(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0082474
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 495/04 (2006.01) *C07D 495/22* (2006.01)
H10K 30/00 (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
(52) CPC특허분류
C07D 495/04 (2013.01)
C07D 495/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0170837
(22) 출원일자 2023년11월30일
심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이재원
대전광역시 유성구 노은로 416 송림마을5단지아파트 504동 902호
이맹강
대전광역시 유성구 대학로145번길 34, 401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤중곤

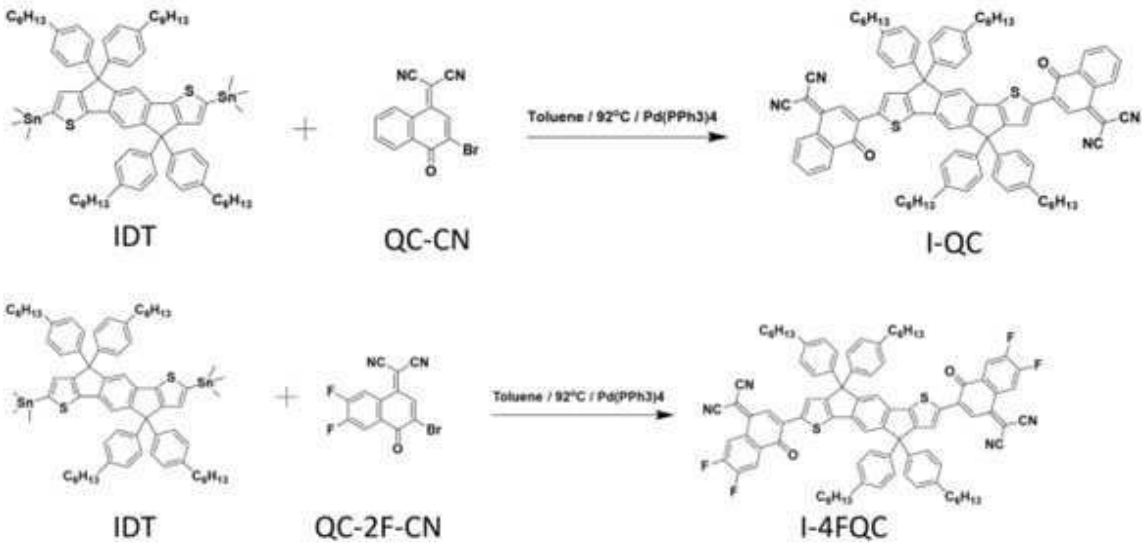
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **신규 퀴논류 말단기가 도입된 전자 받개용 유기반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자**

(57) 요 약

본 발명은 퀴논류 구조를 기반으로 한 새로운 형태의 유기광다이오드 전자수용체의 새로운 화학구조의 말단기(end-group)를 도입하여 기존 유기반도체가 가지지 못한 적외선 광흡수 특성과 화학적 안정성 증가를 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 일 구현예는 전자 공여부(electron-donating unit, D) 및 전자 수용부(electron-accepting unit, A)를 포함하되, 상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물을 제공한다.

대 표 도 - 도2a



(52) CPC특허분류
H10K 30/00 (2023.02)
H10K 85/6576 (2023.02)
(72) 발명자
샤바즈
대전광역시 유성구 농대로 8, 302호
양서주
대전광역시 유성구 대학로179번길 8, 401호
송민정
대전광역시 유성구 대학로145번길 52, 301호
이정민
세종특별자치시 노을3로 14 첫마을1단지 106동 705호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186248
과제번호 20017588
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 50% 연신회복 가능한 폴리우레탄 기반 스트레처블 디스플레이용 커버윈도우 소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.10.01 ~ 2025.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711181638
과제번호 2021R1C1C1011440
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 NIR/SWIR 대역 스마트센서 및 투명태양전지 구현을 위한 초저밴드갭 유기반도체 소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

전자 공여부(electron-donating unit, D) 및 전자 수용부(electron-accepting unit, A)를 포함하되,

상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물인 것

을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자 수용부(A)는 모노퀴논 구조의 디시아노메틸렌 화합물인 것

을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 벤조퀴논 화합물, 나프토퀴논 화합물 및 안트라퀴논 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나인 것

을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전자 수용부(A)는 수소, 할로겐기, 트리플루오로메틸기, 하이드록시기, 카복실레이트기, 메틸기, 메톡시기, 페닐기, 나프탈렌기, 티오펜기, 푸란기, 셀레노펜기, 헤테로고리기가 치환된 퀴논계 화합물인 것

을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전자 공여부(electron-donating unit, D)는 인다세노디티오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노티오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디티오펜(CPDT, cyclopentaditiophene), 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)에서 선택되는 적어도 1종의 전자공여체(donor)인 것

을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유연전자소자.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전자 받개용 유기반도체 화합물을 전자 받개(acceptor)로 포함하는 광활성층(active layer)을 구비한 유기태양전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 퀴논류 말단기가 도입된 전자 받개용 유기반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 몇 년간 근적외선 고감응성 유기광다이오드의 발전이 빠르게 진행되어 왔다. 특히 유기태양전지 및 유기광검출기 분야는 경량성, 우수한 유연성, 간편한 가공 방법, 대면적 생산 가능 및 낮은 비용 등의 장점으로 인해 학계와 산업계에서 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 유기 광검출기는 새로운 유형의 광전 탐지기로서 유기 전자공학 연구의 중요한 방향 중 하나로 기존 가시광 검출기가 감지 불가능한 장파장 영역에서 새로운 산업 신기술분야를 창출하고 있다.

[0004] 유기태양전지의 광활성층에 사용되는 전자수용체로서 풀러렌 전자수용체(fullerene electron acceptor)는 뛰어난 전자수용성 및 전자이동도, 우수한 필름 제조 특성 등으로 유기태양전지 연구의 지배적인 역할을 해왔으나, 흡광대역의 제한성, 국소화된 에너지준위 및 전자공여체 선택의 제한성, 광화학적·열적 불안정성 등 소재의 내재적 한계를 나타내었다. 또한, 풀러렌 기반 태양전지에서는 소자의 높은 전압 손실을 필연적으로 동반하게 되며, 광전전환효율은 ~11% 수준에 정체되어 풀러렌 전자수용체를 대체할 신규 소재 개발의 필요성이 대두되었다.

[0005] 따라서, 풀러렌 유도체의 화학구조 개질 한계성을 탈피한 다양한 구조설계 및 합성 유연성을 바탕으로 소재의 광학적물리적 특성을 손쉽게 제어할 수 있고 소재의 생산 원가 절감이 가능한 비풀러렌 전자수용체 소재 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 새로운 형태의 근적외선 고감응성 태양전지 및 광검출기 소자 구현을 위한 신규 저밴드갭 유기반도체 개발을 포함한다.

[0007] 본 발명에서 개발된 신규 유기반도체 합성물은 1.3 eV 미만의 저밴드갭 특성을 갖도록 퀴논류의 말단기 도입을 통해 높은 말리켄 전기음성도을 나타내어, 광전기 장치에서 우수한 성능을 발휘할 수 있다.

[0008] 또한, 기존 보고된 근적외선 감응형 유기반도체의 낮은 광화학적 안정성을 극복할 수 있는 화학결합 특성의 분자구조를 활용한다.

[0009] 기존 무기물 반도체인 실리콘의 밴드갭보다 작은 밴드갭의 유기반도체 원천소재 개발로 근적외선 파장대역 활용을 필수로 하는 차세대 반투명 태양전지, 실내 저조도 태양전지, 수소생산 광전기화학셀, 헬스케어 디바이스, 자율주행차용 라이다 센서, 초고속 무선광통신 기술 등 다양한 미래 글로벌산업 분야에 기술을 적용하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예는 전자 공여부(electron-donating unit, D) 및 전자 수용부(electron-accepting unit, A)를 포함하되, 상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물을 제공한다.

[0011] 상기 전자 수용부(A)는 모노퀴논 구조의 디시아노메틸렌 화합물일 수 있다.

[0012] 상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 벤조퀴논 화합물, 나프토퀴논 화합물 및 안트라퀴논 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0013] 상기 전자 수용부(A)는 수소, 할로겐기, 트리플루오로메틸기, 하이드록시기, 카복실레이트기, 메틸기, 메톡시기, 페닐기, 나프탈렌기, 티오펜기, 푸란기, 셀레노펜기, 헤테로고리기가 치환된 퀴논계 화합물일 수 있다.

[0014] 상기 전자 공여부(electron-donating unit, D)는 인다세노디티오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시

에노티오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디티오펜(CPDT, cyclopentaditiophene), 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)에서 선택되는 적어도 1종의 전자공여체(donor)일 수 있다.

[0015] 다른 일 구현예는 상기 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공한다.

[0016] 또 다른 일 구현예는 상기 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유연전자소자를 제공한다.

[0017] 또 다른 일 구현예는 상기 전자 받개용 유기반도체 화합물을 전자 받개(acceptor)로 포함하는 광활성층(active layer)을 구비한 유기태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 퀴논류 구조를 기반으로 한 새로운 형태의 유기반도체 전자수용체의 새로운 화학구조의 말단기(end-group)의 도입으로 기존 유기반도체가 가지지 못한 적외선 광흡수 특성과 화학적 안정성 증가를 목적으로 한다. 이러한 퀴논류 구조는 유기 반도체에 독특한 전자 흡수 특성을 제공하여 광전기화학 소자의 성능을 크게 향상시킬 것으로 기대된다.

