



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0144845
(43) 공개일자 2014년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/30 (2006.01) C07D 471/04 (2006.01)

C07D 409/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0066924

(22) 출원일자 2013년06월12일

심사청구일자 2013년06월12일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김윤희

경상남도 진주시 평거로 57 들말홍한아파트 110동 1301호

권순기

경상남도 진주시 내동로348번길 10 주공그린빌아파트 101-1103

김란

경상남도 김해시 장유면 번화1로 104 (젤미마을 3단지대동피렌체앙코르아파트) 301동 1203호

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

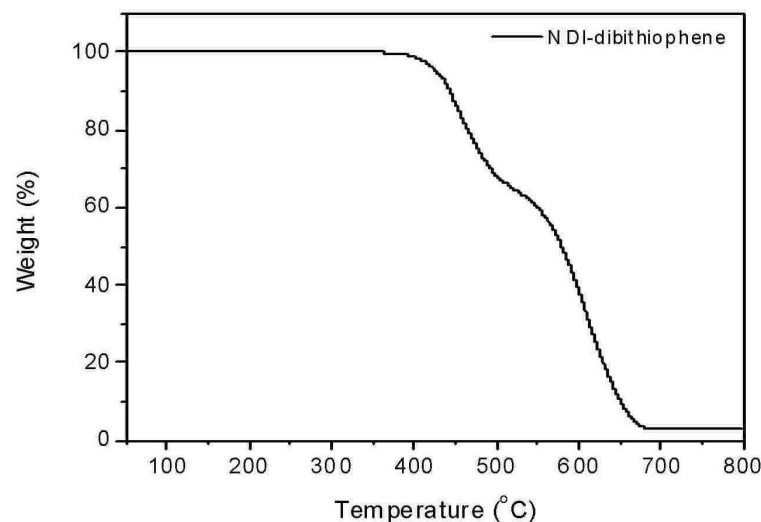
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물 및 제조방법과 이를 포함하는 유기전자소자

(57) 요약

본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주개 또는 전자 끌개 화합물과 반응을 통하여 신규한 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물을 제조 할 수 있었다. 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 황(S)을 포함하고 있는 비치환 또는 치환 된 티오펜과 합성하여 제조 된 화합물은 낮은 밴드갭을 나타내므로, 이를 포함하는 유기전자소자는 높은 효율을 가진다. 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 열적 안정성과 물리적 특성이 우수하면서 분자간 상호작용이 높아 전기적 특성이 우수한 유기 반도체 재료가 될 수 있다. 따라서, 본 발명의 유기 반도체 화합물은 유기박막 트랜지스터 외에도 다양한 유기전자소자 전반에 사용이 가능한 장점이 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A2A2A06047047

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)

연구과제명 용액 공정에 기반한 고효율의 유기 적층 태양전지 개발(추가지원- 1차년도)

기 여 율 4/5

주관기관 경상대학교

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012M3A7B4049647

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 나노·소재원천기술개발사업

연구과제명 비대칭 공액 구조를 갖는 유기 전자재료 개발(1차년도)

기 여 율 1/5

주관기관 경상대학교

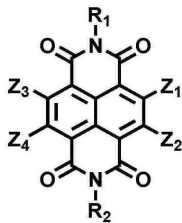
연구기간 2012.09.20 ~ 2013.09.19

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 1]

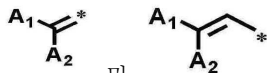


상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알콕시 및 (C1-C50)알킬로부터 선택되며;

Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로, 수소, 할로겐, (C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C50)아릴, (C2-C50)헤테로아릴, (C6-C50)아르(C1-C50)알킬 및 (C6-C50)아릴옥시로부터 선택되며;

상기 Z₁ 내지 Z₄의 알킬, 알콕시, 아릴 및 헤테로 아릴은 서로 독립적으로, 할로겐, (C2-C50)헤테로 아릴, 시아

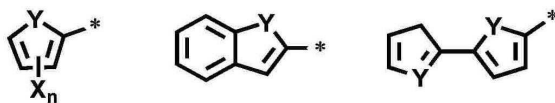


노, 및 으로 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 할로겐, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

청구항 2

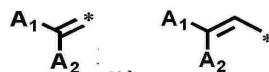
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 Z₂ 및 Z₃는 수소이며, Z₁ 및 Z₄는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되어진 유기 반도체 화합물.



상기 구조식에서,

Y는 O, S, 또는 Se이며;



X는 수소, 할로겐, 시아노기 또는 이고,

A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 할로겐, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 3

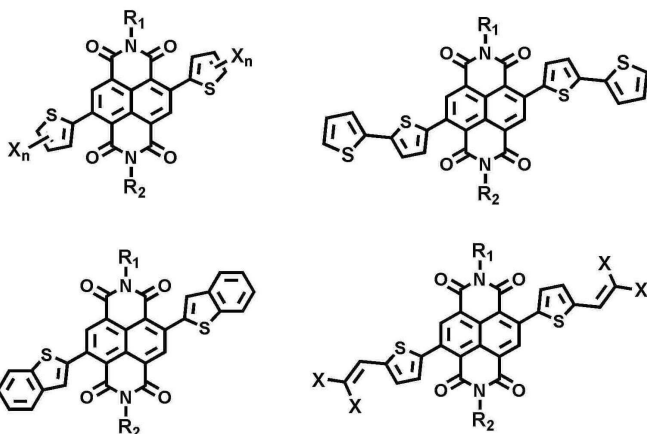
제 1항에 있어서,

화학식 1의 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 또는 (C5-C30)알킬인 유기 반도체 화합물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되는 유기 반도체 화합물.



상기 구조식에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

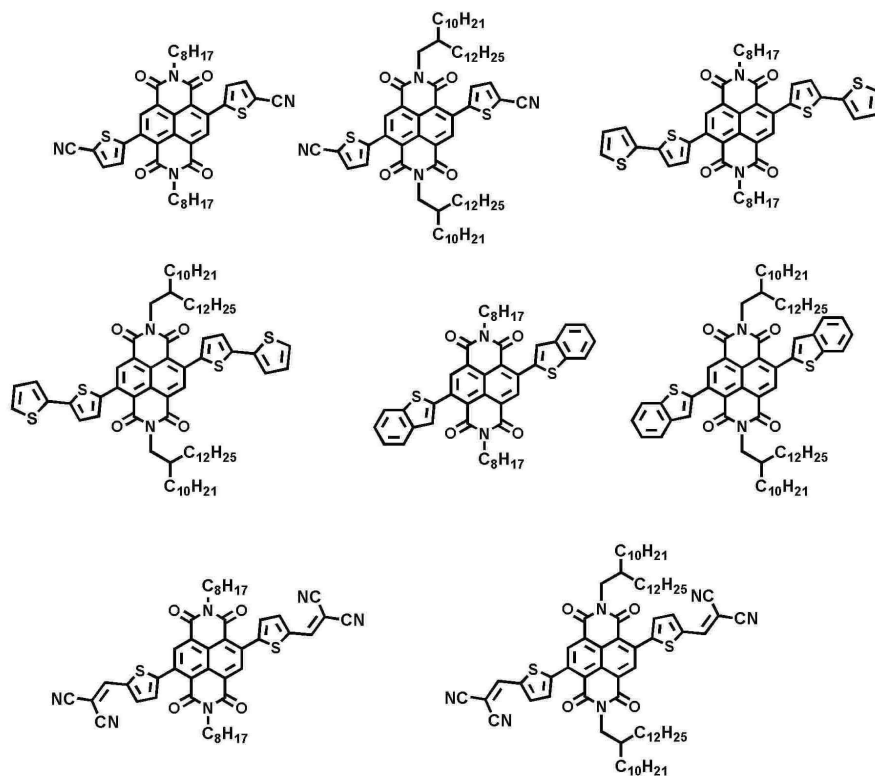
X는 수소, 할로젠 또는 시아노기 이며;

