

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 1 월 29 일 (29.01.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/012456 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 471/04 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011852
- (22) 국제출원일: 2013 년 12 월 19 일 (19.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0090830 2013 년 7 월 23 일 (23.07.2013) KR
- (71) 출원인: 경상대학교산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION GYEONGSANG NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 660-701 경상남도 진주시 진주대로 501, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김윤희 (KIM, Yun Hi); 660-779 경상남도 진주시 내동로 348 번길 10 101 동 1103 호, Gyeongsangnam-do (KR). 김란 (KIM, Ran); 621-290 경상남도 김해시 변화 1 로 104 301 동 1203 호, Gyeongsangnam-do (KR). 권순기 (KWON, Soon Ki); 660-776 경상남도 진주시 내동로 348 번길 10 101 동 1103 호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 302-828 대전시 서구 한밭대로 809 10 층, Daejeon (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL ELECTRON-ACCEPTOR-DONOR-ACCEPTOR TYPE NAPHTHALENE DIIMIDE SMALL MOLECULES AND AN ORGANIC ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 신규한 전자 끌게-주게-끌게 형의 나프탈렌 다이이미드 저분자 및 이를 이용한 유기전자소자

(57) Abstract: An organic semiconductor compound of the present invention can be made into a novel naphthalene diimide derivative compound in which an electron donor compound is introduced between two naphthalene diimides. In addition, the organic semiconductor compound of the present invention, which is synthesized from the naphthalene diimide derivative and unsubstituted or substituted thiophene containing sulfur (S), exhibits a low energy band gap, and thus an organic electronic device comprising the same is highly efficient. In addition, the organic semiconductor compound of the present invention may be an organic semiconductor material in which the thermal stability and physical properties are excellent and the interaction between molecules is high, thereby exhibiting excellent electrical properties. Thus, the organic semiconductor compound of the present invention can be used for all of various organic electronic devices including an organic thin film semiconductor transistor.

(57) 요약서: 본 발명의 유기 반도체 화합물은 두 개의 나프탈렌 다이이미드 사이에 전자 주게 화합물이 도입된 신규한 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물을 제조할 수 있었다. 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 황(S)을 포함하고 있는 비치환 또는 치환된 티오펜과 합성하여 제조된 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.

WO 2015/012456 A1

명세서

발명의 명칭: 신규한 전자 끌게-주게-끌게 형의 나프탈렌 다이이미드 저분자 및 이를 이용한 유기전자소자

기술분야

- [1] 본 발명은 유기 반도체 화합물 및 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나프탈렌 다이이미드 유도체 또는 두 개의 나프탈렌 다이이미드 유도체 사이에 전자주게 치환기를 도입한 유기 반도체 화합물로 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기 반도체 물질, 특히 유기 용매에 가용성이어서 회전-코팅, 침지-코팅 및 마이크로컨택 인쇄(microcontact printing)와 같은 훨씬 덜 비싼 공정에 의해 큰 면적으로 적용될 수 있는 유기 반도체 물질은 가공하기가 더 간단하다. 게다가, 유기 물질은 보다 낮은 온도에서 증착될 수 있어서, 가용성 전자 장치용 플라스틱을 비롯한 광범위한 기판 물질을 개발할 수 있다. 따라서, 유기 물질로 제조된 박막 트랜지스터는 제조의 용이성, 기계적 가용성 및/또는 적절한 작동 온도가 중요한 고려사항인, 디스플레이 드라이버의 플라스틱 회로, 휴대용 컴퓨터, 무선 호출 수신기, 상거래용 카드의 메모리 소자 및 신원 확인 태그에 있어서의 잠재적인 핵심기술로서 간주 될 수 있다. 따라서, 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 열안정성이 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. 또한 나프탈렌 방향족 골격에 기초한 방향족 테트라카복실릭 다이이미드는 n-형 반도체로서 소오스 전극 및 드레인 전극이 반도체 위에 존재하는 상부-접촉 구성의 장치를 사용하여 $0.16\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하의 n-채널 이동도를 제공하는 것으로 입증 되었다. 따라서, 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

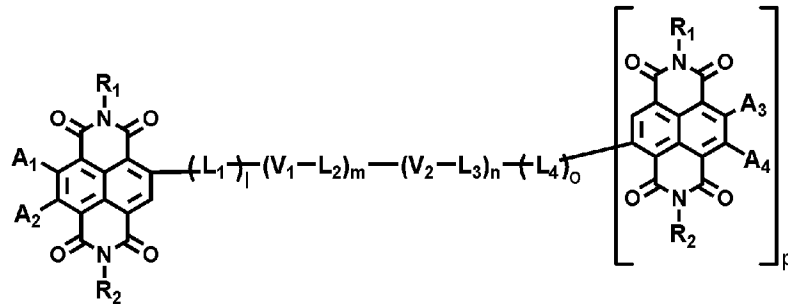
- [3] 본 발명은 용해도와 우수한 전기 특성을 가지는 유기 반도체 화합물을 제공하고자 한다.
- [4] 또한 본 발명은 본발명의 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

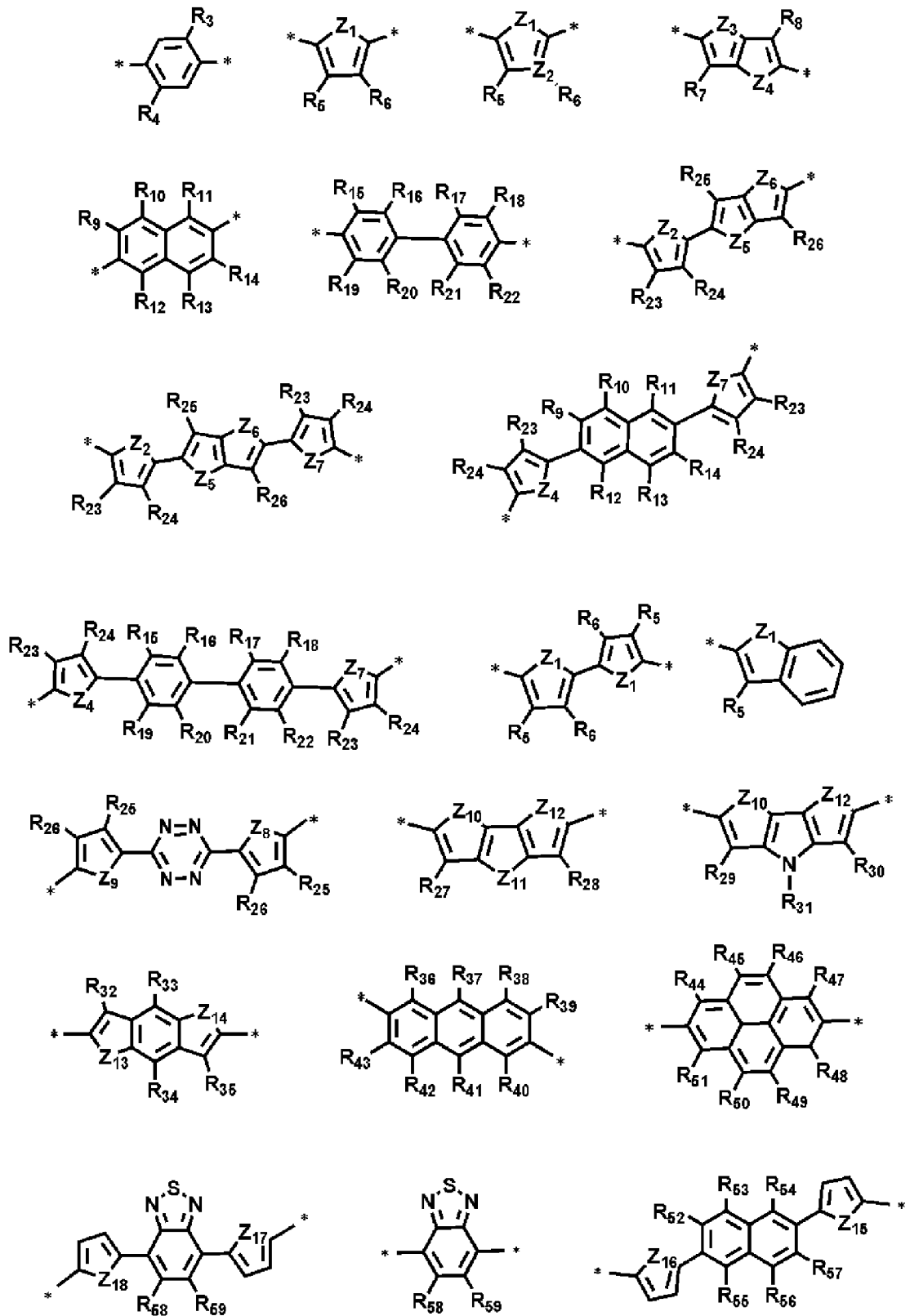
- [5] 본 발명은 나프탈렌 다이이미드 유도체 또는 두 개의 나프탈렌 다이이미드 화합물 사이에 전자 주개 치환기를 도입한 유도체 화합물로서, 이를 포함하는 유기전자소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[6] [화학식 1]

[7]