[0019] 퀴논류 말단기의 도입으로 유기 반도체의 밴드 갭이 실리콘보다 낮아지고 흡수 스펙트럼은 확장되어 태양전지의 빛 흡수 효율이 더욱 향상된다. 또한, 퀴논류 구조의 높은 전기음성도는 전자 전달 성능을 개선하여 전하 운반체의 이동 속도를 높이고, 따라서 태양전지 및 광검출기의 성능과 효율을 향상시킬 것으로 예상된다.

[0020] 퀴논류 말단기의 사용으로 유기 태양전지의 광전 변환 효율이 현저하게 향상되며, 동시에 제조 비용이 감소된다. 광검출기에 있어서도 이러한 말단기는 근적외선 영역으로의 광민감도를 확장하여 다양한 응용 분야에서 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1a 내지 1f는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물의 합성 scheme(도 1a)과 NMR 분석 결과(도 1b 내지 1f)이다.

도 2a 내지 2c는 실시예 1-1 및 1-2에서 제조된 I-QC 및 I-QC4F 유기반도체 화합물의 합성 scheme(도 2a)과 NMR 분석 결과(도 2b 및 2c)이다.

도 3a 내지 3c는 실시예 2-1 및 2-2에서 제조된 IT-QC 및 IT-QC4F 유기반도체 화합물의 합성 scheme(도 3a)과 NMR 분석 결과(도 3b 및 3c)이다.

도 4a 내지 4c는 실시예 3-1 및 3-2에서 제조된 FC-QC 및 FC-QC4F 유기반도체 화합물의 합성 scheme(도 4a)과 NMR 분석 결과(도 4b 및 4c)이다.

도 5a 내지 5c는 실시예 1-1, 1-2(도 5a), 실시예 2-1, 2-2(도 5b), 및 실시예 3-1, 3-2(도 5c)에서 제조된 유기반도체 화합물을 각각 클로로포름 용액과 박막으로 제조하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼 측정 및 Tauc plot 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 6a 내지 6c는 실시예 1-1, 1-2(도 5a), 실시예 2-1, 2-2(도 5b), 및 실시예 3-1, 3-2(도 5c)에서 제조된 유기반도체 화합물의 순환 전압 전류 측정 (cyclic voltammetry, CV) 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

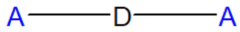
[0022] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0024] 본 발명에서는 전자 공여부(electron-donating unit, D) 및 전자 수용부(electron-accepting unit, A)를 포함하되, 상기 전자 수용부(A)는 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물인 것을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물을 제공한다. 본 발명은 퀴논류 구조를 기반으로 한 새로운 형태의 유기반도체 전자수

용체에 새로운 화학구조의 말단기(end-group)를 도입하여 기존 유기반도체가 가지지 못한 근적외선 광흡수 특성과 화학적 안정성 증가가 가능하다.

[0025] 상기 유기반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 화학식 1에서, D는 전자 공여부 화합물이고, A는 상기 전자 공여부의 말단 그룹(end group)으로서 전자 수용부 화합물이다. 이에, 퀴논류 end group의 도입으로 유기 반도체의 밴드 갭이 실리콘보다 낮아지고 흡수 스펙트럼은 확장되어 태양전지의 빛 흡수 효율이 더욱 향상될 수 있다.

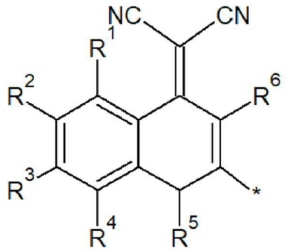
[0029] 상기 전자 수용부(A)는 전자를 강하게 끌어당길 수 있는 말단 그룹(end group) 역할이 가능한 퀴논류 구조로 설계되며, 구체적으로, 모노퀴논 구조의 디시아노메틸렌 화합물일 수 있다. 이에, 인접하는 전자공여부간 강한 수소 결합을 유발하여 백본의 높은 평면성을 유지하고 효과적으로 밴드갭을 줄일 수 있다.

[0030] 일반적으로 방향족 화합물의 2개 또는 4개의 [-CH=]가 [-CO-]로 치환된 구조를 퀴논 구조라고 칭하며, 본 명세서에서 1개의 [-CH=]가 [-CO-]로 치환된 구조를 모노퀴논 구조라고 칭한다.

[0031] 상기 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 퀴논계 화합물은 말로노니트릴(malononitrile)이 치환된 벤조퀴논 화합물, 나프토퀴논 화합물 및 안트라퀴논 화합물 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 이러한 퀴논류 구조는 유기 반도체에 독특한 전자 흡수 특성을 제공하여 광전기화학 소자의 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0032] 상기 전자 수용부(A)는 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0033] [화학식 1-1]



[0034]

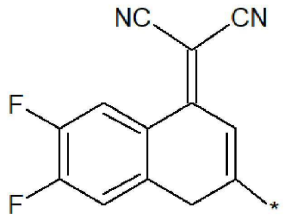
[0035] (*는 전자 공여부(D)와의 연결부)

[0036] 화학식 1-1에서 R^1 내지 R^6는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기, 트리플루오로메틸기, 하이드록시기, 카복실레이트기, 메틸기, 메톡시기, 페닐기, 나프탈렌기, 티오펜기, 푸란기, 셀레노펜기 및 헤테로고리기 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0037] 상기 R^1, R^4, R^5 및 R^6는 수소이고, R^2 및 R^3는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기, 트리플루오로메틸기, 하이드록시기, 카복실레이트기, 메틸기, 메톡시기, 페닐기, 나프탈렌기, 티오펜기, 푸란기, 셀레노펜기 및 헤테로고리기 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고, 예를 들어 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로겐기일 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

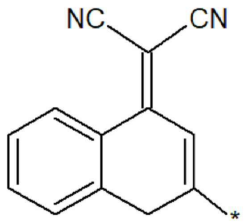
[0038] 일 예로, 상기 전자 수용부(A)는 화학식 1-2 또는 1-3로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0039] [화학식 1-2]



[0040]

[0041] [화학식 1-3]



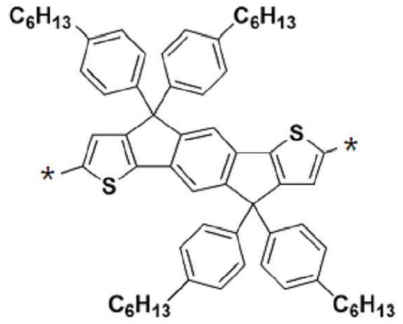
[0042]

[0043] 상기 전자 공여부(electron-donating unit, D)는 평면성 및 용해도가 우수한 전자 주개 특성을 지닌 유도체들로서, 인다세노디티오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노티오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디티오펜(CPDT, cyclopentaditiophene), 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)에서 선택되는 적어도 1종의 전자공여체(donor)일 수 있다. 이에, 우수한 평면성과 낮은 입체장애 효과로 인하여 분자간 쌓임 현상의 증가와 전자 이동 향상을 위한 효과적인 결정성을 형성할 수 있다.

[0044] 구체적으로, 상기 전자 공여부(D)는 R^{7} 내지 R^{10}으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노디티오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노티오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디티오펜(CPDT, cyclopentaditiophene), 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자공여체(donor)이고, 상기 R^{7} 내지 R^{10}은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않는다.

[0045] 일 예로, 상기 전자 공여부(D)는 하기 화학식 2-1 내지 2-3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

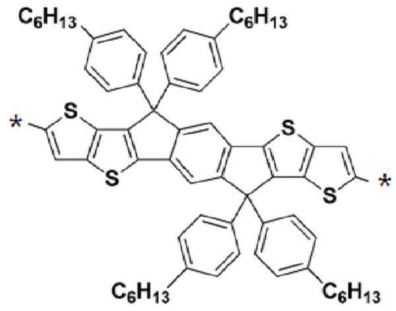
[0046] [화학식 2-1]



IDT

[0047]

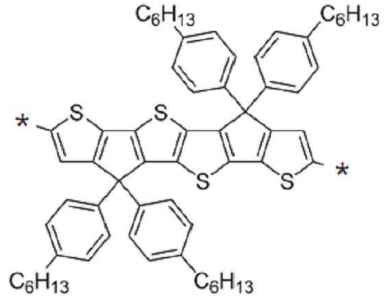
[0048] [화학식 2-2]



IDTT

[0049]

[0050] [화학식 2-3]



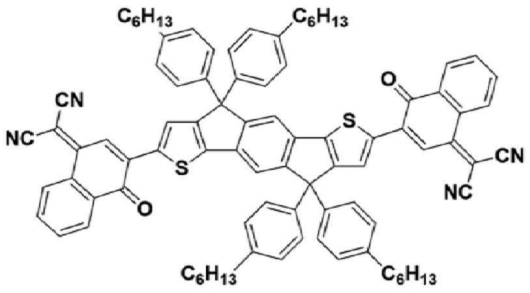
FCPDT

[0051]

[0052] (*는 전자 수용부(A)와의 연결부)