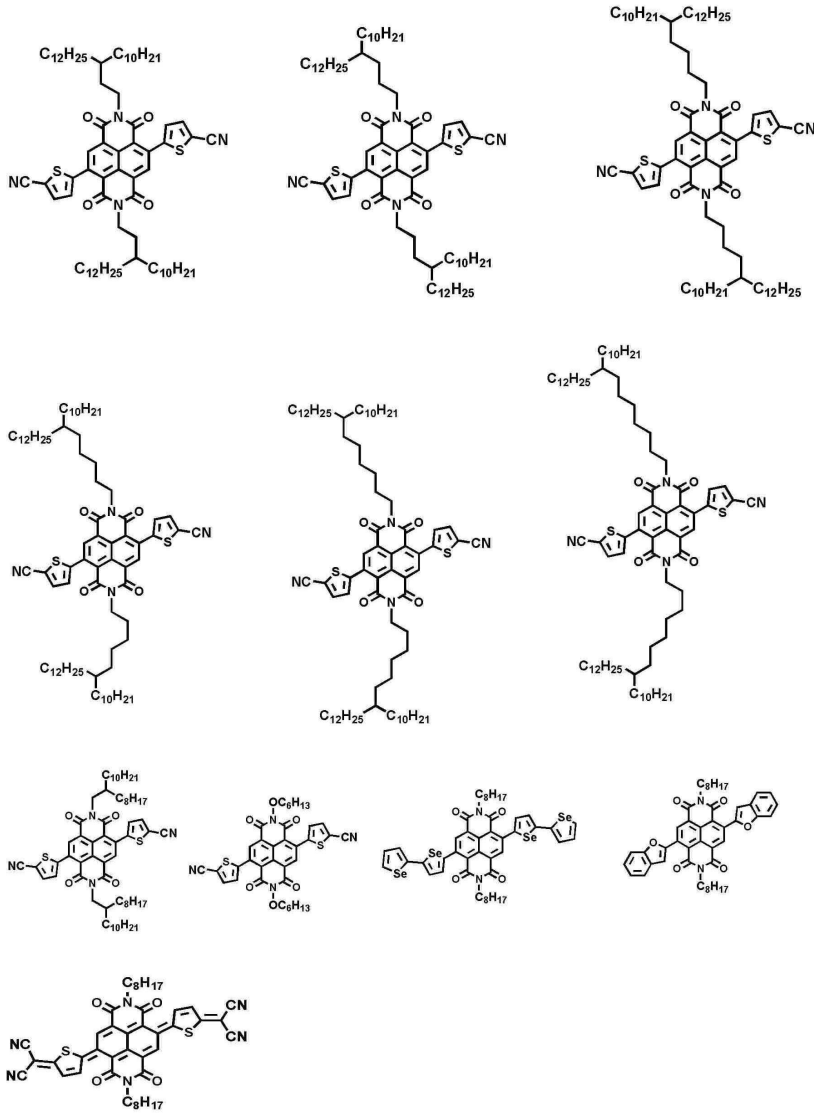
n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 5

제 1항에 있어서,

하기 구조에서 선택되어진 유기 반도체 화합물.

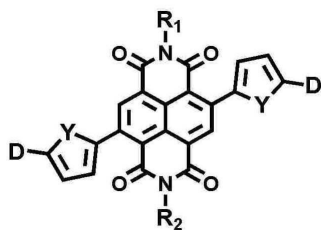




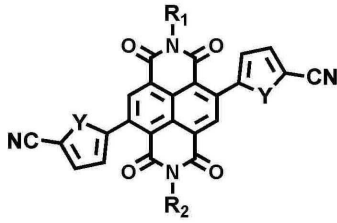
청구항 6

하기 화학식 11을 $CuCN$ 과 반응시켜 화학식 12를 제조하는 방법.

[화학식 11]



[화학식 12]



상기 화학식 11 및 12에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

D는 할로젠이며;

Y는 O, S, 또는 Se이다.

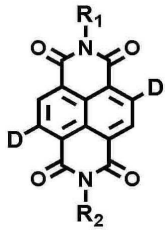
청구항 7

제 6항에 있어서,

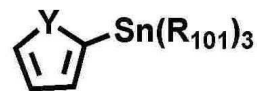
하기 화학식 3과 화학식 4를 반응시켜 화학식 5를 제조 후 할로젠화 반응 후

화학식 11을 제조하는 방법.

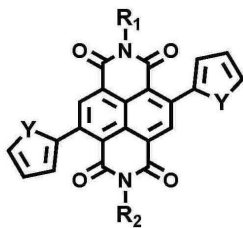
[화학식 3]



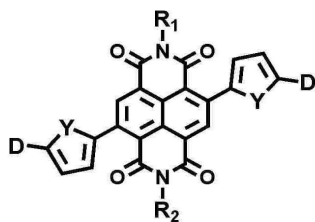
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 11]



상기 화학식 3, 4, 5 및 11에서,

R₁, R₂, 및 R₁₀₁은 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

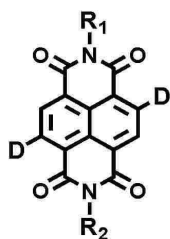
D는 할로젠이며;

Y는 O, S 또는 Se이다.

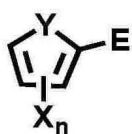
청구항 8

화학식 3과 화학식 21을 반응시켜 화학식 22를 제조하는 방법.

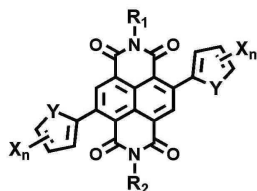
[화학식 3]



[화학식 21]



[화학식 22]



상기 화학식 3, 화학식 21 및 화학식 22에서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

D는 할로젠이며;

Y는 O, S, 또는 Se이며;

A_1 A_2 $*$ 및 A_1 A_2 $*$ 으로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A_1 및 A_2 는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

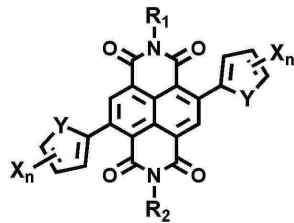
n 은 1 내지 3의 정수이며;

E 는 $-B(OH)_2$, BFK_3 , $*$ $B-O$ $*$, $*$ $-Sn-$ $*$ 또는 $*$ $-Sn-$ $*$ 이다.

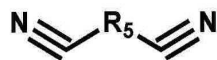
청구항 9

하기 화학식 22와 화학식 23을 반응시켜 화학식 31을 제조하는 방법.

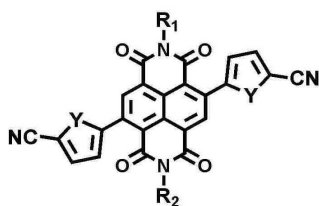
[화학식 22]



[화학식 23]



[화학식 31]



상기 화학식 22 및 31에 있어서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬 로부터 선택되며;

A_1 A_2 $*$ 및 A_1 A_2 $*$ 으로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A_1 및 A_2 는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

n 은 1 내지 3의 정수이며;

화학식 23에 있어서,

R₅는 (C1-C10)알킬이며;

Y는 O, S 또는 Se 이다.

청구항 10

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 의한 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 유기 반도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나프탈렌 다이이미드를 포함하는 유기 반도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

유기 박막 트랜지스터(OTFT)는 현재 특히 저렴한 제조 비용, 대형화, 플렉서블한 전자 소자의 제작 가능성으로 인해 집중 연구 활동의 대상이 되고 있다. 유기 박막 트랜지스터의 구성 요소로는 전극(소스, 드레인), 높은 열 안정성이 요구되는 기판 및 게이트전극, 높은 절연성과 유전상수를 가져야 하는 절연체, 그리고 전하를 잘 이동시키는 반도체 등이 있으나, 이 중에서 가장 극복해야 할 문제점이 많으며, 핵심적인 재료는 유기반도체이다. 유기반도체는 분자량에 따라 저분자 유기반도체 및 고분자 유기반도체로 나눌 수 있으며, 전자 또는 정공전달 여부에 따라 n-형 유기반도체 또는 p-형 유기반도체로 분류한다. 일반적으로, 유기반도체층 형성시 저분자 유기반도체를 이용하는 경우, 저분자 유기반도체는 정제하기가 용이하여 불순물을 거의 제거할 수 있으므로 전하이동특성이 우수하다. 한국 공개특허 2008-0063803와 같이, 다양한 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카복실산 다이이미드가 제조되고 n 형 반도체에 사용되고 있다. 그러나 전기적 특성이 우수한 트랜지스터 물질을 위한 신규하고 개선된 나프탈렌 테트라카복실산 다이이미드 유도체 화합물의 개발에 대한 필요성이 여전히 요구되어 지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003]

(특허문헌 0001) 한국 공개특허 10-2008-0063803

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004]

본 발명은 용해도와 우수한 전기 특성을 가지는 유기 반도체 화합물을 제공하고자 한다.

[0005]

또한 본 발명은 본 발명의 유기 반도체 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0006]

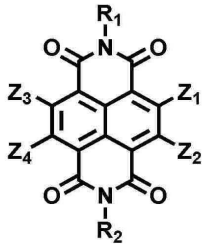
또한 본 발명은 본발명의 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007]

본 발명은 나프탈렌 다이이미드 화합물을 특징으로 하는 신규한 유기 고분자 반도체 화합물 및 이를 포함한 유기 전자 소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0008] [화학식 1]



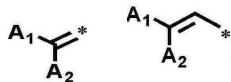
[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서,

[0011] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알콕시 및 (C1-C50)알킬로부터 선택되며;

[0012] Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠, (C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시, (C6-C50)아릴, (C2-C50)헤테로아릴, (C6-C50)아르(C1-C50)알킬 및 (C6-C50)아릴옥시로부터 선택되며;

[0013] 상기 Z₁ 내지 Z₄의 알킬, 알콕시, 아릴 및 헤테로 아릴은 서로 독립적으로, 할로젠, (C2-C50)헤테로 아릴, 시아



노, 및 으로 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있다.

