



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0109129
(43) 공개일자 2019년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
H01L 31/0256 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0071 (2013.01)
C07F 7/0816 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0031105
(22) 출원일자 2018년03월16일
심사청구일자 2018년03월16일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김봉수
서울특별시 노원구 한글비석로 151, 2동 103호 (하계동, 한신동성아파트)
최신영
서울특별시 서대문구 성산로 543, 412호(대신동)
신유경
서울특별시 마포구 성미산로23길 38-5, 501호(연남동, 연세하우스)
(74) 대리인
리엔목특허법인

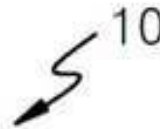
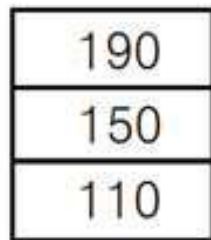
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자

(57) 요약

신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0094 (2013.01)
H01L 51/424 (2013.01)
H01L 2031/0344 (2013.01)
Y02E 10/549 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017M3D1A1087220
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 미래소재디스커버리사업
 연구과제명 분자공학적설계를 통한 준입자 거동 제어형 스케일러블 ICT소재 개발(선기획과제)
 기 여 율 10/100
 주관기관 연세대학교 산학협력단
 연구기간 2017.12.18 ~ 2018.03.17

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A01058493
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-이공학개인지초연구지원사업-기본연구
 연구과제명 다차원 N-type유기 신소재를 이용한 고분자태양전지 성능 및 신뢰성 향상 기술 연구
 기 여 율 30/100
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415154570
 부처명 산업통상자원부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 산업기술혁신사업 에너지기술개발사업
 연구과제명 유기 태양전지용 신규 Buffer Layer(정공수송층, 전자수송층) 소재 개발
 기 여 율 30/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2017.10.01 ~ 2018.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M1A2A2056218
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 거대과학기술개발사업-기후변화대응기술개발사업-기후변화대응 기초원천기술개발과제
 연구과제명 Non-fullerene계 및 열/광/대기안정성 유기태양전지 소재 기술 개발
 기 여 율 30/100
 주관기관 이화여자대학교 산학협력단
 연구기간 2017.10.19 ~ 2018.08.18

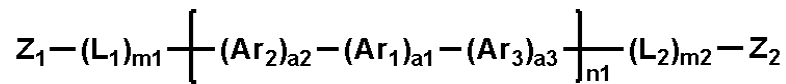
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중,

Ar_1 은 -F로 치환된 C_5-C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 -F로 치환된 C_1-C_{60} 헤테로시클릭 그룹이고,

Ar_2 및 Ar_3 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이고,

a_1 내지 a_3 은 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

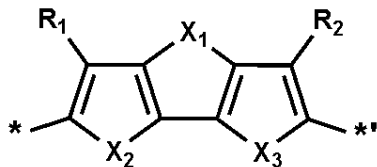
L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{60} 헤테로시클릭 그룹이고,

m_1 및 m_2 는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

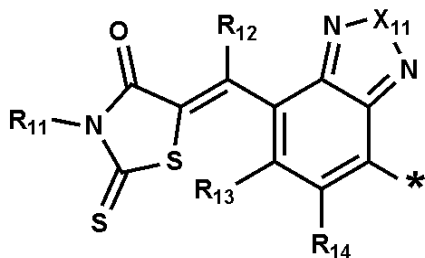
n_1 은 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-2로 표시되는 그룹이고,

<화학식 1-1>



<화학식 1-2>



상기 화학식 1-1 및 1-2 중,

X_1 은 $C(R_3)(R_4)$ 또는 $Si(R_3)(R_4)$ 또는 $Ge(R_3)(R_4)$ 이고,

X_2 및 X_3 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

X_{11} 은 $N(R_{15})$, O, S 또는 Se이고,

R_1 내지 R_4 및 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환

또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택되고,

상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환된 C₁-C₃₀알콕시기 및 치환된 C₁-C₃₀알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃) 중에서 선택되고,

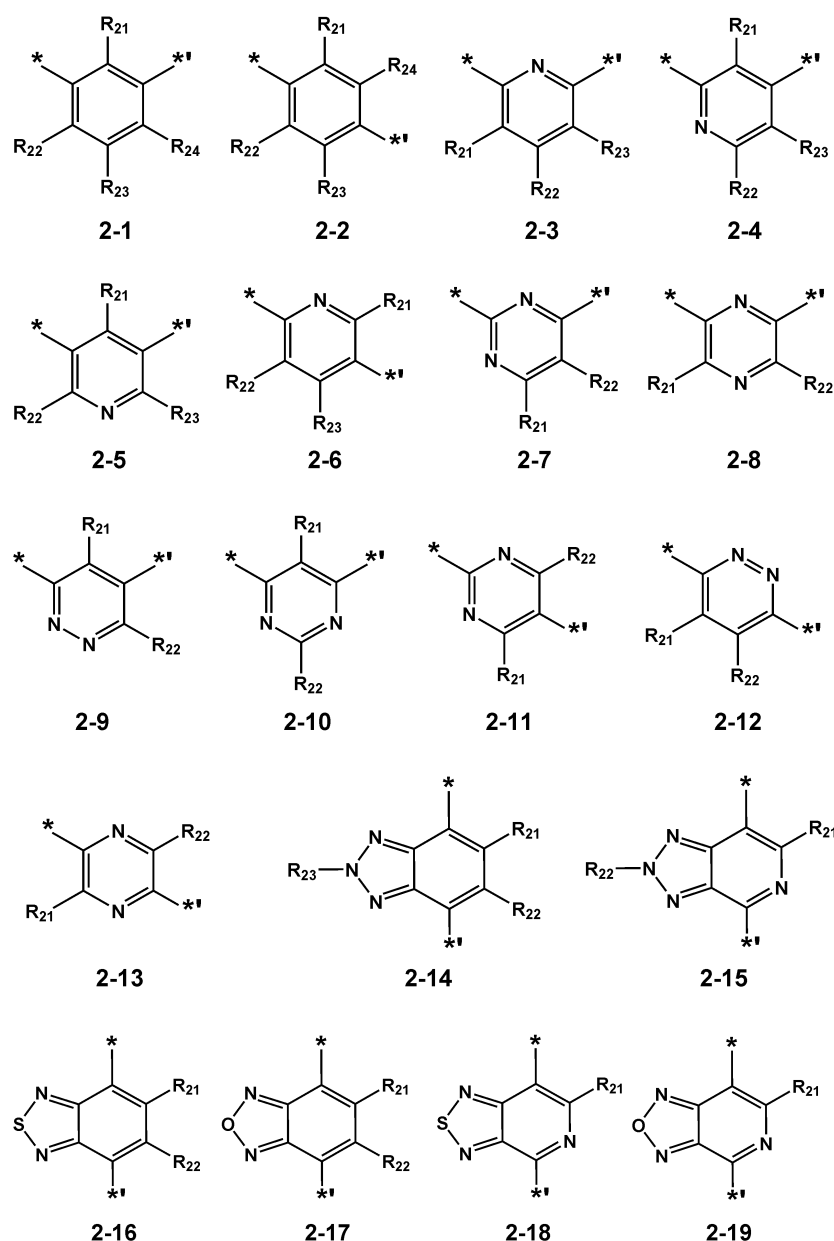
상기 Q₁ 내지 Q₃ 및 Q₁₁ 내지 Q₁₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

* 및 *'는 각각 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-19로 표시되는 그룹 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:



상기 화학식 2-1 내지 2-19 중,

R_{21} 내지 R_{24} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{21})(Q_{22})(Q_{23})$ 중에서 선택되고,

상기 화학식 2-1 및 2-2 중, R_{21} 내지 R_{24} 중 적어도 하나가 -F이고,

상기 화학식 2-3 내지 2-6 중, R_{21} 내지 R_{23} 중 적어도 하나가 -F이고,

상기 화학식 2-7 내지 2-13 중, R_{21} 및 R_{22} 중 적어도 하나가 -F이고,

상기 화학식 2-14 중, R_{21} 내지 R_{23} 중 적어도 하나가 -F이고,

상기 화학식 2-15 내지 2-17 중, R_{21} 및 R_{22} 중 적어도 하나가 -F이고,

상기 화학식 2-18 및 2-19 중, R_{21} 이 -F이고,

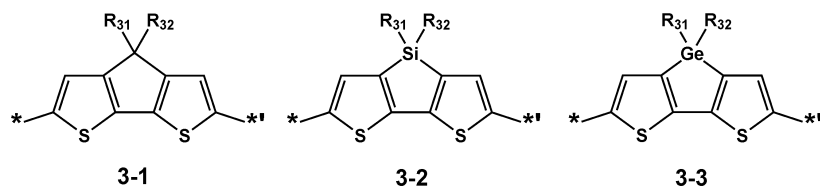
상기 Q_{21} 내지 Q_{23} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar_2 및 Ar_3 은 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:



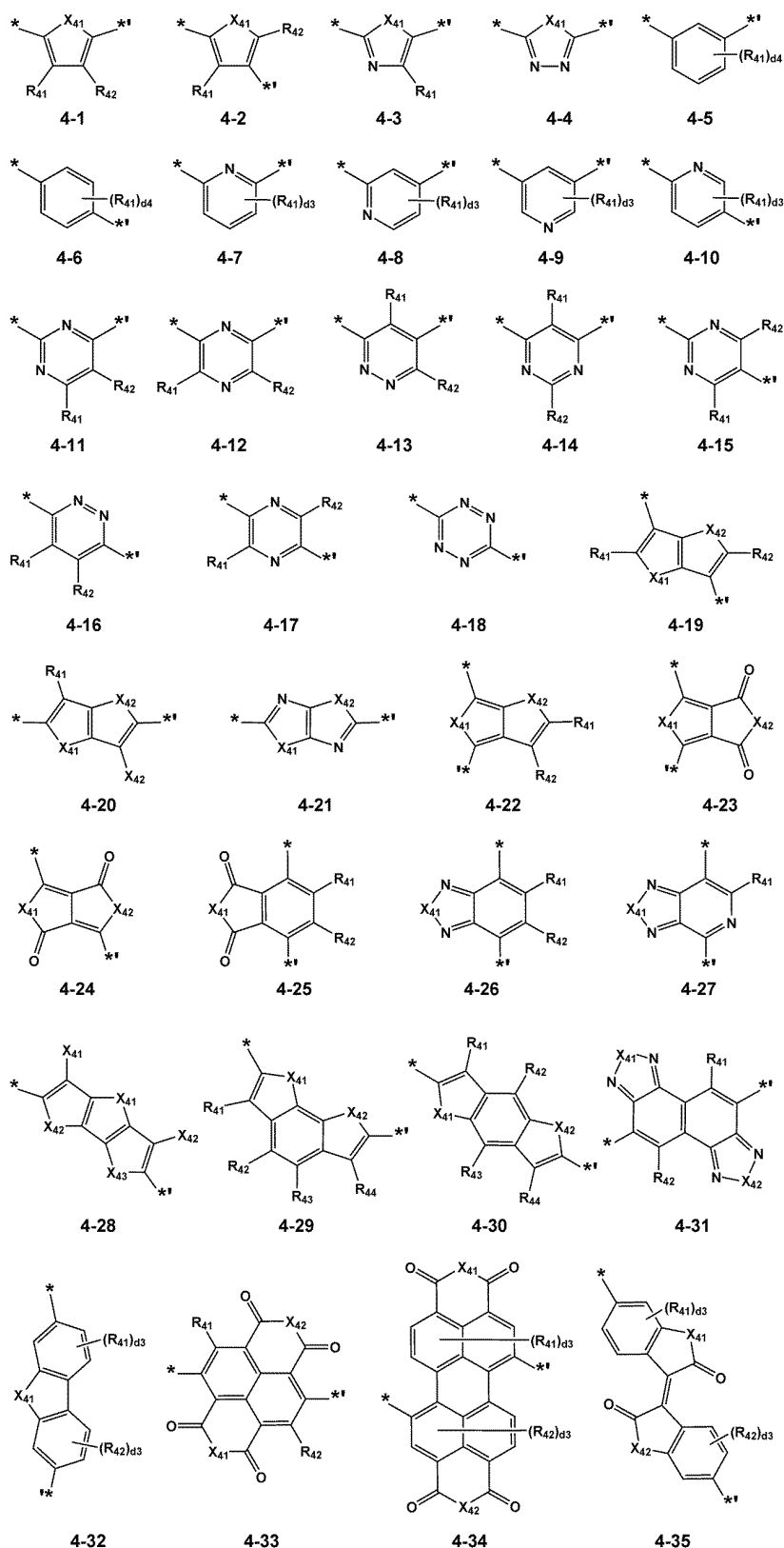
상기 화학식 3-1 내지 3-3 중,

R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택된다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 4-1 내지 4-35로 표시되는 그룹 중에서 선택된, 유기 반도체 화합물:



상기 화학식 4-1 내지 4-35 중,

X_{41} 내지 X_{43} 은 서로 독립적으로, $C(R_{45})(R_{46})$, O , S , Se , $N(R_{45})$, $Si(R_{45})(R_{46})$ 및 $Ge(R_{45})(R_{46})$ 중에서 선택되고,

R₄₁ 내지 R₄₆은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₄₁)(Q₄₂)(Q₄₃) 중에서 선택되고,

상기 Q₄₁ 내지 Q₄₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기,

C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

d3은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d4는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 X₁₁은 S이고,

R₁₁ 내지 R₁₅는 수소, 중수소, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기; 및

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C₁-C₃₀알킬기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기;

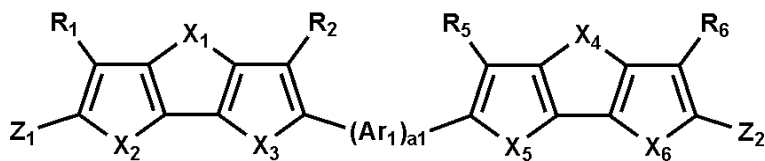
중에서 선택된, 유기 반도체 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 화학식 10으로 표시되는, 유기 반도체 화합물:

<화학식 10>



상기 화학식 10 중,

Ar₁, a1 및 X₁ 내지 X₃은 각각 제1항에 기재된 바와 동일하고,

X₄는 C(R₇)(R₈) 또는 Si(R₇)(R₈) 또는 Ge(R₇)(R₈)이고,

X₅ 및 X₆은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

R₁ 내지 R₈은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, -F로 치환된 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된다.

