

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 9월 14일 (14.09.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2023/172011 A1

(51) 국제특허분류:
C08G 61/12 (2006.01) H10K 30/30 (2023.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/003062

(22) 국제출원일: 2023년 3월 7일 (07.03.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0028511 2022년 3월 7일 (07.03.2022) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 윤성철 (YOON, Sung Cheol); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 고서진 (KO, Seo Jin); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 이창진 (LEE, Chang Jin); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 하중운 (HA, Jong-Woon); 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 06132 서울특별시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

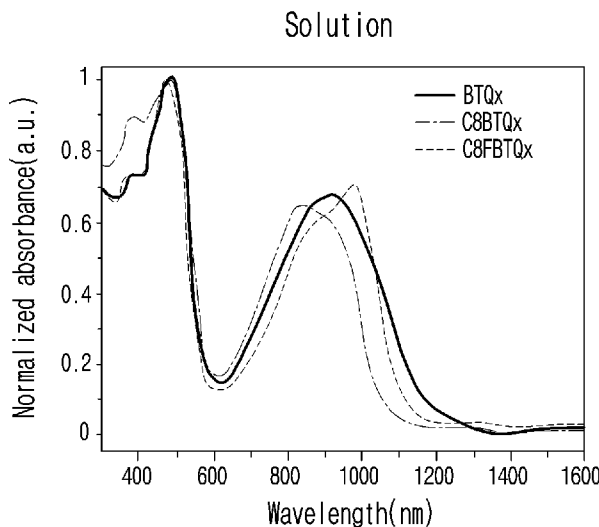
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: NEAR-INFRARED ABSORBING P-TYPE ORGANIC SEMICONDUCTING MATERIAL AND ORGANIC PHOTODETECTOR COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 근적외선 흡수가 가능한 P-형 유기 반도체 화합물 및 이를 함유하는 유기 광검출기



(57) Abstract: The present invention relates to a novel polymer compound and an organic photoelectric device comprising same. The polymer compound according to the present invention can be effectively utilized in organic photodetector devices that utilize near-infrared radiation, as it exhibits absorption in the range of 1000nm or more in the near-infrared region.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 고분자 화합물 및 이를 포함하는 유기 광전소자에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고분자 화합물은 1000nm 이상의 근적외선 영역의 흡수가 가능하여 근적외선을 이용하는 유기 광검출기 소자에 유용하게 활용될 수 있다.

WO 2023/172011 A1

명세서

발명의 명칭: 근적외선 흡수가 가능한 P-형 유기 반도체 화합물 및 이를 함유하는 유기광검출기

기술분야

- [1] 본 발명은 근적외선 흡수가 가능한 P-형 유기 반도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 유기광검출기에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 광 검출기는 빛을 전기 신호로 변환시키는 소자로, 광다이오드 및 광트랜지스터 등을 포함한다. 이러한 광 검출기는 산업뿐만 아니라 가정에도 광범위하게 보급되어 있다. 예를 들어, 광 검출기를 사용하는 디지털 카메라는 자동화된 이미지 처리를 위한 간단하고 경제적인 솔루션이며, 또한 진단 영상 처리를 위한 의학 공학에 사용될 수 있다.
- [3] 하지만, 종래의 실리콘 기반의 광 검출기의 경우 물질 고유의 속성으로 인하여 낮은 가소성을 가지며 제한된 파장 영역을 검출하는 등 근본적인 단점들을 갖는다. 이는 최근의 가소성 및 착용 가능한 전자기기 영역에 적용하고, 광대역 파장을 검출하는 광 검출기의 제조에 장애가 되고 있다. 이에, 가요성/광대역 파장의 검출이 요구되는 전자기기에 적용하기 위한 조건들을 만족하기 위해 여러 형태들로 가공될 수 있고, 선택된 재료의 시스템에 따라 가시 광선 영역 이외의 근적외선 영역을 흡수할 수 있는 유기 반도체 물질을 기반으로 하는 유기 광 검출기에 대한 요구가 늘어나고 있다.
- [4] 한편, 대부분의 유기 광 검출기는 보다 높은 전하 분리 효과를 갖도록 P형 유기 반도체 물질(도너:전자공여체) 및 N-형 유기 반도체 물질(억셉터:전자수용체)를 갖는 벌크이종접합(BHJ)구조가 고려된다.
- [5] 벌크이종접합(BHJ)구조에서 P-형 유기 반도체는 여기자를 형성하는 광자 흡수체로서 작용한다. 이러한 여기자는 P-형 유기 반도체와 n-형 유기 반도체 사이의 계면으로 이동하고, 여기서 해리한다. N-형 유기 반도체의 LUMO가 p-형 유기 반도체의 것보다 낮기 때문에, 정공이 P-형 유기 반도체에 남아있으면서 n-형 반도체는 전자를 수용할 수 있다. 분리 후에, 정공 및 전자는 상응하는 전극으로 전송된다.
- [6] 현재까지 최근 자동차/스마트 센서 등에 응용을 위해 다양한 유기 반도체 물질에 대한 연구가 진행되고 있으나, 근적외선 영역의 흡수성을 갖는 물질의 설계와 합성에 관한 연구는 여전히 미비하며 해결해야할 영역이다. 특히, 대표적인 근적외선 흡수가 가능한 고성능 P형 유기 반도체 화합물의 경우 비특허문헌 1(Chem. Mater. 2015, 27, 13, 4865-4870)에 개시된 바와 같이 대부분 디케토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole; DPP)로 구성되어 있으나, 그 다양성이 매우 제한적

인 한계가 있다. 이에, 1000nm이상의 근적외선 영역의 흡수성을 갖는 P형 유기 반도체 화합물에 관한 연구가 더욱 필요한 상황이다.

- [7] 이에 본 발명자들은 근적외선 흡수가 가능하고, 전자주개 특성이 보다 우수한 신규한 P-형 유기 반도체 화합물을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

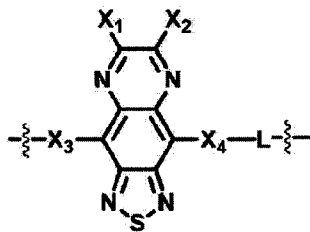
기술적 과제

- [8] 일 측면에서의 목적은
[9] 근적외선 흡수가 가능한 P-형 유기 반도체 화합물 및 이를 함유하는 유기광검출기를 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [10] 상기 목적을 달성하기 위하여,
[11] 일 측면에서는
[12] 아래의 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이 제공된다:
[13] <화학식 1>

[14]



- [15] 상기 화학식 1에서 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로,

- [16] 이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분

지쇄 C₄-C₂₀ 알킬이고; Y₁은 H, F 또는 Cl이고,

- [17] X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 이고, 여기서, R³는 수소 또는

직쇄 또는 분지쇄 C₄-C₂₀ 알킬이고,

- [18] L은 이고, 여기서 S₁은 O, S, 또는

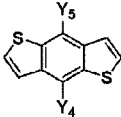
Se로 구성되며, Y₂ 및 Y₃는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl 이고, Y₄ 및 Y₅는 각각 독립적으로, 이고, 여기서 Y₆ 및 Y₇는 각각 독립적으

로 H, F 또는 Cl 이며, R⁴는 직쇄 또는 분지쇄의 C₄-C₂₀ 알킬이다.

