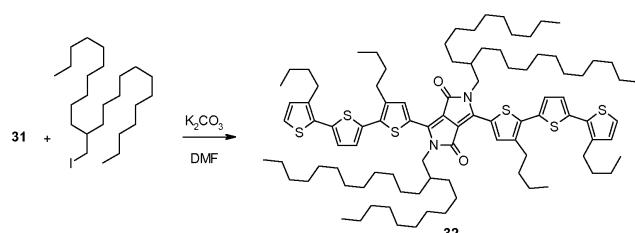
[0460]

d) 21의 합성을 위한 절차에 따라, 50.0 g의 니트릴 30을 새로 제조한 나트륨 t-아밀레이트 (t-아밀알코올 400 ml, 나트륨 8.4 g 및 FeCl<sub>3</sub> 40 mg으로부터 제조) 및 디-tert-아밀숙시네이트 21.2 g과 반응시켰다. NMP/메탄올로부터 조 DPP를 침전시켜, 바람직한 화합물 31 (47.6 g)을 수득하였다.

ESI-MS m/z (%강도): 853.3 ([M+H]<sup>+</sup>,

100%).

[0461]



[0462]

[0463]

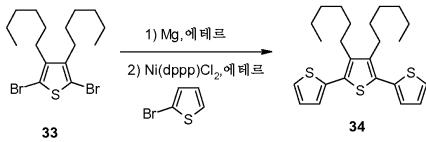
e) 화합물 26의 합성을 위한 절차에 따라, 12.5 g의 DPP 31을 DMF 200 ml 중 2-테실-1-테트라데실 요오다이드 16.3 g 및 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4.5 g와 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피로 정제를 달성하고, 클로로포름/메탄올로부터 침전시켜, 3.1 g의 바람직한 DPP 32를 청색 고체로서 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 베이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.84 2H s, 7.21 2H d, 7.20 2H d, 7.10 2H d, 6.95 2H d, 4.04 4H d, 2.90 4H t, 2.81 4H t, 1.99-2.01 2H m, 1.62-1.78 8H m, 1.30-1.41 88H m, 0.84-1.00 24H m.

[0464]

[0465]

### 실시예 15: 화학식 38의 반도체 화합물의 제조



[0466]

[0467]

a) 반응기 내에서, 2-브로모티오펜 13.6 g을 디에틸 에테르 100 ml 중 마그네슘 2.4 g과 반응시켰다. 혼합물을 먼저 실온에서 3시간 동안 교반한 후, 밤새 환류시켜, 그리너트 용액을 수득하였다. 제2 반응기 내에서, Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> [dppp = 프로판-1,3-디일비스(디페닐포스판)] 1.4 g 및 부가물 33 14.3 g을 디에틸 에테르 100 ml 중에 혼탁시키고, 15 °C로 냉각시켰다. 상기 혼탁액에 새로 제조한 그리너트 용액을, 혼합물이 20 °C 미만으로 유지되도록 하는 속도로 적가하였다. 이어서, 수득한 암색 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응물을 10 % HCl의 첨가에 의해 켄칭하였다. 완료 후, 혼합물을 물로 세척하고, 건조시키고, 농축시켰다.

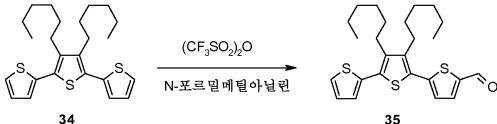
[0468]

컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 7.01 g의 바람직한 화합물 34를 수득하였다.

### <sup>1</sup>H-NMR 데이터

(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.32 2H dd, 7.14 2H dd, 7.08 2H dd, 2.72 4H t, 1.56 4H 5중 괴즈, 1.30-1.45 12H m, 0.92 6H t.

[0469]



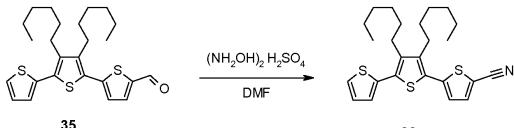
[0470]

[0471]

b) 19의 합성을 위한 절차에 따라, 7.0 g의 부가물 34를 톨루エン 75 ml 중 N-포르밀메틸아닐린 2.6 g 및 트리플산 무수물 5.5 g과 반응시켰다. 실리카겔 플리그 상에서 여과하여, 6.2 g의 바람직한 알데히드 35를 수득하였다.

9.88 1H s, 7.70 1H d, 7.34 1H dd, 7.20 1H d, 7.19 1H dd, 7.08 1H dd, 2.77 2H t, 2.70 2H t, 1.53-1.58 4H m, 1.28-1.42 12H m, 0.90 3H t, 0.89 3H t;

[0472]

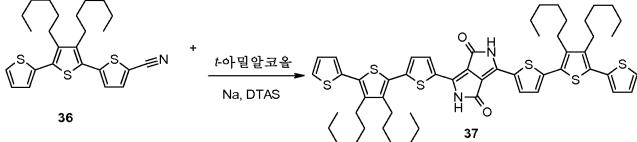


[0473]

[0474]

c) 20의 합성을 위한 절차에 따라, 6.0 g의 알데히드 35를 DMF 75 mL 중 히드록실아민 슬레이트 1.12 g과 반응시켰다. 켈럼 크로마토그래피 처리하여, 4.9 g의 바람직한 니트릴 36을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 페이터 (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.57 1H d, 7.35 1H dd, 7.15 1H dd, 7.09 1H dd, 7.07 1H d, 2.70 2H t, 2.69 2H t, 1.49-1.57 4H m, 1.28-1.43 12H m, 0.91 3H t, 0.89 3H t.

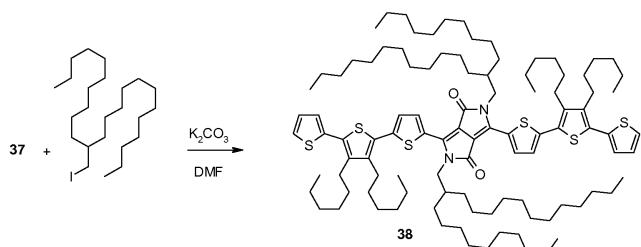


[0476]

[0477]

ml, 나이트륨 0.7 g 및  $\text{FeCl}_3$  5 mg) 및 디-tert-아밀су시네이트 1.8 g과 반응시켰다. NMP 및 아세톤으로부터 침전시켜, 2.9 g의 바람직한 DPP 37을 수득하였다.

[0478] ESI-MS  $m/z$  (% 강도): 965.4 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%);



[0479]

[0480]

e) 26의 합성을 위한 절차에 따라, 2.8 g의 DPP 37을 DMF 100 ml 중 2-데실-1-테트라데실 요오다이드 4.1 g 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.3 g과 반응시켰다. 디클로로메탄 및 메탄올로부터 침전시켜, 2.8 g의 바람직한 DPP 38을 수득하였다.

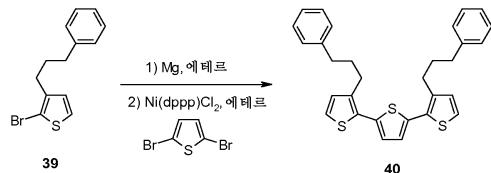
<sup>1</sup>H-NMR 베이터(ppm,

$\text{CDCl}_3$ ): 9.03 2H d, 7.34 2H dd, 7.28 2H d, 7.17 2H dd, 7.08 2H dd, 4.06 4H d, 2.78 4H t, 2.71 4H t, 1.94-2.16 2H m, 1.23-1.61 112H m, 0.81-0.93 24H m.