청구항 7

제1항에 있어서,

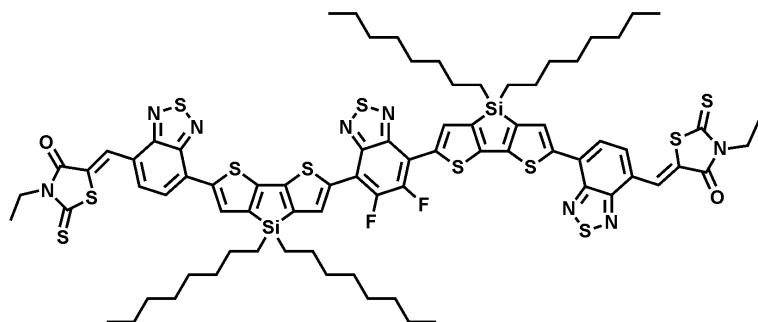
상기 유기 반도체 화합물은 분자량이 500 g/mol 내지 5000 g/mol인, 유기 반도체 화합물.

청구항 8

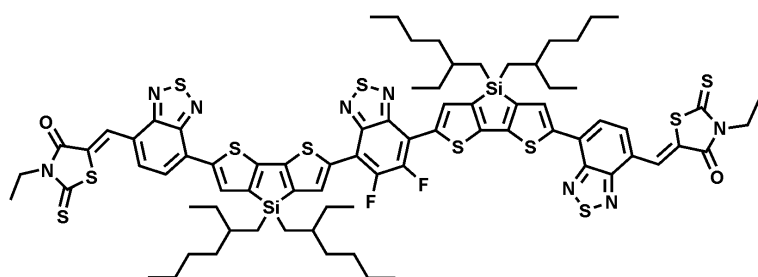
제1항에 있어서,

상기 화합물 1 내지 화합물 4 중 어느 하나인, 유기 반도체 화합물:

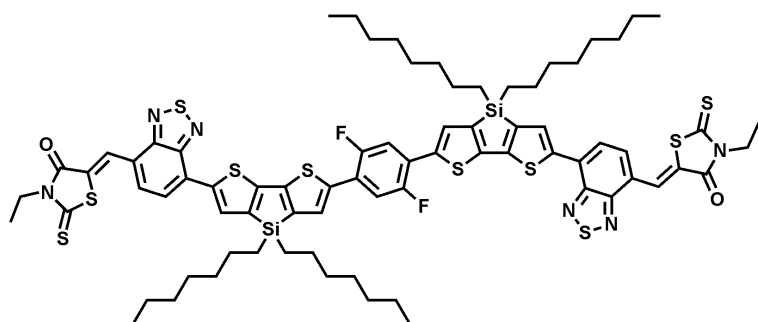
<화합물 1>



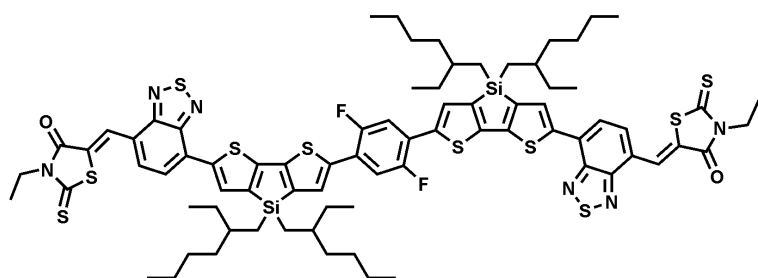
<화합물 2>



<화합물 3>



<화합물 4>



청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 전자 소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 태양 전지(OSC) 및 유기 광 센서(OPD) 중 어느 하나인 전자 소자.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 전자 소자는 유기 태양 전지이고,

상기 유기 태양 전지는

제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극;

상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된, 광활성층을 포함한 중간층을 포함하고;

상기 중간층이 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한, 전자 소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 광활성층이 n-형 반도체 재료 및 p-형 반도체 재료를 포함하고, 상기 n-형 반도체 재료가 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한, 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 신규 유기 반도체 화합물 및 이를 이용한 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 반도체 화합물은 유연성, 경량성, 분자 구조 제어를 통한 광전자적 특성 제어의 용이성, 낮은 공정비용 등의 다양한 장점으로 인해 무기물 실리콘 반도체를 대체할 수 있는 소재로 인식되고 있다.

[0003] 이러한 유기 반도체 화합물은 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 다이오드, 유기 태양 전지, 유기 광 센서 등의 광범위한 전자 소자에 사용될 수 있는데, 이러한 전자 소자의 성능은 여러 가지가 있으나, 그 중 중요한 평가 척도가 전하 이동도(정공 이동도 또는 전자 이동도)이다. 예를 들어, p형 유기 반도체 화합물의 경우 정공 이동도가 높을수록 바람직하며, n형 유기 반도체 화합물의 경우 전자 이동도가 높을수록 바람직하다.

[0004] 유기 태양 전지에 널리 사용되는 PC₆₁BM 과 PC₇₁BM 같은 풀러렌 계열의 n-형 유기 반도체 재료는 합성이 어렵고, 가시광선 영역에서의 흡광도가 낮으며, 화학 구조의 변화를 통한 에너지 준위 제어가 어려운 문제점이 있다.

발명의 내용

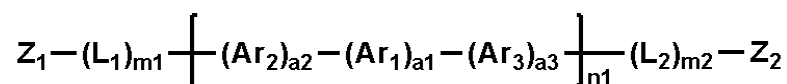
해결하려는 과제

[0005] 가시광선 영역에서의 흡광도가 높고, 에너지 준위 제어가 용이한 유기 반도체 화합물 및 이를 이용하여 개방 전압 특성이 우수한 전자 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물이 제공된다:

[0007] <화학식 1>



[0008]

[0009] 상기 화학식 1 중,

[0010] Ar₁은 -F로 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 -F로 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이고,

[0011] Ar₂ 및 Ar₃은 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이고,

[0012] a₁ 내지 a₃은 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

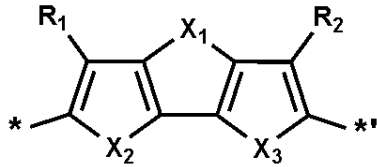
[0013] L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹이고,

[0014] m_1 및 m_2 는 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

[0015] n_1 은 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

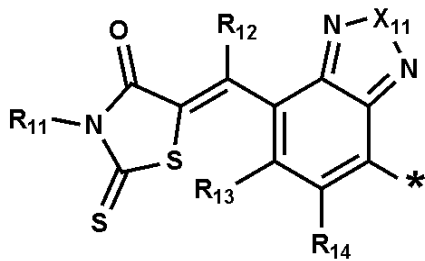
[0016] Z_1 및 Z_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-2로 표시되는 그룹이고,

[0017] <화학식 1-1>



[0018]

[0019] <화학식 1-2>



[0020]

[0021] 상기 화학식 1-1 및 1-2 중,

[0022] X_1 은 $C(R_3)(R_4)$ 또는 $Si(R_3)(R_4)$ 또는 $Ge(R_3)(R_4)$ 이고,

[0023] X_2 및 X_3 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

[0024] X_{11} 은 $N(R_{15})$, O, S 또는 Se이고,

[0025] R_1 내지 R_4 및 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택되고,

[0026] 상기 치환된 C_5 - C_{60} 카보시클릭 그룹, 치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹, 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기 및 치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{11})(Q_{12})(Q_{13})$ 중에서 선택되고,

[0027] 상기 Q_1 내지 Q_3 및 Q_{11} 내지 Q_{13} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

[0028] * 및 *'는 각각 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0029] 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자가 제공된다.

발명의 효과

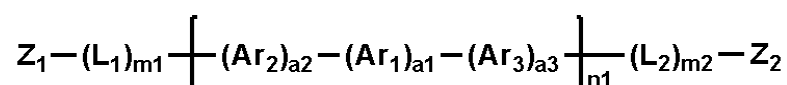
[0030] 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 전자 소자는 높은 전하 이동도를 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자 중 광전 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물 필름의 UV-Vis 흡광도 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 전자 소자 중 유기 태양 전지의 전류 밀도-전압 곡선을 도시한 것이다.