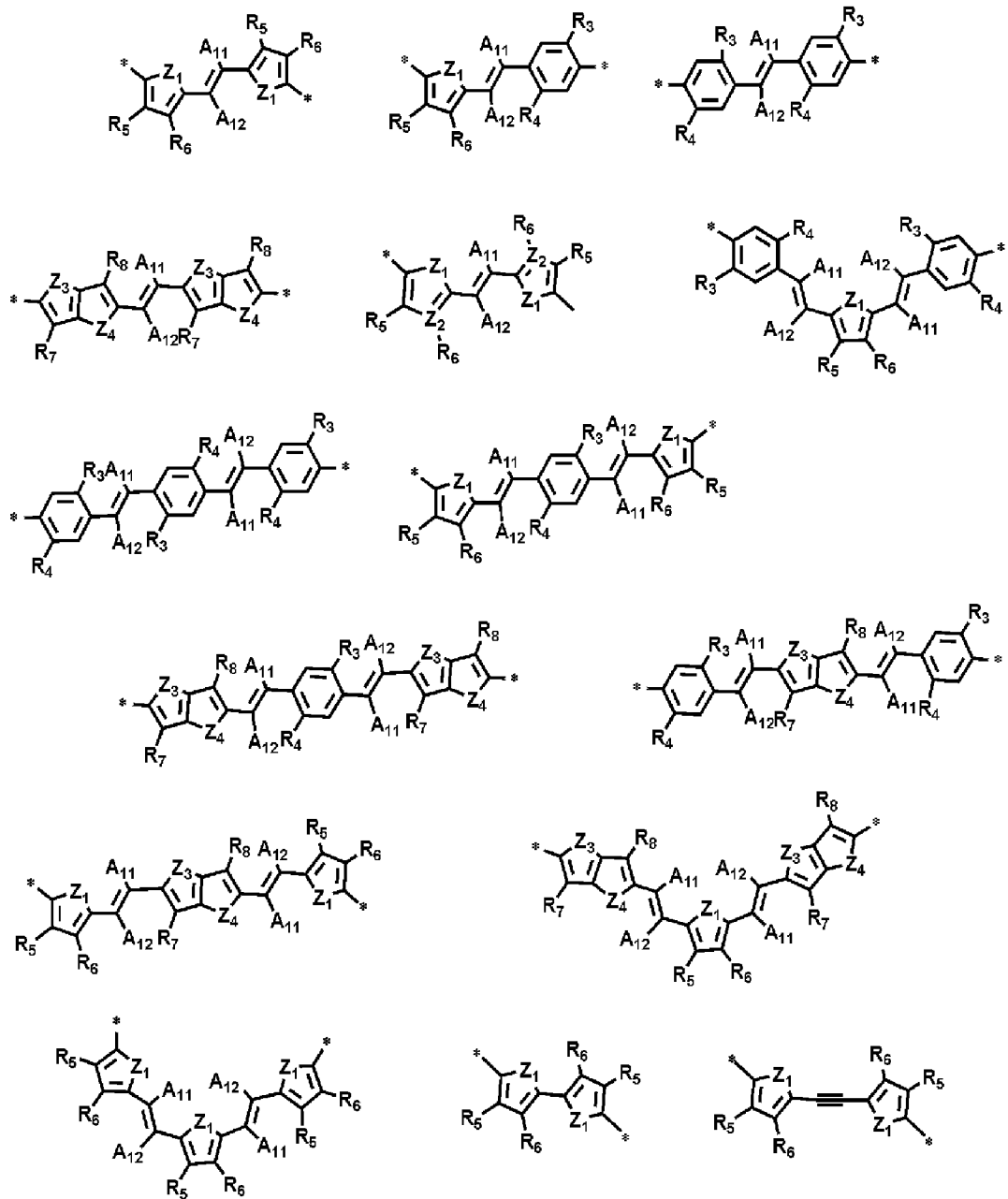
- [8] 상기 화학식 1에서,
- [9] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬, (C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알콕시 및 (C6-C30)아릴로부터 선택되며;
- [10] A_1 내지 A_4 , L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C50)알킬, 시아노 및 하기 구조에서 선택되며;
- [11]



[12] V_1 및 V_2 는 A_{11} 및 A_{12} 또는 ---^* 이며;

- [13] Z_1 내지 Z_{18} 은 서로 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR' 이며;
- [14] A_{11} 및 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소, 시아노, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시 또는 -COOR"이며;
- [15] R' 및 R'' 는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이며;
- [16] R_3 내지 R_{59} 는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C3-C50)헤테로아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C50)알킬 또는 (C1-C50)알콕시로 더 치환될 수 있으며;
- [17] l, m, n, o 및 p 는 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.]
- [18] 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 두 개의 나프탈렌 다이이미드 화합물 사이에 전자주게 치환기를 도입함으로써 신규한 n형 유기 반도체 화합물인 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물 및 이를 유기 반도체 층으로 사용하는 유기 전자 소자에 관한 것이다.
- [19] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 두 개의 나프탈렌 다이이미드 화합물 사이에 도입되는 $\text{-(L}_1\text{)}_1\text{-(V}_1\text{-L}_2\text{)}_m\text{-(V}_2\text{-L}_3\text{)}_n\text{-(L}_4\text{)}_o$ 인 전자주게 치환체는 하기 구조에서 선택되어진 유기 반도체 화합물 일 수 있다.

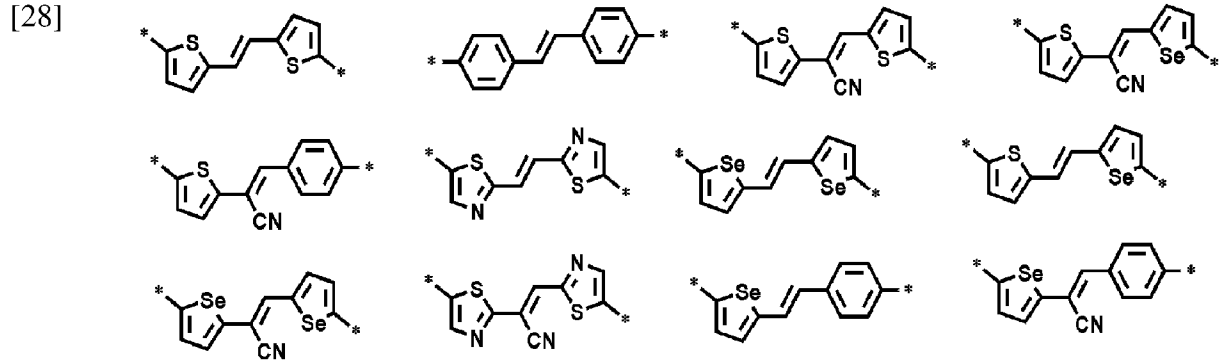
[20]



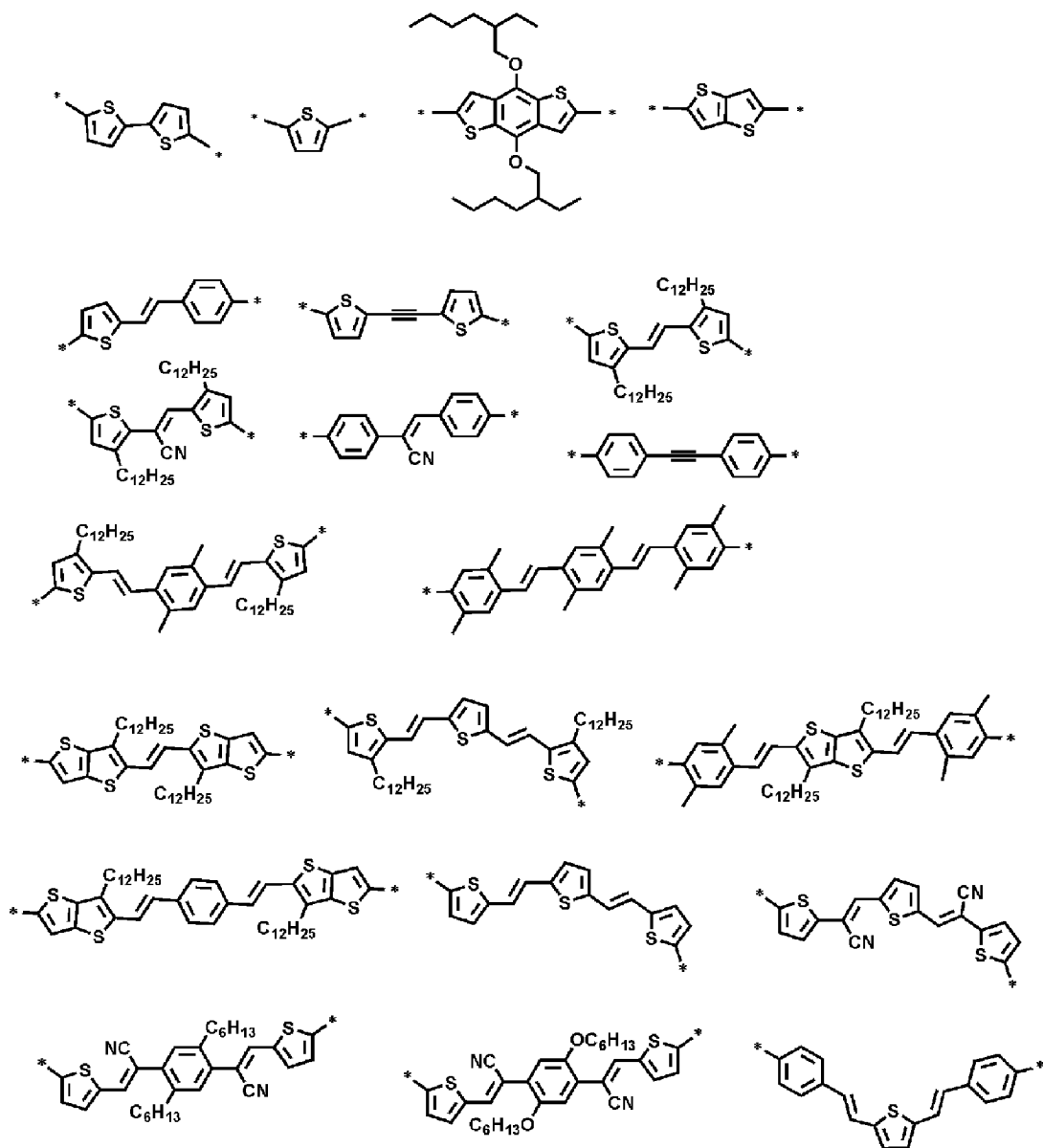
[21] 상기 구조식에서,

[22] Z_1 내지 Z_4 는 서로 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR' 이며;[23] A_{11} 및 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소, 시아노, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시 또는 -COOR"이며;[24] R' 및 R'' 는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이며;[25] R_3 내지 R_8 은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C3-C50)헤테로아릴, (C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노, (C1-50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C50)알킬 또는 (C1-C50)알콕시로 더 치환될 수 있다.