- [19] 상기 화학식 1에서 바람직하게는

[20] X_1 및 X_2 는  이고,

[21] X_3 및 X_4 는  이고,

[22] L은  이고, Y_4 및 Y_5 는  이다.

[23]

[24] 상기 고분자 화합물은 상기 화학식 1에서

[25] X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 H이고,

[26] X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 수소일 수 있다.

[27] 또한, 상기 고분자 화합물은,

[28] 상기 화학식 1에서

[29] X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 F 또는 Cl이고,

[30] X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 수소일 수 있다.

[31] 또한, 상기 고분자 화합물은,

[32] 상기 화학식 1에서

[33] X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 수소이고,

[34] X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬일 수 있다.

[35] 또한, 상기 고분자 화합물은

[36] 상기 화학식 1에서

[37] X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 F 또는 Cl이고,

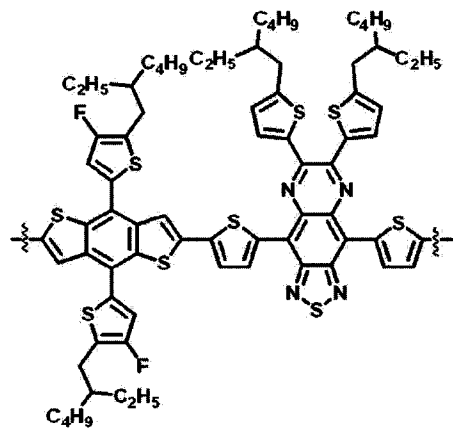
[38] X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬일 수 있다.

[39] 또한, 상기 고분자 화합물은

[40] 아래의 화학식 1 내지 4 중 어느 하나의 반복 단위를 포함할 수 있다:

[41] <화학식 2>

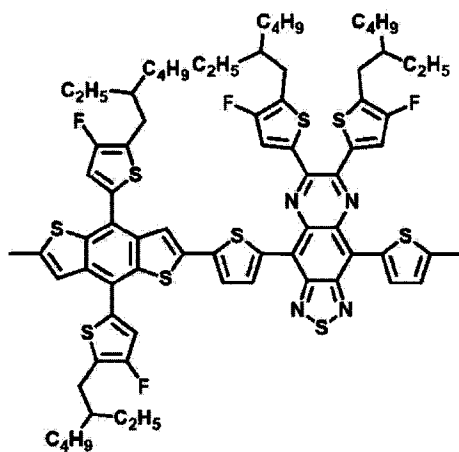
[42]



[43]

<화학식 3>

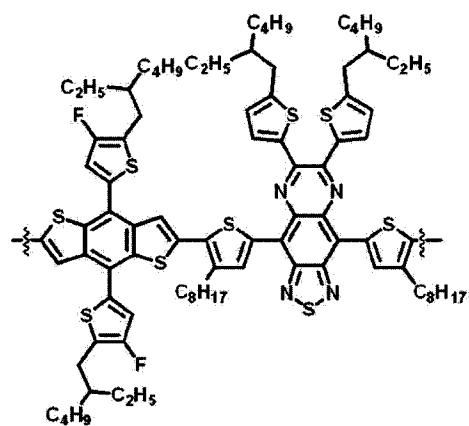
[44]



[45]

<화학식 4>

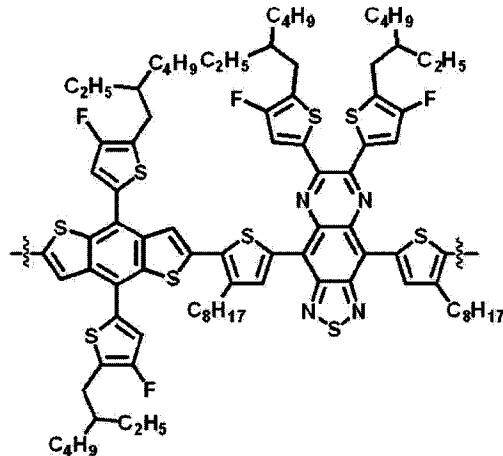
[46]



[47]

<화학식 5>

[48]



[49] 상기 고분자 화합물은 중량 평균 분자량인 5,000 내지 200,000이다.

[50] 다른 일 측면에서는

[51] 상기 고분자 화합물을 P형 유기 반도체 화합물로서 포함하는, 유기 광활성층이 제공된다.

[52] 이때 상기 광활성층은 N형 유기 반도체 화합물을 더 포함할 수 있다.

[53] 또 다른 일 측면에서는

[54] 상기 유기 광활성층을 포함하는 유기 광검출기가 제공된다.

[55] 또 다른 일 측면에서는

[56] 상기 유기 광활성층을 포함하는 유기 태양전지가 제공된다.

발명의 효과

[57] 일 측면에 따른 고분자 화합물은 1000nm이상의 근적외선 영역의 흡수가 가능하여 근적외선을 이용하는 유기 광검출기 소자에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[58] 도 1 및 도 2는 일 실시 예에 따른 고분자 화합물의 흡광 스펙트럼이다.

[59] 도 3 내지 도 5는 일 실시 예에 따른 유기 광 검출기의 특성 평가 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

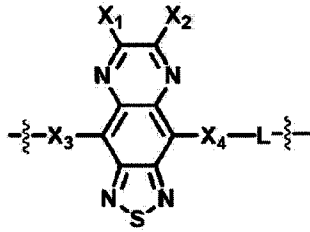
[60] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[61] 일 측면에서는

[62] 아래의 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물이 제공된다:

[63] <화학식 1>

[64]



[65] 상기 화학식 1에서 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로,

[66] 이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분

지쇄 C₄-C₂₀ 알킬이고; Y₁은 H, F 또는 Cl이고,

[67] X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 이고, 여기서, R³는 수소 또는

직쇄 또는 분지쇄 C₄-C₂₀ 알킬이고,

[68] L은 이고, 여기서 S₁은 O, S, 또는

Se로 구성되며, Y₂ 및 Y₃는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl 이고, Y₄ 및 Y₅는 각각 독립적으로, 이고, 여기서 Y₆ 및 Y₇는 각각 독립적으

로 H, F 또는 Cl 이며, R⁴는 직쇄 또는 분지쇄의 C₄-C₂₀ 알킬이다.

[69] 일 측면에 따른 고분자 화합물은 중량 평균 분자량인 5,000 내지 500,000일 수 있고, 바람직하게는 5,000 내지 200,000일 수 있다.

[70] 상기 화학식 1에서

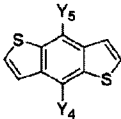
[71] R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄 C₄-C₂₀ 알킬일 수 있고, 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 C₆-C₁₂ 알킬일 수 있다.

[72] 또한, R⁴는 직쇄 또는 분지쇄의 C₄-C₂₀ 알킬일 수 있고, 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 C₆-C₁₂ 알킬일 수 있다.

[73] 또한, 상기 화학식 1에서

[74] X₁ 및 X₂는 바람직하게는 이고,

[75] X₃ 및 X₄는 바람직하게는 이고,

[76] L은 바람직하게는  이고 여기서 Y₄ 및 Y₅는  일 수 있다.

