



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0098503
(43) 공개일자 2021년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0074 (2013.01)
H01L 51/4253 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7020320
(22) 출원일자(국제) 2019년11월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2019/053394
(87) 국제공개번호 WO 2020/109825
국제공개일자 2020년06월04일
(30) 우선권주장
1819625.3 2018년11월30일 영국(GB)

(71) 출원인
수미토모 케미칼 컴퍼니 리미티드
일본 도쿄도 주오쿠 신가와 2초메 27-1
(72) 발명자
캠데카르 키란
영국 피이29 2엑스지 코드맨체스터 캠퍼리지셔 카
디날 웨이 유닛 12 카디날 파크 캠퍼리지 디스플
레이 테크놀로지 리미티드
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 유기 광 검출기

(57) 요약

본 발명은, 전자 공여체 및 전자 수용체를 포함하는 감광성 유기층을 포함하는 유기 광 검출기에 관한 것으로서, 이때 상기 전자 수용체는 하기 화학식 I의 화합물이다:

[화학식 I]

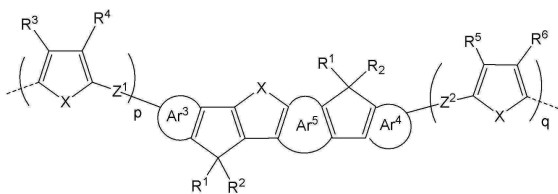
EAG – EDG – EAG

상기 식에서,

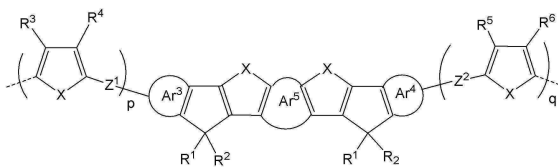
각각의 EAG는 전자 수용기이고;

EDG는 하기 화학식 II 또는 III의 전자 공여기이다:

[화학식 II]



[화학식 III]



광 센서는 상기 유기 광 검출기 및 광원, 예컨대 근적외선 광원을 포함할 수 있다.

명세서

청구범위

청구항 1

애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 감광성(photosensitive) 유기층을 포함하는 유기 광 검출기(photodetector)로서, 이때 상기 감광성 유기층은 전자 공여체(donor) 및 전자 수용체를 포함하고, 상기 전자 수용체는 하기 화학식 I의 화합물인, 유기 광 검출기:

[화학식 I]

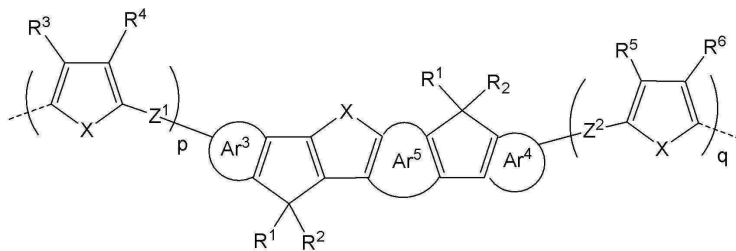
EAG – EDG – EAG

상기 식에서,

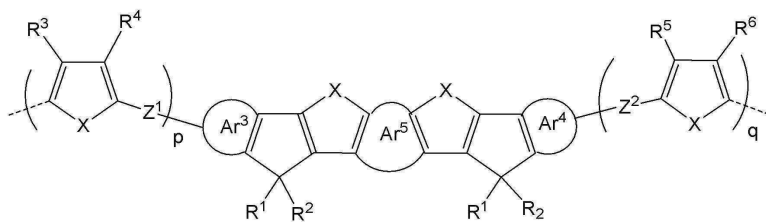
각각의 EAG는 전자 수용기이고;

EDG는 하기 화학식 II 또는 III의 전자 공여기이다:

[화학식 II]



[화학식 III]



[상기 식에서,

각각의 X는 독립적으로 O 또는 S이고;

Ar³ 및 Ar⁴는 각각의 경우 독립적으로 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

Ar⁵는 티오펜, 푸란 및 벤젠으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이들은 비치환되거나 1 개 또는 2 개의 치환기로 치환되고;

R¹ 및 R²는 각각의 경우 독립적으로 치환기이고;

R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H 또는 치환기이고;

R³ 및 R⁶은 각각 독립적으로 H, 치환기, 또는 EAG에 결합된 2가 기이고;

Z¹은 직접 결합(direct bond)이거나, Z¹은 치환기 R⁴와 함께 Ar¹을 형성하고, 이때 Ar¹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

Z²은 직접 결합이거나, Z²은 치환기 R⁵와 함께 Ar²를 형성하고, 이때 Ar²는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

p는 1, 2 또는 3이고;

q는 1, 2 또는 3이고;

----는 EAG에 대한 부착 지점이다].

청구항 2

제 1 항에 있어서,

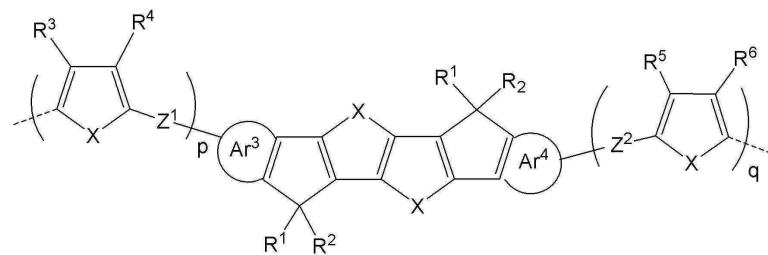
Ar³ 및 Ar⁴가 각각 독립적으로 티오펜, 푸란, 비푸란(bifuran) 및 비티오펜(bithiophene)으로부터 선택되는, 유기 광 검출기.

청구항 3

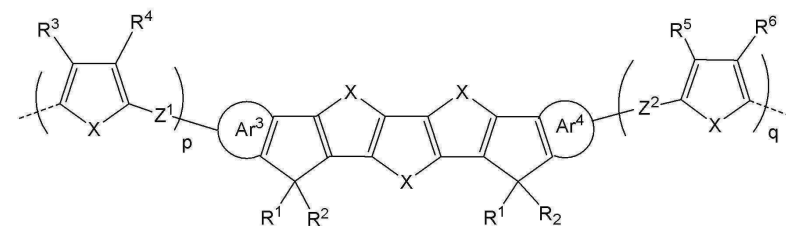
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

EAG가 하기 화학식 IIa 및 IIIa로부터 선택되는, 유기 광 검출기:

[화학식 IIa]



[화학식 IIIa]

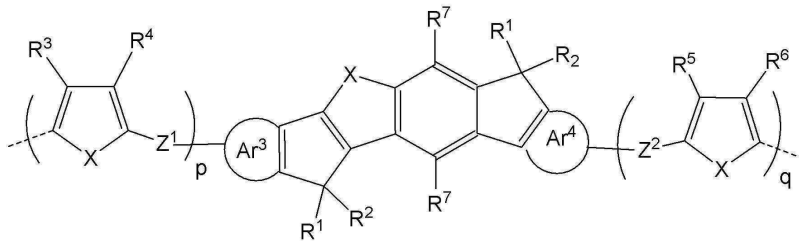


청구항 4

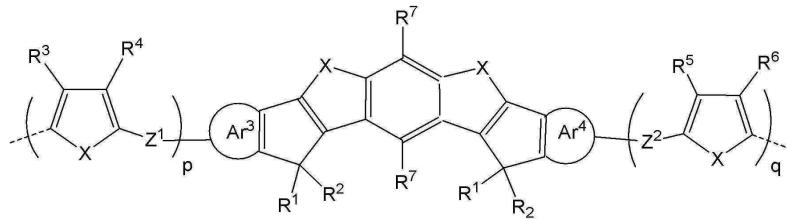
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

EAG가 하기 화학식 IIb 및 IIIb로부터 선택되는 유기 광 검출기:

[화학식 IIb]



[화학식 IIIb]



상기 식에서,

R⁷은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이다.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

p 및 q 중 하나 이상이 2인, 유기 광 검출기.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

Z¹이 R⁴에 연결되어 모노사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 형성하고/하거나, Z²가 R⁵에 연결되어 모노사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 형성하는, 유기 광 검출기.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

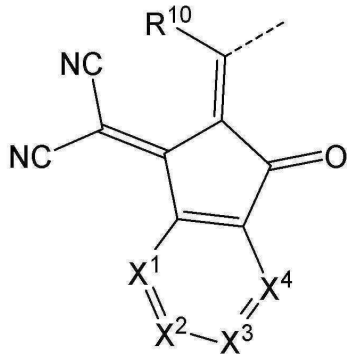
Z¹이 R⁴에 연결되어 티오펜 고리 또는 비티오펜을 형성하고/하거나 Z²가 R⁵에 연결되어 티오펜 고리 또는 비티오펜을 형성하는, 유기 광 검출기.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 EAG가 하기 화학식 V의 기인, 유기 광 검출기:

[화학식 V]



상기 식에서,

R¹⁰은 각각의 경우 H 또는 치환기이고;

----는 EDG에 대한 연결 위치를 나타내고;

각각의 X¹-X⁴는 독립적으로 CR¹³ 또는 N이고, 이때 R¹³은 각각의 경우 H 또는 치환기이다.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

각각의 R¹³이 독립적으로 H; C₁₋₁₂ 알킬; 및 전자 흡인(electron withdrawing) 기인, 유기 광 검출기.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 전자 흡인기가 F 또는 CN인, 유기 광 검출기.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

R¹ 및 R²가 각각의 경우 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 유기 광 검출기:

선형, 분지형 또는 사이클릭 C₁₋₂₀ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, NR¹², CO 또는 COO로 대체될 수 있고, R¹²는 C₁₋₁₂ 하이드로카빌이고, 상기 C₁₋₂₀ 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다]; 및

화학식 (Ak)_u-(Ar⁶)_v의 기[상기 식에서, Ak는, 하나 이상의 C 원자가 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있는 C₁₋₁₂ 알킬렌 사슬이고; u는 0 또는 1이고; Ar⁶은 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기이고; v는 1 이상이다].

청구항 12

제 11 항에 있어서,

R¹ 및 R² 중 하나 이상이, 비치환되거나 C₁₋₂₀ 알킬[이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, NR¹², CO 또는 COO로 대체될 수 있고, 상기 C₁₋₂₀ 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다]로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 페닐인, 유기 광 검출기.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 R^3-R^6 이 독립적으로 하기로부터 선택되는, 유기 광 검출기:

H;

C_{1-12} 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]; 및

비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기 Ar^5 .

청구항 14

제 4 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 R^7 이 각각의 경우 독립적으로 하기로부터 선택되는, 유기 광 검출기:

H;

C_{1-12} 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]; 및

비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기 Ar^5 .