[0481]

[0482]

### 실시예 16: 화학식 44의 반도체 화합물의 제조



[0483]

[0484]

a) 화합물 18의 합성을 위한 절차에 따라, 40.0 g의 부가물 39를 먼저 디에틸 에테르 200 ml 중 마그네슘 4.6 g과 반응시키고, 부차적으로 디에틸 에테르 200 ml 중  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  0.3 g 및 2,5-디브로모티오펜 14.3 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 여과하여, 18.3 g의 바람직한 화합물 40을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 베이터(ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.15-7.27 12H m, 6.96

[0485]

2H s, 6.94 2H d, 2.82 4H t, 2.68 4H t, 1.99 4H 5중 퍼크.



[0486]

[0487]

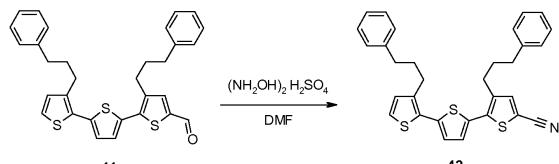
b) 19의 합성을 위한 절차에 따라, 18.2 g의 부가물 40을 톨루エン 150 ml 중 N-포르밀메틸아닐린 25.8 g 및 트리플산 무수물 12.2 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 16.2 g의 표제 화합물 41을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 베이터(ppm,

$\text{CDCl}_3$ ): 9.83 1H s, 7.59 1H s, 7.14-7.28 11H m, 7.12 1H d, 6.99 1H d, 6.98 1H d, 2.80-2.88

4H m, 2.66-2.74 4H m, 1.96-2.08 4H m.

[0488]



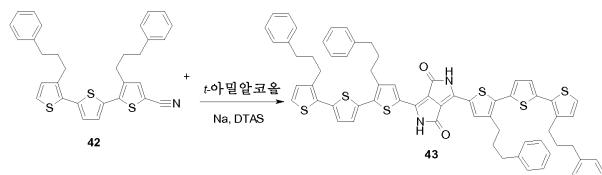
[0489]

[0490]

c) 20의 합성을 위한 절차에 따라, 16.2 g의 부가물 41을 DMF 100 ml 중 허드록실아민 술페이트 3.1 g과 반응시

졌다. 결합 크로마토그래피 처리하여, 10.0 g의 바람직한 니트릴 42를 수득하였다.

[0491]  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.43 1H s, 7.14-7.28 11H m, 7.04 1H d, 6.97 1H d, 6.95 1H d, 2.77-2.84 4H m, 2.67 4H t, 1.94-2.04 4H m.

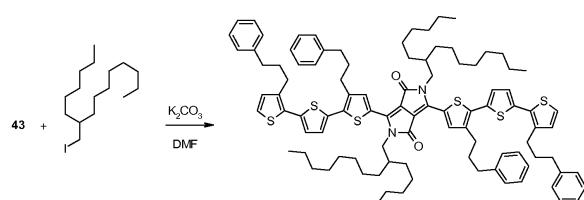


[0492]

[0493] d) 21의 합성을 위한 절차에 따라, 9.9 g의 니트릴 42를 새로 제조한 나트륨 t-아밀레이트 (t-아밀알코올 100 ml, 나트륨 1.3 g 및  $\text{FeCl}_3$  10 mg) 및 디-tert-아밀숙시네이트 3.2 g와 반응시켰다. NMP/아세톤으로부터 조 DPP를 침전시켜, 바람직한 DPP 43 (7.2 g)을 수득하였다.

[0494]

ESI-MS  $m/z$  (% 강도): 1101.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).



[0495]

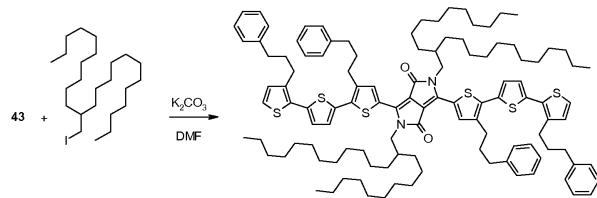
[0496] e) 25의 합성을 위한 절차에 따라, 3.5 g의 DPP 43을 DMF 120 ml 중 2-헥실-1-데실 요오다이드 4.5 g,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.8 g과 반응시켰다. 디클로로메탄 및 메탄올로부터의 침전에 의해 정제를 달성하여, 3.6 g의 바람직한 DPP 44를 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.88 2H s, 7.15-7.28 22H m, 7.07 2H d, 6.98 2H d, 6.96 2H d, 4.04 4H d, 2.93 4H t, 2.84 4H t, 2.76 4H t, 2.69 4H t, 1.94-2.16 8H m, 1.52-1.56 2H m, 1.22-1.34 48H m, 0.81-0.84 12H m.

[0497]

[0498]

### 실시예 17: 화학식 45의 반도체 화합물의 제조

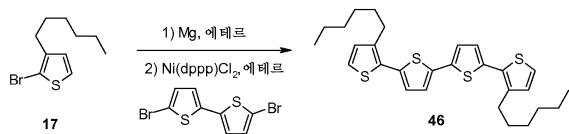


[0499]

[0500] a) 26의 합성을 위한 절차에 따라, 3.5 g의 DPP 43을 DMF 120 ml 중 2-데실-1-테트라데실 요오다이드 5.9 g 및  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.8 g과 반응시켰다. 디클로로메탄 및 메탄올로부터의 침전에 의해 정제를 달성하여, 3.1 g의 바람직한 DPP 45를 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.89 2H s, 7.15-7.27 22H m, 7.07 2H d, 6.98 2H d, 6.96 2H d, 4.04 4H d, 2.93 4H t, 2.84 4H t, 2.76 4H t, 2.69 4H t, 1.96-2.15 8H m, 1.52-1.56 2H m, 1.20-1.34 80H m, 0.83-0.87 12H m.

[0501]

[0502] 실시예 18: 화학식 50의 반도체 화합물의 제조

[0503]

[0504]

a) 18의 합성을 위한 절차에 따라, 18.3 g의 부가물 17을 먼저 디에틸 에테르 100 ml 중 마그네슘 2.4 g과 반응시키고, 부차적으로 디에틸 에테르 100 ml 중  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  0.2 g, 5,5'-디브로모-2,2'-바이티오펜 10.0 g과 반응시켰다. 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 15.1 g의 바람직한 화합물 46을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.17 2H d, 7.11 2H d, 7.01 2H d, 6.93

[0505]

2H d, 2.78 4H t, 1.67 4H 5중 퍼크, 1.29-1.35 12H m, 0.89 6H t.



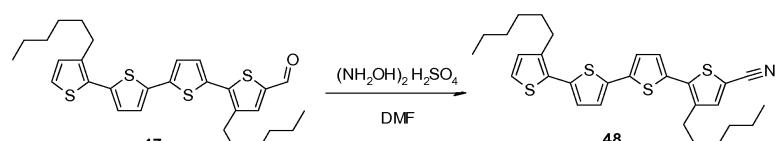
[0506]

[0507]

b) 19의 합성을 위한 절차에 따라, 15.0 g의 부가물 46을 톨루엔 100 ml 중 N-포르밀메틸아닐린 4.7 g 및 트리플산 무수물 9.8 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 9.1 g의 화합물 47을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 9.83 1H

s, 7.59 1H s, 7.15-7.25 4H m, 7.03 1H d, 6.95 1H d, 2.82 2H t, 2.78 2H t, 1.54-1.72 4H m, 1.25-1.41 12H m, 0.90 3H t, 0.89 3H t.