- [26] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 상기 구조식과 같은 유도체로 치환함으로써 나프탈렌 다이이미드의 전자밀도를 향상시켜 분자간 상호작용을 높여주며 높은 이동도를 나타내게 할 수 있다.
- [27] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1의 두 개의 나프탈렌 다이이미드 화합물 사이에 도입되는 $\text{-(L}_1\text{)}_1\text{-(V}_1\text{-L}_2\text{)}_m\text{-(V}_2\text{-L}_3\text{)}_n\text{-(L}_4\text{)}_0\text{-}$ 인 전자주개 치환체는 하기 구조에서 선택되어진 유기 반도체 화합물 일 수 있다.

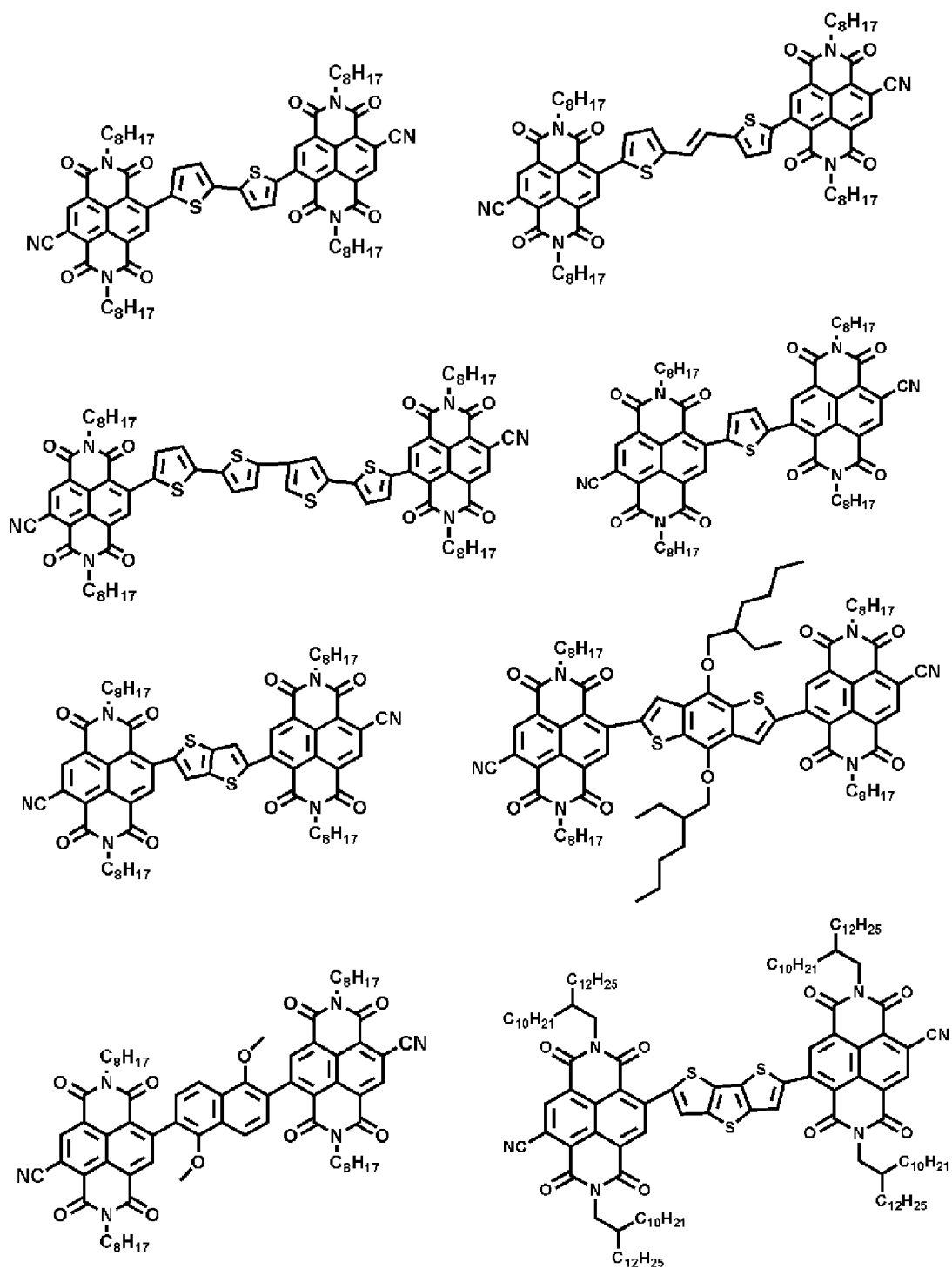


[29]

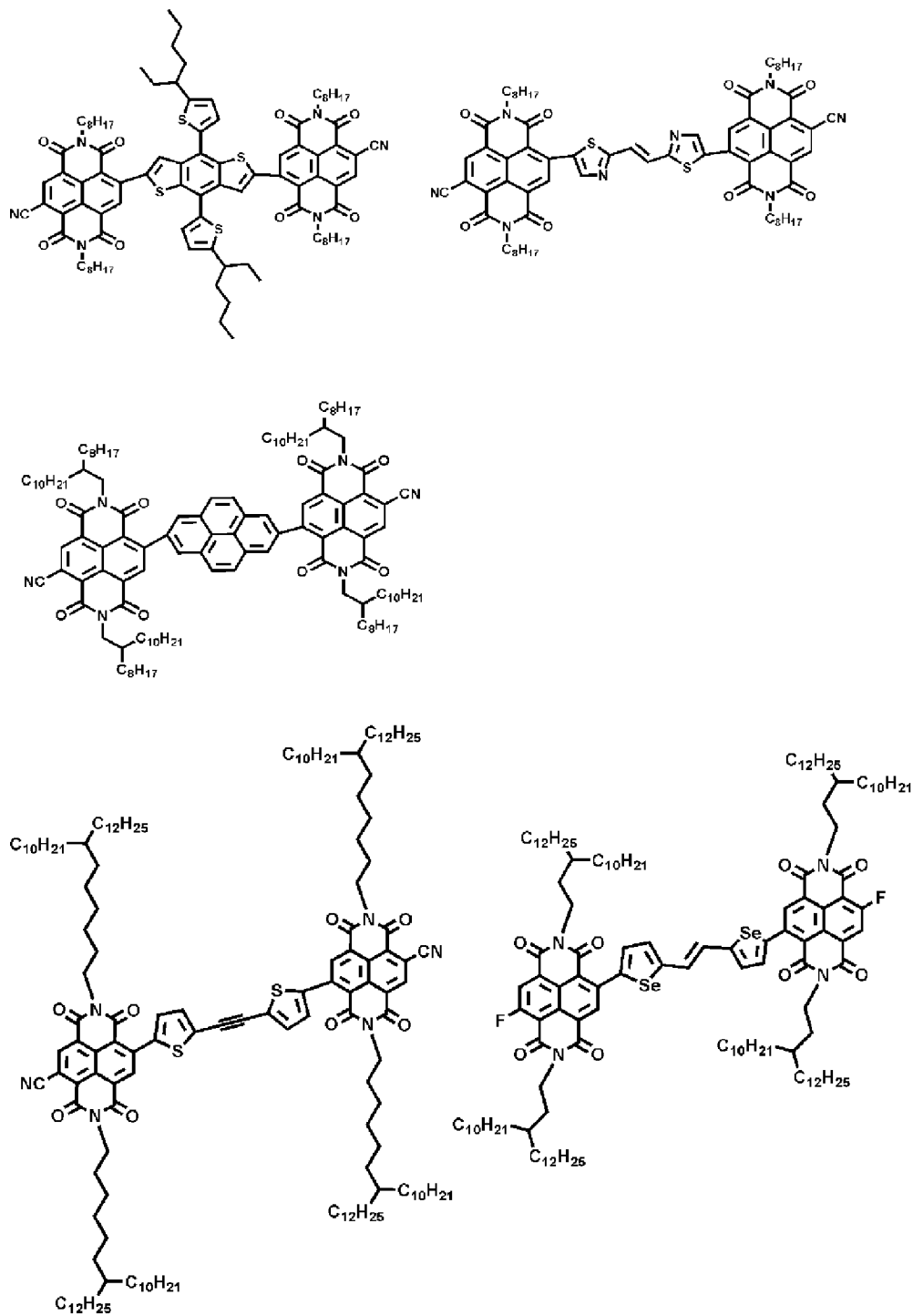


[32] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 반도체 화합물은 하기 구조에서 선택될 수 있다.