청구항 15

애노드 및 캐소드 중 하나 위에 감광성 유기층을 형성하고 상기 감광성 유기층 위에 상기 애노드 및 캐소드 중 다른 하나를 형성하는 것을 포함하는, 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 유기 광 검출기의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 감광성 유기층을 형성하는 것이, 하나 이상의 용매에 용해 또는 분산된 화학식 I의 화합물 및 전자 공여체를 포함하는 제형(formulation)을 침착시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 17

광원, 및

상기 광원으로부터 방출된 광을 검출하도록 구성된 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 따른 유기 광 검출기

를 포함하는 광 센서.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 광원이 750nm 초과 파장의 피크 파장을 갖는 광을 방출하는, 광 센서.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 유기 광 검출기와 상기 광원 사이의 광 경로에서 샘플을 수용하도록 구성된, 광 센서.

청구항 20

샘플에서 표적 물질의 존재 및/또는 농도를 측정하는 방법으로서,

상기 샘플을 조명하고,

조명 시에 상기 샘플에서 방출된 광을 수용하도록 구성된 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 광 검출기의 반응(response)을 측정하는

것을 포함하는 측정 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 유기 광 검출기가 제 17 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 따른 광 센서의 유기 광 검출기인, 측정 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 실시양태는 유기 광 검출기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 장치, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 광 기전 장치 및 유기 광 검출기(OPD)를 비롯한, 유기 반도체 재료를 포함하는 다양한 유기 전자 장치가 알려져 있다.

[0003] WO 2018/065352는, 풀러렌 잔기를 함유하지 않는 소분자 수용체 및 공여체 및 수용체 단위를 갖는 공액 공중합체 전자 공여체를 함유하는 광활성 층을 갖는 OPD를 개시한다.

[0004] WO 2018/065356은, 풀러렌 잔기를 함유하지 않는 소분자 수용체 및 무작위로 분포된 공여체 및 수용체 단위를 갖는 공액 공중합체 전자 공여체를 함유하는 광활성 층을 갖는 OPD를 개시한다.

[0005] 문헌[Yao et al, "Design, Synthesis, and Photovoltaic Characterization of a Small Molecular Acceptor with an Ultra-Narrow Band Gap", Angew Chem Int Ed Engl. 2017 Mar 6;56(11):3045-3049]은 1.24 eV의 밴드 갭을 갖는 비-풀러렌 수용체를 개시한다.

[0006] 문헌[Li et al, "Fused Tris(thienothiophene)-Based Electron Acceptor with Strong Near-Infrared Absorption for High-Performance As-Cast Solar Cells", Advanced Materials, Vol. 30(10), 2018]은 태양 전지용 FOIC(fused octacyclic electron acceptor)를 개시한다.

[0007] 문헌[Gao et al, "A New Nonfullerene Acceptor with Near Infrared Absorption for High Performance Ternary-Blend Organic Solar Cells with Efficiency over 13%" Advanced Science, Vol. 5(6), June 2018]은 3 개의 융합된 티에노[3,2-b]티오펜을 중심 코어로서 디플루오로 치환된 인다논을 말단 기로서 갖는 수용체-공여체-수용체(A-D-A) 유형 비풀러렌 수용체 3TT-FIC를 함유하는 태양 전지를 개시한다.

[0008] 문헌[Wang et al, "Fused Hexacyclic Nonfullerene Acceptor with Strong Near-Infrared Absorption for Semitransparent Organic Solar Cells with 9.77% Efficiency"]은 전자-흡인 기 1,1-디시아노메틸렌-3-인다논에 의해 플랭크된(flanked) 전자-공여 기 디티에노사이클로펜타티에노[3,2-b]티오펜에 기초한, 수용체 IHIC를 함유하는 태양 전지를 개시한다.

발명의 내용

[0009] 본 명세서에 개시된 특정 실시양태의 측면의 요약이 후술된다. 이러한 측면은 단지 독자에게 이러한 특정 실시양태의 간략한 요약을 제공하기 위해 제시된 것이며, 이러한 측면은 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않음을 이해해야 한다. 실제로, 본 발명은 다양한 측면 및/또는 제시되지 않을 수 있는 측면들의 조합을 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 실시양태는, 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 감광성(photosensitive) 유기 층을 포함하는 유기 광 검출기(photodetector)를 제공한다. 상기 감광성 유기층은 전자 공여체(donor) 및 전자 수용체를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 전자 수용체는 하기 화학식 I의 화합물이다:

[0011] [화학식 I]

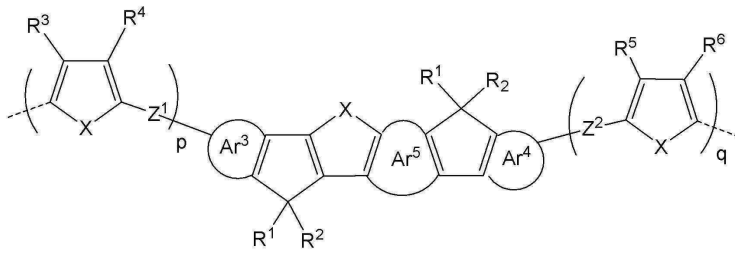
[0012] EAG – EDG – EAG

[0013] 상기 식에서,

[0014] 각각의 EAG는 전자 수용기이고;

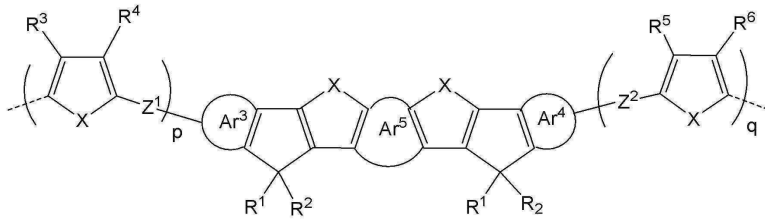
[0015] EDG는 하기 화학식 II 또는 III의 전자 공여기이다:

[0016] [화학식 II]



[0017]

[0018] [화학식 III]



[0019]

[0020] 상기 식에서,

[0021] 각각의 X는 독립적으로 O 또는 S이고;

[0022] Ar³ 및 Ar⁴는 각각의 경우 독립적으로 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

[0023] Ar⁵는 티오펜, 푸란 및 벤젠으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이들은 비치환되거나 1 개 또는 2 개의 치환기로 치환되고;

[0024] R¹ 및 R²는 각각의 경우 독립적으로 치환기이고;

[0025] R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H 또는 치환기이고;

[0026] R³ 및 R⁶은 각각 독립적으로 H, 치환기, 또는 EAG에 결합된 2가 기이고;

[0027] Z¹은 직접 결합(direct bond)이거나, Z¹은 치환기 R⁴와 함께 Ar¹을 형성하고, 이때 Ar¹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

[0028] Z²은 직접 결합이거나, Z²은 치환기 R⁵와 함께 Ar²를 형성하고, 이때 Ar²는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;

[0029] p는 1, 2 또는 3이고;

[0030] q는 1, 2 또는 3이고;

[0031] ----는 EAG에 대한 부착 지점이다.

[0032] 일부 실시양태에서, 본원에 기재된 유기 광 검출기, 및 상기 유기 광 검출기에 역 바이어스(reverse bias)를 인가하기 위한 전압원 및 상기 광 검출기에 의해 생성된 광전류를 측정하도록 구성된 장치 중 적어도 하나를 포함하는 회로가 제공된다.

[0033] 일부 실시양태에서, 애노드 및 캐소드 중 하나 위에 감광성 유기층을 형성하고 상기 감광성 유기층 위에 상기 애노드 및 캐소드 중 다른 하나를 형성하는 것을 포함하는, 본원에 기재된 유기 광 검출기의 제조 방법이 제공된다.

[0034] 본 발명자들은, 화학식 I의 화합물이 장파장, 예를 들어 750 nm 초과, 임의적으로는 1000 nm 초과, 임의적으로

는 1500 nm 미만에서 광을 흡수하여 이러한 화합물이 유기 광 검출기, 특히 이러한 OPD 및 근적외선 광원을 포함하는 광 센서에서 사용될 수 있음을 발견했다.

[0035] 따라서, 일부 실시양태에서, 광원, 및 상기 광원으로부터 방출된 광을 검출하도록 구성된, 본원에 기재된 유기 광 검출기를 포함하는 광 센서가 제공된다.

[0036] 일부 실시양태에서, 샘플에서 표적 물질의 존재 및/또는 농도를 측정하는 방법이 제공되며, 상기 방법은, 상기 샘플을 조명하고, 조명 시에 상기 샘플에서 방출된 광을 수용하도록 구성된, 본원에 기재된 유기 광 검출기의 반응(response)을 측정하는 것을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0037] 개시된 기술 및 첨부 도면은 개시된 기술의 일부 구현을 기술한다.

도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 유기 광 검출기를 도시한다.

도 2는, 수용체가 화학식 I의 화합물인 본 발명의 일부 실시양태에 따른 OPD 및 수용체가 IEICO-4F인 비교 OPD에 대한 외부 양자 효율 대 전압의 그래프이다.

도면은 축척에 맞게 작도되지는 않았으며 다양한 시점과 관점을 가지고 있다. 도면은 일부 구현 및 실시예이다. 추가로, 일부 구성 요소 및/또는 작동은 개시된 기술의 일부 실시양태의 논의를 위해 상이한 블록으로 분리되거나 단일 블록으로 결합될 수 있다. 더욱이, 이 기술은 다양한 변형 및 대안적인 형태가 가능하지만, 구체적 실시양태가 도면에서 예로서 도시되었고, 이후 상세히 설명된다. 그러나, 기술을 기재된 특정 구현으로 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 반대로, 기술은 첨부된 청구 범위 외의 의해 정의된 기술의 범위 내에 있는 모든 변형, 등가물 및 대안을 포함하도록 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 문맥이 명백하게 달리 요구하지 않는 한, 명세서 및 청구 범위 전체에 걸쳐 "포함한다", "포함하는" 등의 단어는 배타적이거나 완전한 의미가 아닌 포괄적인 의미, 즉 "포함하지만 이에 국한되지 않는"의 의미로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "연결된", "커플링된" 또는 이의 임의의 변형은 2 개 이상의 요소 사이의 직접 또는 간접적인 연결 또는 커플링을 의미하고; 요소 간의 커플링 또는 연결은 물리적, 논리적, 전자기적 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, "본원에서", "상기에", "하기에" 및 이와 유사한 의미의 단어는, 이 출원에서 사용되는 경우 이 출원의 특정 부분이 아니라 이 출원 전체를 나타낸다. 문맥상 허용되는 경우, 단수 또는 복수를 사용하는 상세한 설명에서의 단어는 각각 복수 또는 단수를 포함할 수도 있다. 두 개 이상의 항목 목록과 관련하여 "또는"이라는 단어는, 그 단어에 대한 다음 해석을 모두 포함한다: 목록의 임의의 항목, 목록의 모든 항목 및 목록의 항목들의 조합.