[0053] 상기 전자 공여부(D) 및 전자 수용부(A)를 포함하는 전자 받개용 유기반도체 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

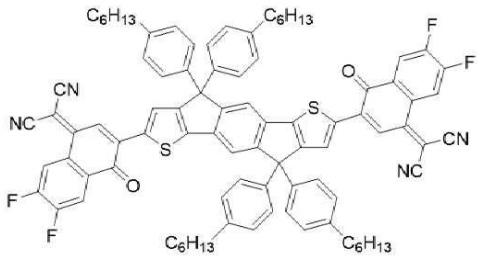
[0054] [화학식 3-1]



I-QC

[0055]

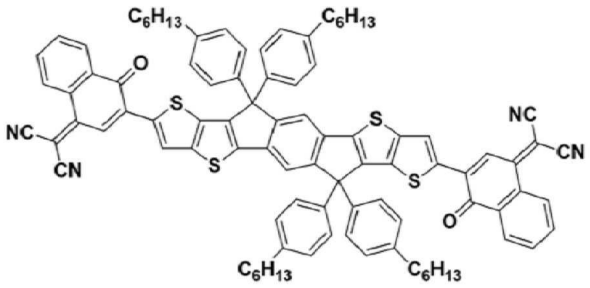
[0056] [화학식 3-2]



I-QC4F

[0057]

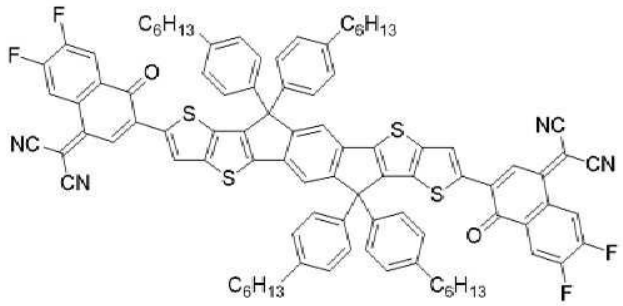
[0058] [화학식 3-3]



IT-QC

[0059]

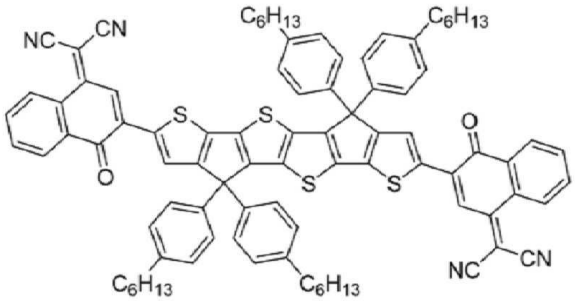
[0060] [화학식 3-4]



IT-QC4F

[0061]

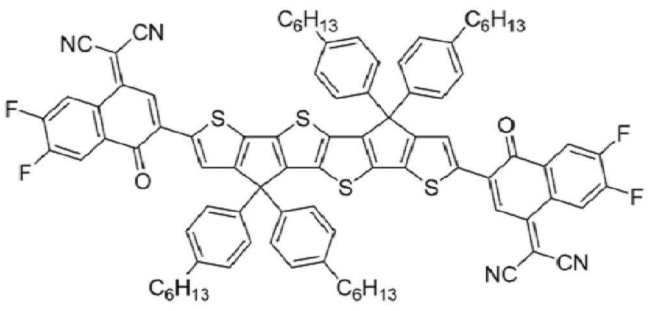
[0062] [화학식 3-5]



FC-QC

[0063]

[0064] [화학식 3-6]



FC-QC4F

[0065]

[0066] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자 및 유연전자소자를 제공한다. 유기전자소자 또는 유연전자소자로는, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태

양전지의 전하 수송층, 유기 발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0067] 아울러, 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 전자 받개용 유기반도체 화합물을 전자 받개(acceptor)로 포함하는 광활성층(active layer)을 구비한 유기태양전지를 제공한다.

[0068] 일 예로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 개발된 단분자를 2성분으로 활용하거나 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 단분자 조합에 개발된 단분자를 추가하여 3성분으로 활용하여 유기용매에 녹여 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

[0069] 상기 단계 2)의 광활성층은 상기 화학식 3-1 내지 3-6으로 표시되는 단분자와 상용 또는 문헌에 보고된 PBDB-T(CAS NO: 1415929-08-4), PM6(CAS NO: 1802013-83-7), BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1), IDIC(CAS: 1883441-92-6), ITIC-4F(CAS: 2097998-59-7), Y6(CAS: 2304444-49-1) 등 다양한 고분자 및 비풀러렌 유도체들과 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되지 않는다.

[0071] 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0072] **제조예 - 수용체 합성**

[0073] **[QC 합성]**

[0074] 1. 무수 디클로로메탄(30ml)에 용해된 2-브로모나프탈렌-1,4-디온(2g, 8.4mmol) 및 말로노니트릴(0.56g, 8.4mmol)의 용액에 사염화티타늄(0.92ml, 8.4mmol)을 0° C, 질소분위기에서 첨가했다. 혼합물을 0° C에서 0.5시간 동안 교반한 후, 무수 피리딘(0.34ml, 4.2mmol)을 첨가하여 다시 혼합물을 0℃에서 0.5시간 동안 교반했다.

[0075] 2. 정제수(30ml)을 첨가하고 혼합물을 디클로로메탄(2×30ml)으로 추출했다.

[0076] 3. 유기상을 무수 황산나트륨으로 건조하고 여과했다.

[0077] 4. 여액에서 용매를 제거한 후, 반응 혼합물을 용리액으로 헥산/에틸 아세테이트(10:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체를 생성했다(360 mg, 15%).

[0078] **[Compound 1 합성]**

[0079] 1. 질소 분위기 하에서 Furan 40mL에 용해된 1,2-디브로모-4,5-디플루오로벤젠(5g, 18.39mmol)의 교반 용액에 노말-뷰틸리튬 (헥산 중 1.6M) 12ml를 -78℃에서 천천히 첨가했다. 용액을 -78℃에서 1.5시간 동안 교반했다.

[0080] 2. 정제수(20 mL)를 반응 혼합물에 첨가하고 실온이 되도록 방치한 후, 반응 혼합물을 디클로로메탄(2X30cm)으로 추출하고, 황산나트륨으로 건조시켰다.

[0081] 3. 여액에서 용매를 제거한 후, 반응 혼합물을 용리액으로 헥산/에틸 아세테이트(10:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 오일을 얻었다(3.2g, 97%).

[0082] **[Compound 2 합성]**

[0083] 1. 무수 디클로로메탄 (30 mL)에 용해된 compound 1(2 g, 11.1 mmol)이 있는 교반 용액에 희석된 $BF_3 \cdot Et_2O$(1.37 mL, 11.1mmol)를 천천히 첨가하고 0 ℃에서 1시간 동안 교반했다.

[0084] 2. 출발 물질이 모두 소모된 후, 용액을 정제수(40 mL)로 세척하고 황산나트륨으로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거했다.

[0085] 3. 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(헥산/에틸 아세테이트= 10:1)로 정제하여 compound 2를 얻었다(1.9 g, 95%).

[0086] **[Compound 3 합성]**

[0087] 1. 아세트산(20 mL) 및 정제수(40 mL)에 녹인 NBS(7.9 g, 44.4 mmol)를 격렬하게 교반하고 있는 반응용액에 아세트산(20 mL)에 녹인 compound 2(2 g, 11.1 mmol)의 혼합물을 45℃에서 20분 동안 천천히 첨가했다. 투명한 용액이 천천히 주황색으로 변하고 노란색 침전물이 생성되었다. 출발 물질의 완전히 소비될 때까지 (1시간) 45℃에서 계속 교반했다.

[0088] 2. 그 다음, 추가로 40 mL의 정제수를 첨가하고 반응 혼합물을 0 ℃로 냉각시켰다.

[0089] 3. 노란색 침전물을 여과하고 차가운 정제수로 2회 세척한 후 감압 하에 건조하여 노란색 고체 (2.97g, 98%) compound 3을 얻었다.

[0090] **[QC-2F 합성]**

[0091] 1. 무수 디클로로메탄(30ml)에 용해된 compound 3(2.3g, 8.4mmol) 및 말로노니트릴(0.56g, 8.4mmol) 용액에 사염화티타늄(0.92ml, 8.4mmol)을 0℃에서 질소분위기 하에 천천히 첨가했다. 혼합물을 0℃에서 0.5시간 동안 교반한 후, 무수 피리딘(0.34ml, 4.2mmol)을 질소 하에 0℃에서 첨가하고 0℃에서 0.5시간 동안 교반했다.

[0092] 2. 정제수(30ml)을 첨가하고 혼합물을 디클로로메탄(2×30ml)으로 추출했다.

[0093] 3. 유기상을 무수 황산나트륨으로 건조하고 여과했다.

[0094] 4. 반응 혼합물에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 용리액 헥산/에틸 아세테이트(10:1)를 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 노란색 고체를 얻었다(431mg, 16%).