[0509]

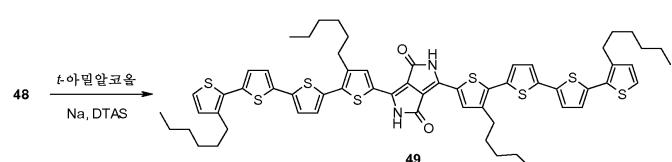
[0510]

c) 20의 합성을 위한 절차에 따라, 9.1 g의 부가물 47을 DMF 100 ml 중 히드록실아민 슬레이트 1.7 g과 반응시켰다. 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 4.9 g의 바람직한 니트릴 48을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  토이터 (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.44 1H s, 7.11-7.20 4H m, 7.03 1H d, 6.95 1H

[0511]

d, 2.78 4H t, 1.54-1.67 4H m, 1.33-1.43 12H m, 0.88-0.91 6H m.

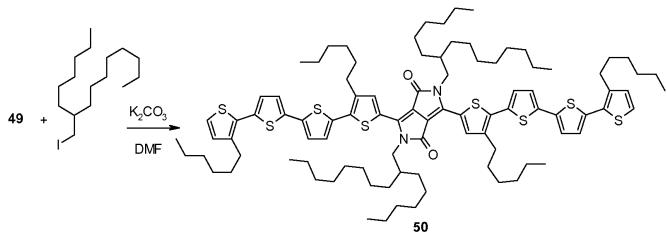


[0512]

[0513]

d) 21의 합성을 위한 절차에 따라, 4.8 g의 니트릴 48을 새로 제조한 나트륨 t-아밀레이트 (t-아밀알코올 50 ml, 나트륨 0.6 g 및  $\text{FeCl}_3$  5 mg) 및 디-tert-아밀숙시네이트 1.5 g과 반응시켰다. NMP/메탄올로부터 조 DPP를 침전시켜, 바람직한 화합물 49 (3.1 g)를 수득하였다.

ESI-MS  $m/z$  (%강도): 1129.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).



[0515]

[0516]

e) 25의 합성을 위한 절차에 따라, 3.0 g의 DPP 49를 DMF 80 ml 중 2-헥실-1-데실 요오다이드 3.7 g 및  $K_2CO_3$  1.5 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제를 달성하고, 클로로포름/메탄올로부터 침전시켜, 2.9 g의 바람직한 DPP 50을 수득하였다.

$^1H$ -NMR (ppm,  $CDCl_3$ ): 8.82 2H s, 7.14-7.21 8H m, 7.05 2H d, 6.95 2H d, 4.04 4H d, 2.88 4H t, 2.79 4H t, 1.99-2.01 2H m, 1.61-1.82 8H m, 1.24-1.42 10H m, 0.89 12H t, 0.84 12H t.

[0517]

[0518]

**실시예 19: 화학식 53의 반도체 화합물의 제조**



[58670-89-6]

51

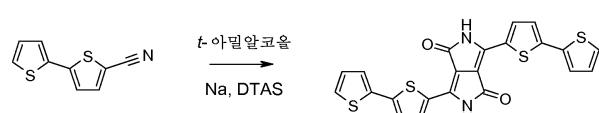
[0519]

[0520]

a) 2-데실-1-테트라데카놀 [58670-89-6] 228.06 g을 47 % 요오드화수소산 484.51 g과 혼합하고, 혼합물을 밤새 환류하였다. 생성물을 t-부틸-메틸에테르로 추출하였다. 이어서, 유기상을 건조시키고, 농축시켰다. 생성물을 실리카겔 컬럼 상에서 정제하여, 211.54 g의 바람직한 화합물 51 (73 %)을 수득하였다.

$^1H$ -NMR (ppm,  $CDCl_3$ ): 3.26 2H

d, 1.26-1.12 41H m, 0.88 6H t.



[16278-99-2]

52

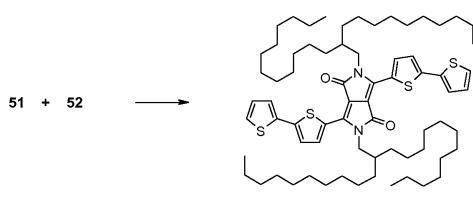
[0522]

[0523]

b) 21의 합성을 위한 절차에 따라, 니트릴 [16278-99-2] 30.52 g을 새로 제조한 나트륨 t-아밀레이트 (t-아밀알코올 600 ml, 나트륨 10.27 g 및  $FeCl_3$  30 mg) 및 디-tert-아밀숙시네이트 24.83 g과 반응시켰다. NMP/메탄올로부터 조 DPP를 침전시켜, 33.6 g의 바람직한 화합물 52 (90 %)를 수득하였다.

[0524]

MS m/z: 464;



[0525]

[0526]

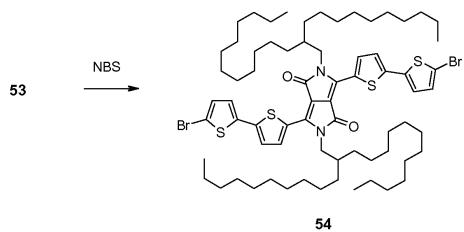
c) 25의 합성을 위한 절차에 따라, 33.55 g의 DPP 52를 DMF 1300 ml 중 2-데실-1-테트라데실 요오다이드 74.4 g, LiH 1.27 g과 반응시켰다. 실리카겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, 35.1 g의 바람직한 DPP 53 (42.7 %)을 수득하였다.

$^1H$ -

NMR (ppm,  $CDCl_3$ ): 8.91 2H d, 7.35-7.32 6H m, 7.09 2H dd, 4.05 4H d, 1.98 2H m, 1.35-1.20 80H m, 0.89 6H t, 0.87 6H t.

[0527]

[0528]

실시예 20: 화학식 55의 반도체 화합물의 제조

[0529]

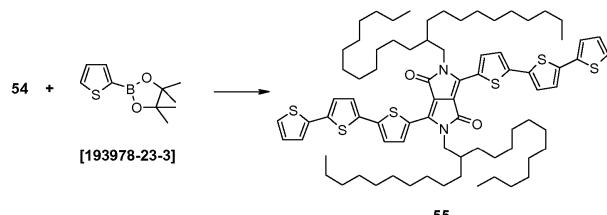
[0530]

a) 2의 합성을 위한 절차에 따라, 10.00 g의 53을 클로로포름 200 mL 중에 용해시키고, 0 °C로 냉각시키고, 이어서 2 당량의 N-브로모모숙신이미드 (NBS)를 1시간에 걸쳐 일부분씩 첨가하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척하였다. 유기상을 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이어서, 화합물을 실리카겔 컬럼 상에서 정제하여, 진한 자색 분말의 화학식 54의 DPP 유도체 5.31 g (47 %)을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR 테이터(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.85 2H d, 7.22 2H d, 7.03

4H dd, 4.00 4H d, 1.93 2H m, 1.29-1.21 80H m, 0.87 6H t, 0.85 6H t;

[0531]



[0532]