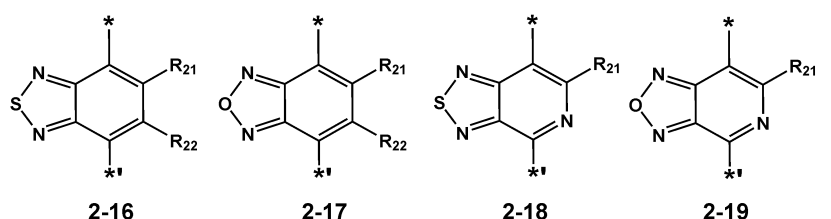
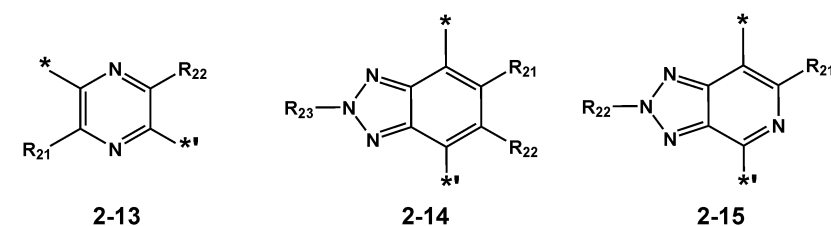
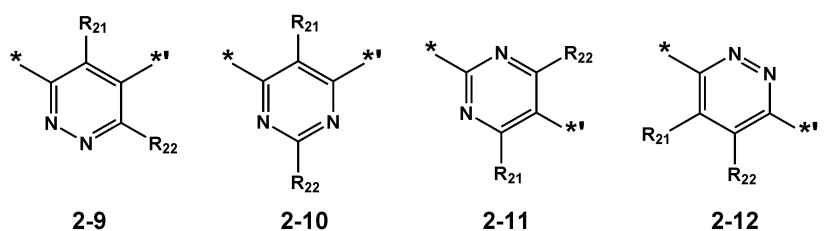
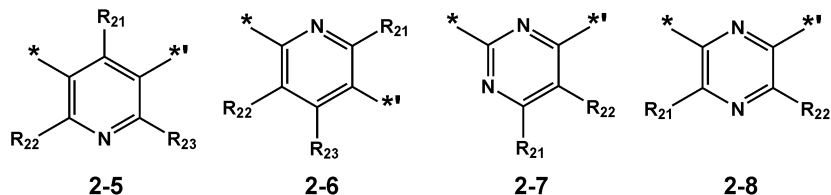
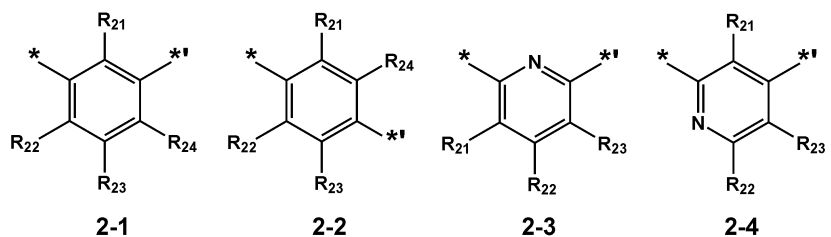
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0033] 본 명세서 중 "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성 요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0034] 본 명세서 중 층, 막 등의 각종 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 구성요소 "바로 상에" 있는 경우뿐 아니라 그 사이에 다른 구성요소가 개재된 경우도 포함한다.
- [0035] 본 명세서 중 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹이란, 고리-형성 원자로서 탄소만을 포함한 탄소수 5 내지 60의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 그룹을 의미한다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 방향족 카보시클릭 그룹 또는 비-방향족 카보시클릭 그룹일 수 있다. 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 벤젠과 같은 고리, 페닐기와 같은 1가 그룹 또는 페닐렌기와 같은 2가 그룹일 수 있다. 또는, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹에 연결된 치환기에 개수에 따라, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹은 3가 그룹 또는 4가 그룹일 수 있는 등 다양한 변형이 가능하다.
- [0036] 본 명세서 중 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이란, 상기 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹과 동일한 구조를 갖되, 고리-형성 원자로서, 탄소(탄소수는 1 내지 60일 수 있음) 외에, N, O, Si, P 및 S 중에서 선택된 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함한 그룹을 의미한다.
- [0037] 본 명세서 중 C₁-C₃₀알킬기는, 탄소수 1 내지 30의 선형(linear) 또는 분지형(branched) 지방족 탄화수소기를 의미하며, 구체적인 예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, ter-부틸기, 펜틸기, iso-아밀기, 헥실기, 헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기 등이 포함된다.
- [0038] 본 명세서 중 C₂-C₃₀알케닐기는, 상기 C₂-C₃₀알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 이중 결합을 포함한 탄화수소기를 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등이 포함된다.
- [0039] 본 명세서 중 C₂-C₃₀알키닐기는, 상기 C₂-C₃₀알킬기의 중간 또는 말단에 하나 이상의 탄소 삼중 결합을 포함한 탄화수소기를 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 에티닐기, 프로피닐기 등이 포함된다.
- [0040] 본 명세서 중 C₁-C₃₀알콕시기는, -OA₁₀₁(여기서, A₁₀₁은 상기 C₁-C₃₀알킬기임)의 화학식을 갖는 1가기를 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로필옥시기 등이 포함된다.
- [0041] 본 명세서 중 C₁-C₃₀알킬티오기는, -SA₁₀₁(여기서, A₁₀₁은 상기 C₁-C₃₀알킬기임)의 화학식을 갖는 1가기를 의미하며, 이의 구체적인 예에는, 메틸티오기, 에틸티오기, 이소프로필티오기 등이 포함된다.
- [0042] 본 명세서 중 * 및 *'은, 다른 정의가 없는 한, 해당 화학식 중 이웃한 원자와의 결합 사이트를 의미한다.
- [0043] 본 발명의 일 측면에 따라 제공되는 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:
- [0044] <화학식 1>



- [0045]
- [0046] 상기 화학식 1 중, Ar₁은 -F로 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹 또는 -F로 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹이다.

[0047] 일 구현예를 따르면, 상기 Ar₁은 하기 화학식 2-1 내지 2-19로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



[0050] 상기 화학식 2-1 내지 2-19 중,

[0051] R₂₁ 내지 R₂₄는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₂₁)(Q₂₂)(Q₂₃) 중에서 선택되고,

[0052] 상기 화학식 2-1 및 2-2 중, R₂₁ 내지 R₂₄ 중 적어도 하나가 -F이고,

[0053] 상기 화학식 2-3 내지 2-6 중, R₂₁ 내지 R₂₃ 중 적어도 하나가 -F이고,

[0054] 상기 화학식 2-7 내지 2-13 중, R₂₁ 및 R₂₂ 중 적어도 하나가 -F이고,

[0055] 상기 화학식 2-14 중, R₂₁ 내지 R₂₃ 중 적어도 하나가 -F이고,

[0056] 상기 화학식 2-15 내지 2-17 중, R₂₁ 및 R₂₂ 중 적어도 하나가 -F이고,

[0057] 상기 화학식 2-18 및 2-19 중, R₂₁이 -F이고,

[0058] 상기 Q₂₁ 내지 Q₂₃는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기,

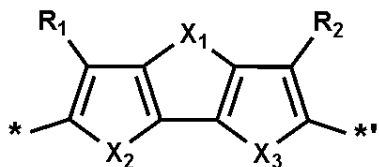
C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

다른 구현예를 따르면, 상기 Ar₁은 -F 치환기를 2 이상 포함할 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

상기 화학식 1 중, Ar₂ 및 Ar₃은 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-1로 표시되는 그룹이다.

<화학식 1-1>



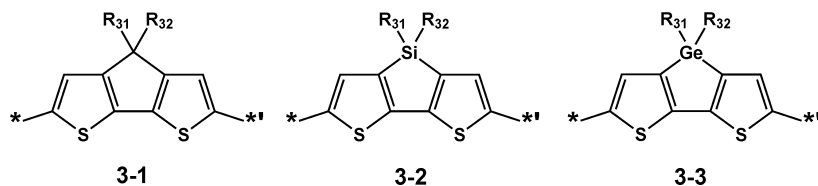
상기 화학식 1-1 중,

X₁은 C(R₃)(R₄) 또는 Si(R₃)(R₄) 또는 Ge(R₃)(R₄)이고,

X₂ 및 X₃은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

R₁ 내지 R₄는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알콕시기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃) 중에서 선택된다.

일 구현예를 따르면, 상기 Ar₂ 및 Ar₃은 서로 독립적으로, 하기 화학식 3-1 내지 3-3 중에서 선택될 수 있다:



상기 화학식 3-1 내지 3-3 중,

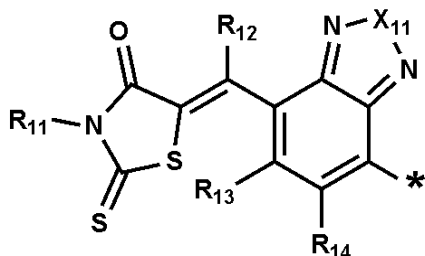
R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, -F로 치환된 C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택된다.

상기 화학식 1 중, a₁ 내지 a₃은 서로 독립적으로, 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 예를 들어, a₁ 내지 a₃은 서로 독립적으로, 1, 2 또는 3일 수 있다. 다른 예를 들어, a₁ 내지 a₃은 각각 1일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

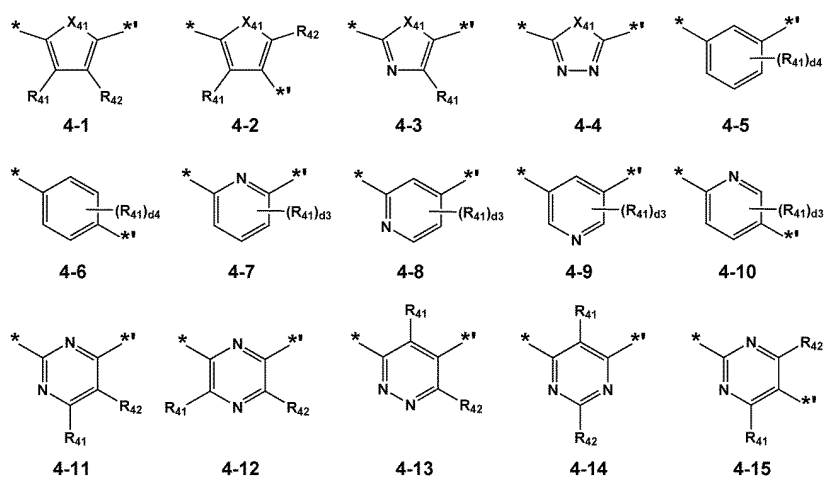
상기 화학식 1 중, n₁은 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 예를 들어, n₁은 1, 2 또는 3일 수 있다. 다른 예를 들어, n₁은 1일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

상기 화학식 1 중, Z₁ 및 Z₂는 서로 독립적으로, 하기 화학식 1-2로 표시되는 그룹이다:

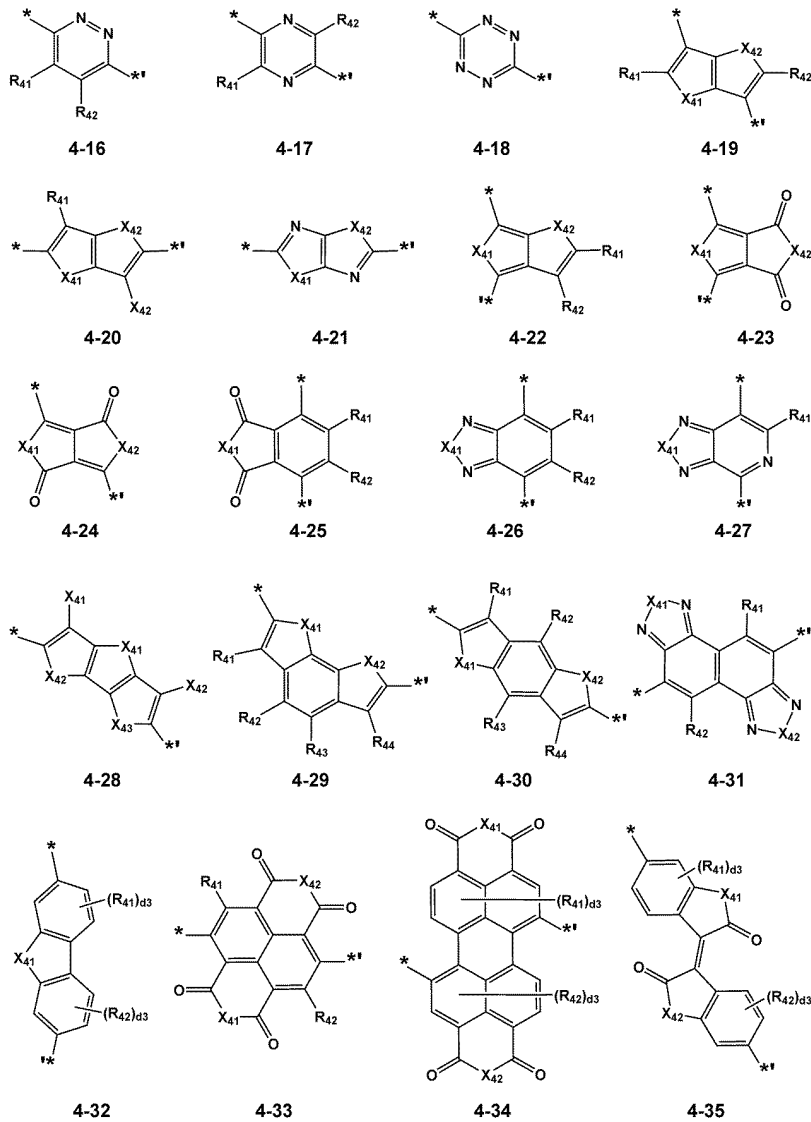
<화학식 1-2>



- [0078] 상기 화학식 1-2 중,
- [0079] X_{11} 은 N(R_{15}), O, S 또는 Se이고,
- [0080] R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{30} 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택된다.
- [0081] 일 구현예를 따르면, 상기 X_{11} 은 S일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.
- [0082] 일 구현예를 따르면, R_{11} 내지 R_{15} 는 수소, 중수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기; 및
- [0083] 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기;
- [0084] 중에서 선택될 수 있다.
- [0085] 다른 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택될 수 있다.
- [0086] 다른 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택될 수 있다.
- [0087] 다른 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 내지 R_{15} 는 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I 및 C_1 - C_{30} 알킬기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 일 구현예를 따르면, 상기 R_{11} 은 C_1 - C_{30} 알킬기이고, 상기 R_{12} 내지 R_{15} 는 각각 수소일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.
- [0089] 상기 화학식 1 중, L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{60} 카보시클릭 그룹 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{60} 헤테로시클릭 그룹이다.
- [0090] 일 구현예를 따르면, 상기 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 4-1 내지 4-35로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있다:



[0091]



상기 화학식 4-1 내지 4-35 중,

X_{41} 내지 X_{43} 은 서로 독립적으로, $C(R_{45})(R_{46})$, O, S, Se, $N(R_{45})$, $Si(R_{45})(R_{46})$ 및 $Ge(R_{45})(R_{46})$ 중에서 선택되고,