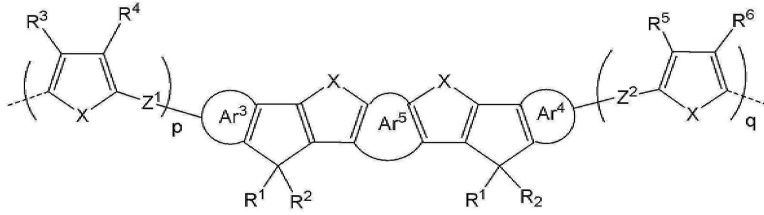
[0039] 본원에 제공된 기술의 교시는, 반드시 하기에 기재되는 시스템이 아닌 다른 시스템에도 적용될 수 있다. 하기에 기재되는 다양한 예의 요소 및 작동은 기술의 추가 구현을 제공하기 위해 결합될 수 있다. 기술의 일부 대체 구현은 하기에 언급 되는 구현에 대한 추가 요소를 포함할뿐만 아니라 더 적은 요소를 포함할 수도 있다.

[0040] 이러한 변경 및 다른 변경은 이후의 상세한 설명에 비추어 기술에 적용될 수 있다. 명세서는 기술의 특정 예를 기재하고, 고려되는 최상의 모드를 기재하지만, 기재가 아무리 상세하게 표시되더라도 기술은 여러 방식으로 실행될 수 있다. 시스템의 세부 사항은 특정 구현에서 상당히 다를 수 있지만, 본원에 개시된 기술에 여전히 포함된다. 상기에서 언급한 바와 같이, 기술의 특정 특징 또는 측면을 기재할 때 사용되는 특정 용어는, 해당 용어가 관련된 기술의 특정 특징, 특성 또는 측면으로 제한되도록 본원에서 용어를 재정의하는 것으로 간주해서는 안된다. 일반적으로, 상세한 설명 섹션에서 명시적으로 정의하지 않는 한, 하기 청구 범위에서 사용되는 용어는, 기술을 명세서에 개시된 특정 예로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 따라서, 기술의 실제 범위는 개시된 예뿐만 아니라 청구 범위 하에서 기술을 실행하거나 구현하는 모든 균등한 방법을 포함한다.

[0041] 청구항의 수를 줄이기 위해, 기술의 특정 측면이 특정 청구 형태로 하기에 제시되어 있지만, 출원인은 임의의 수의 청구 형태로 기술의 다양한 측면을 고려한다. 예를 들어, 기술의 일부 측면이 컴퓨터-판독 가능 매체 청구항으로 기재될 수 있지만, 다른 측면은 마찬가지로 컴퓨터-판독 가능 매체 청구항으로서 구현될 수 있거나, 또는 다른 형태, 예컨대 수단-플러스-기능 청구항으로 구현될 수 있다.

[0042] 이후의 기재에서, 설명의 목적으로, 개시된 기술의 구현에 대한 완전한 이해를 제공하기 위해 다수의 특정 세부 사항이 제시된다. 그러나, 개시된 기술의 실시양태가 이들 특정 세부 사항의 일부 없이도 실시될 수 있다는 것

[0061] [화학식 III]



- [0062]
- [0063] [상기 식에서,
- [0064] 각각의 X는 독립적으로 O 또는 S이고;
- [0065] Ar³ 및 Ar⁴는 각각의 경우 독립적으로 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;
- [0066] Ar⁵는 티오펜, 푸란 및 벤젠으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이들은 비치환되거나 1 개 또는 2 개의 치환기로 치환되고;
- [0067] R¹ 및 R²는 각각의 경우 독립적으로 치환기이고;
- [0068] R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H 또는 치환기이고;
- [0069] R³ 및 R⁶은 각각 독립적으로 H, 치환기, 또는 EAG에 결합된 2가 기이고;
- [0070] Z¹은 직접 결합이거나, Z¹은 치환기 R⁴와 함께 Ar¹을 형성하고, 이때 Ar¹은 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;
- [0071] Z²은 직접 결합이거나, Z²은 치환기 R⁵와 함께 Ar²를 형성하고, 이때 Ar²는 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기이고;
- [0072] p는 1, 2 또는 3이고;
- [0073] q는 1, 2 또는 3이고;
- [0074] ----는 EAG에 대한 부착 지점이다].
- [0075] 임의적으로, 화학식 Ia 또는 Ib의 R¹ 및 R²는 각각의 경우 독립적으로 하기로 이루어진 군으로부터 선택된다:
- [0076] 선형, 분지형 또는 사이클릭 C₁₋₂₀ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, NR¹², CO 또는 COO로 대체될 수 있고, R¹²는 C₁₋₁₂ 하이드로카빌이고, 상기 C₁₋₂₀ 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다]; 및
- [0077] 화학식 (Ak)_u-(Ar⁶)_v의 기[상기 식에서, Ak는, 하나 이상의 C 원자가 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있는 C₁₋₁₂ 알킬렌 사슬이고; u는 0 또는 1이고; Ar⁶은 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기이고; v는 1 이상, 임의적으로는 1, 2 또는 3이다].
- [0078] C₁₋₁₂ 하이드로카빌은 C₁₋₁₂ 알킬; 비치환된 페닐; 및 하나 이상의 C₁₋₆ 알킬 기로 치환된 페닐일 수 있다.
- [0079] Ar⁶은 바람직하게는 페닐이다.
- [0080] 존재하는 경우, Ar⁶의 치환기는 치환기 R¹⁶일 수 있고, 이때 R¹⁶은 각각의 경우 C₁₋₂₀ 알킬로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, NR¹², CO 또는 COO로 대체될 수 있고, C₁₋₂₀ 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.
- [0081] v가 3 이상이면, -(Ar⁶)_v는 Ar⁶ 기의 선형 또는 분지형 사슬일 수 있다. 본원에 기재된 Ar 기의 선형 사슬은 1가

말단 Ar⁶ 기에만 있는 반면, Ar⁶ 기의 분지형 사슬은 2 개 이상의 1가 말단 Ar⁶ 기를 갖는다.

[0082] 임의적으로, 각각의 경우 R¹ 및 R² 중 적어도 하나는, 비치환되거나 상기 기재된 R¹⁶으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 페닐이다.

[0083] 임의적으로, 각각의 R³-R⁶은 하기에서 독립적으로 선택된다:

[0084] H;

[0085] C₁₋₁₂ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]; 및

[0086] 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기 Ar⁵.

[0087] Ar⁶은 바람직하게는 방향족 기, 보다 바람직하게는 페닐이다.

[0088] Ar⁶의 하나 이상의 치환체는, 존재하는 경우, C₁₋₁₂ 알킬로부터 선택될 수 있고, 이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다.

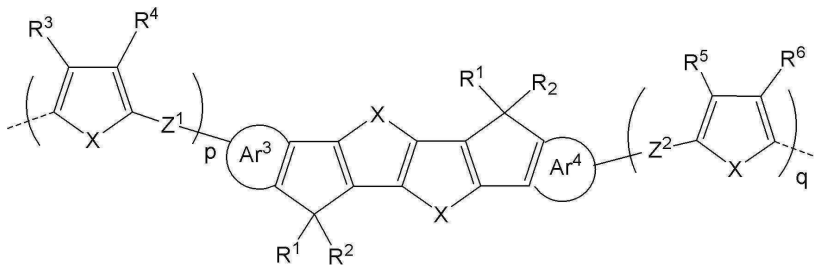
[0089] 본원에 사용된 알킬 기의 "비-말단" C 원자는, 선형 (n-알킬) 사슬의 메틸 C 원자 또는 분지형 알킬 사슬의 메틸 C 원자 이외의 알킬의 C 원자를 의미한다.

[0090] 임의적으로, Ar³ 및 Ar⁴는 각각 독립적으로 티오펜, 푸란, 비푸란 및 비티오펜으로부터 선택된다.

[0091] Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵는 각각 독립적으로 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된다. Ar³, Ar⁴ 및 Ar⁵의 바람직한 치환기(존재하는 경우)는, H 이외에 전술된 기 R³-R⁶, 바람직하게는 C₁₋₂₀ 알킬로부터 선택되고, 이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자가 O, S, CO 또는 COO로 대체된다.

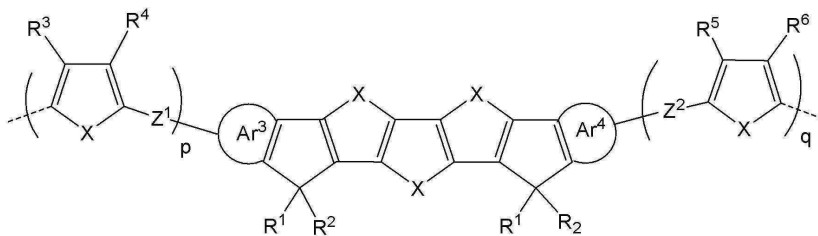
[0092] 임의적으로, EDG는 하기 화학식 IIa 및 IIIa에서 선택된다:

[0093] [화학식 IIa]



[0094]

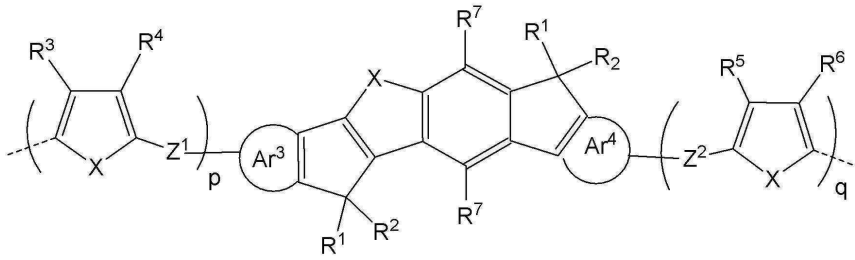
[0095] [화학식 IIIa]



[0096]

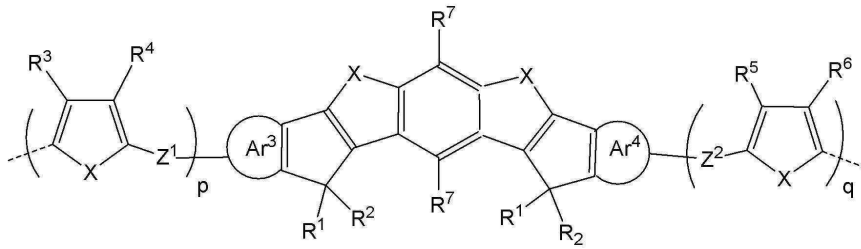
[0097] 임의적으로 EDG는 하기 화학식 IIb 및 IIIb에서 선택된다:

[0098] [화학식 IIb]



[0099]

[0100] [화학식 IIIb]



[0101]

[0102] 상기 식에서,

[0103] R^7 은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이다.