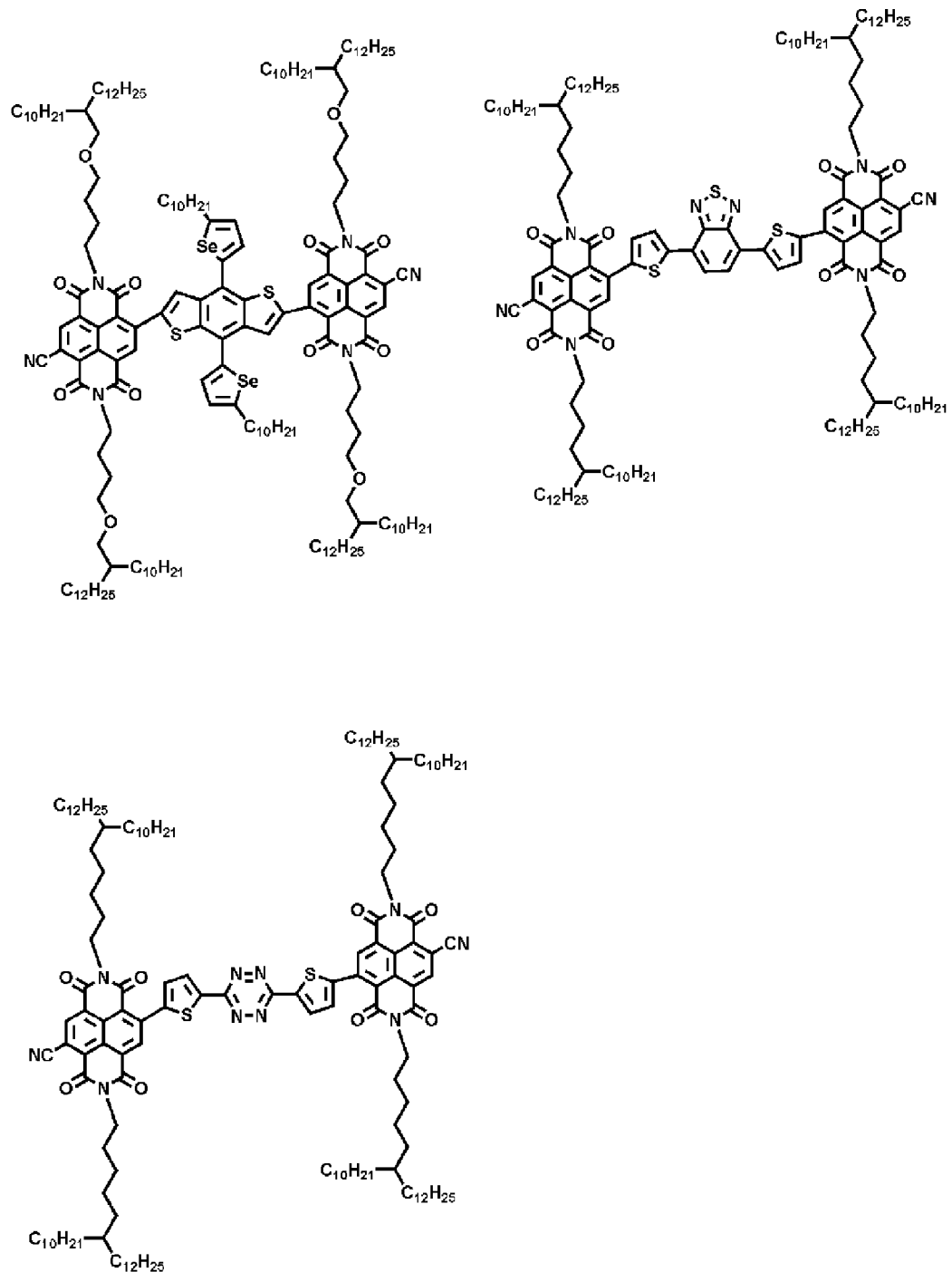
[33]



[34]



[35]



[36] 또한 본 발명은 본 발명의 유기 반도체 화합물을 포함하는 유기 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[37] 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 전자 주게 또는 전자끌게 화합물과 반응을 통하여 신규한 나프탈렌 다이이미드 유도체 화합물을 제조 할 수 있었다.

[38] 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 나프탈렌 다이이미드 유도체와 황(S)을

포함하고 있는 비치환 또는 치환된 티오펜과 합성하여 제조된 화합물은 낮은 밴드갭을 나타내므로, 이를 포함하는 유기전자소자는 높은 효율을 가진다.

[39] 또한 본 발명의 유기 반도체 화합물은 열적 안정성과 물리적 특성이 우수하면서 분자간 상호작용이 높아 전기적 특성이 우수한 유기 반도체 재료가 될 수 있다.

[40] 따라서, 본 발명의 유기 반도체 화합물은 유기박막 트랜지스터 외에도 다양한 유기전자소자 전반에 사용이 가능한 장점이 있다.

[41]

발명의 실시를 위한 형태

[42] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 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 연결된 형태도 포함한다.

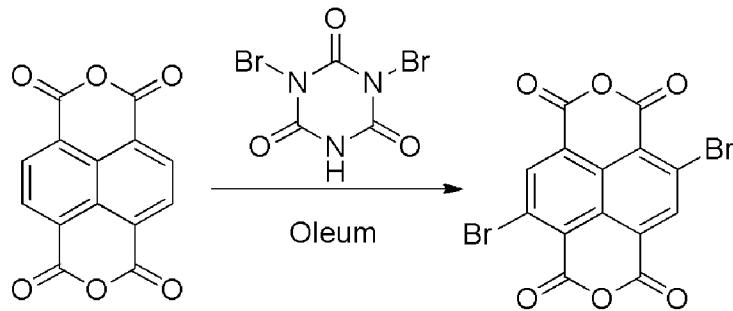
[43] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[44] 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.

[45]

[46] (제조예 1) 4,9-다이 브로모아이소크로메노[6,5,4-def]아이소크로멘-1,3,6,8-테트라원 합성

[47]



[48]

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.

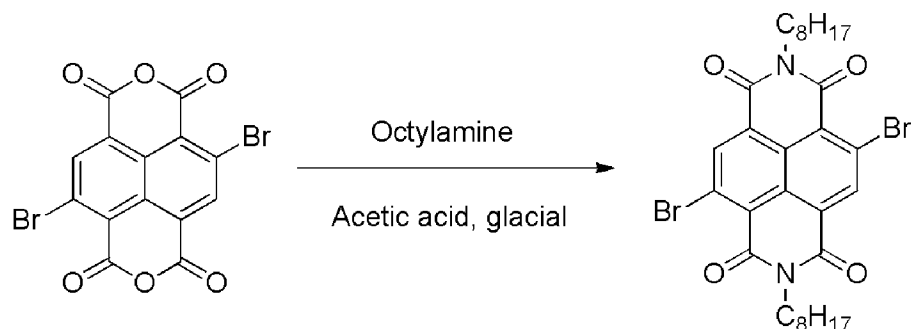
[49]

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

[50]

(제조예 2) 4,9-다이브로모-2,7-다이옥틸벤조[lmn][3,8]페난트로린-1,3,6,8(2H,7H)-테트라온 합성

[51]



[52]

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-diocetylbenzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone를

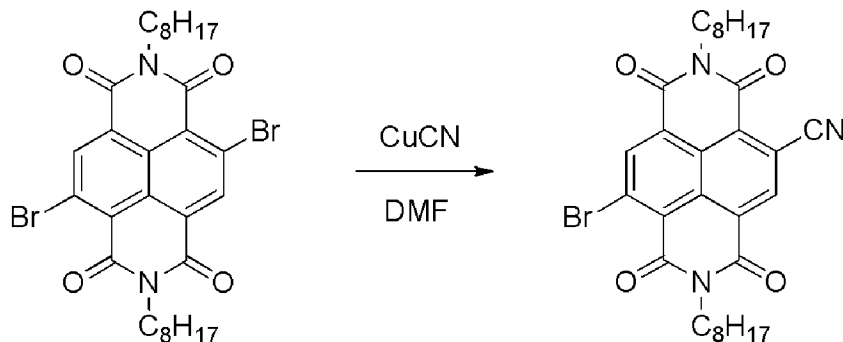
얻었다 (2.9 g, 20%). 제조된 화합물을 ^1H NMR로 분석할 수 있었다.

[53] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 , 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)

[54] (제조예 3)

9-브로모-2,7-다이옥틸-1,3,6,8-테트라옥소-1,2,3,6,7,8-헥사하이드로벤조[lmn][3,8]페난트로닌-4-카보나이트릴의 합성

[55]



[56] 250 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에

4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone(10.54g, 16.37mmol)을 넣고 DMF 160 mL를 넣고 100 °C에서 1시간 동안 가열한다. 100 mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 cyanocopper (0.8 g, 9.01 mmol)을 넣고 DMF 20 mL를 넣어 상온에서 녹인다. 녹은 cyanocopper를 주사기로 뽑아 4,9-dibromo-2,7-dioctylbenzo[lmn][3,8]phenanthroline-1,3,6,8(2*H*,7*H*)-tetraone이 담겨있는 반응 용기에 천천히 주입하여 1시간 동안 반응시킨다.

dichloromethane으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피(eluent:

dichloromethane/hexane = 5/1)로 상아색 고체인

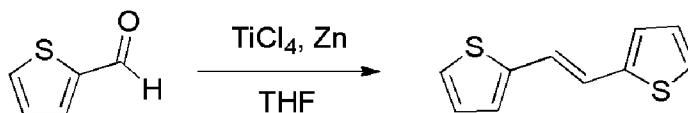
9-bromo-2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-

hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile을 얻었다 (2.8 g, 29%).

[57] ^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2): 9.06(s, 1H), 9.02(s, 1H), 4.25-4.19(t, 4H), 1.81-1.71(m, 4H), 1.42-1.30(m, 20H), 0.92-0.90(t, 6H)

[58] (제조예 4) (E)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐의 합성

[59]



[60] 플라스크에 싸이오펜-2-카르발데하이드 (5.6 g, 50 mmol)을 넣고

테트라하이드로퓨란(THF) (100 mL)에 녹인 후 -18°C로 온도를 낮추고

티타늄(IV)클로라이드 (6.5 mL) 30분 동안 천천히 적가한다. 30분 동안 교반 후에

아연분말(7.8 g)을 30분에 걸쳐 투입한다. -18°C에서 30분 동안 교반 후에

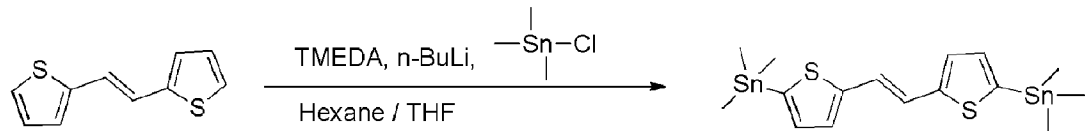
상온으로 올리고 3시간 30분 동안 환류시킨다. 그 후 얼음물을 부어 반응종결

시킨 뒤 필터로 무기물을 필터하면서 메틸렌클로라이드로 씻어내려 추출하고
수분제거 후 헥산으로 재결정하여 노란색 고체인 (*E*)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다 (4.7 g, 98%).