R_{41} 내지 R_{46} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기, C_1 - C_{30} 알킬티오기 및 $-Si(Q_{41})(Q_{42})(Q_{43})$ 중에서 선택되고,

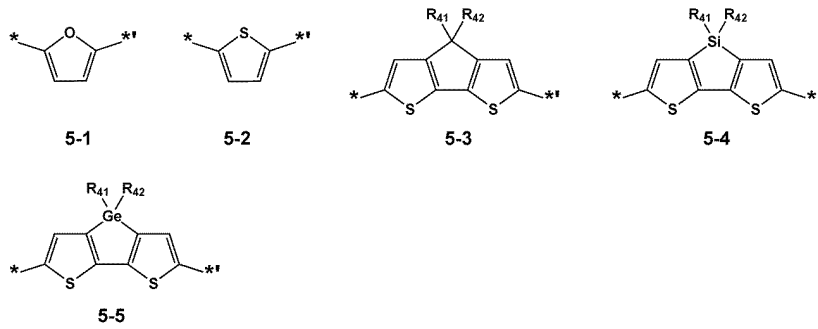
상기 Q_{41} 내지 Q_{43} 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택되고,

d_3 은 1 내지 3의 정수 중에서 선택되고,

d_4 는 1 내지 4의 정수 중에서 선택되고,

* 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

다른 구현예를 따르면, 상기 L_1 및 L_2 는 서로 독립적으로, 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 표시되는 그룹 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:



[0102]

[0103]

상기 화학식 5-1 내지 5-5 중, R_{41} 및 R_{42} 는 서로 독립적으로, 수소 및 C_1 - C_{30} 알킬기 중에서 선택되고, * 및 *'은 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

[0104]

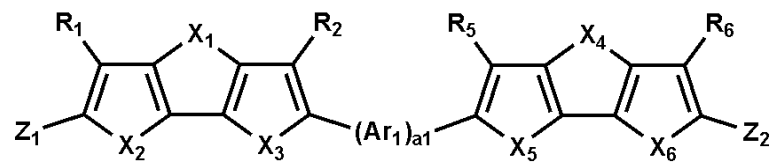
상기 화학식 1 중, m_1 내지 m_3 은 서로 독립적으로, 0, 1, 2, 3, 4 또는 5이다. 일 구현예를 따르면, 상기 화학식 1 및 2 중, m_1 내지 m_3 은 서로 독립적으로, 0, 1, 2 또는 3이다. 예를 들어, 상기 m_1 내지 m_3 은 서로 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다. 다른 예를 들어, 상기 m_1 내지 m_3 은 각각 0일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

[0105]

일 구현예를 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물은 화학식 10으로 표시될 수 있다:

[0106]

<화학식 10>



[0107]

상기 화학식 10 중,

[0108]

Ar_1 및 a_1 및 X_1 내지 X_3 은 각각 본 명세서에 기재된 설명을 참조하고,

[0109]

X_4 는 $C(R_7)(R_8)$ 또는 $Si(R_7)(R_8)$ 또는 $Ge(R_7)(R_8)$ 이고,

[0110]

X_5 및 X_6 은 서로 독립적으로, O, S 또는 Se이고,

[0111]

R_1 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택된다.

[0112]

일 구현예를 따르면, 상기 화학식 1 중 R_1 내지 R_5 및 상기 화학식 10 중 R_1 내지 R_8 은 수소, 중수소, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기; 및

[0113]

중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택된 적어도 하나로 치환된, C_1 - C_{30} 알킬기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기;

[0114]

중에서 선택될 수 있다.

[0115]

다른 구현예를 따르면, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기 및 $-Si(Q_1)(Q_2)(Q_3)$ 중에서 선택될 수 있다.

[0116]

다른 구현예를 따르면, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C_1 - C_{30} 알킬기, -F로 치환된 C_1 - C_{30} 알킬기, C_2 - C_{30} 알케닐기, C_2 - C_{30} 알키닐기, C_1 - C_{30} 알콕시기 및 C_1 - C_{30} 알킬티오기 중에서 선택될 수 있다.

[0117]

다른 구현예를 따르면, 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 독립적으로, 수소, -F, -Cl, -Br, -I 및 C_1 - C_{30} 알킬기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118]

[0119] 일 구현예를 따르면, 상기 R₃, R₄, R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 C₁-C₃₀알킬기이고, 상기 R₁, R₂, R₅ 및 R₆은 각각 수소일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

[0120] 일 구현예를 따르면, 상기 R₃, R₄, R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 C₆-C₂₀알킬기, 예를 들어 헥실기, 헵틸기, 메틸헥실기, 옥틸기, 메틸헵틸기 또는 에틸헥실기일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다.

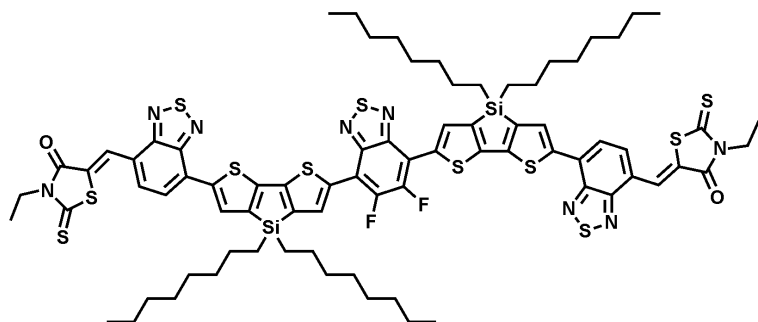
[0121] 상기 치환된 C₅-C₆₀카보시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₆₀헤테로시클릭 그룹, 치환된 C₁-C₃₀알킬기, 치환된 C₂-C₃₀알케닐기, 치환된 C₂-C₃₀알키닐기, 치환된 C₁-C₃₀알콕시기 및 치환된 C₁-C₃₀알킬티오기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기, C₁-C₃₀알킬티오기 및 -Si(Q₁₁)(Q₁₂)(Q₁₃) 중에서 선택되고,

[0122] 상기 Q₁ 내지 Q₃ 및 Q₁₁ 내지 Q₁₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, C₁-C₃₀알킬기, C₂-C₃₀알케닐기, C₂-C₃₀알키닐기, C₁-C₃₀알콕시기 및 C₁-C₃₀알킬티오기 중에서 선택되고,

[0123] * 및 *'는 각각 이웃한 원자와의 결합 사이트이다.

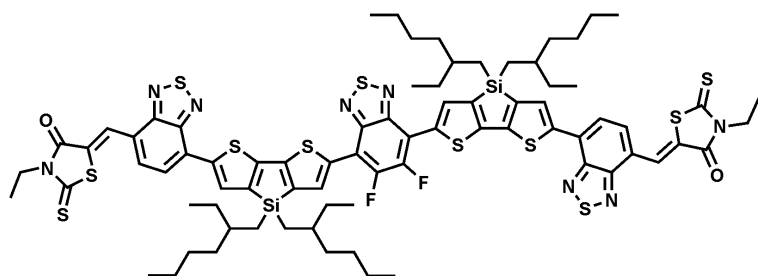
[0124] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 하기 화합물 1 내지 화합물 4 중 어느 하나일 수 있고, 다만 이에 한정되지 않는다:

[0125] <화합물 1>



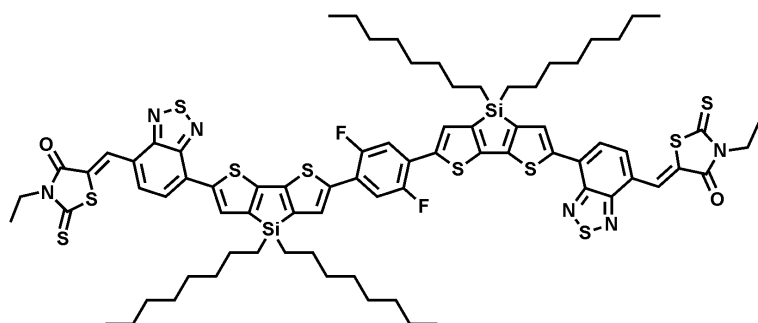
[0126]

[0127] <화합물 2>



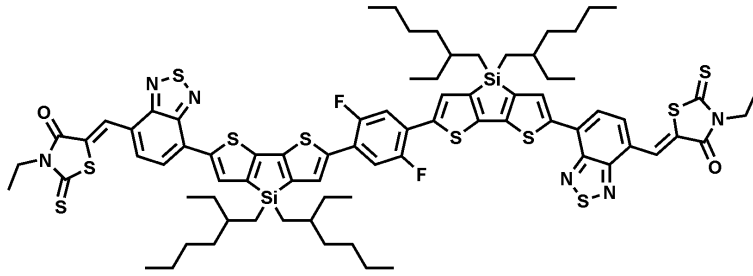
[0128]

[0129] <화합물 3>



[0130]

[0131] <화합물 4>



[0132]

[0133] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 화합물은 분자량이 500 g/mol 내지 5000 g/mol일 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물은 700 g/mol 내지 2500 g/mol의 분자량을 갖는 단분자일 수 있다.

[0134] 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 1 중 Z_1 및 Z_2 로 표시되는 말단 부분과, $-(Ar_2)_{a2}-(Ar_1)_{a1}-(Ar_3)_{a3}-$ 로 표시되는 중앙 부분을 포함한다. 특히, 상기 유기 반도체 화합물은 -F를 반드시 포함하는 시클릭 그룹(cyclic group)인 Ar_1 을 포함하므로, 분자에 극성이 유도되어 분자간 상호작용(interchain interaction)이 증대됨으로써, 전압 특성이 향상될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 유기 태양 전지의 개방 전압이 증가될 수 있다. 또한, 상기 유기 반도체 화합물은 상기 화학식 1 중 Z_1 및 Z_2 로 표시되는 말단 부분, 특히 R_{11} 으로 표시되는 N-치환기를 제어함으로써 용매에 대한 용해도나 광학적, 전기적 특성이 제어될 수 있어, 전자 소자에 채용이 용이하다.

[0135] 상기 유기 반도체 화합물의 합성 방법은 후술하는 실시예를 참조하여 당업자가 인식할 수 있다.

[0136] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막이 제공된다.

[0137] 상기 유기 반도체 막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 1종 이상의 상기 유기 반도체 화합물을 증착하거나, 또는 용액 공정으로 코팅함으로써 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 반도체 막은 열 증착, 진공 증착, 레이저 증착, 스크린 인쇄, 프린팅, 임프린팅(imprinting), 스핀 코팅, 딥핑(dipping), 잉크젯팅, 드롭 캐스팅, 스프레이 코팅 등을 사용하여 제조될 수 있다. 선택적으로, 상기 증착 또는 코팅 후에 열처리 단계를 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 상기 유기 반도체 막의 치밀성 및 균일성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 열처리 단계는 당해 분야의 통상의 기술자(이하, '당업자'라 함)가 사용되는 유기 반도체 화합물 및 용매 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있으며, 예를 들어 60℃ 내지 300℃에서 1분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[0138] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 전자 소자가 제공된다.

[0139] 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는, 예를 들어 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistor: OTFT), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode: OLED), 유기 태양 전지(organic solar cell: OSC) 및 유기 광 센서(organic photo sensor: OPD) 중 어느 하나일 수 있다.

[0140] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 광전 소자일 수 있다.

[0141] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 광전 소자를 개략적으로 도시한 단면도이다.

[0142] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 광전 소자(10)는 제1전극(110), 광활성층(150), 정공 전송 영역 및 제2전극(190)을 차례로 구비한다.

[0143] 상기 제1전극(110)의 하부 및/또는 상기 제2전극(190)의 상부에는 기판(미도시)이 추가로 배치될 수 있다. 상기 기판으로는, 기계적 강도, 열안정성, 투명성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.

[0144] 상기 제1전극(110)은, 예를 들면 기판 상부에, 제1전극용 물질을 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용하여 제공함으로써 형성될 수 있다.