[0096] **실시예 - 유기반도체 화합물 합성**

[0097] **(실시예 1-1) - [I-QC 합성]**

[0098] 1. IDT(351mg, 0.28mmol), QC(203mg, 0.71mmol), $Pd(PPh_3)_4$(33mg, 10mol%) 및 무수 톨루엔(15mL)의 혼합물을 건조되고 질소가 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(25mL)에 첨가했다. 반응물을 12시간 동안 90℃로 가열했다.

[0099] 2. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0100] 3. 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/디클로로메탄, 4:1)로 정제하여 녹색 고체 생성물을 얻었다(300 mg, 80%).

[0101] **(실시예 1-2) - [I-QC4F 합성]**

[0102] 1. IDT(333mg, 0.27mmol), QC-2F(217mg, 0.67mmol), $Pd(PPh_3)_4$(31mg, 10mol%) 및 무수 톨루엔(15mL)의 혼합물을 건조되고 질소가 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(25mL)에 첨가했다. 반응물을 12시간 동안 90℃로 가열했다.

[0103] 2. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 혼합물을 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0104] 3. 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/디클로로메탄, 4:1)로 정제하여 녹색 고체 생성물을 얻었다(300 mg, 80%).

[0105] **(실시예 2-1) - [IT-QC 합성]**

[0106] IDTT(471mg, 0.35mmol), QC(249mg, 0.87mmol), $Pd(PPh_3)_4$(60mg, 15mol%) 및 건조 톨루엔(15mL)의 혼합물을 건조되고 질소가 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(25mL)에 첨가했다. 반응물을 12시간 동안 90℃로 가열했다.

[0107] 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 혼합물을 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0108] 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/디클로로메탄, 4:1)로 정제하여 생성물을 녹색 고체로 얻었다(300 mg, 60%).

[0109] **(실시예 2-2) - [IT-QC4F 합성]**

[0110] IDTT(448mg, 0.33mmol), QC-2F(267mg, 0.83mmol), $Pd(PPh_3)_4$(57mg, 15mol%) 및 건조 톨루엔(15mL)의 혼합물을 건조되고 질소가 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(25mL)에 첨가했다. 반응물을 12시간 동안 92℃로 가열했다.

[0111] 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0112] 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/디클로로메탄, 4:1)로 정제하여 녹색 고체 생성물을 얻었다(300 mg, 60%).

[0113] **(실시예 3-1) - [FC-QC 합성]**

[0114] 1. FCPDT(450mg, 0.35mmol), QC(240mg, 0.85mmol), $Pd(PPh_3)_4$(71mg) 및 무수 톨루엔(20mL)의 혼합물을 건조되고 질소로 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(50mL)기에 첨가했다. 혼합물을 12시간 동안 110℃로 가열했다.

[0115] 2. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0116] 3. 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/에틸 아세테이트, 10:1)로 정제하여 생성물을 녹색 고체로 얻었다(320 mg, 67%).

[0117] **(실시예 3-2) - [FC-QC4F 합성]**

[0118] 1. FCPDT(450mg, 0.35mmol), QC-2F(272mg, 0.85mmol), $Pd(PPh_3)_4$(71mg) 및 무수 톨루엔(20mL)의 혼합물을 건조되고 질소가 채워진 1구 둥근 바닥 플라스크(50mL)에 첨가했다. 반응물을 12시간 동안 110℃로 가열했다.

[0119] 2. 반응 혼합물을 실온으로 식힌 후 정제수를 첨가하고 디클로로메탄으로(50 ml x 3) 추출했다. 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고 진공에서 농축시켰다.

[0120] 3. 반응 혼합물을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(n-헥산/에틸 아세테이트, 10:1)로 정제하여 녹색 고체 생성물을 얻었다(337 mg, 70%).

[0122] **실험예**

[0123] **(실험예 1) - 광학적 및 전기화학적 특성 평가**

[0124] 실시예 1-1, 1-2, 실시예 2-1, 2-2, 및 실시예 3-1, 3-2에서 제조된 I-QC, I-QC4F, IT-QC, IT-QC4F, FC-QC 및 FC-QC4F 유기반도체 화합물을 각각 클로로포름 용액과 박막으로 형성하였다. UV-Vis 분광광도계를 사용하여 각 용액과 박막의 자외선 및 가시광 범위에서의 흡수 스펙트럼 측정 및 Tauc plot 분석결과를 도 5a 내지 5c에 나타내었고, 흡광 특성을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0125]

샘플	uv-vis solution λmax(nm)	uv-vis film λmax(nm)	HOMO	LUMO	밴드갭
I-QC	782nm	803nm	-5.87	-4.53	1.34eV
I-QC4F	816nm	848nm	-5.61	-4.32	1.29eV
IT-QC	819nm	850nm	-5.63	-4.39	1.24eV
IT-QC4F	861nm	902nm	-5.66	-4.49	1.17eV
FC-QC	942nm	991nm	-5.32	-4.19	1.05eV
FC-QC4F	991nm	1042nm	-5.34	-4.19	0.96eV

[0126] 표 1 및 도 5a 내지 5c를 참조하면, 실시예에서 제조된 유기반도체 화합물은 신규한 퀴논류의 말단기를 도입함으로써 높은 말리켄 전기음성도를 나타내어 기존 무기물 반도체인 실리콘의 밴드갭보다 작은 1.3 eV 미만의 저밴드갭 특성을 갖는 것을 확인하였고, 근적외선 파장대역 활용이 가능함을 확인하였다.

[0128] **(실험예 2) - 순환전압전류 측정(cyclic voltammetry, CV) 평가**

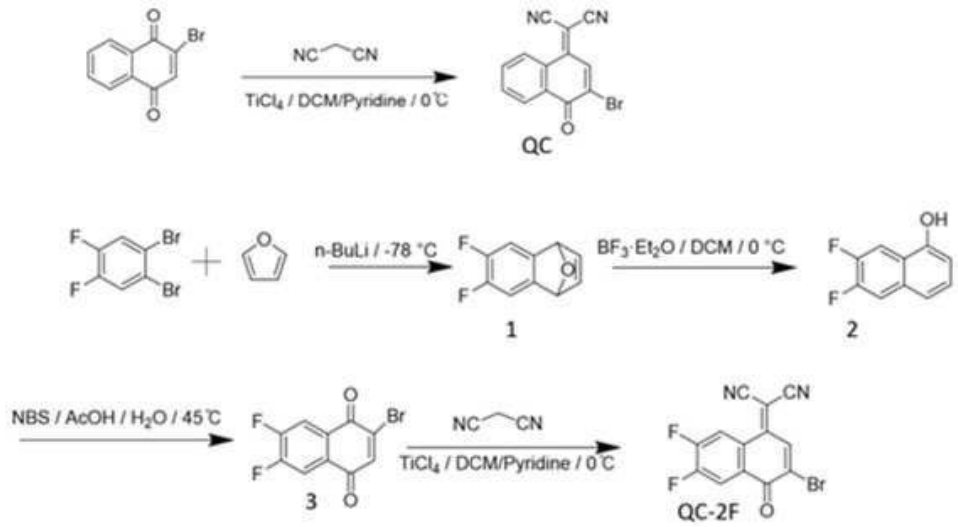
[0129] 실시예 1-1, 1-2, 실시예 2-1, 2-2, 및 실시예 3-1, 3-2에서 제조된 I-QC, I-QC4F, IT-QC, IT-QC4F, FC-QC 및 FC-QC4F 유기반도체 화합물의 순환전압전류를 측정하였고 그 결과를 도 6a 내지 6c에 나타내었다.

[0130] 도 6a 내지 6c를 참조하면 실시예에서 합성된 유기반도체 화합물에서 기존 보고된 근적외선 감응형 유기반도체의 낮은 전기화학적 안정성이 개선되는 것을 확인하였다.

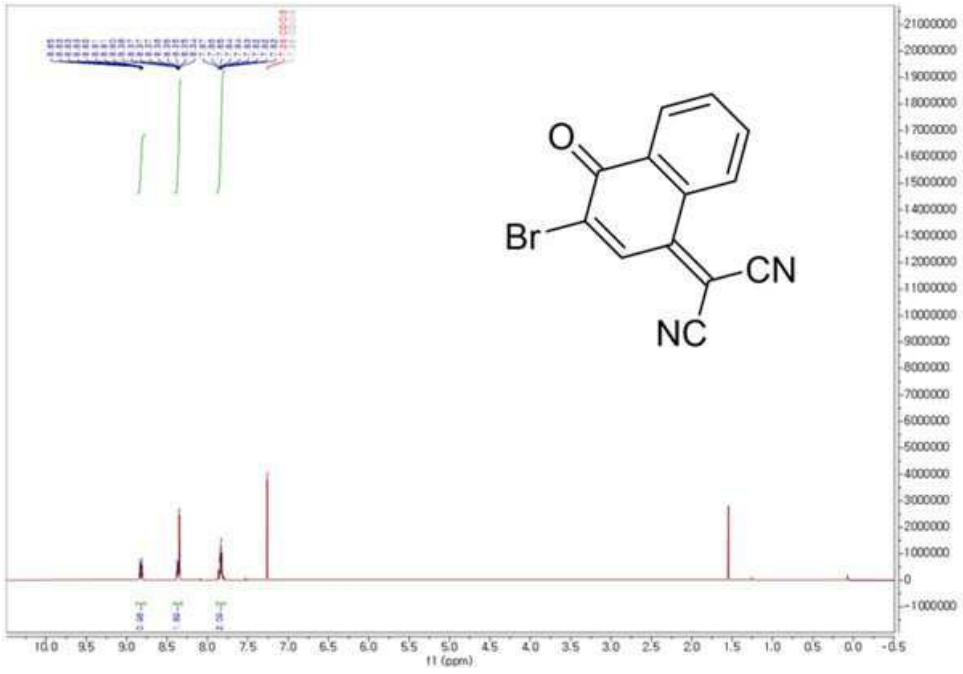
[0131] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