[77] 보다 바람직하게, 일 측면에 따른 고분자 화합물은

[78] 상기 화학식 1에서

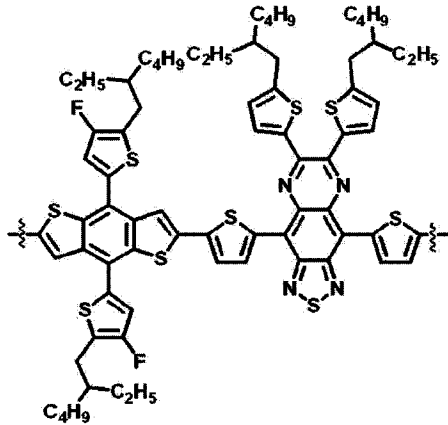
[79] X₁ 및 X₂는  이고 여기서 Y₁은 H이고,

[80] X₃ 및 X₄는  이고 여기서 R³는 수소일 수 있다.

[81] 일례로 일 측면에 따른 고분자 화합물은 아래의 화학식 2를 반복 단위로 포함하는 고분자 화합물(BTQx)일 수 있다.

[82] <화학식 2>

[83]



[84] 또한, 상기 고분자 화합물은,

[85] 상기 화학식 1에서

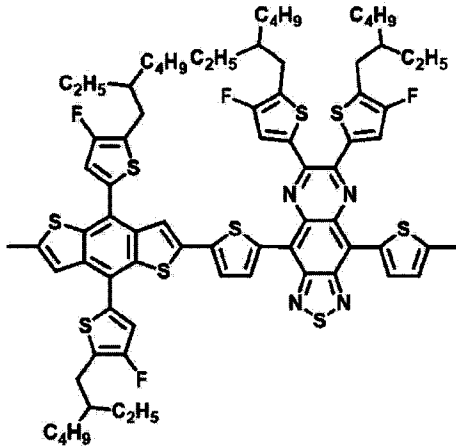
[86] X₁ 및 X₂는  이고 여기서 Y₁은 F 또는 Cl이고,

[87] X₃ 및 X₄는  이고, 여기서, R³는 수소일 수 있다.

[88] 일례로 일 측면에 따른 고분자 화합물은 아래의 화학식 3을 반복 단위로 포함하는 고분자 화합물(BTQx)일 수 있다.

[89] <화학식 3>

[90]



[91] 또한, 상기 고분자 화합물은,

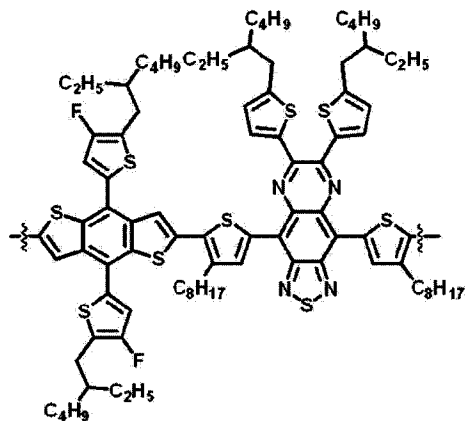
[92] 상기 화학식 1에서

[93] X_1 및 X_2 는  이고 여기서 Y_1 은 수소이고,[94] X_3 및 X_4 는  이고 여기서 R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬일 수 있다.

[95] 일례로 일 측면에 따른 고분자 화합물은 아래의 화학식 4를 반복 단위로 포함하는 고분자 화합물(C8BTQx)일 수 있다.

[96] <화학식 4>

[97]



[98] 또한, 상기 고분자 화합물은

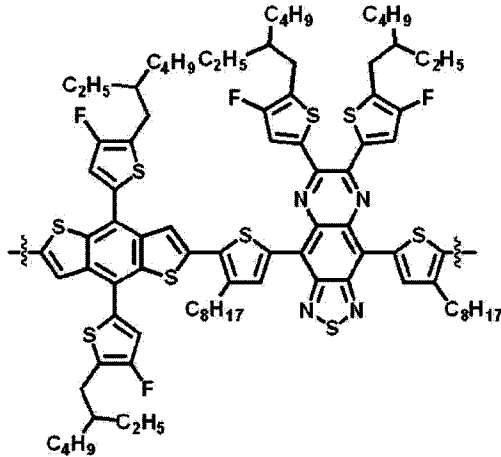
[99] 상기 화학식 1에서

[100] X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 F 또는 Cl이고,[101] X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬일 수 있다.

[102] 일례로 일 측면에 따른 고분자 화합물은 아래의 화학식 5를 반복 단위로 포함하는 고분자 화합물(C8FBTQx)일 수 있다.

[103] <화학식 5>

[104]



[105] 다른 일 측면에서는

[106] 상기 고분자 화합물을 P형 유기 반도체 화합물로서 포함하는, 유기 광활성층이 제공된다.

[107]

[108] 이때 상기 광활성층은 N형 유기 반도체 화합물을 더 포함할 수 있다.

[109] 또한 상기 광활성층은 P형 유기 반도체 화합물 및 N형 유기 반도체 화합물이 서로 혼합되어 있는 벌크 이종 접합 구조(bulk heterojunction, BHJ)일 수 있다.

[110] 상기 광활성층은 P형 유기 반도체 화합물로 상기 고분자 화합물을 포함하고, N형 유기 반도체 화합물로 풀러렌(fullerene), 풀러렌 유도체(PCBM((6,6)-phenyl-C61-butyric acid-methylester) 또는 비풀러렌 유도체인 ITIC, IT-4F, Y6 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 IT-4F일 수 있다.

[111] 또 다른 일 측면에서는

[112] 상기 유기 광활성층을 포함하는 유기 광검출기가 제공된다.

[113] 또 다른 일 측면에서는

[114] 상기 유기 광활성층을 포함하는 유기 태양전지가 제공된다.

[115] 이때, 상기 광검출기 및 유기 태양전지는 제1 전극, 상기 제1 전극과 대향하여 구비되는 제2 전극을 더 포함할 수 있고, 상기 유기 광활성층은 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 구비될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[116] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.

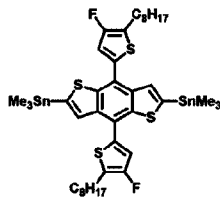
[117] 단, 하기의 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예 및 실험 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[118] <제조 예 1>

[119] 화학식 6의 단량체를 준비하였다.

[120] <화학식 6>

[121]

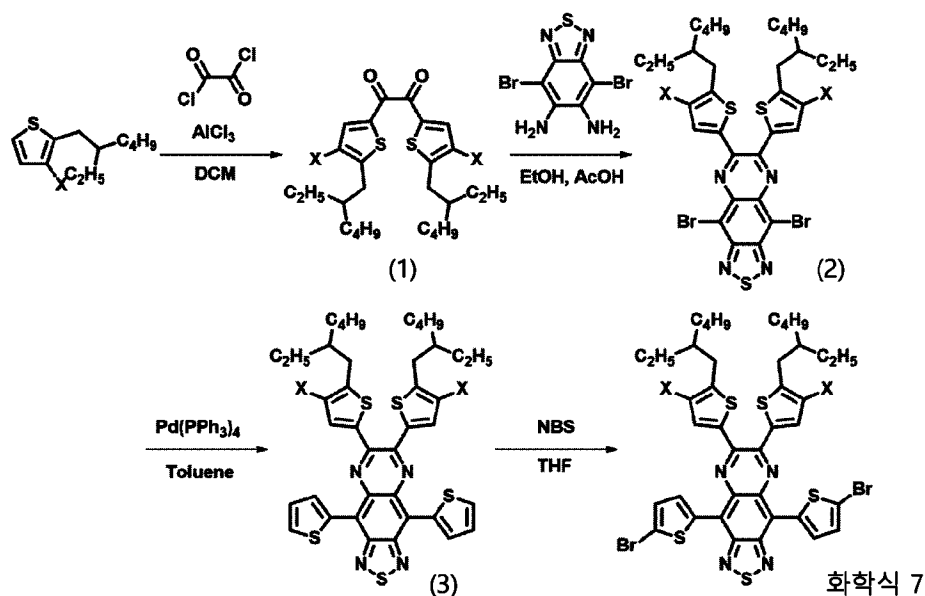


[122] <제조 예 2>

[123] 아래의 반응식 1에 따라 화학식 7의 단량체를 제조하였다.