[0014]

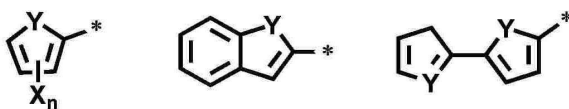
본 발명은 유기박막트랜지스터(organic thin film transistors:OTFTs)등 유기 전자 소자용 유기 반도체 화합물 및 그의 용도에 관한 것이다. 보다 더 구체적으로, 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자주게 또는 전자끌게 화합물과의 반응을 통하여 신규한 p형과 n형 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물 및 이를 유기 반도체 층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.

[0015]

본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」부분을 포함하는치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된형태도 포함한다. 예를 들어 벤조싸이오펜도 헤테로아릴에 포함된다.

[0016]

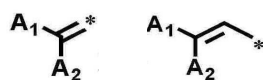
본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서 Z₂ 및 Z₃는 수소이며, Z₁ 및 Z₄는 서로 독립적으로 하기 구조에서 선택되어진 유기 반도체 화합물 일 수 있다.



[0017]

[0018] 상기 구조식에서,

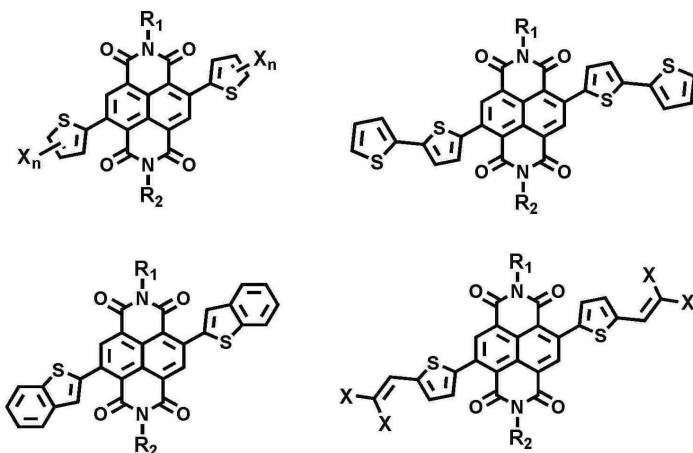
[0019] Y는 O, S, 또는 Se이며;



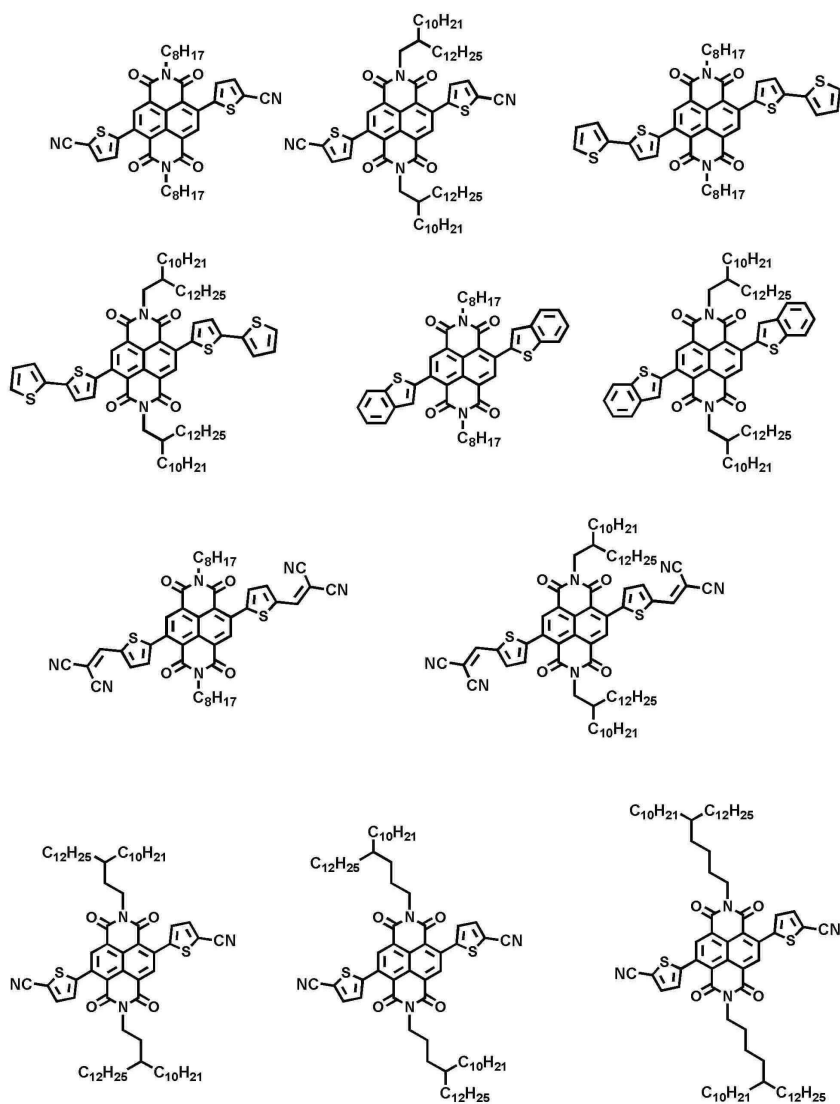
[0020]

X는 수소, 할로젠, 시아노기, 또는 이고,

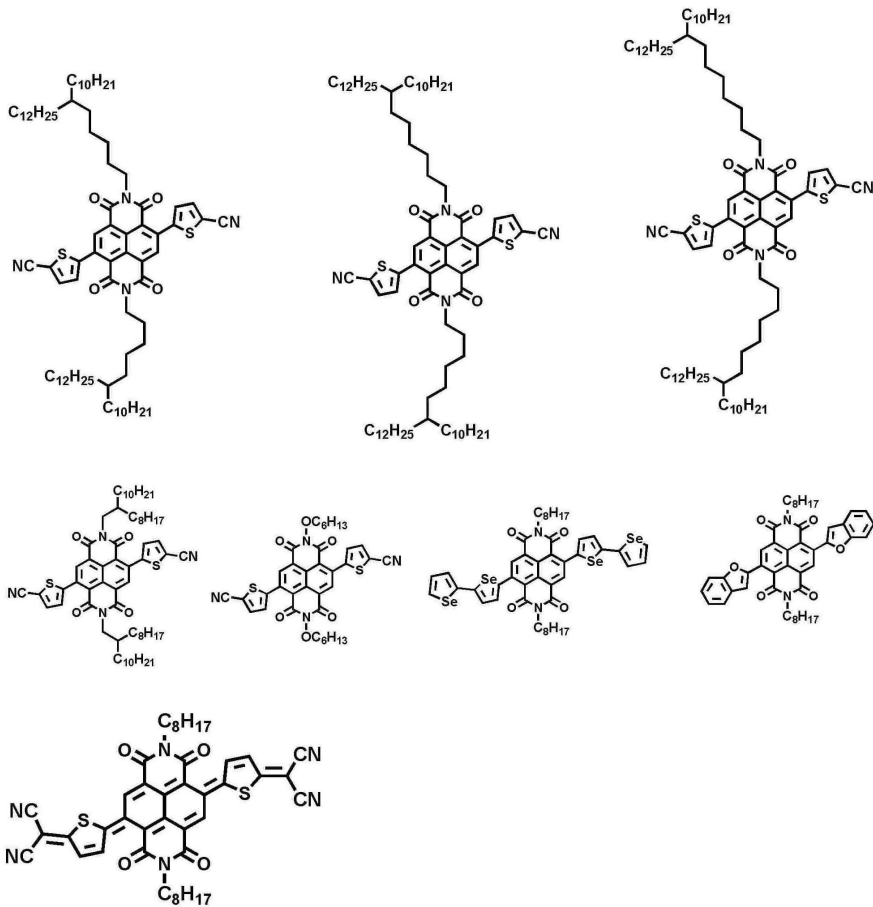
- [0021] A_1 및 A_2 는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;
- [0022] n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0023] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 상기 구조식과 같은 유도체로 치환함으로써 나프탈렌 다이이미드의 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 높은 이동도를 나타내게 할 수 있다.
- [0024] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1의 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 또는 (C5-C30)알킬인 유기 반도체 화합물 일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 보다 구체적으로 이미드기에 아릴기보다 알킬기를 치환함으로써 용해도를 높이고 전자특성을 향상시킬 수 있었다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 구조에서 선택 될 수 있다.



- [0027]
- [0028] 상기 구조식에서,
- [0029] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;
- [0030] X 는 수소, 할로젠 또는 시아노기 이며;
- [0031] n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 구조에서 선택 될 수 있다.



[0033]



[0034]

[0035]

본 발명에 따른 유기 반도체 화합물을 제조하기 위한 방법으로 알킬화 반응, 다양한 커플링 반응 등을 통하여 최종 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 하기의 제조방법으로 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법 이외에도 통상의 유기 화학 반응에 의하여 제조 될 수 있다.