[61] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ): 7.18(d, 2H), 7.05(s, 2H), 7.04(d, 2H), 6.99(m, 2H).

[62] (제조예 5) (*E*)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐의 합성

[63]



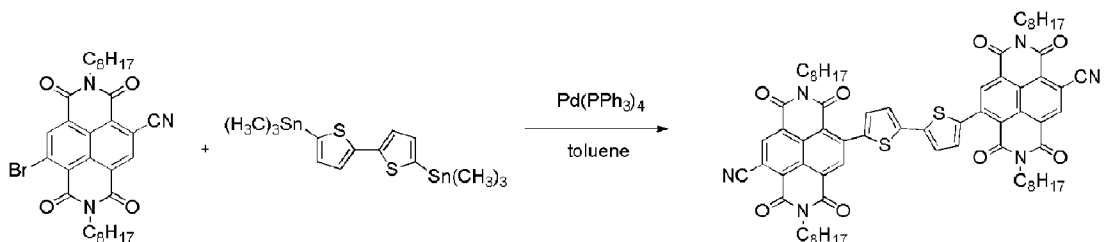
[64] 플라스크에 (*E*)-1,2-비스(싸이오펜-2-일)에텐 (1.78 g, 9.6 mmol)을 테트라하이드로퓨란/헥산의 혼합용매 (부피비 2/1, 50 mL)에 녹인 후 2몰의 *n*-부틸리튬이 있는 시클로헥산(11 mL, 22 mmol)을 -78°C 에서 천천히 가하고 30분간 교반시킨다. 상온으로 올려 1시간 동안 반응시킨 후 다시 반응물을 -78°C 로 온도를 내린다. 동온도에서 상기 반응물에 1몰의 트리메틸틴 클로라이드가 용해되어 있는 테트라하이드로퓨란(22 mL, 22 mmol)을 천천히 적가시키고, 2시간 동안 상온에서 교반시킨다. 에테르로 추출하고, 무수황산마그네슘으로 수분을 제거하고, 용매를 농축한 후 에탄올로 재결정하여 하얀색의 바늘 모양의 (*E*)-1,2-비스(5-(트리메틸스텐닐)싸이오펜-2-일)에텐을 얻었다 (3.88 g, 80%).

[65] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ): 7.11(d, 2H), 7.08(s, 2H), 7.07(d, 2H), 0.36(s, 18H).

[66] (실시예 1) 9,9'-([2,2'-바이

티오펜]-5,5'-다이일)비스(2,7-다이옥틸-1,3,6,8-테트라옥소-1,2,3,6,7,8-헥사하이드로벤조[lmn][3,8]페난트로닌-4-카보나이트릴)의 합성

[67]



[68] 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에

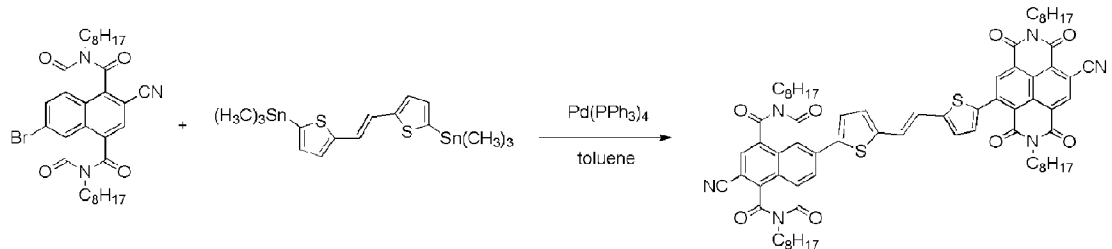
9-bromo-2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile (1.02 g, 1.72 mmol)과 5,5'-bis(trimethylstannyl)-2,2'-bithiophene (0.34 g, 0.69 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.02 g, 0.02 mmol), 20 mL toluene을 넣은 다음 질소 기류하에서 85°C 로 24시간 동안 반응시킨다. 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피(eluent: dichloromethane/hexane = 5/1)로 남색 고체인 9,9'-([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile)을 얻었다 (0.71 g, 86%).

[69] ^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2): 9.01(s, 2H), 8.89(s, 2H), 7.45(s, 4H), 4.25-4.17(m, 8H), 1.80-1.75(m, 8H), 1.33-1.31(m, 40H), 0.92-0.90(t, 12H).

[70] (실시예 2)(E)

-9,9'-(5,5'-(에텐-1,2-다이일)비스(싸이오펜-5,2-다이일))비스(2,7-다이옥틸-1,3,6,8-테트라옥소-1,2,3,6,7,8-헥사하이드로벤조[lmn][3,8]페난트로린-4-카보나이트릴)의 합성

[71]



[72] 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에

9-bromo-2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile (0.2 g, 0.34 mmol)과 (E)

-1,2-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)ethene(0.07g, 0.13mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.005g, 0.004mmol), 10mL toluene을 넣은 다음 질소 기류하에서 85 °C로 24시간 동안 반응시킨다. 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피(eluent:

dichloromethane)로 남색 고체인 (E)

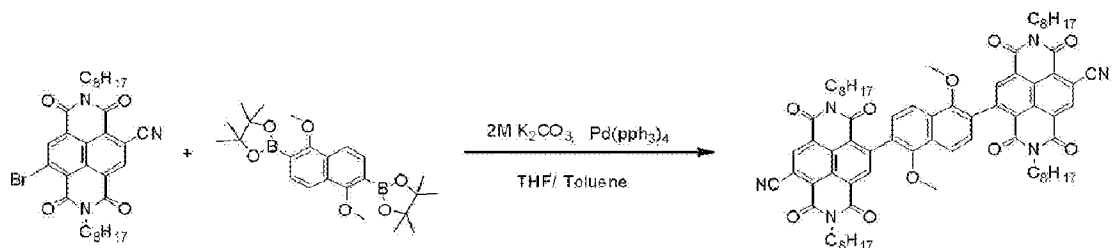
-9,9'-(5,5'-(ethene-1,2-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile)을 얻었다 (0.1 g, 63%).

[73] ^1H NMR(300MHz, CD_2Cl_2): 8.99(s, 2H), 8.86(s, 2H), 7.40-7.39(d, 2H), 7.21-7.16(d, 2H), 4.26-4.13(m, 8H), 1.84-1.68(m, 8H), 1.44-1.30(m, 40H), 0.91-0.88(m, 12H).

[74] (실시예 3)

9,9'-(1,5-디메톡시나프탈렌-2,6-딜)비스(2,7-다이옥틸-1,3,6,8-테트라옥소-1,2,3,6,7,8-헥사하이드로벤조[lmn][3,8]페난트로린-4-카보나이트릴)의 합성

[75]



[76] 100 mL 2구 둥근 바닥 플라스크에

9-bromo-2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile (0.4 g, 0.67 mmol)과

2,2'-(1,5-dimethoxynaphthalene-2,6-diyl)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane)(0.14g, 0.32mmol), Pd(PPh₃)₄(0.01g, 0.01mmol), 5mL toluene, 2mL THF를 넣은 다음 질소 기류하에서 30분 정도 교반시킨 다음 2M K₂CO₃를 넣고, 85 °C로 48시간 동안 반응시킨다. 클로로포름으로 추출한 뒤 컬럼 크로마토그래피(eluent: chloroform)로 붉은색 고체인

9,9'-(1,5-dimethoxynaphthalene-2,6-diyl)bis(2,7-dioctyl-1,3,6,8-tetraoxo-1,2,3,6,7,8-hexahydrobenzo[lmn][3,8]phenanthroline-4-carbonitrile)을 얻었다 (0.41 g, 50%).

[77] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 9.06 (s,2H), 8.86 (s,2H), 8.04 (d,2H) 7.74 (d,2H), 4.28-4.10 (m,8H), 3.80 (s,6H), 1.81 (m,8H), 1.61 (m,40H), 0.87 (t,12H), FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3100 (aromatic C-H str), 2955-2895 (aliphatic C-H str), 2254 (CN), 1719-1652 (C=O)

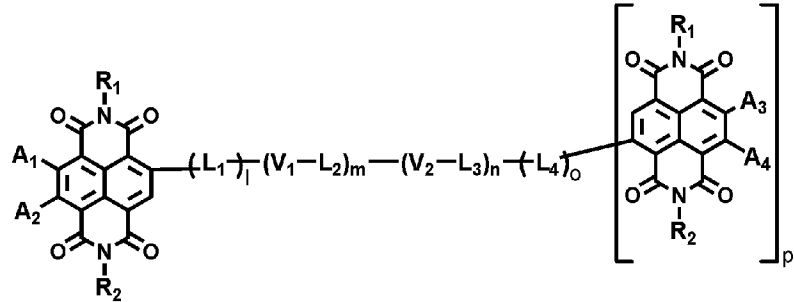
[78]

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1 로 표시되는 유기 반도체 화합물.