[0145] 상기 제1전극(110)은 투과형 전극일 수 있다. 투과형 전극인 제1전극(110)을 형성하기 위하여, 제1전극용 물질은, 인듐 주석 산화물(ITO), 인듐 아연 산화물(IZO), 주석 산화물(SnO_2), 아연 산화물(ZnO), 알루미늄 도핑된 아연 산화물(AZO), 갈륨 도핑된 아연 산화물(GZO), 안티몬 주석 산화물(ATO), 플루오린 주석 산화물(FTO), 은 나노 입자, 은 나노 와이어, 탄소 나노 튜브(CNT) 및 이의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되

는 것은 아니다. 또는, 반투과형 전극 또는 반사형 전극인 제1전극(110)을 형성하기 위하여, 제1전극용 물질은, 마그네슘(Mg), 은(Ag), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 및 이의 임의의 조합 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0146] 상기 제1전극(110) 상부에는 상기 광활성층(150)이 배치되고, 상기 제1전극(110) 및 상기 광활성층(150) 사이에는 전자 전송 영역이 추가로 배치될 수 있다.
- [0147] 상기 전자 전송 영역에 포함된 각 층, 광활성층(150) 및 정공 전송층은 각각, 진공 증착법, 스핀 코팅법, 캐스트법, LB법(Langmuir-Blodgett), 잉크젯 프린팅법, 레이저 프린팅법, 레이저 열전사법(Laser Induced Thermal Imaging, LITI) 등과 같은 다양한 방법을 이용하여, 소정 영역에 형성될 수 있다.
- [0148] 상기 전자 전송 영역은 상기 광활성층(150)에서 생성된 전자가 제1전극으로 이동되는 확률을 높여줄 수 있다.
- [0149] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 전송 영역은 전자 전송층을 포함한 1층 또는 2층 이상의 적층 구조일 수 있다.
- [0150] 상기 전자 전송층은, 예를 들어 전자추출 금속 산화물(electron-extracting metal oxides)을 포함할 수 있다.
- [0151] 일 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 Ti 산화물, Zn 산화물, In 산화물, Sn 산화물, W 산화물, Nb 산화물, Mo 산화물, Mg 산화물, Zr 산화물, Sr 산화물, Yr 산화물, La 산화물, V 산화물, Al 산화물, Y 산화물, Sc 산화물, Sm 산화물, Ga 산화물, SrTi 산화물 또는 이들의 복합물을 포함할 수 있다.
- [0152] 다른 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 ZnO, TiO₂, Nb₂O₅, Al₂O₃, ZrO₂, SnO₂ 또는 AZO를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0153] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전자 전송층은 ZnO를 포함하거나, 또는 ZnO만을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0154] 또한, 상기 전자 전송층은 전술한 전자추출 금속 산화물에 추가로, 또는 전술한 전자추출 금속 산화물 대신 유기 단분자, 유기 고분자 등을 포함할 수 있다.
- [0155] 상기 전자 전송 영역 상부에는 광활성층(150)이 배치되어 있다. 상기 광활성층(150)은 빛을 받아 정공과 전자를 발생시키고, 이렇게 생성된 정공과 전자를 각각 양극과 음극으로 전달시키며, 일반적으로 전자주개 물질(electron donor) 및 전자받개 물질(electron acceptor)을 포함한다. 본 명세서에서 전자주개 물질이란 음전하 또는 비공유전자쌍을 갖는 것으로 양전하 또는 전자쌍이 결합된 부분에 전자를 공여하거나, 음전하나 비공유 전자쌍을 갖지 않더라도 전자받개와 혼합된 상태에서 빛을 받았을 때 분자 자체의 풍부한 전자 보유 성질로 인하여 전기 음성도가 큰 전자받개로 여기된 전자(excited electron)를 전달할 수 있는 것을 말한다. 본 명세서에서 전자받개 물질이란 전자주개 물질로부터 전자를 받아들이는 것을 의미한다.
- [0156] 상기 광활성층(150)은 전자받개 물질을 포함하는 층과 전자주개 물질을 포함하는 층을 포함한 다층 구조일 수 있다. 또는, 상기 광활성층(150)은 전자받개 물질과 전자주개 물질이 혼합된 하나의 층을 포함한 단층 구조 또는 다층 구조일 수 있다.
- [0157] 상기 전자주개 물질은, 예를 들어 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT), 폴리([2,6'-4,8-디(5-에틸헥실티에닐)벤조[1,2-b;3,3-b]디티오펜}{3-플루오로-2[(2-에틸헥실)카보닐]티에노[3,4-b]티오펜디일}(PTB7-Th), 폴리실록산카바졸, 폴리아닐린, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리(1-메톡시-4-(0-디스퍼스테1)-2,5-페닐렌-비닐렌, 폴리인돌, 폴리카바졸, 폴리피리디아진, 폴리이소티아나프탈렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리비닐피리딘, 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리피리딘 및 이들의 유도체 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 상기 전자받개 물질은, 상기 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있다. 상기 유기 반도체 화합물에 관한 설명은 본 명세서에 기재된 바를 참조할 수 있다.
- [0159] 상기 광활성층(150)은 약 10 nm 내지 약 500 nm의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 광활성층(150)은 약 50 nm 내지 약 300 nm의 두께를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0160] 상기 광활성층(150) 상에 정공 전송 영역이 배치되고, 상기 정공 전송 영역이 상기 유기 반도체 화합물을 포함할 수 있다.
- [0161] 상기 정공 전송 영역은 상기 광활성층(150)에서 생성된 정공이 제2전극으로 이동되는 확률을 높여줄 수 있다.
- [0162] 상기 정공 전송 영역은 상기 유기 반도체 화합물을 포함한 유기 반도체 막을 포함할 수 있고, 예를 들어

PEDOT:PSS(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) doped with poly(styrenesulfonic acid)), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), 구리 프탈로시아닌(CuPc), 산화바나듐(V_2O_5), 산화텅스텐(WO_3), 산화니켈(NiO), 산화몰리브덴(MoO_2 , MoO_3), 산화구리(CuO), 산화루테튬(RuO_2), 세륨 도핑된 산화텅스텐($CeWO_3$), 공액계 전해질(conjugated polyelectrolyte) 사슬기 말단에 술폰화(sulfonation)기가 도입된 고분자, 클로로벤조산, 및 이의 임의의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0163] 상기 정공 전송 영역은 약 0 초과 내지 200 nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 정공 전송 영역은 약 0 초과 내지 100 nm 이하(예를 들면, 약 2 nm 내지 약 10 nm)의 두께를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0164] 상기 광활성층(150) 또는 상기 정공 전송층 상에는 제2전극(190)이 배치되어 있다. 상기 제2전극(190)은 일함수가 큰 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있다. 상기 제2전극(190)은, 리튬(Li), 은(Ag), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag), ITO 및 IZO 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제2전극(190)은 투과형 전극, 반투과형 전극 또는 반사형 전극일 수 있다.

[0165] 일 구현예에 있어서, 상기 광전 소자는 광전지, 광 검출기, 유기 태양 전지, 포토다이오드 또는 포토트랜지스터일 수 있다. 예를 들어, 상기 광전 소자는 유기태양전지(예를 들면, 인버트 유기태양전지) 또는 유기포토다이오드일 수 있다.

[0166] 일 구현예를 따르면, 상기 광전 소자는 유기 태양 전지일 수 있다.

[0167] 일 구현예를 따르면, 상기 유기 태양 전지는

[0168] 제1전극; 상기 제1전극에 대향된 제2전극;

[0169] 상기 제1전극 및 상기 제2전극 사이에 개재된, 광활성층을 포함한 중간층을 포함하고;

[0170] 상기 중간층이 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함할 수 있다. 상기 유기 태양 전지는 높은 개방 전압을 가질 수 있다.

[0171] 다른 구현예를 따르면, 상기 유기 반도체 막을 포함하는 전자 소자는 유기 박막 트랜지스터일 수 있다. 예를 들어 상기 전자 소자는 바텀-게이트/바텀-컨택(bottom-gate/bottom-contact: BGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 게이트 전극; 상기 게이트 전극 상의 게이트 절연막; 상기 게이트 절연막 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 소스 전극 및 드레인 전극;을 포함할 수 있다. 또는, 예를 들어 상기 전자 소자는 탑-게이트/바텀-컨택(top-gate/bottom-contact: TGBC) 구조를 갖는 유기 박막 트랜지스터일 수 있고, 이러한 유기 박막 트랜지스터는 기판; 상기 기판 상의 소스 전극 및 드레인 전극; 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상의, 상기 유기 반도체 화합물을 1종 이상 포함한 유기 반도체 막; 상기 유기 반도체 막 상의 게이트 절연막; 및 상기 게이트 절연막 상의 게이트 전극;을 포함할 수 있다.

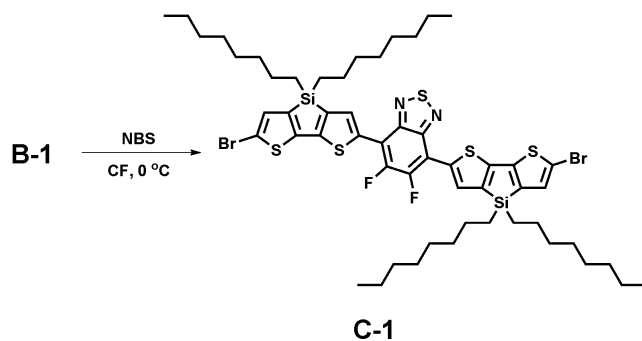
[0172] 예를 들어, 상기 기판은 기계적 강도, 열안정성, 표면 평활성, 취급 용이성 및 방수성 등을 고려하여 선택될 수 있으며, 예를 들어 실리콘 웨이퍼 또는 유리 기판이나, 또는 폴리에테르술포(polyethersulphone), 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리에테르 이미드(polyetherimide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate) 등의 플라스틱 필름이 코팅된 유기 기판이 사용될 수 있다.

[0173] 예를 들어, 상기 소스 전극, 드레인 전극 및 게이트 전극은 각각 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 금속(예를 들면, Au, Al, Ag, Mg, Ca, Yb, Cs-ITO, 이들의 합금 등)을 포함할 수 있다.

[0174] 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 단일층인 단층 구조 또는 복수의 층을 갖는 다층 구조를 가질 수 있으며, 유기 박막 트랜지스터에 통상적으로 사용되는 유전율이 큰 절연체가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 게이트 절연막은 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol)계 화합물, 폴리이미드(polyimide)계 화합물, 폴리아크릴(polyacryl)계 화합물, 폴리스티렌(polystyrene)계 화합물, 벤조시클로부탄(benzocyclobutane, BCB) 등과 같은 유기 재료, 질화규소(SiN_x), 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화규소(SiO_2) 등과 같은 무기 재료, 또는 이들이 조합을 포함할 수 있다. 또는, 상기 게이트 절연막은 다양한 이온성 액체(ionic liquids) 및 절연성 고분자를 포함할 수 있다. 이온성 액체란 상온에서 액체로 존재하며, 액체의 장점인 고분자 재료에 대한 우수한 용해성과 금속염이

– 21 –

[0188] (3) 중간체 C-1의 합성



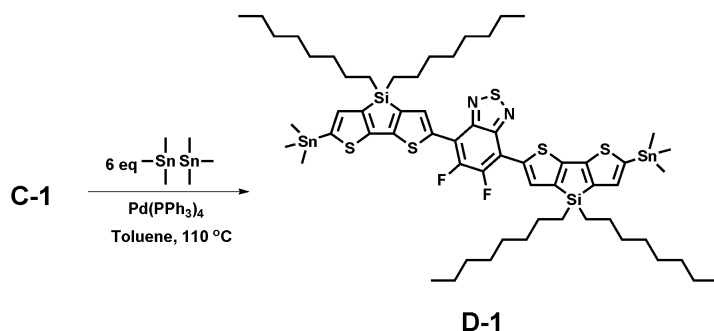
[0189]

[0190] 중간체 B-1(113.5 mg, 0.113 mmol)를 클로로포름으로 희석시키고, 아이스배스에서 0℃로 냉각한 다음, *N*-bromosuccinimide(40.2 mg, 0.226 mmol)를 일정량씩 분할하여 첨가하였다. Sodium thiosulfate를 첨가하여 반응을 퀸칭시킨 후, 클로로포름으로 추출하였다. 남아있는 물은 마그네슘 설페이트로 제거하고, 유기 용매는 감압 증류하였다. 헥산을 전개용액으로 하여 플래시 컬럼 크로마토그래피하고, 메탄올로 재결정시킨 다음 여과하여 적색 고체인 중간체 C-1를 수득하였다.