[0036]

본 발명의 제조방법에서 사용되는 용매는 통상의 유기용매이면 모두 가능하나, 클로로포름(Chloroform), 다이클로로메탄(DCM), 다이클로로에탄(DCE), 톨루엔(Toluene), 아세토나이트릴(MeCN), 나이트로 메탄(Nitromethan), 테트라하이드로퓨란(THF), N,N-다이메틸포름아마이드 (DMF), N,N-다이메틸아세트아마이드(DMA), 벤젠(Benzene), 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), acetic acid(AcOH) 및 올렘(oleum) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[0037]

본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식 11은 CuCN과 반응시켜 화학식 12를 제조하는 방법일 수 있다.

[0038]

[화학식 11]



[0039]

[0040] [화학식 12]



[0041]

[0042] 상기 화학식 11 및 12에서,

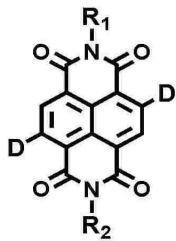
[0043] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

[0044] D는 할로젠이며;

[0045] Y는 O, S 또는 Se이다.

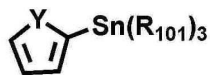
[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 화학식 3과 화학식 4를 반응시켜 화학식 5를 제조 후 할로젠화 반응 후 화학식 11을 제조하는 방법일 수 있다.

[0047] [화학식 3]



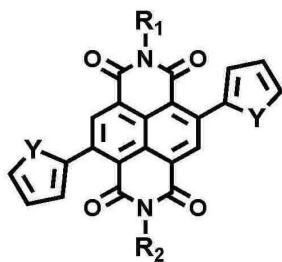
[0048]

[0049] [화학식 4]



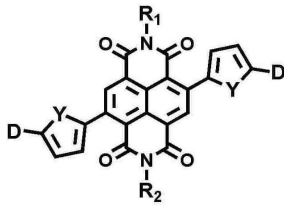
[0050]

[0051] [화학식 5]



[0052]

[0053] [화학식 11]



[0054]

[0055] 상기 화학식 3, 4, 5 및 11에서,

[0056] R₁, R₂, 및 R₁₀₁은 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

[0057] D는 할로젠이며;

[0058] Y는 O, S 또는 Se이다.

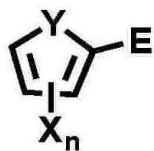
[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 화학식 3과 화학식 21을 반응시켜 화학식 22를 제조하는 방법일 수 있다.

[0060] [화학식 3]



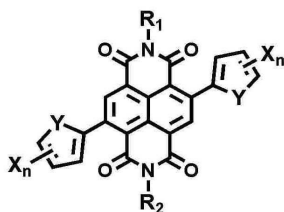
[0061]

[0062] [화학식 21]



[0063]

[0064] [화학식 22]



[0065]

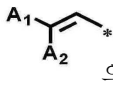
[0066] 상기 화학식 3, 화학식 21 및 화학식 22에서,

[0067] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬로부터 선택되며;

[0068] D는 할로젠이며;

[0069] Y는 O, S 또는 Se이며;

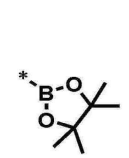
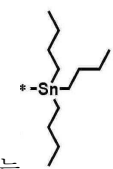
[0070]

X는 수소, 할로젠, (C2-C50)헤테로 아릴, 시아노, 알데하이드,  및  으로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0071]

n은 1 내지 3의 정수이며;

[0072]

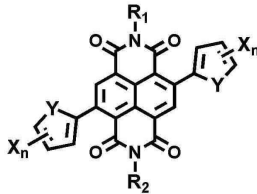
E는 -B(OH)₂, BFK₃, ,  또는  이다.

[0073]

본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 22와 화학식 23을 반응시켜 화학식 31을 제조하는 방법일 수 있다.

[0074]

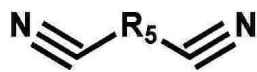
[화학식 22]



[0075]

[0076]

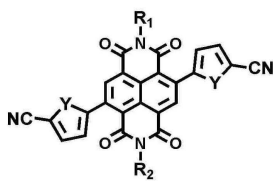
[화학식 23]



[0077]

[0078]

[화학식 31]



[0079]

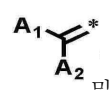
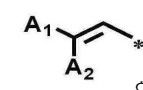
[0080]

상기 화학식 22 및 31에 있어서,

[0081]

R₁ 및 R₂ 는 서로 독립적으로 (C5-C30)하이드록시알킬, (C5-C30)알콕시 및 (C5-C30)알킬 로부터 선택되며;

[0082]

X는 수소, 할로젠, (C2-C50)헤테로 아릴, 시아노, 카르복실산기,  및  으로 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며, A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로 할로젠, 시아노기 및 (C1-C10)알킬로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있으며;

[0083]

n은 1 내지 3의 정수이며;

[0084]

화학식 23에 있어서,

- [0085] R₅는 (C1-C10)알킬이며;
- [0086] Y는 O,S 또는 Se 이다.
- [0087] 또한 본 발명은 본 발명의 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

- [0088] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주개 또는 전자끌개 화합물과 반응을 통하여 신규한 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물을 제조 할 수 있었다.
- [0089] 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 황(S)을 포함하고 있는 비치환 또는 치환된 티오펜과 합성하여 제조 된 화합물은 낮은 밴드갭을 나타내므로, 이를 포함하는 유기전자소자는 높은 효율을 가진다.
- [0090] 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 열적 안정성과 물리적 특성이 우수하면서 분자간 상호작용이 높아 전기적 특성이 우수한 유기 반도체 재료가 될 수 있다.
- [0091] 따라서, 본 발명의 유기 반도체 화합물은 유기박막 트랜지스터 외에도 다양한 유기전자소자 전반에 사용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0092] 도 1- 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물 의 열중량분석(TGA)
- 도 2- 실시예 1에서 제조된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC)
- 도 3- 실시예 1에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 액체상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프
- 도 4- 실시예 1에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선
- 도 5- 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물 의 열중량분석(TGA)
- 도 6- 실시예 2에서 제조된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC)
- 도 7- 실시예 2에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 액체상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프
- 도 8- 실시예 2에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선
- 도 9- 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물 의 열중량분석(TGA)
- 도 10- 실시예 3에서 제조된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC)
- 도 11- 실시예 3에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 액체상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프
- 도 12- 실시예 3에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선
- 도 13- 실시예 4에서 제조된 유기 반도체 화합물 의 열중량분석(TGA)
- 도 14- 실시예 4에서 제조된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC)
- 도 15- 실시예 4에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 액체상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프
- 도 16- 실시예 4에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선
- 도 17- 실시예 5에서 제조된 유기 반도체 화합물 의 열중량분석(TGA)
- 도 18- 실시예 5에서 제조된 유기 반도체 화합물의 시차열량분석(DSC)
- 도 19- 실시예 5에서 제조 된 유기 반도체 화합물의 액체상태의 UV 흡수 및 고체 상태의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프

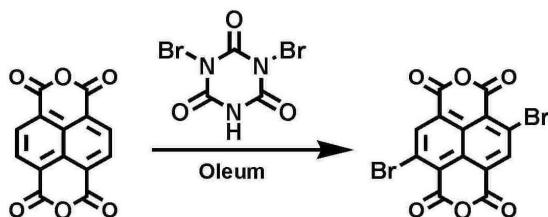
도 20- 실시예 5에서 제조된 유기 반도체 화합물의 순환식 전압전류법(cyclic voltammetry) 곡선

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0093] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0094] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0095] [제조예 1] 4,9-dibromoisochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone 합성

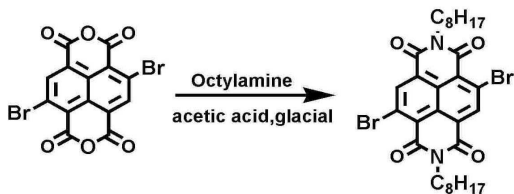


[0096]

[0097] 500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 isochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone (17.60 g, 65.64 mmol)을 넣고 oleum 100mL로 녹인다. 또 다른 500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 1,3-dibromo-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (18.83 g, 65.64 mmol)을 넣고 oleum (50mL)로 녹인다. 각각 1시간 동안 상온에서 교반시킨 후 oleum에 녹인 1,3-dibromo-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione을 isochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone 용액이 들어있는 플라스크에 붓고, 40 °C에서 5시간 동안 반응시킨다. 1000mL 비커에 얼음물을 넣고 반응물을 부은 뒤 1시간 이상 교반한다. 물로 여러 번 씻은 뒤 메탄올로 씻어 필터하여 건조시켜 연두색 고체인 4,9-dibromoisochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone을 얻었다 (26 g, 94%). 제조된 화합물을 ¹H NMR 과 IR로 분석할 수 있었다.