[124] (반응식 1)

[125]



[126] - 화합물 (1): 1,2- 비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)에탄 -1,2- 다이온.의 합성.

[127] 둥근바닥 플라스크에 화합물 2-(2-에틸헥실)티오펜 (10.0 g, 50.9 mmol), α -옥살릴 클로라이드 (6.5 g, 50.9 mmol)을 무수 디클로로메탄 (DCM) 100 mL에 녹인 후 $AlCl_3$ (13.5 g, 101.9 mmol)을 천천히 상온에서 첨가한다. 상온에서 3시간 교반한 뒤, 1M HCl을 천천히 첨가하고 DCM으로 유기층을 추출한다. 반응물을 컬럼 크로마토그래피를 통하여 화합물 (1)를 분리하여 수득한다. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[128] - 화합물 (2): 4,9- 디브로모 -6,7- 비스 (5-(2- 에틸헥실)티오펜-2-일)- [1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

[129] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (1) (2.0 g, 6.2 mmol)와 4,7-디브로모벤조[c][1,2,5]티아디아졸로-5,6-디아민 (3.0 g, 6.8 mmol)를 에탄올/AcOH에 녹인 후 80 $^{\circ}C$ 에서

12시간 교반한다. 반응물에 증류수를 붓고, 생성된 고체 화합물 (2)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[130] - 화합물 (3): 6,7- 비스 (5-(2- 에틸헥실)티오펜-2-일)-4,9-디(티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

[131] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (2) (0.3 g, 0.4 mmol), 2-트리부틸스타닐 티오펜 (0.38 g, 1.0 mmol), Pd(PPh₃)Cl₂ (8.6 mg)을 무수 톨루엔 20 mL에 녹인 후 120°C 조건에서 16시간 반응한다. 반응물을 컬럼크로마토그래피를 통해 화합물 (3)을 분리하여 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[132] - 화학식 7: 4,9- 비스 (5- 브로모티오펜 -2-일)-6,7- 비스 (5-(2- 에틸헥실)티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

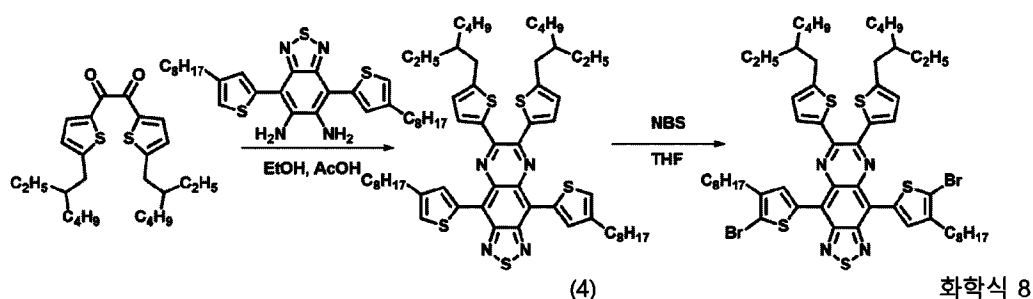
[133] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (3) (0.27 g, 0.4 mmol)을 클로로포름에 녹인 후 N-브로모숙신이미드 (0.14 g, 0.8 mmol)을 천천히 첨가한 뒤 상온에서 12시간 교반한다. DCM으로 유기층을 추출한 뒤 화학식 7을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[134] <제조 예 3>

[135] 아래의 반응식 2에 따라 화학식 8의 단량체를 제조하였다.

[136] (반응식 2)

[137]



[138] - 화합물 (4): 6,7- 비스 (5-(2- 에틸헥실)티오펜-2-일)-4,9- 비스 (4- 옥틸티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

[139] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (1) (0.77 g, 1.7 mmol)와 4,7-비스(4-옥틸티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸로-5,6-디아민 (0.87 g, 1.6 mmol)를 에탄올/kAcOH에 녹인 후 80 °C에서 12시간 교반한다. 반응물에 증류수를 붓고, 생성된 고체 화합물 (4)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H),

8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[140] - 화학식 8: 4,9-비스(5-브로모-4-옥틸티오펜-2-일)-6,7-비스(5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

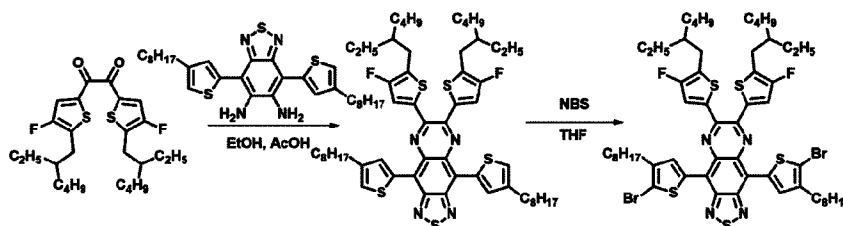
[141] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (4) (1.0 g, 1.0 mmol)을 클로로포름에 녹인 후 N-브로모숙신이미드 (0.41 g, 2.3 mmol)을 천천히 첨가한 뒤 상온에서 12시간 교반한다. DCM으로 유기층을 추출한 뒤 화학식 8을 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[142] <제조 예 4>

[143] 아래의 반응식 3에 따라 화학식 9의 단량체를 제조하였다.

[144] (반응식 3)

[145]



[146] - 화합물 (5): 6,7-비스(5-(2-에틸헥실)-4-플로로티오펜-2-일)-4,9-비스(4-옥틸티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

[147] 둥근바닥 플라스크에 1,2-비스(5-(2-에틸헥실)-4-플로로티오펜-2-일)에탄-1,2-다이온 (0.44 g, 0.9 mmol)와 4,7-비스(4-옥틸티오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]티아디아졸로-5,6-디아민 (0.46 g, 0.8 mmol)를 에탄올/AcOH에 녹인 후 80 °C에서 12시간 교반한다. 반응물에 증류수를 붓고, 생성된 고체 화합물 (5)를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[148] - 화학식 9: 4,9-비스(5-브로모-4-옥틸티오펜-2-일)-6,7-비스(5-(2-에틸헥실)-4-플로로티오펜-2-일)-[1,2,5]티아디아졸로[3,4-g]퀴녹살린의 합성.