[0104] 임의적으로, 각 경우의 R^7 은 하기에서 독립적으로 선택된다:

[0105] H;

[0106] C_{1-12} 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]; 및

[0107] 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기 Ar^5 .

[0108] 일부 실시양태에서, 각각의 R^3-R^6 및 존재하는 경우 R^7 은 H; C_{1-20} 알킬; 또는 C_{1-20} 알콕시이다.

[0109] 일부 실시양태에서, R^4 및 R^5 중 적어도 하나, 임의로 둘 모두는 H가 아니고, 각각의 R^3 , R^6 및 존재하는 경우 R^7 은 H이다.

[0110] 임의적으로, p 및 q 중 적어도 하나는 2이다.

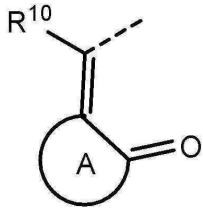
[0111] 임의적으로, Z^1 은 R^4 에 연결되어 모노사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 형성하고/하거나 Z^2 은 R^5 에 연결되어 모노사이클릭 방향족 또는 헤테로방향족 기를 형성한다.

[0112] 임의적으로, Z^1 은 R^4 에 연결되어 티오펜 고리 또는 푸란 고리를 형성하고/하거나 Z^2 은 R^5 에 연결되어 티오펜 고리 또는 푸란 고리를 형성한다.

[0113] 각 EAG는 EDG보다 더 깊은(즉, 진공으로부터 더 먼), 바람직하게는 적어도 1 eV 더 깊은 LUMO 수준을 갖는다. EAG 및 EDG의 LUMO 수준은 EAG-H의 LUMO 수준을 H-EDG-H의 수준으로 모델링함으로써, 즉 EAG와 EDG 사이의 결합을 수소 원자에 대한 결합으로 대체함으로써 결정될 수 있다. 모델링은 B3LYP(함수(functional)) 및 LACVP* (베이스스(basis) 세트)와 함께 가우시안09를 사용하여, 가우시안에서 입수가 가능한 가우시안09 소프트웨어를 이용하여 수행할 수 있다.

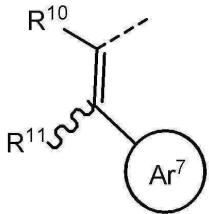
[0114] 임의적으로, 각각의 EAG는 하기 화학식 IV 또는 V의 기이다:

[0115] [화학식 IV]



[0116]

[0117] [화학식 V]



[0118]

[0119] 상기 식에서,

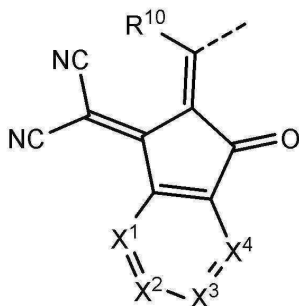
[0120] A는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 5 원 또는 6 원 고리이고;

[0121] R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 치환기이고;

[0122] Ar⁷은 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 기이다.

[0123] 임의적으로, 각각의 EAG는 하기 화학식 VI의 기이다:

[0124] [화학식 VI]



[0125]

[0126] 상기 식에서,

[0127] R¹⁰은 각각의 경우 H 또는 치환기이고;

[0128] ----는 EDG에 대한 연결 위치를 나타내고;

[0129] 각각의 X¹-X⁴는 독립적으로 CR¹³ 또는 N이고, 각각의 경우 R¹³은 H 또는 치환기이다.

[0130] 임의적으로, 각각의 R¹³은 H; C₁₋₁₂ 알킬; 및 전자 흡인 기로부터 독립적으로 선택된다. 임의적으로, 전자 흡인 기는 F 또는 CN이다.

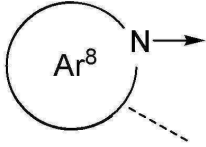
[0131] R¹⁰은 바람직하게는 H이다.

[0132] 치환기 R¹⁰은 바람직하게는, C₁₋₁₂ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고, 상기 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다]; 및 비치환되거나 F 및 C₁₋₁₂ 알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 기 Ar⁹, 임의적으로는 페닐[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C

원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0133] 임의적으로, R^3 및/또는 R^6 은 $B(R^{14})_2$ 이고, 이때 R^{14} 는 각각의 경우 치환기, 임의적으로는 C_{1-20} 하이드로카빌 기이고, 하나 또는 둘다의 EAG 기는 비치환되거나 치환된 하기 화학식 VII의 헤테로방향족 기이다:

[0134] [화학식 VII]



[0135]

[0136] 상기 식에서,

[0137] Ar^8 은 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된 모노사이클릭 또는 융합된 헤테로방향족 기이고;

[0138] →는 R^3 또는 R^6 의 붕소 원자에 대한 결합이고;

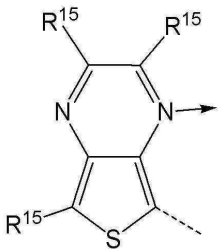
[0139] ---는 EDG에 대한 결합이다.

[0140] 상기 또는 각각의 Ar^8 의 치환기(존재하는 경우)는 R^7 과 관련하여 기재된 치환기로부터 선택될 수 있다.

[0141] 임의적으로, R^{14} 는 C_{1-20} 하이드로카빌 기이고, 바람직하게는 R^{14} 는 C_{1-12} 알킬; 비치환된 페닐; 및 하나 이상의 C_{1-12} 알킬 기로 치환된 페닐로부터 선택된다.

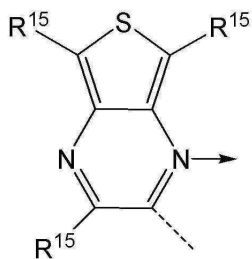
[0142] 임의적으로, 화학식 VII의 기는 하기 화학식 VIIa, VIIb 및 VIIc로부터 선택된다:

[0143] [화학식 VIIa]



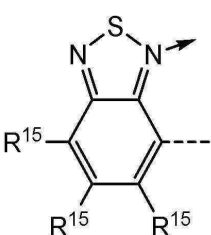
[0144]

[0145] [화학식 VIIb]



[0146]

[0147] [화학식 VIIc]



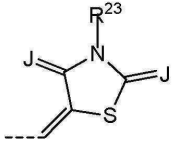
[0148]

[0149] 상기 식에서,

[0150] R^{15} 는 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기, 임의적으로는 H, 또는 R^7 과 관련하여 기재된 치환기이다. EDG, EAG, 및 EDG의 $B(R^{14})_2$ 치환기는 함께 연결되어 5 원 또는 6 원 고리를 형성할 수 있다.

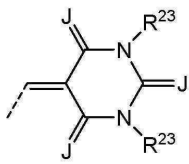
[0151] 임의적으로는, EAG는 하기 화학식 XIV 내지 XXV에서 선택된다.

[0152] [화학식 IXVa]



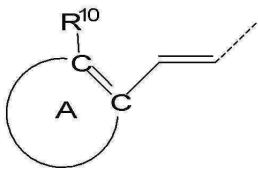
[0153]

[0154] [화학식 IXVb]



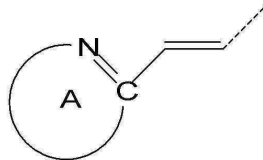
[0155]

[0156] [화학식 XVa]



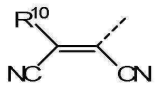
[0157]

[0158] [화학식 XVb]



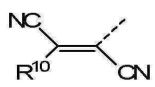
[0159]

[0160] [화학식 XVIa]



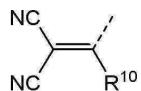
[0161]

[0162] [화학식 XVIb]



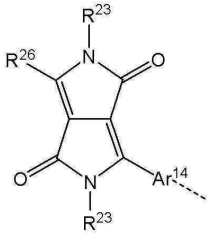
[0163]

[0164] [화학식 XVIc]



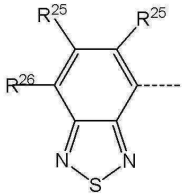
[0165]

[0166] [화학식 XVII]



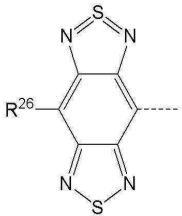
[0167]

[0168] [화학식 XVIII]



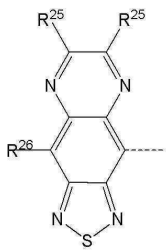
[0169]

[0170] [화학식 XIX]



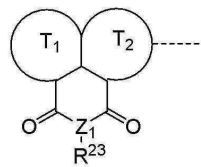
[0171]

[0172] [화학식 XX]



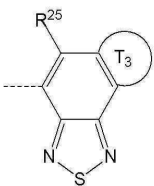
[0173]

[0174] [화학식 XXI]



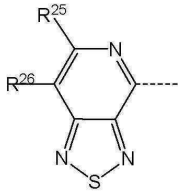
[0175]

[0176] [화학식 XXII]



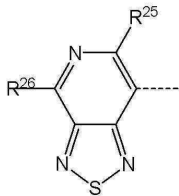
[0177]

[0178] [화학식 XXIV]



[0179]

[0180] [화학식 XXV]



[0181]

[0182] J는 O 또는 S이다.

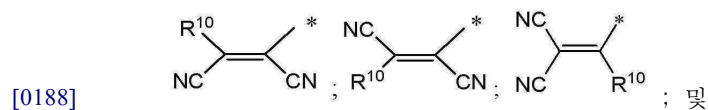
[0183] A는, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환되고 하나 이상의 추가 고리에 융합될 수 있는 5 원 또는 6 원 고리이다.

[0184] R²³은 각각의 경우 치환기, 임의적으로 C₁₋₁₂ 알킬이고, 이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고, 상기 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.

[0185] R²⁵는 각각의 경우 독립적으로 H; F; C₁₋₁₂ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고, 상기 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다]; 또는 비치환되거나 F 및 C₁₋₁₂ 알킬로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 방향족 기 Ar², 임의적으로 페닐[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있다]이다.