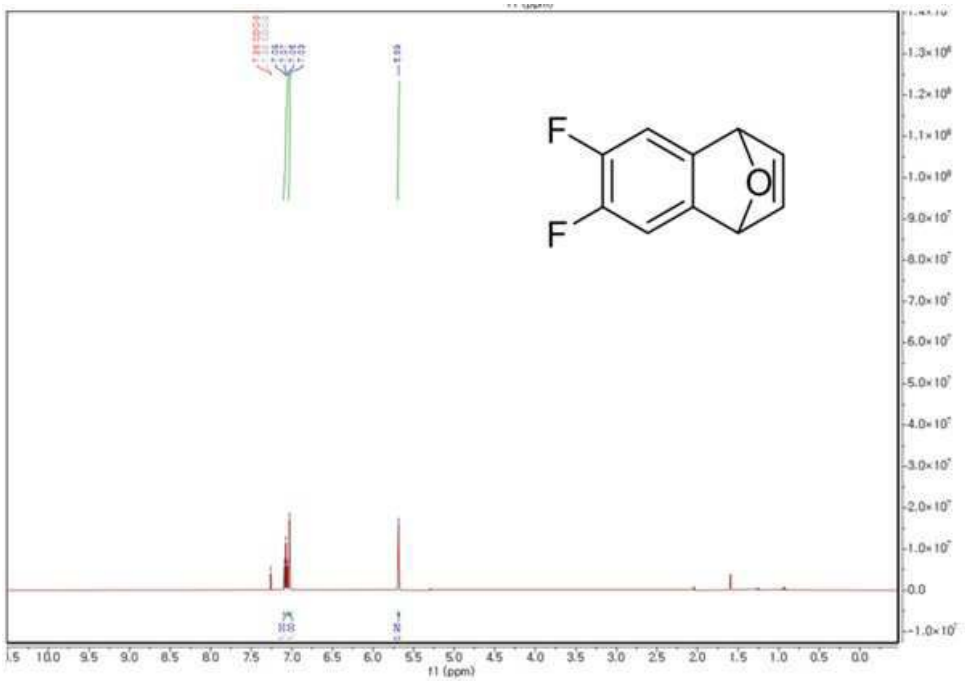
도면1a



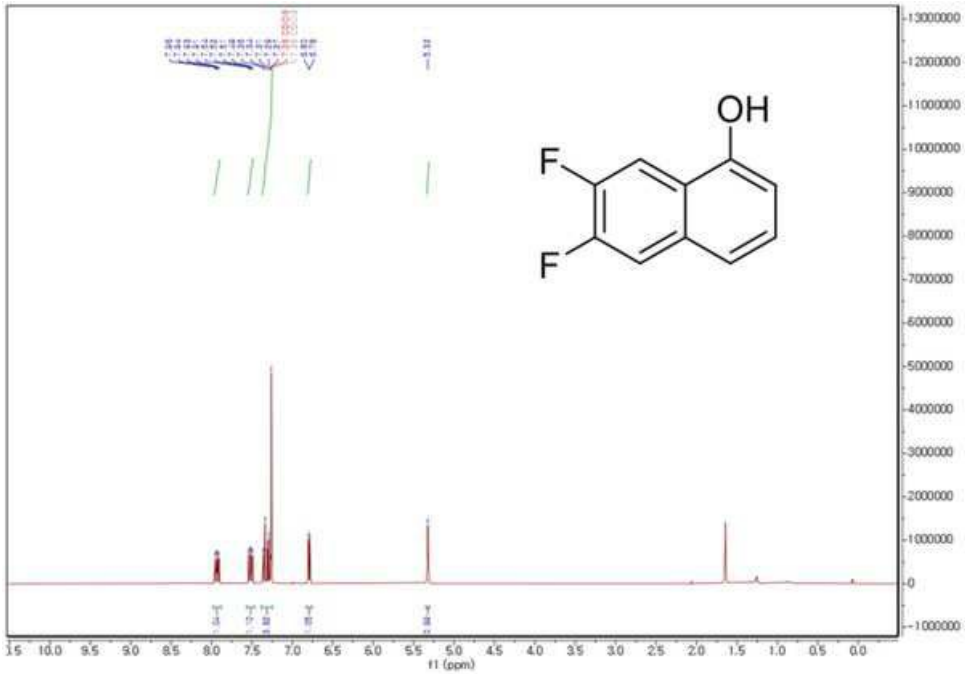
도면1b



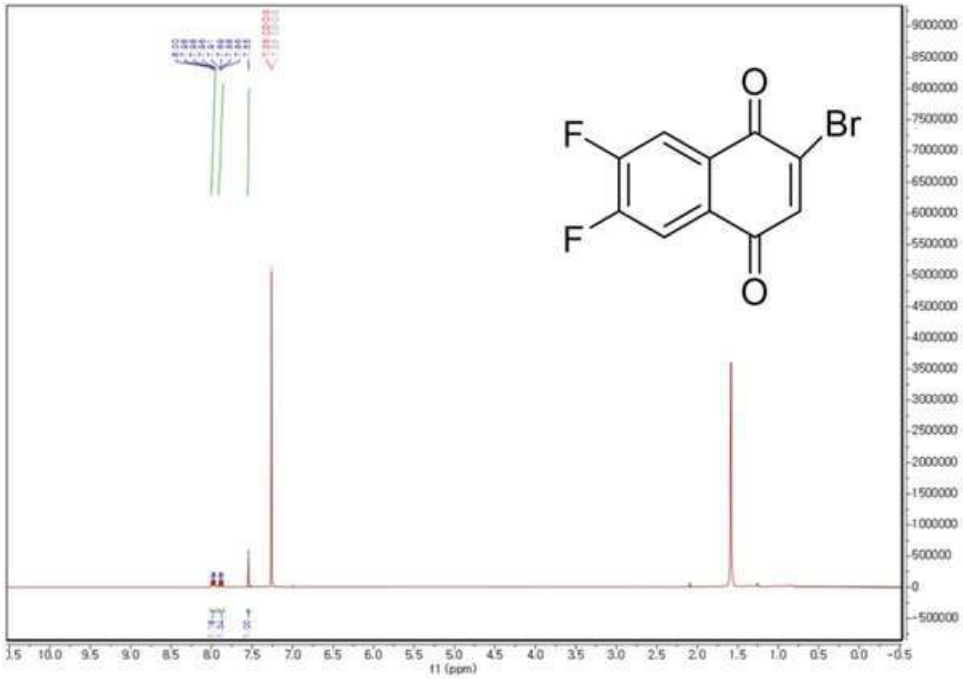
도면1c



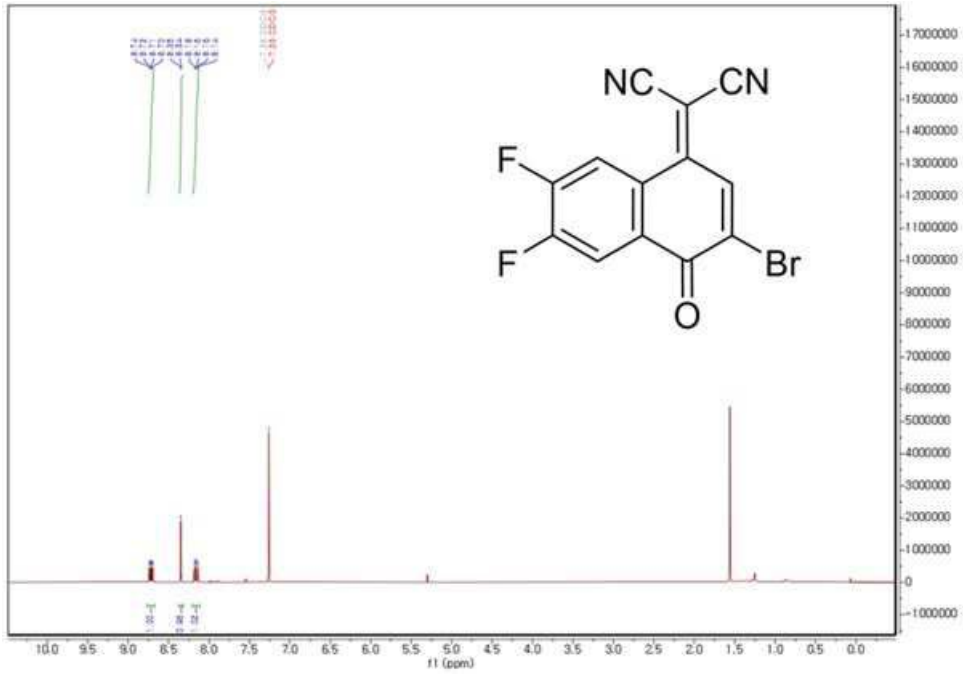
도면1d



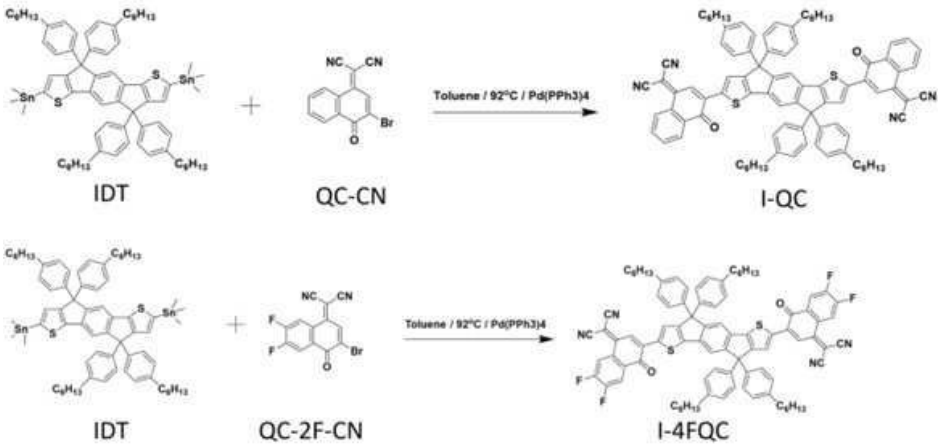
도면1e



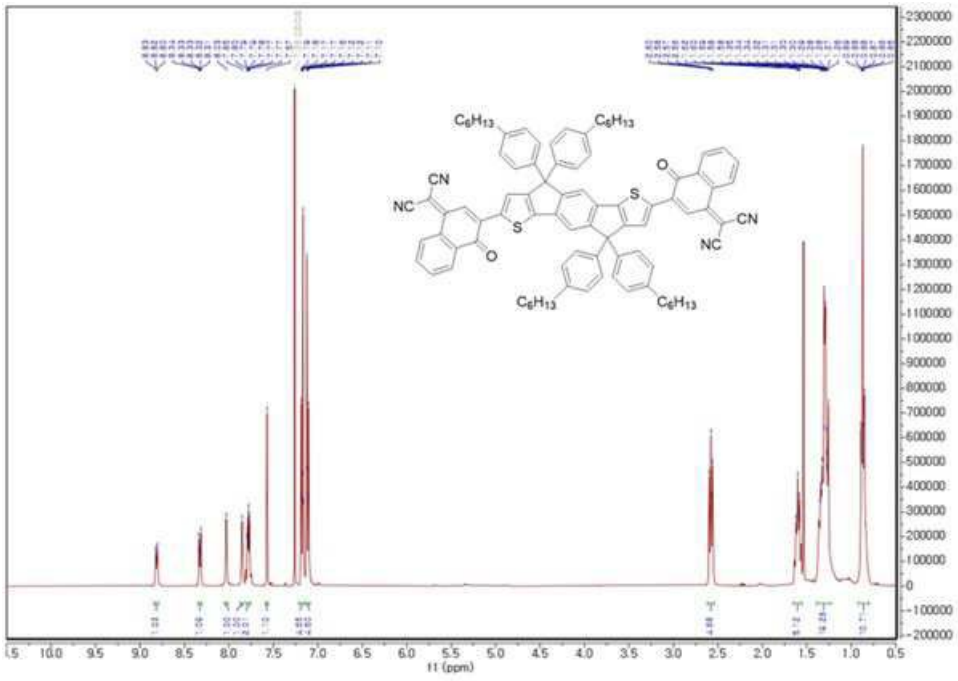