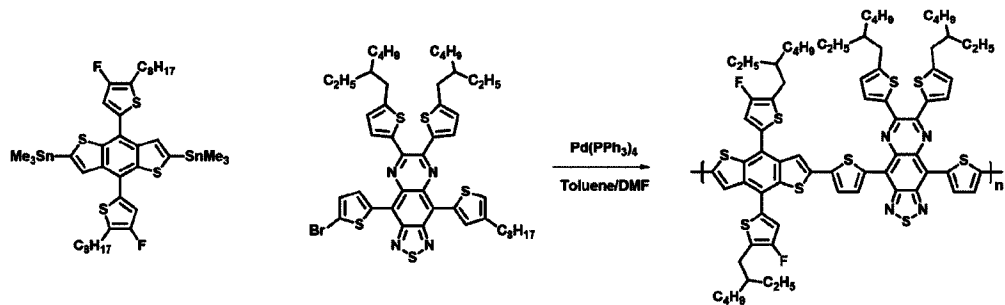
[149] 둥근바닥 플라스크에 화합물 (4) (0.84 g, 0.8 mmol)을 클로로포름에 녹인 후 N-브로모숙신이미드 (0.29 g, 1.7 mmol)을 천천히 첨가한 뒤 상온에서 12시간 교반한다. DCM으로 유기층을 추출한 뒤 화학식 9를 수득한다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ8.71 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.51 (m, 2H), 7.67 (t, 2H), 7.57 (dd, 2H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (s, 1H), 2.79 (t, 4H), 2.00 (m, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.49 (m, 48 H), 0.95 (m, 12H).

[150] <실시 예 1> 고분자 화합물 제조 (1)_BTQx

[151] 아래의 방법으로 아래의 반응식 4에 따라 고분자 화합물(BTQx)을 제조하였다.

[152] (반응식 4)

[153]

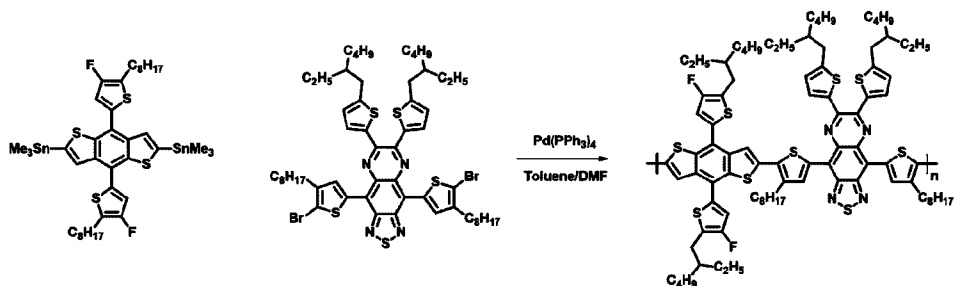


[154] 둥근바닥 플라스크에 상기 화학식 (7)의 단량체 (200.0 mg, 0.2 mmol), 벤조디티오펜 (209.3 mg, 0.2mmol), Pd(PPh₃)₄ (12.0 mg, 0.01 mmol)을 무수 톨루엔/디메틸포름아미드(DMF)에 녹인 후 120°C 에서 12시간 교반한 뒤, end-capper로 2-(트리부틸스타닐)티오펜) (0.2 mL) 과 2-브로모티오펜 (0.2 m L) 첨가하고 교반한다. 1 시간 뒤, 반응용액을 과량의 메탄올에 부어 고체를 수득한 뒤, 메탄올, 아세톤, 헥산, 클로로포름 순으로 속실텍(S Soxhlet)을 통해 고분자를 수득한다. 수득한 클로로포름 용액을 과량의 메탄올에 부어 BTQ_x를 수득한다.

[155] <실시 예 2> 고분자 화합물 제조 (2)_C8BTQ_x[156] 아래의 반응식 5 따라 고분자 화합물(C8BTQ_x)을 제조하였다.

[157] (반응식 5)

[158]

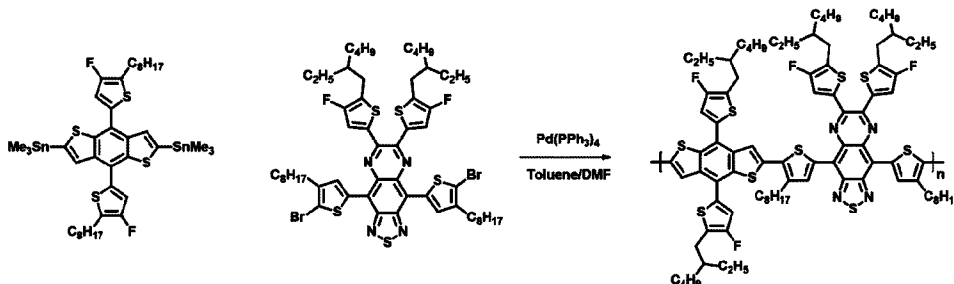


[159] 상기 실시 예 1에서 화학식 (7)의 단량체 대신 화학식 (8)의 단량체를 사용하여 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기 반도체 화합물(C8BTQ_x)을 제조하였다.

[160] <실시 예 3> 고분자 화합물 제조 (3)_C8FBTQ_x[161] 아래의 반응식 6에 따라 고분자 화합물(C8FBTQ_x)을 제조하였다.

[162] (반응식 6)

[163]



[164] 상기 실시 예 1에서 화학식 (7)의 단량체 대신 화학식 (9)의 단량체를 사용하여 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여 유기 반도체 화합물(C8BTQx)을 제조하였다.

[165] <실시 예 4> C8BTQx:PC₇₁BM

[166] ITO(Indium Tin Oxide) 유리 상에, 알콜에 용해된 디에틸 아연 용액을 이용하여 ZnO층을 30 nm의 두께로 형성하였다. 이후, 실시 예 2의 고분자 화합물(P형 유기 반도체 화합물) 및 N형 유기 반도체 화합물인 PC₇₁BM를 1:1의 비율(몰비)로 혼합 후 클로로포름 용매에 용해하고, 이를 2000 rpm에서 30초간 스핀코팅하여 약 100 nm 두께의 광활성층을 형성하였다. 이후, 진공도 3×10^{-7} torr 이하의 진공 증착기에서 MoO₃/Ag를 순차적으로 각각 7 nm와 100 nm의 두께로 증착하여 유기 광 검출기 소자를 제조하였다.

[167] <실시 예 5> C8BTQx:Y6

[168] 상기 실시 예 4에서 N형 유기 반도체 화합물을 Y6로 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 4와 동일한 방법을 수행하여 유기 광 검출기를 제조하였다.

[169] <실시 예 6> C8BTQx:ITIC

[170] 상기 실시 예 4에서 N형 유기 반도체 화합물을 ITIC로 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 4와 동일한 방법을 수행하여 유기 광 검출기를 제조하였다.

[171] <실시 예 7> C8BTQx:IT-4F

[172] 상기 실시 예 4에서 N형 유기 반도체 화합물을 IT-4F로 사용하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 4와 동일한 방법을 수행하여 유기 광 검출기를 제조하였다.

[173] <실험 예 1> 광흡수 특성

[174] 상기 실시 예 1 내지 3에서 제조된 고분자 화합물의 광흡수 특성 및 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 상기 실시 예 1 내지 3에서 제조된 고분자 화합물을 클로로포름 용매한 용액 및 필름에 대해 각각 광흡수 스펙트럼을 측정하여 도 1 및 도 2에 나타내고, 도 1 및 도 2의 그래프에서 나타난 광흡수 스펙트럼의 최대흡수파장($\lambda_{\text{max,abs}}$) 및 엣지파장(λ_{edge}), 전기적순환전류법을 통해 측정한 화합물

의 에너지 밴드갭(E_g^{opt}), HOMO 에너지 레벨(E_{HOMO}^{cv}) 및 LUMO 에너지 레벨(E_{LUMO}^{cv})을 하기 표 1에 나타내었다.