[0533]

b) 화합물 54 1 g, 2-티에닐보론산 피나콜 에스테르 [193978-23-3] 414 mg, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> [트리스(디벤질리덴아세톤)-디-팔라듐)] 12 mg 및 트리-tert-부틸-포스포늄-테트라플루오로보레이트 9.4 mg을 테트라히드로푸란 10 mL 중에 용해시켰다. 상기 용액을 동결/酝프/해동 (Ar)의 3 주기로 탈기시켰다. 인산칼륨 0.7 g을 물 1.5 mL 중에 용해시키고, 아르곤하에 탈기시켰다. 물 용액을 THF 용액에 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 환류하였다. 반응 혼합물을 물로 희석한 다음, 메틸렌 클로라이드로 추출하였다. 유기상을 건조시키고, 증발시켰다. 잔류물을 실리카겔 상에서 정제하여, 480 mg의 바람직한 생성물 55를 자색 고체 (50 %)로서 수득하였다.

m.p. 150 °C, <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.91 2H d, 7.29 4H d, 7.21 4H d, 7.12 2H d,

[0534]

7.03 2H dd, 4.04 4H d, 1.97 2H m, 1.33-1.19 80H m, 0.86 6H t, 0.84 6H t;

[0535]

실시예 21: 화학식 55의 반도체 화합물의 도포

[0536]

반도체 박막을, 실시예 20에서 수득한 화학식 55의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0537]

트랜지스터 성능

[0538]

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1.3 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.6 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -2 V였다.

[0539]

전기화학적 측정

[0540]

정확하게는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 절차 (방법 B)에 따른 순환 전압전류법에 의해 전기화학적 데이터를 얻었다. 화학식 55의 DPP 유도체의 결과적 수준은 대략 -5.6 eV의 HOMO 수준, 각각 -3.9 eV의 LUMO (가장 낮은 비점유된 분자 궤도) 수준에 상응하였다.

[0541]

실시예 22: 화학식 55의 반도체 화합물의 광전지 도포

[0542]

DPP-단량체 기반의 벌크 이종접합 태양 전지

[0543]

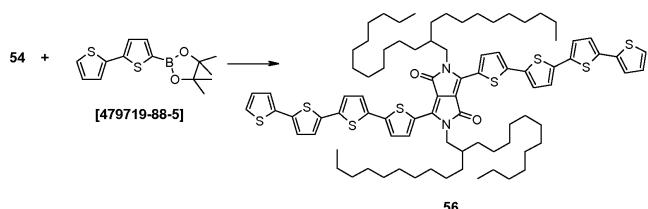
태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / 화합물 55 및 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / [폴리(3,4-

에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)의 폴리(스티렌술폰산) (PSS)과의 혼합물] / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-페던화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화학식 55의 화합물 (1 중량 %) : [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 폴리렌)의 1:1 혼합물을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

[0544] 태양 전지 성능

[0545] 태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 8.3 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.54 및  $V_{oc} = 0.84 \text{ V}$ 의 값으로 유도하여, 3.75 %의 종합 효율을 추정하였다.

[0546] 실시예 23: 화학식 56의 반도체 화합물의 제조



[0547]

[0548] 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 2,2'-바이티오펜-5-보론산 피나콜 에스테르 [479719-88-5] 및 화합물 54를 반응시켜, 화합물 56을 수득하였다.

m.p. 196 °C; <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.87 2H d, 7.27 2H d, 7.25-7.17 6H m, 7.11-7.08 6H m, 7.02 2H dd, 4.03 4H d, 1.98 2H m, 1.34-1.18 80H m, 0.86 6H t, 0.84 6H t.

[0549]

[0550] 실시예 24: 화학식 56의 반도체 화합물의 도포

[0551] 반도체 박막을, 실시예 23에서 수득한 화학식 56의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0552] 트랜지스터 성능

[0553] 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $3.4 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 0.7 V 및 2 V였다.

[0554] 전기화학적 측정

[0555] 정확하게는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 절차 (방법 B)에 따른 순환 전압전류법에 의해 전기화학적 데이터를 얻었다. 화학식 56의 DPP 유도체의 결과적 수준은 대략 -5.6 eV의 HOMO 수준, 각각 -4.0 eV의 LUMO (가장 낮은 비접유된 분자 궤도) 수준에 상응하였다.

[0556] 실시예 25: 화학식 56의 반도체 화합물의 광전지 도포

[0557] DPP-단량체 기반의 벌크 이종접합 태양 전지

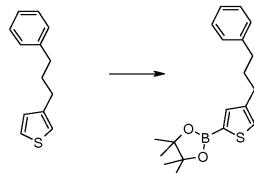
[0558] 태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / 화합물 56 및 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / [폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)의 폴리(스티렌술폰산) (PSS)과의 혼합물] / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-페던화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화학식 56의 화합물 (1 중량 %) : [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 폴리렌)의 1:1 혼합물을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

[0559] 태양 전지 성능

[0560] 태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 10.5 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.55 및  $V_{oc} = 0.76 \text{ V}$ 의 값으로 유도하여, 4.4 %의

종합 효율을 추정하였다.

실시예 26: 화학식 58의 반도체 화합물의 제조

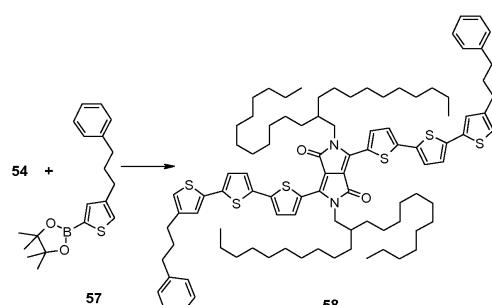


[0562]

a) 1.6 M n-BuLi (n-부틸 리튬) 370.1 ml을 THF 550 ml 중 디이소프로필아민 67.5 g의 용액에 -78 °C에서 아르곤하에 적가하였다. -78 °C에서 30분 동안 교반한 후, 2시간 동안 교반을 계속하면서 혼합물을 0 °C로 이르게 한 후, 혼합물을 -78 °C로 냉각시켰다. 이어서, 3-페닐프로필티오펜 [120245-35-4] 100.0 g을 적가하고, 2시간 동안 교반한 후에 2-이소프로포록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 [61676-62-8] 115.0 g을 적가하였다. 반응 혼합물을 -78 °C에서 추가로 30분 동안 교반하고, 이어서 점차적으로 실온으로 가온하고, 밤새 교반하였다. 용액을 1 N HCl 750 ml에 부었다. 유기 부분을 에틸 아세테이트 900 ml로 추출하고, 물 300 ml로 세척하였다. 유기층을  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시키고, 용매를 감압하에 제거하였다. 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피 처리하여, 130.4 g의 바람직한 화합물 57을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.48 1H s, 7.30-7.26 2H m, 7.23 1H s,

7.20-7.16 3H m, 2.67 2H t, 2.64 2H t, 1.96 2H 5중 뼈크, 1.34 12H s.



[0565]

b) 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 4-(페닐프로필)-티오펜-2-보론산 피나콜 에스테르 57 및 화합물 54를 반응시켜, 화합물 58을 수득하였다.

$^1\text{H-NMR}$

(ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.91 2H d, 7.32-7.17 14H m, 7.06 2H d, 7.03 2H s, 6.85 2H s, 4.03 4H d, 2.68 4H t, 2.63 4H t, 2.03-1.93 6H m, 1.33-1.19 80H m, 0.85 6H t, 0.83 6H t.