도면1f



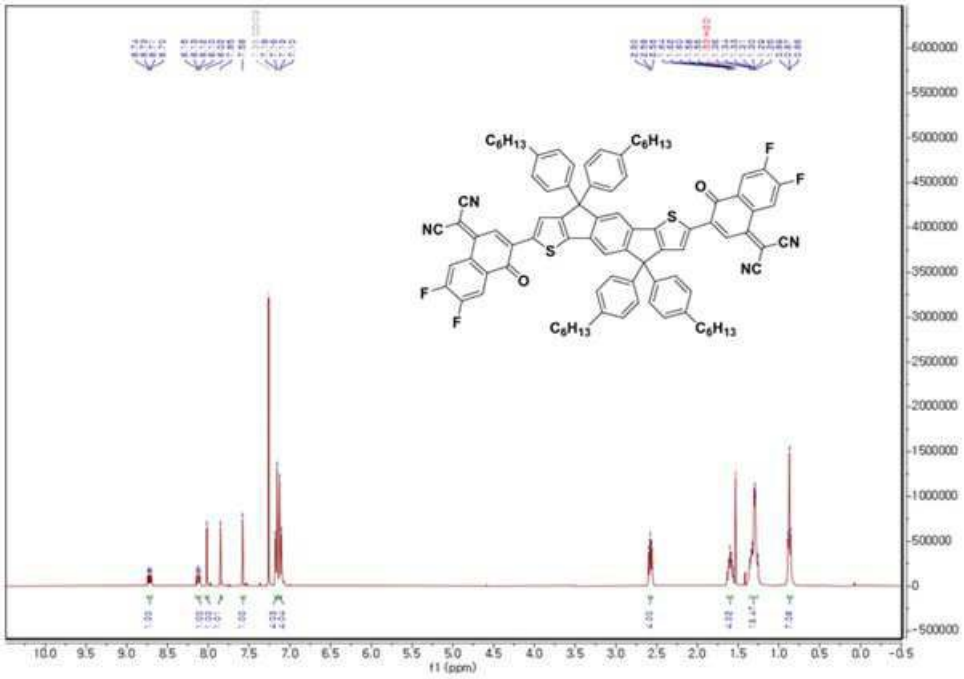
도면2a


Toluene / 92°C / Pd(PPh3)4
IDT
QC-CN
I-QC
Toluene / 92°C / Pd(PPh3)4
IDT
QC-2F-CN
I-4FQC

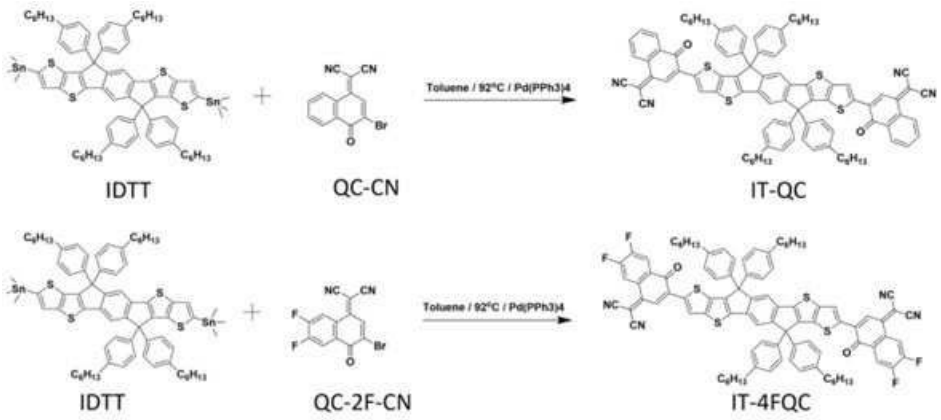
도면2b


f1 (ppm)

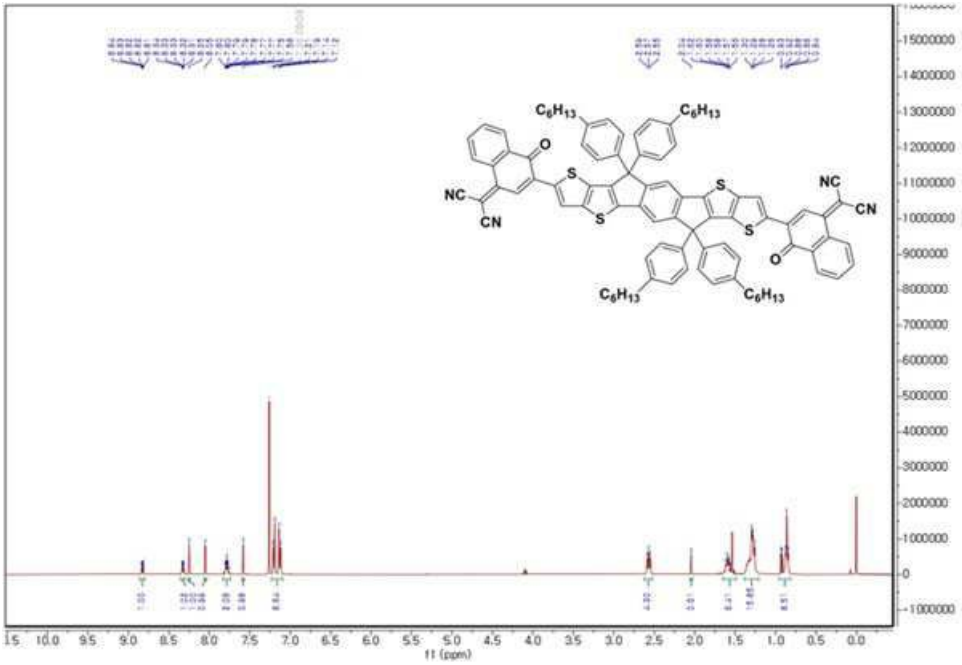
도면2c


f1 (ppm)