[175] 도 1, 도 2 및 표 1에 나타난 바와 같이, Pi-bridge에 벌키한 알킬기가 들어가지 않은 실시 예 1에서 제조된 고분자의 경우 가장 좁은 광학적 밴드갭 (1.03 eV)를 보였으며 1000 nm 이상에서도 효과적으로 광흡수를 보였다. 고분자의 용해도를 향상시키기 위해 pi-bridge에 알킬기가 도입된 실시 예 2 내지 3에서 제조된 고분자의 경우, 실시 예 1에서 제조된 고분자에 비해 다소 광학적 밴드갭이 커졌으나 여전히 1000 nm 이상에서도 우수한 광흡수를 보여준다.

[176] 전기적순환전류법(Cyclic Voltammetry)을 통해 전기적특성을 평가한 결과 실시 예 1에서 제조된 고분자의 경우 -4.96 eV로 다소 높은 HOMO 에너지 준위를 보였으나 실시 예 2 내지 3에서 제조된 고분자의 경우 -5.03/-5.20 eV로 다소 깊은 HOMO 에너지 준위를 갖는 것을 확인 할 수 있다.

[177] [표1]

Polymers	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDIs	$\lambda_{max,abs}$ (nm)	λ_{edge} (nm)	E_g^{opt} (eV)	E_{HOMO}^{cv} (eV)	E_{LUMO}^{cv} (eV)
				Film	Film			
실시예1 (BTQx)	-	-	-	1,000	1,205	1.03	-4.96	-3.54
실시예2 (C8BTQx)	24,000	89,000	3.70	957	1,103	1.12	-5.03	-3.64
실시예3 (C8FB TQx)	34,000	117,000	3.40	1,016	1,159	1.07	-5.20	-3.66

[178] M_n : 수평균 분자량 M_w : 중량평균 분자량 PDIs: 다분산지수

[179] $E_{LUMO}^{cv} = e(4.8 + E_{red\ onset} - E_{ferrocene})$,

[180] $E_{HOMO}^{cv} = E_{LUMO} - E_g^{opt}$

[181] <실험 예 2> 유기 광 검출기 특성

[182] 일 실시 예에 따른 유기 광 검출기의 특성을 평가하기 위해 상기 실시 예 4 내지 7에서 제조된 유기 광검출기의 특성은 평가하여 도 3 내지 도 5 및 표 2에 나타내었다.

[183] [표2]

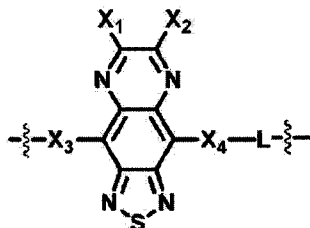
	광검출능(D) (Jones)	광감응도(R) (A/W)	암전류밀도 (J_d)(A/cm ²)
실시 예 4 (C8BTQx:PC ₇₁ BM)	4.39×10^{10}	0.022	8.00×10^{-7}

실시 예 5 (C8BTQx:Y6)	9.66×10^{10}	0.038	4.82×10^{-7}
실시 예 6 (C8BTQx:ITIC)	3.20×10^{10}	0.006	1.20×10^{-7}
실시 예 7 (C8BTQx:IT-4F)	9.70×10^{10}	0.007	1.80×10^{-8}

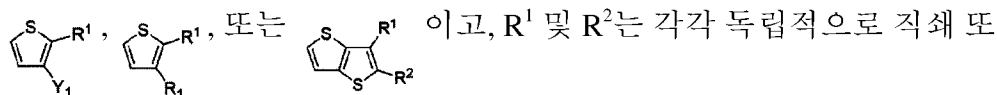
- [184] 제조된 광검출기는 1000 nm의 파장/-0.1 바이어스를 기반으로 하여 각각의 광검출능 (Detectivity, D)와 광감응도(Responsivity, R)을 평가하였다. 도 3 및 표 2를 참조하면, 암전류 (dark current)의 경우 실시 예 7에서 제조된 유기광검출기(OPD) 소자의 경우 가장 낮은 암전류 값인 $1.80 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 을 나타내었고 나머지 유기광검출기(OPD) 소자의 경우 $\sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 을 나타내었다. 이를 기반으로 광감응도를 계산하였을 때 실시 예 7에서 제조된 OPD 소자의 경우 가장 우수한 $9.70 \times 10^{10} \text{ Jones}$ 값을 나타내었다.

청구범위

[청구항 1] 아래의 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물:
<화학식 1>



상기 화학식 1에서 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로,



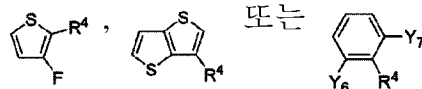
는 분지쇄 C_4-C_{20} 알킬이고; Y_1 은 H, F 또는 Cl이고,

X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 이고, 여기서, R^3 는 수소

또는 직쇄 또는 분지쇄 C_4-C_{20} 알킬이고,

L 은 이고, 여기서 S_1 은 O, S,

또는 Se로 구성되며, Y_2 및 Y_3 는 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl 이고, Y_4 및 Y_5 는 각각 독립적으로,



Y_7 은 각각 독립적으로 H, F 또는 Cl 이며, R^4 는 직쇄 또는 분지쇄의 C_4-C_{20} 알킬이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서 X_1 및 X_2 는 이고,

X_3 및 X_4 는 이고,

L 은 이고, Y_4 및 Y_5 는 인, 고분자 화합물.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 고분자 화합물은,

상기 화학식 1에서

X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 H이고,

X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 수소인, 고분자 화합물.

[청구항 4]

제2항에 있어서,

상기 고분자 화합물은,

상기 화학식 1에서

X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 F 또는 Cl이고,

X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 수소인, 고분자 화합물.

[청구항 5]

제2항에 있어서,

상기 고분자 화합물은,

상기 화학식 1에서

X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 수소이고,

X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬인, 고

분자 화합물.

[청구항 6]

제2항에 있어서,

상기 고분자 화합물은,

상기 화학식 1에서

X_1 및 X_2 는  이되 여기서 Y_1 은 F 또는 Cl이고,

X_3 및 X_4 는  이되, 여기서, R^3 는 직쇄 또는 분지쇄 C_4 - C_{20} 알킬인, 고

분자 화합물.