[0098] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃, δ): 8.71(s, 2H); IR(KBr, cm⁻¹): 1786, 1746.

[0099] [제조예 2] 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone 합성

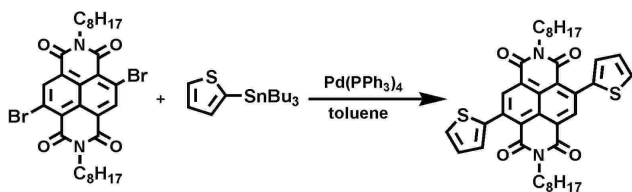


[0100]

[0101] 500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-dibromoisochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone (9.50 g, 22.30 mmol)을 넣고 acetic acid, glacial 200 mL로 녹인 후 Octylamine (14.78 mL, 89.21 mmol)을 넣는다. 130 °C에서 1시간 동안 반응시킨 후 반응 용기에 물을 넣고 교반한 뒤 물로 씻으며 필터한다. 컬럼 크로마토그래피(eluent: dichloromethane/hexane = 1/1)로 상아색 고체인 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone를 얻었다 (2.9 g, 20%). 제조된 화합물을 ¹H NMR로 분석할 수 있었다. ¹H NMR(300MHz, CDCl₃, δ): 9.02(s, 2H), 4.23-4.18(t, 4H), 1.78-1.73(m, 4H), 1.44-1.30(m, 20H), 0.92-0.88(t, 6H)

[0102] [제조예 3]

[0103] 2,7-dioctyl-4,9-di(thiophen-2-yl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone의 합성



[0104]

[0105]

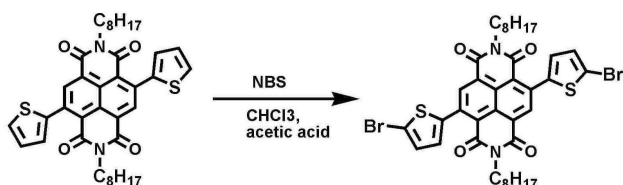
100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 tributyl(thiophen-2-yl)stannane (1.99 g, 5.33 mmol), 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(1.38g,2.13mmol), tetrakis(triphenylphosphino) palladium[Pd(PPh₃)₄] (0.07g,0.06mmol), toluene(25mL)를 넣고 질소 기류하에서 85 °C로 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 dichloromethane으로 추출하고, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=2/1)하여 붉은색 고체 2,7-di(2-decyltetradecyl)-4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone을 얻었다(0.96 g, 69%). 제조된 화합물을 ¹H NMR로 분석할 수 있었다. ¹H NMR (300MHz,CD₂Cl₂, δ):8.74(s,2H), 7.62-7.61(d,2H), 7.33-7.31(d,2H), 7.25-7.22(t,2H), 4.31-4.08(t,4H), 1.75-1.63(m,4H), 1.37-1.30(m,20H), 0.92-0.88(t,6H).

[0106]

[제조예 4]

[0107]

4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-di(2-decyltetradecyl)benzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone의 합성



[0108]

[0109]

250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 2,7-di(2-decyltetradecyl)-4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)benzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(0.67g,1.02mmol), *N*-bromosuccinimide(0.38g,2.15mmol)를 넣고 클로로포름 20 mL, 아세트산 20 mL를 넣은 다음 24시간 동안 상온에서 반응시킨다. 반응이 끝나면 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=2/1)하여 붉은색 고체 4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-di(2-decyltetradecyl)benzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone을 얻었다 (0.58 g, 70%). 제조된 화합물을 ¹H NMR로 분석할 수 있었다.

[0110]

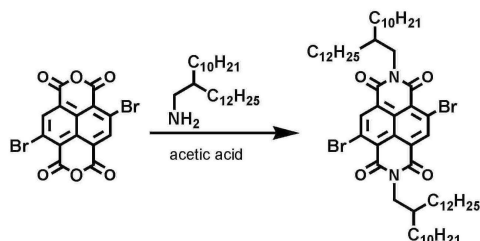
¹H NMR(300MHz,CD₂Cl₂, δ):8.72(s,2H), 7.21-7.20(d,2H), 7.11-7.10(d,2H), 4.14-4.09(t,4H), 1.73-1.65(m,4H), 1.38-1.31(m,20H), 0.93-0.88(t,6H).

[0111]

[제조예 5]

[0112]

4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1,2,3-cd:4,5-c'd']phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone의 합성



[0113]

[0114]

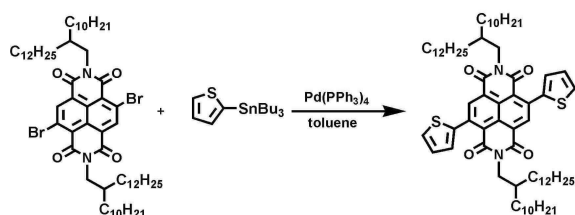
500 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-dibromoisochromeno[6,5,4-def]isochromene-1,3,6,8-tetraone (10 g, 23.47 mmol)을 넣고 acetic acid, glacial 200 mL로 녹인 후 2-decyltetradecan-1-amine (20.75 g, 58.68 mmol)을 넣는다. 130 °C에서 1시간 동안 반응시킨 후 반응 용기에 물을 넣고 교반한 뒤 물로 씻으며 필터한다.

컬럼 크로마토그래피(eluent: dichloromethane/hexane = 1/1)로 연어살색 고체인 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone을 얻었다 (10.36 g, 40%). 제조된 화합물을 ^1H NMR과 IR로 분석할 수 있었다.

^1H NMR(300MHz, CDCl_3 , δ): 9.01(s, 2H), 4.16-4.14(t, 4H), 2.15-2.00(m, 2H), 1.27(m, 80H), 0.92-0.88(t, 12H); IR(KBr, cm^{-1}): 3048, 2926, 2846, 1710, 1655.

[제조예 6]

2,7-bis(2-decyltetradecyl)-4,9-di(thiophen-2-yl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone의 합성

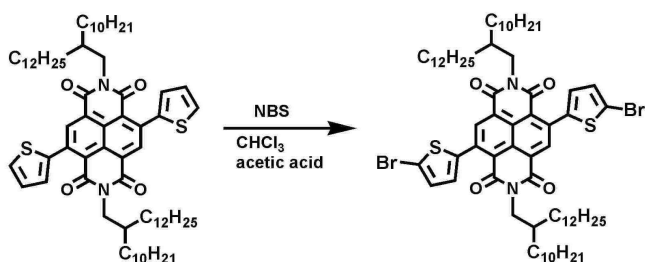


100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 2-tributylstannylthiophene (3.31 g, 8.86 mmol), 4,9-dibromo-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(3.89g, 3.55mmol), tetrakis(triphenylphosphino)palladium[$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$](0.12g, 0.11mmol), toluene(70mL)를 넣고 질소 기류하에서 85 $^\circ\text{C}$ 로 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 dichloromethane으로 추출하고, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=1/1)하여 다홍색 고체 2,7-bis(2-decyltetradecyl)-4,9-di(thiophen-2-yl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone을 얻었다 (2.52 g, 71%). 제조된 화합물을 ^1H NMR로 분석할 수 있었다.

^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.77 (s, 2H), 7.62-7.60 (d, 2H), 7.33-7.32 (d, 2H), 7.25-7.22 (t, 2H), 4.08-4.06 (d, 4H), 1.97-1.94 (m, 2H), 1.26 (m, 80H), 0.92-0.88 (m, 12H).

[제조예 7]

4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone의 합성



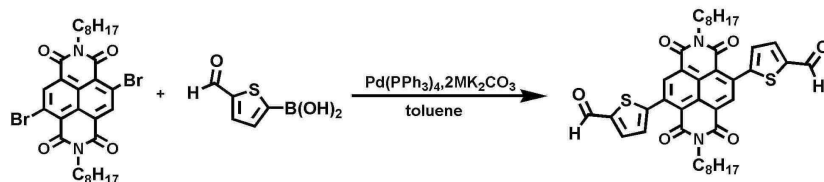
250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 2,7-bis(2-decyltetradecyl)-4,9-di(thiophen-2-yl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(2.00g, 1.81mmol), *N*-bromosuccinimide(0.65g, 3.62mmol)를 넣고 클로로포름 10 mL, 아세트산 10 mL를 넣은 다음 24시간 동안 상온에서 반응시킨다. 반응이 끝나면 용매를 제거하고 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=1/1)하여 붉은색 고체 4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone를 얻었다 (0.61 g, 87%). 제조된 화합물을 ^1H NMR로 분석할 수 있었다.

^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.72(s, 2H), 7.21-7.20(d, 2H), 7.12-7.11(d, 2H), 4.10-4.07(d, 4H), 2.04(m, 2H),

1.27(m, 80H), 0.92-0.88(m, 12H).