[0567]

실시예 27: 화학식 58의 반도체 화합물의 도포

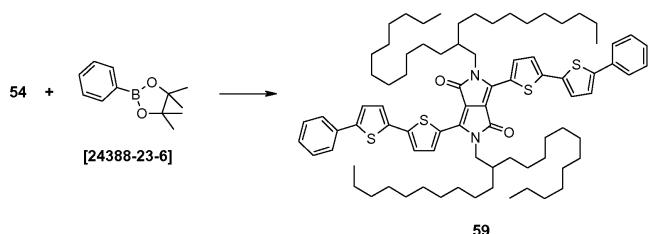
반도체 박막을, 실시예 26에서 수득한 화학식 58의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0569]

트랜지스터 성능

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1.7 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -5 V 및 -3 V였다.

[0572]

실시예 28: 화학식 59의 반도체 화합물의 제조

[0573]

[0574]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 페닐-보론산 피나콜 에스테르 [24388-23-6] 및 화합물 54를 반응시켜, 화합물 59를 수득하였다.

m.p. 158 °C;  $^1\text{H}$ -

NMR 베이터 (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.93 2H d, 7.61 4H d, 7.40 4H t, 7.33-7.26 8H m, 4.04 4H d, 1.98 2H m, 1.33-1.19 80H m, 0.87 6H t, 0.85 6H t.

[0575]

[0576]

실시예 28a: 화학식 59의 반도체 화합물의 도포

[0577]

반도체 박막을, 실시예 28에서 수득한 화학식 59의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

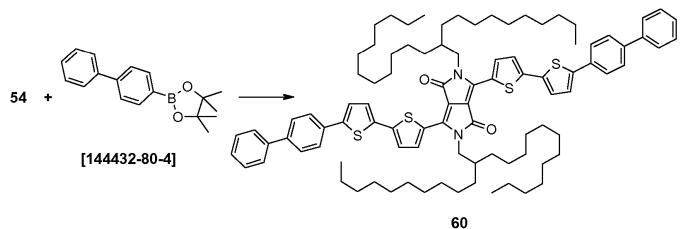
[0578]

트랜지스터 성능

[0579]

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1.2 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $5.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -3 V였다.

[0580]

실시예 29: 화학식 60의 반도체 화합물의 제조

[0581]

[0582]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 4-바이페닐-보론산 피나콜 에스테르 [144432-80-4] 및 화합물 54를 반응시켜, 화합물 60을 수득하였다.

m.p. 230

°C;  $^1\text{H}$ -NMR (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.89 2H d, 7.67 4H d, 7.66-7.60 4H m, 7.43 4H dd, 7.36-7.29 4H m, 7.24 4H s, 4.04 4H d, 1.99 2H m, 1.35-1.19 80H m, 0.85 6H t, 0.83 6H t.

[0583]

[0584]

실시예 29a: 화학식 60의 반도체 화합물의 도포

[0585]

반도체 박막을, 실시예 29에서 수득한 화학식 60의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0586]

트랜지스터 성능

[0587]

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $2.0 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -6 V 내지 -1.5 V였다.

[0588]

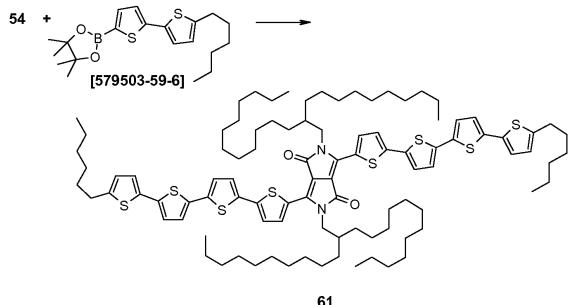
별크 이종접합 태양 전지의 태양 전지 성능

[0589]

실시예 7에 기재된 별크 이종접합 태양 전지 (여기서, 화학식 16의 화합물을 화합물 60으로 대체함)를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 4.8 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.59,  $V_{oc} = 0.80 \text{ V}$  및 약 2.2 %의 종합 효율의 값으로 유도하였다.

[0590]

### 실시예 30: 화학식 61의 반도체 화합물의 제조



[0591]

[0592]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 5'-헥실-2,2'-바이티오펜-5-보론산 피나콜 에스테르 [579503-59-6] 및 화합물 54를 반응시켜, 화합물 61을 수득하였다.

m.p. 135 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.93 2H d, 7.25 2H d, 7.16 2H d, 7.04 4H dd, 6.97 4H dd, 6.67 2H d, 4.01 4H d, 2.79 4H t, 1.96 2H m, 1.67 4H txt, 1.34-1.18 92H m, 0.90 6H t, 0.86 6H t, 0.85 6H t.

[0593]

### 실시예 31: 화학식 61의 반도체 화합물의 도포

[0595]

반도체 박막을, 실시예 30에서 수득한 화학식 61의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0596]

트랜지스터 성능

[0597]

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $6.4 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $3.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -0.5 V 내지 2 V였다.

[0598]

### 실시예 32: 화학식 61의 반도체 화합물의 광전지 도포

[0599]

DPP-단량체 기반의 별크 이종접합 태양 전지

[0600]

태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / 화학식 61의 화합물 및 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / 폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)의 폴리(스티렌술fonyl) (PSS)과의 혼합물 / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-페턴화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화합물 61 (클로로포름 중 1 중량 %)과 [60]PCBM (치환된  $\text{C}_{60}$  폴리렌) (또한 클로로포름 중 1 중량 %)의 1:1 혼합물 (중량 기준)을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

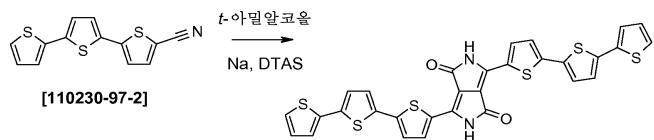
[0601]

태양 전지 성능

[0602]

태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 2.2 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.66 및  $V_{oc} = 0.74 \text{ V}$ 의 값으로 유도하여, 1.1 %의 종합 효율을 추정하였다.

[0603]

실시예 33: 화학식 63의 반도체 화합물의 제조

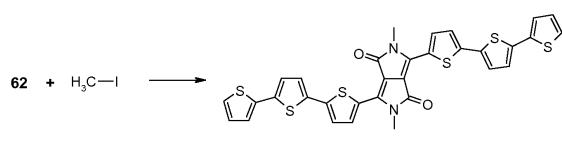
[0604]

[0605]

a) 화합물 52의 합성을 위한 절차에 따라, 5-시아노-2,2':5',2"-테르티오펜 [110230-97-2]을 반응시켜, 불용성 화합물 62를 수득하였다.

[0606]

MS m/z: 628.



[0607]

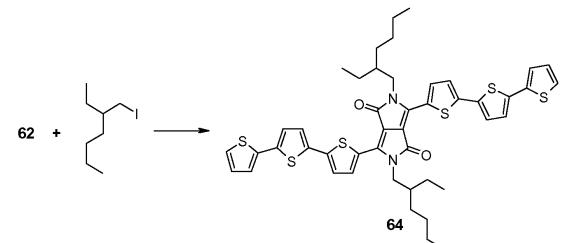
[0608]

b) 53의 합성을 위한 절차에 따라, DPP 62를 요오도메탄 [74-88-4]과 반응시켜, 불용성 (즉, 클로로포름/톨루엔 중에 불용성) 화합물 63을 수득하였다.

[0609]

MS m/z: 656.