[0191] 수득률: 92.0 mg (70.1 %)

[0192] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.26 (s, 2H), 7.07 (s, 2H), 1.22-0.94 (m, 56H), 0.87-0.82 (t, 12H)

[0193] (4) 중간체 D-1의 합성



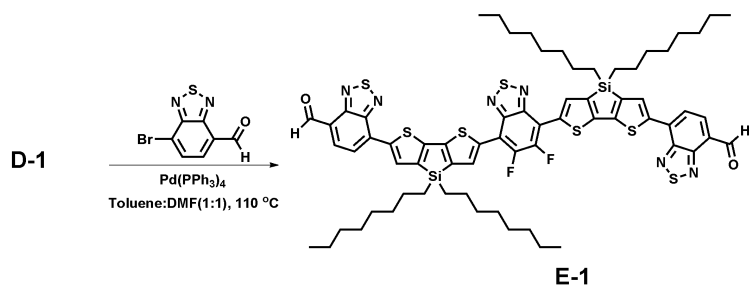
[0194]

[0195] 중간체 C-1(300 mg, 0.258 mmol), hexamethylditin (0.32 mL, 1.547 mmol) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium (14.9 mg, 0.0129 mmol)을 고진공 하에서 1시간 동안 건조시켰다. 다음으로, 탈기된 톨루엔(5.16 mL)을 첨가하고, 110℃에서 1시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각시킨 뒤, 용액을 셀라이트로 여과하였다. 유기층을 클로로포름으로 추출하고, 남아있는 물은 마그네슘 설페이트로 제거하였다. 조 생성물을 회전 증발(rotary evaporation)시켜 농축하고, 남아있는 hexamethylditin은 증류시켜 제거하여, 중간체 D-1을 수득하였다.

[0196] 수득률: 286.1 mg (83.4 %)

[0197] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.29 (s, 2H), 7.12 (s, 2H), 1.48-0.95 (m, 56H), 0.87-0.83 (t, 12H), 0.42 (s, 18H)

[0198] (5) 중간체 E-1의 합성



[0199]

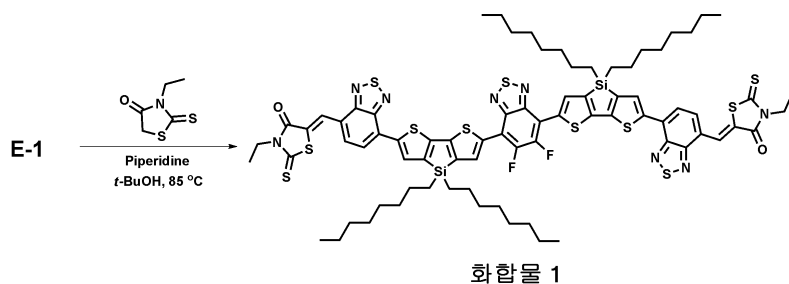
[0200] 중간체 D-1(286.1 mg, 0.215 mmol), 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde(114.9 mg, 0.473 mmol) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(24.8 mg, 0.0215 mmol)를 탈기된 톨루엔(2.15 mL) 및 디메틸 포름아마이드(2.15 mL)에 희석시키고, 용액을 110^oC에서 20분 동안 교반하였다. 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 클로로포름으로 추출하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 유기층을 회전 증발시켜 농축하였다. 다음으로, 생성물을 실리카 겔 컬럼 상에 로딩시키고, 클로로포름으로 전개하여 청색 고체를 얻었고, 클로로포름에 용해시킨 뒤 에터에 재침전시키고 여과하여 중간체 E-1를 수득하였다.

[0201] 수득물: 159.8 mg (55.9 %)

[0202] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 10.69 (s, 2H), 8.37 (s, 4H), 8.19 (d, J= 7.5 Hz, 2H), 7.96 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 1.38-1.07 (m, 56H), 0.83-0.80 (t, 12H)

[0203] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1329.1

[0204] (6) 화합물 1의 합성



[0205]

[0206] 중간체 E-1(96.1 mg, 0.0723 mmol) 및 3-ethylrhodanine (0.018 mL)을 무수 클로로벤젠(0.72 mL)과 t-BuOH (0.72 mL)에 용해시키고 교반한 60^oC의 용액에 piperidine을 한 방울 첨가하였다. 다음으로, 용액을 85^oC로 데우고, 16시간 더 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 메탄올(200 mL)에 침전시켜 얻은 질은 녹색 고체를 여과하고 클로로포름에 다시 용해시켰다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 질은 청색 고체인 화합물 1을 수득하였다.

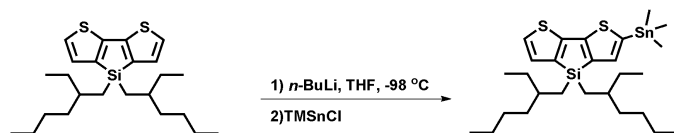
[0207] 수득물: 27.8 mg (23.8 %)

[0208] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.24 (m, 2H), 8.15 (m, 2H), 8.11 (m, 2H), 7.51 (m, 2H), 7.30 (m, 2H), 4.19 (m, 4H), 1.46-0.99 (m, 56H), 0.87-0.85 (m, 12H)

[0209] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1616.8

[0210] 합성예 2: 화합물 2의 합성

[0211] (1) 중간체 A-2의 합성



A-2

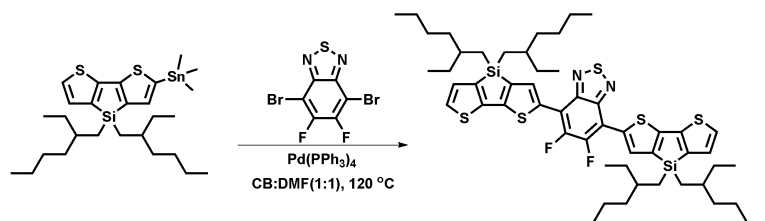
[0212]

[0213] *n*-BuLi(0.75 mL, 1.194 mmol)를 -94℃에서 무수 THF(8.0 mL)에 용해된 4,4'-Bis(2-ethylhexyl)-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole(500 mg, 1.194 mmol) 용액에 적가하였다. 다음으로, 냉각조(cooling bath)를 제거하고, 용액을 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 -94℃로 다시 냉각하고, trimethyltin chloride(1.31 mL, 1.313 mmol)를 적가하였다. 상온에서 2시간 더 교반한 뒤, 용액을 에터로 추출하였다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조하고, 에터는 감압 하에서 증발시켜, 녹색의 조 생성물(crude product)를 고진공 하에서 더 건조하여, 중간체 A-2를 수득하였다.

[0214] 수득률: 532.2 mg (76.6 %)

[0215] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.17 (d, *J*= 3.0 Hz, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.02 (d, *J*= 4.8 Hz, 1H), 1.43-0.86 (m, 28H), 0.83-0.67 (t, 6H), 0.37 (s, 9H)

[0216] (2) 중간체 B-2의 합성



A-2

B-2

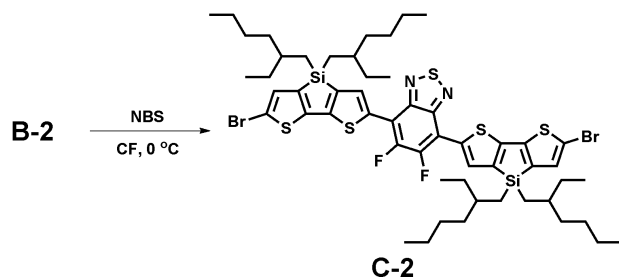
[0217]

[0218] 중간체 A-2(596.1 mg, 1.025 mmol), 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (169.1 mg, 0.513 mmol) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium (29.6 mg, 0.0256 mmol)를 탈기된 무수 클로로벤젠(5.1 mL) 및 디메틸포름아마이드(5.1 mL)에 용해시켰다. 용액을 120℃에서 30분 동안 교반한 뒤, 상온으로 식혔다. 조 생성물을 클로로포름으로 추출하고 마그네슘 설페이트로 건조하였다. 남아있는 유기 용매는 증발시키고, 생성물을 실리카 플러그를 통한 컬럼 크로마토그래피로 헥산을 전개용액으로 하여 정제하였다.

[0219] 수득률: 385.5 mg (74.8 %)

[0220] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.29 (t, 2H), 7.29 (d, *J*= 4.8 Hz, 2H), 7.10 (d, *J*= 4.5 Hz, 2H), 1.47-1.00 (m, 56H), 0.83-0.77 (m, 12H)

[0221] (3) 중간체 C-2의 합성



C-2

[0222]

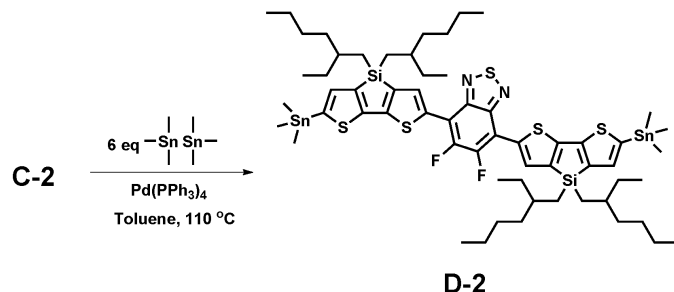
[0223] 중간체 B-2(113.5 mg, 0.113 mmol)를 클로로포름으로 희석시키고, 아이스배스에서 0℃로 냉각한 다음, *N*-bromosuccinimide(40.2 mg, 0.226 mmol)를 일정량씩 분할하여 첨가하였다. Sodium thiosulfate를 첨가하여 반응을 퀸칭시킨 후, 클로로포름으로 추출하였다. 남아있는 물은 마그네슘 설페이트로 제거하고, 유기 용매는 감압 증류하였다. 헥산을 전개용액으로 하여 플래시 컬럼 크로마토그래피하고, 메탄올로 재결정시킨 다음 여과

하여 적색 고체인 중간체 C-1를 수득하였다.

[0224] 수득률: 400.3 mg (89.2 %)

[0225] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.27 (t, 2H), 7.01 (s, 2H), 1.45-0.99 (m, 56H), 0.84-0.82 (t, 12H)

[0226] (4) 중간체 D-2의 합성

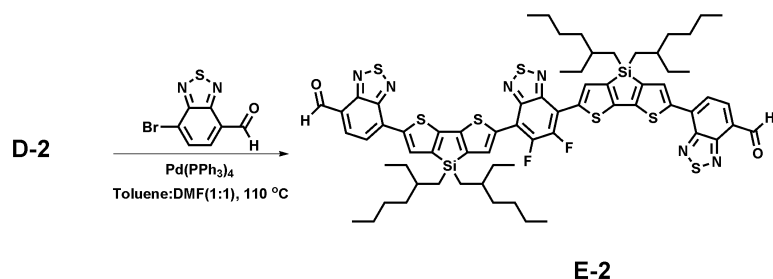


[0227] 중간체 C-2(434.6 mg, 0.374 mmol), hexamethylditin (0.32 mL, 1.547 mmol) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium (14.9 mg, 0.0129 mmol)을 고진공 하에서 1시간 동안 건조시켰다. 다음으로, 탈기된 톨루엔(5.16 mL)을 첨가하고, 110°C에서 20시간 동안 교반하였다. 상온으로 냉각시킨 뒤, 용액을 셀라이트로 여과하였다. 유기층을 클로로포름으로 추출하고, 남아있는 물은 마그네슘 설페이트로 제거하였다. 조 생성물을 회전 증발(rotary evaporation)시켜 농축하고, 남아있는 hexamethylditin은 증류시켜 제거하여, 중간체 D-2를 수득하였다.

[0229] 수득률: 490.2 mg (98.6 %)

[0230] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.29 (t, 2H), 7.14 (s, 2H), 1.48-0.93 (m, 56H), 0.82-0.77 (t, 12H), 0.40 (s, 18H)

[0231] (5) 중간체 E-2의 합성



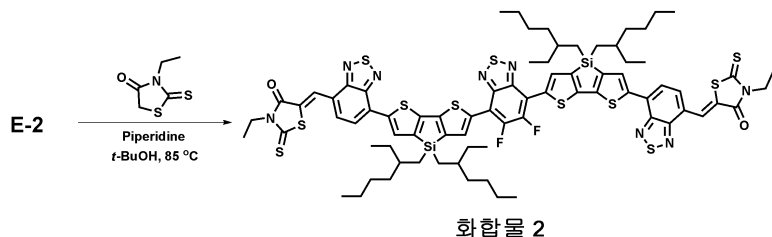
[0232] 중간체 D-2(343.3 mg, 0.258 mmol), 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde(137.9 mg, 0.567 mmol) 및 tetrakis(triphenylphosphine)palladium(14.9 mg, 0.0129 mmol)를 탈기된 톨루엔(2.58 mL) 및 디메틸포름아마이드(2.58 mL)에 희석시키고, 용액을 110°C로 가열하였다. 22시간 후에 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 클로로포름으로 추출하고 마그네슘 설페이트로 건조시켰다. 유기층을 회전 증발시켜 농축하였다. 다음으로, 생성물을 실리카 겔 컬럼 상에 로딩시키고, 클로로포름으로 전개하여 청색 고체를 얻었고, 클로로포름에 용해시킨 뒤 에터에 재침전시키고 여과하여 짙은 청색 고체인 중간체 E-2를 수득하였다.