[제조예 8]

5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde)의 합성

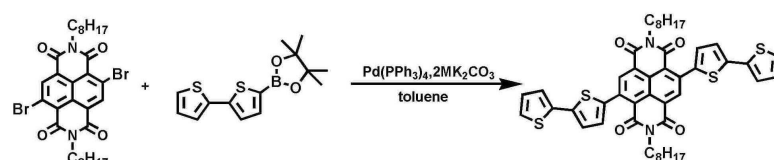


100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone(0.88g, 1.36mmol), (5-formylthiophen-2-yl)boronic acid(0.53g, 3.4mmol), toluene 15mL, 2MK₂CO₃ 2.72 mL를 천천히 주입하고 질소 기류하에서 30분 동안 교반한 다음, tetrakis(triphenylphosphino) palladium [Pd(PPh₃)₄](0.01g, 0.01mmol)를 넣고, 85 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 용매를 제거하고, 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=5/1)하여 5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde)를 얻었다 (0.49 g, 51%). 제조된 화합물을 ¹H NMR로 분석할 수 있었다.

¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂, δ): 10.04(s, 2H), 8.74(s, 2H), 7.95-7.90(d, 2H), 7.36-7.35(d, 2H), 4.19-4.07(t, 4H), 1.73-1.65(m, 4H), 1.48-1.30(m, 20H), 0.92-0.90(t, 6H).

[실시예 1]

4,9-di([2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone의 합성



100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (1 g, 1.54 mmol), 2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (1.13 g, 3.85 mmol), tetrakis(triphenylphosphino) palladium [Pd(PPh₃)₄](0.05g, 0.05mmol), toluene(20mL)을 넣고 질소 기류하에서 30분 동안 교반한 다음, 2M K₂CO₃ 4mL를 천천히 주입하고 85 °C로 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 dichloromethane으로 추출하고, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=3/1)하여 남색 고체 4,9-di([2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,7-dioctylbenzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone을 얻었다 (1.08 g, 86%). 제조된 화합물을 ¹H NMR과 질량스펙트럼으로 분석할 수 있었다.

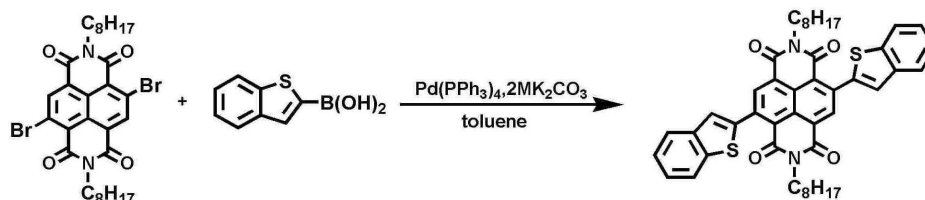
¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.78(s, 2H), 7.37-7.31(m, 8H), 7.14-7.11(m, 2H), 4.16-4.11(t, 4H), 1.77-1.65(m, 4H), 1.41-1.30(m, 20H), 0.92-0.91(t, 6H); HR-MS(EI)m/z calcd for C₄₆H₄₆N₂O₄S₄(M⁺): 818.2340; found 818.2342.

제조된 화합물은 하기의 표와 같은 물리적특성을 나타내었다.

Td (°C)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg(eV)
428	-5.61	-4.10	1.48

[실시예 2]

4,9-bis(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-2,7-dioctylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone의 합성



100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone (1 g, 1.54 mmol), benzo[*b*]thiophen-2-ylboronic acid(0.69g, 3.86mmol), tetrakis(triphenylphosphino)palladium[Pd(PPh₃)₄](0.05g, 0.05mmol), toluene (20mL)을 넣고 질소 기류하에서 30분 동안 교반한 다음, 2M K₂CO₃4mL를 천천히 주입하고 85 °C로 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 dichloromethane으로 추출하고, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=2/1)하여 남색 고체 4,9-bis(benzo[*b*]thiophen-2-yl)-2,7-dioctylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone을 얻었다 (0.99 g, 85%). 제조된 화합물을 ¹H NMR과 질량스펙트럼으로 분석할 수 있었다.

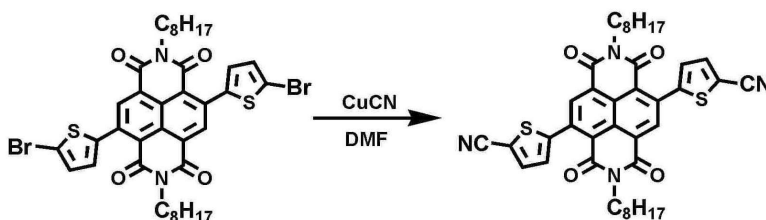
¹H NMR(300MHz, CD₂Cl₂, δ): 8.84(s, 2H), 7.98-7.92(m, 4H), 7.50-7.46(m, 6H), 4.13-4.08(t, 4H), 1.74-1.64(m, 4H), 1.36-1.29(m, 20H), 0.91-0.86(t, 6H); HR-MS(EI)m/z calcd for C₄₆H₄₆N₂O₄S₂(M⁺): 754.2899; found 754.2898.

제조된 화합물은 하기의 표와 같은 물리적특성을 나타내었다.

Td(°C)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg(eV)
395	-5.85	-4.04	1.81

[실시예 3]

5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbonitrile)의 합성



100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-dioctylbenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(0.58g, 0.71mmol), cyanocopper(0.64g, 7.14mmol), DMF20mL를 넣고 150 °C로 환류시킨다. 반응이 종료되면 용매를 제거하고, 클로로포름으로 추출한 뒤, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane)하여 노란색 고체 5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[*lmn*][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbonitrile)을 얻었다 (0.4g, 80%). 제조된 화합물을 ¹H NMR로 분석할 수 있었다.

[0149] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.73(s, 2H), 7.78-7.76(d, 2H), 7.27-7.26(d, 2H), 4.13-4.08(t, 4H), 1.69-1.67(m, 4H), 1.36-1.30(m, 20H), 0.91-0.88(t, 6H).

[0150] 제조된 화합물은 하기의 표와 같은 물리적 특성을 나타내었다.

Td(°C)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg(eV)
403	-6.46	-4.13	2.48

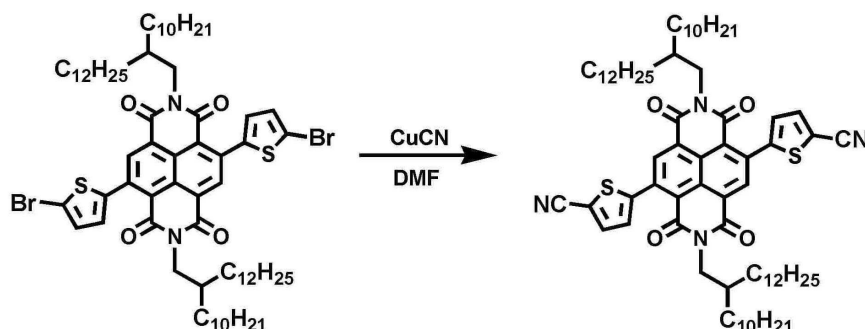
[0151]

[0152]

[0153]

[실시예 4]

5,5'-(2,7-bis(2-decyltetradecyl)-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbonitrile)의 합성



[0154]

[0155]

100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 4,9-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,7-bis(2-decyltetradecyl)benzo[1mn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone(1g, 0.79mmol), cyanocopper(0.21g, 2.38mmol), DMF 20mL를 넣고 150 °C로 환류시킨다. 반응이 종료되면 용매를 제거하고, dichloromethane으로 추출한 뒤, 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: dichloromethane/hexane=2/1)하여 노란색 고체 5,5'-(2,7-bis(2-decyltetradecyl)-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbonitrile)을 얻었다(0.6 g, 66%). 제조된 화합물을 $^1\text{H NMR}$ 로 분석할 수 있었다.

[0156]

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.83(s, 2H), 7.77-7.75(d, 2H), 7.27-7.26(d, 2H), 4.19-4.05(d, 4H), 1.93(m, 2H), 1.26(m, 80H), 0.92-0.88(t, 12H).

[0157]

제조된 화합물은 하기의 표와 같은 물리적 특성을 나타내었다.