[화학식 1]



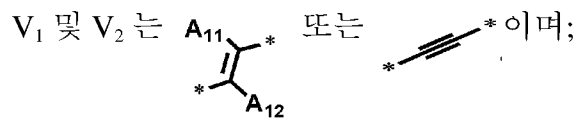
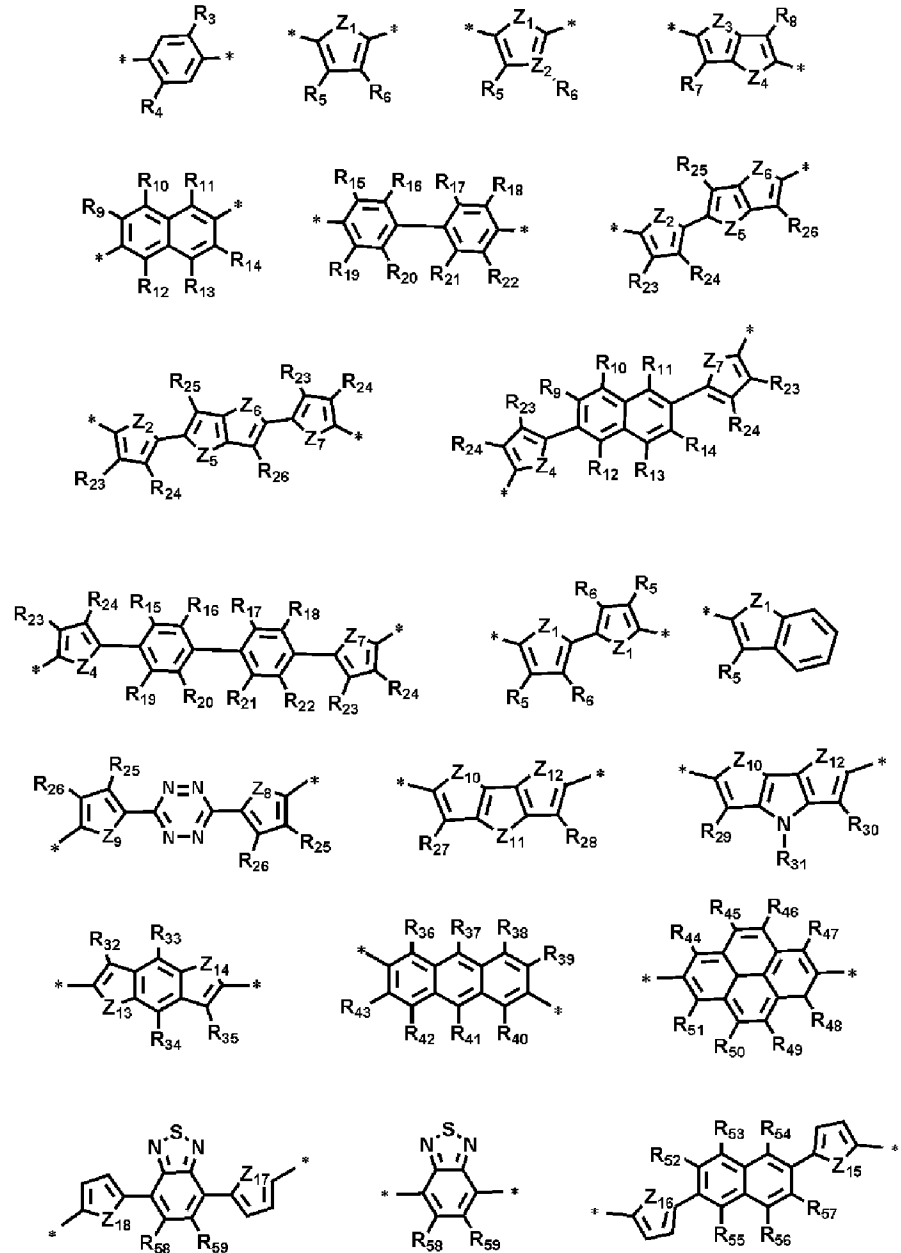
상기 화학식 1 에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬,

(C1-C50)하이드록시알킬, (C1-C50)알콕시 및 (C6-C30)아릴로부터
선택되며;

A_1 내지 A_4 , L_1 내지 L_4 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠,

(C1-C50)알킬, 시아노 및 하기 구조에서 선택되며;



Z_1 내지 Z_{18} 은 서로 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR' 이며;

A_{11} 및 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소, 시아노, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시 또는 $-COOR''$ 이며;

R' 및 R'' 는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이며;

R_3 내지 R_{59} 는 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노,

(C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C3-C50)헤테로아릴,

(C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노,

(C1-C50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고, 상기

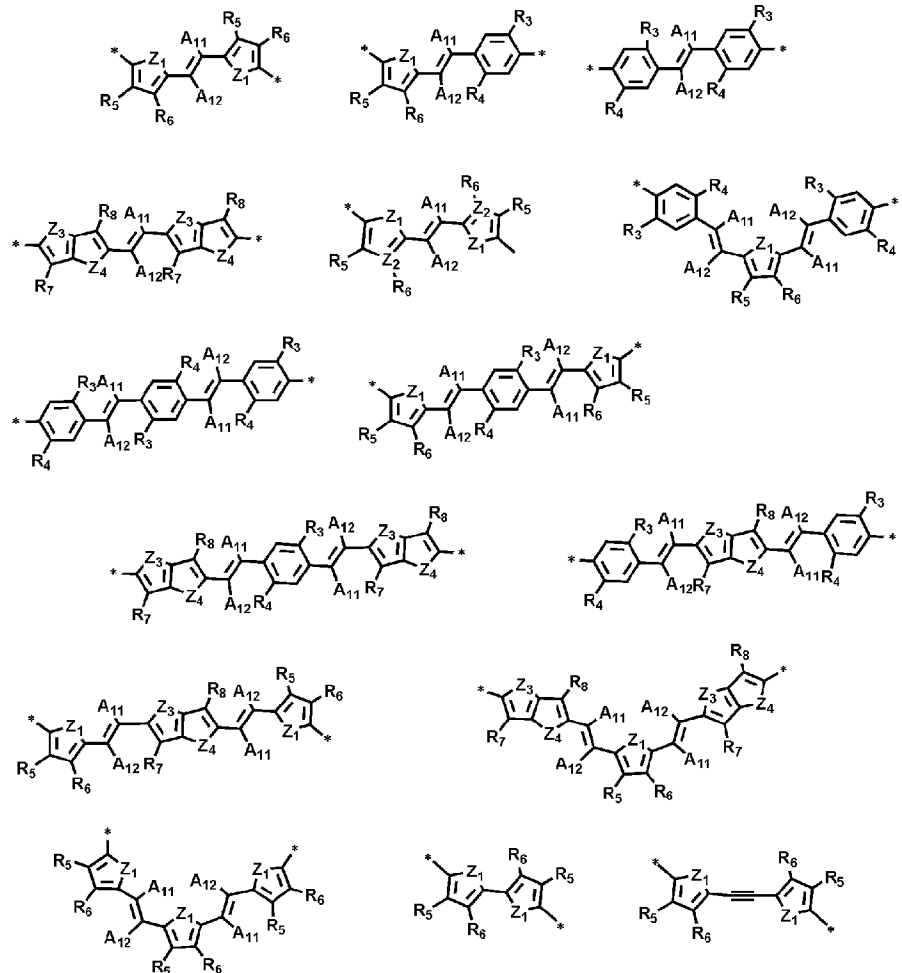
아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C50)알킬 또는 (C1-C50)알콕시로 더 치환될 수 있으며;

l, m, n, o 및 p는 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.]

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 $\text{-(L}_1\text{)}_l\text{-(V}_1\text{-L}_2\text{)}_m\text{-(V}_2\text{-L}_3\text{)}_n\text{-(L}_4\text{)}_o$ 은 하기 구조에서 선택되는 유기반도체 화합물.



상기 구조식에서,

Z₁ 내지 Z₄는 서로 독립적으로 S, Se, O, N, NH 또는 NR' 이며;

A₁₁ 및 A₁₂는 서로 독립적으로 수소, 시아노, (C1-C50)알킬, (C1-C50)알콕시 또는 -COOR"이며;

R' 및 R"는 서로 독립적으로 (C1-C50)알킬 또는 (C6-C50)아릴이며;