[0234] 수득률: 206.6 mg (60.2 %)

[0235] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 10.69 (s, 2H), 8.40 (m, 4H), 8.19 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 7.95 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 1.38-1.19 (m, 56H), 0.87-0.82 (t, 12H)

[0236] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1329.3

[0237] (6) 화합물 2의 합성



[0238]

[0239] 중간체 E-2(200 mg, 0.150 mmol) 및 3-ethylrhodanine (0.04 mL)을 무수 클로로벤젠(3.08 mL)과 t-BuOH(3.08 mL)에 용해시키고 교반한 60℃의 용액에 piperidine을 한 방울 첨가하였다. 다음으로, 용액을 85℃로 데우고, 25시간 더 교반하였다. 반응 혼합물을 상온으로 식힌 다음, 메탄올(200 mL)에 침전시켜 얻은 청색 고체를 여과하고 클로로포름에 다시 용해시켰다. 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 짙은 청색 고체인 화합물 1을 수득하였다.

[0240]

수득률: 205.0 mg (84.3 %)

[0241]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.30 (m, 2H), 8.19 (m, 2H), 8.08 (m, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.24 (m, 2H), 4.21-4.19 (m, 4H), 1.35-1.17 (m, 56H), 0.47-0.43 (m, 12H)

[0242]

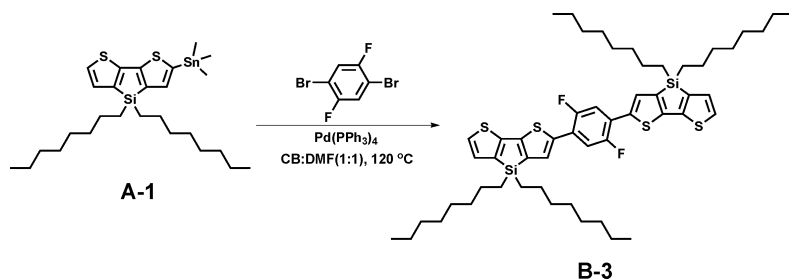
MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1616.8

[0243]

합성예 3: 화합물 3의 합성

[0244]

(1) 중간체 B-3의 합성



[0245]

[0246] 화염 건조된 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 중간체 A-1(1.1796 g, 2.0282 mmol), 1,4-difluorobenzene(275.7 mg, 1.0141 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (58.6 mg, 0.05071 mmol)를 탈기된 무수 클로로벤젠(10.1 mL) 및 무수 디메틸포름아마이드(10.1 mL)에 용해시켰다. 용액을 120℃로 가열하고, 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름 용액을 마그네슘 설페이트로 건조시키고, 유기 용매는 감압 하에 제거하고, 실리카 플러그를 통한 컬럼 크로마토그래피로 헥산을 전개용액으로 하여 정제하였다. 수득된 주황색 오일을 고진공 하에서 건조하여, 중간체 B-3을 수득하였다.

[0247]

수득률: 590.4 mg (61.4 %)

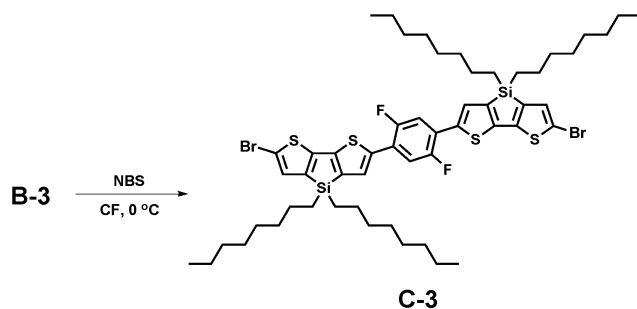
[0248]

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (s, 2H), 7.41 (t, 2H), 7.26 (d, J= 4.8 Hz, 2H), 7.08 (d, J= 4.8 Hz, 2H), 1.41-1.23 (m, 48H), 0.93 (t, 8H), 0.86 (t, 12H)

[0249]

MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 946.6

[0250] (2) 중간체 C-3의 합성



[0251]

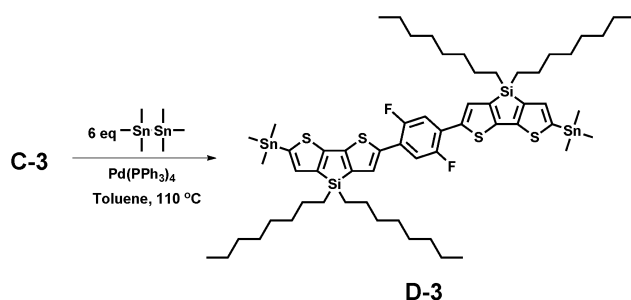
[0252] 중간체 B-3(570.4 mg, 0.6019 mmol)을 클로로포름(12.0 mL)에 희석시키고, 용액을 아이스 배스에서 0°C로 냉각하였다. *N*-bromosuccinimide(40.2 mg, 0.226 mmol)를 일정량씩 분할하여 첨가하였다. Sodium thiosulfate를 첨가하여 반응을 퀸칭시킨 후, 클로로포름으로 추출하였다. 남아있는 물은 마그네슘 설페이트로 제거하고, 유기 용매는 감압 증류하였다. 유기층을 회전 증발시켜 농축하고, 메탄올로 재결정하여 중간체 C-3을 수득하였다.

[0253] 수득물: 553.7 mg (83.2 %)

[0254] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.46 (s, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.02 (s, 2H), 1.43-0.76 (m, 68H)

[0255] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1104.4

[0256] (3) 중간체 D-3의 합성



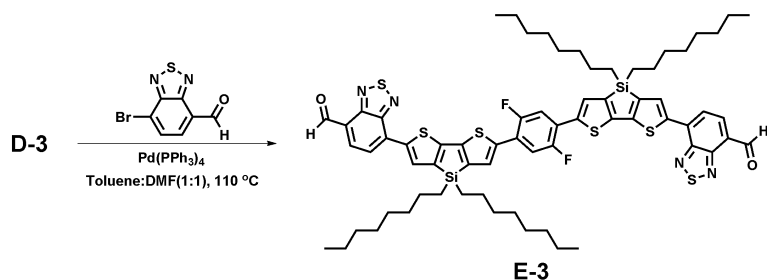
[0257]

[0258] 화염 건조된 둥근 바닥 플라스크에 중간체 C-3(498.6 mg, 0.4511 mmol), hexamethylditin (0.57 mL, 2.7603 mmol) 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (26.1 mg, 0.02256 mmol)를 탈기된 톨루엔(9.02 mL)에 희석시키고, 용액을 110°C로 100분 동안 가열하였다. 상온으로 다시 냉각시킨 뒤, 조 용액(crude solution)을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 회전 증발(rotary evaporation)시켜 농축하고, 남아있는 hexamethylditin은 증류시켜 제거하여, 중간체 D-3을 수득하였다.

[0259] 수득물: 433.4 mg (75.5 %)

[0260] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (s, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.12 (s, 2H), 1.43-1.23 (m, 48H), 0.93 (t, 8H), 0.86 (t, 12H)

[0261] (3) 중간체 E-3의 합성



[0262]

[0263] 중간체 D-3(433.4 mg 0.3404 mmol), 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (206.9 mg, 0.8511 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (19.7 mg, 0.01702 mmol)를 플라스크에 첨가하였다. 모든 반응물은 탈기된 무수 톨루엔 (3.40 mL) 및 무수 디메틸포름아마이드(3.40 mL)에 용해되었고, 110^oC로 가열되었다. 1시간 경과 후, 용액을 상온으로 되돌리고, 감압 하에서 농축한 뒤 에터로 침전시켰다. 얻어진 청색 고체를 여과 및 진공 건조하여 중간체 E-3을 수득하였다.

[0264]

수득물: 320.0 mg (73.9 %)

[0265]

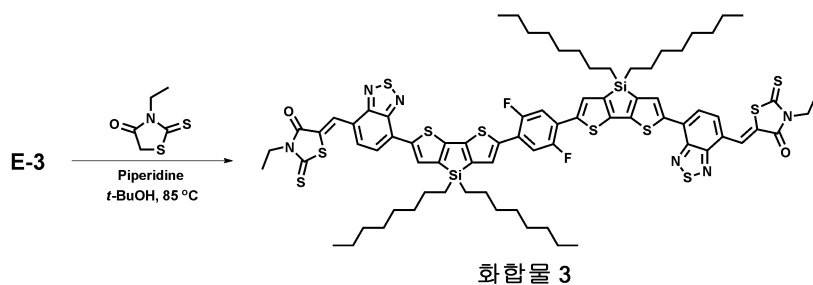
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 10.72 (s, 2H), 8.35 (t, 2H), 8.23 (d, J= 7.5 Hz, 2H), 8.00 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.47 (t, 2H), 1.47-1.23 (m, 48H), 1.03 (t, 8H), 0.84 (t, 12H)

[0266]

MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1270.8

[0267]

(4) 화합물 3의 합성



[0268]

[0269] 중간체 E-3(240.0 mg, 0.1887 mmol) 및 3-ethylrhodanine (0.05 mL, 0.3962 mmol)를 클로로벤젠(1.89 mL) 및 t-BuOH(1.89 mL)에 희석시켰다. 다음으로, 플라스크를 60 °C로 가열하였다. 반응 혼합물에 piperidine을 한 방울 첨가하고, 85^oC에서 80분 동안 교반하였다. 용액을 상온으로 식힌 다음, 에터에 침전시켰다. 얻어진 청색 고체를 여과하고 클로로포름에 다시 용해한 뒤, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 화합물 3을 수득하였다.

[0270]

수득물: 194.7 mg (53.9 %)

[0271]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 8.35 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.76 (d, J= 7.5 Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.52 (d, J= 8.1 Hz, 2H), 7.32 (t, 2H), 4.24 (q, 4H), 1.52-0.83 (m, 68H)

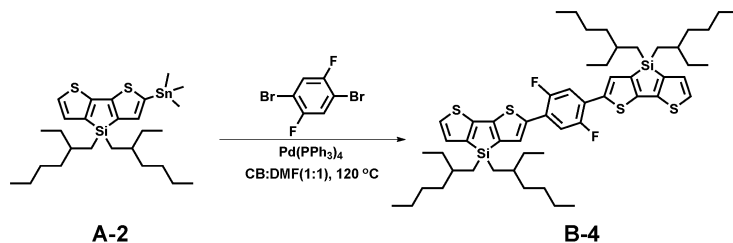
[0272]

MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1558.8

[0273]

합성예 4: 화합물 4의 합성

[0274] (1) 중간체 B-4의 합성



[0275]

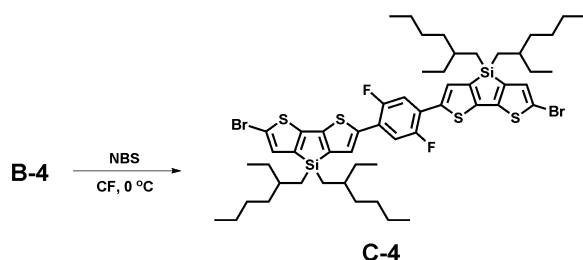
[0276] 화염 건조된 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 중간체 A-2(1.0428 g, 1.7930 mmol), 1,4-difluorobenzene(243.8 mg, 0.8965 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄(51.8 mg, 0.04483 mmol)를 탈기된 무수 클로로벤젠(10.1 mL) 및 무수 디메틸포름아마이드(10.1 mL)에 용해시켰다. 용액을 120℃로 가열하고, 6시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름 용액을 마그네슘 셀레이트로 건조시키고, 유기 용매는 감압 하에 제거하고, 실리카 플러그를 통한 컬럼 크로마토그래피로 헥산을 전개용액으로 하여 정제하였다. 수득된 주황색 오일을 고진공 하에서 건조하여, 중간체 B-4를 수득하였다.