[0610]

실시예 34: 화학식 64의 반도체 화합물의 제조

[0611]

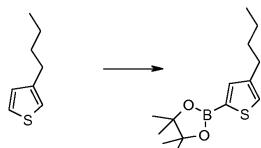
[0612]

53의 합성을 위한 절차에 따라, DPP 62를 2-에틸-헥실 요오다이드 [1653-16-3]와 반응시켜, 화합물 64를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.94 2H d, 7.28-7.21 8H m, 7.12 2H d, 7.05 2H dd, 4.05 4H d, 1.94 2H m, 1.45-1.23 16H m, 0.93 6H t, 0.91 6H t.

[0613]

[0614]

실시예 35: 화학식 67의 반도체 화합물의 제조

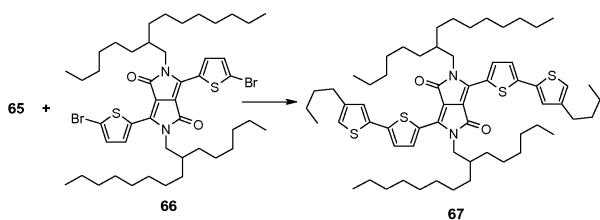
[0615]

[0616]

a) 화합물 57의 합성을 위한 절차에 따라, 3-부틸-티오펜 [34722-01-5] 및 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보를란 [61676-62-8]을 반응시켜, 화합물 65를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.47 1H s, 7.21 1H s, 2.65 2H t, 1.63 2H 5중 피크, 1.38-1.31 2H m, 1.34 12H s, 0.91 3H t.

[0617]



[0618]

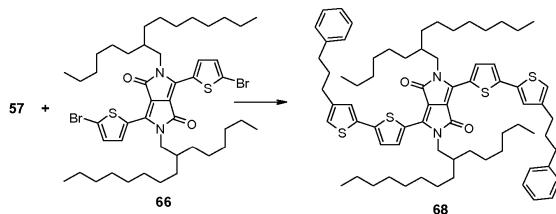
b) 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 4-부틸-2-티오펜-보론산 피나콜 에스테르 65 및 DPP 유도체 66 (WO 2008/000664의 실시예 2)을 반응시켜, 화합물 67을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.79 2H d, 7.19 2H d, 7.07 2H s, 6.84

2H s, 3.96 4H d, 2.54 4H t, 1.89 2H m, 1.61-1.14 56H m, 0.88 6H t, 0.77 6H t, 0.75 6H t.

[0620]

#### 실시예 36: 화학식 68의 반도체 화합물의 제조



[0622]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 4-(페닐프로필)-2-티오펜-보론산 피나콜 에스테르 57 및 DPP 유도체 66 (WO 2008/000664의 실시예 2)을 반응시켜, 화합물 68을 수득하였다.

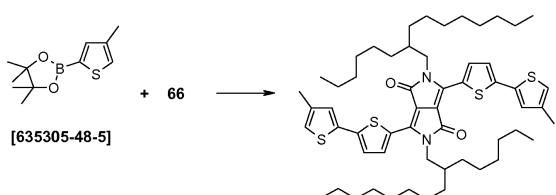
<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.79 2H d, 7.25-7.09 12H m, 7.06

2H s, 6.84 2H s, 3.94 4H d, 2.63-2.54 8H m, 1.96-1.86 6H m, 1.29-1.13 48H m, 0.76 6H t,

0.74 6H t.

[0624]

#### 실시예 37: 화학식 69의 반도체 화합물의 제조



[0626]

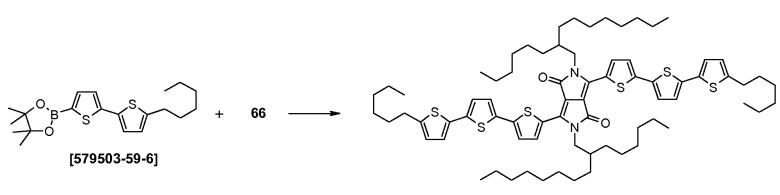
화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 4-메틸-2-티오펜-보론산 피나콜 에스테르 [635305-48-5] 및 DPP 유도체 66 (WO 2008/000664의 실시예 2)을 반응시켜, 화합물 69를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.79 2H d, 7.19 2H d, 7.06 2H s,

6.83 2H s, 3.96 4H d, 2.21 6H s, 1.89 2H m, 1.31-1.14 48H m, 0.77 6H t, 0.75 6H t.

[0628]

#### 실시예 38: 화학식 70의 반도체 화합물의 제조



[0630]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 5'-헥실-2,2'-바이티오펜-5-보론산 피나콜 에스테르 [579503-59-6] 및 66을 반응시켜, 화합물 70을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR

(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.92 2H d, 7.28 2H d, 7.20 2H d, 7.04 4H dd, 6.71 2H d, 4.04 4H d, 2.81 4H t, 1.98 2H m, 1.67 4H m, 1.34-1.24 60H m, 0.92-0.82 18H m.

[0632]

[0633]

[0634]

[0635]

[0636]

[0637]

[0638]

[0639]

[0640]

[0641]

[0642]

[0643]

[0644]

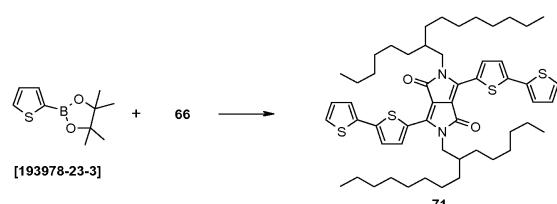
[0645]

실시예 39: 화학식 70의 반도체 화합물의 도포

반도체 박막을, 실시예 38에서 수득한 화학식 70의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

트랜지스터 성능

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $2.9 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $8.7 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -5 V 및 -3 V였다.

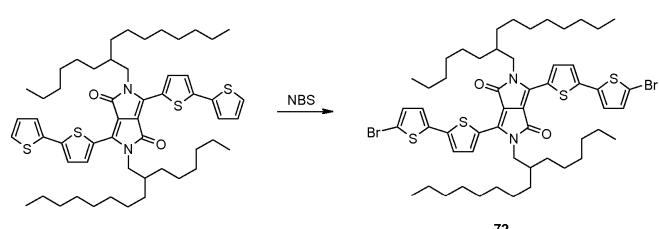
실시예 40: 화학식 74의 반도체 화합물의 제조

a) 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 티오펜-2-보론산 피나콜 에스테르 [193978-23-3] 및 66을 반응시켜, 화합물 71을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):

8.90 2H d, 7.34-7.32 6H m, 7.08 2H dd, 4.04 4H d, 1.98 2H m, 1.35-1.20 48H m, 0.87-0.81

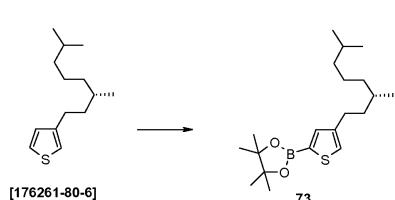
12H m.



b) 화합물 54의 합성을 위한 절차에 따라, 화합물 71 및 N-브로모모숙신이미드 (NBS)를 반응시켜, 화합물 71을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR data (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.86

2H d, 7.27 2H d, 7.04 4H dd, 4.01 4H d, 1.94 2H m, 1.32-1.21 48H m, 0.87 - 0.85 12H m.