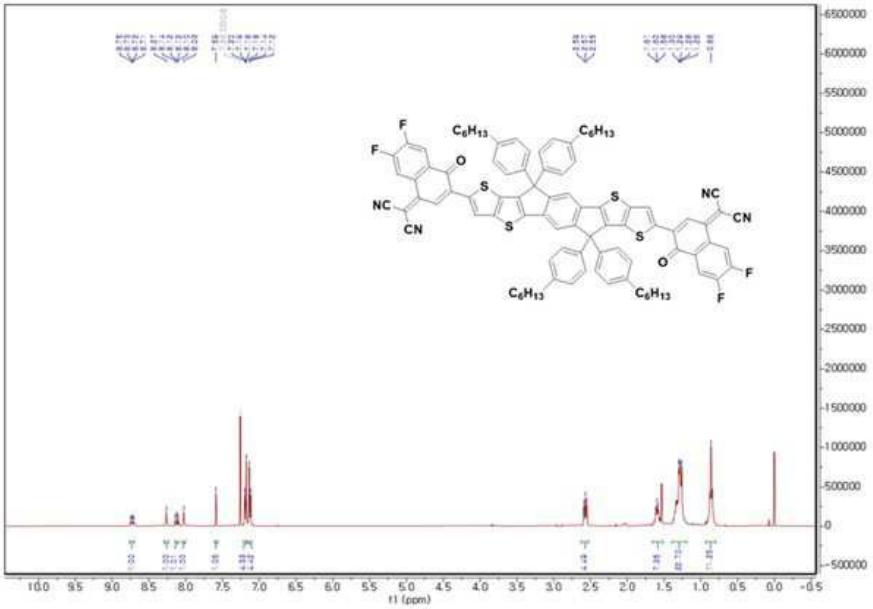
도면3a


IDTT
QC-CN
Toluene / 92°C / Pd(PPh3)4
IT-QC
IDTT
QC-2F-CN
Toluene / 92°C / Pd(PPh3)4
IT-4FQC

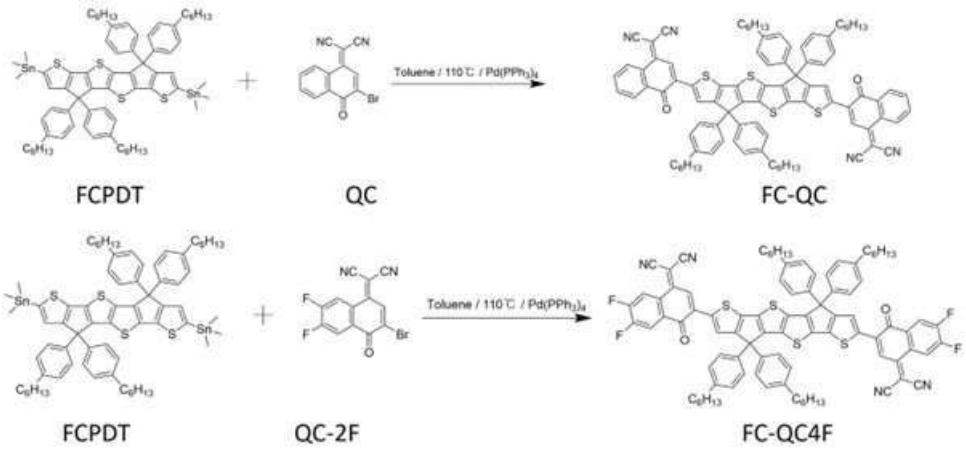
도면3b


C6H13
C6H13
O
S
S
S
S
NC
CN
NC
CN
O
C6H13
C6H13
f1 (ppm)

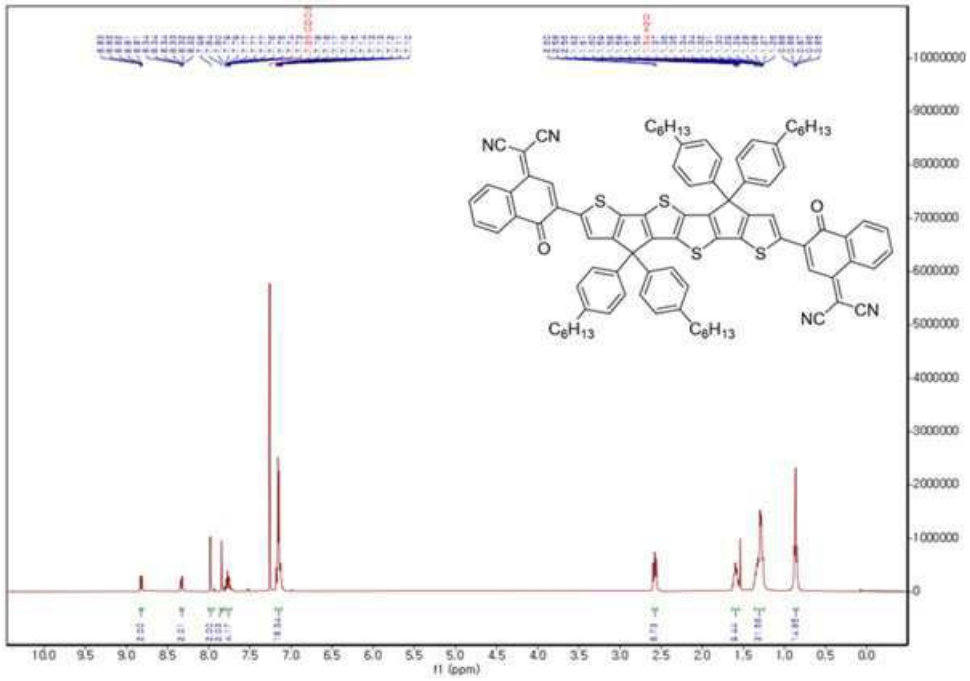
도면3c


F
F
C6H13
C6H13
O
S
S
S
S
NC
CN
NC
CN
O
F
F
C6H13
C6H13
f1 (ppm)

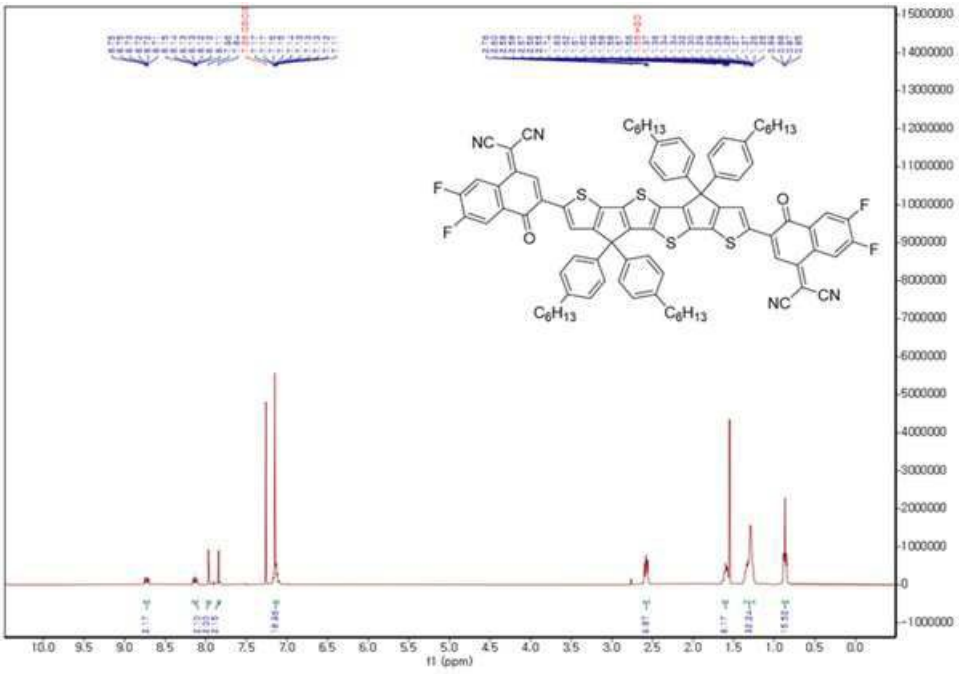
도면4a


Toluene / 110℃ / Pd(PPh3)4
FCPDT
QC
FC-QC
Toluene / 110℃ / Pd(PPh3)4
FCPDT
QC-2F
FC-QC4F