[0277] 수득률: 669.0 mg (78.8 %)

[0278] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.47 (s, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.24 (d, J= 4.8 Hz, 2H), 7.07 (d, J= 4.8 Hz, 2H), 1.43-0.75 (m, 68H)

[0279] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 946.4

[0280] (2) 중간체 C-4의 합성



[0281]

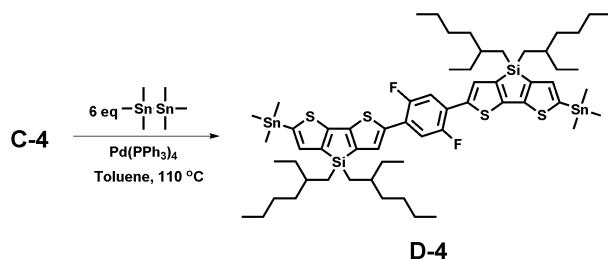
[0282] 중간체 B-4(669.0 mg, 0.7060 mmol)를 클로로포름(14.1 mL)에 희석시키고, 용액을 아이스 배스에서 0℃로 냉각하였다. N-bromosuccinimide(251.3 mg, 1.4120 mmol)를 일정량씩 분할하여 첨가하였다. 상온에서 30분 동안 교반한 후, Na₂S₂O₃를 첨가하여 반응을 퀸칭시킨 후, 클로로포름으로 추출하였다. 남아있는 물은 마그네슘 셀레이트로 제거하고, 유기 용매는 감압 증류하였다. 유기층을 회전 증발시켜 농축하고, 메탄올로 재결정하여 중간체 C-4를 수득하였다.

[0283] 수득률: 574.3 mg (73.6 %)

[0284] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 7.46 (s, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.02 (s, 2H), 1.42-0.76 (m, 68H)

[0285] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1104.4

[0286] (3) 중간체 D-4의 합성



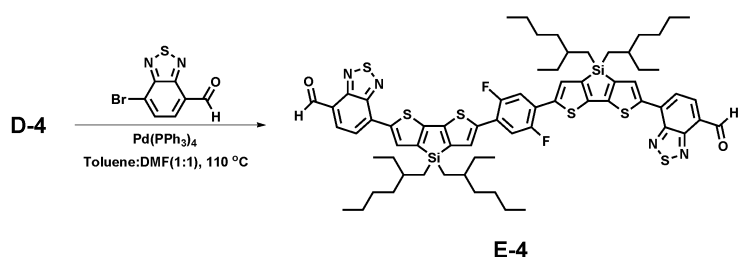
[0287]

[0288] 화염 건조된 둥근 바닥 플라스크에 중간체 C-4(300.0 mg, 0.2714 mmol), hexamethylditin(0.34 mL, 1.6284 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (15.69 mg, 0.01357 mmol)를 탈기된 톨루엔(5.40 mL)에 희석시키고, 용액을 110°C로 100분 동안 가열하였다. 상온으로 다시 냉각시킨 뒤, 조 용액(crude solution)을 클로로포름으로 추출하였다. 유기층은 회전 증발(rotary evaporation)시켜 농축하고, 남아있는 hexamethylditin은 증류시켜 제거하여, 중간체 D-3을 수득하였다.

[0289] 수득률: 433.4 mg (75.5 %)

[0290] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.47 (s, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.12 (s, 2H), 1.43-1.23 (m, 48H), 0.93 (t, 8H), 0.86 (t, 12H)

[0291] (3) 중간체 E-4의 합성



[0292]

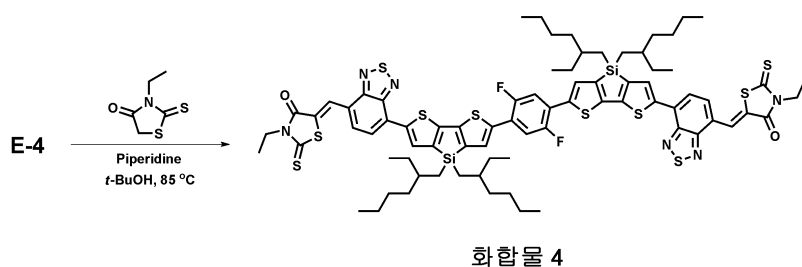
[0293] 중간체 D-3(433.4 mg 0.3404 mmol), 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (206.9 mg, 0.8511 mmol) 및 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (19.7 mg, 0.01702 mmol)를 플라스크에 첨가하였다. 모든 반응물은 탈기된 무수 톨루엔 (2.59 mL) 및 무수 디메틸포름아마이드(2.59 mL)에 용해되었고, 110°C로 가열되었다. 85분 경과 후, 용액을 상온으로 되돌리고, 감압 하에서 농축한 뒤 hexane으로 침전시켰다. 얻어진 청색 고체를 여과 및 진공 건조하여 중간체 E-4를 수득하였다.

[0294] 수득률: 263.5 mg (79.9 %)

[0295] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 10.71 (s, 2H), 8.38 (t, 2H), 8.22 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 7.98 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.44 (t, 2H), 1.53-0.79 (m, 68H)

[0296] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1271.2

[0297] (4) 화합물 4의 합성



[0298]

[0299] 중간체 E-4(240.0 mg, 0.1887 mmol) 및 3-ethylrhodanine (0.05 mL, 0.3962 mmol)를 클로로벤젠(1.89 mL) 및 *t*-BuOH(1.89 mL)에 희석시켰다. 다음으로, 플라스크를 60 °C로 가열하였다. 반응 혼합물에 piperidine을 한 방울 첨가하고, 85°C에서 80분 동안 교반하였다. 용액을 상온으로 식힌 다음, 에터에 침전시켰다. 얻어진 청색 고체를 여과하고 클로로포름에 다시 용해한 뒤, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 화합물 4를 수득하였다.

[0300] 수득률: 174.0 mg (59.2 %)

[0301] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.36 (s, 2H), 8.27 (t, 2H), 7.74 (d, J= 7.5 Hz, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.51 (d, J= 7.8 Hz, 2H), 7.29 (t, 2H), 4.25 (q, 4H), 1.37-0.84 (m, 68H)

[0302] MS (matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight): m/z 1557.6

[0303] **평가예 1: 유기 반도체 화합물의 광학 특성 평가**

[0304] ITO 기판 상에 상기 화합물 1 내지 4를 각각 코팅한 후, UV-Vis 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 9 UV/Vis spectrophotometer)를 사용하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 2에 도시하였다.

[0305] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 화합물 1 내지 4는 가시광선 영역 전체에 걸쳐서 흡광 특성을 나타내어, 유기 광전 소자, 예를 들어 유기 태양 전지에 적용하기에 적합한 것을 확인하였다.

[0306] **실시예 1: 광전 소자의 제조**

[0307] 애노드는 ITO 유리 기판을 아세톤 및 이소프로필 알코올을 이용하여 각 10분 동안 초음파 세정하고, 1시간 이상 80℃에서 건조한 후, 20분 동안 자외선을 조사하고 오존에 노출시켜 세정하였다.

[0308] 상기 ITO 유리 기판 상부에 ZnO 전구체 용액을 2000rpm으로 60초 동안 스핀 코팅하고, 200℃에서 1시간 동안 어닐링하여 정공 전송층을 형성하였다.

[0309] 상기 정공 전송층 상에 PTB7-Th와 상기 화합물 1을 1:2의 질량비로 혼합하여 클로로벤젠에 용해시키고(농도 23 mg/mL), 용매 첨가제로서 1 부피%의 1,8-diiodooctane(DIO)를 첨가한 광활성 용액을 코팅하여 광활성층을 형성하였다. 이때, 상기 광활성 용액은 밤새 50℃에서 교반한 뒤, 90℃에서 한시간 더 교반하고 0.45 μm의 나일론 필터로 여과하여 제조하였다.

[0310] 코팅된 광활성층을 120℃에서 15분 동안 어닐링한 뒤, 새도 마스크(shadow mask)를 이용하여 진공 증착하여 ($<10^{-6}$ Torr) 5 nm 두께의 V_2O_5 층 및 100 nm 두께의 Ag층을 형성하였다. 제작된 유기 태양 전지의 활성 면적은 0.125 cm^2 이었다.

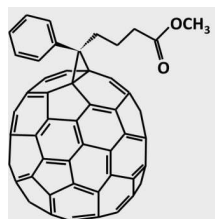
[0311] <PTB7-Th>

[0312]

[0313] **실시예 2 내지 4 및 비교예 1**

[0314] 화합물 1 대신 하기 표 1에 기재된 화합물을 이용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 유기 태양 전지를 제조하였다.

[0315] <PC₇₁BM>



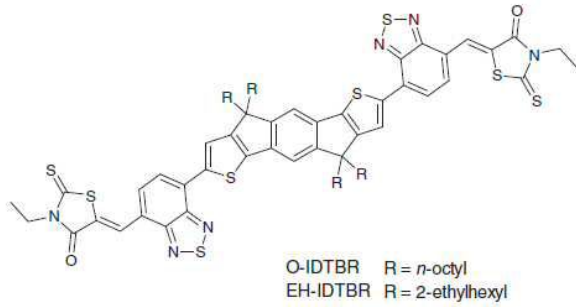
[0316]

[0317] **참조예 1 및 2**

[0318] 참조문헌인 Nature Communications volume 7, Article number: 11585 (2016)에 기재된 유리 /ITO/ZnO/P3HT:IDTBR/MoO₃/Ag의 구조를 갖는 유기 태양 전지를 참조하였다. IDTBR은 하기 구조를 나타낸다.

이하, O-IDTBR을 이용한 경우를 참조예 1, EH-IDTBR을 이용한 경우를 참조예 2로 기술하였다.

[0319] <IDTBR>



평가예 2: 유기 태양 전지의 전압 특성 평가

[0322] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1의 유기 태양 전지의 전류 밀도-전압 곡선을 100 mWcm^{-2} 세기의 AM 1.5G 조건에서 얻은 후, 각 소자의 광개방 전압(V_{oc})을 표 1에 나타내었다.

[0323] 도 3 실시예 1 내지 4의 유기 태양 전지의 전류 밀도-전압 곡선을 도시한 것이다.

표 1

	광활성층	V_{oc} (V)
실시예 1	화합물 1	0.78
실시예 2	화합물 2	0.96
실시예 3	화합물 3	1.03
실시예 4	화합물 4	1.07
비교예 1	PC ₇₁ BM	0.79
참조예 1	O-IDTBR	0.72 ± 0.01
참조예 2	EH-IDTBR	0.76 ± 0.01

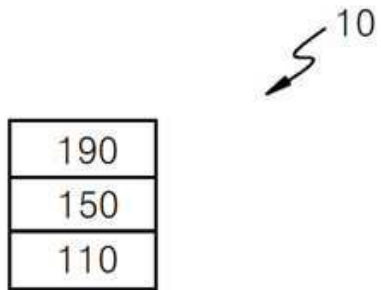
[0325] 상기 표 1을 참조하여, 실시예 1 내지 4의 유기 태양 전지는 광개방 전압 특성이 우수함을 확인하였다. 특히, 실시예 1 내지 4의 유기 태양 전지는 비-풀러렌(non-fullerene)계 단분자 화합물을 이용한 경우로서, 비교예 1의 PC₇₁BM을 이용한 유기 태양 전지와 비슷하거나 더 높은 수준의 개방 전압값을 나타내었다.

[0326] 또한, 상기 참조문헌에 기재된 참조예 1 및 2의 유기 태양 전지에 비해 실시예 1 내지 4의 유기 태양 전지는 더 높은 개방 전압값을 나타내며, 치환기 종류를 변화시킴에 따라 개방 전압 특성의 제어가 용이한 것을 확인하였다.

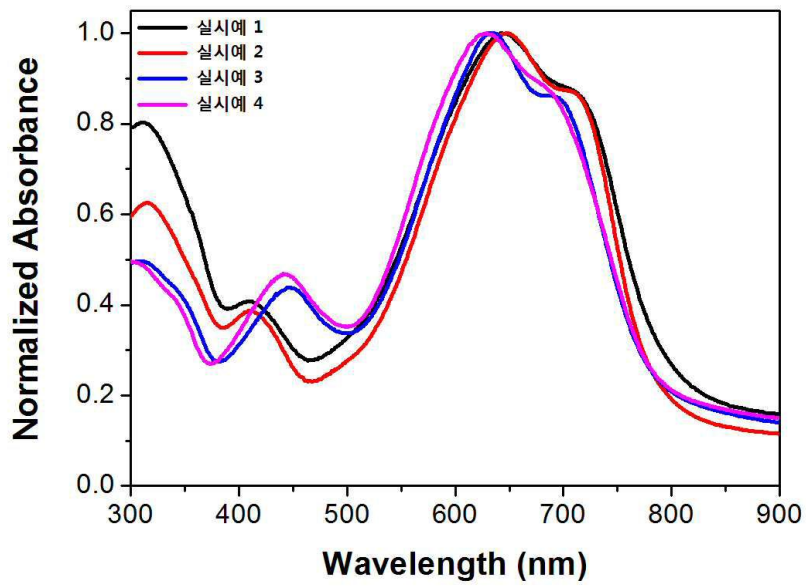
[0327] 따라서, 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 반도체 화합물을 광활성층에 포함한 광전 소자는 높은 개방 전압이 요구되는 분야에 유리하게 적용될 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