Td(°C)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg(eV)
402	-6.45	-4.17	2.28

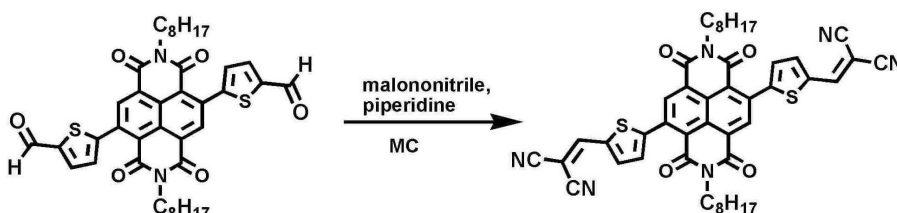
[0158]

[0159]

[실시예 5]

[0160]

2,2'-((5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))dimalononitrile의 합성



[0161]

[0162]

100mL 2구 둥근 바닥 플라스크에 5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-

hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-2-carbaldehyde) (0.49 g, 0.69 mmol), malononitrile (0.11 g, 1.66 mmol), dichloromethane 10 mL, piperidine 1방울을 넣고 상온에서 3시간 동안 반응시킨다. Dichloromethane로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피로 분리(eluent: hexane/ethyl acetate=5/1)하여 2,2'-((5,5'-(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[1mn][3,8]phenanthroline-4,9-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(methanylylidene))dimalononitrile을 얻었다 (0.22 g, 40%). 제조된 화합물을 ^1H NMR로 분석할 수 있었다. ^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2 , δ): 8.74(s, 2H), 7.72(s, 2H), 7.63-7.61(d, 2H), 7.33-7.31(d, 2H), 4.13-4.08 (t, 4H), 1.72-1.67 (m, 4H), 1.37-1.30 (m, 20H), 0.92-0.88 (6H).

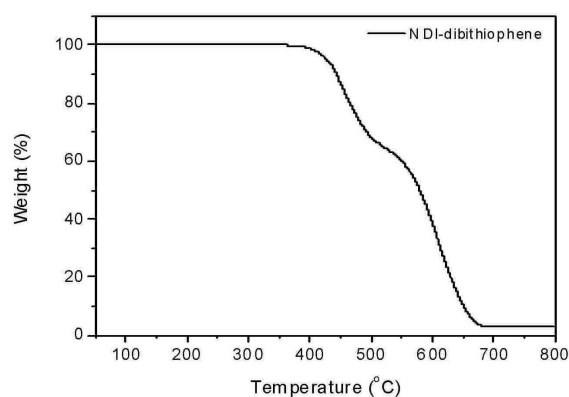
[0163] 제조된 화합물은 하기의 표와 같은 물리적 특성을 나타내었다.

Td(°C)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg(eV)
429	-5.58	-4.09	1.49

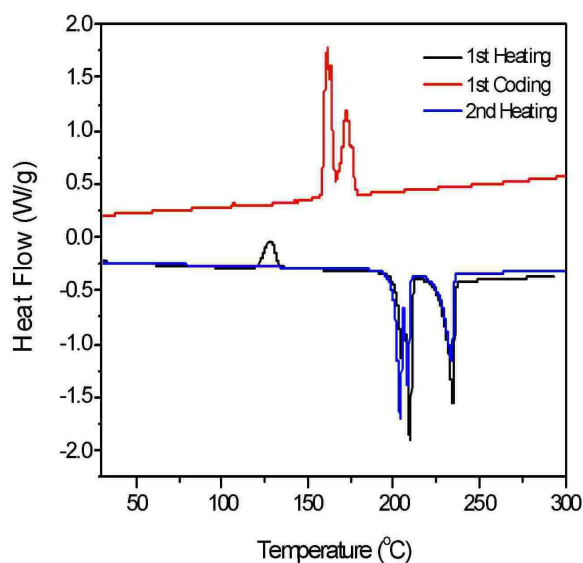
[0164]