[0186] R²⁶은 치환기, 바람직하게는 하기로부터 선택된 치환기이다:

[0187] -(Ar¹³)_w[이때, Ar¹³은 각각의 경우 독립적으로 비치환되거나 또는 치환된 아릴 또는 헤테로아릴 기, 바람직하게는 티오펜이고, w는 1, 2 또는 3이고];



[0189] C₁₋₁₂ 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO로 대체될 수 있고, 상기 알킬의 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다].

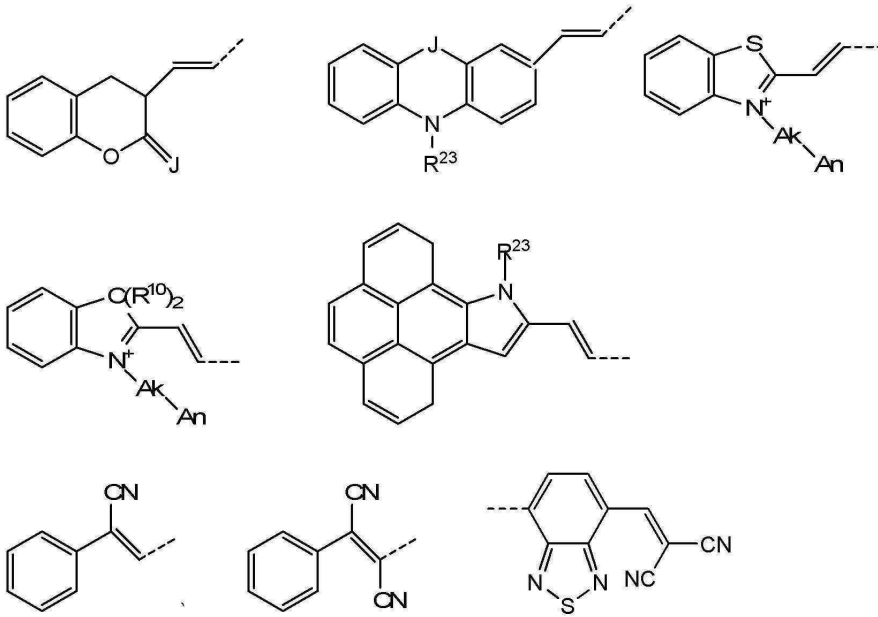
[0190] Ar¹⁴는 5 원 헤테로방향족 기, 바람직하게는 티오펜 또는 푸란이며, 이는 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[0191] 존재하는 경우, Ar¹³ 및 Ar¹⁴의 치환기는 C₁₋₁₂ 알킬로부터 임의적으로 선택되고, 이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, COO 또는 CO 및 하나 이상의 H 원자로 대체될 수 있다. F로 대체될 수 있다.

[0192] Z¹은 N 또는 P이다.

[0193] T¹, T² 및 T³은 각각 독립적으로, 하나 이상의 추가 고리에 융합될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴 고리를 나타낸다. 존재하는 경우 T¹, T² 및 T³의 치환기는 R¹⁵의 비-H 기로부터 선택적으로 선택된다.

[0194] 화학식 XIVa 또는 XIVb의 예시적인 화합물은 하기를 포함한다:



[0195]

[0196]

상기 식에서,

[0197]

Ak는, 하나 이상의 C 원자가 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있는 C₁₋₁₂ 알킬렌 사슬이고;

[0198]

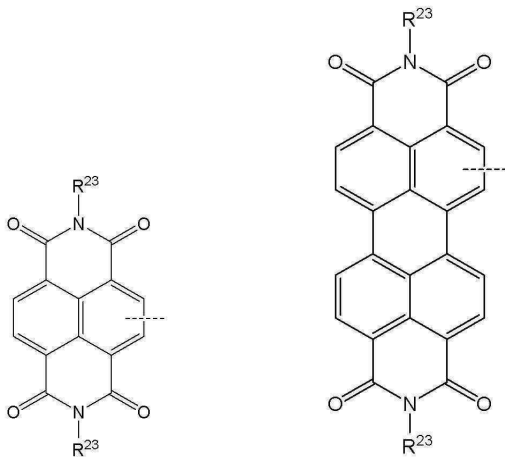
An은 음이온, 임의적으로는 -SO₃⁻이고;

[0199]

각각의 벤젠 고리는 독립적으로 치환되지 않거나 R¹⁰과 관련하여 기재된 치환기로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된다.

[0200]

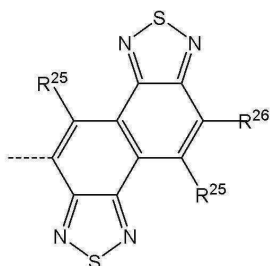
예시적인 화학식 XXI의 EAG는 하기와 같다:



[0201]

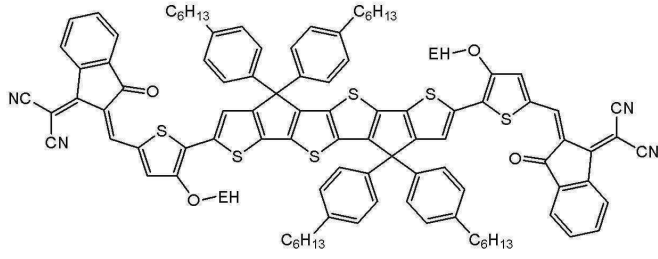
[0202]

예시적인 화학식 XXII의 EAG 기는 하기와 같다:

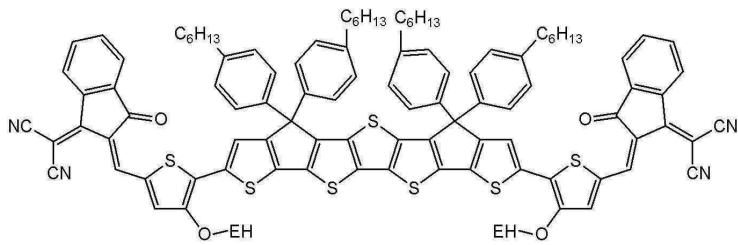
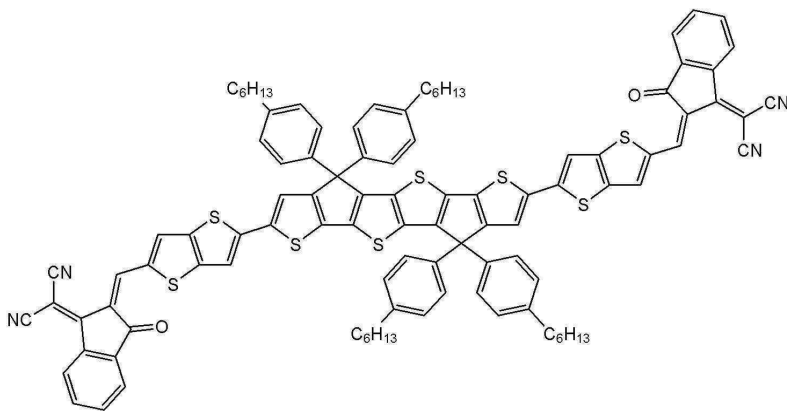
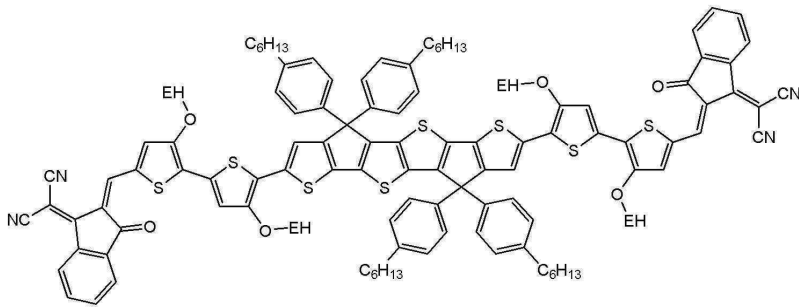
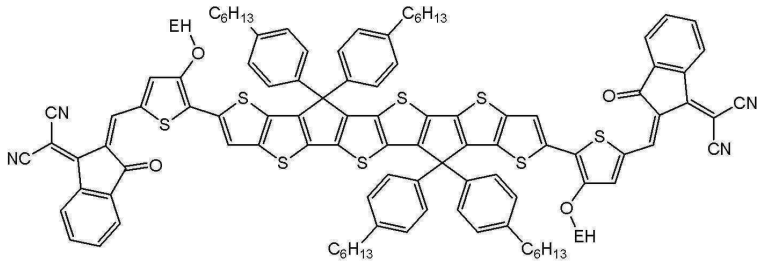


[0203]

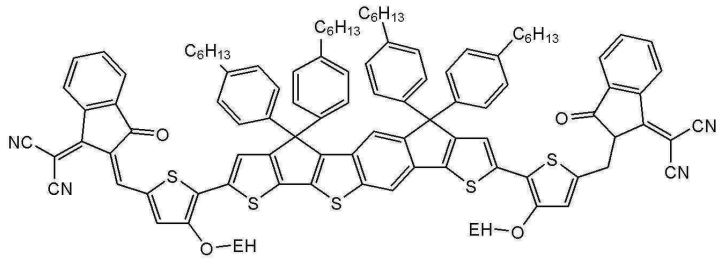
[0204] 예시적인 화학식 I의 화합물은 다음과 같다:



[0205]



[0206]



[0207]

[0208]

상기 식에서, EH는 에틸핵실이다.

[0209]

화학식 I의 화합물은 풀러렌 수용체와 조합하여 사용될 수 있다.

[0210]

화학식 I의 화합물:풀러렌 수용체 중량비는 약 1:0.1 내지 1:1 범위, 바람직하게는 약 1:0.1 내지 1:0.5 범위일 수 있다.

[0211]

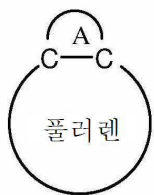
풀러렌은 C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₇₈ 또는 C₈₄ 풀러렌 또는 이들의 유도체일 수 있고, 이는, 비제한적으로, PCBM 유형 풀러렌 유도체(페닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(C₆₀PCBM) 및 페닐-C71-부티르산 메틸 에스테르(C₇₀PCBM)), TCBM 유형 풀러렌 유도체(예: 톨릴-C61-부티르산 메틸 에스테르(C₆₀TCBM)) 및 ThCBM 유형 풀러렌 유도체(예: 티에닐-C61-부티르산 메틸 에스테르(C₆₀ThCBM))를 포함한다.

[0212]

존재하는 경우, 풀러렌 수용체는 하기 식 VIII을 가질 수 있다:

[0213]

[화학식 VIII]



[0214]

[0215]

상기 식에서,

[0216]

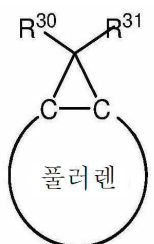
A는 풀러렌의 C-C 기와 함께 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 모노사이클릭 또는 융합된 고리 기를 형성한다.