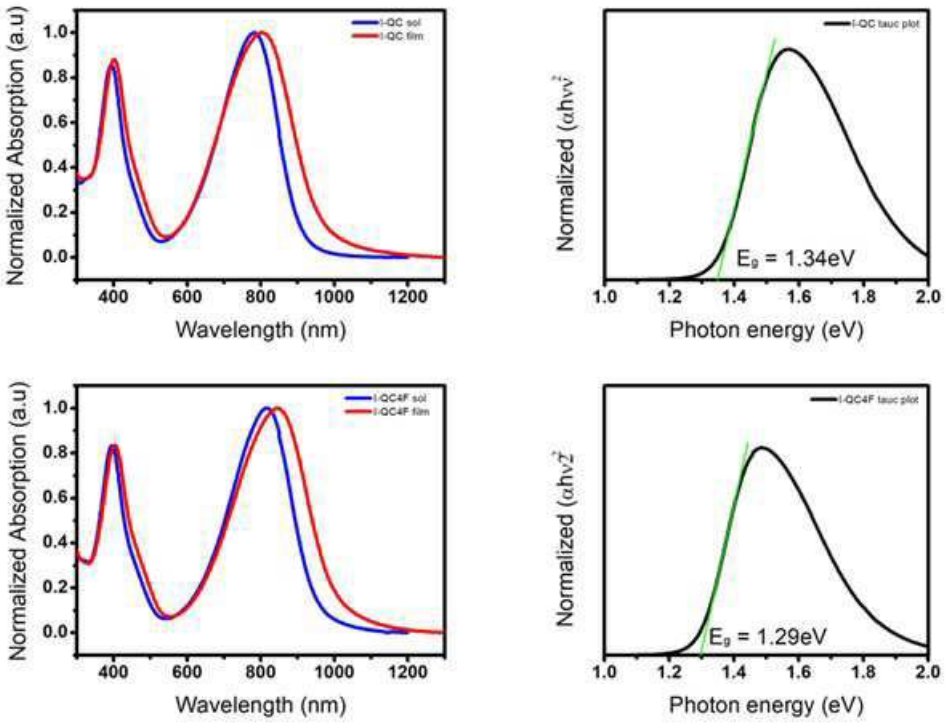
도면4b


f1 (ppm)

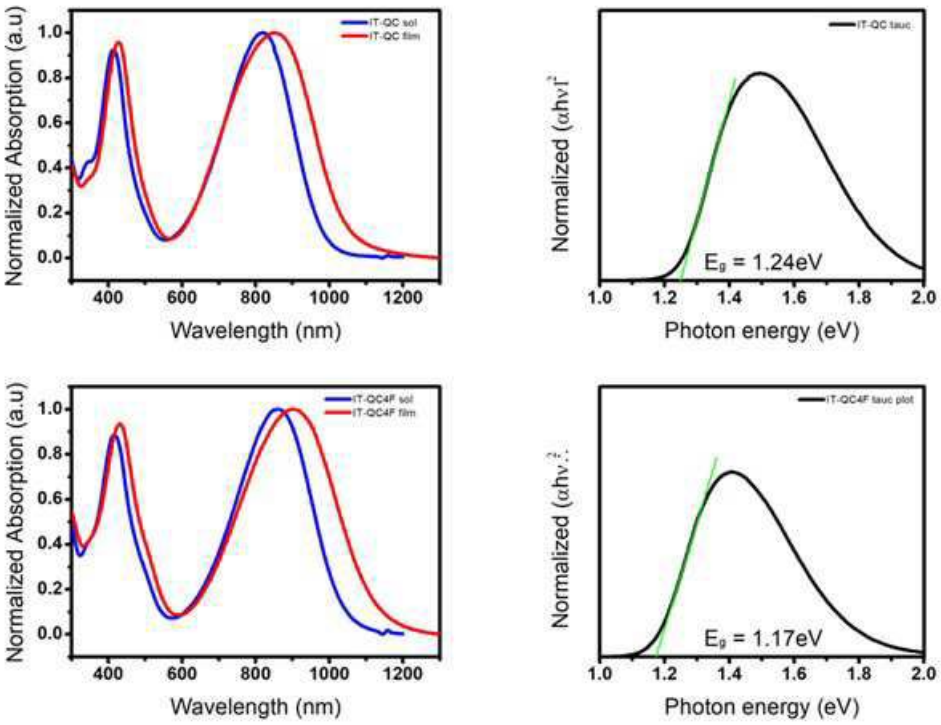
도면4c


NC
CN
F
F
O
S
S
S
S
O
F
F
NC
CN
C_6H_{13}
C_6H_{13}
C_6H_{13}
C_6H_{13}
f1 (ppm)

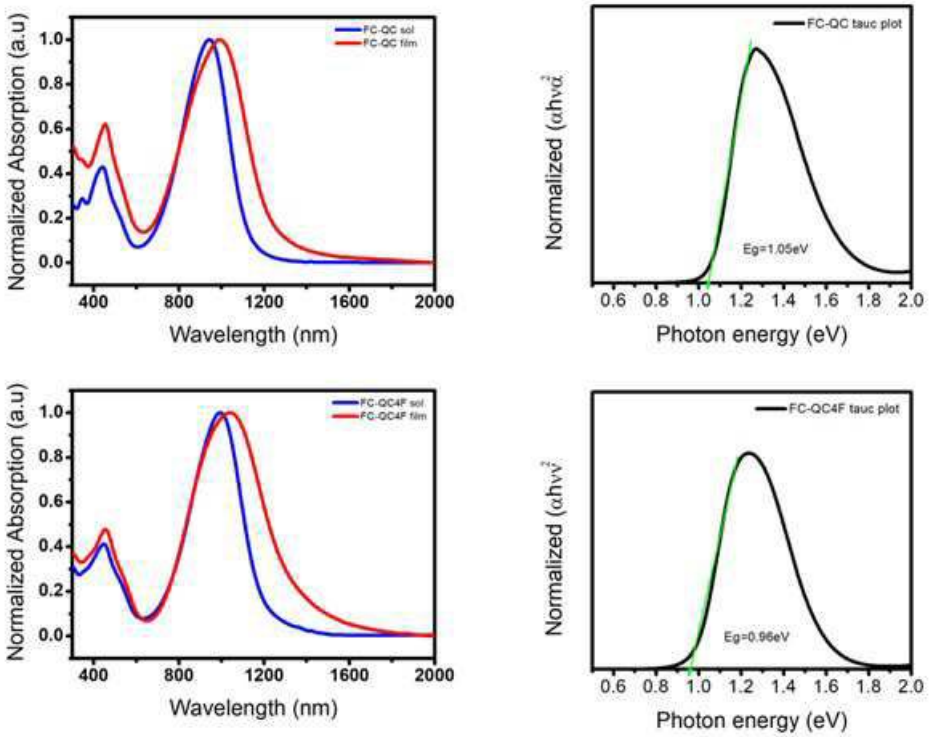
도면5a


I-QC sol
I-QC film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
I-QC tauc plot
Normalized (αhν)²
E_g = 1.34eV
Photon energy (eV)
I-QC4F sol
I-QC4F film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
I-QC4F tauc plot
Normalized (αhν)²
E_g = 1.29eV
Photon energy (eV)

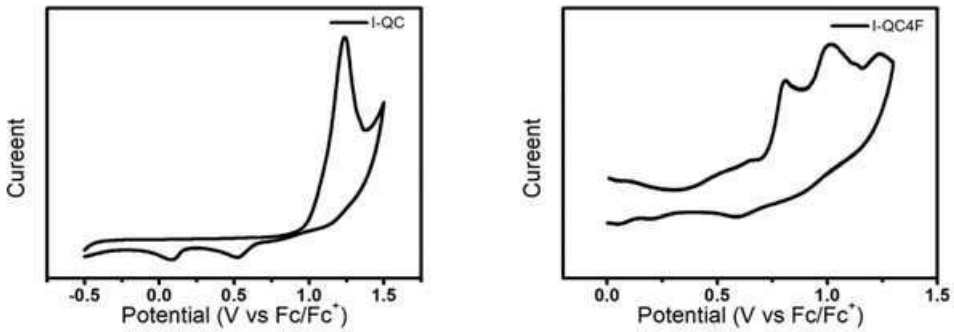
도면5b


IT-QC sol
IT-QC film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
IT-QC tauc
Eg = 1.24eV
Photon energy (eV)
IT-QC4F sol
IT-QC4F film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
IT-QC4F tauc plot
Eg = 1.17eV
Photon energy (eV)

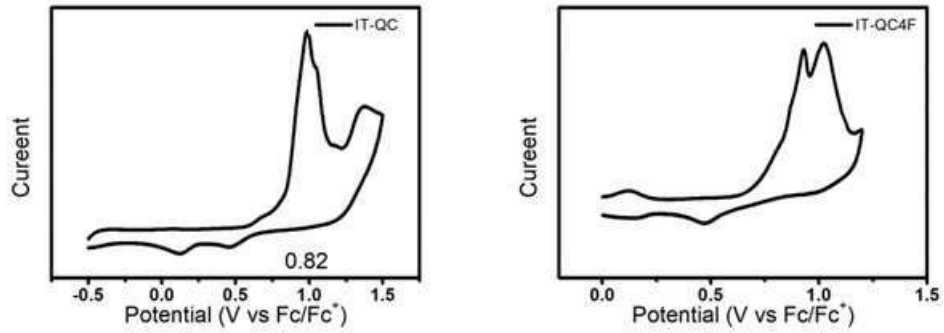
도면5c


FC-QC sol
FC-QC film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
FC-QC tauc plot
Eg=1.05eV
Photon energy (eV)
FC-QC4F sol
FC-QC4F film
Normalized Absorption (a.u)
Wavelength (nm)
FC-QC4F tauc plot
Eg=0.96eV
Photon energy (eV)

도면6a



도면6b



도면6c