R₃ 내지 R₈은 서로 독립적으로 수소, 하이드록시기, 아미노, (C1-C50)알킬, (C6-C50)아릴, (C3-C50)헤테로아릴,

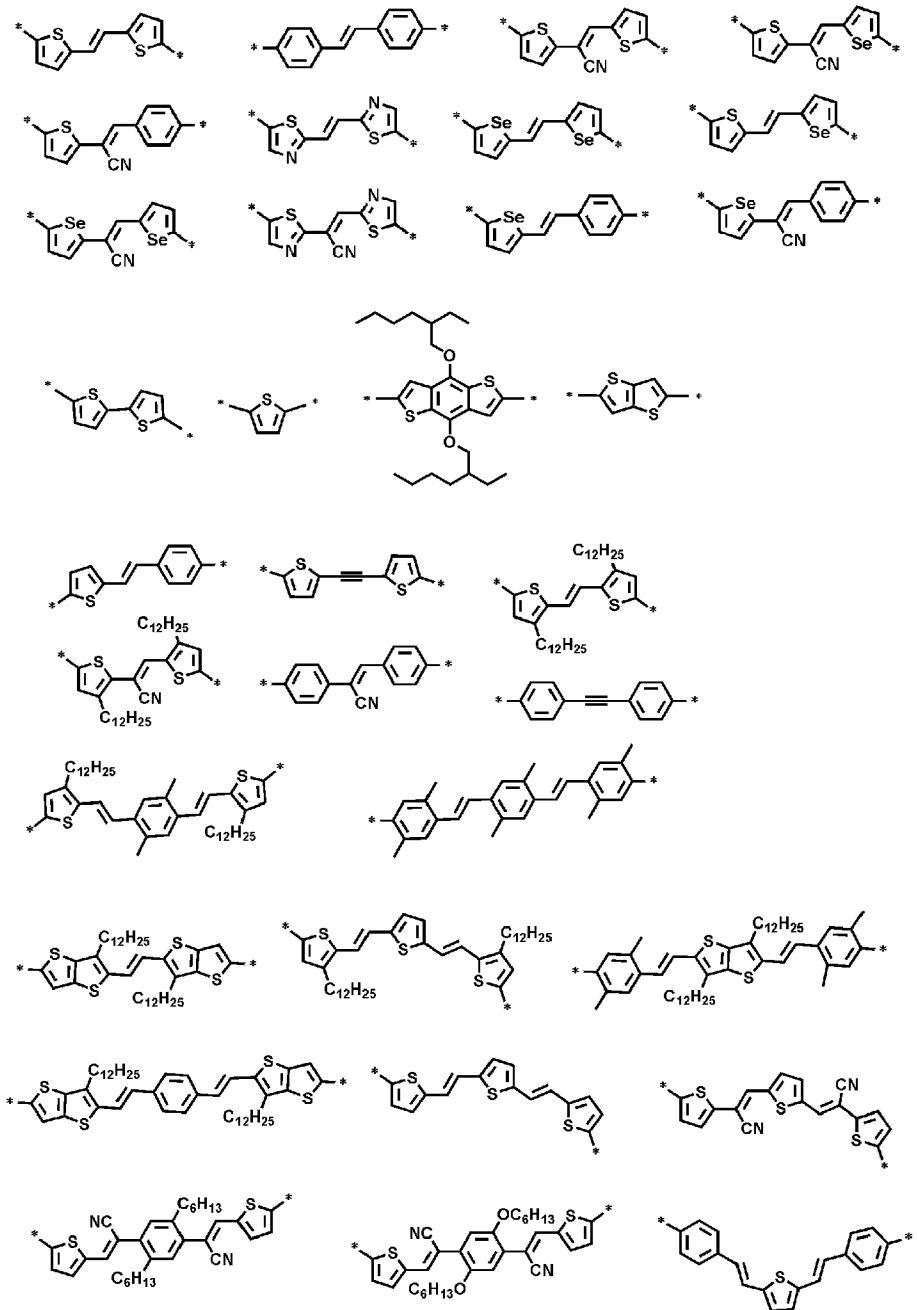
(C1-C50)알콕시, 모노 또는 다이 (C1-C50)알킬아미노,

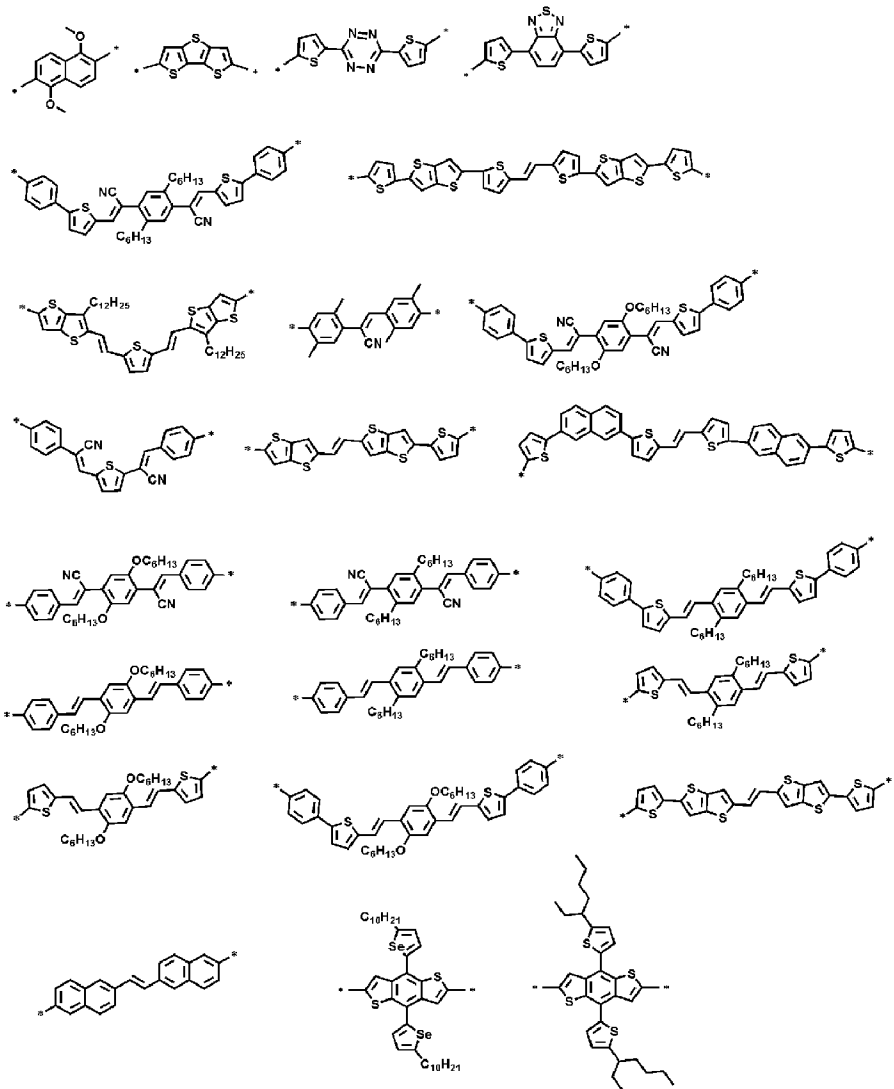
(C1-50)알콕시카보닐 또는 (C1-C50)알킬카보닐옥시이고, 상기 아릴 및 헤테로아릴은 (C1-C50)알킬 또는 (C1-C50)알콕시로 더 치환될 수 있다.

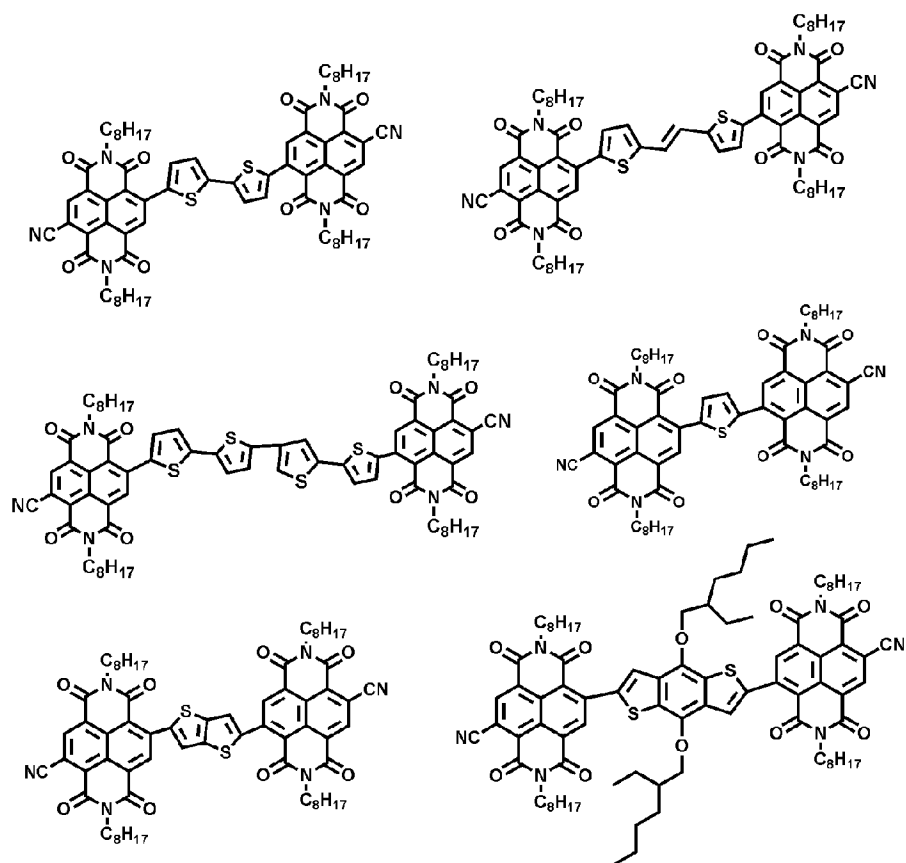
[청구항 3]