[0217]

예시적인 풀러렌 유도체는 하기 화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc를 포함한다:

[0218]

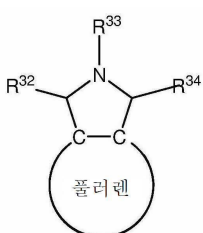
[화학식 VIIIa]



[0219]

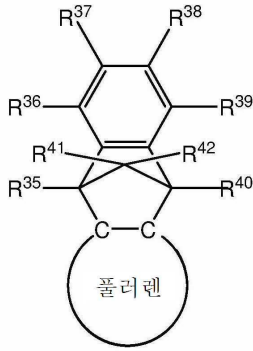
[0220]

[화학식 VIIIb]



[0221]

[0222] [화학식 VIIIc]



[0223]

[0224] 상기 식에서,

[0225] R^{30} - R^{42} 는 각각 독립적으로 H 또는 치환기이다.

[0226] 치환기 R^{30} - R^{42} 는 임의적으로, 각각의 경우 독립적으로, 비치환되거나 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴, 임의적으로는 페닐; 및 C_{1-20} 알킬[이때, 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자가 F로 대체될 수 있다]로 이루어진 군으로부터 선택된다.

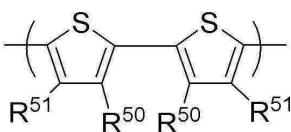
[0227] 존재하는 경우, 아릴 또는 헤테로아릴 기 R^{30} - R^{42} 의 치환기는 C_{1-12} 알킬로부터 임의적으로 선택되고, 이때 하나 이상의 비-인접 비-말단 C 원자는 O, S, CO 또는 COO로 대체될 수 있고, 하나 이상의 H 원자는 F로 대체될 수 있다.

[0228] 공여체(p-type) 화합물은 특별히 제한되지 않으며, 유기 중합체 및 비-중합체 유기 분자를 비롯한 당업자에게 공지된 전자 공여 물질로부터 적절하게 선택될 수 있다. p-형 화합물은 화학식 I의 화합물의 LUMO보다 더 깊은(진공으로부터 더 먼) HOMO를 갖는다. 임의적으로, p-형 공여체의 HOMO 수준과 화학식 I의 n-형 수용체 화합물의 LUMO 수준 사이의 갭은 1.4 eV 미만이다.

[0229] 바람직한 실시양태에서, p-형 공여체 화합물은 단독 중합체, 또는 교대, 랜덤 또는 블록 공중합체를 비롯한 공중합체일 수 있는 유기 공액 중합체이다. 비결정질 또는 반결정질 공액 유기 중합체가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, p-형 유기반도체는 낮은 밴드 갭, 전형적으로 2.5eV 내지 1.5eV, 바람직하게는 2.3eV 내지 1.8eV를 갖는 공액 유기 중합체이다. 예시적인 p-형 공여체 중합체로서, 폴리아센, 폴리아닐린, 폴리아줄렌, 폴리벤조푸란, 폴리플루오렌, 폴리푸란, 폴리인덴노플루오렌, 폴리인돌, 폴리페닐렌, 폴리피라졸린, 폴리피렌, 폴리피리다진, 폴리피리딘, 폴리트리알릴아민, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리(3-치환 티오펜), 폴리(3,4-이치환 티오펜), 폴리셀레노벤, 폴리(3-치환 셀레노벤), 폴리(3,4-이치환 셀레노벤), 폴리(비스티오펜), 폴리(티티오펜), 폴리(비셀레노벤), 폴리(테르셀레노벤), 폴리티에노[2,3-b]티오펜, 폴리티에노[3,2-b]티오펜, 폴리벤조티오펜, 폴리벤조[1,2-b:4,5-b']디티오펜, 폴리이소티아나프텐, 폴리(일치환 피롤), 폴리(3,4-이치환 피롤), 폴리-1,3,4-옥사디아졸, 폴리이소티아나프텐, 이들의 유도체 및 공중합체를 비롯한 공액 탄화수소 또는 헤테로사이클릭 중합체로부터 선택된 중합체가 언급될 수 있다. p-형 공여체의 바람직한 예는, 각각 치환될 수 있는 폴리플루오렌 및 폴리티오펜의 공중합체, 및 각각 치환될 수 있는 벤조티아디아졸계 및 티오펜계 반복 단위를 포함하는 중합체이다. p-형 공여체는 또한 복수의 전자 공여 물질의 혼합물로 구성될 수 있음이 이해된다.

[0230] 임의적으로, 공여체 중합체는 하기 화학식 XXX의 반복 단위를 포함한다:

[0231] [화학식 XXXX]



[0232]

[0233] 상기 식에서,

[0234] R^{50} 및 R^{51} 은 각각의 경우 독립적으로 H 또는 치환기이다.

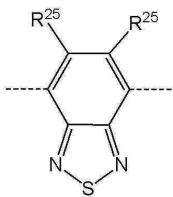
[0235] 치환기 R^{50} 및 R^{51} 은 R^7 과 관련하여 기술된 H 이외의 기에서 선택될 수 있다.

[0236] 바람직하게는, 각각의 R^{50} 은 치환기이다. 바람직한 실시양태에서, R^{50} 기는 연결되어 화학식 $-Y^1-C(R^{52})_2-$ 의 기를 형성하고, 여기서 Y^1 은 O, NR^{53} 또는 $C(R^{52})_2$ 이고; 각각의 경우 R^{52} 는 H 또는 치환기, 바람직하게는 R^1 과 관련하여 기술된 치환기, 가장 바람직하게는 C_{1-30} 하이드로카빌 기이고; R^{53} 은 치환기, 바람직하게는 C_{1-30} 하이드로카빌 기이다.

[0237] 바람직하게는, 각각의 R^{51} 은 H이다.

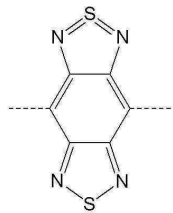
[0238] 임의적으로, 공여체 중합체는 하기 화학식의 반복 단위로부터 선택된 반복 단위를 포함한다:

[0239] [화학식 VIIIa]



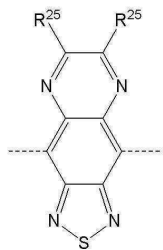
[0240]

[0241] [화학식 XIXa]



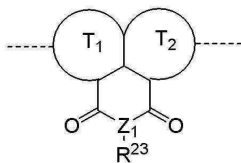
[0242]

[0243] [화학식 XXa]



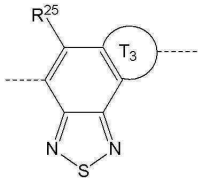
[0244]

[0245] [화학식 XXIa]



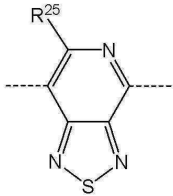
[0246]

[0247] [화학식 XXIIa]



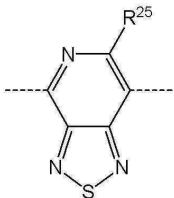
[0248]

[0249] [화학식 XXIVa]



[0250]

[0251] [화학식 XXVa]



[0252]

[0253] 상기 식에서, R^{25} , Z^1 , R^{23} 및 R 는 전술된 바와 같다.

[0254] 예시적인 공여체 물질은 예를 들어 W02013/051676에 개시되어 있으며, 그 내용은 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0255] 임의적으로, p-형 공여체는 진공 수준으로부터 5.5 eV 이하의 HOMO 수준을 갖는다. 임의적으로, p-형 공여체는 진공 수준으로부터 적어도 4.1 eV의 HOMO 수준을 갖는다.

[0256] 달리 언급되지 않는 한, 본원에 기재된 화합물의 HOMO 및 LUMO 수준은 구형파(square wave) 전압전류법을 사용하여 화합물의 필름으로부터 측정된 바와 같다.

[0257] 일부 실시양태에서, 공여체 화합물 대 수용체 화합물의 중량은 약 1:0.5 내지 약 1:2이다.

[0258] 바람직하게는, 공여체 화합물 대 수용체 화합물의 중량비는 약 1:1 또는 약 1:1.5이다.

[0259] 제 1 및 제 2 전극 중 적어도 하나는 장치에 입사되는 광이 벌크 헤테로접합 층에 도달할 수 있도록 투명하다. 일부 실시양태에서, 제 1 및 제 2 전극 모두는 투명하다.

[0260] 각각의 투명 전극은 바람직하게는 300-900 nm 범위의 파장에 대해 적어도 70 %, 선택적으로 적어도 80 %의 투과율을 갖는다.

[0261] 일부 실시양태에서, 하나의 전극은 투명하고 다른 전극은 반사성이다.