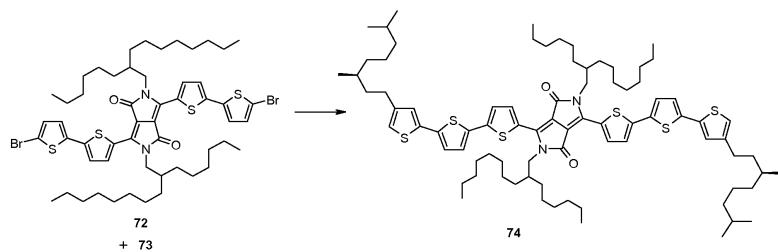


c) 화합물 57의 합성을 위한 절차에 따라, (S)-3-(3,7-디메틸옥틸)-디오펜 [176261-80-6] 및 2-이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보롤란 [61676-62-8]을 반응시켜, 화합물 75를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 7.50 1H s, 7.23 1H s, 2.65

2H m; 1.70-1.10 68 10H m, 1.36 12H s, 0.93 3H d, 0.88 6H d.

[0646]



[0647]

d) 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 화합물 72 및 73을 반응시켜, 화합물 74를 수득하였다.

m.p. 102.5 °C; <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.92 2H d, 7.9 2H d, 7.21 2H d; 7.10 2H d, 7.06 2H s, 6.85 2H s, 4.05 4H d; 2.60 4H m; 1.98 2H m; 1.35-1.20 68 H m 0.93 6H d, 0.89-0.81 24H m.

[0649]

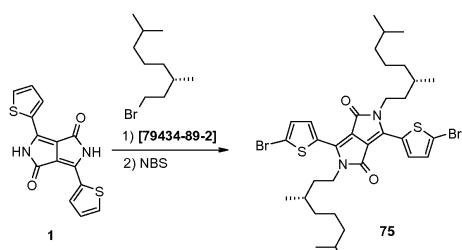
#### 실시예 41: 화학식 74의 반도체 화합물의 도포

반도체 박막을, 실시예 40에서 수득한 화학식 74의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

트랜지스터 성능

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $9.1 \times 10^3$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 1.7 V였다.

#### 실시예 42: 화학식 76의 반도체 화합물의 제조



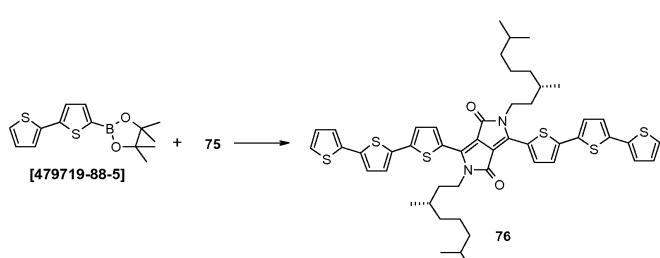
[0655]

a) 화합물 2의 합성을 위한 절차에 따라, 화합물 1 및 (S)-3-3,7-디메틸옥틸-브로마이드 [79434-89-2]을 (NMP 대신에) DMF 중에서 반응시킨 후, N-브로모 succinimide (NBS)를 사용하여 브롬화시켜, 화합물 75를 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>):

8.65 2H d, 7.23 2H d, 4.02 4H m, 1.72-1.10 20H m, 1.00 6H d, 0.86 12H d.

[0657]



[0658]

b) 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 2,2'-biphenol-5-boronic ester [479719-88-5] 및 화합물 75를 반응시켜, 화합물 76을 수득하였다.

m.p.

239.8 °C; <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.94 2H d, 7.31 2H d, 7.27 2H d, 7.23 4H dd, 7.13 2H d, 7.05 2H dd, 4.13 4H m, 1.75-1.10 20H m, 1.05 6H d, 0.85 12H d.

[0660]

#### 실시예 43: 화학식 76의 반도체 화합물의 도포

반도체 박막을, 실시예 42에서 수득한 화학식 76의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0663] 트랜지스터 성능

트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $4.1 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $6.5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 1.6V였다.

#### 실시예 44: 화학식 76의 반도체 화합물의 광전지 도포

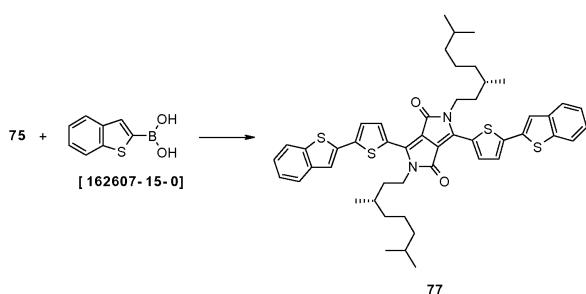
##### DPP-단량체 기반의 벌크 이종접합 태양 전지

태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / 화합물 76 및 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / [폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)/폴리(스티렌솔폰산) (PSS)] / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-폐탄화된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화합물 76 (1 중량 %) : [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 폴리렌)의 1:1 혼합물을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

[0668] 태양 전지 성능

태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 7.7$  mA/cm<sup>2</sup>, FF = 0.34 및  $V_{oc} = 0.70$  V의 값으로 유도하여, 1.8 %의 종합 효율을 추정하였다.

#### 실시예 45: 화학식 77의 반도체 화합물의 제조



[0671]

화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 1-벤조티엔-2-일보론산 [162607-15-0] 및 화합물 75를 반응시켜, 화합물 77을 수득하였다.

m.p. 275.0 °C; <sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.95 2H d, 7.31 2H d, 7.79 4H m, 7.55 2H s, 7.44 2H d, 7.37 4H m, 4.16 4H m, 1.85-1.10 20H m, 1.06 6H d, 0.85 12H d.

[0673]

#### 실시예 46: 화학식 77의 반도체 화합물의 도포

반도체 박막을, 실시예 45에서 수득한 화학식 77의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0676] 트랜지스터 성능

[0677] 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $2.7 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -4 V 내지 0 V였다.

실시예 47: 화학식 77의 반도체 화합물의 광전지 도포

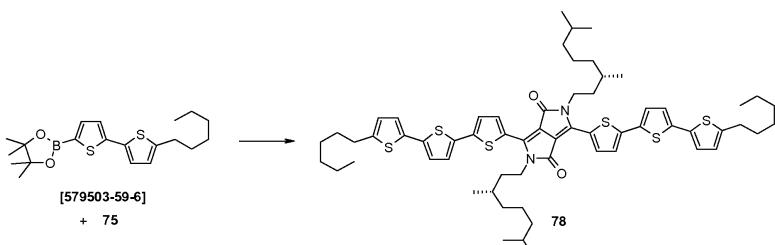
**DPP-단량체 기반의 벌크 이종접합 태양 전지**

[0679] 태양 전지는 하기 구조를 갖는다: Al 전극 / LiF 층 / 화합물 77 및 [60]PCBM을 포함하는 유기층 / [폴리(3,4-에틸렌디옥시-티오펜) (PEDOT)/ 폴리(스티렌술폰산) (PSS)] / ITO 전극 / 유리 기판. 태양 전지를 예비-폐단화 된 ITO 상의 PEDOT-PSS 층을 유리 기판 상에서 스핀 코팅시켜 제조하였다. 이어서, 화학식 77의 화합물 (1 중량 %) : [60]PCBM (치환된 C<sub>60</sub> 풀러렌)의 1:1 혼합물을 스핀 코팅하였다 (유기층). LiF 및 Al을 새도 마스킹을 통해 고진공하에 승화시켰다.

**태양 전지 성능**

[0682] 태양 전지를 태양 광 시뮬레이터하에 측정하였다. 이어서, 외부 양자 효율 (EQE) 그래프를 이용하여, 전류를 AM1.5 조건하에 추정하였다. 이를  $J_{sc} = 1.1 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 0.30 및  $V_{oc} = 0.25 \text{ V}$ 의 값으로 유도하였다.