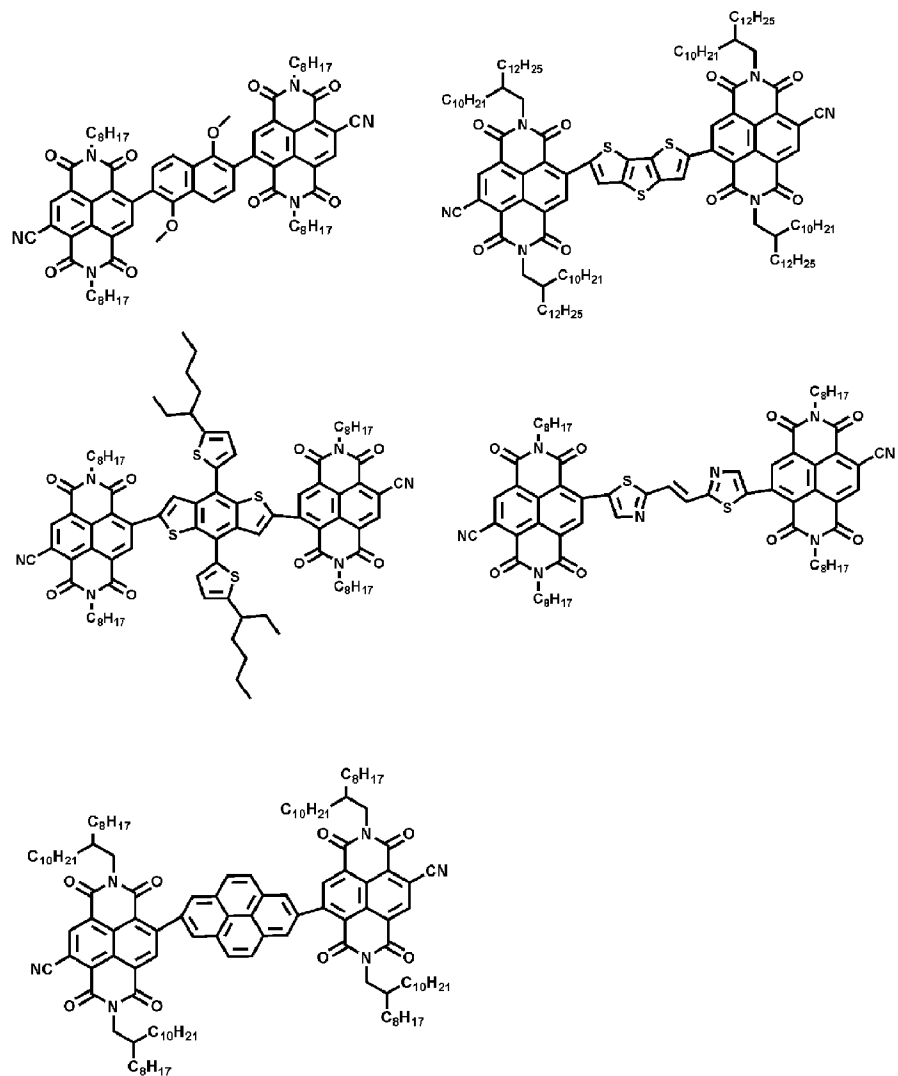
제 1항에 있어서,

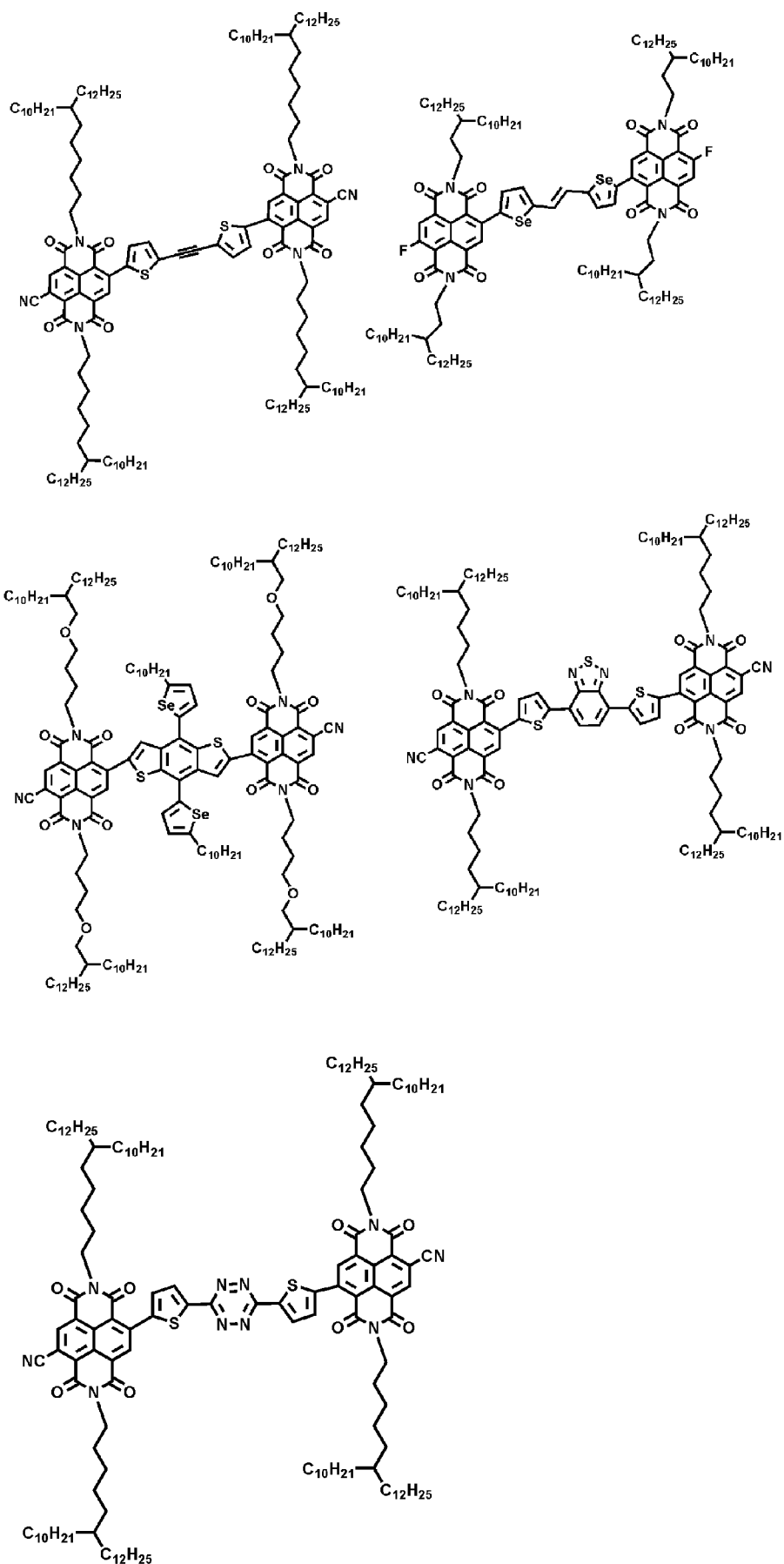
상기 화학식 1의 $\text{-(L}_1\text{)}_n\text{-(V}_1\text{-L}_2\text{)}_m\text{-(V}_2\text{-L}_3\text{)}_n\text{-(L}_4\text{)}_o$ 는 하기 구조에서 선택되는 유기반도체 화합물.











[청구항 6]

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011852**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07D 471/04(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, H01L 51/30(2006.01)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)

C07D 471/04; C07D 519/00; H01L 51/05; H01L 51/00; C07D 471/06; C07D 409/14; H01L 51/30

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: naphthalene diimide, OLED, electroluminescent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012-142460 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 18 October 2012 Paragraphs [8]-[10], [20], [83]-[84]; claims 1, 10	1-6
X	WO 2013-052153 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 11 April 2013 Claims 1, 5-6, 12-13, 20; example 1 in page 30; example 3 in page 34	1,3-6
A		2
A	WO 2013-096924 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 27 June 2013 Claims 1, 14-17	1-6
A	Yue, W. et al. "One-Pot Synthesis of Well-Defined Oligo- Butadiynylene- Naphthalene Diimides" Organic Letters 2010, 12(15), pp. 3460-3463. 01 July 2010 Schemes 1 and 2	1-6



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

"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

21 APRIL 2014 (21.04.2014)

Date of mailing of the international search report

22 APRIL 2014 (22.04.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

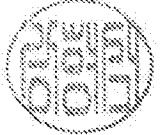
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-142460 A1	18/10/2012	EP 2697224 A1	19/02/2014
		EP 2697236 A1	19/02/2014
		KR 10-2014-0024377 A	28/02/2014
		KR 10-2014-0040716 A	03/04/2014
		TW 201302744 A	16/01/2013
		TW 201302770 A	16/01/2013
		WO 2012-142466 A1	18/10/2012
		WO 2013-096915 A1	27/06/2013
		WO 2013-096924 A1	27/06/2013
WO 2013-052153 A1	11/04/2013	EP 2625730 A1	14/08/2013
		JP 2013-545286 A	19/12/2013
		KR 10-2013-0129926 A	29/11/2013
		US 2013-0270534 A1	17/10/2013
		WO 2012-048048 A1	12/04/2012
WO 2013-096924 A1	27/06/2013	EP 2697224 A1	19/02/2014
		KR 10-2014-0024377 A	28/02/2014
		KR 10-2014-0040716 A	03/04/2014
		WO 2012-142460 A1	18/10/2012
		WO 2012-142466 A1	18/10/2012
		WO 2013-096915 A1	27/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07D 471/04(2006.01)i, C07D 409/14(2006.01)i, H01L 51/30(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07D 471/04; C07D 519/00; H01L 51/05; H01L 51/00; C07D 471/06; C07D 409/14; H01L 51/30 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: naphthalene diimide, OLED, electroluminescent		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2012-142460 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 2012.10.18 식별번호 [8]-[10], [20], [83]-[84]; 청구항 1, 10항	1-6
X	WO 2013-052153 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 2013.04.11 청구항 1, 5-6, 12-13, 20항; Example 1 in page 30; Example 3 in page 34	1,3-6
A		2
A	WO 2013-096924 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 2013.06.27 청구항 1, 14-17항	1-6
A	Yue, W. 등 "One-Pot Synthesis of Well-Defined Oligo- Butadiynylene- Naphthalene Diimides" Organic Letters 2010, 12(15), pp. 3460-3463. 2010.07.01 Scheme 1 and 2	1-6
☐ 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 “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 2014년 04월 21일 (21.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 22일 (22.04.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 강형석 전화번호 +82-42-481-3329 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-142460 A1	2012/10/18	EP 2697224 A1 EP 2697236 A1 KR 10-2014-0024377 A KR 10-2014-0040716 A TW 201302744 A TW 201302770 A WO 2012-142466 A1 WO 2013-096915 A1 WO 2013-096924 A1	2014/02/19 2014/02/19 2014/02/28 2014/04/03 2013/01/16 2013/01/16 2012/10/18 2013/06/27 2013/06/27
WO 2013-052153 A1	2013/04/11	EP 2625730 A1 JP 2013-545286 A KR 10-2013-0129926 A US 2013-0270534 A1 WO 2012-048048 A1	2013/08/14 2013/12/19 2013/11/29 2013/10/17 2012/04/12
WO 2013-096924 A1	2013/06/27	EP 2697224 A1 KR 10-2014-0024377 A KR 10-2014-0040716 A WO 2012-142460 A1 WO 2012-142466 A1 WO 2013-096915 A1	2014/02/19 2014/02/28 2014/04/03 2012/10/18 2012/10/18 2013/06/27