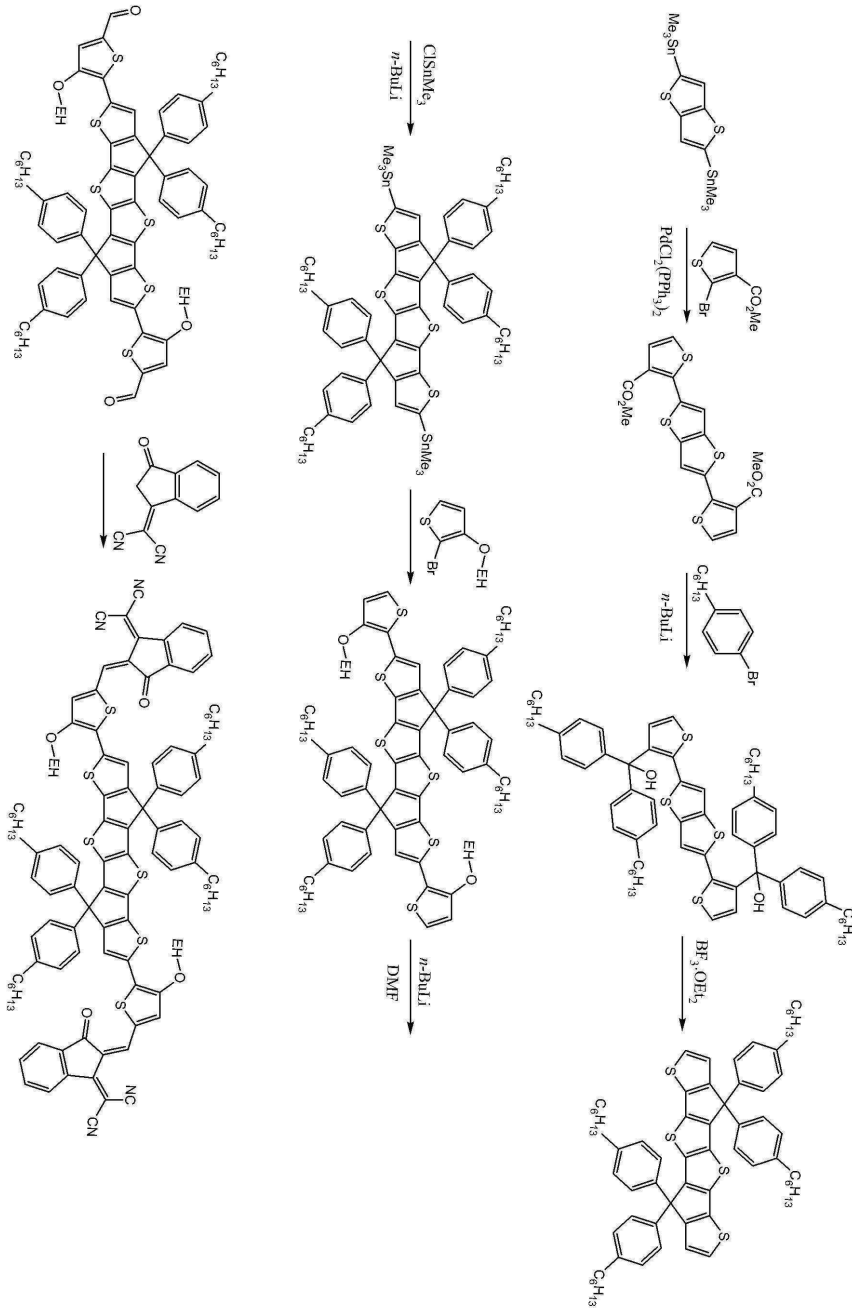
[0262] 임의적으로, 투명 전극은 투명 전도성 산화물, 바람직하게는 인듐 주석 산화물 또는 인듐 아연 산화물의 층을 포함하거나 이로 구성된다. 바람직한 실시양태에서, 전극은 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(PEDOT)을 포함할 수 있다. 다른 바람직한 실시양태에서, 전극은 PEDOT 및 폴리스티렌 설펜네이트(PSS)의 혼합물을 포함할 수 있다. 전극은 PEDOT:PSS 층으로 구성될 수 있다.

[0263] 임의적으로, 반사 전극은 반사 금속의 층을 포함할 수 있다. 반사 물질의 층은 알루미늄 또는 은 또는 금일 수 있다. 일부 실시양태에서, 이중층 전극이 사용될 수 있다. 예를 들어, 전극은 인듐 주석 산화물(ITO)/은 이중층, ITO/알루미늄 이중층 또는 ITO/금 이중층일 수 있다.

[0264] 장치는, 기관에 의해 지지되는 애노드 및 캐소드 중 하나 위에 벌크 헤테로접합 층을 형성하고 상기 벌크 헤테로접합 층 위에 애노드 또는 캐소드 중 다른 하나를 침착함으로써 형성될 수 있다.

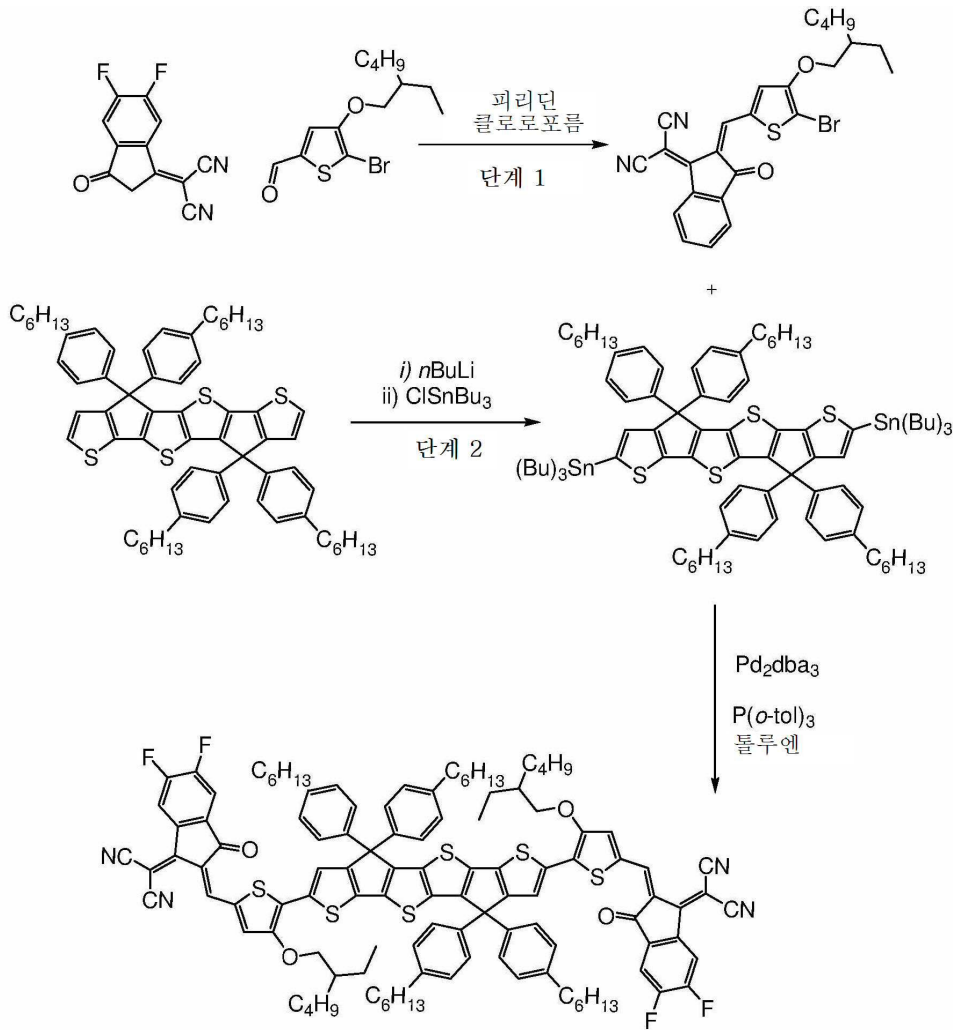
- [0265] OPD의 면적은 약 3cm^2 미만, 약 2cm^2 미만, 약 1cm^2 미만, 약 0.75cm^2 미만, 약 0.5cm^2 미만 또는 약 0.25cm^2 미만일 수 있다. 기관은, 비제한적으로, 유리 또는 플라스틱 기관일 수 있다. 기관은 무기 반도체로서 기술될 수 있다. 일부 실시양태에서, 기관은 규소일 수 있다. 예를 들어, 기관은 규소 웨이퍼일 수 있다. 사용 중에 입사광이 기관과 상기 기관에 의해 지지되는 전극을 통해 투과되는 경우 기관은 투명하다.
- [0266] 애노드 및 캐소드 중 하나를 지지하는 기관은, 사용시 입사광이 애노드 및 캐소드 중 다른 하나를 통해 투과되는 경우 투명할 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.
- [0267] 벌크 헤테로접합 층은, 비제한적으로, 열 증발 및 용액 침착 방법을 포함하는 임의의 공정에 의해 형성될 수 있다.
- [0268] 바람직하게는, 벌크 헤테로접합 층은, 용매 또는 2 개 이상의 용매의 혼합물에 용해 또는 분산된 수용체 물질 및 전자 공여체 물질을 포함하는 제형을 침착함으로써 형성된다. 제형은, 비제한적으로, 스핀-코팅, 딥-코팅, 롤-코팅, 스프레이 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 와이어 바 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 그라비아 프린팅 및 플렉소그래픽 프린팅을 포함하는 임의의 코팅 또는 프린팅 방법에 의해 침착될 수 있다.
- [0269] 제형의 하나 이상의 용매는 염소, C_{1-10} 알킬 및 C_{1-10} 알콕시로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환된 벤젠[이때 2 개 이상의 치환기는 연결되어 비치환되거나 하나 이상의 C_{1-6} 알킬 기로 치환될 수 있는 고리를 형성할 수 있다]을 임의적으로 포함하거나 이로 구성될 수 있으며, 임의적으로는 톨루엔, 자일렌, 트리메틸벤젠, 테트라메틸벤젠, 아니솔, 인단 및 이의 알킬-치환된 유도체, 및 테트라린 및 이의 알킬-치환된 유도체를 포함하거나 이로 구성될 수 있다.
- [0270] 제형은 2 개 이상의 용매의 혼합물, 바람직하게는 상기 기재된 하나 이상의 치환기로 치환된 하나 이상의 벤젠, 및 하나 이상의 추가 용매를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 추가 용매는 에스테르, 임의적으로는 알킬 또는 아릴 카복실산의 알킬 또는 아릴 에스테르, 임의적으로는 C_{1-10} 알킬 벤조에이트, 벤질 벤조에이트 또는 디메톡시벤젠으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 트리메틸벤젠과 벤질 벤조에이트의 혼합물이 용매로 사용된다. 다른 바람직한 실시양태에서, 트리메틸벤젠과 디메톡시벤젠의 혼합물이 용매로 사용된다.
- [0271] 제형은 전자 수용체, 전자 공여체 및 하나 이상의 용매에 더하여 추가 성분을 포함할 수 있다. 이러한 성분의 예로서, 접착제, 소포제, 탈기제, 점도 향상제, 희석제, 보조제, 유동 개선제, 착색제, 염료 또는 안료, 증감제, 안정제, 나노 입자, 표면-활성 화합물, 윤활제, 습윤제, 분산제 및 억제제가 언급될 수 있다.
- [0272] 본원에 기술된 유기 광 검출기는, 주변 광의 존재 및/또는 밝기(brightness)를 검출하는 것을 포함하나 이로 한정되지 않는 광범위한 적용례, 및 상기 유기 광 검출기 및 광원을 포함하는 센서에서 사용될 수 있다. 광 검출기는, 광원으로부터 방출된 광이 광 검출기에 입사하고, 예컨대 광원과 유기 광 검출기 사이의 광 경로에 배치된 샘플에서 표적 물질의 빛에 의한 흡수 및/또는 방출로 인해, 광의 파장 및/또는 밝기의 변화가 검출될 수 있도록 구성될 수 있다. 센서는, 비제한적으로, 가스 센서, 바이오 센서, X-선 이미징 장치, 카메라 이미지 센서와 같은 이미지 센서, 모션 센서(예: 보안 적용례에서 사용), 근접 센서 또는 지문 센서일 수 있다. 1D 또는 2D 광 센서 어레이는, 이미지 센서에서 본 명세서에 기술된 복수의 광 검출기를 포함할 수 있다. 광 검출기는, 광원에 의한 조사시 광을 방출하거나 광원에 의한 조사시 광을 방출하는 발광 태그에 결합된 표적 분석물(target analyte)로부터 방출된 광을 탐지하도록 구성될 수 있다. 광 검출기는 표적 분석물 또는 이에 결합된 발광 태그에 의해 방출되는 빛의 파장을 검출하도록 구성될 수 있다.
- [0273] **실시예**
- [0274] **합성**

[0275] 화합물은 하기 반응식에 따라 제조될 수 있다:



[0276]

[0277] 화합물 실시예 1은 하기 반응식에 따라 제조되었다:



[0278]

[0279]

단계 1

[0280]

알데히드 (3g, 9.4mmol)를 클로로포름 (30mL) 및 피리딘 (5mL)에 용해시켰다. 그 용액을 0.5 시간 동안 탈기시킨 다음, 0°C로 냉각시켰다. 디플루오로 단위 (3.2g, 15.5mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 추가로 0.25 시간 동안 탈기한 다음, 실온으로 3 시간 동안 가온시켰다. 메탄올을 첨가하고, 용매를 제거하여 적색 고체를 수득하였다. 이 조 물질을 석유 에테르:DCM 9:1로 용리하는 실리카상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물-함유 분획을 농축하여 순도 98 %의 1 단계 물질 (3.5g)을 수득하였다.