실시예 48: 화학식 78의 반도체 화합물의 제조



[0684]

[0685] 화합물 55의 합성을 위한 절차에 따라, 5'-헥실-2,2'-바이티오펜-5-보론산 피나콜 에스테르 [579503-59-6] 및 화합물 75를 반응시켜, 화합물 77을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.94 2H d, 7.27 2H d, 7.19 2H d, 7.02 4H dd, 6.70 2H d, 4.13 4H

m, 2.80 4H t, 1.81-1.20 36 H m, 1.05 6H d, 0.91 6H t, 0.85 12H d.

[0686]

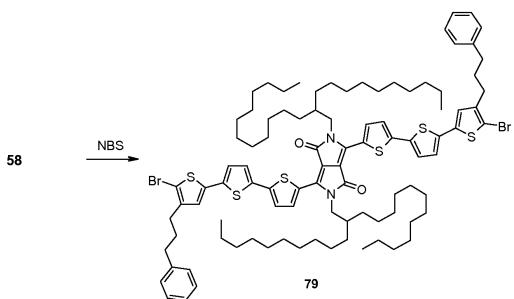
실시예 49: 화학식 78의 반도체 화합물의 도포

[0688] 반도체 박막을, 실시예 48에서 수득한 화학식 78의 DPP 유도체를 클로로포름 중 0.5 % (w/w) 용액으로 스핀-코팅 또는 드롭 캐스팅하여 제조하였다. 스핀 코팅을 주변 조건하에 3000 rpm (분 당 회전수)의 스핀 속도에서 약 20초 동안 달성하였다. 100 °C에서 15분 동안 어닐링한 후, 장치를 증착된 바로서 평가하였다.

[0689]

**트랜지스터 성능**

[0690] 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1.9 \times 10^4$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 -0.5 V였다.

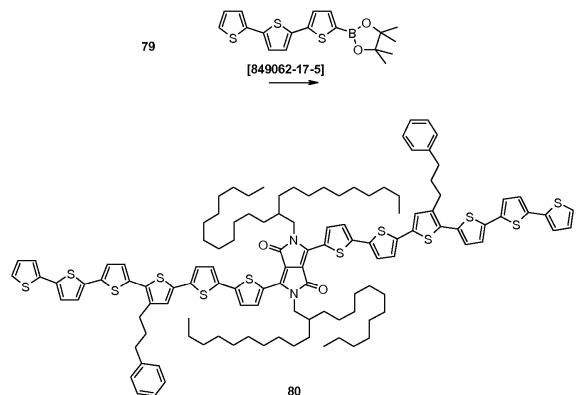
[0691] 실시예 50: 화학식 80의 반도체 화합물의 제조

[0692]

a) 화합물 54의 합성을 위한 절차와 유사하게, 화합물 58을 클로로포름 중에 용해시키고, 0 °C로 냉각시키고, 이어서 2 당량의 N-브로모숙신이미드 (NBS)를 1시간에 걸쳐 일부분씩 첨가하였다. 반응이 완료된 후, 혼합물을 물로 세척하였다. 유기상을 추출하고, 건조시키고, 농축시켰다. 이어서, 화합물을 실리카겔 컬럼 상에서 정제 하여, 화학식 79의 화합물을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR  
(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.90 2H 넓은 s, 7.33-7.15 14H m, 7.00 2H d, 6.87 2H s, 4.00 4H d, 2.69 4H dxd, 2.59 4H dxd, 2.00-1.90 6H m, 1.33-1.21 80H m, 0.87 6H t, 0.85 6H t.

[0694]



[0695]

화합물 55의 합성을 위한 절차와 유사하게, 2,2':5',2"-테르티오펜-5-보론산 피나콜 에스테르 [849062-17-5] 및 화합물 79를 반응시켜, 화합물 80을 수득하였다.

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, CDCl<sub>3</sub>): 8.93 2H d, 7.33-6.89 32H m, 4.00 4H d, 2.78-2.71 8H m, 2.05-1.97 6H m, 1.34-1.18 80H m, 0.85 12H t.

[0697]

트랜지스터 성능

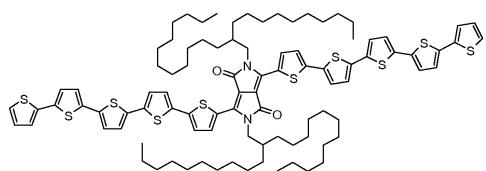
화합물 80의 트랜지스터 거동을 자동화 트랜지스터 프로버 (TP-10, CSEM 취리히) 상에서 측정하였고, 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타냈다. 포화 이동 특성의 제곱근에 대한 선형 적합도로부터,  $1 \times 10^5$ 의 온/오프 전류비를 갖는  $1.3 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs의 전계 효과 이동도를 측정할 수 있었다. 역치 전압은 약 10 V였다.

[0700] 실시예 51: 화학식 81 내지 85의 반도체 화합물의 제조

상기 기재된 방법을 이용하여, 하기 화합물을 수득하였다.

[0702]

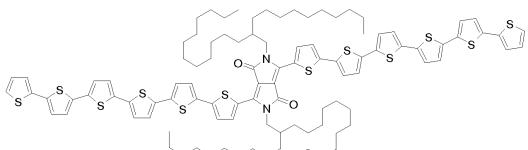
실시예 51a:



[0703]

[0704]

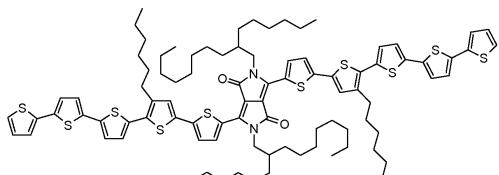
실시예 51b:



[0705]

[0706]

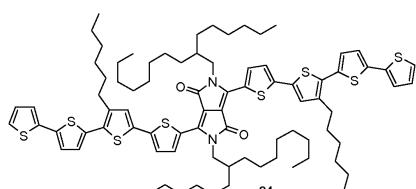
실시예 51c:



[0707]

[0708]

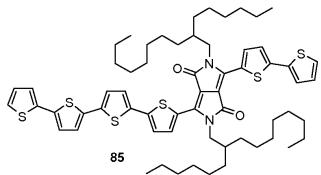
실시예 51d:



[0709]

[0710]

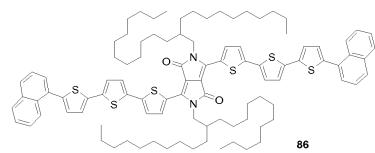
실시예 51e:



[0711]

[0712]

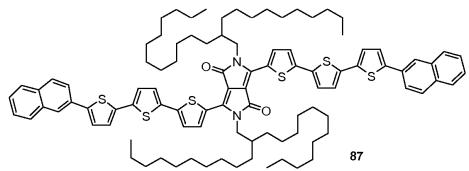
실시예 51f:



[0713]

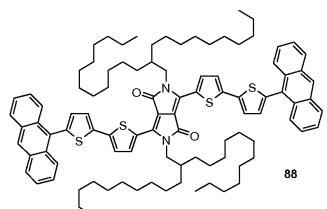
[0714]

실시예 51g:



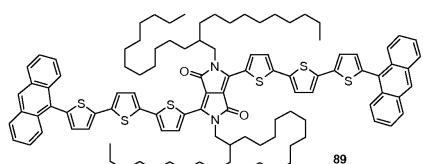
[0715]

[0716] 실시예 51h:



[0717]

[0718] 실시예 51i:



[0719]