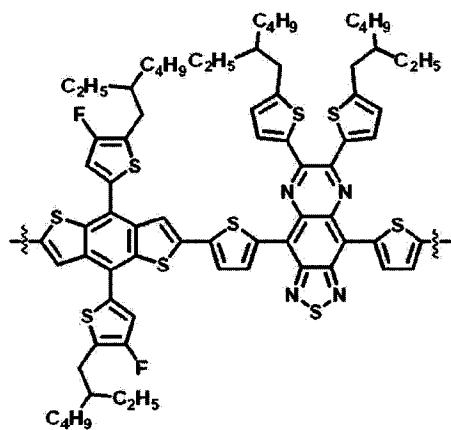
[청구항 7]

제1항에 있어서,

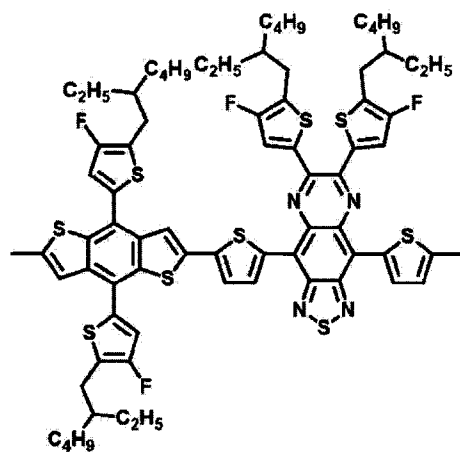
상기 고분자 화합물은

아래의 화학식 1 내지 4 중 어느 하나의 반복 단위를 포함하는, 고분자 화합물:

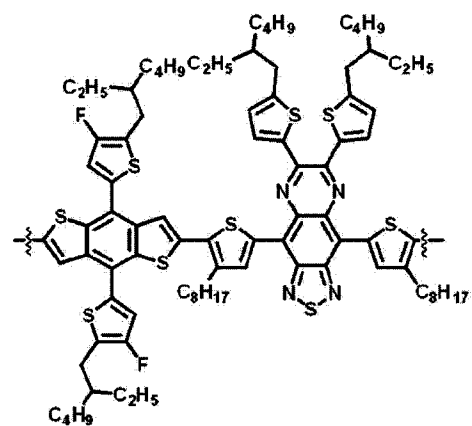
<화학식 2>



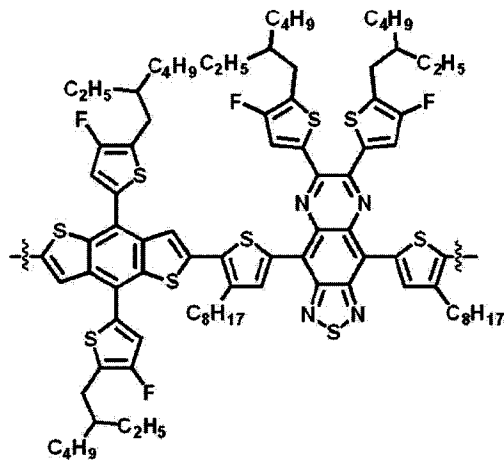
<화학식 3>



<화학식 4>

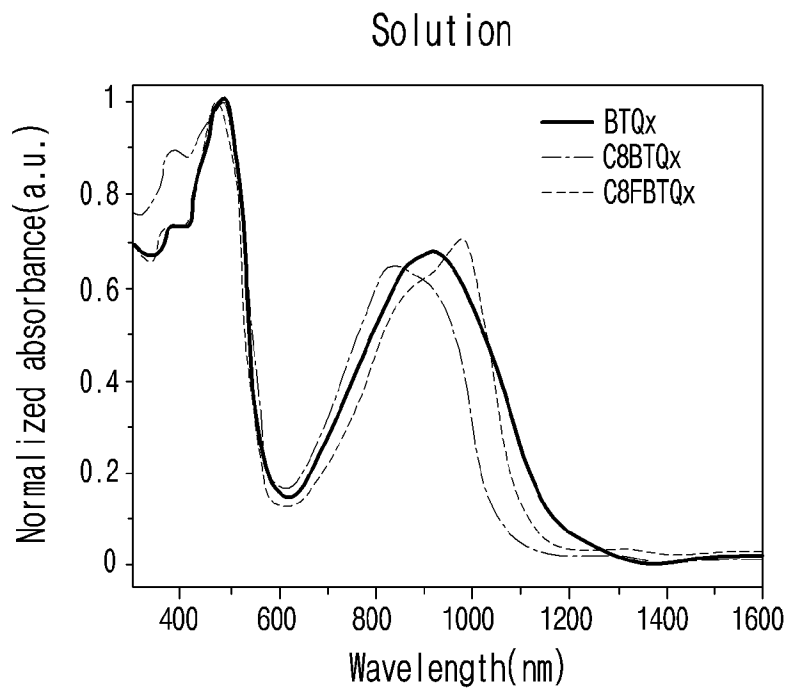


<화학식 5>

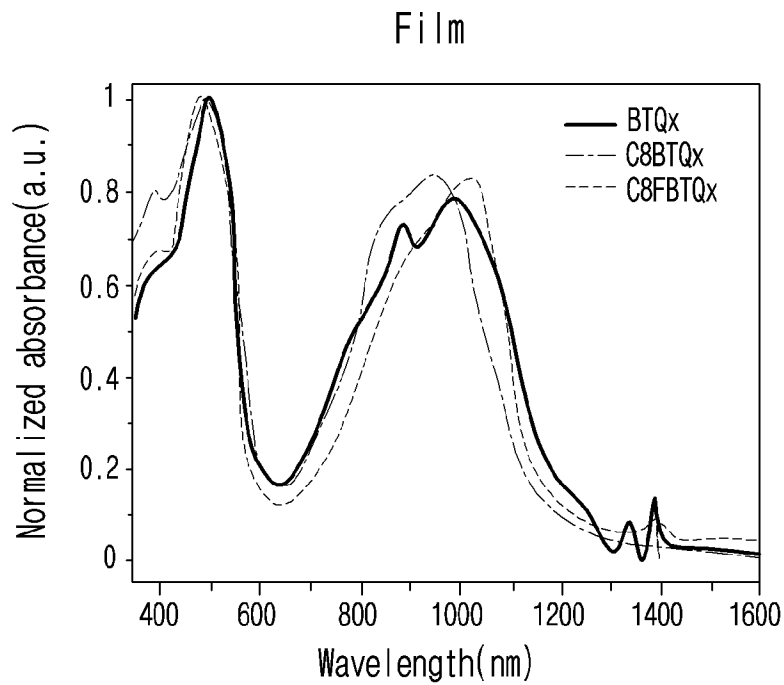


- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 고분자 화합물은 중량 평균 분자량인 5,000 내지 200,000인, 고분자 화합물.
- [청구항 9] 제1항의 고분자 화합물을 P형 유기 반도체 화합물로서 포함하는, 유기 광활성층.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 유기 광활성층은 N형 유기 반도체 화합물을 더 포함하는, 유기 광활성층.
- [청구항 11] 제9항의 유기 광활성층을 포함하는 유기 광검출기.
- [청구항 12] 제9항의 유기 광활성층을 포함하는 유기 태양전지.