[0281]

단계 2

[0282]

융합된 티오펜 물질 (문헌 [*Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**, 1664] 또는 [*Chem. Mater.*, 2017, **29**, 8369]에 기재된 바와 같이 제조될 수 있음) (1g, 1.0mmol)을 THF에 용해시키고, 질소 하에서 -78°C로 냉각했다. N-부틸리튬 (1.65mL, 4.1mmol)을 적가하고, 용액을 -78°C에서 1 시간 동안 교반한 후, THF (5mL) 중 트리부틸틴 클로라이드 (0.99mg, 3.0mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물을 16 시간에 걸쳐 실온에 도달하도록 하였다. 메탄올을 첨가하여 반응을 쉐킹하고, 용매를 제거하였다. 조 물질을 메탄올로 여러 번 마쇄하여 단계 2 물질을 수득하고, 이를 추가 정제 없이 다음 단계에 사용하였다.

[0283]

화합물 실시예 1

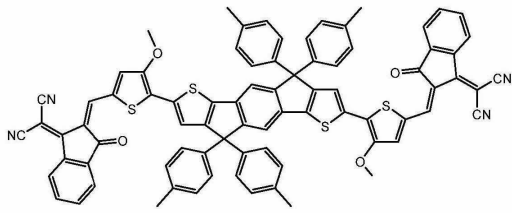
[0284]

단계 1 물질 (1.3g, 2.4mmol) 및 단계 2 물질 (1.5g, 0.97mmol)을 톨루엔에 용해시키고, 탈기시켰다. 트리(o-톨릴)포스핀 (88mg, 0.3mmol) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 (71mg, 0.08mmol)을 첨가하고, 반응 혼합물을 80°C에서 5 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 톨루엔으로 추가 용리된 셀라이트 플러그를 통과시켰다. 여액을 농축하여 흑색 반고체를 수득하고, 이를 메탄올로 마쇄하여 조 생성물을 고체로서 수득하였다. 이를 헥산 중 DCM을 사용하여 실리카상의 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 생성물-함유 분획을 농축하여

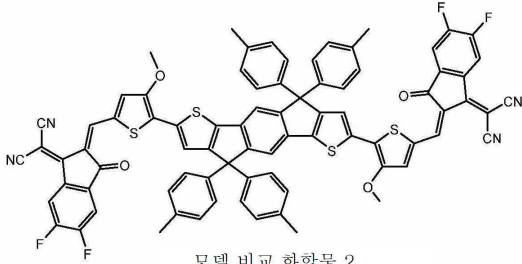
흑색 고체 (530mg)로서 97.8 % 순도를 갖는 생성물을 수득하였다.

[0285] 데이터 모델링

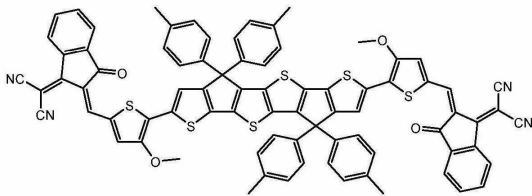
[0286] 하기 화합물의 LUMO 수준 및 HOMO-LUMO 밴드 갭이 모델링되었다.



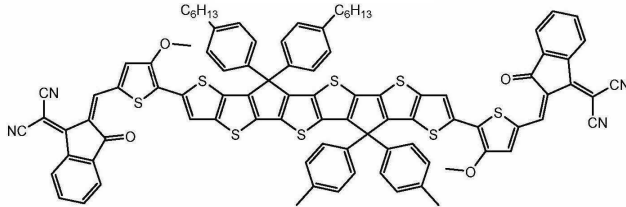
모델 비교 화합물 1



모델 비교 화합물 2

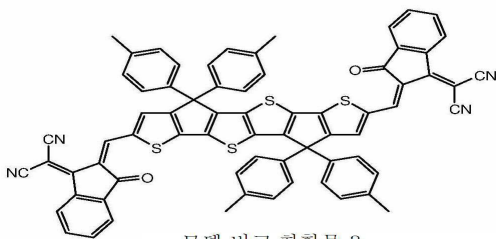


모델 화합물 실시예 1



모델 화합물 실시예 2

[0287]



모델 비교 화합물 3

[0288]

[0289] 양자 화학 모델링은, B3LYP(함수) 및 LACVP*(베이스스 세트)와 함께 가우시안09를 사용하여, 가우시안에서 입수 가능한 가우시안09 소프트웨어를 이용하여 수행할 수 있다.

표 1

[0290]

화합물	HOMO (eV)	LUMO (eV)	밴드 갭 (eV)
모델 비교 화합물 1	-5.028	-3.262	1.767
모델 비교 화합물 2	-5.129	-3.389	-1.740
모델 화합물 실시예 1	-4.839	-3.267	1.572
모델 화합물 실시예 2	-4.816	-3.235	1.580
모델 비교 화합물 3	-5.375	-3.419	1.956

[0291] 표 1을 참조하면, 모델 화합물 실시예 1 및 2는 모델 비교 화합물 1 또는 2보다 더 얇은(즉, 진공 수준에 더 가까운) HOMO 및 더 작은 밴드 갭을 갖는다.

[0292] 장치 실시예 1

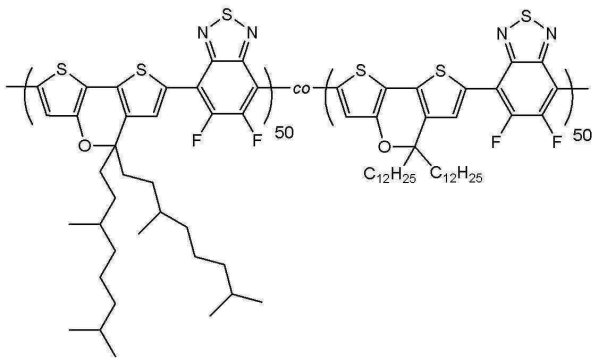
[0293] 하기와 같은 구조의 장치가 제조되었다.

[0294] 캐소드/공여체:수용체 층/애노드

[0295] 인듐-주석 산화물 (ITO) 층으로 코팅된 유리 기판을 폴리에틸렌이민 (PEIE)으로 처리하여 ITO의 일 함수를 개질했다.

[0296] 공여체 중합체 1과 화합물 실시예 1의 혼합물의 약 500 nm 두께의 벌크 헤테로접합 층을 1:1.5의 공여체:수용체 질량비로 1,2,4-트리메틸벤젠:디메톡시벤젠 95:5 v/v의 용매 혼합물로부터 바 코팅에 의해 개질된 ITO 층 위에 침착시켰다.

[0297] 헤라우스(Heraeus)에서 입수할 수 있는 애노드(클레비오스 HIL-E100)는 스핀 코팅에 의해 공여체/수용체 혼합물 층 위에 형성되었다.

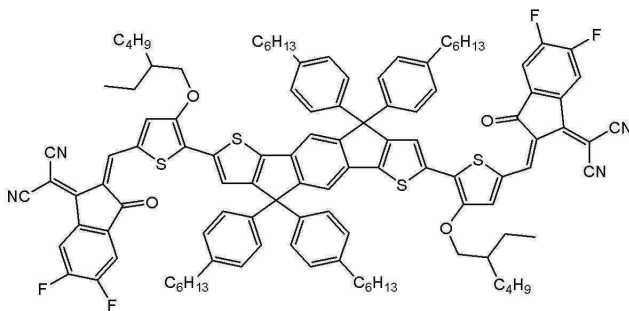


[0298]

[0299] 공여체 중합체 1

[0300] 장치 실시예 1

[0301] 화합물 실시예 1이 IEICO-4F로 대체된 것을 제외하고, 장치 실시예 1에 대해 기술된 바와 같이 장치를 제조하였다:



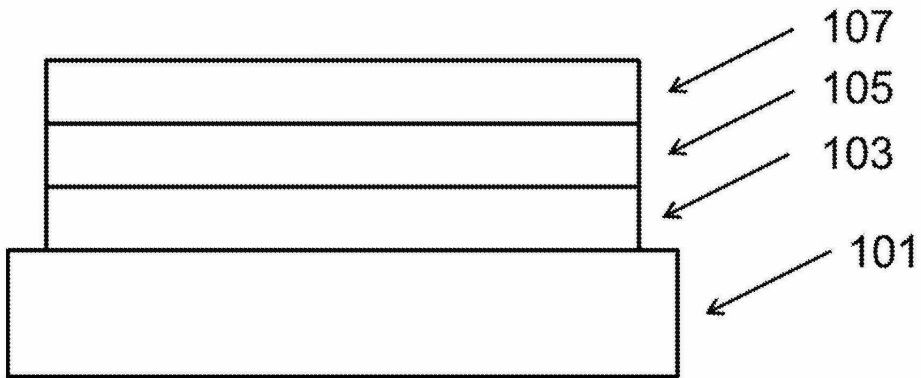
[0302]

[0303] 도 2를 참조하면, 장치 실시예 1의 외부 양자 효율은 약 1000 nm 초과 파장에서 비교 장치 1의 외부 양자 효율보다 높다.

[0304] 본 발명이 구체적인 예시적 실시양태의 관점에서 기술되었지만, 본 명세서에 개시된 특징의 다양한 변형, 변경 및/또는 조합은 하기 청구범위에 개시된 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 당업자에게 자명할 것임이 이해될 것이다.

도면

도면1



도면2