도면

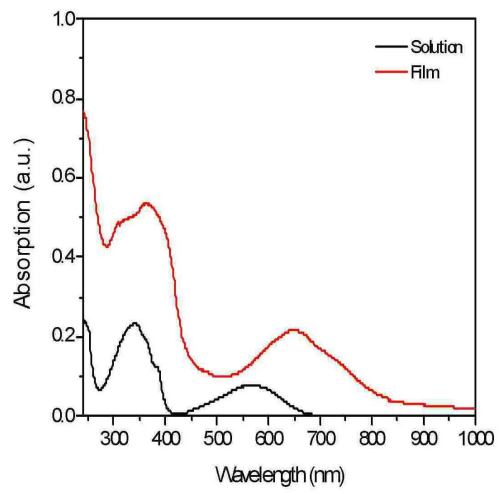
도면1



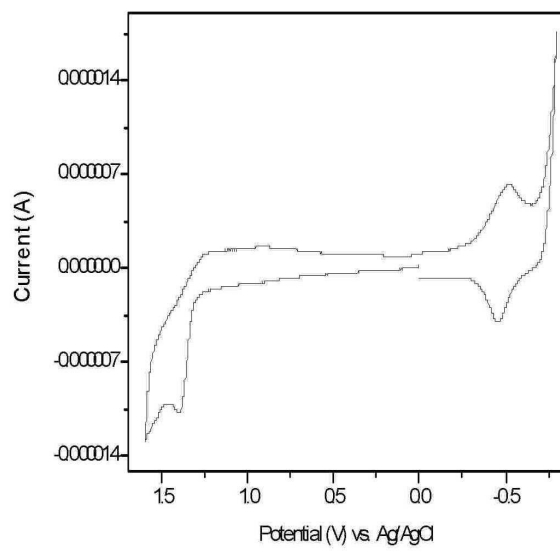
도면2



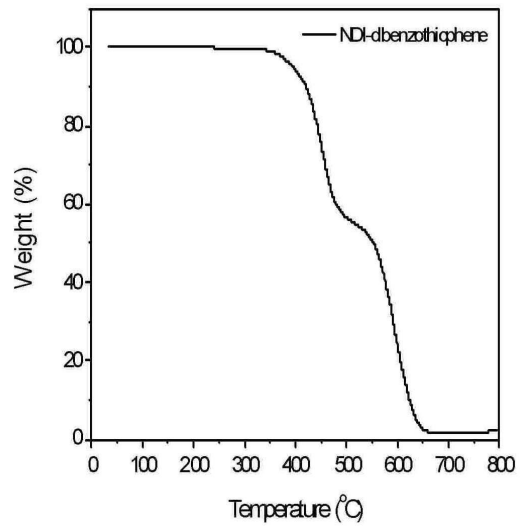
도면3



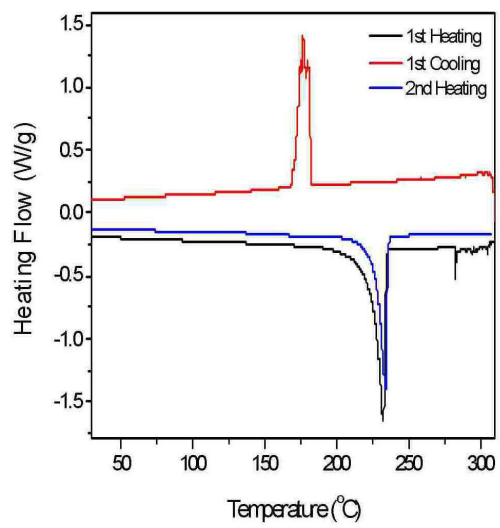
도면4



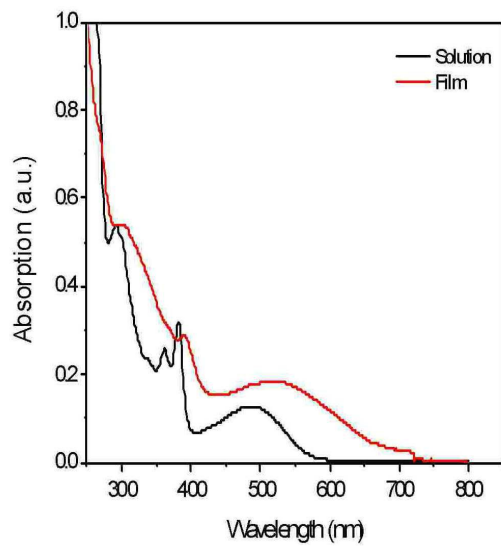
도면5



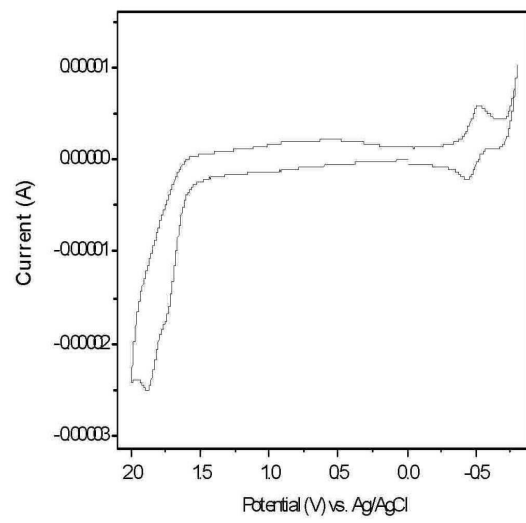
도면6



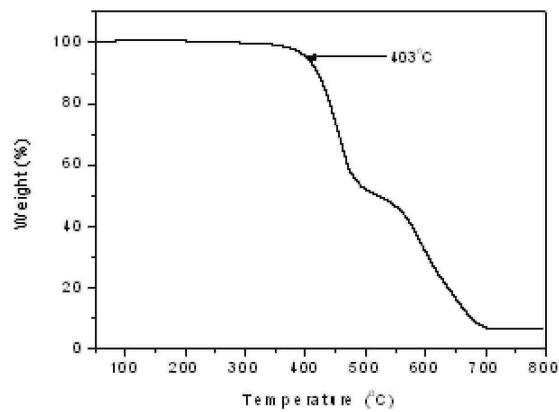
도면7



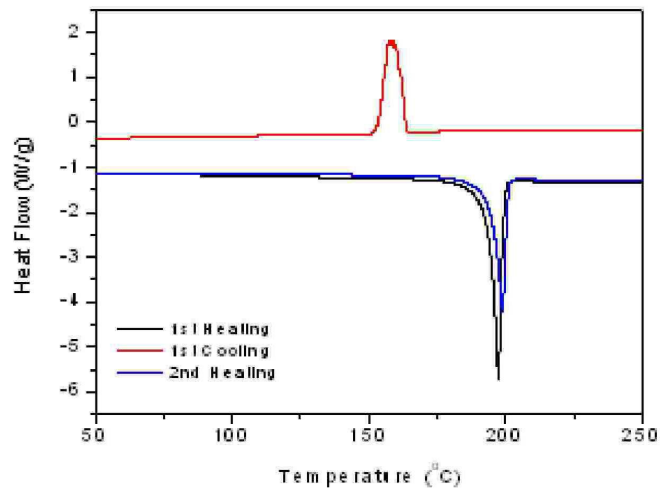
도면8



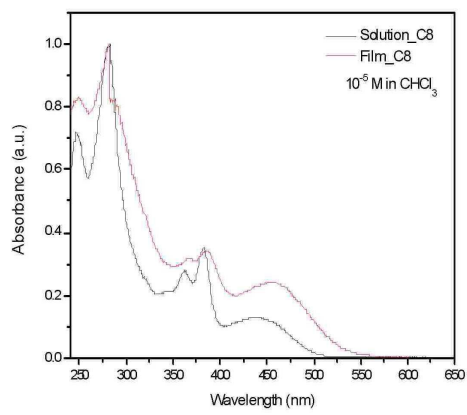
도면9



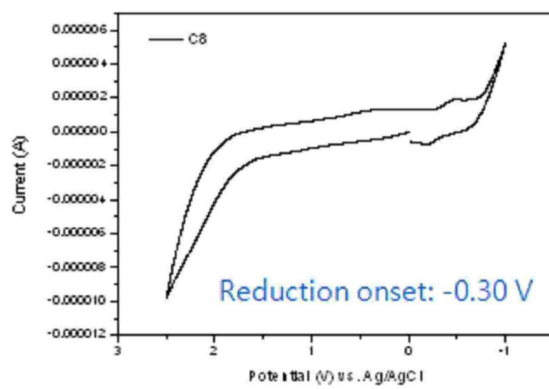
도면10



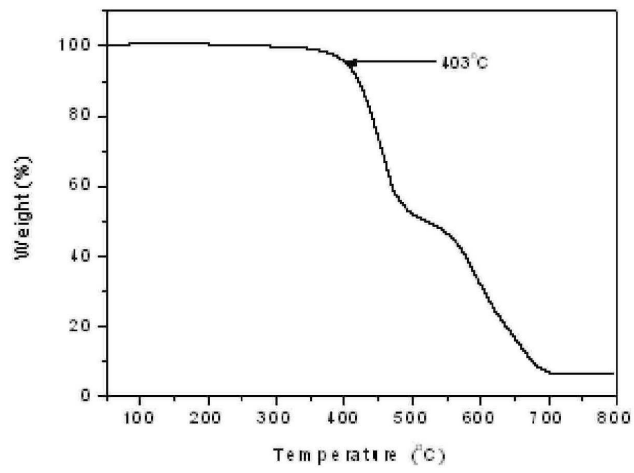
도면11



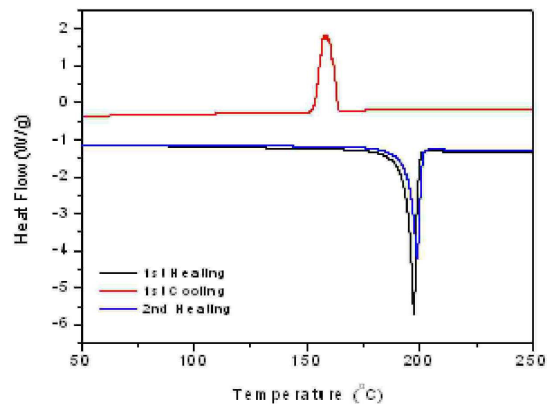
도면12



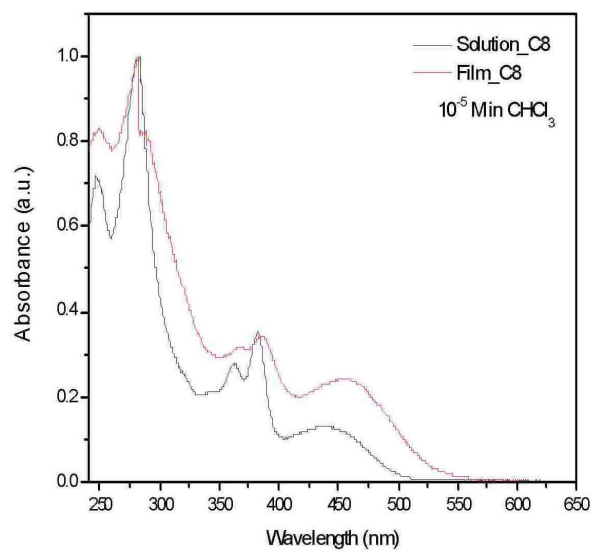
도면13



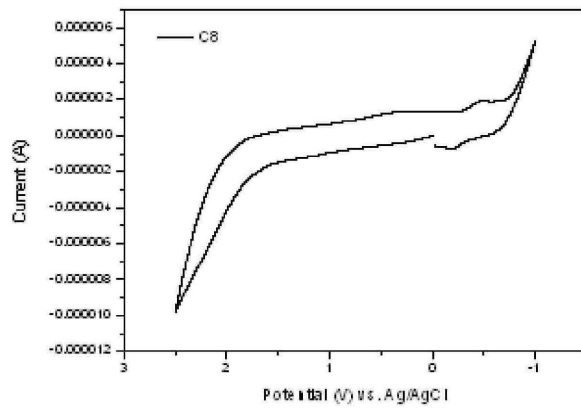
도면14



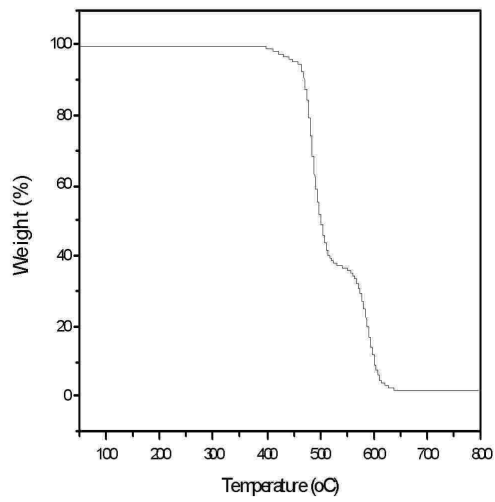
도면15



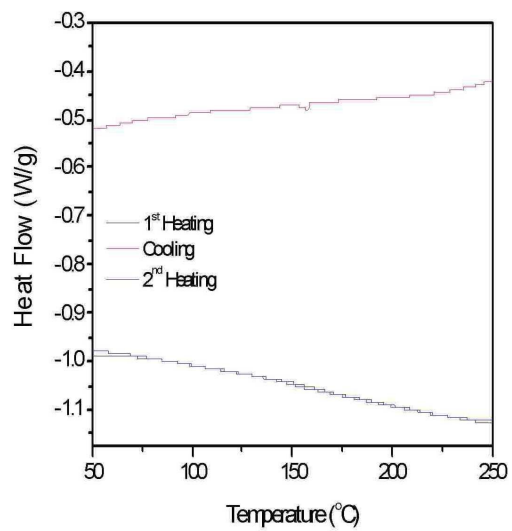
도면16



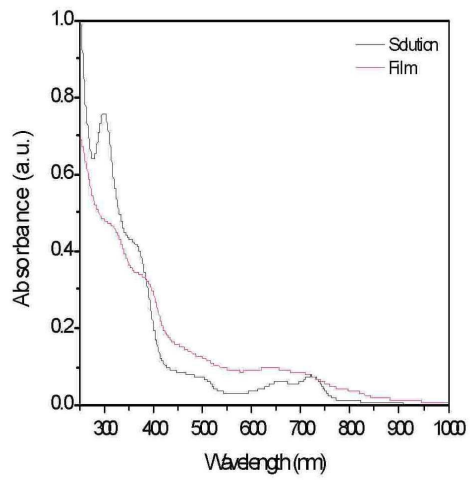
도면17



도면18



도면19



도면20