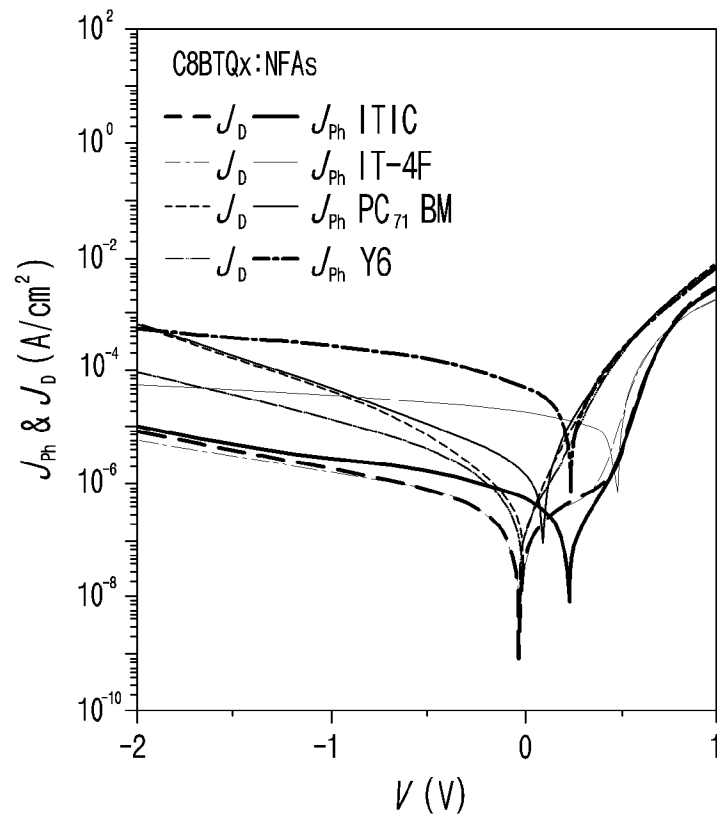
[도1]



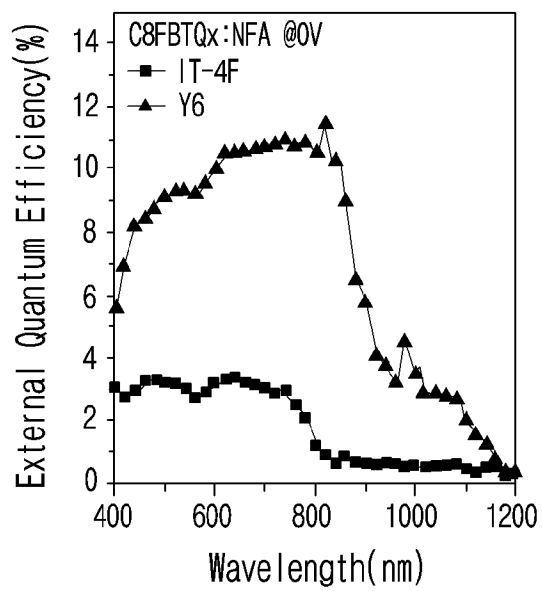
[도2]



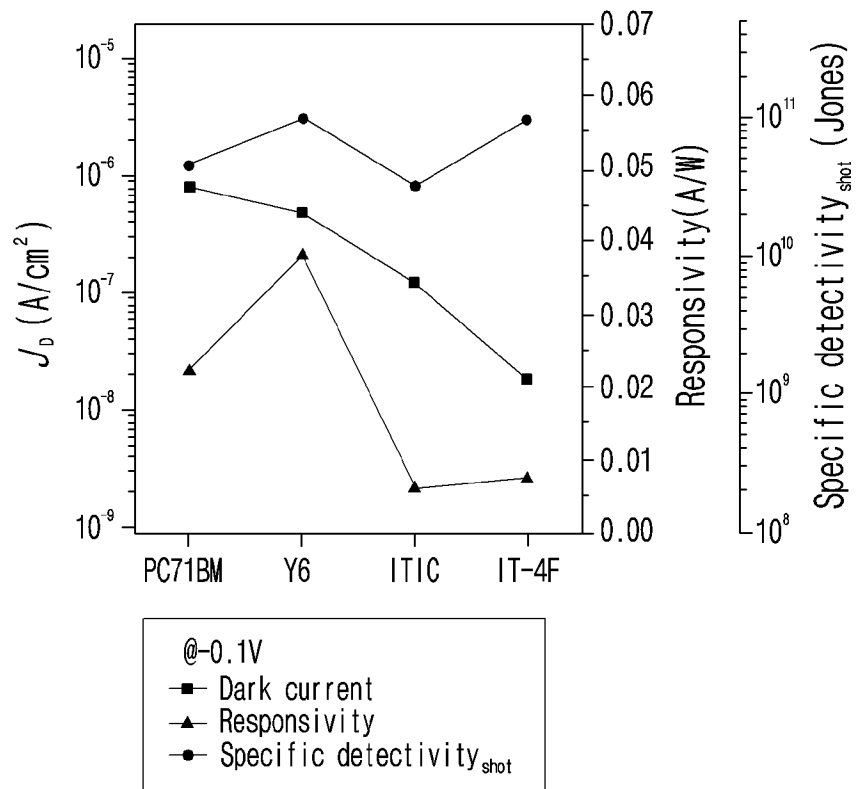
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 61/12(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 61/12(2006.01); C07D 519/00(2006.01); H01L 51/42(2006.01); H01L 51/44(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 티아디아졸로 퀴녹살린(thiadiazole quinoxaline), 벤조디티오 펜(BDT), 공중합체(copolymer), 근적외선(near infrared)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	YU, J. et al. Thiadiazole quinoxaline-based copolymers with ~1.0 eV bandgap for ternary polymer solar cells. Polymer. 2015, vol. 79, pp. 12-20. See abstract; and pages 13, 14, 17 and 20.	1-12
Y	KR 10-2022-0022731 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 28 February 2022 (2022-02-28) See claims 1 and 5; and paragraphs [0122] and [0167]-[0171].	1-12
Y	CN 103936967 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 23 July 2014 (2014-07-23) See paragraph [0046].	5,6
A	KR 10-2021-0133896 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 08 November 2021 (2021-11-08) See claims 1 and 12.	1-12
A	CN 105860034 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 August 2016 (2016-08-17) See claim 1.	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 June 2023		Date of mailing of the international search report 07 June 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/003062

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0022731	A	28 February 2022	KR	10-2375334	B1	17 March 2022
CN	103936967	A	23 July 2014	CN	103936967	B	07 September 2016
KR	10-2021-0133896	A	08 November 2021	US	2021-0340312	A1	04 November 2021
CN	105860034	A	17 August 2016	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08G 61/12(2006.01)i; H10K 30/30(2023.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08G 61/12(2006.01); C07D 519/00(2006.01); H01L 51/42(2006.01); H01L 51/44(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 티아디아졸로 퀴녹살린(thiadiazole quinoxaline), 벤조디티오펜(BDT), 공중합체(copolymer), 근적외선(near infrared)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	YU, J. 등, "Thiadiazole quinoxaline-based copolymers with ~1.0 eV bandgap for ternary polymer solar cells", Polymer, 2015, 제79권, 페이지 12-20 초록; 페이지 13, 14, 17, 20	1-12
Y	KR 10-2022-0022731 A (한국화학연구원 등) 2022.02.28 청구항 1, 5; 단락 [0122], [0167]-[0171]	1-12
Y	CN 103936967 A (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD. 등) 2014.07.23 단락 [0046]	5,6
A	KR 10-2021-0133896 A (삼성전자주식회사) 2021.11.08 청구항 1, 12	1-12
A	CN 105860034 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2016.08.17 청구항 1	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년06월07일(07.06.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년06월07일(07.06.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0022731 A	2022/02/28	KR 10-2375334 B1	2022/03/17
CN 103936967 A	2014/07/23	CN 103936967 B	2016/09/07
KR 10-2021-0133896 A	2021/11/08	US 2021-0340312 A1	2021/11/04
CN 105860034 A	2016/08/17	없음	